

ΕΠΕΑΚ “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ”

Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

*“Μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης αερίου υδροχλωρίου
με επιφάνειες πάγου”*

Μανώλης Ν. Ρωμανιάς

Ηράκλειο, 2007

*Στους Γονείς μου και
Τα αδέρφια μου....*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και το ΕΠΕΑΕΚ «Επιστήμη και Μηχανική Περιβάλλοντος» για την υποστήριξη τους σε όλη την διάρκεια, τόσο των προπτυχιακών όσο και των μεταπτυχιακών 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 παρέχοντας την υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή Κ. Ν. Μιχαλόπουλο και την καθηγήτρια Κ. Μαρία Κανακίδου που δέχθηκαν να αξιολογήσουν την εργασία αυτή.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μου ξεκινώντας από τον υποψήφιο διδάκτορα Δημήτρη Παπαναστασίου για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε όλα αυτά χρόνια, την σημαντική επιστημονική βοήθεια που μου παρείχε ώστε τελικά να διεκπεραιώσω την ερευνητική αυτή εργασία, καθώς και για την υπέροχη φιλία την οποία έχουμε διαμορφώσει εδώ και αρκετά χρόνια. Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδάκτορα Βασίλη Παπαδημητρίου για την επιστημονική του στήριξη όλα αυτά τα χρόνια που παρόλο που δεν συνεργαστήκαμε άμεσα αποτέλεσε και αποτελεί για εμένα πρότυπο ανθρώπου και επιστήμονα. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Βασίλη Στεφανόπουλο καθώς ήταν ο υπεύθυνος μου τα πρώτα χρόνια παρουσίας μου στα εργαστήρια. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Αριστοτέλη Ζάρα για την συνεισφορά του στη διάρκεια της διατριβής αφού πραγματοποίησε το τμήμα θεωρητικών υπολογισμών. 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. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ζόγκα Αντωνία για την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε, για την συνεισφορά της στη διεκπεραίωση της συγκεκριμένης εργασίας αλλά πολύ περισσότερο γιατί αποτελεί μέρος της ζωής μου όντας ένας από του σημαντικότερους ανθρώπους που έχω γνωρίσει.

Συνεχίζοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου από το Τυμπάκι: Λευτέρη Δασκαλάκη, Γιάννη Μηλολιδάκη, 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 .

Επιπροσθέτως θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους που γνώρισα με τον ερχομό μου στο Ηράκλειο, Αρχικά τις συγκατοίκους και φίλες μου Ασωνίτου Έλσα, Κάλλια Κουγιαννού, Ζόγκα Αντωνία αλλά και τους :Αντώνη Μελάκη, Χρίστο Γκίκα, Μανώλη Ανδρουλάκη, Μιχάλη Βεριγάκη, Στέλιο Μυριοκεφαλιτάκη και Εύη Κουλούρη. 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.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω στην Μπαρούδα Ελένη η οποία τα τελευταία 4 χρόνια φρόντισε να κάνει την ζωή μου ομορφότερη στηρίζοντας κάθε μου σκέψη κάθε ενέργεια κάθε μου πράξη.

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

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 1

➤	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	i
---	-----------------	----------

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 2

➤	ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ	1
	2.1 Εισαγωγή	1
	2.2 Ορισμός Ταχύτητας Αντίδρασης	1
	2.3 Τάξη και Μοριακότητα Αντίδρασης	2
	2.4 Προέγγιση Στάσιμης Κατάστασης	2
	2.5 Κρούσεις	3
	2.5.1 Διαμοριακές κρούσεις- κρούσεις με τα τοιχώματα	3

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 3

➤	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΩΝ ΣΕ ΣΤΕΡΕΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ	6
	3 Βασικές Έννοιες	6
	3.1 Φυσική και Χημική Προσρόφηση	6
	3.2 Κινητική της Προσρόφησης	7
	3.3 Ισόθερμες Προσρόφησης	8
	3.3.1 Μονοστρωματική Προσρόφηση Ισόθερμη Langmuir	9
	3.3.1.1 Κινητική Προέλευση Συσχετιζόμενης Προσρόφησης	10
	3.3.1.2 Κινητική Μελέτη Διασπόμενης Προσρόφησης	11
	3.3.2 Πολυστρωματική Προσρόφηση Ισόθερμη BET	12
	3.4 Συστήματα Μελέτης Ετερογενών Αντιδράσεων	14
	3.4.1 Συστήματα Ανάλυσης Αέριας Φάσης	14
	3.4.1.1 Συστήματα Ταχείας Ροής (flow tube)	14
	3.4.1.1.1 Διάχυση Αερίου	16
	3.4.1.2 Πακέτα Στρωμάτων Πάγου (packed ice bed flow tube)	17
	3.4.2 Συστήματα Ανάλυσης Στερεής Φάσης	18
	3.4.2.2 Τεχνικές Υπέρουθρης Φασματοσκοπίας-Συνδυαστικές Διατάξεις	20

ΚΕΦΑΛΑΙΟ – 4

➤	ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ	23
	4 Εισαγωγή.....	23
	4.1 Διαστρωμάτωση της Ατμόσφαιρας.....	24
	4.2 Τροποσφαιρική Χημεία.....	26
	4.2.1 Ομογενής Τροποσφαιρική Χημεία.....	27
	4.2.1.1 Ρύπανση του αέρα και Τροποσφαιρικό Όζον.....	30
	4.2.2 Ετερογενείς Τροποσφαιρική Χημεία.....	31
	4.2.2.1 Αιωρούμενα Σωματίδια στην Τροπόσφαιρα - aerosols.....	32
	4.2.2.2 Σύννεφα στη Τροπόσφαιρα- cirrus clouds.....	33
	4.3 Στρατοσφαιρική Χημεία.....	34
	4.3.1 Στρατοσφαιρική Χημεία αέριας Φάσης.....	35
	4.3.1.1 Κύκλος του Charman.....	35
	4.3.1.2 Καταλυτικοί Κύκλοι Καταστροφής Όζοντος.....	36
	4.3.2 Ετερογενής Χημεία- Τρυπά του Όζοντος στην Ανταρκτική- Ρόλος των Πολικών Στρατοσφαιρικών Συννέφων (PSCs).....	38
	4.4 Επιπτώσεις της Καταστροφής του Όζοντος.....	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ – 5

➤	ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΥ ΠΑΓΟΥ	44
	5 Πάγος-Στερεή Φάση του Νερού.....	44
	5.1 Το Μόριο του Νερού.....	44
	5.2 Εξάρτηση της Δομής από τη Θερμοκρασία και την Πίεση.....	45
	5.2.1 Εξαγωνικός Πάγος.....	45
	5.2.2 Στερεή Φάση του Νερού σε Χαμηλές Θερμοκρασίες: Κυβικός και Άμορφος Πάγος.....	48
	5.2.3 Στερεές Δομές του Νερού σε Υψηλές Πιέσεις.....	49
	5.3 Ύπαρξη Ρευστού Στρώματος στον Πάγο.....	49
	5.4 Τάση Ατμών του Πάγου σε Θερμοκρασιακό Εύρος 170-250K.....	51
	5.5 Δομή Επιφάνειας Έπειτα από Ανάπτυξη Πάγου από την αέρια Φάση.....	52
	5.6 Καθορισμός Εμβαδού Επιφάνειας.....	53

ΚΕΦΑΛΑΙΟ – 6

➤	ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ.....	55
	6. Εισαγωγή.....	56
	6.1 Το Νερό στην Ατμόσφαιρα.....	57
	6.2 το HCl στη Ατμόσφαιρα.....	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ – 7

➤	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ.....	60
	7 Εισαγωγή.....	61
	7.1 Αρχές Λειτουργίας Τεχνικής VLPR.....	62
	7.2 Οργανολογία Διάταξης VLPR-ms.....	64
	7.2.1 Σύστημα Ροής.....	64
	7.2.1.1 Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής.....	65
	7.2.2 Σύστημα Αντίδρασης.....	69
	7.2.3 Σύστημα Εκκένωσης.....	72
	7.2.4 Σύστημα Ανίχνευσης.....	73
	7.3 Προσδιορισμός Ταχύτητας Διαφυγής.....	74
	7.3.1 Βαθμονόμηση Έντασης Συγκέντρωσης.....	78
	7.4 Πειραματική Διαδικασία.....	79
	7.4.1 Μέθοδος Μέτρησης Κινητικών Παραμέτρων.....	84
	7.4.2 Μέτρηση Αριθμού Προσοφημένων Μορίων στην Επιφάνεια.....	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ – 8

➤	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	87
	8 Εισαγωγή.....	88
	8.1 Προσδιορισμός Πάχους Επιφάνειας Πάγου.....	88
	8.2 Διερεύνηση Παραγόντων που Καθορίζουν την Προσρόφηση του HCl.....	92
	8.3 Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης (Inicial και Steady State Uptake Coefficients).....	94
	8.4 Μέτρηση Αριθμού Προσοφημένων Μορίων (N_{ss} , N_{sb}).....	95
	8.5 Εξάρτηση της Προσρόφησης από την Πίεση.....	95
	8.5.1 Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης.....	96
	8.5.2 Μέτρηση Αριθμού Προσοφημένων Μορίων (n_{ss} , n_{sb}).....	97
	8.5.3 Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	98
	8.5.4 Σύγκριση Αποτελεσμάτων.....	99

8.6 Εξάρτηση της Προσρόφησης από τη Θερμοκρασία του Υποστρώματος.....	100
8.6.1 Μέτρηση Συντελεστών Κατακράτησης.....	101
8.6.2 Μέτρηση Αριθμού Προσοροφημένων Μορίων (N_{ss}, N_{sb}).....	102
8.6.3 Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	103
8.6.4 Σύγκριση Αποτελεσμάτων.....	103
8.7 Ιονισμός του HCl.....	105
8.7.1 Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	107
8.7.2 Σύγκριση Αποτελεσμάτων.....	107
8.8 Χρήση Θεωρητικού Μοντέλου για την Περιγραφή της Προσρόφησης.....	107
8.8.1 Σχολιασμός και Σύγκριση Αποτελεσμάτων.....	109
8.9 Συγκεντρωτικοί Πίνακες Αποτελεσμάτων.....	111

ΚΕΦΑΛΑΙΟ – 9

➤ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

9 Συμπεράσματα.....	118
---------------------	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ – 10

➤ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ- ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΔΙΕΘΝΟΥΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....

10 Εισαγωγή.....	118
10.1 Εξάρτηση από τη Μερική Πίεση.....	120
10.1.1 Μη Αναστρέψιμη Προσρόφηση.....	122
10.2 Επίδραση της Τραχύτητας, του Πορώδους και του Πάχους της Επιφάνειας.....	123
10.3 Συσχέτιση Αποτελεσμάτων.....	125
10.3.1 Εξάρτηση από τη Θερμοκρασία.....	125
10.3.2 Εξάρτηση της Προσρόφησης από την Πίεση.....	127
10.3.3 Εξάρτηση από το Πάχος της Επιφάνειας.....	128

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η μελέτη της αλληλεπίδρασης του αέριου HCl με επιφάνειες πάγου, οι οποίες αποτελούν το κυριότερο συστατικό των PSCs, και ο προσδιορισμός των παραμέτρων που καθορίζουν αυτή την αλληλεπίδραση. Για το λόγο αυτό, τροποποιήθηκε η ήδη υπάρχουσα πειραματική διάταξη (Very Low Pressure Reactor VLPR) αποσκοπώντας στη μελέτη ετερογενών διεργασιών. Τα πειράματα προσρόφησης του HCl πραγματοποιήθηκαν σε πραγματικές στρατοσφαιρικές θερμοκρασιακές συνθήκες 203 και 193 K αντιστοίχως και σε εύρος μερικών πιέσεων HCl 8×10^{-6} έως 1×10^{-4} Torr.

Για τη δημιουργία των επιφανειών του πάγου, αρχικά εισήχθησαν ατμοί νερού μέσα στον αντιδραστήρα μέσω εξαιρετικά λεπτού τριχοειδούς σωλήνα και ακολούθως, εναποτέθηκαν σε κρυστατούμενη μεταλλική επιφάνεια (206K). Η λείανση του υποστρώματος επιτυγχάνεται κατά την θέρμανση του στους 227K και την άμεση ψύξη του στην επιθυμητή θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος. Μέσω αυτής της εναλλαγής της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται ο σχηματισμός εξαιρετικά λεπτών επιφανειών πάχους $\sim 900\text{nm}$.

Μετρήθηκαν οι συντελεστές κατακράτησης του HCl, καθώς και ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου και καθορίστηκε η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία της επιφάνειας και τη συγκέντρωση του HCl. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε μηχανιστική διερεύνηση της αντίδρασης, η οποία ανέδειξε τη διάσπαση του HCl στον πάγο κατά την προσρόφηση του. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο θεωρητικό μοντέλο προσομοίωσης της διάχυσης του HCl στην επιφάνεια του πάγου, οπότε και μετρήθηκαν οι σταθερές Henry (effective dimensionless Henry law constants) για πιέσεις 10^{-6} έως 10^{-5} Torr και διερευνήθηκε η εξάρτησή τους από την πίεση.

The uptake of several trace gases on ice is of great importance, primarily due to the participation of ice particles in stratospheric ozone depletion. Particularly, the uptake of HCl on vapor-deposited ice is investigated for HCl partial pressure from 8×10^{-6} to 1×10^{-4} Torr at temperatures of 193 and 203 K respectively.

Experiments were performed by using a properly modified Knudsen reactor coupled with a quadrupole mass spectrometer for the detection of gas phase molecules. The ice films were prepared by a continuous flow of gaseous H_2O through a thin capillary tube on a gold-plated surface, cooled at 206 K. In order to increase the smoothness of the ice surface, the ice film was heated to 227 K, and then cooled at the desired temperature. This procedure produces extremely thin ice films ~ 900 nm.

The initial and steady state uptake coefficients γ for hydrogen chloride were determined, and their dependence on temperature and HCl gas pressure was investigated. The number of HCl molecules adsorbed was determined as a function of integration time, temperature and pressure. Mechanistic investigations proved that HCl ionized when it is adsorbed on ice. Finally, the uptake kinetics is analyzed using analytical equations in order to simulate adsorption onto the surface and diffusion into the bulk and through this model the quantity $(Hd/D)^{1/2}$ (effective Henry Law Constant) is determined at partial pressure 10^{-6} Torr and T 203K.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 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 εμπεριστατωμένη 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 περιόριζαν 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.

Ως ετερογενείς χαρακτηρίζονται οι αντιδράσεις μεταξύ της στερεής ή υγρής φάσης με την αέρια. Τόσο οι επιφάνειες αερολυμάτων, τα οποία κατακλύζουν την περιοχή της τροπόσφαιρας, όσο και οι επιφάνειες των συννέφων (Cirrus Clouds, Polar Stratospheric Clouds) παρέχουν το πρόσφορο έδαφος για την εκκίνηση ταχέων ετερογενών διεργασιών σπουδαίου ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος αφού ευθύνονται για σωρεία φαινομένων με σημαντικότερο εκείνο της καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος στην Ανταρκτική την πολική άνοιξη.

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.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

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 η αντίδραση. Η ανάπτυξη του κλάδου ήταν έντονη στα μέσα του εικοστού αιώνα εξαιτίας της ραγδαίας τεχνολογικής εξέλιξης εφοδιάζοντας την με νέες πειραματικές τεχνικές παρέχοντας της την δυνατότητα για λεπτομερή περιγραφή των φαινομένων σε μικροσκοπικό επίπεδο. Τα αποτελέσματα από την κινητική μελέτη των αντιδράσεων συμβάλουν στην κατανόηση και ερμηνεία σπουδαιών φυσικοχημικών φαινομένων, είτε περιβαλλοντικής σημασίας είτε όχι¹.

2.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

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 με την οποία αντιδρώντα και προϊόντα συμμετέχουν στο γενικό σχήμα. Ο ρυθμός εξέλιξης της αντίδρασης ορίζεται ως η μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης ως συνάρτηση του χρόνου². Η κατανάλωση των αντιδρώντων μορίων εκφράζεται με το πρόσημο (-).

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (E.2.2)$$

2.3 ΤΑΞΗ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΟΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

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:

¹ Διδακτορική διατριβή Βασιλείου Χ. Παπαδημητρίου Ηράκλειο 2005.

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



$$R = k[A]^a[B]^b \quad (\text{E.2.3})$$

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). 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 της 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 χωρίς όμως να καταφέρνει να τον περιγράψει πλήρως. Η μονάδα μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας έχει διαστάσεις $[\text{συγκέντρωσης}]^{-(p-1)} \times [\text{χρόνο}]^{-1}$.

Η μοριακότητα εκφράζει τον αριθμό των μορίων που συμμετέχουν σε κάθε στοιχειώδες στάδιο μιας αντίδρασης. Η μοριακότητα και η τάξη ταυτίζονται μόνο σε στοιχειώδεις αντιδράσεις ενώ όταν μια αντίδραση περιλαμβάνει περισσότερα του ενός επιμέρους στάδια τότε είναι διαφορετικές³.

2.4 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΣΤΑΣΙΜΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

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.

Ο Bodenstein⁴ πρότεινε για πρώτη φορά την εφαρμογή της προσέγγισης της στάσιμης κατάστασης σύμφωνα με την οποία θεωρείται ότι κατά το μεγαλύτερο μέρος της διάρκειας της αντίδρασης η μεταβολή της συγκέντρωσης όλων των ενδιάμεσων είναι αμελητέα. Για το παρακάτω σύστημα διαδοχικών αντιδράσεων έχουμε:



³ *Reaction Kinetics, Michael J. Pilling, Paul W. Seakins*

⁴ *M. Bodeustein, Z. Physik. Chem., 1913, 85, 329*

Ο νόμος της ταχύτητας εκφράζεται:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] \quad (E.2.4)$$

$$\frac{d[\text{ενδιαμεσων}]}{dt} \cong 0 \quad (E.2.5)$$

2.5 ΚΡΟΥΣΕΙΣ

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.

2.5.1 ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΚΡΟΥΣΕΙΣ- ΚΡΟΥΣΕΙΣ ΜΕ ΤΑ ΤΟΙΧΩΜΑΤΑ

Θεωρώντας όλα τα μόρια στην αέρια φάση ως συμπαγείς σκληρές σφαίρες, συγκεκριμένης διαμέτρου d , μία κρούση μεταξύ δύο σωματιδίων πραγματοποιείται όταν η απόσταση των κέντρων τους είναι μικρότερη ή ίση με τη διάμετρο τους. Υποθέτοντας έναν κύλινδρο κρούσεων (Σχήμα 2.1), 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 Δt , τότε ο αριθμός των κρούσεων σε χρονικό διάστημα Δt είναι: $\sigma \bar{u} N^5$. 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:

$$\bar{u} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (E.2.6)$$

Όπου k_B η σταθερά του Boltzmann, T η θερμοκρασία και μ η ανηγμένη μάζα :

$$\mu = m_A m_B / (m_A + m_B) \quad (E.2.7)$$

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:

⁵ P. W. Atkins, Φυσικοχημεία, Τόμος III, 3η Έκδοση, 2001, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

$$Z_{AA} = \sigma \left(\frac{4k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} N_A^2 [A]^2 \quad (E.2.8)$$

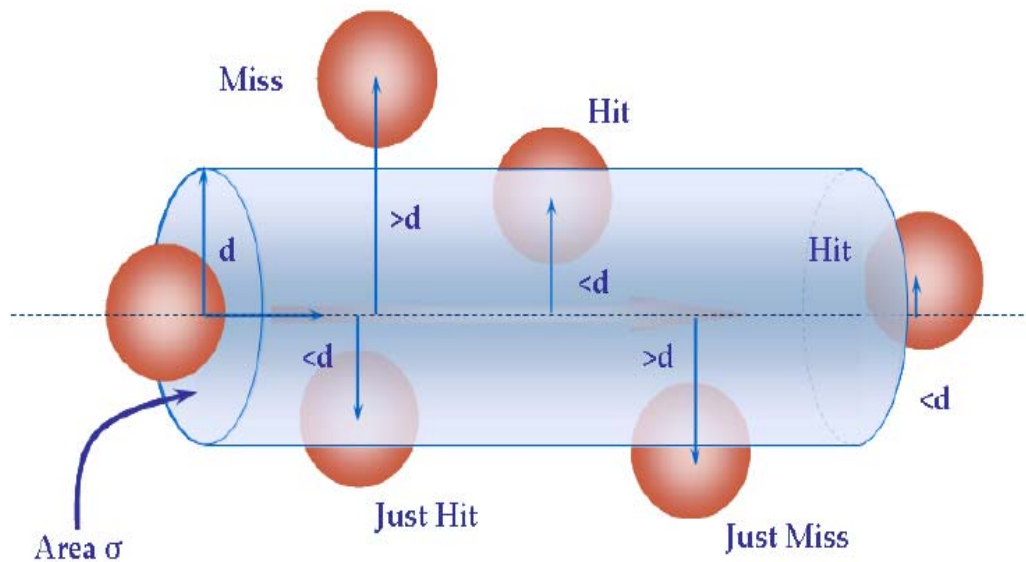
$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} N_A^2 [A][B] \quad (E.2.9)$$

Όπου N_A η σταθερά του Avogadro.

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

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (E.2.10)$$

Όπου p η πίεση του αερίου.



Σχήμα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση του κολίνδρου κρούσεων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

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. Η εκρόφηση είναι το αντίστροφο της προσρόφησης. Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ του αερίου και του στερεού προέρχονται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος¹. Επομένως η φύση της αλληλεπίδρασης μεταξύ στερεού-αερίου εξαρτάται από το είδος των δυνάμεων αυτών και διαχωρίζεται σε δυο κατηγορίες τη φυσιορόφηση (physical adsorption) και τη χημιορόφηση (chemisorption).

3.1.ΦΥΣΙΚΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

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 συμπίκνωσης 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⁻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:

$$t_{1/2} = (\ln 2) / k_{\text{εκρόφησης}} = \tau_0 e^{E_0 / RT} \quad (\text{E.3.1})$$

$$k_{\text{εκρόφησης}} = A e^{-E_a / RT} \quad (\text{E.3.2})$$

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

¹ *The solid-Gas Interface, Flood, Alison*

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^{-1} .

Η χημειοροφήση είναι συνήθως μια εξώθερμη διαδικασία. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει αν αναλογιστούμε το εξής: 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 ΔG να είναι αρνητική. Επομένως σύμφωνα με τα προηγούμενα, αλλά και τη σχέση $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, προκύπτει ότι η διαδικασία της χημειορόφησης είναι αυθόρμητη μόνο όταν η ενθαλπία είναι αρνητική, δηλαδή όταν η διαδικασία είναι εξώθερμη².

3.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

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

✓ Συντελεστής προσκόλλησης (mass accommodation coefficient, α)

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 προσκόλλησης είναι ίσος με το λόγο του ρυθμού με τον οποίο τα μόρια εισέρχονται στη συμπυκνωμένη φάση προς το συνολικό αριθμό των κρούσεων των μορίων με την επιφάνεια ανά μονάδα χρόνου.

$$\alpha = \frac{\text{number of gas molecules entering the condensed phase in unit time}}{\text{number of gas molecules striking the interface in unit time}}$$

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

✓ **Συντελεστής προσρόφησης (uptake coefficient, γ)**

Ο συντελεστής προσρόφησης είναι μια αδιάστατη παράμετρος, εκφράζοντας το συνολικό αριθμό προσρόφησης συμπεριλαμβανομένου φυσικών και χημικών διεργασιών μεταξύ της στερεής και της αέριας φάσης όσο και στο εσωτερικό της επιφάνειας:

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

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

- γ_i (initial uptake coefficient) καθορίζεται πειραματικά στο αρχικό στάδιο της έκθεσης της επιφάνειας στο αέριο.
- γ_{ss} (steady state uptake coefficient) καθορίζεται πειραματικά όταν ο συντελεστής κατακράτησης δεν αλλάζει με την πάροδο του χρόνου, για το χρονικό διάστημα του εκάστοτε πειράματος.
- γ_{obs} , αναφέρεται στην παρατηρούμενη τιμή του συντελεστή κατακράτησης υπο καθορισμένες συνθήκες είτε μερικής πίεσης είτε χρόνου.
- γ_{max} αναφέρεται στη μέγιστη τιμή του συντελεστή προσρόφησης.
- γ_x αναφέρεται στον αντιδρών συντελεστή κατακράτησης X ειδών, όταν πάνω από ένα αέρια μόρια προσροφούνται στην επιφάνεια³.

3.3 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

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 των οποίων είναι κατειλημμένες (N_s) και 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:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{max}} \tag{E.3.3}$$

³ <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>

Η τιμές του θ κυμαίνονται από 0 έως 1 στην μονοστρωματική προσρόφηση και $\theta > 1$ στην πολυστρωματική. Για $\theta=1$ θεωρείται ότι έχει λάβει χώρα επικάλυψη ενός monolayer.

Συσχετιζόμενη (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 διασπόμενη προσρόφηση (dissociative adsorption).

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

3.3.1 ΜΟΝΟΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗ 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 είναι¹:

- 1) Η προσρόφηση περιορίζεται στο πάνω στρώμα της επιφάνειας.
- 2) Η στερεή επιφάνεια είναι λεία, αποτελείται από ισοδύναμες θέσεις η κάθε μια από τις οποίες μπορεί να καταληφθεί από ένα μόνο προσροφών 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.

3.3.1.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΣΥΣΧΕΤΙΖΟΜΕΝΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

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: $k_{ads} \times N_f \times P$



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

$$\text{Ρυθμός εκρόφησης} = \frac{d\theta}{dt} = k_{des} \times N_s \quad (E.3.5)$$

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

$$k_{ads} \times P \times (N_{\max} - N_s) = k_{des} \times N_s \quad (E.3.6)$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (E.3.3) και (E.3.7) προκύπτει:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{\max}} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (E.3.7)$$

$$\text{όπου } K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (E.3.8)$$

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

$$\theta = \frac{KP}{1 + \text{μικρός αριθμός}} = KP$$

Λύνοντας την εξίσωση (E.3.8) καταλήγουμε στη μορφή:

$$\frac{P}{N_s} = \frac{1}{N_{\max} K} + P \frac{1}{N_{\max}} \quad (E.3.9)$$

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 $\frac{1}{N_{\max} K}$

3.3.1.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΣΠΟΜΕΝΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

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



$$\text{Ρυθμός προσρόφησης} = \frac{d\theta}{dt} = k_{ads} \times P \times (N_{\max} - N_s)^2 \quad (E.3.10)$$

$$\text{Ρυθμός εκρόφησης} = \frac{d\theta}{dt} = k_{des} \times (N_s)^2 \quad (E.3.11)$$

Στην ισορροπία

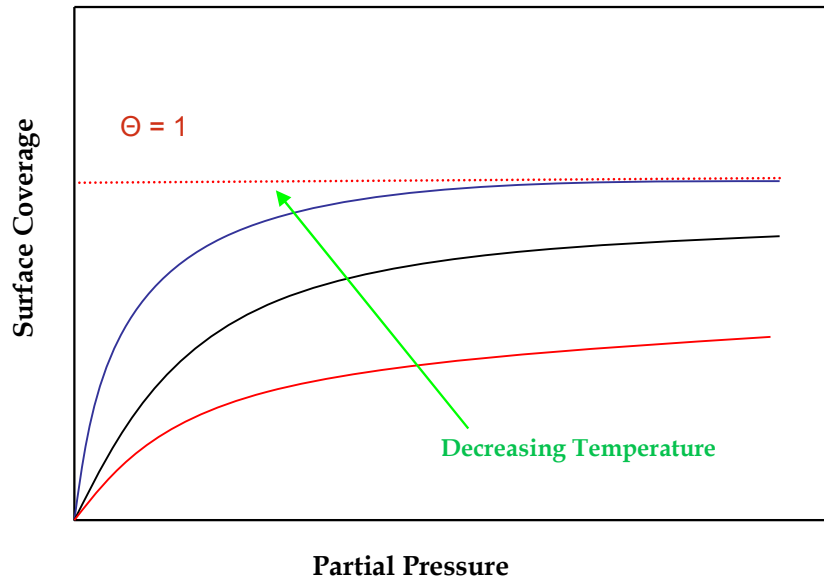
$$k_{ads} \times P \times (N_{\max} - N_s)^2 = k_{des} \times (N_s)^2 \quad (E.3.12)$$

Και τελικά καταλήγουμε στην τελική μορφή:

$$\theta = \frac{N_s}{N_{\max}} = \frac{(KP)^{1/2}}{1 + (KP)^{1/2}} \quad \text{όπου} \quad K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad (E.3.13)$$

Τόσο στην συσχετιζόμενη όσο και στην διασπόμενη προσρόφηση η σταθερά ισορροπίας K 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 $\Theta=1$.

⁴ *Surfaces, Oxford Chemistry Primers, Garry Attard, Colin Barnes*



Σχήμα 3.1: Χαρακτηριστικό διάγραμμα της ισόθερμης Langmuir.

3.3.2 ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗ BET

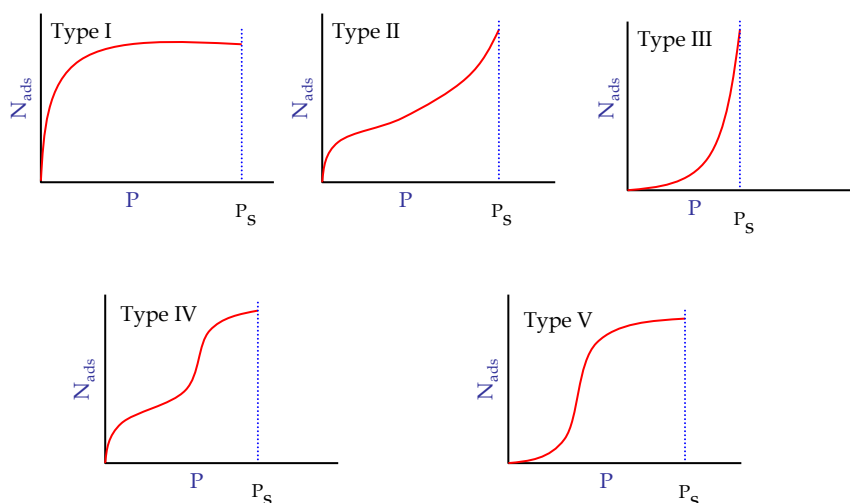
Οι περιορισμοί τους οποίους έθετε η ισόθερμη Langmuir αλλά και το γεγονός ότι η πλειονότητα των μορίων δεν ακολουθούσε αυτού του είδους την συμπεριφορά οδήγησε το 1938 τους Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, και Edward Teller, στην έκδοση ενός άρθρου εισάγοντας ένα νέο μοντέλο ισόθερμης όπου αργότερα 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. 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.

Η τελική μορφή της BET εξίσωσης είναι:

$$\frac{P}{N_s(P_0 - P)} = \frac{1}{N_{\max} C} + \frac{(C - 1)}{N_{\max} C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{E.3.14})$$

Όπου η σταθερά C θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει τη συνάρτηση ισορροπίας για την πολυστρωματική προσρόφηση σε αναλογία με την σταθερά K όπου είναι η συνάρτηση ισορροπίας για τη μονοστρωματική προσρόφηση. Οι BET ισόθερμες προσρόφησης διακρίνονται σε πέντε κατηγορίες (Σχήμα 3.2)



Σχήμα 3.2: Διάκριση των ισόθερμων BET σε 5 κατηγορίες, ανάλογα με το είδος της προσρόφησης που περιγράφουν.

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). Τέλος οι ισόθερμες IV και V αναφέρονται στην προσρόφηση πάνω σε πορώδεις επιφάνειες⁵.

⁵ *Physical Chemistry of Surfaces, Third Edition, Adamson*

3.4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ ΕΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Η επιστήμη που ασχολείται με την κινητική μελέτη χημικών διεργασιών καλείται Πειραματική Χημική Κινητική. Η ανάπτυξη της ήταν αλματώδης έπειτα από τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, όταν η ραγδαία τεχνολογική εξέλιξη την εφοδίασε με ταχύτερες 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 αντιδράσεων 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, εξάγοντας εμμέσως συμπεράσματα για τα φαινόμενα που συντελούνται πάνω στην επιφάνεια, και β) εκείνες που μελετούν και αναλύουν απευθείας τη στερεή φάση. Βέβαια αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν καταφέρει τη σύζευξη τεχνικών και των δυο κατηγοριών μελετώντας την αέρια και στερεή φάση ταυτόχρονα.

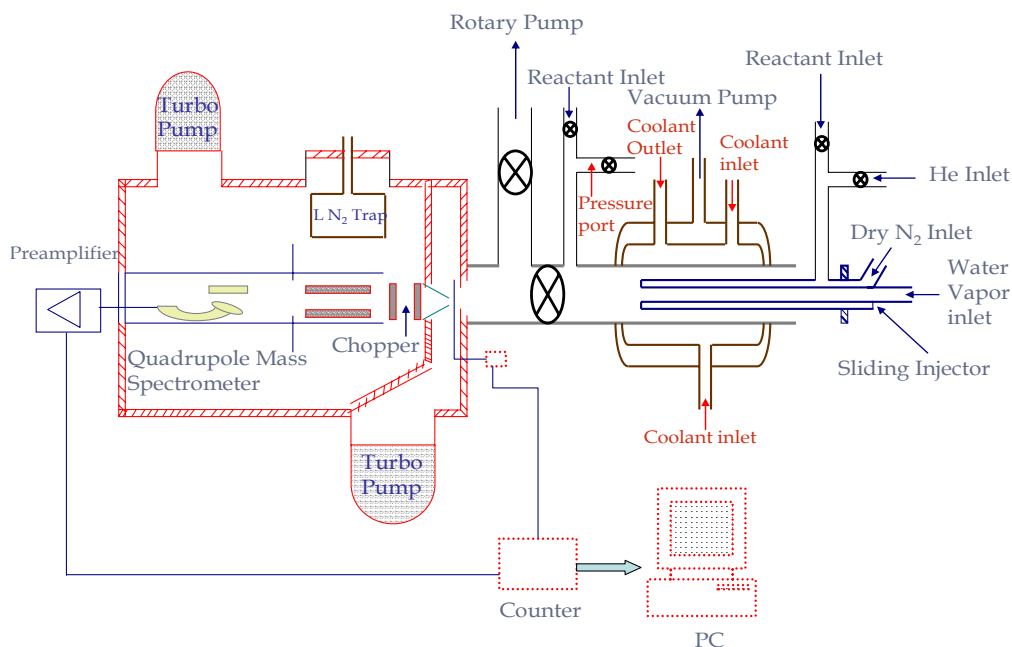
3.4.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ

3.4.1.1 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΤΑΧΕΙΑΣ ΡΟΗΣ (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 3.3). Η ολική πίεση μέσα στο σωλήνα είναι

της τάξεως των Torr, συνθήκες ιξώδους ροής (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 3.3: 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^{1,2,3,4,5,6}. Η τροφοδοσία των αέριων ενώσεων επιτυγχάνεται μέσω ενός κινητού εισαγωγέα (injector). Σε ένα τυπικό

¹ Abbatt, J. P. D. *Geophys. Res. Lett.* 1997, 24, 1479

² Hynes, R. G. Moßsinger, J. C. Cox, R. A. *Geophys. Res. Lett.* 2001, 28, 2827

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

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

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

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

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 (γ) ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{2rk_s}{u} \quad (\text{E.3.15})$$

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

3.4.1.1.1 ΔΙΑΧΥΣΗ ΑΕΡΙΟΥ

Η ροή του αερίου μέσα στον FFT είναι ιζώδης, συνεπώς σύμφωνα με τον νόμο του Haigen-Poisuille 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

$$t = \frac{d^2}{D} \quad (\text{E.3.16})$$

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 $ud < D < uL$

3.4.1.2 ΠΑΚΕΤΑ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΠΑΓΟΥ (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 της⁷. Για τη μέτρηση της επιφάνειας του στερεού που έχει σχηματιστεί πραγματοποιούνται κυρίως μετρήσεις BET⁸. 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 ένωσης⁹.

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

⁸ Bartels-Rausch, T. Eichler, B.; Zimmermann, P. Gauggeler, H. W. Ammann, M. *Atmos. Chem. Phys.* 2002, 2, 235

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

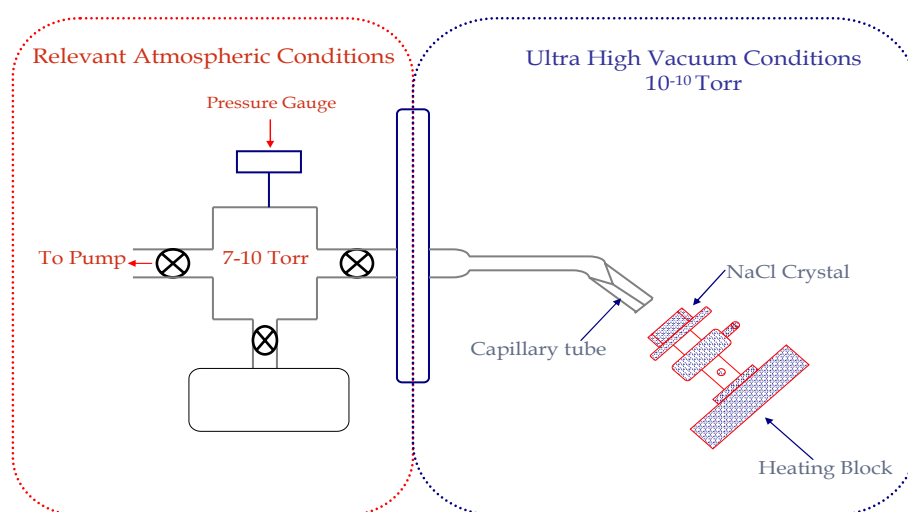
3.4.2 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΤΕΡΕΗΣ ΦΑΣΗΣ

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.

3.4.2.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΥΠΕΡΥΨΗΛΟΥ ΚΕΝΟΥ

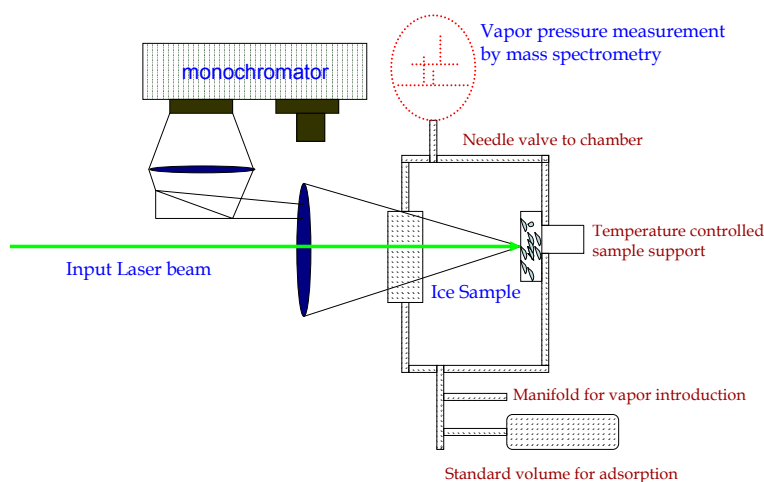
Η διερεύνηση φαινομένων ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος με τεχνικές υπέρ-υψηλού κενού είναι περιορισμένη εξαιτίας της ασυμβατότητας μεταξύ των ατμοσφαιρικών συνθηκών που λαμβάνουν χώρα οι ετερογενείς αντιδράσεις και των συνθηκών υπέρ-υψηλού κενού που απαιτούνται και εφαρμόζονται στις τεχνικές αυτές. Παρόλα 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 φάσης σε ξεχωριστό θάλαμο όπου επικρατούν συνθήκες υπέρ-υψηλού κενού όπως απαιτούνται.



Σχήμα 3.4 : Συνδυαστική τεχνική υπερευψηλού κενού 2 θαλάμων

Επιπρόσθετα, έχουν εφαρμοστεί και τεχνικές μη γραμμικής φασματοσκοπίας όπως η δημιουργία της δευτέρας αρμονικής (Secondary Harmonic Generation SHG). Οι μέθοδοι αυτές είναι αρκετά υποσχόμενες, αφού εξάγονται χρήσιμες πληροφορίες, για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αερίων με στερεές ή υγρές επιφάνειες, σε μοριακό επίπεδο¹⁰.



Σχήμα 3.5: Πειραματική διάταξη κλειστού θαλάμου και οπτικής ανίχνευσης της προσρόφησης όπως έχει χρησιμοποιηθεί από την ερευνητική ομάδα του Henson.

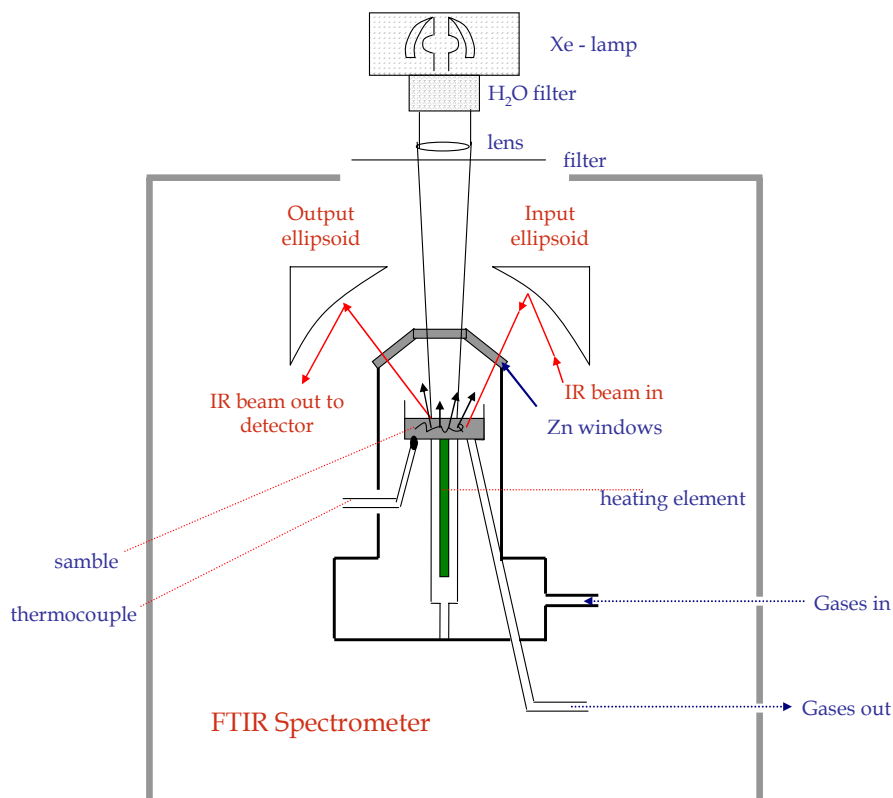
3.4.2.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ-ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

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.

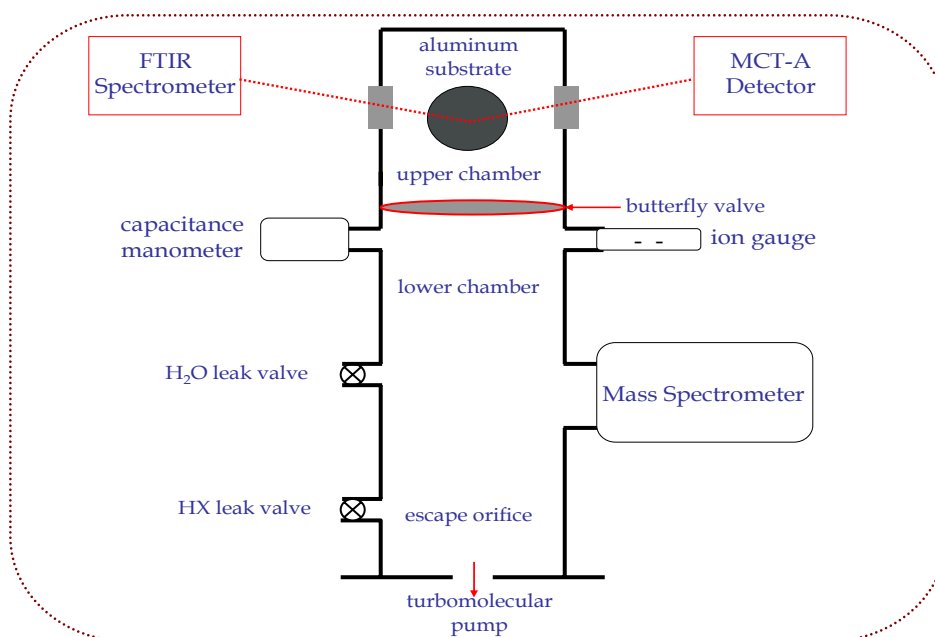
Όντας αρκετά ευέλικτη τεχνική προσαρμόζεται στις ανάγκες της κάθε ερευνητικής ομάδας χωρίς να αποτελεί μια τυποποιημένη μέθοδο. Τέλος αξίζει να σημειωθεί ότι η υπέρυθρη φασματοσκοπία ανάλυσης στερεής φάσης μπορεί εύκολα να

¹⁰ Henson et al. *J. Chem. Phys.*, Vol. 121, No. 17,

χρησιμοποιηθεί και συνδυαστικά, με μια από τις τεχνικές ανάλυσης αέριας φάσης που αναφέρθηκαν προηγουμένως (σήματα 3.6, 3.7).



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση της DRIFT Τεχνικής (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)



Σχήμα 3.7: Συνδυαστική τεχνική FTIR-RAS/Κnudsen αντιδραστήρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ατμόσφαιρα της Γης είναι ένα μίγμα αέριων ενώσεων, σωματιδίων και αερολυμάτων που την περικλείουν (πίνακες 4.1, 4.2). Αποτελείται κυρίως από άζωτο (~78%) και οξυγόνο (~20.95%). Αυτά τα δυο μόρια διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ύπαρξη ζωής στον πλανήτη. Το άζωτο απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα και εναποτίθεται στην επιφάνεια της Γης μέσω μικροοργανισμών, κυρίως βακτήρια, τα οποία το μετατρέπουν σε στερεή μορφή. Η προσθήκη του στην επιφάνεια της Γης παρέχει την τροφή για την ανάπτυξη των φυτών. Το οξυγόνο είναι απαραίτητο για την αναπνοή των έμβιων οργανισμών ενώ ανταλλάσσεται μεταξύ της ατμόσφαιρας και της ζωής μέσω της φωτοσύνθεσης και της αναπνοής¹.

Ωστόσο ενώσεις που βρίσκονται σε μικρότερη αφθονία, όπως το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) καθώς και οι υδρατμοί (H₂O), είναι εξίσου σημαντικές, επιδρώντας άμεσα και έμμεσα στην διαμόρφωση του κλίματος της Γης. Στη χαμηλότερη ατμόσφαιρα εγκλωβίζουν μέρος της ηλιακής ακτινοβολίας, δημιουργώντας το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου, υπεύθυνο για την διατήρηση της θερμοκρασίας σε συγκεκριμένα επίπεδα, καθιστώντας την Γη βιώσιμο πλανήτη. Παρολαυτά αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών των ενώσεων έχουν ως αποτέλεσμα την παγκόσμια θέρμανση της Γης, ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που ταλανίζουν την κοινωνία μας και χρήζουν άμεσης αντιμετώπισης. Τις τελευταίες δεκαετίες, κυρίως λόγω ανθρωπογενούς συνεισφοράς, έχει παρατηρηθεί αύξηση της συγκέντρωσης των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το διοξείδιο του άνθρακα οι συγκεντρώσεις του οποίου έχουν αυξηθεί κατά 30% τα τελευταία τριάντα χρόνια, με αποτέλεσμα τη θέρμανση του πλανήτη².

¹ http://en.wikipedia.org/wiki/Earth's_atmosphere

² <http://www.physicalgeography.net>

ppmv: part per million by volume	
Gas	Volume
Nitrogen (N ₂)	780,840 ppmv (78.084%)
Oxygen (O ₂)	209,460 ppmv (20.946%)
Argon (Ar)	9,340 ppmv (0.9340%)
Carbon dioxide (CO ₂)	383 ppmv (0.0383%)
Neon (Ne)	18.18 ppmv
Helium (He)	5.24 ppmv
Methane (CH ₄)	1.745 ppmv
Krypton (Kr)	1.14 ppmv
Hydrogen (H ₂)	0.55 ppmv

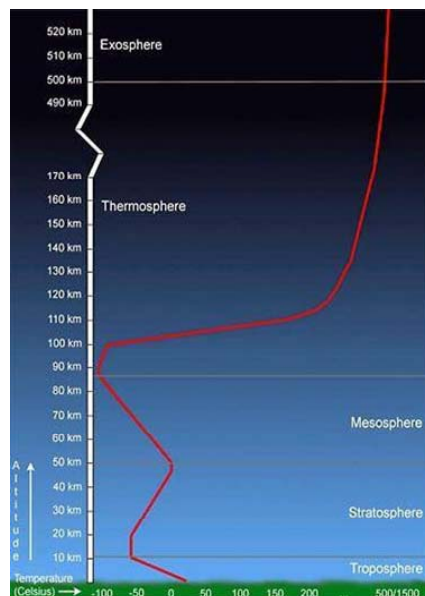
Πίνακας 4.1: Σύνθεση της ξηρής ατμόσφαιρας

Gas	Volume
nitrous oxide	0.5 ppmv
xenon	0.09 ppmv
ozone	0.0 to 0.07 ppmv
nitrogen dioxide	0.02 ppmv
iodine	0.01 ppmv
carbon monoxide	ιχνη
ammonia	Ιχνη

Πίνακας 4.2: Δευτερεύοντα συστατικά της ατμόσφαιρας

4.1 ΔΙΑΣΤΡΩΜΑΤΩΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Η ατμόσφαιρα της Γης με βάση τη θερμοκρασία διαχωρίζεται σε τέσσερα κυρίως στρώματα (σχήμα 4.1), την τροπόσφαιρα, τη στρατόσφαιρα, τη μεσόσφαιρα, τη θερμόσφαιρα. Η μεταβλητότητα της θερμοκρασίας στα στρώματα αυτά εξαρτάται από το πόσο ισχυρά απορροφάται η ηλιακή ακτινοβολία από τα συστατικά του κάθε στρώματος.



Σχήμα 4.1: Διαστρωμάτωση της ατμόσφαιρας με βάση την θερμοκρασία

Η τροπόσφαιρα είναι το χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, αποτελώντας 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 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. Εξαιτίας της μείωσης της θερμοκρασίας με το ύψος οι θερμές αέριες μάζες που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια της Γης ανυψώνονται, όντας λιγότερο πυκνές από τις κρύες αέριες μάζες που βρίσκονται από πάνω τους. Οι κατακόρυφες αυτές κινήσεις των ατμοσφαιρικών μαζών δημιουργούν τα σύννεφα και εν τέλει τη βροχή από την υγρασία του αέρα, καθώς επίσης μεταφέρουν τις ενώσεις που εκπέμπονται από την επιφάνεια της γης, μέχρι και την τροπόπαυση. Η μεταφορά αυτή διαρκεί για λίγες μέρες ανάλογα τις εκάστοτε μετεωρολογικές συνθήκες.

Η τροπόπαυση είναι η περιοχή που διαχωρίζει την τροπόσφαιρα από τη στρατόσφαιρα. Το ύψος της εξαρτάται από το γεωγραφικό πλάτος και από την εποχή. Το φαινόμενο της έντονης κατακόρυφης ανάμιξης που παρατηρείται στην περιοχή του τροπικού και των μεσαίων γεωγραφικών πλατών το καλοκαίρι, εξωθεί

συνεχώς την τροπόπαυση προς μεγαλύτερα ύψη . Από την άλλη, οι ψυχρότερες περιοχές έχουν χαμηλότερη τροπόπαυση λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας που επικρατεί στην επιφάνεια της Γης με αποτέλεσμα την περιορισμένη κατακόρυφη μετακίνηση των αερίων μαζών. Αυτό εξηγεί και το παράδοξο ότι η θερμοκρασία στην τροπόπαυση είναι χαμηλότερη στις περιοχές που η θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης είναι υψηλότερη.

Το αμέσως επόμενο στρώμα είναι η στρατόσφαιρα. Το ύψος της 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. Το όζον απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία που εκπέμπεται από τον ήλιο, και μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων παράγεται ενέργεια η οποία θερμαίνει την στρατόσφαιρα. Οι θερμοκρασιακές συνθήκες που επικρατούν στη στρατόσφαιρα την καθιστούν δυναμικά σταθερή, χωρίς έντονες κατακόρυφες μετακινήσεις αερίων μαζών. Άμεσο επακόλουθο είναι, οι ενώσεις που φτάνουν μέχρι την στρατόσφαιρα να έχουν χρόνο παραμονής αρκετούς μήνες έως έτη.

Σε ύψος 50 έως 80 με 85 km εκτείνεται το στρώμα της μεσόσφαιρας. Στη μεσόσφαιρα, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας με το ύψος, φτάνοντας στη χαμηλότερη τιμή της που είναι οι -90°C , εξαιτίας της απουσίας ενώσεων όπως το όζον και οι υδρατμοί. Το τελευταίο στρώμα της ατμόσφαιρας είναι η θερμόσφαιρα. Εκτείνεται από τα 80km και πάνω. Η θερμοκρασία σε αυτό το στρώμα είναι αρκετά υψηλή λόγω της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας μήκους κύματος $<200\text{nm}$ από μόρια αζώτου και οξυγόνου, ενώσεις άφθονες στην περιοχή αυτή. Χαρακτηριστικό της θερμόσφαιρας είναι ότι οι αποστάσεις μεταξύ των μορίων είναι σχετικά μεγάλες.

4.2 ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Οι αντιδράσεις στην τροπόσφαιρα και γενικά στην ατμόσφαιρα μπορούν να διακριθούν σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τις ομογενείς και τις ετερογενείς. Οι ομογενείς αντιδράσεις έχουν ερευνηθεί εκτενώς εδώ και πολλές δεκαετίες. Η μελέτη τους έχει επικεντρωθεί κυρίως στις αντιδράσεις των ενώσεων που εκπέμπονται από την επιφάνεια της Γης, είτε ανθρωπογενούς είτε βιογενούς προέλευσης, με τα κυριότερα οξειδωτικά τις τροπόσφαιρας.

Αντιθέτως η μελέτη των ετερογενών αντιδράσεων είναι περιορισμένη, κυρίως εξαιτίας της πολυπλοκότητας τους. Θεωρείται ότι διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στην χημεία της ατμόσφαιρας. Το συμπέρασμα αυτό προέκυψε από τη συστηματική απόκλιση μεταξύ ατμοσφαιρικών μετρήσεων και θεωρητικών μοντέλων για μια σειρά ενώσεων στα στρώματα της τροπόσφαιρας και στρατόσφαιρας.

4.2.1 ΟΜΟΓΕΝΗΣ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

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 (O_3), οι υδροπερόξυ ρίζες ($\text{HO}_2\cdot$) και το ατομικό χλώριο ($\text{Cl}\cdot$). Οι ελεύθερες ρίζες παράγονται είτε από τη φωτόλυση διαφόρων μορίων, αποτελώντας την κυριότερη πηγή, είτε εκπέμπονται από την επιφάνεια της Γης μέσω ανθρωπογενών και βιολογικών διεργασιών^{3,4}.

➤ Ρίζες $\text{OH}\cdot$

Οι ρίζες υδροξυλίου αποτελούν το κυριότερο απορρυπαντικό της τροπόσφαιρας καθώς βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία. Παράγονται μέσω της φωτόλυσης του όζοντος προς ηλεκτρονικά διεγερμένο ατομικό οξυγόνο, $\text{O} (^1\text{D})$, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με τους υδρατμούς (H_2O) προς παραγωγή ριζών υδροξυλίου ως εξής:



Η αντίδραση (A.4.2) είναι αποδοτικότερη σε χαμηλότερα ύψη όπου οι συγκεντρώσεις των υδρατμών είναι αυξημένες.

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



³ Mario J. Molina and Luisa T. Molina, *J. Phys. Chem.* Vol. 100, No. 31, 1996

⁴ Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts J.N. Jr., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, 2000,

Σε περιοχές με έντονη βιομηχανική ανάπτυξη, εξίσου σημαντικές πηγές ριζών υδροξυλίου αποτελεί 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 συγκέντρωσή^{5,6} τους στην τροπόσφαιρα είναι $1 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$. Κατά τις μεσημβρινές ώρες σε ορισμένες περιοχές η συγκέντρωσή τους είναι αρκετά αυξημένη και φτάνει τα $2 \times 10^7 \text{ molecule cm}^{-3}$.

➤ Ριζες NO_3

Οι νιτρικές ριζες παράγονται μέσω της αντίδρασης του διοξειδίου του αζώτου NO_2 με το όζον O_3 :



Παρόλο που οι συγκεντρώσεις του NO_2 και του O_3 είναι αυξημένες στην τροπόσφαιρα, η δράση των νιτρικών ριζών περιορίζεται τις νυκτερινές ώρες λόγω της φωτόλυσης τους κατά την διάρκεια της ημέρας:



Το εύρος των συγκεντρώσεων⁷ τους κυμαίνεται μεταξύ 5-450 ppt με τις μέγιστες τιμές να παρουσιάζονται κατά τη διάρκεια της νύχτας.

➤ Όζον O_3

Οι συγκεντρώσεις του όζοντος στην τροπόσφαιρα ελέγχονται κυρίως από την παρουσία των οξειδίων του αζώτου, NO_x , και των 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 όζοντος⁷ κυμαίνεται στα 10 - 100 ppb, όντας άμεσα εξαρτώμενη από το γεωγραφικό πλάτος. Παρακάτω θα αναλυθεί εκτενέστερα

⁵ Hein, R.; Crutzen, P. J.; *Global Biogeochemical Cycles*, 1997, 11, 43

⁶ Berresheim, H.; Plass-Dulmer, C.; Elste, T.; Mihalopoulos, N. and Rohrer, F.; *J. Atm. Chem. and Phys*; 2003, 3, 639

⁷ World Wide Web, <http://atmosphere.mpg.de>

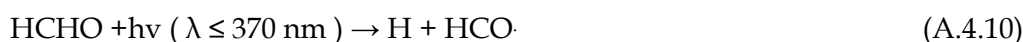
ο τρόπος παραγωγής του στην τροπόσφαιρα καθώς και ο καταλυτικός ρόλος που διαδραματίζει στο κλίμα και στην ζωή των οργανισμών.

➤ **Ριζες HO₂**

Όταν το τελικό προϊόν των αντιδράσεων είναι είτε το H είτε το HCO τότε παράγονται οι υδροπερόξυ ριζες HO₂.



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 HO₂ σε μικρότερες αποδόσεις σε σχέση με τη δημιουργία των HO₂ 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),

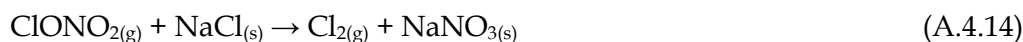
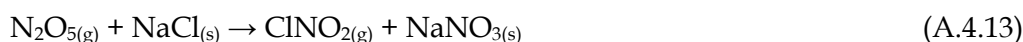


Καθώς και η θερμική διάσπαση του PAN, HO₂NO₂.



➤ **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 N₂O₅ και το ClONO₂^{8,9,10}. Απόρροια αυτών των αντιδράσεων είναι η παραγωγή ενεργοποιημένων αποθηκών χλωρίου, οι οποίες στην συνέχεια φωτολύονται παράγοντας ατομικό χλώριο. Συνολικά τα παραπάνω περιγράφονται από τις ακόλουθες αντιδράσεις:



⁸ Finlayson-Pits, B. J., *Res. Chem. Intermed.*, 19, 235-249 (1993)

⁹ Graedel, T. E., and W. C. Keene, *Global biogeochem. Cycl.*, 9, 47-77 (1995)

¹⁰ De Haan et al., *Int. Rev. Phys. Chem.* (1999).

Οι αντιδράσεις (A.4.13) και (A.4.14) λαμβάνουν χώρα και σε υγρές επιφάνειες χλωριούχου νατρίου. Μολαταύτα η υδρόλυση τόσο του N_2O_5 ¹¹ όσο και του ClONO_2 είναι ταχύτερη από την αντίδραση τους με το NaCl ¹².

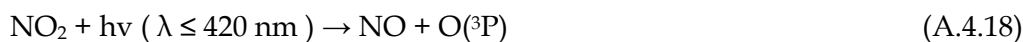


4.2.1.1 ΡΥΠΑΝΣΗ ΤΟΥ ΑΕΡΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΟΖΟΝ

Η καύση των φυσικών καυσίμων και οι λοιπές δραστηριότητες της βιομηχανικής κοινωνίας, απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες ρυπογόνων ενώσεων, O_3 , CO , 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-Smid¹³ 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 (NO_x) και υδρογονάνθρακων συμπεριλαμβανομένων των προϊόντων οξειδωσης τους¹⁴. 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 NO_x η φωτόλυση του διοξειδίου του αζώτου (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:



¹¹ Rachel C. Hoffman, Michael E. Gebel, y Brigitte S. Foxz and Barbara J. Finlayson-Pitts*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, 1780–1789

¹² Behnke, W. C. George V.scheer, and C. Zetzsch *J. Geophys. Res.* 102, 3795-3804 (1997)

¹³ Haagen-Smit, A. J., *Chemistry and physiology of Los Angeles Smog*, *Znd. Eng. Chem.*, 44, 1342-1346, 1952

¹⁴ Jack G. Calvert., *Pure & Appl. Chern.*, Vol. 69, No. 1, pp. 1-12, 1997



Ο κύκλος αυτός δεν παράγει ούτε καταναλώνει όζον, χαρακτηρίζεται κατά συνέπεια ως μηδενικός κύκλος. Για να γίνει παραγωγικός, θα πρέπει η οξείδωση του NO σε NO₂ να πραγματοποιείται μέσω άλλων διαδικασιών. Πράγματι κατά την αντίδραση του NO με RO₂ και RO παράγεται NO₂:



Η αντίδραση (A.4.21) είναι ανταγωνιστική και ταχύτερη από την (A.3.20). Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αντίδραση (A.4.20) να είναι λιγότερο σημαντική και ο κύκλος των προηγούμενων αντιδράσεων να παράγει τελικά όζον. Οι ρίζες RO₂ παράγονται κατά την οξείδωση των υδρογονανθράκων:



Όταν όμως το περιβάλλον είναι φτωχό σε NO_x τότε οι ρίζες RO₂ 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_x να είναι 8:1¹⁵.

4.2.2 ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Παραδοσιακά, η ομογενής χημεία αέριας φάσης έχει αποτελέσει αντικείμενο ερευνάς εδώ και πολλές δεκαετίες. Εντούτοις, η ατμόσφαιρα είναι ένα πολυδιάστατο (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 εμπειριστατωμένη γνώση διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα σε ένα πολυφασικό σύστημα. Η υφιστάμενη γνώση σχετικά με την ετερογενή χημεία, αφορά την 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 και σχηματίζεται λόγω της ψύξης των υδρατμών, μια από τις πλέον άφθονες ενώσεις στην ατμόσφαιρα.

Η τροπόσφαιρα όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως είναι μια δυναμικά ασταθής περιοχή. Όντας το στρώμα της ατμόσφαιρας το οποίο έρχεται σε άμεση επαφή με την επιφάνεια της Γης, όλες οι ενώσεις οι οποίες εκπέμπονται συμμετέχουν σε σωρεία αντιδράσεων. Η περιοχή αυτή της ατμόσφαιρας κατακλύζεται από αέρια σωματίδια, στερεά ή υγρά, επιφάνειες πρόσφορες για ετερογενείς διεργασίες.

4.2.2.1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ - AEROSOLS

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

Τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα προέρχονται τόσο από φυσικές πηγές, μεταφορά σκόνης, θαλάσσια σωματίδια, ηφαίστεια, 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 ταχύτερη κατακρήμνιση τους, εξαιτίας του βάρους τους, καθιστά απαγορευτική την προσμέτρησή τους ως ατμοσφαιρικά σωματίδια.

Εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα είτε ως σωματίδια, πρωτογενής σωματίδια, είτε σχηματίζονται κατά την αλληλεπίδραση αερίου - σωματιδίου, δευτερογενή σωματίδια. Η απομάκρυνσή τους πραγματοποιείται μέσω δυο διαδικασιών, την ξηρή εναπόθεση/καθίζηση των σωματιδίων 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 συγκέντρωσή και η σύσταση των τροποσφαιρικών aerosol διαφέρει από περιοχή σε περιοχή. Αποτελούνται κυρίως από θειικές και νιτρικές ενώσεις, χλώριο, νάτριο, αμμωνία, ανθρακικές ενώσεις, ίχνη μετάλλων και υγρασία.

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν σαν αποτέλεσμα την δραματική αύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων. Η αύξηση αυτή των αερολυμάτων έχει άμεσες και σημαντικές επιπτώσεις στο κλίμα του πλανήτη., οι σημαντικότερες των οποίων είναι:

- Όξινη βροχή
- Διατάραξη του ισοζυγίου ενέργειας στην ατμόσφαιρα λόγο 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 αυξημένες¹⁵.

4.2.2.2 ΣΥΝΝΕΦΑ ΣΤΗ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ- 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)¹⁶.

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 (-40~50°C). Για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης απαιτούνται μετρήσεις με την χρήση αεροσκαφών. Οι μετρήσεις αυτές, έδειξαν ότι αποτελούνται από εκτεταμένες επιφάνειες πάγου, κυρίως κρυστάλλους πάγου μεγέθους από μερικά μικρόμετρα έως και χιλιοστόμετρα. Το μέγεθος των κρυστάλλων εξαρτάται από το ύψος στο οποίο εμφανίζονται. Μετρήσεις σε ύψη

¹⁵ Ειδικά Κεφάλαια Περιβαλλοντικής Χημείας, Μ. Κανακίδου, Ν. Μιχαλόπουλος, Γ. Κουβαράκης

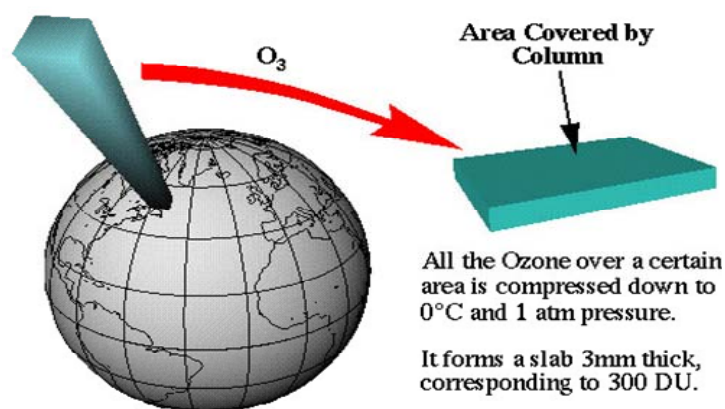
¹⁶ <http://www.igac.noaa.gov/newsletter/23/fuzzi.php>

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 αργότερες. Ο σπουδαίος ρόλος ο οποίος διαδραματίζουν καταδεικνύεται και 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. Η ακριβής γνώση λοιπόν αυτών των διεργασιών παρέχει σημαντικές πληροφορίες για μια σειρά φαινομένων.

4.3 ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Το στρατοσφαιρικό όζον εντοπίζεται σε ύψος περίπου 20km από την επιφάνεια της γης, αποτελώντας το 85-90% του συνολικού όζοντος που βρίσκεται στη ατμόσφαιρα. Μονάδα μέτρησης του όζοντος είναι το Dodson unit (DU). Ένα DU είναι το ύψος του στρώματος καθαρού όζοντος, σε μονάδες 10^{-5} m, αν κάποιος χώριζε όλο το ατμοσφαιρικό O_3 και το συμπιέζε σε ένα στρώμα σε συνθήκες πίεσης 1atm και θερμοκρασία 273K.



Σχήμα 4.2: Στήλη μέτρησης όζοντος

Το στρατοσφαιρικό όζον απορροφάει την υπεριώδη ακτινοβολία που εκπέμπεται από τον ήλιο, προστατεύοντας τους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς. Η ανακάλυψη 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 Charman, την δεκαετία του 1930.

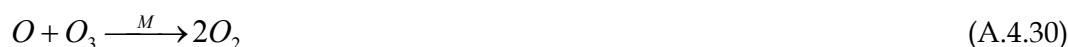
4.3.1. ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ

4.3.1.1 ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ CHARMAN

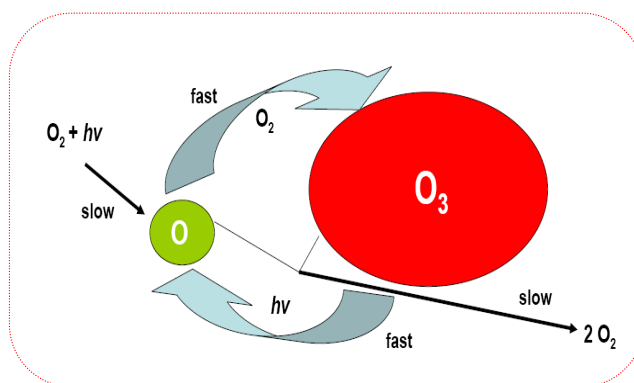
Ο Charman πρότεινε ότι το στρατοσφαιρικό όζον προέρχεται από την φωτόλυση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου O_2 . Η ενέργεια δεσμού του O_2 (498KJ mol^{-1}) αντιστοιχεί σε φωτόνιο UV ακτινοβολίας μήκος κύματος 240nm . Συνεπώς μόνο φωτόνια μήκους κύματος μικρότερα των 240nm μπορούν να φωτοδιασπασούν το O_2 .



Το ατομικό οξυγόνο βρίσκεται στην βασική κατάσταση $O(^3P)$ και είναι αρκετά δραστικό εξαιτίας των δυο ελεύθερων ηλεκτρονίων. Συνδυάζεται με το μοριακό οξυγόνο προς παραγωγή όζοντος.



Η αλληλουχία των προηγούμενων αντιδράσεων κλείνει με την φωτόλυση του O_3 σε μήκος κύματος περίπου 320 nm .



Σχήμα 4.3: Κύκλος του Charman

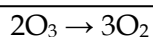
Παρόλο που ο κύκλος του Charman περιγράφει επιτυχώς το γενικό σχήμα του στρώματος του όζοντος, υπερεκτιμά τις συγκεντρώσεις του κατά ένα παράγοντα 2 ή

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 Charman 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.

4.3.1.2 ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ.

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.4.31) και (A.4.28) καταναλώνουν O_3 , διατηρώντας τις ρίζες HO_x .

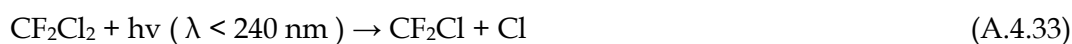
Ο κύκλος καταστροφής σταματά με την κατανάλωση των HO_x :



Η αντίδραση αυτή ονομάζεται τερματική.

2) Ρίζες χλωρίου (ClO_x)

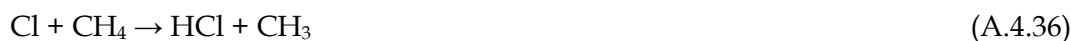
Το 1970 οι Molina και Rowland, έδειξαν ότι αυξημένες συγκεντρώσεις χλωροφθορανθράκων (CFCs) συσχετιζονταν με την καταστροφή του όζοντος. Τα CFCs δεν υπάρχουν στην φύση. Δημιουργήθηκαν για πρώτη φορά την δεκαετία του 1930 για βιομηχανικούς σκοπούς και η χρήση τους αυξήθηκε δραματικά τα επόμενα χρόνια. Οι χλωροφθοράνθρακες είναι σταθερά μόρια, πρακτικά αδρανείς ουσίες στην περιοχή της τροπόσφαιρας. Ωστόσο, ανερχόμενες στη στρατόσφαιρα φωτολύονται παράγοντας δραστικά άτομα χλωρίου τα οποία στη συνέχεια αντιδρούν με το όζον καταστρέφοντας το: (λαμβάνουμε ως παράδειγμα τον χλωροφθοράνθρακα CF_2Cl_2)





Ο καταλυτικός κύκλος αυτός είναι σημαντικός σε μεγάλο υψόμετρο αφού η συγκέντρωση του $\text{O}(^1\text{D})$ αυξάνεται με το ύψος.

Η διαδικασία αυτή σταματά κατά την μετατροπή των ClO_x σε μη ενεργές αποθήκες ριζών χλωρίου:

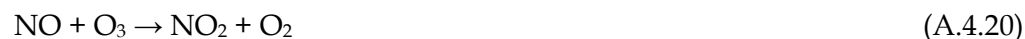


Στη χαμηλότερη στρατόσφαιρα, όπου οι συγκεντρώσεις του $\text{O}(^1\text{D})$ είναι μειωμένες, λαμβάνει χώρα ένας άλλος καταλυτικός κύκλος.



3) Οξείδια του αζώτου (NO_x)

Τα οξείδια του αζώτου στη στρατόσφαιρα, κυρίως το NO , προέρχονται από τις εκπομπές των υπερηχητικών αεροσκαφών, που πετάνε στο ύψος της τροπόπαυσης. Η χημική συμπεριφορά τους είναι παραπλήσια με αυτήν στην τροπόσφαιρα (βλέπε αντιδράσεις A.4.18 - A.4.20). Όμως περαιτέρω μελέτη της χημείας των NO_x έδειξε ότι ένα μέρος του NO_2 αντιδρά με το ατομικό οξυγόνο που παράγεται κατά την αντίδραση (A.4.1) :



Η τερματική αντίδραση του κύκλου αυτού είναι

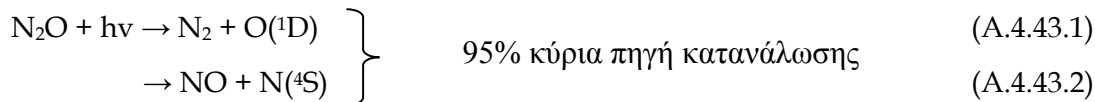
- Την ημέρα τα NO_x οξειδώνονται σε νιτρικό οξύ κατά την αντίδραση τους με τις ρίζες υδροξυλίου



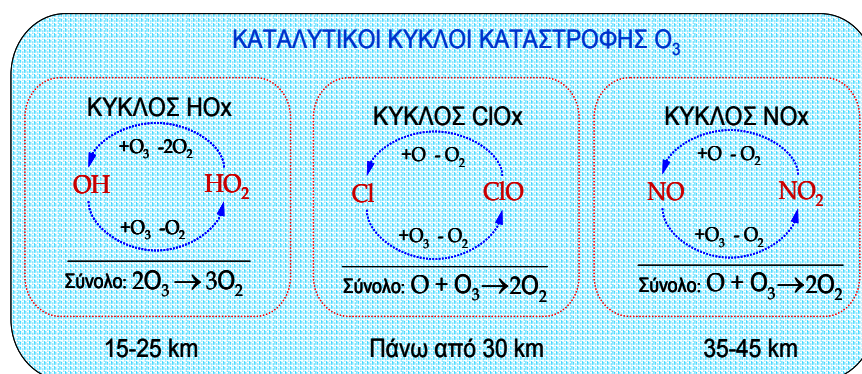
- Την νύχτα όπου δεν υπάρχει $\text{O}(^1\text{D})$ πραγματοποιείται οξείδωση του NO_2 σε N_2O_5 :



Μια εξίσου σημαντική πηγή NO_x στην στρατόσφαιρα είναι το N₂O, το οποίο εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα μέσω βιολογικών διεργασιών. Όντας ένα πολύ σταθερό και αδρανές μόριο, φτάνει στο ύψος της στρατόσφαιρας όπου είτε φωτοδιασπάται, είτε αντιδράει με το O(¹D) παράγοντας μονοξείδιο του αζώτου :



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



Σχήμα 4.4: καταλυτικοί κύκλοι καταστροφής όζοντος

4.3.2 ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΧΗΜΕΙΑ- ΤΡΥΠΑ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ ΣΤΗΝ ΑΝΤΑΡΚΤΙΚΗ- ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΠΟΛΙΚΩΝ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ ΣΥΝΝΕΦΩΝ (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 σημαντικότεροι λόγοι εξήγησης οι κυριότεροι εκ των οποίων είναι:

- ✓ Οι χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στην ανταρκτική με αποτέλεσμα την δημιουργία των πολικών στρατοσφαιρικών συννέφων (PSCs).
- ✓ Η σταθερή πολική δόνη (Polar Vortex) που παρατηρείται στην περιοχή της ανταρκτικής.

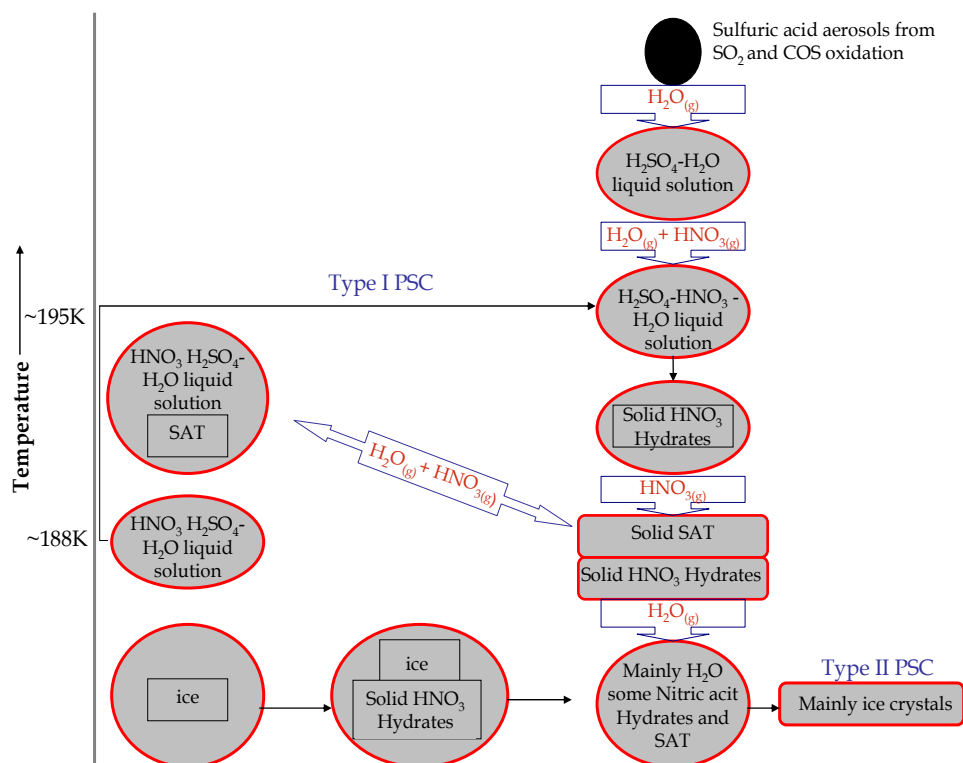
- ✓ Οι αυξημένες συγκεντρώσεις των στρατοσφαιρικών Aerosols την περίοδο εκείνη, εξαιτίας των ηφαιστειακών εκρήξεων.

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 δημιουργείται την περίοδο του χειμώνα. Εξέχοντα ρόλο για τη δημιουργία της διαδραματίζει η μετεωρολογία. 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 πτώση της θερμοκρασίας, περίπου 185K¹⁵.

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 προσροφόνται ενώσεις όπως το HNO₃ και το H₂SO₄, δημιουργώντας τα πολικά στρατοσφαιρικά σύννεφα. Ο τρόπος σχηματισμού των PSCs είναι ιδιαίτερα πολύπλοκος. Δεν αποτελούνται μόνο από πάγο ή HNO₃ ή H₂SO₄, αλλά ένα συνδυασμό των τριών ενώσεων, τριαδική φύση. Ο ρόλος των PSCs είναι διττός (σχημα 4.5):

- 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 αυτής, ενισχύοντας την καταστροφή του όζοντος από τις αλογονομένες ρίζες. Ουσιαστικά η αντίδραση (A.4.37) ελαχιστοποιείται λόγω της απονιτροποίησης.



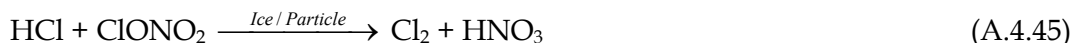
Σχήμα 4.5: Διαδικασία σχηματισμού των PSCs

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

1. Οι συγκεντρώσεις των χλωριωμένων και βρωμιωμένων ενώσεων.
2. Οι χαμηλές θερμοκρασίες. Χαμηλότερες θερμοκρασίες έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία περισσότερων 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_3 από τις ρίζες χλωρίου ελέγχεται από την ικανότητα μετατροπής των ενεργοποιημένων αποθηκών χλωρίου σε HCl και ClONO_2 . Οι ενώσεις αυτές απλά αναγεννούν το ατομικό χλώριο σε βραδύτερους ρυθμούς. Στην αέρια φάση η αντίδραση του HCl με το ClONO_2 είναι πολύ αργή

($\sim 1 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁷. Σε επιφάνεια πάγου όμως είναι ταχεία διεργασία, παράγοντας Cl₂ και HNO₃ :



Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Αρχικά προσροφάται το HCl πάνω στην επιφάνεια και ακολουθεί η αλληλεπίδραση του ClONO₂ με το προσροφημένο HCl. Το HNO₃ 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 HNO₃ 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.

Σημαντικές διαφορές παρουσιάζονται και στη χημεία αέριας φάσης στην ανταρκτική σε σχέση με αυτήν που ισχύει στα μέσα ύψη. Η πιο σπουδαία είναι ο σχηματισμός του διμερούς ClO. Στην ανταρκτική κατά τη περίοδο της άνοιξης, η ανακύκλωση του ClO σε Cl μέσω της αντίδρασης (A.4.35) δεν πραγματοποιείται, εξαιτίας των χαμηλών συγκεντρώσεων του ατομικού οξυγόνου αφού δεν υπάρχει αρκετή σε ενέργεια UV ακτινοβολία για να το διασπάσει. Η φωτόλυση του διμερούς (ClO)₂ παράγει Cl και ClOO²⁵ Τα παραπάνω περιγράφονται με το ακόλουθο σχήμα αντιδράσεων:



Ο προηγούμενος κύκλος αντιδράσεων θεωρείται ότι αντιπροσωπεύει το 75% της καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος στην ανταρκτική σε ύψος 13-19km ενώ ο κύκλος που περιλαμβάνει την αντίδραση (A.4.35) εκτιμάται ότι συνεισφέρει μόνο κατά 5%.

¹⁷ Demore, W.B., S. P. Sander, D.M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Molina, J.P.L January 15, 1997.

4.4 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗΣ ΤΟΥ ΟΖΟΝΤΟΣ

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 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 συνεπάγει 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 $O(^1D)$. 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 αλλαγές⁴.

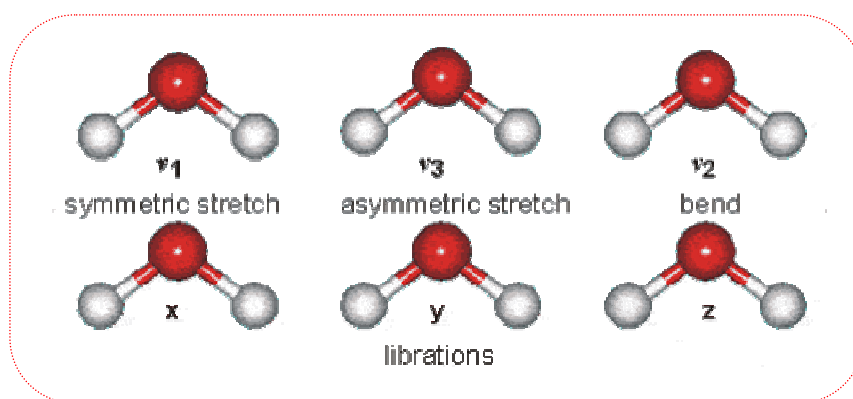
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5 ΠΑΓΟΣ-ΣΤΕΡΕΗ ΦΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Αντικείμενο αυτού του κεφαλαίου αποτελεί η διερεύνηση της φύσης του πάγου, η μελέτη των ιδιοτήτων του, 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 και ο ρόλος του στη χημεία και φυσική της ατμόσφαιρας αφού αποτελεί συστατικό των πολικών στρατοσφαιρικών συννέφων τα οποία είναι εκτεταμένες επιφάνειες πάγου, παρέχοντας πρόσφορο έδαφος για την εκκίνηση ετερογενών αντιδράσεων σπουδαίου ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος.

5.1 ΤΟ ΜΟΡΙΟ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

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 έχει μόνιμη διπολική ροπή, απορροφάει υπέρυθη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με αποτέλεσμα τη διέγερση των ιόντων του και εν τέλει τη δόνηση τους. Το H₂O έχει τρεις κανονικούς τρόπους δόνησης στο IR, τη συμμετρική, την ασύμμετρη και τη δόνηση κάμψης (σχήμα 5.1).

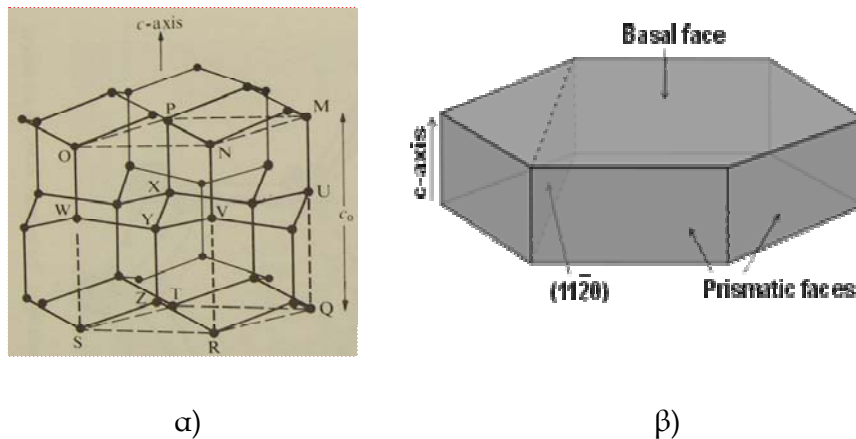


Σχήμα 5.1: Κανονικοί τρόποι δόνησης του μορίου του H₂O

5.2 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ

5.2.1 ΕΞΑΓΩΝΙΚΟΣ ΠΑΓΟΣ

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_h . Για τον καθορισμό της γεωμετρικής δομής του εξαγωνικού πάγου, αλλά και σε οποιοδήποτε κρυσταλλικό στερεό, χρησιμοποιείται κυρίως η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων X (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 5.2).

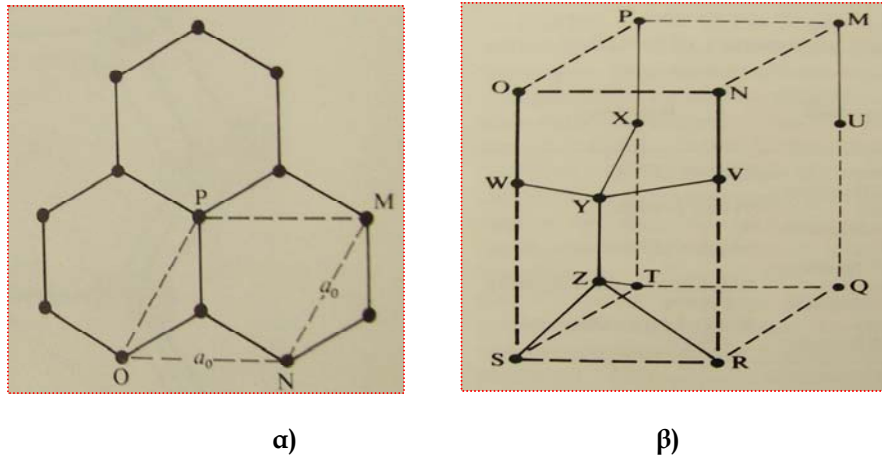


Σχήμα 5.2: α) Η διάταξη των οξυγόνων στον εξαγωνικό πάγο. Κάθετη όψη σε σχέση με τον c -άξονα β) σχηματική αναπαράσταση του c -άξονα και των basal plates.

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

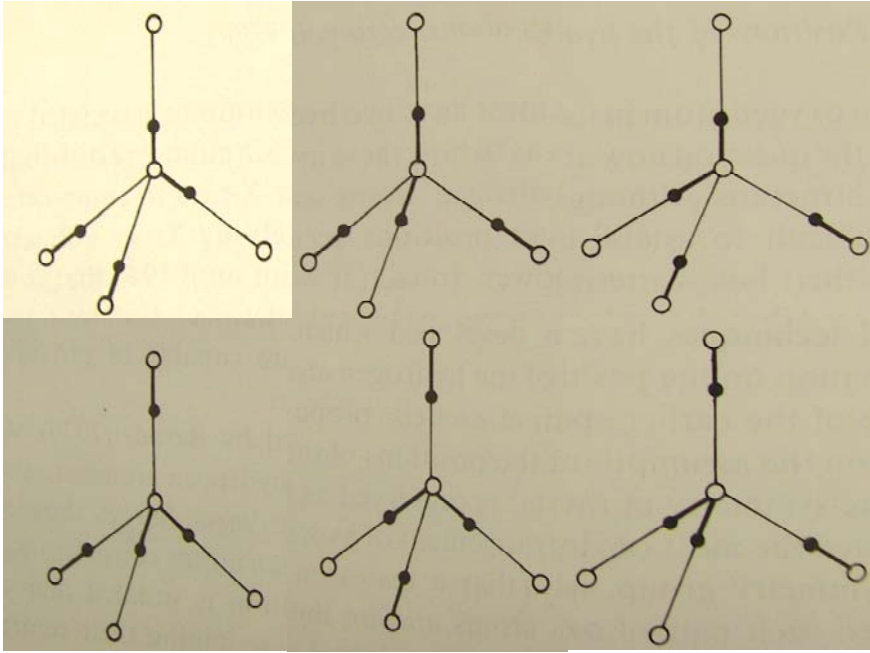
- Παρατηρείται η τετραεδρική διευθέτηση των ατόμων του οξυγόνου, αυξάνοντας την κρυσταλλική δομή.
- Τα μόρια του νερού είναι όλα συγκεντρωμένα σε μια σειρά παράλληλων επιπέδων, τα γνωστά **βασικά επίπεδα** (basal plates). Ο κάθετος άξονας σε σχέση με τα basal plates ονομάζεται c -axis.
- Ο πάγος I_h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

Στο σχήμα 5.3β 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 5.3: 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\AA) από το ένα άτομο και (1.76\AA) από το άλλο. Η διάταξη λοιπόν στην πλήρη κρυσταλλική δομή, όπου το οξυγόνο σχηματίζει 4 δεσμούς, είναι τέτοια όπου το κάθε άτομο οξυγόνου σχηματίζει δεσμούς με δυο άτομα υδρογόνου σε απόσταση 1\AA . Αφού η γωνία δεσμού του H_2O στον πάγο I_h είναι περίπου 109° και η γωνία δεσμού του νερού στην αέρια φάση είναι λίγο μικρότερη από τις 105° , συμπεραίνεται ότι η γεωμετρική δομή του μορίου του νερού στον πάγο αποκλίνει ελάχιστα από αυτήν στην αέρια φάση. Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζονται οι 6 πιθανές διευθετήσεις των ατόμων υδρογόνου.



Σχήμα 5.4: 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 βασιζόμενο στις ακόλουθες υποθέσεις:

- Το κάθε άτομο οξυγόνου είναι συναρμοσμένο με δυο άτομα υδρογόνου σε απόσταση περίπου 0.95\AA , 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 διεύθετηση 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.

5.2.2 ΣΤΕΡΕΗ ΦΑΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΧΑΜΗΛΕΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ: ΚΥΒΙΚΟΣ ΚΑΙ ΑΜΟΡΦΟΣ ΠΑΓΟΣ.

Το 1935 οι Burton και Oliver συμπέραναν ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 160K (-110°C), οι ατμοί εναποτίθενται ως υαλώδες στερεό, σχηματίζοντας μια ημικρυσταλλική δομή, ή ως άμορφο στερεό. Ως άμορφο καλείται το 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, συγκρούμενο 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 König 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 °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:

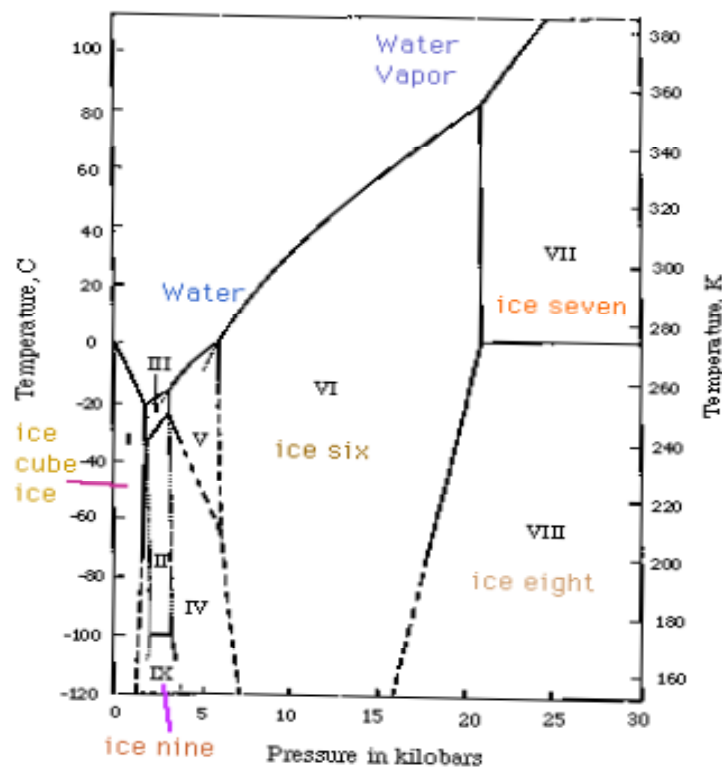
1. Σε θερμοκρασίες μέχρι -80°C σχηματίζεται εξαγωνικός πάγος, I_h .
2. Στους -150 °C περίπου σχηματίζεται κυβικός πάγος, I_c .
3. Σε θερμοκρασίες κάτω των -160°C σχηματίζεται άμορφος πάγος, I_a .

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.

5.2.3 ΣΤΕΡΕΕΣ ΔΟΜΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ

Όταν η ανάπτυξη της επιφάνειας του πάγου γίνεται σε πιέσεις πάνω από 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 5.5) . 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 διαγράμματος¹.



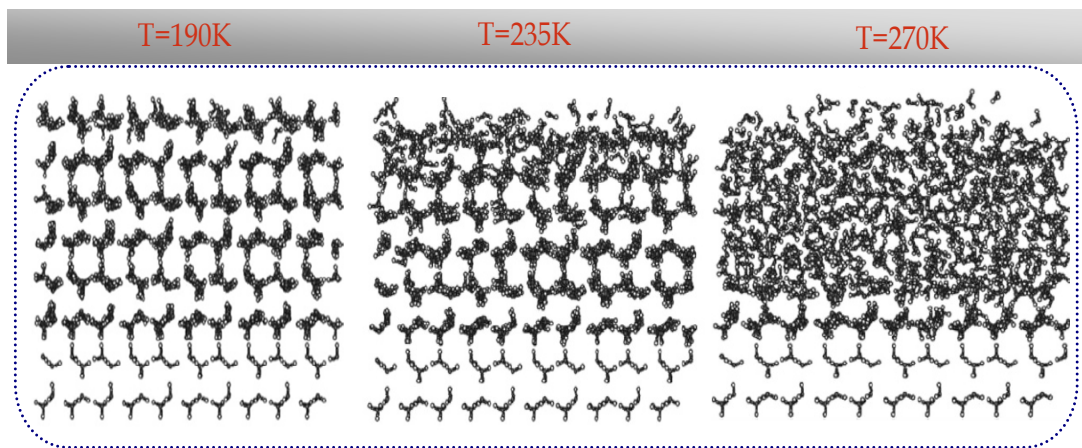
Σχήμα 5.5: Διάγραμμα φάσης των στερεών δομών του πάγου

5.3 ΥΠΑΡΞΗ ΡΕΥΣΤΟΥ ΣΤΡΩΜΑΤΟΣ ΣΤΟΝ ΠΑΓΟ

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

¹ Hobbs, P. V. *Ice physics*; Clarendon Press: Oxford, 1974.

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^{ου} 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)^{2,3}. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώθηκε αρκετά χρόνια μετέπειτα, με τη χρήση μιας σειράς πειραματικών τεχνικών^{4,5,6,7,8,9}, οι οποίες παρείχαν ξεκάθαρα στοιχεία για την κινητικότητα και την αταξία των στρωμάτων του πάγου, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (σχήμα 5.6).



Σχήμα 5.6: 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 ότι ο πάγος έχει διαφορετική δομή στα επιφανειακά του στρώματα σε σχέση με αυτά στο εσωτερικό του. Για τα περισσότερα στερεά το ασύμμετρο ηλεκτρονικό περιβάλλον

² Faraday, M. *Athenaeum* **1850**, 640.

³ Faraday, M. *Philos. Mag.* **1859**, 17, 162.

⁴ Toubin, C.; Picaud, S.; Hoang, P. N. M.; Girardet, C.; Demirdjian, B.; Ferry, D.; Suzanne, J. J. *Chem. Phys.* **2001**, 114, 6371.

⁵ Beaglehole, D.; Wilson, P. J. *Phys. Chem.* **1993**, 97, 11053

⁶ Elbaum, M. Lipson, S. G Dash, J. G. J. *Cryst.Growth* **1993**, 129, 491

⁷ Dosch, H.; Lied, A; Bilgram, J. H. *Surf. Sci.* **1995**, 366, 43

⁸ Materer, N.; Starke, U.; Barbieri, A.; VanHove, M. A.; Somorjai, G. A.; Kroes, G. J.; Minot, C. *Surf. Sci.* **1997**, 381, 190.

⁹ Wei, X.; Miranda, P. B. Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86,1554

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 σαφώς ασθενείς ενδομοριακές δυνάμεις με αποτέλεσμα τα μόρια του νερού να είναι σαφώς περισσότερο ευκίνητα, διευκολύνοντας το λιώσιμο της επιφάνειας και τον σχηματισμό του ρευστού στρώματος.

5.4 ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ ΤΟΥ ΠΑΓΟΥ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΟ ΕΥΡΟΣ 170-250K

Η τάση ατμών του πάγου έχει ουσιαστικό ρόλο στη γεωφυσική και αστροφυσική έρευνα. 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 εξάχνωσης των κομητών, η παρατήρηση του πάγου στην ατμόσφαιρα άλλων πλανητών και δορυφόρων, όπου θεωρείται ότι αποτελεί ένα από τα κυριότερα συστατικά. Βέβαια όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, σημαντικός είναι και ο ρόλος του στην χημεία και φυσική της ατμόσφαιρας της Γης αφού αποτελεί συστατικό των PSCs.

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} Pa¹⁰. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων (σχήμα 5.7) έδειξαν ότι η τάση ατμών του πάγου εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με τη σχέση:

$$\log P = \frac{A}{T} + B \quad (\text{E.5.1})$$

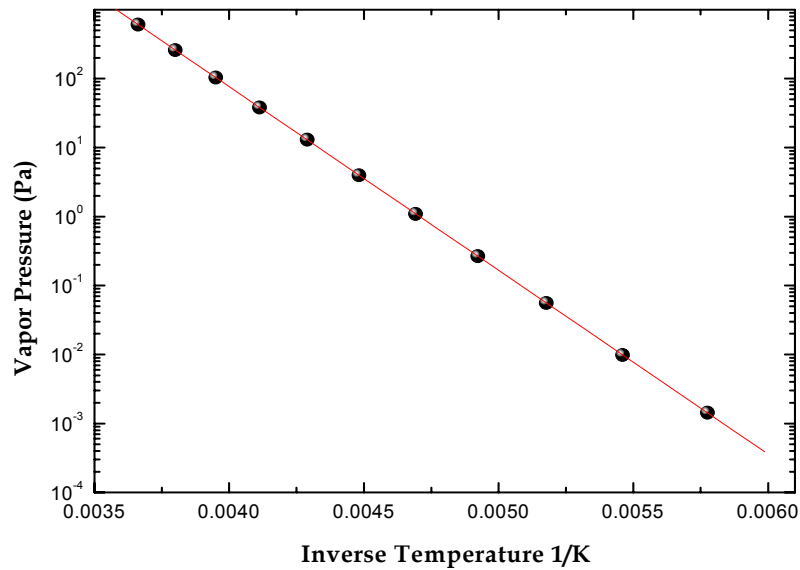
$$A = -2663.5 \pm 0.8$$

$$B = 12.537 \pm 0.011$$

Όπου P σε Pascal και T σε Kelvin.

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

¹⁰ James Marti and Konrad Mauersberger. *Geoph. Res. Lett.* 1993, 20, 363-366



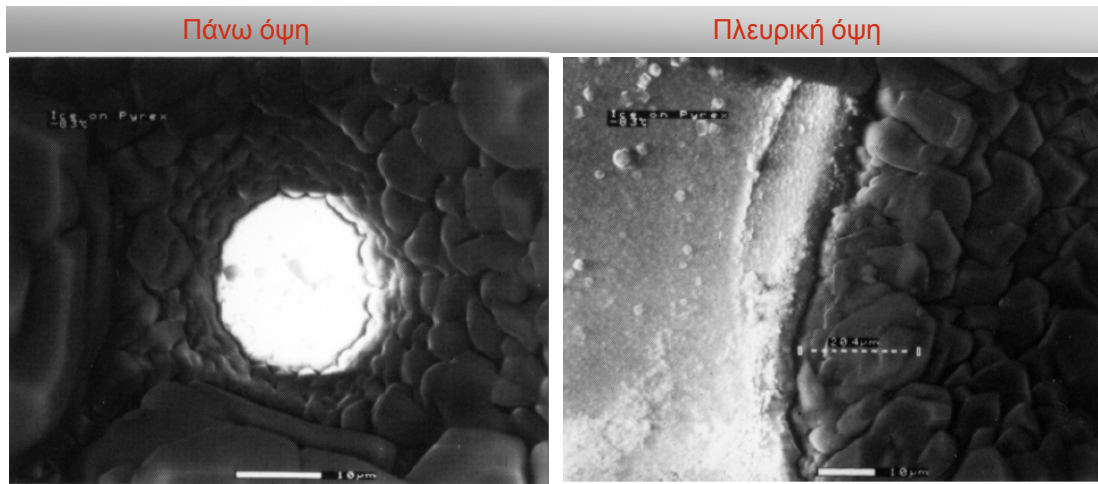
Σχήμα 5.7: Μέτρηση της τάση ατμών του πάγου από τους 170 έως τους 250K.

5.5 ΔΟΜΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΕΠΕΙΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΑΓΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

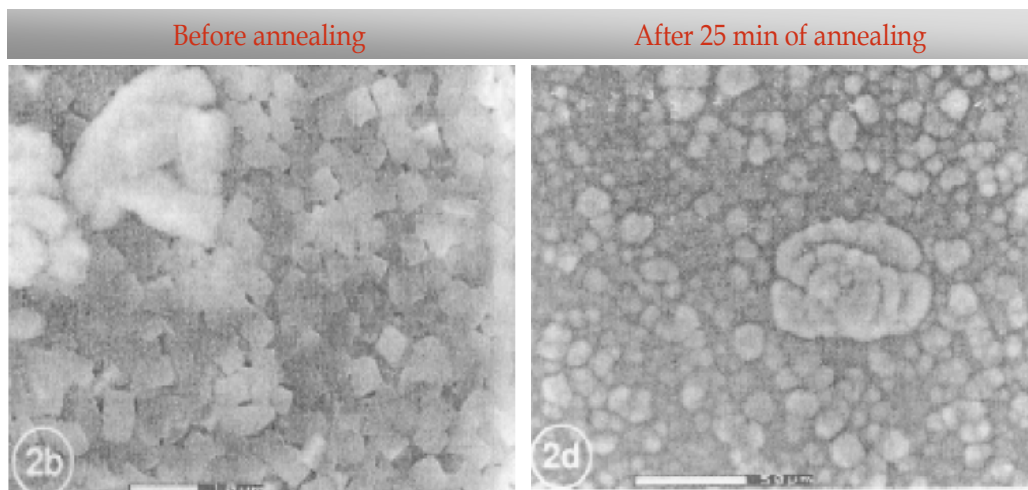
Επιφάνειες πάγου μπορούν να δημιουργηθούν κατά την εναπόθεση ατμών νερού (Vapour Deposited Ice) πάνω σε κρυστατούμενο υπόστρωμα. Τόσο η δομή όσο και η διάταξη του πάγου εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το υπόστρωμα και όχι από τη φύση του υποστρώματος. Μελέτες με τη χρήση οπτικών αλλά και φασματοσκοπικών μεθόδων έχουν δείξει ότι ο πάγος που δημιουργείται από μόρια νερού που βρίσκονται στην αέρια φάση είναι πορώδης. Συγκεκριμένα οι ερευνητικές ομάδες των Keyser¹¹ και Leu¹² χρησιμοποιώντας μικροσκοπία ηλεκτρονικής ανάλυσης (ESEM), απέδειξαν ότι τα στρώματα του πάγου που σχηματίστηκαν δεν ήταν επίπεδα και λεία, αντιθέτως ήταν πορώδης περιέχοντας κρυστάλλους πάγου αρκετών μικρομέτρων. Όπως παρατηρείται και στο σχήμα 5.8 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 5.9).

¹¹ Keyser, L. F.; Leu, M. T. *Microsc. Res. Technol.* **1993**, 25, 434

¹² Leu, M. T.; Keyser, L. F.; Timonen, R. S. J. *Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6259



Σχήμα 5.8: ESEM φωτογραφίες Vapor Deposited Ice οι οποίες έχουν ληφθεί από τον Leu^{79} . 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 5.9: Vapor deposited ice σε γυαλί. Αριστερά επιφάνεια του πάγου πριν το annealing. Δεξιά η επιφάνεια του πάγου έπειτα από 25 λεπτά annealing.

5.6 ΚΑΘΟΡΙΣΜΟΣ ΕΜΒΑΔΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Το εσωτερικό εμβαδόν πορώδους επιφάνειας μπορεί να καθοριστεί πραγματοποιώντας μετρήσεις Β.Ε.Τ^{13,14}. Εν συντομία, μετράται η ισόθερμη προσρόφηση ενός αδρανούς αερίου, άζωτο, αργό, μεθάνιο, κρυπτό, ως συνάρτηση της πίεσης σε θερμοκρασίες κοντά στο σημείο συμπύκνωσης του αερίου, όπου

¹³ Adamson, A. W. *Physical chemistry of surfaces*; John Wiley and Sons: New York, 1990.

¹⁴ Brunbauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. J. *Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.

λαμβάνει χώρα πολυστρωματική προσρόφηση και εφαρμόζοντας την ισόθερμη B.E.T. καθορίζεται το συνολικό εμβαδόν της επιφάνειας. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται μετρήσεις που έχουν ληφθεί από μια σειρά ερευνητικών ομάδων^{11,12,15,16}. Παρατηρώντας προσεκτικά τον 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> ⁴⁰¹	77	<i>na</i>	N_2	-	2-12
<i>Leu</i> ⁷⁹	77	<i>na</i>	Kr	1-50	250-400
<i>Adamson</i> ⁴⁰¹	77	200K	N_2	-	0.2-2
<i>Leu</i> ⁷⁹	196	<i>na</i>	Kr	-	0.2-2
<i>Keyser και Leu</i> ²⁵	~200	180-260	-	1-20	0.2-1
<i>Keyser και Leu</i> ²⁵	~200	<i>na</i>	-	-	<10
<i>Henson</i> ²¹	85	190-260	Ar	1000	8-100

a_i: εμβαδόν επιφάνειας όπως καθορίστηκε από B.E.T. μετρήσεις, d: πάχος επιφάνειας, T_{growth}: θερμοκρασία εναιώθησης, T_{anneal}: θερμοκρασία θέρμανσης (annealing), gass: αέριο το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των B.E.T. ισοθέρμων, na: δεν θερμάνθηκε η επιφάνεια (not annealed).

¹⁵ Henson, B. F.; Wilson, K. W.; Robonson, J. M.; Noble, C. A.; Cason, J. L.; Worsnop, D. R. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 8468.

¹⁶ Adamson, A. W.; Dormant, L. M.; Orem, M. J. *Colloid Interface Sci.* **1967**, 25, 206

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

6 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του HCl με επιφάνειες πάγου έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων εδώ και δυο δεκαετίες εξαιτίας του σπουδαίου ρόλου που διαδραματίζουν στην στρατοσφαιρική χημεία και κυρίως στην καταστροφή του όζοντος στην Ανταρκτική. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, για την ανακάλυψη της αραίωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος συνέβαλλαν οι μετρήσεις που διεξήχθησαν από τον Farman το 1985 ο οποίος παρατήρησε για πρώτη φορά ότι η στήλη του όζοντος στην Ανταρκτική μειωνόταν αισθητά την περίοδο της πολικής άνοιξης¹. Το γεγονός αυτό προβλημάτισε τους επιστήμονες παρακινώντας τους να προχωρήσουν σε εκτενείς μελέτες για την εύρεση των αιτιών που προκαλούσαν αυτήν τη μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος. Κατέληξαν λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η πτώση αυτή οφειλόταν σε δυο βασικούς παράγοντες:

- Στην παρουσία των πολικών στρατοσφαιρικών συννέφων (PSCs) λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών που επικρατούν στην περιοχή. Τα PSCs αποτελούν εκτεταμένες επιφάνειες πάγου οι οποίες παρέχουν το πρόσφορο έδαφος για την εκκίνηση ταχέων ετερογενών αντιδράσεων. Το κυριότερο δομικό τους συστατικό είναι το H₂O, μια από τις πιο άφθονες ενώσεις στην ατμόσφαιρα, αλλά και θεικές και νιτρικές ενώσεις, H₂SO₄, HNO₃, χωρίς βέβαια η σύστασή τους να είναι καθορισμένη. Οι χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούν στην ανταρκτική T < 200K έχουν ως αποτέλεσμα την συμπύκνωση των υδρατμών και εν τέλει το σχηματισμό των PSCs. Μάλιστα, όσο χαμηλότερες θερμοκρασίες επικρατούν στην περιοχή τόσο μεγαλύτερης έκτασης PSCs δημιουργούνται.
- Στην παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων αλογονομένων ενώσεων, κυρίως ενώσεων του Cl. Οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs) αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή των αλογονομένων ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Όντας αρκετά αδρανείς ενώσεις, καθώς δεν απορροφούν φως πάνω από 290nm και οι αντιδράσεις τους με το O₃, τις ρίζες OH και NO₃ είναι βραδείες, φτάνουν στην στρατόσφαιρα συμμετέχοντας σε καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του O₃. Ο ρόλος τους στην καταστροφή του όζοντος είχε ανακαλυφθεί από το 1970, από τους Molina και Rowland, οι οποίοι απέδειξαν ότι αυξημένες συγκεντρώσεις CFCs συσχετίζονται με μειωμένες συγκεντρώσεις O₃. Οι διαδικασίες αυτές καταστροφής αφορούν

¹ Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts J.N. Jr., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, 2000

φωτοχημικές αντιδράσεις αποδόμησης των CFCs στην αέρια φάση και τερματίζονται με την μετατροπή των ενεργών αποθηκών χλωριωμένων ενώσεων σε ανενεργές, HCl και ClONO₂. Ωστόσο, για τη μείωση της στήλης του όζοντος στην Ανταρκτική την περίοδο της πολικής άνοιξης δεν ευθύνονται διεργασίες στην αέρια φάση αλλά ετερογενείς αντιδράσεις στην επιφάνεια των PSCs που μετατρέπουν τις ανενεργές αποθήκες χλωρίου, HCl και ClONO₂, σε ενεργές. Αρχικά πραγματοποιείται η προσρόφηση του HCl στις επιφάνειες των PSCs σύμφωνα με την αντίδραση:



Στην συνέχεια το προσροφημένο HCl αντιδρά με το ClONO₂ προς παραγωγή Cl₂ και HNO₃:



Η αντίδραση αυτή είναι βραδεία στην αέρια φάση αλλά είναι αρκετά γρήγορη όταν συμβαίνει ετερογενώς. Το Cl₂ στη συνέχεια φωτολύεται παράγοντας δραστικά άτομα χλωρίου τα οποία καταναλώνουν τελικά το O₃. Η προηγούμενη αλληλουχία αντιδράσεων είναι ο κυριότερος μηχανισμός καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος στην Ανταρκτική.

Συμπερασματικά, ο ρόλος των ετερογενών αντιδράσεων στη χημεία της ατμόσφαιρας είναι πολύ σημαντικός. Ειδικότερα η προσρόφηση του HCl στις επιφάνειες των πολικών στρατοσφαιρικών συννέφων αποτελεί το εναρκτήριο λάκτισμα για την εκκίνηση ταχέων ετερογενών αντιδράσεων με απώτερο αποτέλεσμα την καταστροφή του όζοντος στην Ανταρκτική. Επομένως, η ακριβής και εμπειριστατωμένη γνώση της αλληλεπίδρασης μεταξύ του αερίου HCl και των επιφανειών των PSCs παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την κατανόηση του φαινομένου.

6.1 ΤΟ ΝΕΡΟ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η παρουσία του νερού είναι καταλυτική για την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη καθώς είναι απαραίτητο στοιχείο όλων των έμβιων οργανισμών. Η εξάτμιση του από τους ποταμούς, τους ωκεανούς αλλά και από το φυσικό πάγο, έχει ως επακόλουθο τη μεταφορά του στην ατμόσφαιρα, όπου συμπυκνώνεται είτε ως σταγόνες βροχής είτε ως πάγος προτού κατακρημνιστεί εκ νέου στην επιφάνεια της Γης. Ο πάγος αποτελεί δομικό στοιχείο των Cirrus Clouds, τα οποία διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο

ισοζύγιο της ενέργειας του πλανήτη, αλλά και των πολικών στρατοσφαιρικών συννέφων. Η συγκέντρωση του στην ανώτερη στρατόσφαιρα είναι αρκετά υψηλή και κυμαίνεται στα 5-6 ppm².

6.2 ΤΟ HCl ΣΤΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η φυσική πηγή του HCl στην ατμόσφαιρα είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις. Εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας του στο νερό, η βροχή παρασύρει το HCl από την τροπόσφαιρα ταχύτατα, μη επιτρέποντας του να φτάσει στην ανώτερη ατμόσφαιρα. Την κυριότερη πηγή επομένως του στρατοσφαιρικού HCl αποτελούν οι βιομηχανικά παραγόμενοι χλωροφθοράνθρακες (CFCs). Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα CFCs είναι χημικά αδρανείς ενώσεις όπου φτάνοντας στην τροπόσφαιρα, εξαιτίας της ηλιακής ακτινοβολίας, φωτοδιασπώνται, συμμετέχοντας σε σωρεία καταλυτικών κύκλων με τελικό προϊόν το HCl. Η συγκέντρωση του στην ανώτερη στρατόσφαιρα κυμαίνεται περίπου στα 800 ppt³.

Σκοπός λοιπόν, της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη της αλληλεπίδρασης του αερίου HCl με επιφάνειες πάγου, οι οποίες αποτελούν το κυριότερο συστατικό των PSCs και ο προσδιορισμός των παραμέτρων που καθορίζουν αυτή την αλληλεπίδραση. Για το λόγο αυτό, αρχικά τροποποιήθηκε η ήδη υπάρχουσα πειραματική διάταξη (Very Low Pressure Reactor VLPR) επιτρέποντας τη μελέτη ετερογενών διεργασιών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό πραγματικές ατμοσφαιρικές θερμοκρασιακές συνθήκες, με σκοπό την εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ατμοσφαιρικά μοντέλα προσομοίωσης. Συνθηκοποιώντας την πειραματική διαδικασία μετρήθηκαν, τόσο οι συντελεστές κατακράτησης του HCl, όσο και ο αριθμός των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου και καθορίστηκε η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία της επιφάνειας και τη συγκέντρωση του HCl. Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκε μηχανιστική διερεύνηση της αντίδρασης στοχεύοντας στην αποσαφήνιση της φύσης της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του HCl με τον πάγο. Τέλος, χρησιμοποιώντας κατάλληλο θεωρητικό μοντέλο προσομοίωσης της προσρόφησης και διάχυσης του HCl στην επιφάνεια του πάγου, μετρήθηκαν οι

² John H. Seinfeld, Spyros N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*

³ P.J. Popp*, R.S. Gao, D.W. Fahey*, E.C. Richard*, T.L. Thompson NOAA Aeronomy Laboratory and CIRES, University of Colorado

σταθερές Henry (effective dimensionless Henry law constants) σε εύρος πιέσεων 10^{-6} έως 10^{-5} Torr και διερευνήθηκε η εξάρτηση τους από την πίεση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

7 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για τη διεξαγωγή περαμάτων κινητικής, ομογενούς και ετερογενούς φάσης, απαιτείται η καταγραφή και ακριβής μέτρηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης. Η επίτευξη του στόχου αυτού προϋποθέτει τόσο την κατασκευή κατάλληλων τεχνικών που παρέχουν τη δυνατότητα μελέτης της αντίδρασης στο χρονικό παράθυρο που λαμβάνει χώρα, όσο και την εφαρμογή αξιόπιστων και ταχέων αναλυτικών τεχνικών ανίχνευσης και καταγραφής των δεδομένων.

Ωστόσο, η κατασκευή μιας τέτοιας τεχνικής μέτρησης των κινητικών παραμέτρων είναι ένα αρκετά δύσκολο εγχείρημα, καθώς χρίζεται επιτακτική η πλήρης απομόνωση του χημικού συστήματος από δευτερογενείς διεργασίες, αντιδράσεις δηλαδή που συμβαίνουν ταυτόχρονα με την κύρια αντίδραση και δημιουργούν σφάλματα στη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας. Για την απαλλαγή από τέτοιου είδους φαινόμενα χρησιμοποιούνται διάφορα «τεχνάσματα», όπως η μείωση του χρόνου παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα ώστε να μη συντελούνται οι δευτερογενείς αυτές διεργασίες.

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 V.L.P.P)^{1,2} αποσκοπώντας στη μελέτη μονομοριακών αντιδράσεων. Εξέλιξη της τεχνικής αυτής αποτέλεσε η τεχνική του VLPR (Very Low Pressure Reactor), η οποία χρησιμοποιήθηκε εκτενώς για τη μελέτη διμοριακών αντιδράσεων, με κύριο χαρακτηριστικό της, την εφαρμογή πολύ χαμηλών πιέσεων μέσα στον αντιδραστήρα και την εξασφάλιση μοριακών συνθηκών στο εσωτερικό του. Η διάταξη αυτή έχει το πλεονέκτημα να ρυθμίζει το χρόνο παραμονής των μορίων μέσα στον αντιδραστήρα, μεταβάλλοντας τον όγκο του ή τη χαρακτηριστική οπή διαφυγής των μορίων. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτική τεχνική τη φασματομετρία μαζών δύναται η καταγραφή των προϊόντων, των αντιδρώντων, αλλά και η διερεύνηση του μηχανισμού μέσω του οποίου συντελείται η αντίδραση.

Στο εργαστήριο φωτοχημείας και χημικής κινητικής η διάταξη του VLPR έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στο παρελθόν για τη μελέτη αντιδράσεων αέριας φάσης, ενώσεων ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος με δραστικά άτομα Cl και ρίζες OH^{3,4,5,6}.

¹ Benson, S. W.; Spokes, G. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2525

² Golden, D. M.; Spokes, G. N. Benson, S. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1973, 12, 534

³ Kampanis, K. G. Lazarou, Y.G. Papagiannakopoulos, P., *Int.J. Chem. Kinet.*, 1995, 27, 343.

Όντας μια εξαιρετικά ευέλικτη τεχνική, στην παρούσα διατριβή τροποποιείται καταλλήλως με σκοπό την πρότυπη χρήση της για τη μελέτη ετερογενών διεργασιών και συγκεκριμένα της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του αερίου HCl με στερεά υποστρώματα πάγου.

7.1 ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ VLPR

Η σωστή λειτουργία της τεχνικής του V.L.P.R στηρίζεται στο συνδυασμό των τεσσάρων βασικών τμημάτων από τα οποία αποτελείται. Το αρχικό τμήμα της 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. Ο αντιδραστήρας είναι ο χώρος μέσα στον οποίο επιτυγχάνεται η ανάμιξη των αντιδρώντων και εντέλει λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Έπειτα, μέσω χαρακτηριστικής κυκλικής οπής διαφυγής μεταβλητής διαμέτρου, τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης διαφεύγουν προς το θάλαμο υψηλού κενού, που αποτελεί το τρίτο μέρος της διάταξης και φιλοξενεί τον αναλυτή, έναν τετραπολικό φασματογράφο μαζών (Quadrupole Mass Spectrometer), με σκοπό την ανίχνευση του συνόλου των αέριων μορίων. Το τελευταίο τμήμα είναι το σύστημα εκκένωσης, το οποίο παρέχει τις κατάλληλες συνθήκες κενού για τη σωστή λειτουργία του αναλυτή.

Η σωστή και ομαλή λειτουργία των παραπάνω τμημάτων εφοδιάζει την τεχνική με τα δυο σημαντικότερα πλεονεκτήματα της, τη στάσιμη κατάσταση και τις μοριακές συνθήκες που επικρατούν στον 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,

⁴Kampanis, K. G Lazarou, Y.G Papagiannakopoulos P., *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 8620

⁵ Papadimitriou, V. C.; Prosmittis, A. V.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos, P. *J. Phys. Chem. A.*; 2003 107, 3733-3740.

⁶ 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

όντας μια δυσχερής παράμετρος για τη μαθηματική επίλυση των κινητικών παραμέτρων.

$$\frac{d[M]}{dt} \cong 0 \Rightarrow \frac{\text{Αριθμός μορίων που εισέρχονται}}{\text{χρόνος} \times \text{όγκος}} = u_{\text{escape}} + u_{\text{reaction}} \quad (\text{E.7.1})$$

➤ **Μοριακές συνθήκες:** η παροχή των αντιδρώντων μορίων μέσω τριχοειδών σωλήνων, αλλά και η σταθερή διαφυγή τους, δημιουργούν τις κατάλληλες προϋποθέσεις για την επίτευξη μοριακών συνθηκών μέσα στον αντιδραστήρα. 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 Knudsen⁷ όπου λ η μέση ελεύθερη διαδρομή και d η διάμετρος του σωλήνα:

$$L = \frac{\lambda}{d} \quad (\text{E.7.2})$$

Σε έναν τυπικό αντιδραστήρα VLPR ως d χρησιμοποιείται η διάμετρος της οπής διαφυγής. Οι μοριακές συνθήκες, για οπή διαφυγής 5mm ή μικρότερη, εξασφαλίζονται σε πιέσεις μικρότερες των 10mTorr.

Σύμφωνα με τα προηγούμενα και χρησιμοποιώντας τις κατάλληλες εξισώσεις σε έναν τυπικό αντιδραστήρα εξάγονται χρήσιμοι παράμετροι όπως η σταθερά διαφυγής των μορίων (k_{esc}), ο χρόνος παραμονής ενός μορίου στον αντιδραστήρα (τ), αλλά και ο αριθμός των κρούσεων των μορίων με τα τοιχώματα (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:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} u A_h (n_t) \quad (\text{E.7.3})$$

Η μέση μονομοριακή ταχύτητα ισούται:

⁷ Knudsen, M., *Ann. Physik.*, 1909, 28, 75, 999. 1911, 35, 389

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.46 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ cm s}^{-1} \quad (\text{E.7.4})$$

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

$$k_{esc} = 3.637 \times 10^3 \frac{A_h}{V} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{E.7.5})$$

Το 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

$$\tau = \frac{1}{k_{esc}} \quad (\text{E.7.6})$$

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:

$$Z_w = \frac{A_r}{A_h} \quad (\text{E.7.7})$$

7.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΔΙΑΤΑΞΗΣ VLPR-MS

Η οργανολογία του συστήματος V.L.P.R-MS έχει περιγραφεί εκτενώς σε προηγούμενες διατριβές^{8,9,10,11} για το λόγο αυτό στην παρούσα εργασία θα αναφερθεί περιληπτικά. Ωστόσο για τη μελέτη των ετερογενών αντιδράσεων απαιτήθηκε η τροποποίηση του αντιδραστήρα της διάταξης οπότε αυτό το τμήμα θα αναλυθεί εκτενώς.

⁸ Βασίλης Παπαδημητρίου, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, 2001, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

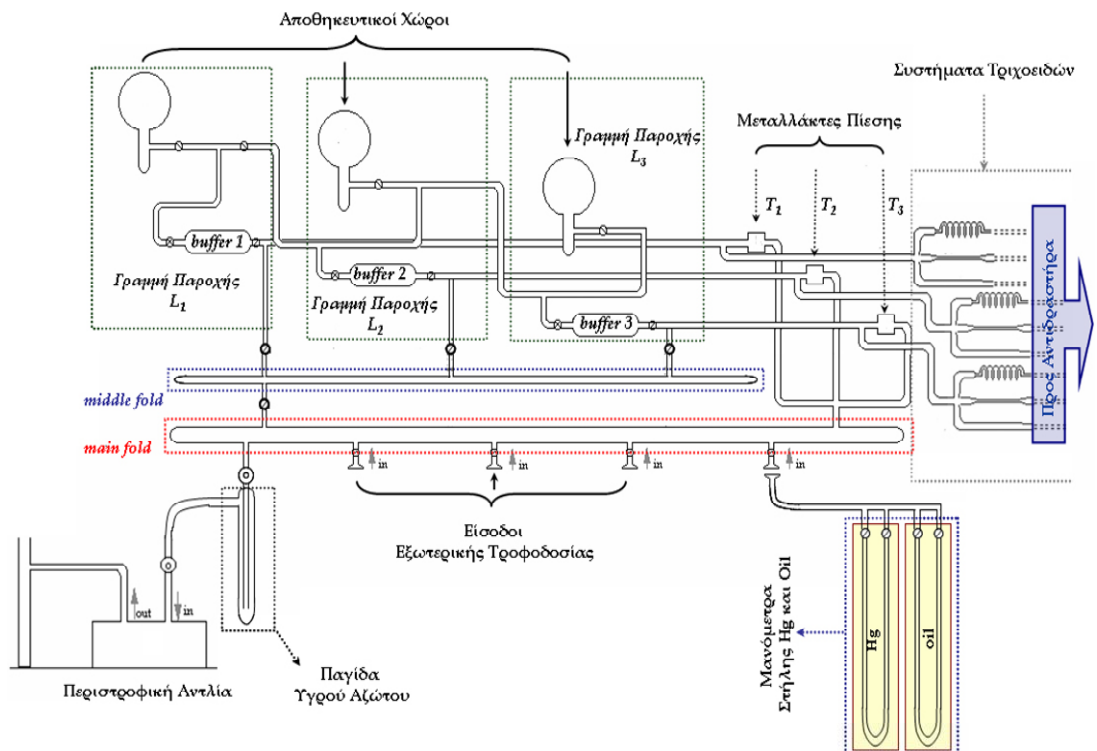
⁹ Βασίλης Παπαδημητρίου, Διδακτορική Διατριβή, 2005, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

¹⁰ Δημήτρης Παπαναστασίου, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, 2005, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

¹¹ Βασίλης Στεφανόπουλος, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, 2004, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

7.2.1 ΣΥΣΤΗΜΑ ΡΟΗΣ

Το σύστημα ροής είναι εξολοκλήρου κατασκευασμένο από γυαλί αποτελούμενο κυρίως από ειδικούς αποθηκευτικούς χώρους φύλαξης των αερίων. Ρόλος του συστήματος είναι η προσωρινή αποθήκευση και η σταθερή και συνεχείς τροφοδοσία των πρόδρομων ενώσεων στον αντιδραστήρα μέσω τριχοειδών σωλήνων. Η ροή των μορίων προς τον αντιδραστήρα επιτυγχάνεται λόγω της διαφοράς της πίεσης που επικρατεί μεταξύ της περιοχής του συστήματος τροφοδοσίας και της περιοχής χαμηλής πίεσης μετά τον τριχοειδή σωλήνα. Η ικανότητα του συστήματος να μετράει ακριβής κινητικές παραμέτρους, εξαρτάται και από την ακριβή μέτρηση της πίεσης του αερίου στο σύστημα ροής. 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 7.1: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος ροής.

7.2.1.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΡΟΗΣ

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

$$Q = \frac{\pi \alpha^4}{8nl} P_a (P_f - P_b) \quad (\text{E.7.8})$$

Όπου Q η ροή των μορίων σε ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$), α η ακτίνα του τριχοειδούς σε (cm), n το ιζώδες 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 Poiseulle 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 Poiseulle.

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

$$F = \frac{dN}{dt} = Q \frac{N_A}{RT} \quad (\text{E.7.9})$$

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

$$P_f - P_b \cong -P_b \text{ και } P_a = \frac{P_b + P_f}{2} \cong \frac{P_b}{2} \quad (\text{E.7.10})$$

Η εξίσωση Poiseulle μετατρέπεται τελικά στη σχέση:

$$F = \frac{dN}{dt} = \frac{N_A \pi \alpha^4}{RT 16nl} P_b^2 \quad (\text{E.7.11})$$

A_F

Ο παράγοντας $\frac{N_A \pi \alpha^4}{RT 16nl}$ 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:

$$F = A_F P_b^2 \quad (\text{E.7.12})$$

Χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των αέριων η σχέση E.7.11 μετατρέπεται σε ρυθμό μεταβολής της πίεσης:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{V_{buf}} \frac{\pi a^4}{16n\ell} P_b^2 \quad (\text{E.7.13})$$

q_F

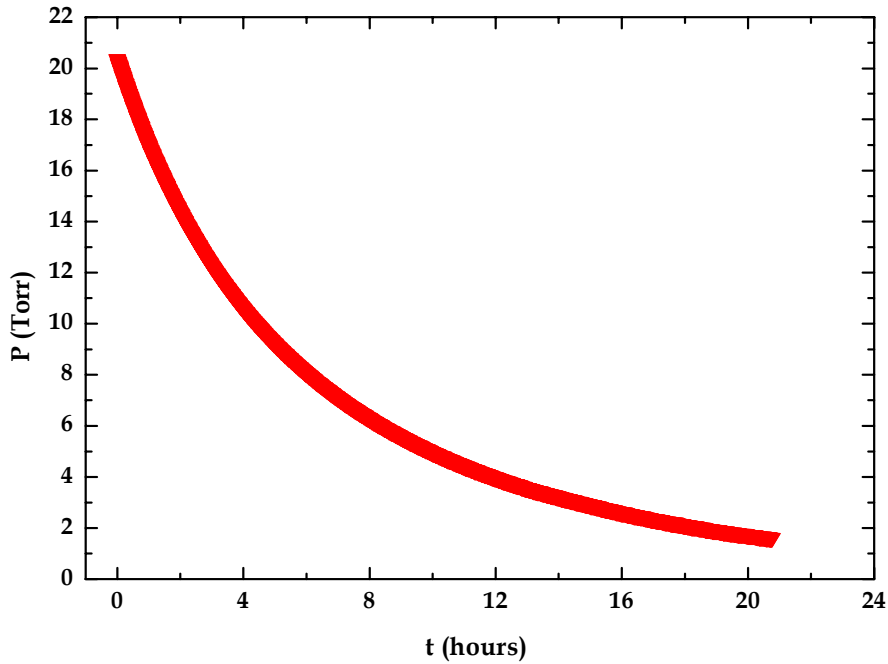
όπου V_{buf} είναι ο όγκος του δοχείου μέσα από το οποίο ρέει το αέριο μέχρι τον τριχοειδή σωλήνα. Σύμφωνα με τα προηγούμενα, η σχέση που συνδέει το A_F και q_F είναι:

$$A_F = q_F \frac{N_A V_{buf}}{RT} \quad (\text{E.7.14})$$

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

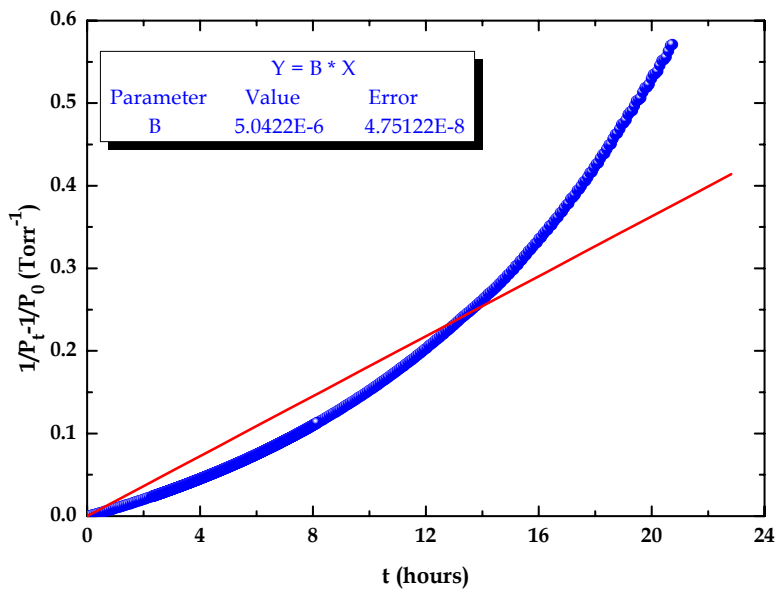
$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = qt \quad (\text{E.7.15})$$

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 7.2) ψηφιακά μέσω κάρτας μετατροπής του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (analog-digital card).



Σχήμα 7.2: Πείραμα πτώσης της πίεσης συναρτήσει του χρόνου για το HCl Τα σημεία έχουν συλλεχθεί κάθε 30 sec

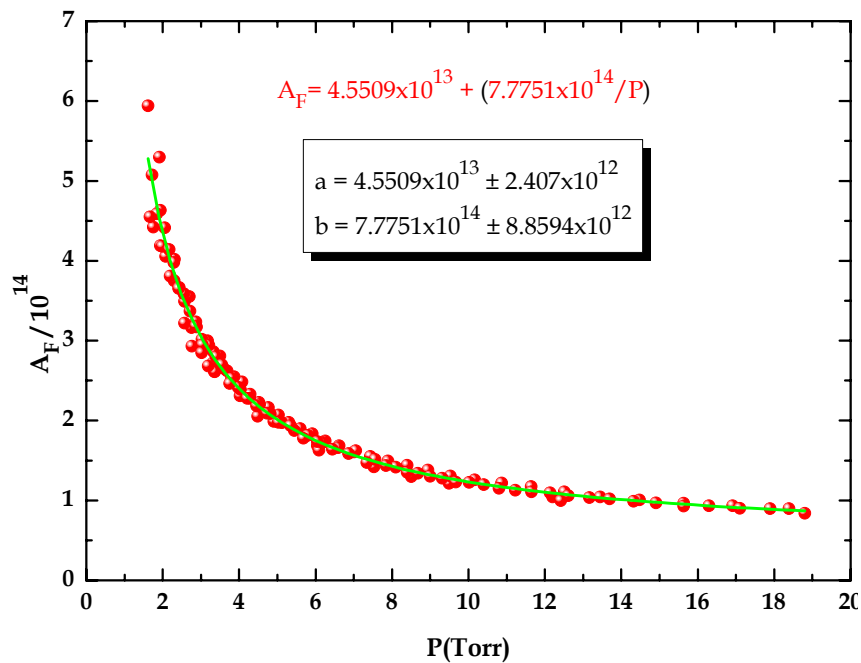
Σύμφωνα με την εξίσωση E.7.15, κατασκευάζοντας ένα διάγραμμα των ανάστροφων πιέσεων συναρτήσει του χρόνου (σχήμα7.3), προκύπτει μια ευθεία η κλίση της οποίας δίνει την αριθμητική τιμή του παράγοντα q_F και κατ' επέκταση τον συντελεστή ροής A_F .



Σχήμα 7.3: Διάγραμμα της αντίστροφης πίεσης συναρτήσει του χρόνου για τον προσδιορισμό του q_F , για HCl.

Ωστόσο, παρατηρείται μια συστηματική απόκλιση του q_F από την ευθεία (σχήμα 7.3), 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 7.4) και τελικά προσαρμόζονται τα σημεία του με τη βέλτιστη συνάρτηση:

$$A_F = A + \frac{B}{P} \quad (\text{E.7.16})$$



Σχήμα 7.4: Διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή ροής A_F , της CF_3CH_2OH από την πίεση

7.2.2 ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Ο αντιδραστήρας στην V.L.P.R διάταξη αποτελεί το βασικότερο τμήμα της τεχνικής αφού στο εσωτερικό του συντελείται η υπό μελέτη αντίδραση. Η σχεδίαση και κατασκευή ενός αντιδραστήρα Knudsen απαιτεί ιδιαίτερη μελέτη καθώς οι γεωμετρικοί παράμετροι του, διατομή, όγκος, καθορίζουν το χρόνο παραμονής των μορίων στο εσωτερικό του. Στο εργαστήριο φωτοχημείας και χημικής κινητικής έχουν χρησιμοποιηθεί κυλινδρικοί αντιδραστήρες ποικίλων διαστάσεων για τη

μελέτη αντιδράσεων αέριας φάσης. Στην παρούσα διατριβή κατασκευάστηκαν ειδικά τροποποιημένοι αντιδραστήρες για τη μελέτη ετερογενών διεργασιών.

Δομικά αποτελούνται από τέσσερα μέρη. Στο ανώτερο τμήμα τους, το οποίο είναι κατασκευασμένο από πυρίμαχο γυαλί, βρίσκονται οι εισοδοί παροχής των αερίων μορίων, οι οποίες ενώνονται με τα τριχοειδή μέσω ελαστικών ανοξειδωτών μεταλλικών σωλήνων. Για την αποφυγή ανεπιθύμητων αντιδράσεων στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, δευτερογενείς ετερογενείς αντιδράσεις, γίνεται επικάλυψη των τοιχωμάτων του, κατόπιν ειδικής προεργασίας, με ένα εξαιρετικά λεπτό, ομογενές στρώμα πολύ-φθοριωμένου πολυμερούς (type 121A 55% Teflon, Dupont)¹². Το ενδιάμεσο τμήμα είναι κατασκευασμένο εξολοκλήρου από Teflon συνδεδεμένο με το ανώτερο μέσο δυο ειδικά προσαρτημένων ελαστομερών δακτυλίων (4.1 mm πάχος και 63 mm διάμετρο). Για τη στεγανοποίηση των δυο τμημάτων, αλλά και όλων των τμημάτων στα οποία παρεμβάλλονται ελαστικοί δακτύλιοι χρησιμοποιείται στυγνιοθλίπιτης, (Apiezon, Greasing). 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 σε έναν αντιδραστήρα Knudsen είναι κρίσιμη παράμετρος καθώς χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των κινητικών συντελεστών, επομένως πιθανή ανομοιογένεια επιφέρει σφάλμα στις μετρήσεις. Για το λόγο αυτό, το ανώτατο και το μεσαίο τμήμα του αντιδραστήρα θερμοστατούνται συνεχώς σε θερμοκρασία 30°C, μέσω ηλεκτρικά θερμαινόμενου συστήματος το οποίο πλαισιώνει τον αντιδραστήρα, με σκοπό τόσο τη διατήρηση της ομοιογένειας της θερμοκρασίας όσο και τη διασφάλιση της σταθερότητας της θερμοκρασίας ως προς τις εκάστοτε εργαστηριακές συνθήκες.

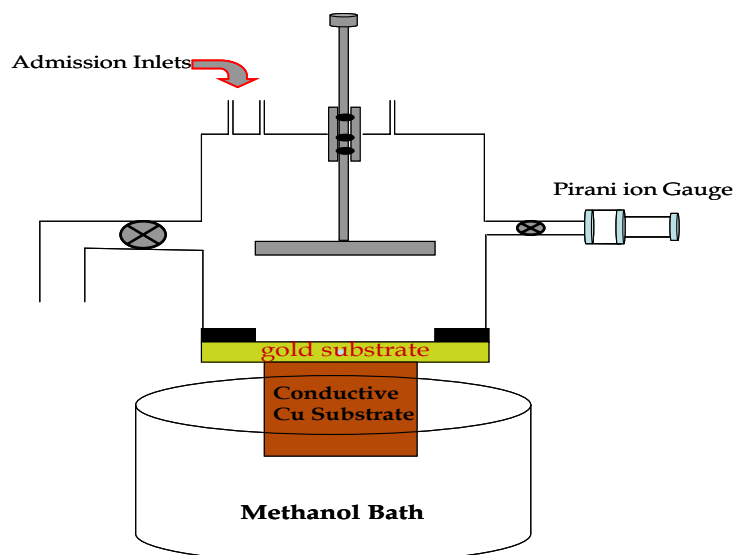
Το κατώτατο μέρος του αντιδραστήρα αποτελεί μια μεταλλική φλάντζα κατασκευασμένη από χαλκό, συνδεδεμένη με το ενδιάμεσο τμήμα μέσω ελαστικών δακτυλίων. Η επιλογή του μετάλλου κατασκευής της επιφάνειας είναι κρίσιμη παράμετρος, καθώς το υλικό θα πρέπει να είναι καλός αγωγός της θερμότητας για την ταχεία απορρόφηση της θερμοκρασίας και την άμεση μεταφορά της στο σύνολο

¹² World Wide Web, <http://www.teflon.com>

του μετάλλου. Για την αδρανοποίηση της επιφάνειας, αλλά και την αποφυγή οξειδωσης της από τα διάφορα διαβρωτικά αέρια που χρησιμοποιούνται, HCl, HNO₃, πραγματοποιείται επιχρύσωση του ανώτερου στρώματος της, του τμήματος που εκτίθεται στα διαβρωτικά αυτά αέρια (Σχήμα 7.5).

Στο σημείο αυτό αξίζει να τονιστεί ότι η στεγανοποίηση του συστήματος είναι δύσκολο εγχείρημα, καθώς η εφαρμογή τόσο χαμηλών θερμοκρασιών (~(-85°C) επάγει τη συστολή των ελαστομερών δακτυλίων και τελικά την εισροή αέρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (leak). Για την αποφυγή τέτοιου είδους φαινομένων, είτε χρησιμοποιούνται δακτύλιοι σιλικόνης που ενδείκνυται για τόσο χαμηλές θερμοκρασίες, είτε δακτύλιοι μεγαλύτερων διαστάσεων, πάχους κυρίως, η συστολή των οποίων δεν προκαλεί διαρροή στο σύστημα του αντιδραστήρα. Το τέταρτο και τελευταίο μέρος του αντιδραστήρα είναι ένα έμβολο απομόνωσης (isolating plunger), καθιστώντας δυνατή την έκθεση ή απομόνωση της επιφάνειας στο υπερκείμενο αέριο.

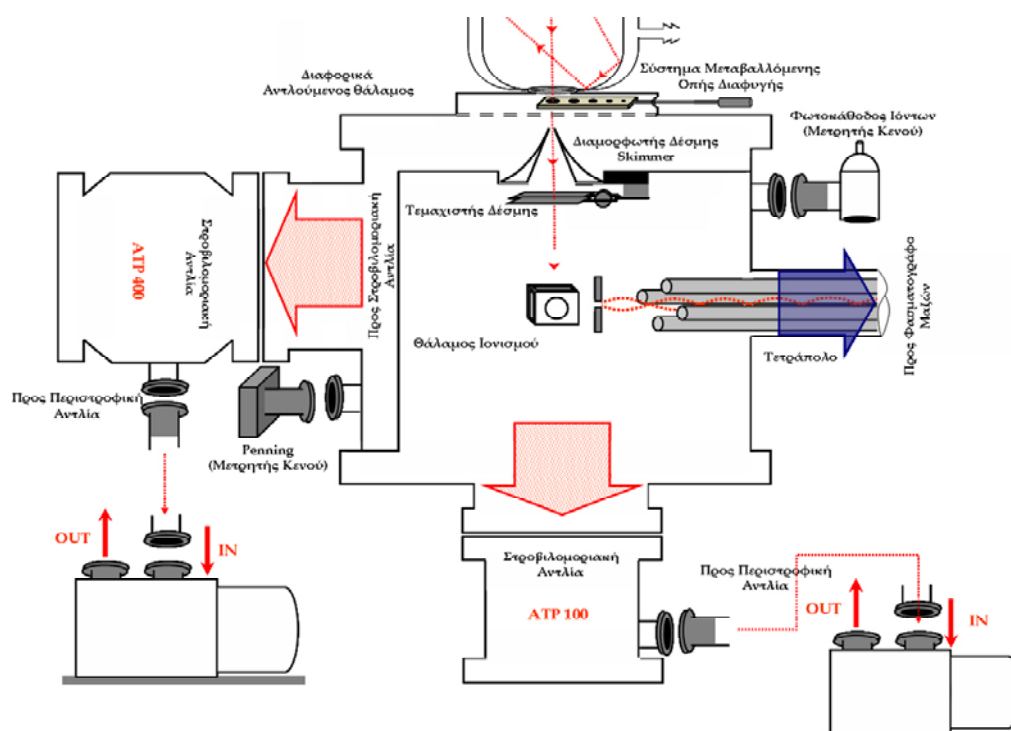
Για την ψύξη της επιφάνειας χρησιμοποιείται διπλότοιχο δοχείο 3lt γεμάτο με ψυκτικό υγρό (μεθανόλη 99.99%), μέσα στο οποίο βρίσκεται βυθισμένη η μεταλλική επιφάνεια του αντιδραστήρα. Μεταξύ των τοιχωμάτων του δοχείου εφαρμόζεται κενό της τάξης των 10⁻² Torr για τη δημιουργία όσο το δυνατόν αδιαβατικών συνθηκών με σκοπό την επίτευξη χαμηλότερης θερμοκρασίας. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας εξασφαλίζεται με ακρίβεια χρησιμοποιώντας σύστημα συνεχούς ψύξης και περιοδικής θέρμανσης. Για την ψύξη της μεθανόλης χρησιμοποιείται ειδική ψυκτική μονάδα δυο υποθαλάμων με βέλτιστη ικανότητα ψύξης τους -90°C (2-stage Haake EK 90 refrigerator), η οποία ψύχει συνεχώς το διάλυμα της μεθανόλης. Η σταθεροποίηση της θερμοκρασίας επιτυγχάνεται με τη χρήση ενός ρυθμιστή θερμοκρασίας (proportional-integral-derivative controller, PID SR91). Ουσιαστικά ο ρυθμιστής χρησιμοποιεί ένα θερμόμετρο υψηλής ακρίβειας ± 0.05°C (θερμόμετρο πλατίνας, Pt 100, αντίσταση 100 ohms στους 0 °C, 138.4 ohms στους 100 °C) για την ανάγνωση της θερμοκρασίας και μια ειδικά κατασκευασμένη αντίσταση για την περιοδική θέρμανση της μεθανόλης διατηρώντας τη θερμοκρασία στα επιθυμητά επίπεδα με σφάλμα ±0.15°C. η ομοιογένεια της θερμοκρασίας στο διάλυμα της μεθανόλης εξασφαλίζεται με τη χρήση δυο ηλεκτρικών αναδευτήρων.



Σχήμα 7.5: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα Knudsen όπως χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των ετερογενών αντιδράσεων.

7.2.3 ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ

Το σύστημα εκκένωσης στην V.L.P.R διάταξη χωρίζεται σε δυο υποθάλαμους, τον πλευρικό και τον οριζόντιο υποθάλαμο. Η πλειονότητα των μορίων (99.9%)⁹ 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), συγκρίνονται και τελικά επιλέγεται και ενισχύεται μόνο το ηλεκτρονικό σήμα του φασματογράφου που αντιστοιχεί στη συχνότητα των 200Hz. 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.

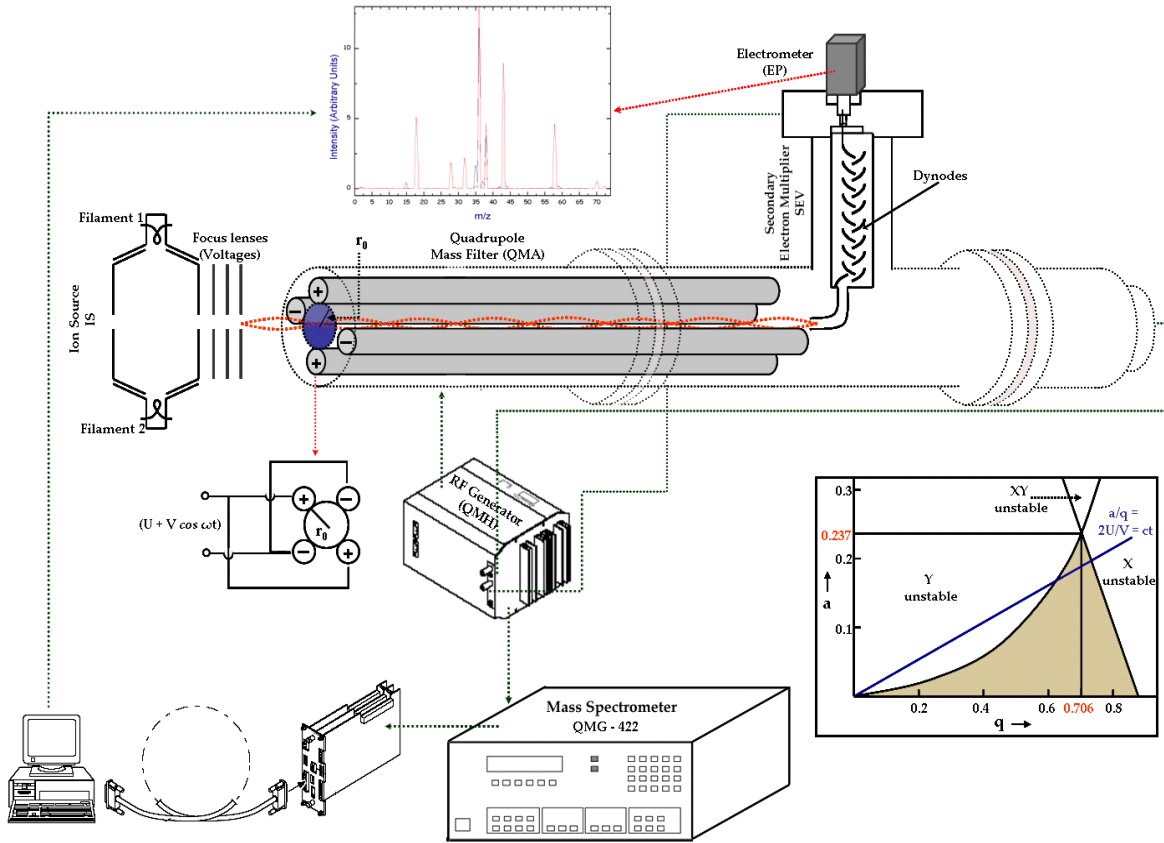


Σχήμα 7.6: Περιγραμιατική απεικόνιση του συστήματος εκκένωσης της διάταξης.

7.2.4 ΣΥΣΤΗΜΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ

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)¹³, παρέχοντας τη δυνατότητα ανίχνευσης αντιδρώντων και προϊόντων μορίων αλλά και τη διερεύνηση του μηχανισμού μιας αντίδρασης.

¹³ World Wide Web, <http://www.pfeiffer-vacuum.de>, Brochure Mass spectrometry



Σχήμα 7.7: 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

7.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΔΙΑΦΥΓΗΣ

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:

$$-\frac{dM}{dt} = k_{esc}^M [M] \quad (E.7.16)$$

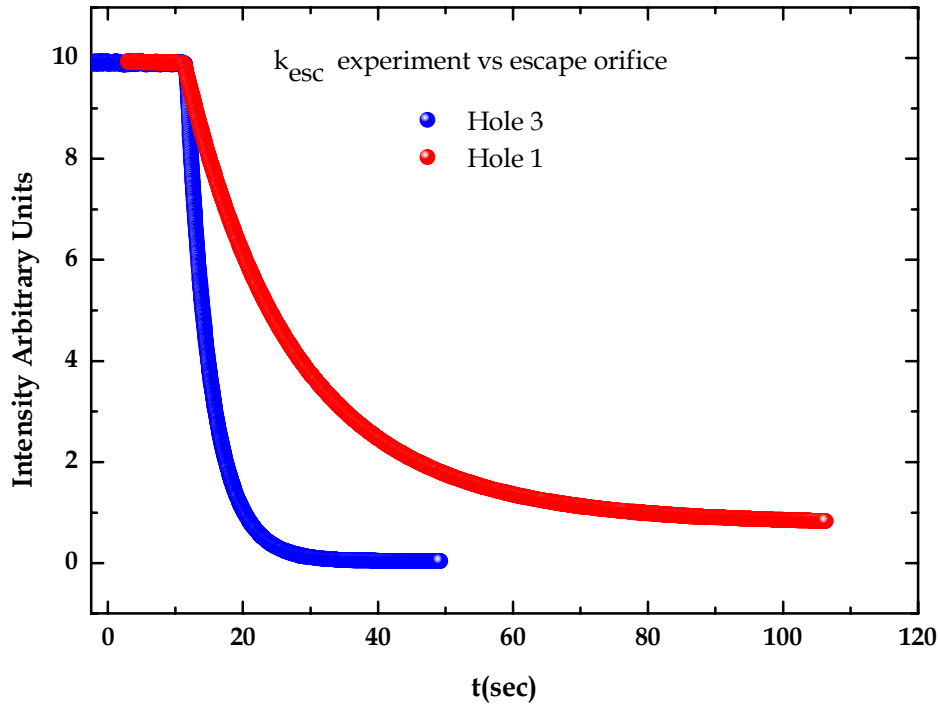
Για αντιδραστήρα κυλινδρικού σχήματος ο συντελεστής διαφυγής περιγράφεται από τη σχέση 7.17

$$k_{esc} = A_{esc} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (E.7.17)$$

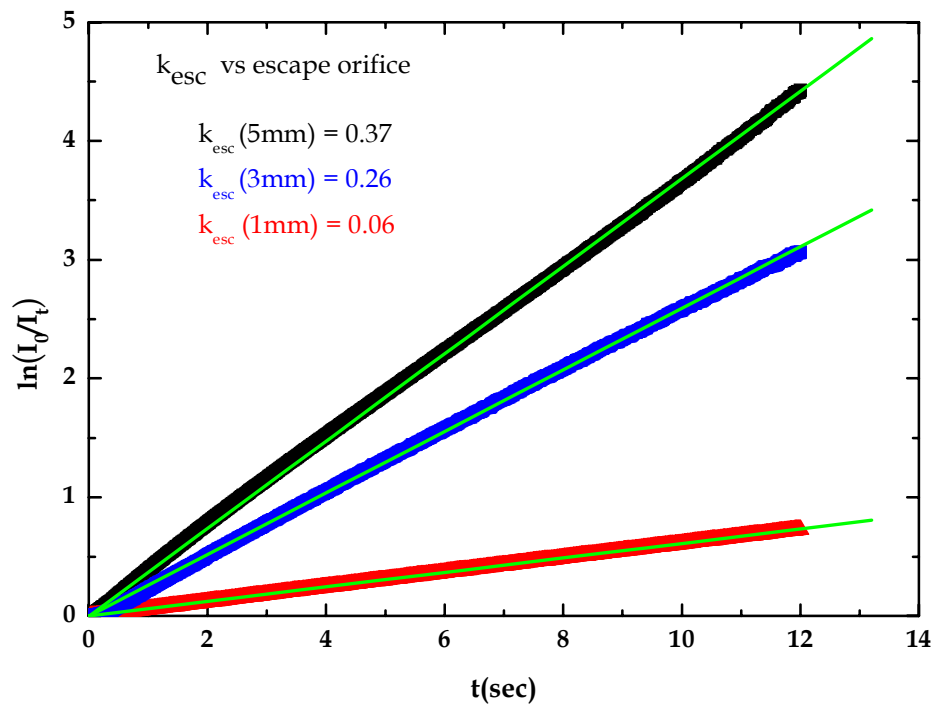
Συνεπώς προσδιορίζοντας το A_{esc} , για κάθε συνδυασμό του χρησιμοποιούμενου αντιδραστήρα με την εκάστοτε οπή εξόδου, είναι δυνατόν να μετρηθεί ο συντελεστής διαφυγής k_{esc}^M , για οποιοδήποτε μόριο μάζας M , σε οποιαδήποτε θερμοκρασία. Για την πειραματική μέτρηση του k_{esc}^M , επιλέγεται μεγάλος 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), διακόπεται απότομα η ροή του αεριού, 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

$$I_t = I_0 \exp(-k_{esc}^M t) \Rightarrow \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = k_{esc}^M t \quad (\text{E.7.18})$$

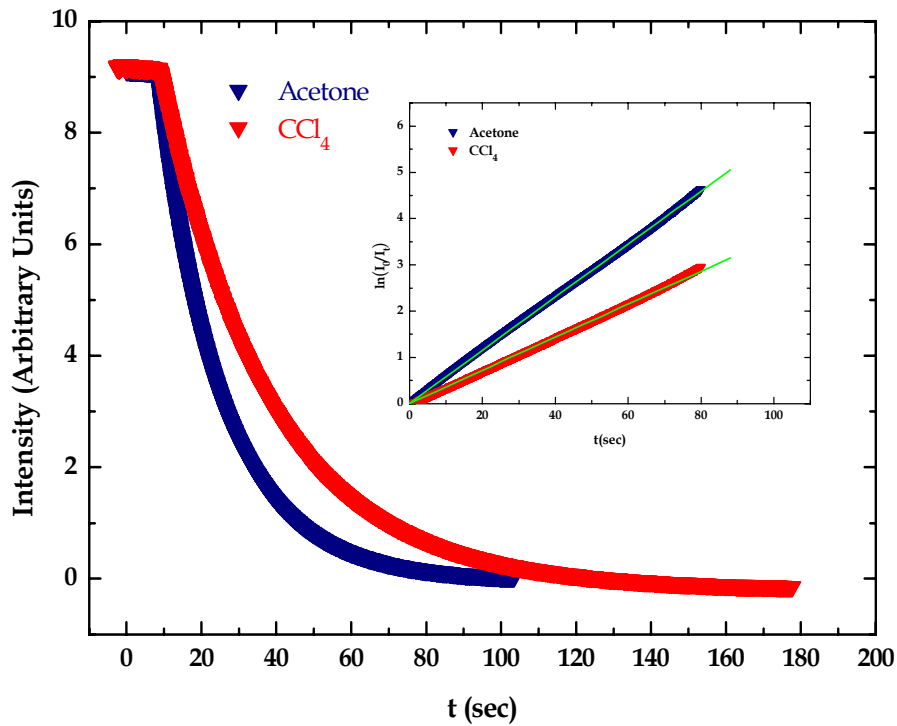
Η σχέση αυτή προκύπτει επειδή στη διάταξη του VLPR η αναλογία των εντάσεων του φασματογράφου είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων των μορίων μέσα στον αντιδραστήρα. Έπειτα, εφόσον προσδιοριστεί το k_{esc}^M , για σειρά μορίων, κατασκευάζεται διάγραμμα του k_{esc}^M συναρτήσει του $\sqrt{\frac{T}{M}}$. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων (Σχήμα 7.11) 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.



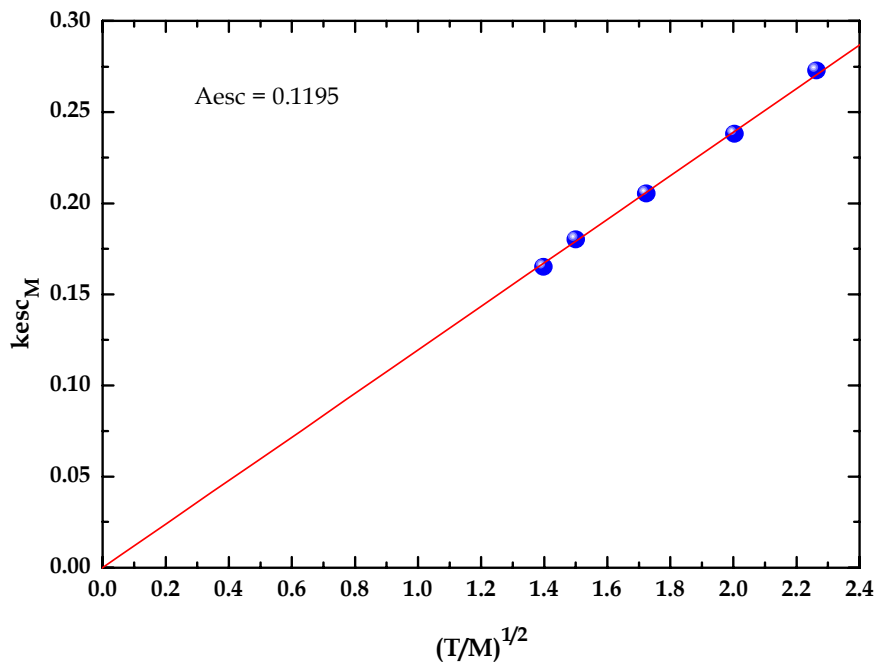
Σχήμα 7.8: Αναπαράσταση της εξάρτησης της ταχύτητας διαφυγής από την οπή διαφυγής.



Σχήμα 7.9: Διάγραμμα γραμμικής προσαρμογής του φυσικού λογάριθμου της έντασης συναρτήσει του χρόνου για διάφορες οπές διαφυγής



Σχήμα 7.10: Αναπαράσταση της εξάρτησης της ταχύτητας διαφυγής από τη μάζα των μορίων.



Σχήμα 7.11: Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς διαφυγής A_{esc} χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα, όγκου 770 cm³, οπή διαφυγής διαμέτρου 3 mm.

7.3.1 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΤΑΣΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ

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.

$$\frac{F_M}{V_R} = k_{esc}^M [M]_{ss} \quad (E.7.19)$$

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

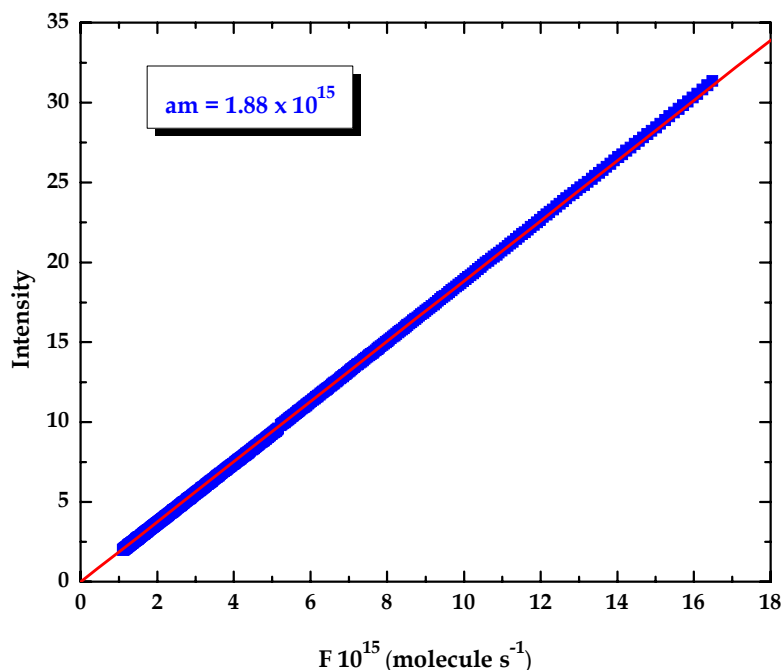
Όπως προαναφέρθηκε, η διασφάλιση της στάσιμης κατάστασης των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα είναι απόρροια, τόσο της σταθερής παροχής τους σε αυτόν, όσο και της σταθερής διαφυγής τους, από αυτόν. Διατηρώντας, λοιπόν, σταθερή την πίεση του αερίου στο χώρο τροφοδοσίας επιτυγχάνεται σταθερή ροή αντιδρώντων 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:

$$I_M = a_M F_M \quad (E.7.20)$$

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:

$$[M]_{ss} = \frac{I_M}{a_M V_R k_{esc}^M} \quad (E.7.21)$$

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 7.12: Γραφική παράσταση πειράματος βαθμονόμησης έντασης - ροής στο οποίο η συλλογή και η επεξεργασία των δεδομένων έχει γίνει ψηφιακά

7.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

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 (distilled και degassed), το οποίο φυλασσόταν σε φιαλίδιο αποθήκευσης. Το αέριο μίγμα HCl που χρησιμοποιήθηκε ήταν περιεκτικότητας 4.11% HCl/He . Για την παρασκευή του, αρχικά τοποθετήθηκαν 12.22 Torr HCl από φιάλη υπερπίεσης σε ένα σταθερό όγκο (6350cm^3) στο σύστημα τροφοδοσίας. Έπειτα, χρησιμοποιήθηκε παγίδα υγρού αζώτου ($\sim 77\text{K}$), με σκοπό την ψύξη και την «παγίδευση» του αερίου HCl , καθώς σε τόσο χαμηλή θερμοκρασία η τάση ατμών του είναι αμελητέα. Ακολούθως, εκκενώνεται η γραμμή τροφοδοσίας και τελικά εισάγεται συγκεκριμένη ποσότητα ευγενούς αερίου. Η πλήρης ανάμιξη των συστατικών του μίγματος πραγματοποιείται σε χρονικό διάστημα μεγαλύτερο των 6 ωρών. Πριν την έναρξη της αντίδρασης προσδιορίζονται οι συντελεστές ροής A_F , q_F και πραγματοποιούνται πειράματα βαθμονόμησης έντασης-συγκέντρωσης για τα αντιδρώντα μόρια.

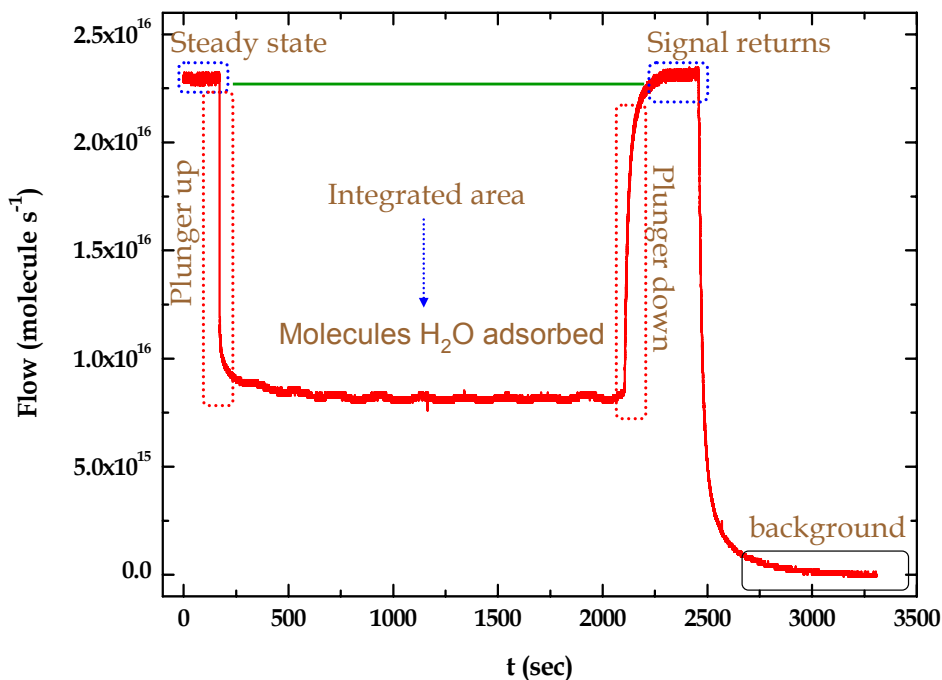
Στη συνέχεια, ψύχεται η μεταλλική επιφάνεια του αντιδραστήρα, η οποία βρίσκεται εμβαπτισμένη σε διάλυμα μεθανόλης, σε θερμοκρασία -67°C (206K). Η συγκεκριμένη θερμοκρασία εφαρμόστηκε για 3 λόγους:

- Την εξασφάλιση της εξαγωνικής δομής του πάγου (I_h), καθότι όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα (5.2.2), μελέτες έχουν αποδείξει ότι σε θερμοκρασίες υψηλότερες των -80°C , τα μόρια του νερού καταλαμβάνουν την εξαγωνική διευθέτηση.

- Στις θερμοκρασιακές αυτές συνθήκες, παρατηρείται ικανοποιητική προσρόφηση των μορίων H_2O στην επιφάνεια του χρυσού, όσο αφορά τη χρονική διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος

- Όταν η εναπόθεση πραγματοποιείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σχηματίζονται τραχιές και πορώδεις επιφάνειες, δημιουργώντας «νησίδες» πάγου, με αποτέλεσμα τη μερική γεωμετρική επικάλυψη της μεταλλικής φλάντζας.

Έπειτα, αφού έχει επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία των 206K , κατέρχεται το έμβολο απομόνωσης, 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 H_2O στο φασματογράφο μαζών (I^{18}). Κατόπιν, ανυψώνοντας το έμβολο απομόνωσης, εκτίθεται η κρύα επιφάνεια και τα μόρια του νερού εναποτίθενται, με αποτέλεσμα την πτώση της έντασης της κορυφής του νερού I^{18} (Σχήμα 7.13). 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 7.13: Χαρακτηριστικό γράφημα ροής μορίων νερού και εναπόθεσης τους στη μεταλλική επιφάνεια.

Για τη λείανση του υποστρώματος (annealing) ανυψώνεται η θερμοκρασία της μεταλλικής φλάντζας στους -47°C (226K) και στη συνέχεια, οριοθετείται στην επιθυμητή τιμή διεξαγωγής των πειραμάτων, -73 , -83°C . Η χρονική διάρκεια της διαδικασίας αυτής κυμαίνεται στα 30 με 60 λεπτά ανάλογα με την θερμοκρασία διεξαγωγής του πειράματος. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειώσουμε ότι η ασφαλής απομόνωση της επιφάνειας του πάγου είναι κρίσιμη διαδικασία καθώς πιθανή διαρροή έχει ως αποτέλεσμα τη διαφυγή των μορίων του νερού και τελικά τη σταδιακή μείωση του πάχους του υποστρώματος. Για το λόγο αυτό, σε όλη τη διάρκεια του annealing καταγράφεται το σήμα της κορυφή I^{18} και συγκρίνεται με την ένταση του σήματος υποβάθρου.

Η εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων απαιτεί τη διατήρηση της επιφάνειας του πάγου σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Συνεπώς, κατά τη μελέτη της αντίδρασης του HCl , εισάγεται μέσα στον αντιδραστήρια συγκεκριμένη πίεση H_2O , 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:

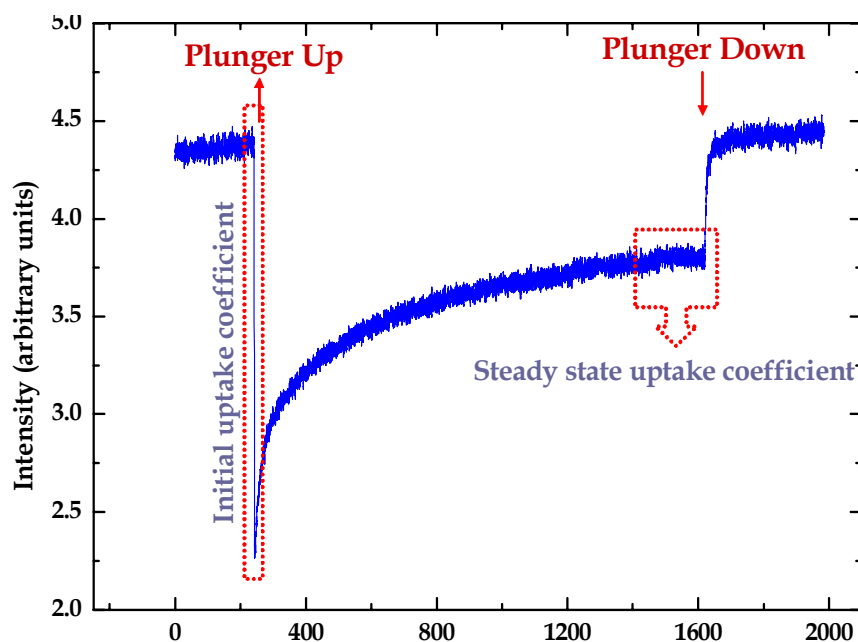
- ✓ Εφόσον έχει επιτευχθεί η απαιτούμενη θερμοκρασία, εισάγεται στον αντιδραστήρα συγκεκριμένη πίεση νερού από τη γραμμή τροφοδοσίας και

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 H_2O 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.

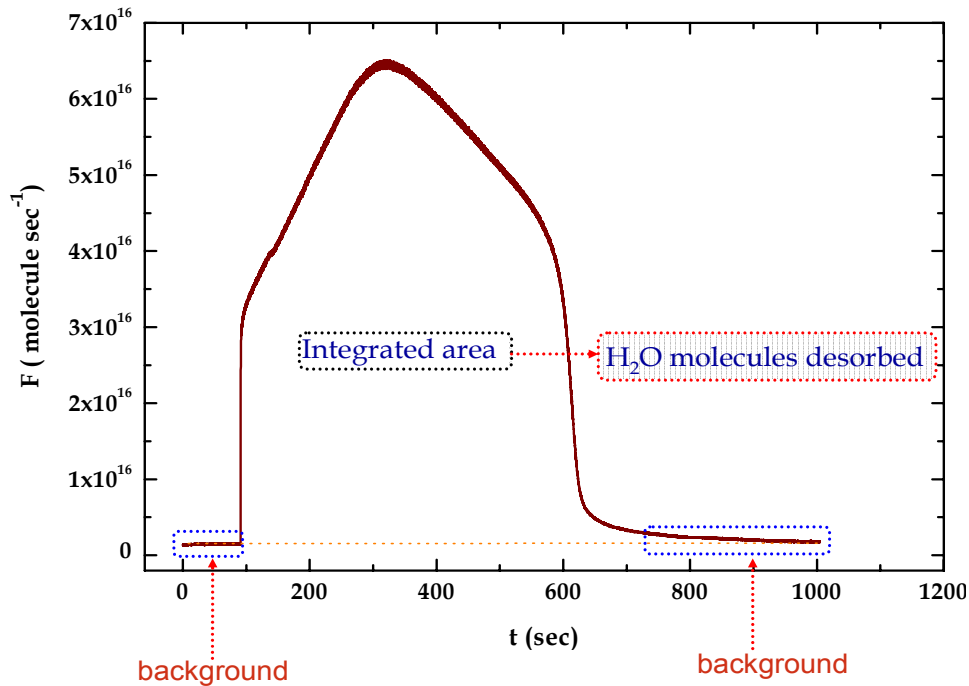
Προσδιορίζοντας την τάση ατμών του πάγου και εφαρμόζοντας τη σχέση (E.5.1) είναι εφικτή η μέτρηση της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Επιβεβαιώθηκε λοιπόν, ότι η θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων προσρόφησης του HCl είναι ταυτόσημη με την ένδειξη του συστήματος ελέγχου της θερμοκρασίας του υποστρώματος.

Ακολούθως, καθώς η επιφάνεια του πάγου είναι απομονωμένη, ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται σταθερά και συνεχώς με την επιθυμητή ποσότητα HCl . Ανυψώνοντας το έμβολο, τα μόρια του HCl 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 7.14 είναι ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα που προκύπτει από την καταγραφή της έντασης του HCl στο φασματογράφο μαζών ως συνάρτηση του χρόνου.



Σχήμα 7.14: Χαρακτηριστικό γράφημα καταγραφής της έντασης του φασματογράφου μαζών ως συνάρτηση του χρόνου σε πείραμα προσρόφησης HCl στην επιφάνεια του λάγου.

Αναφέρθηκε προηγουμένως ότι κατά τη διάρκεια του πειράματος ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται συνεχώς με σταθερή και συγκεκριμένη πίεση H_2O , αποσκοπώντας στη διατήρηση του αριθμού των μορίων από τα οποία αποτελείται η επιφάνεια σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Επιθυμώντας την επαλήθευση της διαδικασίας αυτής πραγματοποιείται ξεχωριστό πείραμα όπου έχει διακοπεί η τροφοδοσία όλων των ενώσεων προς τον αντιδραστήρα. Έπειτα, θερμαίνεται η μεταλλική επιφάνεια, ανυψώνεται το έμβολο, και καταγράφεται η ένταση του σήματος που αντιστοιχεί στον αριθμό των μορίων που αποτελούν το υπόστρωμα. Ο αριθμός των εκροφηθέντων μορίων είναι ταυτόσημος με αυτόν των προσροφημένων, συνεπώς σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων προσρόφησης του HCl ο αριθμός των μορίων που αποτελούν την επιφάνεια παραμένει σταθερός.



Σχήμα 7.15: Χαρακτηριστικό γράφημα καταγραφής της έντασης της κορυφής I_{18} στο φασματογράφο μαζών κατά την εκρόφιση των μορίων νερού.

7.4.1 ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Η εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων, initial και steady state uptake coefficients, απαιτεί τη συσχέτιση των εξισώσεων της VLPR τεχνικής όταν η επιφάνεια παραμένει εκτεθειμένη, πριν την αντίδραση, όπου συντελούνται μόνο οι δυο εκ των τριών διαδικασιών, η σταθερή παροχή F_{in}^{HCl} και η σταθερή διαφυγή των μορίων και κατά την έκθεση της επιφάνειας, δηλαδή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Πριν την αντίδραση:

$$\frac{F_{in}^{HCl}}{V_R} = \frac{F_{out}^{HCl}}{V_R} = k_{esc}^{HCl} I_0 \quad (E.7.22)$$

Όπου V_R είναι ο όγκος του αντιδραστήρα σε cm^3 , k_{esc}^{HCl} η σταθερά διαφυγής των μορίων και I_0 η συγκέντρωση του HCl απουσία αντίδρασης.

Κατά την αντίδραση:

$$\frac{F_{in}^{HCl}}{V_R} = \frac{F_{out}^{HCl}}{V_R} = k_{esc}^{HCl} I_r + K_{upt}^{HCl} I_r \quad (E.7.23)$$

Όπου K_{upt}^{HCl} είναι η μια σταθερά που δηλώνει την προσρόφηση των μορίων στην επιφάνεια και I_r η ένταση του HCl κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στην περίπτωση της αρχικής προσρόφησης (initial uptake) η σταθερά θα ονομάζεται K_{i-upt}^{HCl} , ενώ όταν έχει επέλθει ισορροπία στο σύστημα (steady state uptake) θα χρησιμοποιείται η σταθερά K_{ss-upt}^{HCl} .

Εξισώνοντας τις δυο αυτές σχέσεις:

$$k_{esc}^{HCl} I_0 = k_{esc}^{HCl} I_r + K_{upt}^{HCl} I_r \quad (E.7.24)$$

και εντέλει καταλήγουμε:

$$K_{upt}^{HCl} = k_{esc}^{HCl} \frac{(I_0 - I_r)}{I_r} \quad (E.7.25)$$

Ο συντελεστής K_{upt}^{HCl} είναι μια σταθερά πρώτης τάξεως (s^{-1}), εκφράζοντας το ρυθμό προσρόφησης των μορίων στην επιφάνεια του πάγου. Η συχνότητα των κρούσεων των μορίων με τα τοιχώματα, στη δεδομένη περίπτωση με την επιφάνεια του πάγου, σε ένα Knudsen αντιδραστήρα δίνεται από τη σχέση:

$$\omega = \frac{\bar{u} A_s}{4V_R} \quad (E.7.26)$$

Όπου \bar{u} η μέση ταχύτητα των μορίων, A_s το εμβαδόν της επιφάνειας του πάγου. Από το συνδυασμό των σχέσεων E.725 και E.727 εξάγεται ο συντελεστή προσρόφησης, γ :

$$\gamma^{HCl} = \frac{K_{upt}^{HCl}}{\omega^{HCl}} = \frac{4V_R k_{esc}^{HCl} (I_0 - I_r)}{u A_s I_r} \quad (E.7.27)$$

Για την μέτρηση των initial και steady state uptake coefficient, χρησιμοποιούνται οι αντίστοιχες εξισώσεις:

$$\gamma_i^{HCl} = \frac{K_{i-upt}^{HCl}}{\omega^{HCl}} \quad (E.7.28.a)$$

$$\gamma_{ss}^{HCl} = \frac{K_{ss-upt}^{HCl}}{\omega^{HCl}}. \quad (E.7.28.β)$$

Η διάφορα μεταξύ των initial uptake coefficients και των steady state coefficients έγκειται ως τι θεωρείται ένταση I_r . Για την εύρεση του initial uptake coefficient χρησιμοποιείται μέσος όρος της έντασης του σήματος στα πρώτα 6 δευτερόλεπτα από την έκθεση της επιφάνειας, ενώ για την μέτρηση του steady state uptake coefficient χρησιμοποιείται μέσος όρος της έντασης τουλάχιστον για 100 δευτερόλεπτα όταν το

σύστημα έχει επέλθει σε ισορροπία και το σήμα παραμένει αμετάβλητο με το χρόνο (Σχήμα 7.14).

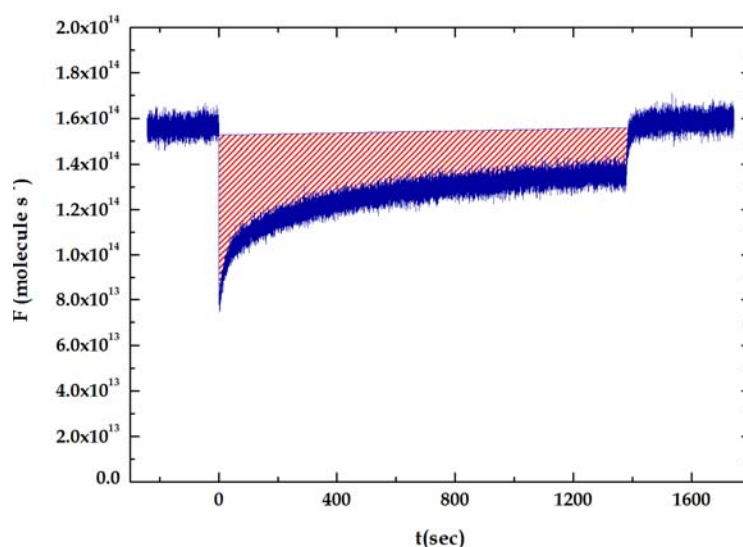
Για την μέτρηση των κινητικών συντελεστών η σχέση 7.27 μετασχηματίστηκε, ώστε να εκφράζει τις μερικές πιέσεις του HCl και όχι τις εντάσεις, για λόγους συγκρίσεις με βιβλιογραφικές μελέτες.

$$\gamma^{HCl} = \frac{K_{upl}^{HCl}}{\omega^{HCl}} = \frac{4V_R k_{esc}^{HCl} (P_0 - P_r)}{uA_s P_r} \quad (E.7.29)$$

Για το λόγο αυτό, αρχικά πραγματοποιείται πείραμα βαθμονόμησης-έντασης συγκέντρωσης για την εύρεση του συντελεστή α_M και εν τέλει της συγκέντρωσης των μορίων μέσα στον αντιδραστήρα. Έπειτα, χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των αερίων επιτυγχάνεται η μετατροπή της συγκέντρωσης σε μερική πίεση HCl.

7.4.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΡΙΘΜΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ

Ο αριθμός των μορίων που προσροφώνται στην επιφάνεια μετράται ολοκληρώνοντας την περιοχή σε ένα τυπικό διάγραμμα ροής μορίων HCl ως προς το χρόνο (Flow vs time), όπως το σχήμα 7.16. Εφόσον η προσρόφηση του HCl είναι μια χρονοεξαρτημένη διαδικασία, ο αριθμός των μορίων HCl που δεσμεύονται στην επιφάνεια εξαρτάται από τον εκάστοτε χρόνο ολοκλήρωσης. Για λόγους σύγκρισης με βιβλιογραφικές μελέτες, χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικοί χρόνοι ολοκλήρωσης 300s και 1200s.



Σχήμα 7.16: Ενδεικτικό γράφημα προσδιορισμού του αριθμού των μορίων HCl στην επιφάνεια του πάγου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

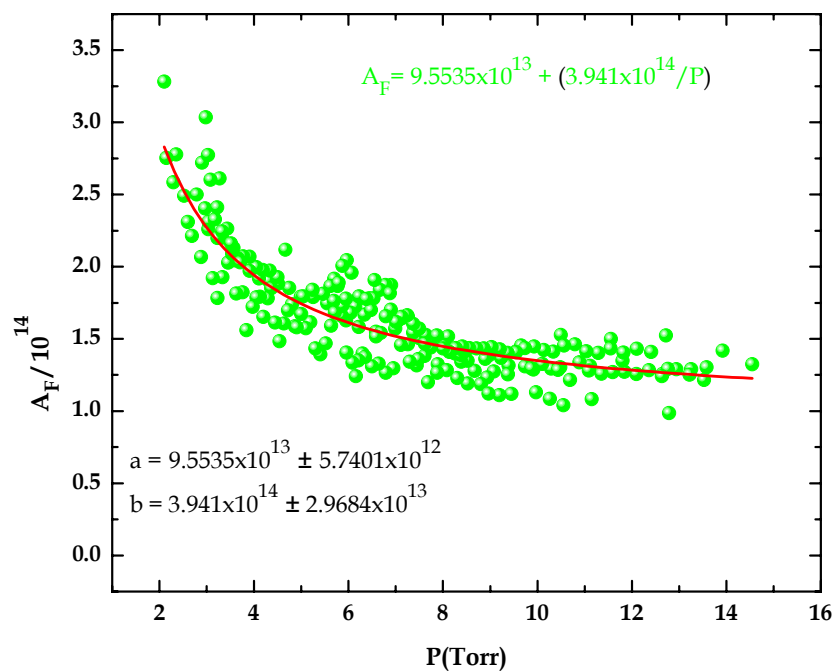
Η ετερογενής αλληλεπίδραση του αερίου HCl με τις επιφάνειες του πάγου πραγματοποιήθηκε στο εσωτερικό ενός ειδικά τροποποιημένου Knudsen αντιδραστήρα όγκου 770 cm³. Η διάμετρος της οπή διαφυγής που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα εναπόθεσης των ατμών του νερού στη μεταλλική επιφάνεια ήταν 1mm. Τα πειράματα προσρόφησης του HCl πραγματοποιήθηκαν υπό πραγματικές στρατοσφαιρικές θερμοκρασιακές συνθήκες σχηματισμού των PSCs στην Ανταρκτική, 203K και 193K, χρησιμοποιώντας οπή διαφυγής 3mm. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα κυριότερα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα αλλά και οι βασικές κινητικοί παράμετροι που υπολογίζονται μέσω της κινητικής θεωρίας των αερίων για τα μόρια του H₂O και του HCl.

Παράμετροι συστήματος	Τιμές
Όγκος αντιδραστήρα V_R	770 cm ³
Εσωτερικό εμβαδόν τοιχωμάτων αντιδραστήρα	410 cm ²
Εμβαδόν μεταλλικής επιφάνειας A_s	10.2 cm ²
$k_{esc}^1 (H_2O)$	0.099 s ⁻¹
$k_{esc}^3 (HCl)$	0.3438 s ⁻¹
Μέση ταχύτητα u cm s ⁻¹	$1.46 \times 10^4 (T/M)^{1/2}$
Συχνότητα κρούσεων με την επιφάνεια	$\omega_{H_2O}=196$
$\omega = \frac{uA_s}{4V_R} s^{-1}$	$\omega_{HCl}=138$
Ανίχνευση μάζας H ₂ O	$m/e= 18^+$
Ανίχνευση μάζας HCl	$m/e= 36^+$
Δυναμικό ιονισμού	70eV
Θερμοκρασία δημιουργίας επιφάνειας	206K
Θερμοκρασία πραγματοποίησης πειραμάτων	203K, 193K

Πίνακας 8.1: Χαρακτηριστικοί παράμετροι του συστήματος

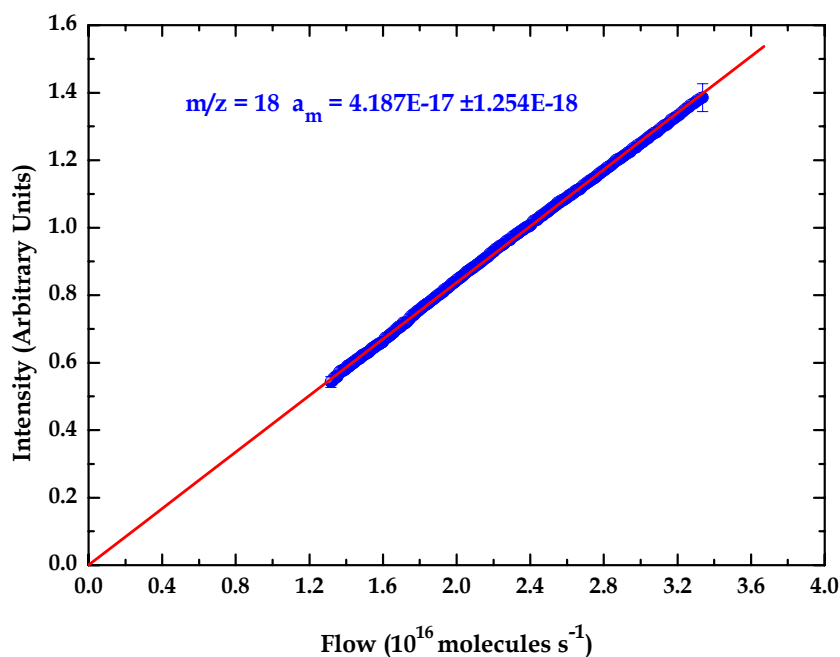
8.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΧΟΥΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΠΑΓΟΥ

Για το σχηματισμό των επιθυμητών υποστρωμάτων του πάγου εναποτίθενται ατμοί νερού στην κρυστατούμενη επιφάνεια. Αποσκοπώντας στην άμεση σύγκριση και συσχέτιση των κινητικών παραμέτρων, τα εκάστοτε υποστρώματα αποτελούνται από τον ίδιο αριθμό μορίων H₂O. 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 H₂O διαμέσου του τριχοειδούς σωλήνα (Σχήμα 8.1).



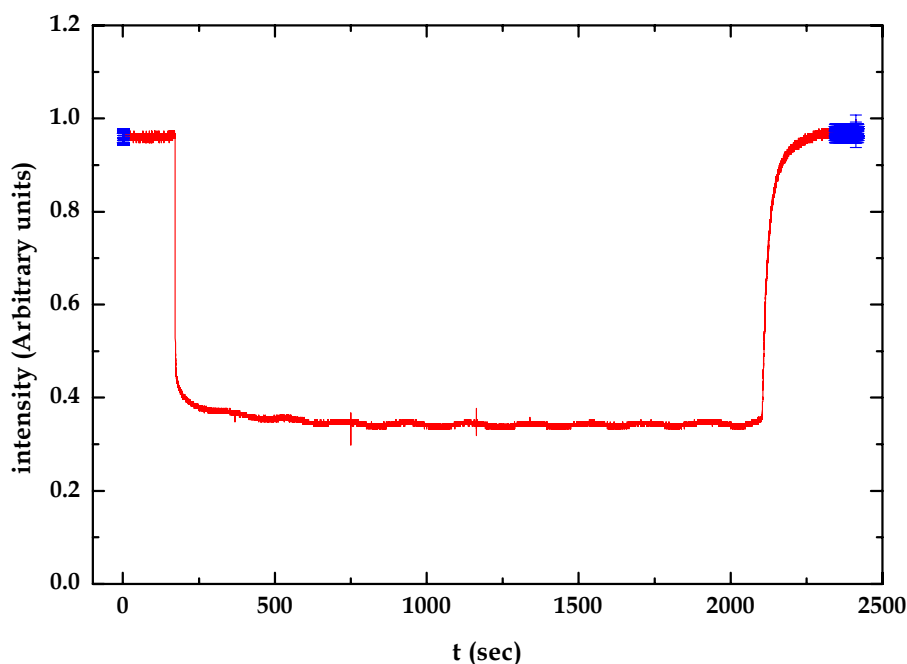
Σχήμα 8.1: Τοπικό διάγραμμα μέτρησης των παραμέτρων ροής του H_2O .

Επιπρόσθετα, για την άμεση μετατροπή της έντασης της χαρακτηριστικής κορυφής του νερού I_{18} σε ροή μορίων μέσα στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται ξεχωριστό πείραμα προσδιορισμού του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης-ροής, σύμφωνα με τη σχέση $I^{18} = a_M F$ (Σχήμα 8.2).



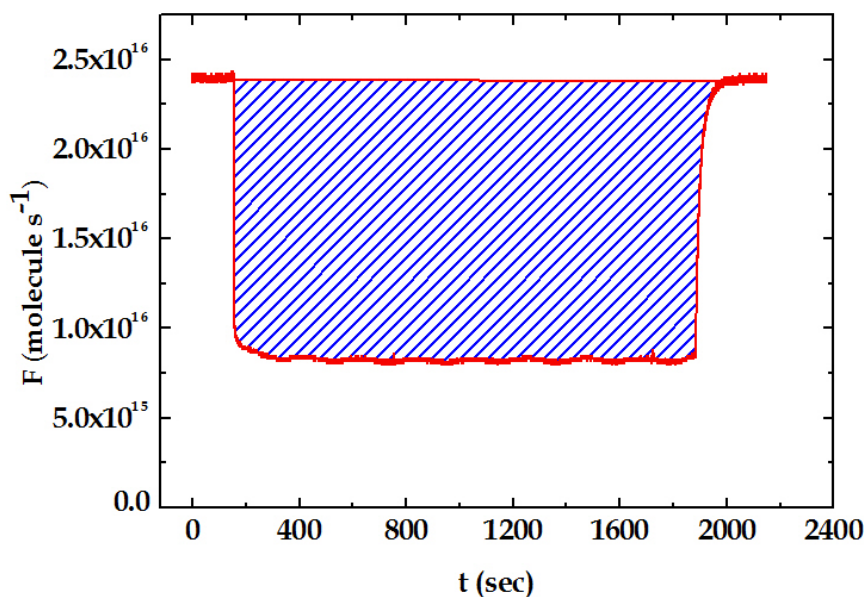
Σχήμα 8.2: Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του H_2O για την κορυφή I^{18} . Το σφάλμα στο συντελεστή βαθμονόμησης με όριο εμπιστοσύνης 95% είναι 6%.

Εν συνεχεία, για τη διεξαγωγή του πειράματος εναπόθεσης μορίων νερού στην ψυχωμένη επιφάνεια επιλέγεται η θερμοκρασία των 206K και καταγράφεται η ένταση της κορυφής I^{18} στο φασματογράφο μαζών ως συνάρτηση του χρόνου, πριν και κατά την έκθεση της επιφάνειας λαμβάνοντας τελικά το παρακάτω γράφημα (Σχήμα 8.3).



Σχήμα 8.3: Τυπικό διάγραμμα καταγραφής της έντασης του νερού στο φασματογράφο μαζών ως συνάρτηση του χρόνου. Το σφάλμα της έντασης με όριο εμπιστοσύνης 95% (2σ) δεν υπερβαίνει το 1%.

Μετατρέποντας τη μετρούμενη ένταση στο φασματογράφου σε ροή μορίων και ολοκληρώνοντας την περιοχή που περιέχεται σε ένα χαρακτηριστικό γράφημα ροής με το χρόνο, είναι δυνατή η μέτρηση των μορίων του νερού που αποτελούν την επιφάνεια του πάγου (Σχήμα 8.4). Ο αριθμός των μορίων που αποτελούν την επιφάνεια του πάγου σε κάθε πείραμα προσρόφησης είναι $(2.82 \pm 0.19) \times 10^{19}$.



Σχήμα 8.4: 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 $131(\text{\AA})^3$.

Το αρχικό στάδιο της διαδικασίας εκτίμησης του πάχους των δειγμάτων περιλαμβάνει την εύρεση του αριθμού των μοναδιαίων κυψελίδων που αποτελούν την επιφάνεια του πάγου, διαιρώντας τον αριθμό των εναποτιθέμενων μορίων νερού, με τον αριθμό των μορίων που σχηματίζουν μια μοναδιαία κυψελίδα:

$$\# \text{ of unit cells} = \frac{\# \text{ of deposited H}_2\text{O molecules}}{4} = \frac{(2.82 \pm 0.19) \times 10^{19}}{4} = (7.05 \pm 0.4) \times 10^{18}$$

Έπειτα, με κατάλληλους υπολογισμούς εκτιμάται ο όγκος της σχηματιζόμενης επιφάνειας, γνωρίζοντας ότι ο όγκος μιας μοναδιαίας κυψελίδας είναι $131(\text{\AA})^3$:

$$V_{\text{unit cell}} (\text{cm}^3) = \# \text{ of unit cells} \times (1.31 \times 10^{-22}) = [(7.05 \pm 0.4) \times 10^{18}] \times 1.31 \times 10^{-22} = (9.23 \pm 0.6) \times 10^{-4}$$

Διαιρώντας τον όγκο αυτό με το γεωμετρικό εμβαδόν της επιφάνειας εναπόθεσης, υπολογίζεται το πάχος του υποστρώματος:

$$\text{ice thickness (nm)} = \frac{\text{ice Volume (cm)}}{\text{ice Area (cm)}} = \frac{(9.23 \pm 0.6) \times 10^{-4}}{10.1736} = (9.08 \pm 0.6) \times 10^{-5} (\text{cm}) = (900 \pm 60)$$

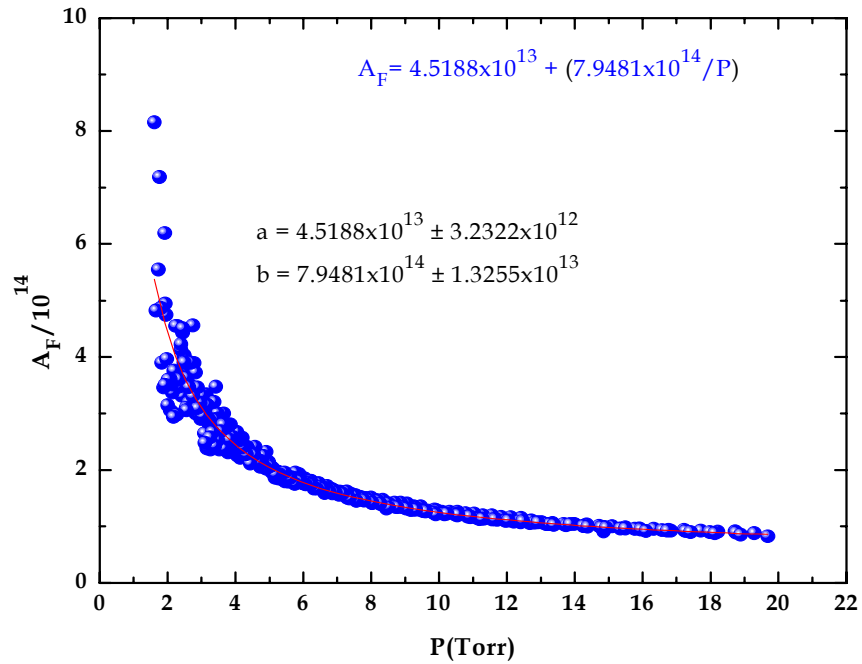
θεωρώντας την επιφάνεια του πάγου ως λεπτά στρώματα και ότι το κάθε στρώμα (monolayer), αποτελείται από $(1 \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-2})^1$ είναι εφικτός ο προσδιορισμός των monolayers που αποτελούν την επιφάνεια. Πραγματοποιώντας τους κατάλληλους υπολογισμούς συμπεραίνεται ότι η επιφάνεια του πάγου αποτελείται από 2800 monolayers. Υπό αυτές τις συνθήκες, σχηματίζονται εξαιρετικά λεπτά στρώματα πάγου (μικρότερα του 1μm), ενώ το σφάλμα της μέτρησης της συγκεκριμένης ποσότητας είναι 6.5 %. Συνεπώς, η διαδικασία αυτή κατασκευής της επιφάνειας του πάγου είναι αρκετά επιλεκτική και επαναλήψιμη.

8.2 ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΠΟΥ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΟΥ HCl

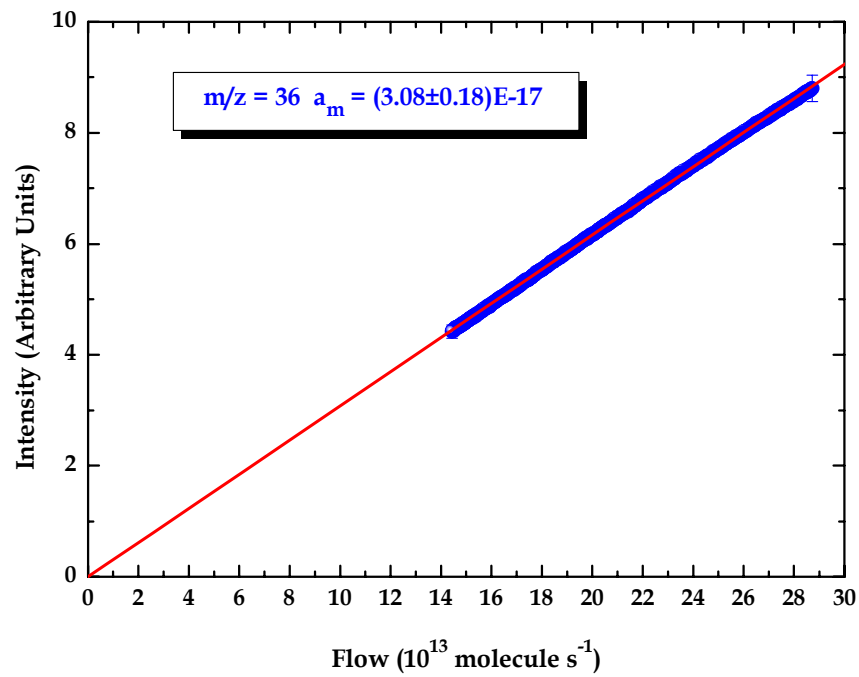
Η μελέτη της προσρόφησης των μορίων του HCl σε επιφάνειες πάγου είναι ένα πολυδιάστατο φαινόμενο στο οποίο λαμβάνουν χώρα τέσσερις κυρίως διαδικασίες: η προσρόφηση, η διάχυση-διάλυση, ο ιονισμός και η εκρόφιση του HCl. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ετερογενή αυτή αντίδραση είναι κυρίως η θερμοκρασία, η μερική πίεση του HCl και το πάχος της επιφάνειας του πάγου. Στόχος της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η διερεύνηση των παραμέτρων εξάρτησης της προσρόφησης, η μέτρηση των συντελεστών κατακράτησης, η μέτρηση του αριθμού των μορίων του HCl που προσδένονται με την επιφάνεια του πάγου και η διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης.

Το πρώτο στάδιο μελέτης μιας αντίδρασης στη VLPR διάταξη αποτελεί τον καθορισμό τόσο των παραμέτρων ροής q_F και A_F , όσο και του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης-ροής των αντιδρώντων ενώσεων, στη δεδομένη περίπτωση του HCl (Σχήματα 8.5 και 8.6), μετασχηματίζοντας την ένταση του φασματογράφου μαζών σε κρίσιμες κινητικές παραμέτρους. Για το λόγο αυτό, πραγματοποιήθηκαν ξεχωριστά πειράματα προσδιορισμού των προηγούμενων παραμέτρων σχεδόν καθημερινά για τον έλεγχο της επαναληψιμότητάς τους.

¹ Chem. Rev. 2006, 106, 1375-1444



Σχήμα 8.5: Τολικό διάγραμμα μέτρησης των παραμέτρων ροής του HCl.



Σχήμα 8.6: Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του HCl για την κορυφή I_{36} . Το σφάλμα στο συντελεστή βαθμονόμησης με όριο εμπιστοσύνης 95% είναι ~6%.

8.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΗΣ (initial και steady state uptake coefficients).

Ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων της ετερογενούς αντίδρασης με γενικό σχήμα



απαιτεί, αρχικά τη διεξαγωγή πειράματος προσρόφησης του HCl και ταυτόχρονης καταγραφής της χαρακτηριστικής του κορυφής I₃₆ στο φασματογράφο μαζών, σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, και εντέλει την επεξεργασία των συλεχθέντων δεδομένων.

Η έκφραση που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των κινητικών παραμέτρων είναι:

$$\gamma^{\text{HCl}} = \frac{K_{\text{upt}}^{\text{HCl}}}{\omega^{\text{HCl}}} = \frac{4V_R k_{\text{esc}}^{\text{HCl}} (I_0 - I_r)}{uA_s I_r} \quad (\text{E.7.27})$$

η οποία όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως μετασχηματίζεται στην τελική της μορφή:

$$\gamma^{\text{HCl}} = \frac{K_{\text{upt}}^{\text{HCl}}}{\omega^{\text{HCl}}} = \frac{4V_R k_{\text{esc}}^{\text{HCl}} (P_0 - P_r)}{uA_s P_r} \quad (\text{E.7.29})$$

Σύμφωνα με τη σχέση (E.7.27), η μέτρηση των συντελεστών κατακράτησης απαιτεί τον καθορισμό των μεγεθών α) $\frac{(I_0 - I_r)}{I_r}$ και τη μετατροπή του σε $\frac{(P_0 - P_r)}{P_r}$ β) της ταχύτητας διαφυγής k_{esc} . Τα υπόλοιπα φυσικά μεγέθη που χρησιμοποιούνται είτε είναι πάντα σταθερά, όπως ο όγκος του αντιδραστήρα V_R και το εμβαδόν της μεταλλικής επιφάνειας A_s , είτε παραμένουν σταθερά σε δεδομένες θερμοκρασιακές συνθήκες, όπως η μέση ταχύτητα. Ο συντελεστής διαφυγής k_{esc} των μορίων HCl μετράται μέσω της σχέσης:

$$k_{\text{esc}} = A_{\text{esc}} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{E.7.17})$$

Η σταθερά διαφυγής A_{esc} του αντιδραστήρα με όγκο 770 cm³ και οπή διαφυγής 3mm μετρήθηκε ίση με 0.1195 s⁻¹. Γνωρίζοντας το μοριακό βάρος του υδροχλωρίου 36amu και για θερμοκρασία τοιχωμάτων 300K ο συντελεστής διαφυγής του HCl είναι 0.3438 s⁻¹ και ο χρόνος παραμονής του HCl στον αντιδραστήρα είναι περίπου 3 sec. Ο μετασχηματισμός της σχέσης $\frac{(I_0 - I_r)}{I_r}$ στην $\frac{(P_0 - P_r)}{P_r}$ επιτυγχάνεται

μετατρέποντας τη μετρούμενη ένταση σε συγκέντρωση $[M]_{HCl} = \frac{I_{HCl}}{a_{HCl} V_R k_{esc}^{HCl}}$ και εντέλει σε μερική πίεση χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των αέριων.

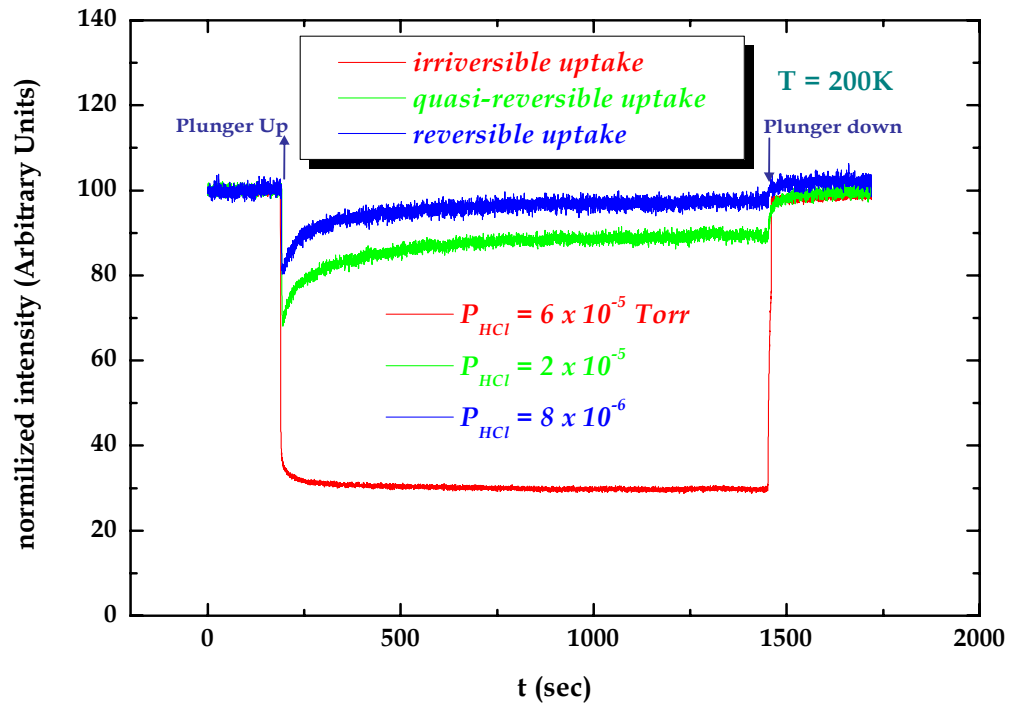
8.4 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΡΙΘΜΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΜΟΡΙΩΝ (N_{ss} , N_{sb})

Η μέτρηση του αριθμού των μορίων HCl που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου επιτυγχάνεται έπειτα από την ολοκλήρωση της περιοχής που περιέχεται σε ένα τυπικό γράφημα ροής HCl ως συνάρτηση του χρόνου. Η προσρόφηση του HCl είναι χρονοεξαρτημένη διαδικασία, η ένταση του σήματος στο φασματογράφο μαζών μεταβάλλεται με το χρόνο, επομένως ο αριθμός των μορίων που προσροφούνται εξαρτάται από το χρονικό παράθυρο της ολοκλήρωσης. Χάριν βιβλιογραφικών συγκρίσεων χρησιμοποιήθηκαν δυο χρόνοι ολοκλήρωσης 300s (N_{ss}) και 1200s (N_{sb}) αντίστοιχα.

8.5 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΡΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

Η μελέτη της εξάρτησης της προσρόφησης των μορίων του HCl σε υποστρώματα πάγου ως συνάρτηση της πίεσης πραγματοποιήθηκε σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος, στους 203 και 193K αντίστοιχως. Κοινό χαρακτηριστικό και στις δυο θερμοκρασίες αποτέλεσε η αυξημένη προσρόφηση των μορίων του HCl με την αύξηση της μερικής του πίεσης (Σχήμα 8.7).

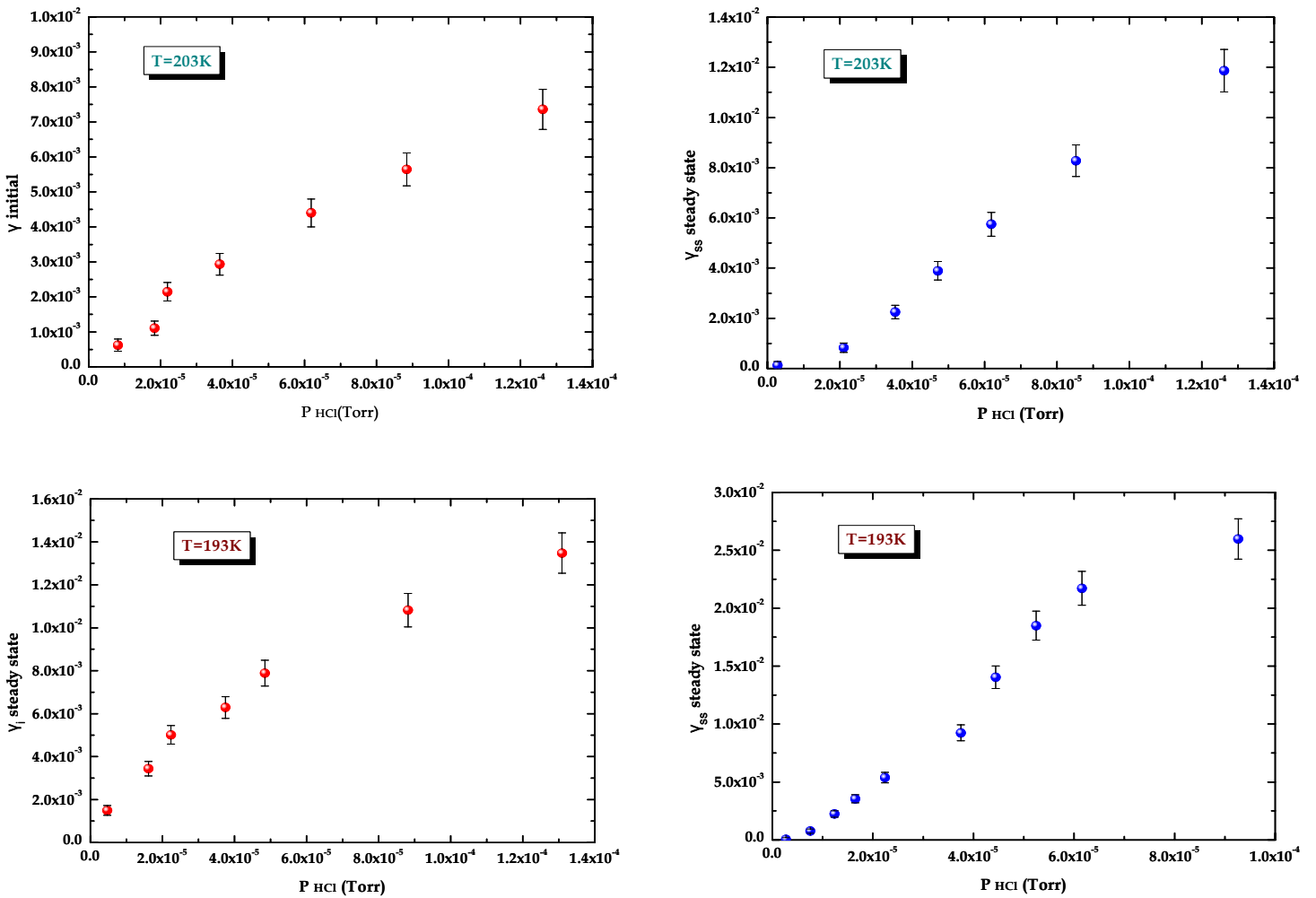
Ένα εξίσου σημαντικό στοιχείο που προκύπτει είναι η ικανότητα αναστρεψιμότητας της προσρόφησης. Συστηματικές μελέτες έδειξαν ότι αυξανόμενης της πίεσης το σύστημα δε φτάνει ποτέ σε ισορροπία, όσο αφορά το χρονικό παράθυρο διεξαγωγής των πειραμάτων. Συνεπώς παρατηρείται συνεχή προσρόφηση-διάχυση των μορίων του HCl στην επιφάνεια του πάγου με αποτέλεσμα η ένταση του σήματος στο φασματογράφο να μην επανέρχεται στην αρχική της τιμή ($I_0 > I_R$). Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι στην πλειοψηφία των πειραμάτων όπου η προσρόφησης του HCl είναι μη αναστρέψιμη, παρατηρείται «βύθισμα» του σήματος με το χρόνο.



Σχήμα 8.7: Ενδεικτικό γράφημα της εξάρτησης της προσρόφησης των μορίων HCl από τη μερική του πίεση στους 203K. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και στους 193K. Για λόγους σύγκρισης οι τιμές των εντάσεων παρατίθενται κανονικοποιημένες.

8.5.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΗΣ

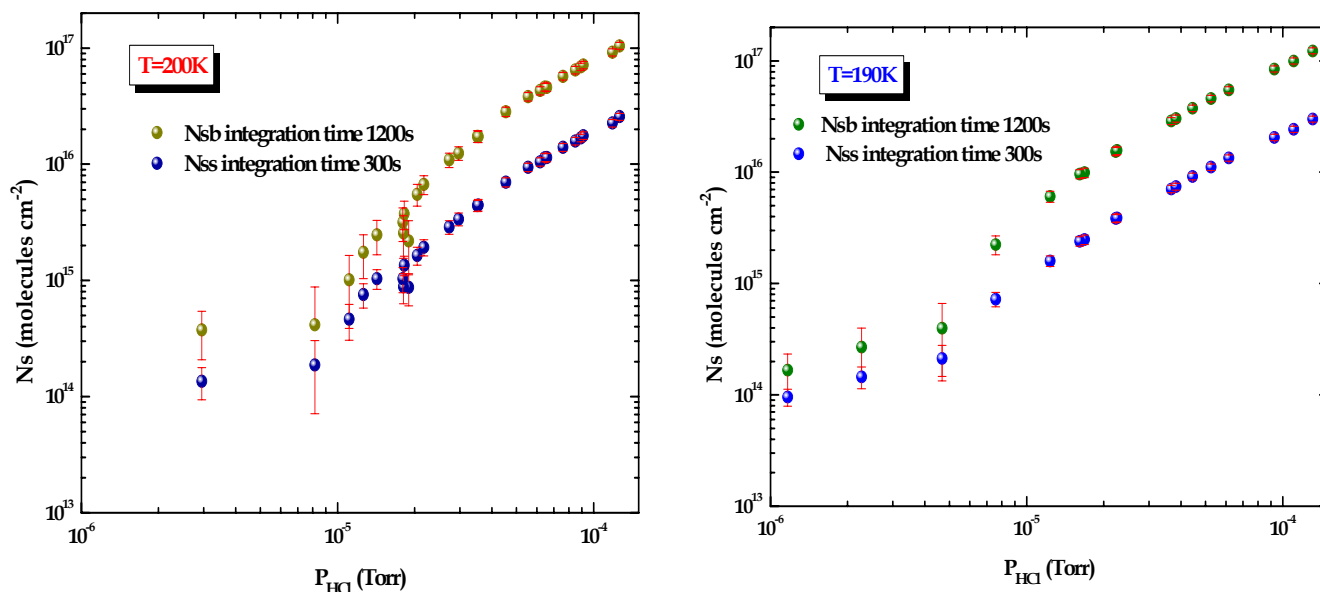
Η άμεση και ισχυρή εξάρτηση της προσρόφησης από την πίεση και στις δυο θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων επιβεβαιώνεται από τη μέτρηση των συντελεστών κατακράτησης, γ_{initial} , $\gamma_{\text{steady state}}$, όπως παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα:



Σχήμα 8.8: Συγκεντρωτικά διαγράμματα εξάρτησης των συντελεστών κατακράτησης από την πίεση σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες 203 και 193K. Το κάθε σημείο του διαγράμματος αντιπροσωπεύει 8 πειράματα. Το σφάλμα στην κάθε μέτρηση είναι ~ 10%.

8.5.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΡΙΘΜΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΜΟΡΙΩΝ (N_{ss} , N_{sb})

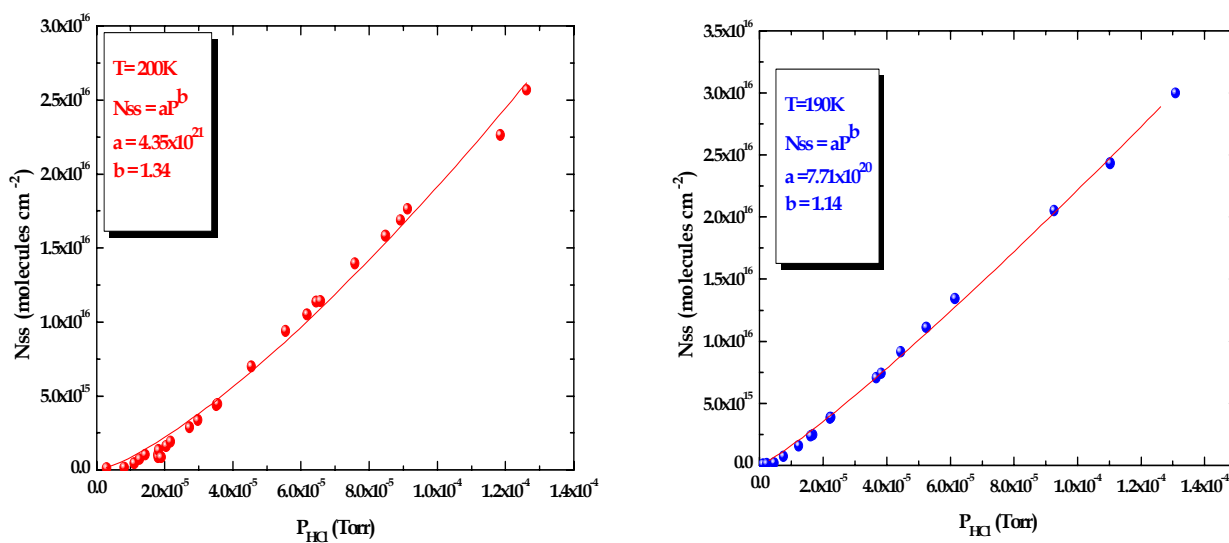
Αντίστοιχα αποτελέσματα προέκυψαν και από τη μέτρηση του αριθμού των μορίων που προσροφόνται στην επιφάνεια, ήτοι, αύξηση της προσρόφησης των μορίων αυξάνοντας τη μερική πίεση του HCl.



Σχήμα 8.9: Συγκεντρωτικά διαγράμματα μέτρησης του αριθμού των μορίων που προσροφόνται στην επιφάνεια του πάγου ως συνάρτηση του χρόνου ολοκλήρωσης, σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες 203 και 193K αντίστοιχα. Το κάθε σημείο του διαγράμματος αντιπροσωπεύει τουλάχιστον 2 μετρήσεις. Το σφάλμα στην κάθε μέτρηση δεν υπερβαίνει το 10%.

8.5.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όπως παρατηρείται στα προηγούμενα διαγράμματα η εξάρτηση των κινητικών παραμέτρων, αλλά και η εξάρτηση του αριθμού των προσροφημένων μορίων, από την πίεση, είναι σχεδόν γραμμική και στις δυο θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων. Η αύξηση της συγκέντρωσης, συνεπώς και της μερικής πίεσης του HCl, σηματοδοτεί την αύξηση του αριθμού των ενεργών κρούσεων των μορίων με το υπόστρωμα του πάγου (ως ενεργές χαρακτηρίζονται οι κρούσεις που οδηγούν σε προσρόφηση ενός μορίου στη στερεή επιφάνεια). Εφόσον δεν επέρχεται κορεσμός του υποστρώματος η συνεχής αύξηση της πίεσης σηματοδοτεί και αύξηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια. Το φαινόμενο μη κορεσμού της επιφάνειας του πάγου, πιθανώς να οφείλεται στην αναδιάταξη της δομής του κατά την προσρόφηση των μορίων HCl και τελικά τη δημιουργία νέων διαθέσιμων θέσεων. Στο σχήμα 8.10 πραγματοποιήθηκε προσαρμογή του αριθμού των προσροφημένων μορίων ως συνάρτηση της πίεσης αναδεικνύοντας την εξάρτηση στους 203K να είναι $N_{ss} \propto (P)^{1.34}$ ενώ στους 193K η αναλογία ήταν $N_{ss} \propto (P)^{1.14}$.



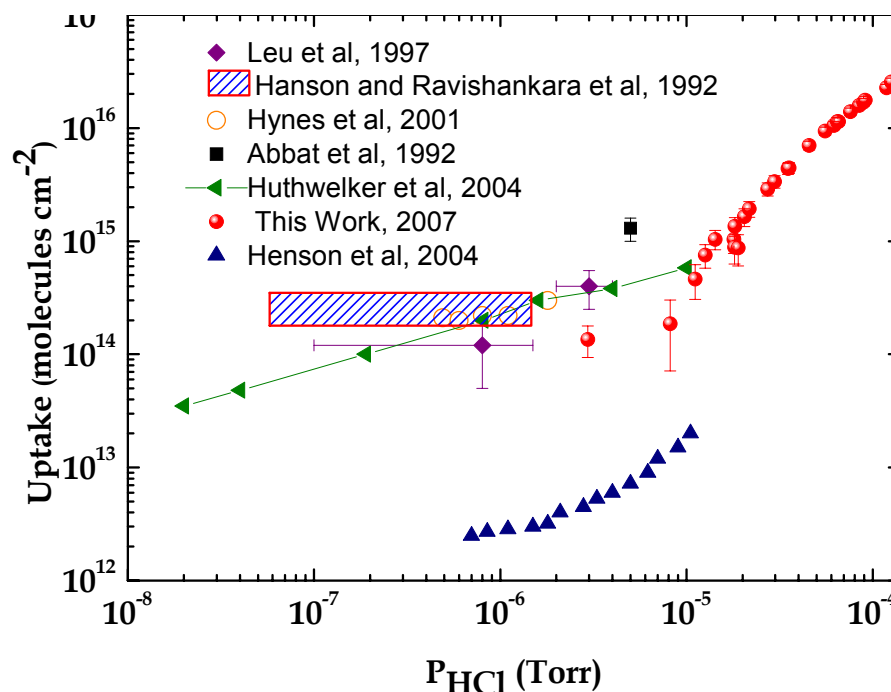
Σχήμα 8.10: Η εξάρτηση του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου από την μερική πίεση του HCl, στους 203K είναι $N_{ss} \propto (P)^{1.34}$ ενώ στους 193K η αναλογία ήταν $N_{ss} \propto (P)^{1.14}$.

8.5.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Με απώτερο σκοπό τη σύγκριση των δεδομένων που εξήχθησαν στην παρούσα εργασία (κόκκινες σφαίρες), σχεδιάστηκε το συγκεντρωτικό διάγραμμα 8.11, όπου παρατίθενται μέρος των αποτελεσμάτων και άλλων ερευνητικών ομάδων, όπως προέκυψαν από τη διερεύνηση της ετερογενούς αλληλεπίδρασης του HCl με επιφάνειες πάγου στη θερμοκρασία των 203K. Στην πλειοψηφία τους, τα αποτελέσματα δείχνουν αντίστοιχα ποσοστά προσρόφησης μορίων σε εύρος μερικών πιέσεων 10^{-8} έως 10^{-6} Torr, εξαιρουμένων των αποτελεσμάτων του Henson (μπλε τρίγωνα). Τα πειράματα της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν σε υψηλότερες μερικές πιέσεις λόγω πειραματικών δυσχερειών (η κολλώδης φύση του HCl οδηγεί σε υψηλό σήμα υποβάθρου, υποβαθμίζοντας την ανιχνευτική ικανότητα του φασματογράφου μαζών), επομένως δεν είναι δυνατή η άμεση συσχέτιση των αποτελεσμάτων. Ωστόσο, τα αποτελέσματα σχεδόν ταυτίζονται όταν η μερική πίεση κυμαίνεται από 10^{-6} έως 10^{-5} Torr.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι παρόλο που το ποσοστό των μορίων που προσροφούνται στην επιφάνεια του πάγου είναι παρεμφερή, δεν έχει παρατηρηθεί από όλες τις ερευνητικές ομάδες η ίδια εξάρτηση της προσρόφησης από την πίεση. Χαρακτηριστικά, αναφέρεται ότι η παρούσα εργασία ανέδειξε γραμμική εξάρτηση της προσρόφησης $N_s \sim P^{(1.3)}$, σε αντίθεση με τους Hanson και Ravishankara¹ που δεν

παρατήρησαν καμία εξάρτηση από τη μερική πίεση του HCl και τον Thomas Huthwelker⁴ ο οποίος συμπέρανε ανάστροφη εξάρτηση της ρίζας της θερμοκρασίας $N \sim P^{(-1/2)}$. Ακριβής εξήγηση του φαινομένου αυτού δεν υπάρχει απλά υποθέτεται ότι πιθανώς η απόκλιση αυτή να οφείλετε στον τρόπο διεξαγωγής των πειραμάτων.



Σχήμα 8.11: Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης του αριθμού των μορίων που προσροφώνται στην επιφάνεια ως συνάρτηση της πίεσης στους 203K. Ως κόκκινες σφαίρες, είναι τα δεδομένα της παρούσας διατριβής. Το γραμμοσκιασμένο ορθογώνιο αντιπροσωπεύει τα πειράματα των Hanson και Ravishankara². Οι κόκκινοι κύκλοι αναπαριστούν δεδομένα από την ερευνητική ομάδα του Hynes³, οι ρόμβοι αντιστοιχούν στα αποτελέσματα των Leu et al και το τετράγωνο σε αυτά του Abbat⁴. Τέλος τα πράσινα τρίγωνα αφορούν δεδομένα του Thomas Huthwelker⁵ ενώ τα μπλε αναδεικνύουν τα αποτελέσματα της ερευνητικής ομάδας του Henson⁶.

² Hanson, D. R. Ravishankara, A. R. J. Phys. Chem. **1992**, 96, 2682.

³ Hynes, R. G. Mo'ssinger, J. C. Cox, R. A. Geophys. Res. Lett. **2001**, 28, 2827

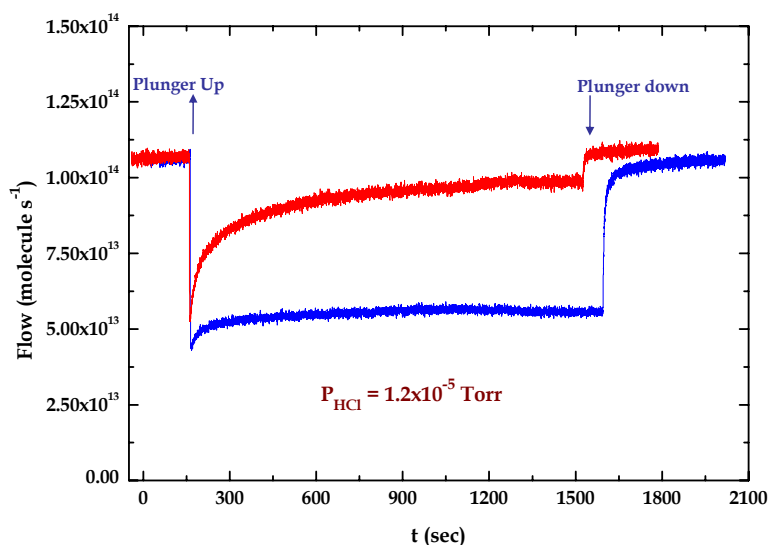
⁴ Abbat, J. P. D.; Beyer, K. D.; Fucaloro, A. F. McMahon, J. R.; Wooldridge, P. J.; Zhang, R. Molina, M. J. J. Geophys. Res. **1992**, 97 (D14), 15918

⁵ Huthwelker, T. Malmstrom, M. K. Helleis, F. Peter, Th. Moortgat, G. J. Phys. Chem. A **2004**, 108, 6302

⁶ Henson, B. F.; Wilson, K. W. Robnson, J. M.; Noble, C. A.; Cason, J. L.; Worsnop, D. R. J. Chem. Phys. **2004**, 121, 8468.

8.6 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΟΥ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ

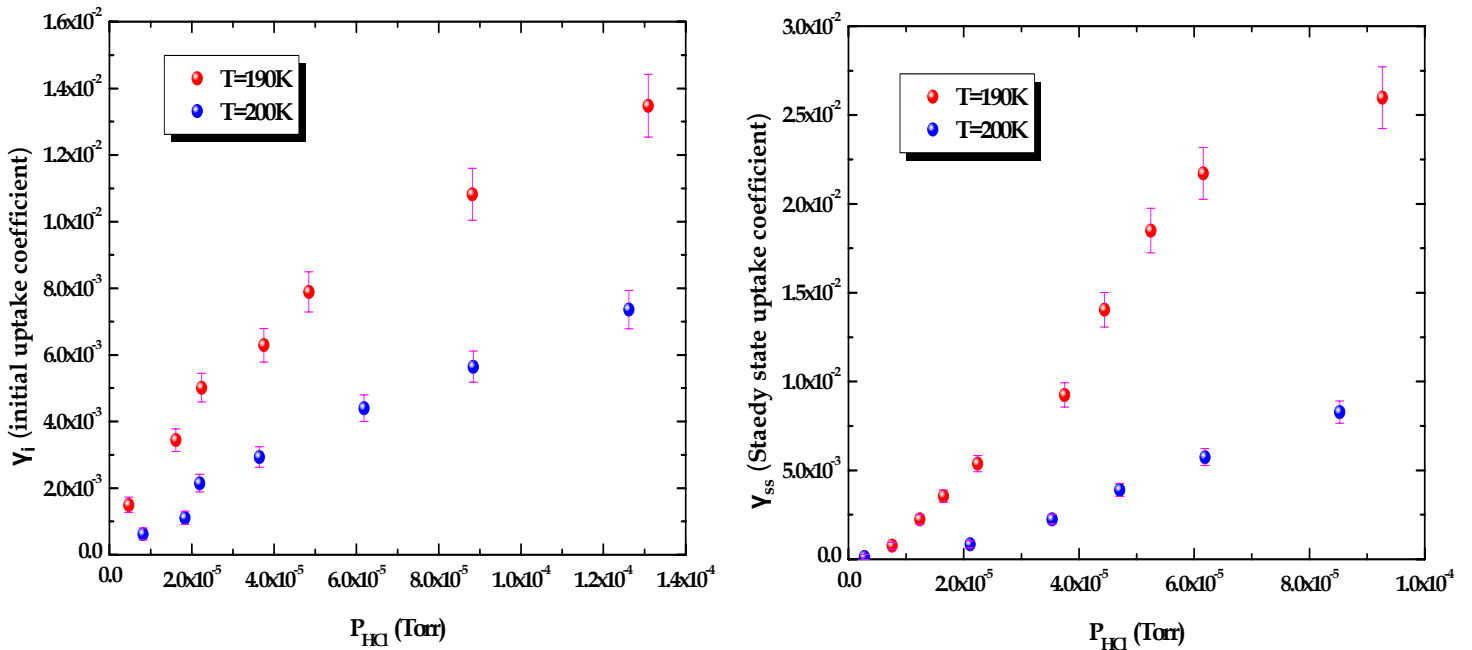
Η πλειονότητα των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στη φύση εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, συνεπώς για τη μελέτη ενός κινητικού συστήματος, ομογενούς ή ετερογενούς αντίδρασης, απαιτείται η διερεύνηση της συμπεριφοράς του ως προς τις θερμοκρασιακές συνθήκες, εξάγοντας με τον τρόπο αυτό πολύτιμα συμπεράσματα για το μηχανισμό της εκάστοτε αντίδρασης. Κατά τη μελέτη της αλληλεπίδρασης των μορίων HCl με τις επιφάνειες πάγου παρατηρήθηκε ανάστροφη εξάρτηση της προσρόφησης του HCl ως προς τη θερμοκρασία του υποστρώματος (Σχήμα 8.13). Τόσο η αρχική πτώση του σήματος όσο και η αναστρεψιμότητα του εξαρτώνται από τη θερμοκρασία του υποστρώματος. Ως αναστρεψιμότητα χαρακτηρίζεται η ικανότητα του συστήματος να επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση.



Σχήμα 8.12: Ενδεικτικό γράφημα εξάρτησης της προσρόφησης του HCl από τη θερμοκρασία.

8.6.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΚΑΤΑΚΡΑΤΗΣΗΣ

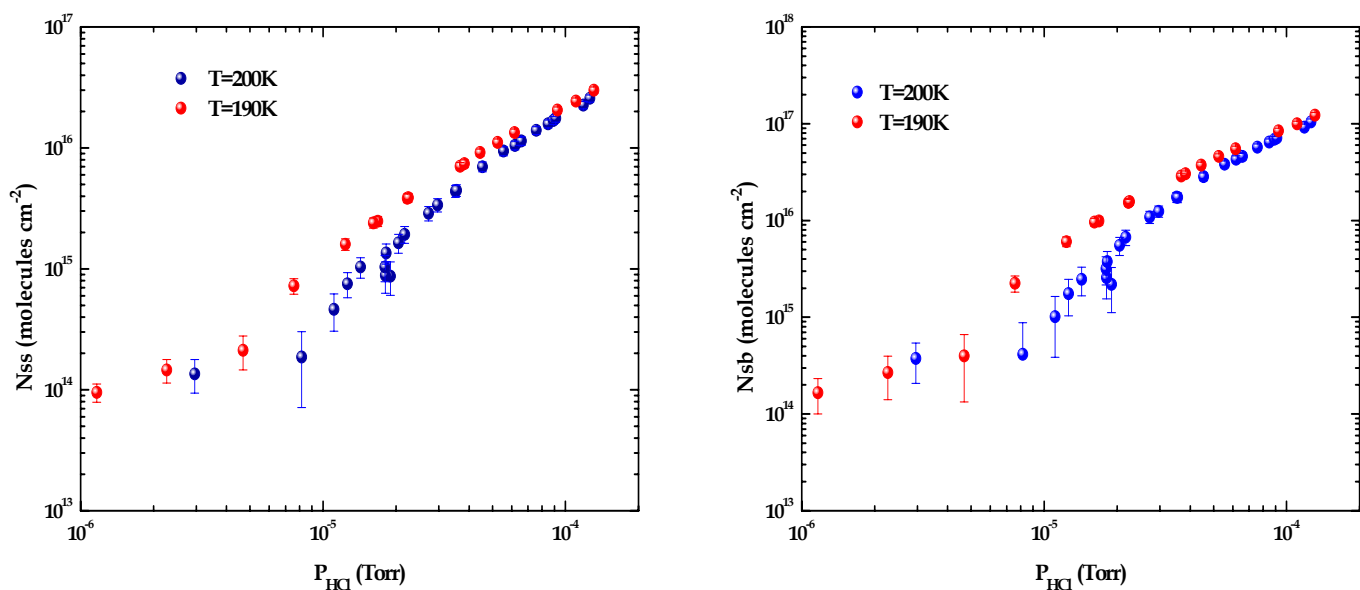
Η ανάστροφη εξάρτηση της πρόσδεσης των μορίων, στα υποστρώματα του πάγου, με τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 8.13). Παρατηρείται ότι τόσο οι initial uptake coefficients όσο και οι steady state uptake coefficients αυξάνονται με τη μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος. Το κάθε σημείο του διαγράμματος αντιπροσωπεύει 8 πειράματα. Το σφάλμα στην κάθε μέτρηση είναι $\sim 10\%$.



Σχήμα 8.13: Ευδεικτικό γράφημα εξάρτησης των κινητικών παραμέτρων *initial uptake* και *steady state uptake coefficients* ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

8.6.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΑΡΙΘΜΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΜΟΡΙΩΝ (N_{ss} , N_{sb})

Στο σύνολο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, παρατηρήθηκε σαφή τάση αύξησης του αριθμού των προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια του πάγου μειώνοντας τη θερμοκρασία του, με μόνη εξαίρεση τα πειράματα όπου η μερική πίεση του HCl είναι της τάξεως των 10^{-6} Torr HCl και στα οποία η τάση ήταν ασθενέστερη (Σχήμα 8.14). Η εξάρτηση της προσρόφησης από τις θερμοκρασιακές συνθήκες δεν ήταν τόσο έντονη όσο η εξάρτηση από την πίεση. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο μικρό θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο διεξήχθησαν τα πειράματα. Στο παρόν σύστημα η επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών είναι δύσκολο εγχείρημα, κυρίως λόγω διαρροών στο σύστημα κενού της διάταξης αλλά και της απουσίας ισχυρού μηχανισμού ψύξης σε θερμοκρασίες μικρότερες των 190K.



Σχήμα 8.14: Ενδεικτικά συγκριτικά γραφήματα εξάρτησης του αριθμού των μορίων που προσδένονται στην επιφάνεια του πάγου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Επιλέχθηκε λογαριθμική κλίμακα για λόγους ευκρίνειας.

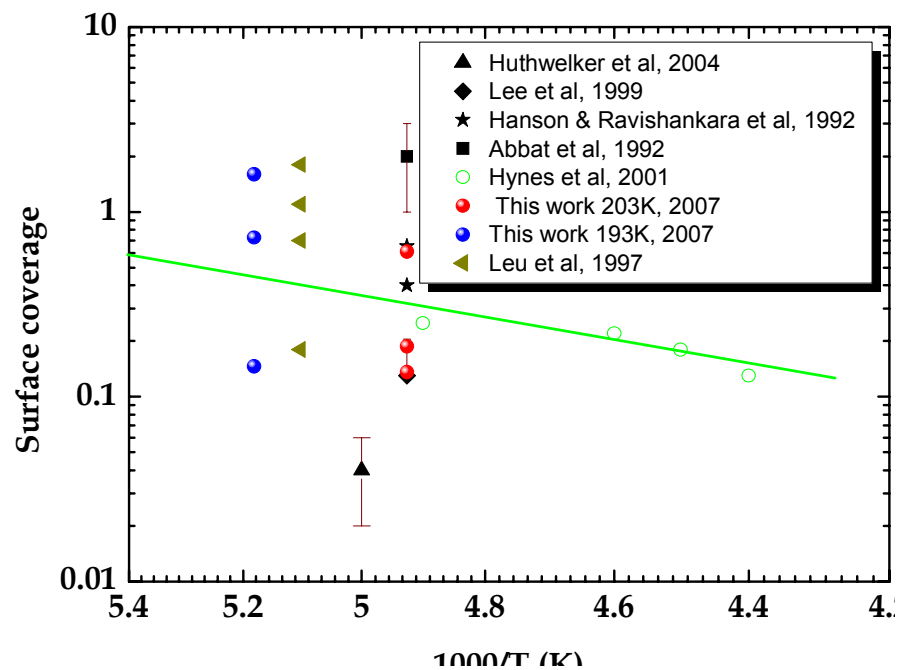
8.6.3 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Καθώς ένα μόριο αλληλεπιδρά με μια στερεή επιφάνεια, μεταφέρει ένα ποσοστό της ενέργειας που διαθέτει στο υπόστρωμα, συνεπώς η ικανότητα προσρόφησης του εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη δυνατότητα του μορίου να διαχέει την ενέργεια του στο υπόστρωμα. Μειώνοντας τη θερμοκρασία, αυξάνεται ο χρόνος παραμονής των μορίων μέσα στο υπόστρωμα, επομένως το μόριο έχει περισσότερο χρόνο να αλληλεπιδράσει με την επιφάνεια, παρέχοντας του τη δυνατότητα να διαχέει καλύτερα την ενέργεια του και εν τέλει να αυξάνεται η πιθανότητα προσρόφησης του. Άμεσο επακόλουθο των παραπάνω παρατηρήσεων είναι η αύξηση τόσο των τιμών των κινητικών συντελεστών (γ_i και γ_{ss}) όσο και του αριθμού των προσροφημένων μορίων.

8.6.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όπως αναφέρεται και σε επόμενο κεφάλαιο, η πλειοψηφία των ερευνητών που έχουν μελετήσει την ετερογενή αντίδραση των μορίων HCl με επιφάνειες πάγου, έχουν εξάγει παρόμοια συμπεριφορά της προσρόφησης, ήτοι ανάστροφη τάση ως προς τη θερμοκρασία. Αποσκοπώντας στη σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την παρούσα διατριβή με αυτά άλλων ερευνητικών ομάδων,

δημιουργήθηκε συγκεντρωτικό διάγραμμα της επικάλυψης των μορίων (αριθμού στρωμάτων, monolayer) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν στους 203K σχεδόν ταυτίζονται με αυτά των Hanson και Ravishankara², αλλά και εκείνα της ερευνητικής ομάδας του Lee et al. Δεδομένα στους 193K δεν υπάρχουν στο συγκεκριμένο διάγραμμα αλλά συγκρινόμενα με τα πειράματα του Leu et al που έχουν διεξαχθεί στους 196K είναι παραπλήσια. Στα σημεία όπου παρατίθενται σφάλματα, απλά αναφέρουν τη μεταβολή της προσρόφησης ως

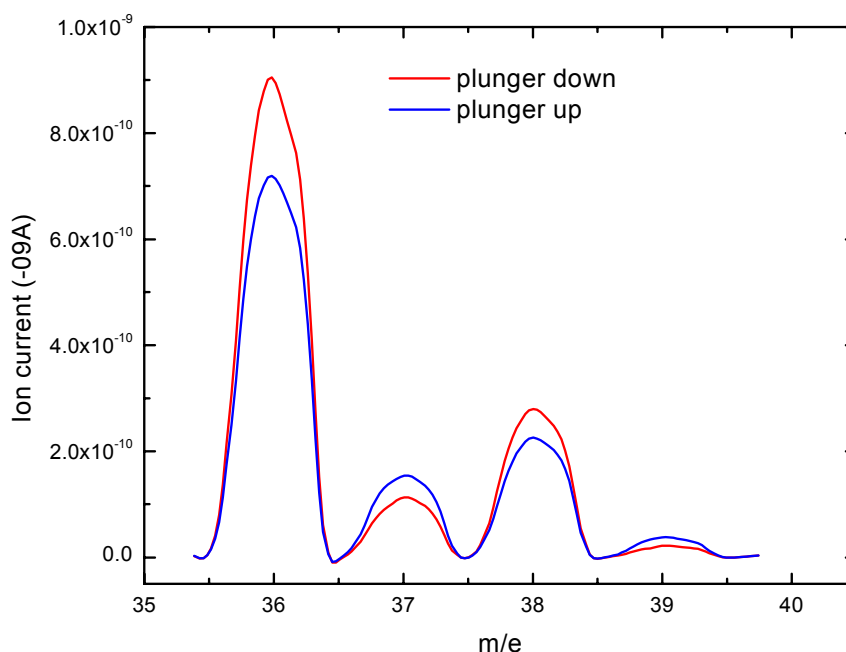


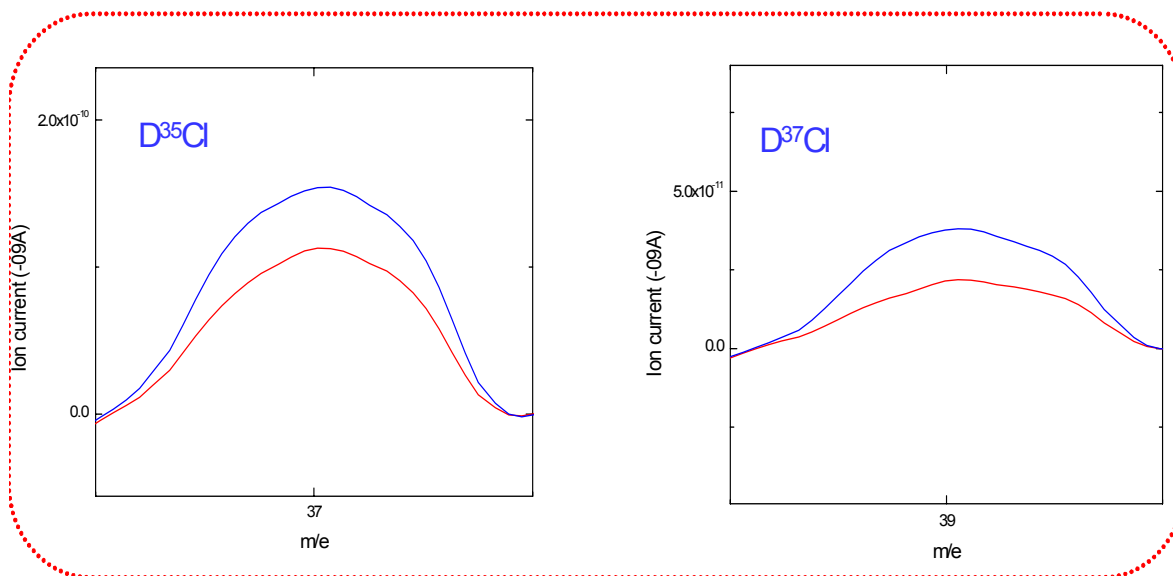
συνάρτηση του πειραματικού χρόνου.

Σχήμα 8.15: Συγκεντρωτικά δεδομένα επικάλυψης της επιφάνειας του πάγου ως συνάρτηση της ανάστροφης θερμοκρασίας για μερικές πιέσεις HCl $\sim 10^{-6}$ Torr. Οι κόκκινες και μπλε σφαίρες αναπαριστούν τα δεδομένα που προέκυψαν στην παρούσα διατριβή για θερμοκρασίες 203 και 193K αντίστοιχως. Ως πλάγια τρίγωνα παρατίθενται τα δεδομένα των Leu et al θεωρώντας $\theta \propto P^{1/2}$ εξάρτηση. Οι γεμάτοι ρόμβοι αφορούν αποτελέσματα του Lee et al. Τα τρίγωνα είναι αποτελέσματα της ομάδας του Huthwelker⁵, οι αστερίσκοι αφορούν δεδομένα που προέκυψαν από την ερευνητική ομάδα των Hanson και Ravishankara², οι άδειοι κύκλοι αντιστοιχούν σε δεδομένα από την προσρόφηση σε λείο πάγο Hynes et al³, ενώ τα γεμάτα τετράγωνα στις μετρήσεις του Abbatt⁴ στους 203K και τα πλάγια τρίγωνα στους 196K et al. Η συνεχής και διακεκομμένη γραμμή είναι οι Arrhenius γραμμικές προσαρμογές των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τους Hynes et al³.

8.7 ΙΟΝΙΣΜΟΣ ΤΟΥ HCl

Επιθυμώντας τη διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης διεξήχθησαν πειράματα προσρόφησης του HCl σε επιφάνειες πάγου που είχαν σχηματιστεί κατά την εναπόθεση ατμών δευτεριομένου νερού D₂O. Αρχικά, και αφού κατασκευάστηκε η επιθυμητή ποσότητα του δευτεριομένου πάγου, απομονώνεται η επιφάνεια και εισάγεται σταθερή πίεση HCl στον αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια των συγκεκριμένων πειραμάτων δεν χρησιμοποιήθηκε υπερκείμενη πίεση D₂O για τη διατήρηση της επιφάνειας. Ανυψώνοντας το έμβολο, παρατηρείται πτώση των χαρακτηριστικών κορυφών του υδροχλωρίου (H³⁵Cl, 36 amu I₃₆, H³⁷Cl, 38 amu I₃₈) και αύξηση των κορυφών I₃₇, I₃₉ (Σχήμα 8.16). Η αύξηση αυτή των κορυφών αποτελεί χαρακτηριστική ένδειξη παραγωγής του DCl (D³⁵Cl, D³⁷Cl). Η κορυφή με m/e=37 αντιστοιχεί ταυτόχρονα και στο ισότοπο του ³⁷Cl το οποίο αποτελεί θραύσμα του H³⁷Cl και σχηματίζεται στο θάλαμο ιονισμού του φασματογράφου μαζών. Ωστόσο, εφόσον η ένταση της κορυφής του HCl μειώνεται, εξαιτίας της προσρόφησης του, η ένταση της κορυφής I₃₇ θα μειωθεί και αυτή αφού αποτελεί θραύσμα του μορίου. Επομένως, η αύξηση της κορυφής αυτής οφείλεται κατά κύριο λόγο στο σχηματισμό του DCl. Η εμφάνιση της κορυφής I₃₉ αποτελεί σαφή ένδειξη παραγωγής του DCl. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι τα διαγράμματα σάρωσης που παρατίθενται δείχνουν καθαρά την ποιοτική διάσταση του φαινομένου και δεν προσδιορίζουν ποσοτικά το φαινόμενο.





Σχήμα 8.16: Ενδεικτικό γράφημα σάρωσης μαζών όπως έχει ληφθεί πριν την έκθεση και μετά την έκθεση της επιφάνεια του δευτεριομένου πάγου σε σταθερή πίεση HCl. Η πτώση των κορυφών I^{36} , I^{38} , δείχνουν την προσρόφηση των μορίων του HCl, ενώ η αύξηση που παρατηρείται στις κορυφές I^{37} , I^{39} οφείλεται στο σχηματισμών του $D^{35}Cl$ και $D^{37}Cl$ αντιστοίχως.

8.7.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Ο ιονισμός του HCl κατά την προσρόφηση του σε επιφάνειες πάγου έχει παρατηρηθεί τόσο από πειραματικές όσο και θεωρητικές μελέτες. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ποιοτική διάσταση του φαινομένου, η οποία ανέδειξε το ιονισμό του HCl κατά την προσρόφηση του στην επιφάνεια του πάγου. Συγκεκριμένα, η αύξηση των κορυφών I^{37} και I^{39} αποδεικνύει ότι κατά την προσρόφηση του HCl στην επιφάνεια του δευτεριομένου πάγου παράγεται ως προϊόν το DCl. Συνεπώς, μέσω μηχανισμού αλληλεπίδρασης μορίων H_2O και HCl ο οποίος περιλαμβάνει τη διάσταση, δηλαδή τον ιονισμό του HCl, πραγματοποιείται η μετατροπή του σε DCl.

8.7.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η πιο σπουδαία πειραματική μελέτη έχει πραγματοποιηθεί από τον Devlin⁷, ο οποίος διερεύνησε το μηχανισμό του ιονισμού χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία υπερύθρου (infrared transmission spectroscopy) σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100K, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι ο ιονισμός του HCl πραγματοποιείται μέσω τριών σταδίων. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει την προσέγγιση του HCl σε ένα δεσμό OH σχηματίζοντας Cl-H··O. Ακολούθως στο δεύτερο στάδιο το άτομο του Cl σχηματίζει έναν άλλο δεσμό Cl··H-O. Σε αυτή τη φάση, το HCl έχει επιμηκυνθεί, όμως η διάσταση του επιτυγχάνεται μόνο όταν το Cl σχηματίσει ένα τρίτο δεσμό αποτελώντας και το τελικό στάδιο του ιονισμού. Αποτέλεσμα του ιονισμού είναι ο σχηματισμός των ιόντων (H₃O⁺)⁸ και (H₅O₂⁺)^{9,10}.

Ο μηχανισμός μέσω του οποίου συντελείται η διάσταση του HCl έχει αποδειχθεί και από θεωρητικές μελέτες. Στο εργαστήριο μας πραγματοποιήθηκαν θεωρητικοί υπολογισμοί από τον διδακτορικό φοιτητή Ζάρα Αριστοτέλη, με σκοπό τη θεωρητική απόδειξη του ιονισμού. Τα αποτελέσματα της μελέτης θα αναφερθούν επικουρικά στην παρουσίαση της εργασίας και όχι στο παρόν κείμενο.

8.8 ΧΡΗΣΗ ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Το φαινόμενο της προσρόφησης ενός μορίου σε μια επιφάνεια μπορεί να προσομοιωθεί χρησιμοποιώντας κατάλληλο θεωρητικό μοντέλο ικανό να περιγράψει την κινητική του συστήματος. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο διασπόμενης προσρόφησης που έχει προταθεί από την ερευνητική ομάδα του Thomas Huthwelker⁵. Το μοντέλο αυτό εφαρμόστηκε μόνο για πειράματα αναστρέψιμης προσρόφησης, που διεξήχθησαν στους 203K και για μερικές πιέσεις HCl της τάξεως των 10⁻⁶ Torr, όπου η εξάρτηση της προσρόφησης του HCl με το χρόνο σε ένα τυπικό πείραμα αναστρέψιμης προσρόφησης είναι t^{1/2}, προσομοιώνοντας την «ουρά» (σχήμα 8.12) του πειράματος η οποία σχετίζεται με

⁷ Devlin, J. P.; Uras, N.; Sadlej, J.; Buch, V. *Nature* **2002**, 417, 269.

⁸ Eigen, M.; Kustin, K. J. *Am. Chem. Soc.* 1962, 94, 1355

⁹ Zundel, G.; Metzger, H. *Phys. Chem. (Munich)* 1968, 58, 225

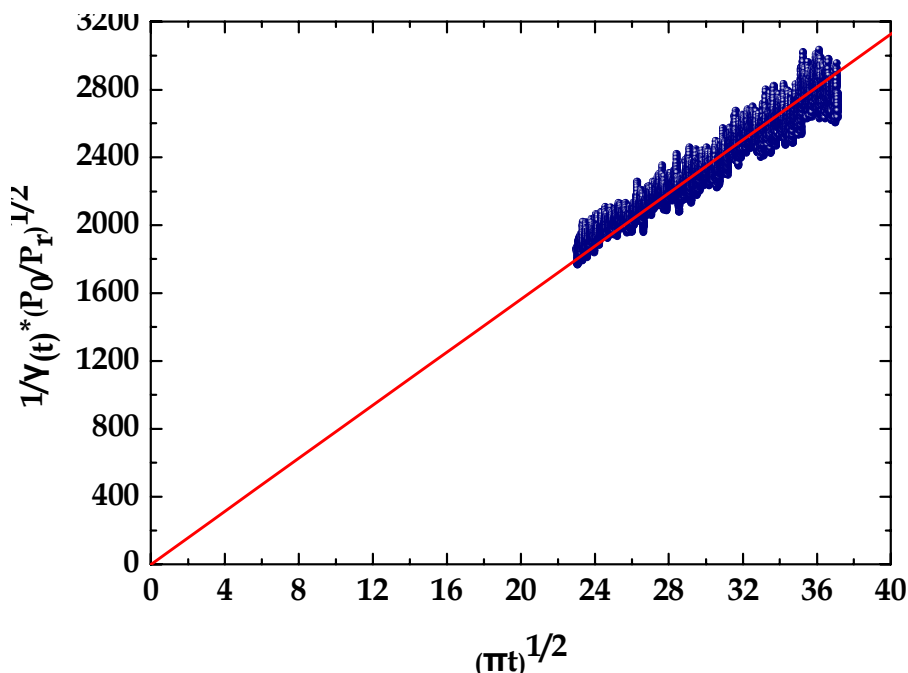
¹⁰ Zundel, G. *Adv. Chem. Phys.* 2000, 111, 1.

κινητικά φαινόμενα διάχυσης¹¹. Μετρήθηκαν οι σταθερές Henry (Effective dimensionless Henry Law Constant) της διάχυσης του HCl στην επιφάνεια του πάγου και συγκρίθηκαν με αυτές που μετρήθηκαν από τον Thomas Huthwelker. Η τελική σχέση που εφαρμόστηκε για την προσομοίωση είναι:

$$\frac{1}{\gamma_{(t)}} \sqrt{\frac{P_0}{P_{r(t)}}} = \frac{u}{4} \sqrt{\frac{P_0}{k_B T_s K H_d}} \sqrt{\frac{\pi t}{D}} \quad (\text{E.8.1})$$

Προσαρμόζοντας τα συλεχθέντα σημεία των πειραμάτων στη σχέση αυτή (Σχημα 8.17) και χρησιμοποιώντας την κλίση της ευθείας, καθώς η σχέση είναι της μορφής $Y=B*X$, επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της αδιάστατης σταθεράς Henry $(H_d D)^{1/2} = (k_B T_s K H_d / P_0)^{1/2}$

¹¹ Abbatt, J. P. D. *Geophys. Res. Lett.* **1997**, 24, 1479-1482

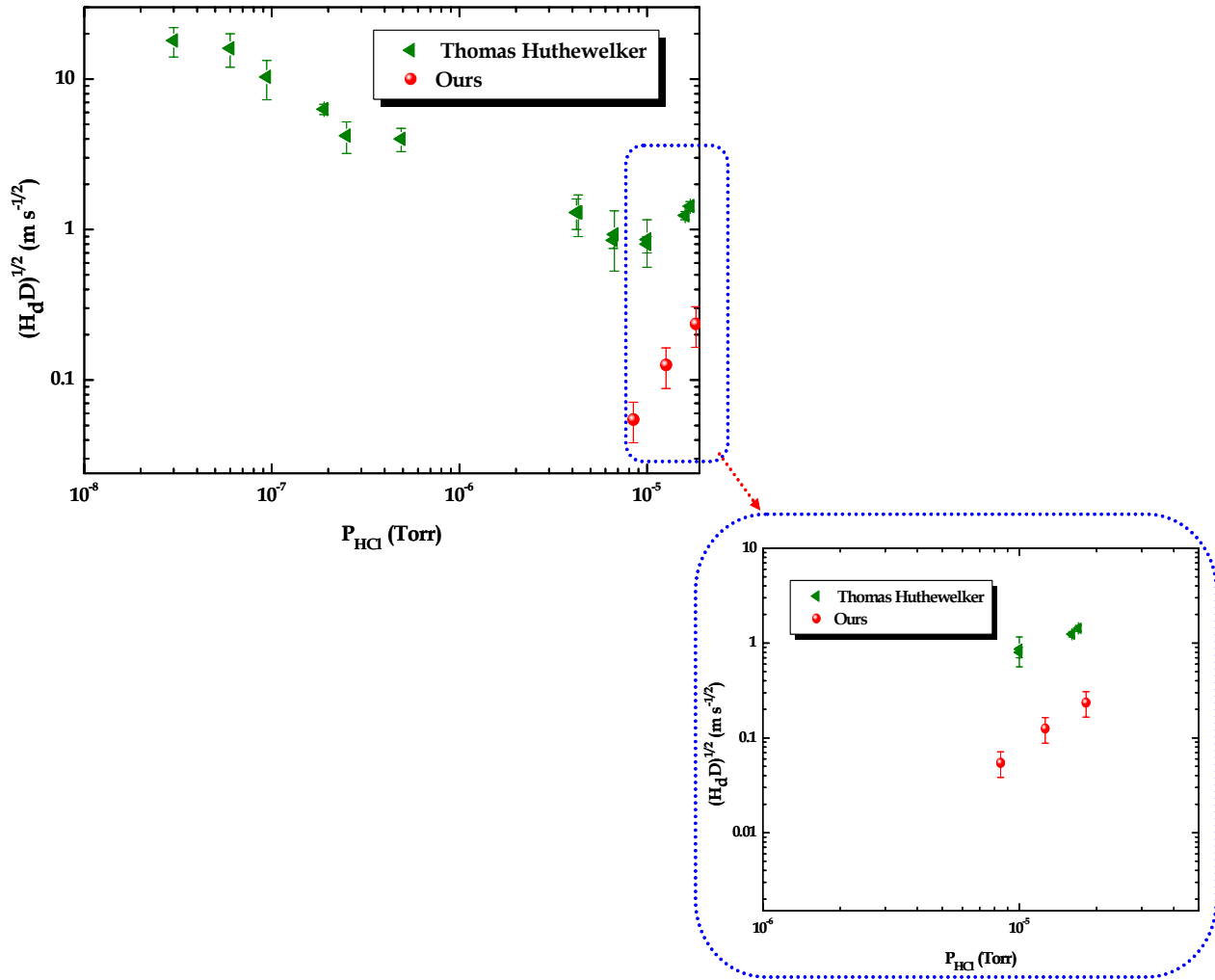


Σχήμα 8.17: Διάγραμμα προσαρμογής των σημείων ενδεικτικού πειράματος στο θεωρητικό μοντέλο που προτάθηκε από τον Thomas Huthwelker⁵.

8.8.1 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η μέτρηση των σταθερών Henry παρέχει πληροφορίες για τη διάλυση του HCl στην επιφάνεια του πάγου. Η διάλυση ενός αερίου σε στερεή επιφάνεια είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με τη διάλυση του σε υγρό, γεγονός που επιβεβαιώνεται από τις μικρές τιμές των σταθερών Henry. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία, αλλά και από την ερευνητική ομάδα του Huthwelker παρατίθενται στο Σχήμα 8.18. Ο Huthwelker παρατήρησε πτώση των σταθερών Henry αυξανόμενης της μερικής πίεσης του HCl στο εύρος των 2×10^{-8} έως 8×10^{-6} Torr. Όταν όμως η πίεση αυξάνεται πάνω από 8×10^{-6} Torr, η τάση αυτή αναστρέφεται αυξανόμενης της πίεσης, γεγονός που παρατηρήθηκε και στη συγκεκριμένη εργασία, με τη διάφορα να έγκειται στις μικρότερες τιμές που μετρήθηκαν, υποδηλώνοντας ότι το φαινόμενο της διάλυσης στο παρόν σύστημα είναι μικρότερης έκτασης.

Χρησιμοποιώντας μερικές πιέσεις της τάξεως των 10^{-5} Torr και υψηλότερες, το προσροφημένο HCl προκαλεί το λιώσιμο του πάγου, δημιουργώντας υδρίδια HCl, προκαλώντας την αλλαγή της δομής και της φύσης του υποστρώματος. Αυτός είναι και ο σπουδαιότερος λόγος που παρατηρείται αύξηση των σταθερών Henry αυξανόμενης της πίεσης στις συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης.



Σχήμα 8.18: Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων μέτρησης της αδιάστατης σταθεράς Henry $(\text{H}_d\text{D})^{1/2}$ για θερμοκρασία 203K. Οι κόκκινες σφαίρες αναπαριστούν δεδομένα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη, ενώ τα τρίγωνα σχετίζονται με αποτελέσματα που προέκυψαν από την ερευνητική ομάδα του Thomas Huthewelker. Εστιάζοντας στην περιοχή ενδιαφέροντος παρατηρείται αντίστοιχη τάση μεταξύ των δυο μελετών.

8.9 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τον αριθμό των προσροφημένων μορίων και για τους συντελεστές κατακράτησης ως συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας.

$P_{\text{partial HCl}} (10^{-5} \text{ Torr})$	T=203K	
	$N_{\text{ss}} \pm 2\sigma (10^{15} \text{ molecule cm}^{-2})$	$N_{\text{sb}} \pm 2\sigma (10^{15} \text{ molecule cm}^{-2})$
0.30	0.13±0.04	0.37±0.17
0.82	0.18±0.12	0.42±0.46
1.10	0.40±0.15	1.02±0.63
1.26	0.75±0.18	1.75±0.72
1.43	1.04±0.20	2.47±0.81
1.80	1.04±0.25	3.19±1.02
1.81	0.88±0.26	2.57±1.03
1.82	1.35±0.26	3.76±1.03
1.90	0.87±0.26	2.19±1.07
2.05	1.64±0.29	5.53±1.16
2.20	1.93±0.30	6.72±1.23
2.70	2.89±0.38	10.9±1.55
2.97	3.37±0.42	12.5±1.68
3.51	4.4±0.50	17.4±1.99
3.54	4.46±0.50	17.3±2.01
4.54	7.00±0.64	28.4±2.58
5.55	9.41±0.78	38.2±3.15
6.18	10.5±0.87	43.0±3.51
6.44	11.4±0.91	46.3±3.65
6.57	11.4±0.93	46.0±3.72
7.58	13.9±1.00	57.3±4.03
8.48	15.8±1.2	64.8±4.81
8.92	16.0±1.3	69.1±5.06
9.12	17.6±1.3	71.8±5.17
11.8	22.6±1.7	92.2±6.72
12.6	25.7±1.8	105±7.17

Πίνακας 8.2: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα όπου παρατίθενται ο αριθμός των μορίων HCl που προσροφώνται στην επιφάνεια του πάγου για δυο χρόνους ολοκλήρωσης ως συνάρτηση της μερικής του πίεσης στους 203K.

$P_{\text{partial HCl}} (10^{-5} \text{ Torr})$	T=193K	
	$N_{\text{ss}} \pm 2\sigma (10^{15} \text{ molecule cm}^{-2})$	$N_{\text{sb}} \pm 2\sigma (10^{15} \text{ molecule cm}^{-2})$
0.12	0.10±0.02	0.17±0.07
0.23	0.15±0.03	0.27±0.13
0.47	0.21±0.08	0.40±0.27
0.76	0.72±0.11	2.24±0.43
1.24	1.60±0.18	6.06±0.70
1.61	2.40±0.23	9.64±0.91
1.68	2.48±0.24	9.91±0.95
2.23	3.84±0.32	15.4±1.26
2.25	3.88±0.32	15.7±1.28
3.67	7.07±0.52	28.8±2.07
3.83	7.43±0.54	30.3±2.08
4.44	9.16±0.63	37.5±2.17
5.25	11.1±0.74	46.0±2.52
6.16	13.4±0.87	55.1±2.98
9.26	20.6±1.31	84.5±3.49
11.0	24.4±1.56	100±6.26
13.1	30.0±1.86	123±7.42

Πίνακας 8.3: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα όπου παρατίθενται ο αριθμός των μορίων HCl που προσροφώνται στην επιφάνεια του πάγου για δυο χρόνους ολοκλήρωσης ως συνάρτηση της μερικής του πίεσης στους 193K

T=203K		T=203K	
$P_{\text{partial HCl}} (10^{-5} \text{ Torr})$	$\gamma_i \pm 2\sigma (10^{-2})$	$P_{\text{partial HCl}} (10^{-5} \text{ Torr})$	$\gamma_{\text{ss}} \pm 2\sigma (10^{-2})$
0.82	0.06±0.02	0.28	0.01±0.001
1.83	0.11±0.02	2.11	0.08±0.02
2.19	0.21±0.03	3.53	0.22±0.02
3.64	0.29±0.03	4.70	0.39±0.04
6.18	0.44±0.04	6.18	0.57±0.05
8.84	0.56±0.05	8.52	0.83±0.06
12.6	0.74±0.06	12.6	1.18±0.08

Πίνακας 8.4: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα όπου παρατίθενται οι συντελεστές κατακράτησης του HC ως συνάρτηση της μερικής του πίεσης στους 203K

T=193K		T=193K	
$P_{\text{partial HCl}} (10^{-5} \text{ Torr})$	$\gamma_{\text{ss}} \pm 2\sigma (10^{-2})$	$P_{\text{partial HCl}} (10^{-5} \text{ Torr})$	$\gamma_i \pm 2\sigma (10^{-2})$
0.27	0	0.47	0.15±0.02
0.77	0	1.61	0.34±0.03
1.24	0.224±0.03	2.24	0.50±0.04
1.65	0.355±0.03	3.80	0.63±0.05
2.24	0.537±0.05	4.84	0.79±0.06
3.75	0.924±0.07	8.82	1.08±0.08
4.44	1.40±0.09	13.1	1.35±0.09
5.25	1.85±0.12	-	-
6.20	2.17±0.15	-	-
9.26	2.58±0.17	-	-

Πίνακας 8.5: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα όπου παρατίθενται οι συντελεστές κατακράτησης του HC ως συνάρτηση της μερικής του πίεσης στους 203K

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

Οι ετερογενείς αντιδράσεις διαδραματίζουν σπουδαίο ρόλο στη χημεία της ατμόσφαιρας με αποκορύφωμα την καταστροφή του όζοντος στην Ανταρκτική. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα του φαινομένου και η δυσκολία εφαρμογής κατάλληλων συνθηκών στο εργαστήριο, καθιστούν τη μελέτη τους εξαιρετικά δύσκολο εγχείρημα. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ετερογενής αλληλεπίδραση του αερίου HCl με στερεές επιφάνειες πάγου, φαινόμενο το οποίο αποτελεί το πρώτο στάδιο καταστροφής του όζοντος στην Ανταρκτική. Αρχικά, τροποποιήθηκε η ήδη υπάρχουσα τεχνική του VLPR που έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο φωτοχημείας και χημικής κινητικής με σκοπό τη μελέτη ετερογενών αντιδράσεων. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα σε ειδικά κατασκευασμένο Knudsen αντιδραστήρα, στο εσωτερικό του οποίου πραγματοποιούνται πειράματα προσρόφησης HCl σε επιφάνεια πάγου χαρακτηρισμένης εξαγωνικής δομής, που έχει σχηματιστεί κατά την εναπόθεση ατμών νερού σε κρυοστατούμενο υπόστρωμα. Η προσρόφηση του αερίου αντιδρώντος HCl στην επιφάνεια του πάγου παρατηρήθηκε και μετρήθηκε με την αναλυτική μέθοδο της φασματομετρίας μαζών σε πραγματικό πειραματικό χρόνο εφόσον πρόκειται για μία χρονοεξαρτημένη διαδικασία.

Από την μελέτη της αντίδρασης προέκυψαν οι συντελεστές κατακράτησης του HCl στην επιφάνεια του πάγου (initial και steady state uptake coefficients), καθώς και ο αριθμός των μορίων HCl που προσροφώνται στην επιφάνεια. Προκειμένου να μελετηθεί το φαινόμενο της συγκεκριμένης ετερογενούς αντίδρασης εκτενέστερα διερευνήθηκε η εξάρτηση του από κρίσιμες παραμέτρους ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος όπως η μερική πίεση του HCl, η θερμοκρασία του υποστρώματος.

Όσον αφορά την εξάρτηση των κινητικών συντελεστών κατακράτησης από την πίεση του αντιδρώντος αερίου παρατηρήθηκε γραμμική αύξηση τους με την αύξηση της μερικής πίεσης του HCl. Η μείωση της θερμοκρασίας του υποστρώματος επιφέρει αύξηση της προσρόφησης, συνεπώς και αύξηση των συντελεστών κατακράτησης. Οι τιμές των κινητικών συντελεστών είναι μικρότερες από αυτές που προέκυψαν από προηγούμενες μελέτες. Ο σπουδαιότερος λόγος είναι η εξαιρετικά λεπτή επιφάνεια του πάγου που σχηματίστηκε σε όλα τα πειράματα προσρόφησης (~900nm) με αποτέλεσμα τον περιορισμό φαινομένων διάχυσης στην επιφάνεια του πάγου γεγονός που υποδεικνύει την σημαντικότητα μελέτης της εξάρτησης του φαινομένου από τα δομικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας.

Όμοια τάση προέκυψε από τη μέτρηση του αριθμού των μορίων HCl που προσροφώνται στην επιφάνεια του πάγου. Η εξάρτηση του αριθμού των μορίων HCl που προσδένονται με την επιφάνεια από τη μερική πίεση του HCl, για δυο διαφορετικούς χρόνους ολοκλήρωσης της προσρόφησης (300 και 1200 sec), ήταν $N_s \propto P^{1.34}$ και $N_s \propto P^{1.14}$ στους 200 και 190K αντιστοίχως. Παρόλο που ο αριθμός των μορίων που προσροφούνται ως συνάρτηση της πίεσης συμφωνεί με τη βιβλιογραφία η εξάρτηση που παρατηρείται είναι διαφορετική ανάμεσα στα αποτελέσματα όλων των ερευνητικών ομάδων. Η τάση που παρατηρήθηκε ως προς τη θερμοκρασία βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με όλες τις βιβλιογραφικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί.

Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκαν ανεξάρτητα πειράματα προσρόφησης HCl σε επιφάνεια πάγου που σχηματίστηκε από D₂O. Από την παρατήρηση του φαινομένου με την φασματομετρία μαζών προέκυψε ότι προϊόν της ετερογενούς αντίδρασης είναι το DCI. Οπότε η μηχανιστική διερεύνηση της αντίδρασης υποδεικνύει ότι το HCl αρχικά προσροφάται στην επιφάνεια πάγου και εντέλει αλληλεπιδρά με τα μόρια του νερού αλλοιώνοντας την δομή τους προκειμένου να διασταθεί ετερογενώς στην επιφάνεια του πάγου. Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι ιδιαίτερης σημασίας αφενός γιατί η αλλοίωση της δομής του πάγου επιφέρει αλλαγές όσον αφορά την προσρόφηση των αερίων σε σχέση με την καθαρή μορφή πάγου και αφετέρου η ύπαρξη διαλυμένου HCl είναι δυνατόν να εκκινήσει αρκετές ετερογενείς αντιδράσεις ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος. Το γεγονός της διάστασης του HCl έχει επιβεβαιωθεί από την πλειοψηφία των ερευνητικών ομάδων που έχουν μελετήσει το φαινόμενο τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά με την χρήση κβαντομηχανικών υπολογισμών. Τέλος, μέσω κατάλληλα επιλεγμένου θεωρητικού μοντέλου υπολογίστηκαν οι σταθερές διάλυσης Henry και διερευνήθηκε η εξάρτησή τους από την πίεση του HCl. Παρατηρήθηκε γραμμική αύξηση των τιμών τους με αύξηση της πίεσης, γεγονός που συμφωνεί απόλυτα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ερευνητική ομάδα του Thomas Huthwelker¹.

¹ Huthwelker, T. Malmstrom, M. K. Helleis, F. Peter, Th. Moortgat, G. J. *Phys. Chem. A* 2004, 108, 6302

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ-ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

10 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η προσρόφηση του HCl σε επιφάνειες πάγου σε θερμοκρασίες μεταξύ 180-230K, έχει μελετηθεί εκτενώς εδώ και πολλές δεκαετίες¹⁻¹⁸ (σχήμα 10.1) χρησιμοποιώντας μια σειρά τεχνικών, κυρίως σωλήνες ταχείας ροής και αντιδραστήρες Knudsen.

¹ Henson, B. F.; Wilson, K. W.; Robonson, J. M.; Noble, C. A.; Cason, J. L.; Worsnop, D. R. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 8468.

² Barone, S.; Zondlo, M. A.; Tolbert, M. J. *Phys. Chem.* **1999**, 103, 9717

³ Hanson, D. R.; Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2682

⁴ Hanson, D. Mauersberger, K. *Geophys. Res. Lett.* **1988**, 15 (13), 1507

⁵ Flu[¨]ckiger, B. Chaix, L. Rossi, M. J. *Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2768

⁶ 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

⁷ Foster, K. L.; Tolbert, M. A.; George, S. M. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 4979.

⁸ Hynes, R. G. Mo[¨]ssinger, J. C. Cox, R. A. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, 28, 2827

⁹ Huthwelker, T. Malmstro[¨]m, M. K. Helleis, F. Peter, Th. Moortgat, G. J. *Phys. Chem. A* **2004**, 108, 6302

¹⁰ Molina, M. J.; Tso, T. L.; Molina, L. T.; Wang, F. C. Y. *Science* **1987**, 238, 1253

¹¹ Flu[¨]ckiger, B. Chaix, L. Rossi, M. J. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 11739

¹² Huthwelker, T. *Experimente and Modellierung der Spurengasaufnahme in Eis. Dissertation, Universita[¨]t Bonn, Cu[¨]villier Verlag Go[¨]ttingen, 1999, ISBN 3-89712-675-3*

¹³ Chu, L. T.; Leu, M. T. Keyser, L. F. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 7779

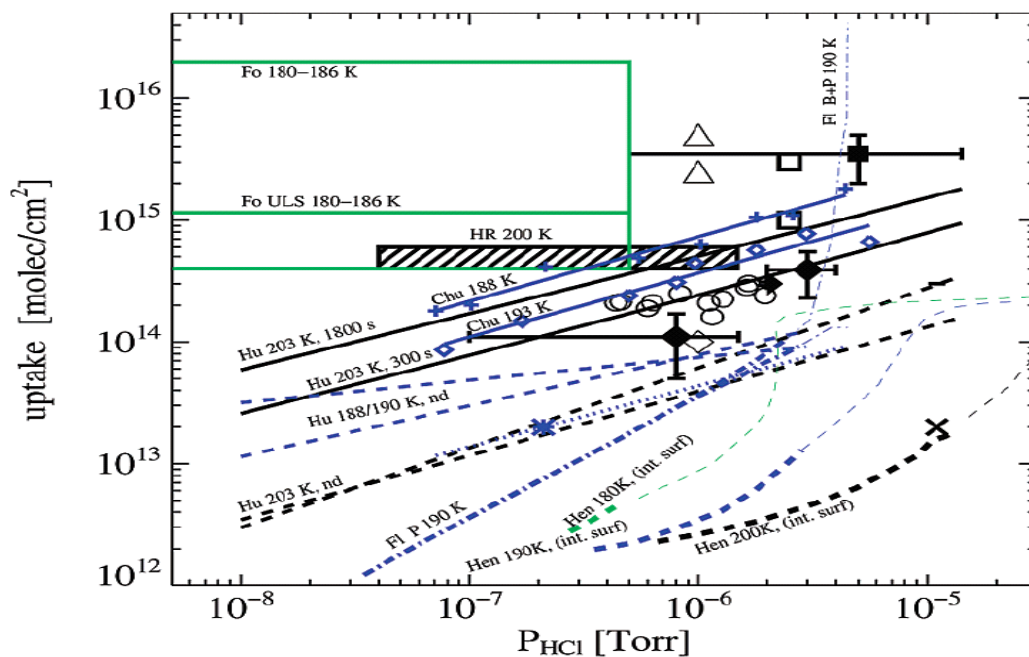
¹⁴ Marti, J. Mauersberger, K. Hanson, D. *Geophys. Res. Lett.* **1991**, 18 (10), 1861

¹⁵ 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.

¹⁶ Flu[¨]ckiger, B. Thielmann, A. Gutzwiller, L. Rossi, M. J. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. Chem. Phys.* **1998**, 102, 915

¹⁷ Lee, S.-H. Leard, D. C. Zhang, R. Z.; Molina, L. T. Molina, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 315, 7

¹⁸ Sokolov, O.; Abbatt, J. P. D. *Geophys. Res. Lett.* **2002**, 29, 1851 (<http://dx.doi.org/10.1029/2002GL014843>).



Σχήμα 10.1: Προσρόφηση HCl ανά τετραγωνικό εκατοστό, όπως έχει μετρηθεί από μια πλειάδα ερευνητών. Χρώματα: μαύρο 200K, μπλε 190K, πράσινο 180K. Οι συνεχείς γραμμές αναφέρονται στην συνολική προσρόφηση ανά γεωμετρική επιφάνεια. Οι διακεκομμένες γραμμές αναφέρονται σε επεξεργασμένα δεδομένα, όπως κανονικοποίηση της επιφάνειας και εκτιμήσεις βασισμένες σε ασυμπτωτική προσαρμογή ή σε αριθμητικά μοντέλα κινητικής προσρόφησης. Τα πράσινα τετράγωνα αφορούν πειραματικά δεδομένα από την ερευνητική ομάδα του Foster⁷, όπου οι συνεχείς γραμμές με επιγραφή ULS αναφέρονται στο ανώτατο όριο προσρόφησης για λείες επιφάνειες λάγου. Τα γραμμοσκιασμένα τετράγωνα με ετικέτα HR200 είναι δεδομένα από τους Hanson και Ravishankara. Οι συνεχείς γραμμές με ετικέτα Hu 203K,1800s και 203K,300s, είναι πειράματα προσρόφησης σε πορώδης επιφάνειες λάγου σε δυο διαφορετικούς πειραματικούς χρόνους 1800 και 300 δευτερόλεπτα αντίστοιχα ενώ οι διακεκομμένες γραμμές Hu 180/190nd και Hu 203nd αφορούν την προσρόφηση όπως προέκυψε έπειτα από ασυμπτωτική προσαρμογή ή αριθμητικά μοντελα⁹. Ως μπλε σταυροί και ρόμβοι παρατίθενται τα μη επεξεργασμένα δεδομένα που προέκυψαν από τον Chu et al.¹³ στους 188 και 193K αντίστοιχα, ενώ οι συνεχείς γραμμές με ετικέτα Chu 188K και Chu 193K είναι δεδομένα που έχουν προσαρμοστεί δείχνοντας την αναλογία $\theta \propto P^{1/2}$. Οι διακεκομμένες γραμμές με ετικέτα Hen 200K, Hen 190K, Hen 180K, είναι ισόθερμες προσρόφησης στους 200K, 190K, 180K αντίστοιχα. Διακεκομμένες γραμμές με ετικέτα FLP190K και FLP + B 190K αφορούν την προσρόφηση όπως υπολογίστηκε από το μοντέλο του Fluckinger et al.¹⁹ στην επιφάνεια και στο εσωτερικό (bulk) του λάγου. Ως ανοιχτά τρίγωνα αναπαριστώνται οι μετρήσεις προσρόφησης από την ερευνητική ομάδα του Huthwelker¹⁵ χρησιμοποιώντας την τεχνική RBS σε πολυκρυσταλλικό λάγο με προσρόφηση για τα πρώτα 0.75μm και για χρονική διάρκεια 2.6 και 6.9 ώρες. Τα γεμάτα τετράγωνα είναι δεδομένα από την μελέτη του Barone et al.² ενώ τα ανοιχτά τετράγωνα είναι δεδομένα που προέκυψαν από τον Abbat et al.⁶ για χρόνο έκθεσης της επιφάνειας 300s και 2100s σε Vapor Deposited λάγο. Οι ανοιχτές τέλειες είναι αποτελέσματα σε λεία στρωματά λάγου από τον Hynes et al.⁸. Οι γεμάτοι ρόμβοι με σφάλματα αφορούν μετρήσεις από τον Lee et al.¹⁷ σε λείες επιφάνειες λάγου. Τα γεμάτα τρίγωνα που δείχνουν προς τα δεξιά Lee et al.¹⁷ αναπαριστούν δεδομένα προσρόφησης σε τραχύς επιφάνειες λάγου ενώ οι σταυροί δείχνουν το ελάχιστο όριο σε προσρόφηση σε σωματίδια λάγου προερχόμενα από αεροσκάφη σε θερμοκρασία 210K. Οι ανοιχτοί ρόμβοι Marti Mauersberger¹⁴ είναι αποτελέσματα συνπροσρόφησης HCl/HNO₃. Οι μπλε αστερίσκοι Chu et al.¹³ αφορούν δεδομένα προερχόμενα από την προσρόφηση σε πορώδης λάγο. Τέλος η μπλε διακεκομμένη γραμμή αφορά δεδομένα σε θερμοκρασία 180K θεωρώντας εξάρτηση της πίεσης $P^{1/2}$.

¹⁹ Fluckiger, B.; Rossi, M. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 4103

Ερευνητική ομάδα	Τεχνική	T(K)	P (x10 ⁻⁶ Torr)	Uptake (x10 ¹⁵ molecule cm ⁻²)	Διάρκεια πειράμ.	Είδος πάγου	Πάχος πάγου (μm)
Marti and Mauersberger ¹⁴	KN	200	0.1-1	0.1	30 s	vp	1
Abbatt et al. ⁶	FT	201	1-4	1-3	5-35	vp	5-40
Hanson and Ravishankara ³	FT	201	0.04-1.5	0.4-0.6		vp	3-30
		201	0.2	0.5	5	vp	
Chu et al. ¹³	FT	188,193	0.07-4	0.1-0.2	15-90	vp	1.4 ± 0.2
	FT	188	0.21	0.02b	-	vp	0.5-15.7
Chu et al. ¹³	FT	188	not given	0.8-11	-	vp	3.7-34.1
F Foster et al. ⁷	LITD	180-186	0.001-0.6	0.4-20c	-	vp	-
			-	1.15δ			
Flu ^o ckiger et al. ¹⁶	KN	190-210	0.5-200		ms to ~40 min	vp	>0.3
Barone et al. ²	KN	202	50-10000	3.5	30-60	vp	0.051
Leu et al. ⁵	FT	196	0.5	0.1-1	-	vp	1-45
Foster et al. ⁷	LITD	180-186	0.001-0.5	0.4- 20	-	vp	a
Foster et al. ⁷	LITD	180-186	0.001-0.5	0.4-1.15	-	vp	a
Lee et al. ¹⁷	TFT	201	0.15-4	0.1-0.4	-	S	-
		201	2	~0.3		Vp	
Lee et al. ¹⁷	TFT	~210	5-20	>0.02	-	scp	1-5
Huthwelker et al. ^{9,12}	KN	188-203	0.08-10	0.03 -1	<3 h	vp	3-50
Flu ^o ckiger et al. ^{5,11}	KN	190-210	-	0.4-1		b, vp, sc	-
Hynes et al. ⁸	FT	205	0.4-2	~0.2	~5 min	S	-
		205-230	1.2	~0.3-0.1		S	
Sokolov and Abbatt ¹⁸	FT	228	1-4	0.15	-	b	-
Flu ^o ckiger et al. ¹⁹	KN	190	0.6-2.7	0.1-0.4	10 s	b	∞
Flu ^o ckiger et al. ¹⁹	KN	190 2.8-	3.2m	1.5-41	10 s	b	∞
Huthwelker et al. ¹⁵	RBS	200	1	0.03-2f	3-7 h	s	-
Henson et al. ¹	KN/SH G	180, 190, 200	0.5-40	0.001-0.1	hours	vp	100

FT: Flow Tube, TFT: Turbulent Flow Tube, KN: Knudsen Cell, RBS: Rutherford Backscattering, vp: vapour deposited ice, s: smooth ice film, growth from distilled water, b: bulk ice, sc: single crystalline ice scp: single crystalline airborne ice.

Πίνακας 10.1: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα από τη μελέτη της προσρόφησης του HCl σε επιφάνειες πάγου.

Είναι προφανές ότι τα αποτελέσματα είναι σκεδασμένα για πολλές τάξεις μεγέθους, κυρίως λόγω της πολυπλοκότητας του φαινομένου καθώς επίσης και των διαφορετικών πειραματικών συνθηκών όπου έχουν διεξαχθεί τα πειράματα. Παρακάτω θα αναφερθούν περιληπτικά οι σπουδαιότερες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έως σήμερα, περιγράφοντας τη μεθοδολογία που έχει ακολουθηθεί, και αναφέροντας τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από αυτές. Τέλος θα διερευνηθούν οι κυριότερες παράμετροι που καθορίζουν την αλληλεπίδραση του HCl με επιφάνειες πάγου και θα γίνει συσχέτιση των αποτελεσμάτων παρά την μεγάλη σκέδαση που παρουσιάζουν.

Τα πρώτα δεδομένα σε χαμηλές θερμοκρασίες δημοσιεύτηκαν από τον Molina και την ερευνητική του ομάδα¹⁰, έπειτα από μια πρωτοποριακή για την εποχή έρευνα, μελετώντας την προσρόφηση του HCl και του HNO₃ χρησιμοποιώντας ένα σωλήνα ταχείας ροής επικαλυμμένο με πάγο. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η διάχυση των ενώσεων αυτών σε επιφάνειες πάγου και σε χαμηλές θερμοκρασίες, ήταν ταχεία, για το HCl η σταθερά διάχυσης μετρήθηκε $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}$ στους 185K, αναδεικνύοντας τον άμεσο και σπουδαίο ρόλο των αλογονομένων ενώσεων στην στρατοσφαιρική χημεία, κυρίως στους πόλους την περίοδο της άνοιξη. Τα αποτελέσματα αυτά αποτέλεσαν το εναρκτήριο λάκτισμα για μια σειρά άλλων μελετών που αφορούσαν την διερεύνηση της αλληλεπίδρασης του HCl με επιφάνειες πάγου.

10.1 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΑΠΟ ΤΗ ΜΕΡΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

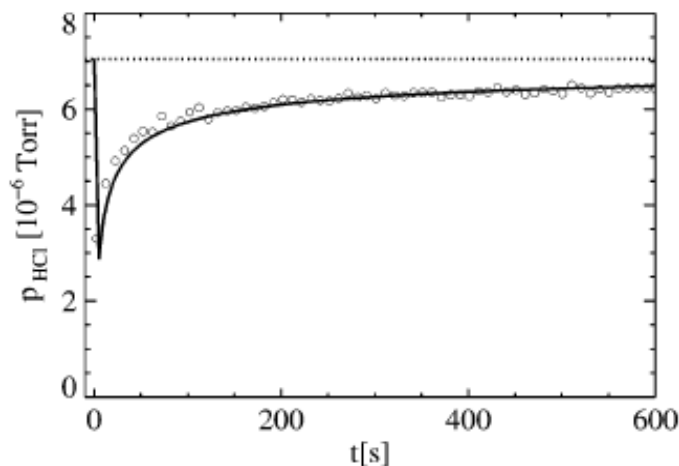
Μια σειρά από ερευνητικές ομάδες εξέτασαν την εξάρτηση της προσρόφησης του HCl στον πάγο ως συνάρτηση της μερικής του πίεσης. Οι Hanson και Mauersberger⁴ διερεύνησαν την αλληλεπίδραση του HCl σε πάγο και σε NAT(τριωδρίτης νιτρικού οξέος). Οι επιφάνειες του πάγου δημιουργήθηκαν κατά την εναπόθεση ατμών νερού (Vapor Deposited Ice, V.D.I.) σε κρύα επιφάνεια γυαλιού. Πραγματοποίησαν διαδοχικά πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης HCl, αναλύοντας με αυτόν τον τρόπο τόσο την αέρια όσο και τη στερεή φάση, καταγράφοντας τα αέρια προϊόντα σε ένα φασματογράφο μάζας. Η προσρόφηση του HCl στο NAT ακολουθεί την αναλογία $P_{\text{HCl}} \propto X_{\text{HCl}}^2$ (X_{HCl} λόγος ανάμιξης) ενώ για αυτή του HCl με τον πάγο βρέθηκε η αναλογία $P_{\text{HCl}} \propto X_{\text{HCl}}$. Τα συμπεράσματα από αυτή τη μελέτη ήταν ότι το υδροχλώριο δρα ως ισχυρός ηλεκτρολύτης μόνο στο NAT και όχι στον πάγο και ότι ο λόγος ανάμιξης του HCl στον πάγο ήταν της τάξεως του 0.1-1%, όντας πολύ μικρότερος σε σχέση με τα αποτελέσματα του Molina. Δυο χρόνια αργότερα

ασχολήθηκαν εκ νέου με το θέμα²⁰ εξετάζοντας αυτήν τη φορά τις πιθανότητες πειραματικών σφαλμάτων - αποκλίσεων, όπως η προσρόφηση του HCl στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και η δυσκολία επίτευξης θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αφότου έλαβαν υπόψη τα πειραματικά σφάλματα των μετρήσεων τους, κατέληξαν ότι η εξάρτηση της πίεσης $P_{\text{HCl}} \propto X_{\text{HCl}}$ που είχαν συμπεράνει από την προηγούμενη τους μελέτη, δεν αναπαριστούσε την προσρόφηση του HCl στον πάγο αλλά επηρεαζόταν περισσότερο από τα κρύα τοιχώματα του αντιδραστήρα.

Ο Chu μελέτησε την προσρόφηση του HCl σε V.D.I.¹³, χρησιμοποιώντας σωλήνα ταχείας ροής σε θερμοκρασίες 188-193K. Το εύρος των πιέσεων που χρησιμοποιήθηκε ήταν από 8×10^{-8} έως 4×10^{-6} Torr και η μελέτη αυτή ήταν η πρώτη που έδειξε την εξάρτηση της προσρόφησης του HCl με την τετραγωνική ρίζα της μερικής του πίεσης ($\theta_{\text{HCl}} \propto P_{\text{HCl}}^{1/2}$), υποδηλώνοντας τη διάσταση του HCl κατά την προσρόφηση του στον πάγο.

Πειράματα μελέτης της αλληλεπίδρασης του HCl με V.D.I πραγματοποιήθηκαν και από τον Huthwelker σε ένα κατάλληλα τροποποιημένο Knudsen αντιδραστήρα, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην ουρά που παρατηρήθηκε στα πειράματα προσρόφησης (σχήμα 10.2). Συμπέρανε ότι για ισοδύναμους πειραματικούς χρόνους η συνολική προσρόφηση ακολουθεί μια σαφή $\propto P^{-1/2}$ εξάρτηση. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιώντας ένα ασυμπτωτικό μοντέλο, προσπάθησε να ξεχωρίσει φαινόμενα στο εσωτερικό του πάγου (bulk processes) με επιφανειακά φαινόμενα (surface processes) μετρώντας τις σταθερές διάχυσης και τις σταθερές Henry σε ένα εύρος πιέσεων 3×10^{-8} έως 2×10^{-6} Torr.

²⁰ Hanson, D. R.; Mauersberger, K. J. *Phys. Chem.* **1990**, 94, 4700



Σχημα 10.2: Ενδεικτικό πείραμα προσρόφησης HCl σε επιφάνεια πάγου όπως έχει ληφθεί από την ερευνητική ομάδα του Huthwelker.

Ο Henson πραγματοποίησε πειράματα μελέτης προσρόφησης HCl σε πορώδες V.D.I σε αντιδραστήρα χαμηλής πίεσης. Το μέγεθος της επιφάνειας ήταν μεγάλο (8m^2) και η επακριβής μέτρηση του εμβαδού της έγινε μέσω B.E.T. μετρήσεων με Αργό (Ar). Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποίησε ασθενή ακτινοβολία 532nm , ακτινοβολούσα από ND:YAG Laser ενέργειας 100mJ , προσπίπτοντας στις επιφάνειες του πάγου. Η δεύτερη αρμονική της δέσμης κατευθυνόταν σε ένα μονοχρωμάτορα εστιασμένο στα 266nm και η ανίχνευση της γινόταν από ένα φωτοπολλαπλασιαστή (P.M.T.). Η τεχνική αυτή διέφερε από τη συνηθισμένη διάταξη Knudsen επειδή ο αντιδραστήρας δεν είχε έμβολο απομόνωσης των δειγμάτων. Χαρακτηριστικό της διάταξης αυτής είναι ότι λόγω της μεγάλης επιφάνειας των δειγμάτων και της αργής ταχύτητας άντλησης, σχεδόν όλη η ποσότητα του HCl που εισάγεται, προσροφάται από την επιφάνεια προτού διαφύγει από τον αντιδραστήρα.

Ο Barone² χρησιμοποίησε ένα συνδυασμό ανιχνευτικών τεχνικών, φασματομετρία μάζας και φασματοσκοπίας υπερύθρου ανάκλασης και απορρόφησης, για την ταυτόχρονη ανίχνευση των αερίων και στερεών προϊόντων. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε Knudsen αντιδραστήρα και διερευνήθηκε η αλληλεπίδραση του HCl, HBr, HI, με λεπτές επιφάνειες πάγου, περίπου 10nm και σε θερμοκρασιακό εύρος $100\text{-}230\text{K}$, πάνω σε λειασμένη επιφάνεια αλουμινίου.

10.1.1 ΜΗ ΑΝΑΣΤΡΕΨΙΜΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Οι Hanson και Ravishankara³ χρησιμοποίησαν τη διάταξη του σωλήνα ταχείας ροής για τον καθορισμό της προσρόφησης του HCl σε VDI σε θερμοκρασία 201K και σε πιέσεις HCl 4×10^{-8} έως 1.4×10^{-6} Torr, χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτική τεχνική την

φασματομετρία μάζας. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης - εκρόφησης, μέσω μιας διαδικασίας τριών φάσεων:

1^η φάση: αρχικά ο εισαγωγέας είχε τοποθετηθεί στο κατώτατο σημείο του σωλήνα καταγράφοντας την ένταση του σήματος του HCl πριν την έκθεση της επιφάνειας.

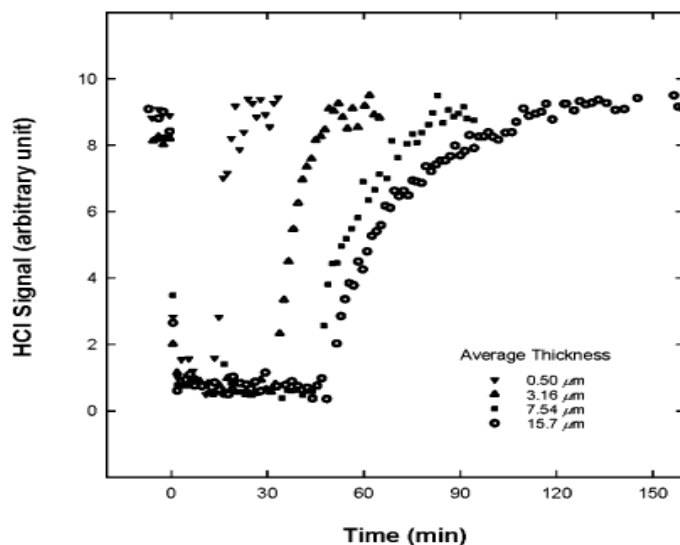
2^η φάση: ο εισαγωγέας ανυψώνεται, το HCl αλληλεπιδρά με την επιφάνεια και τελικά προσροφάται. Καταγράφεται η πτώση της έντασης του σήματος του HCl.

3^η φάση: ο εισαγωγέας επανέρχεται στην αρχική του θέση και καταγράφεται η εκρόφηση του HCl από τον πάγο διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία.

Το κυριότερο συμπέρασμα της μελέτης ήταν ότι το HCl προσροφάται μη αναστρέψιμα εκτιμώντας ότι το φαινόμενο αυτό ίσως να μεταβάλλει τη δομή του πάγου. Αξιοσημείωτο είναι και το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση της προσρόφησης του HCl από τη μερική του πίεση σε αντίθεση με όλες τις προηγούμενες μελέτες.

10.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ, ΤΟΥ ΠΟΡΩΔΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΠΑΧΟΥΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Μια εξίσου σημαντική παράμετρος που λήφθηκε υπόψη από τους ερευνητές ήταν η εξάρτηση της προσρόφησης του HCl από το πάχος της επιφάνειας του πάγου. Στο (σχήμα 10.3) παρουσιάζονται μετρήσεις σε σωλήνα ταχείας ροής όπου ερευνάται αυτή η εξάρτηση. Είναι εμφανές ότι η ουρά του σήματος είναι πιο παρατεταμένη στα παχύτερα στρώματα πάγου. Οι ερευνητές ανέλυσαν την εξάρτηση της προσρόφησης του HCl από το πάχος της επιφάνειας στους 188K και χρησιμοποιώντας το μοντέλο του Keyser^{24,26} για πορώδεις επιφάνειες. Το μοντέλο υποθέτει ότι η ολική χωρητικότητα είναι ανάλογη του φυσικού εμβαδού της επιφάνειας. Στηριζόμενοι λοιπόν σε αυτήν την θεώρηση, κατέληξαν ότι υποτιμούν το πραγματικό εμβαδόν της επιφάνειας κατά 25 φορές περίπου.



Σχήμα 10.3: Εξάρτηση του σήματος σε σωλήνα συνεχούς ροής μεταβάλλοντας το πάχος της επιφάνειας όπως έχει ληφθεί από την ερευνητική ομάδα του Chu¹³.

Ο Foster⁷ και οι συνεργάτες του πραγματοποίησαν πειράματα σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες, 140-186K και εύρος πιέσεων HCl από 1×10^{-9} έως 1×10^{-6} Torr, χρησιμοποιώντας την τεχνική της φασματοσκοπίας επαγόμενης θερμικής εκρόφησης από laser (Laser-Induced Thermal Desorption Spectroscopy, L.I.T.D. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι παρατήρησαν αυξημένη προσρόφηση του HCl αυξανόμενου του χρόνου προετοιμασίας της επιφάνειας, η οποία περιλαμβάνει το χρόνο που απαιτείται για τη δημιουργία του στρώματος του πάγου, θέρμανση και ψύξη ξανά (Annealing), ισορροπία με την αέρια φάση, χωρίς όμως να παρατηρήσουν εξάρτηση ούτε από την πίεση του HCl ούτε από τη θερμοκρασία. Θέλοντας να εξηγήσουν τα αποτελέσματα, υπέθεσαν ότι με την πάροδο του χρόνου η επιφάνεια του πάγου γίνεται τραχύτερη, παρέχοντας μεγαλύτερη έκταση για αντίδραση. Για επιφάνειες πάγου που είχαν σχηματιστεί σε θερμοκρασίες 180-186K η συνολική προσρόφηση του HCl ήταν $(7.2 \pm 1.6) \times 10^{15}$ molecules cm^{-2} για πιέσεις 1×10^{-9} έως 1×10^{-6} Torr, ενώ για πειράματα με μικρότερο χρόνο προετοιμασίας της επιφάνειας η προσρόφηση ήταν 1.15×10^{15} molecules cm^{-2} .

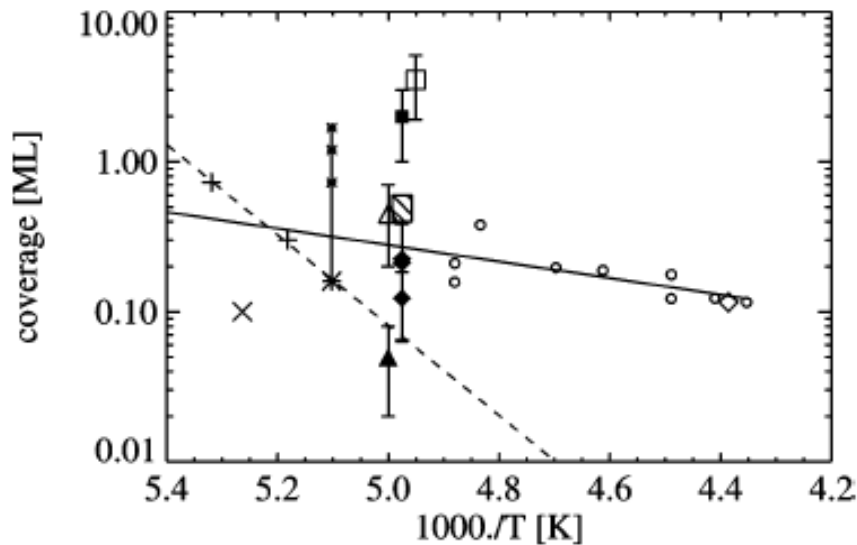
Τέλος ο Leu και η ερευνητική του ομάδα⁵ έπειτα από πειράματα σε σωλήνες συνεχούς ροής και για μερικές πιέσεις HCl 5×10^{-7} Torr, παρατήρησαν γραμμική αύξηση της προσρόφησης του HCl με την αύξηση του πάχους του δείγματος.

10.3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Σύμφωνα με τα παραπάνω εξάγεται το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση του HCl στον πάγο είναι ένα πολυπαραμετρικό φαινόμενο και παρόλο που τα αποτελέσματα είναι αρκετά σκεδασμένα, η αναλυτική και προσεκτική ερμηνεία τους παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τις διαδικασίες που συμβαίνουν στην επιφάνεια του πάγου (surface procedures) αλλά και στο εσωτερικό του (bulk procedures). Παρακάτω θα πραγματοποιηθεί η συσχέτιση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης αυτής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και της φύσης του υποστρώματος.

10.3.1 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ

Η πλειονότητα των διαθέσιμων δεδομένων έχουν εξαχθεί σε μερικές πιέσεις HCl $\sim 10^{-6}$ Torr, επομένως η όποια συσχέτιση μεταξύ τους θα περιοριστεί σε αυτήν την πίεση. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της προσρόφησης του HCl παρατίθενται στο διάγραμμα 10.4.

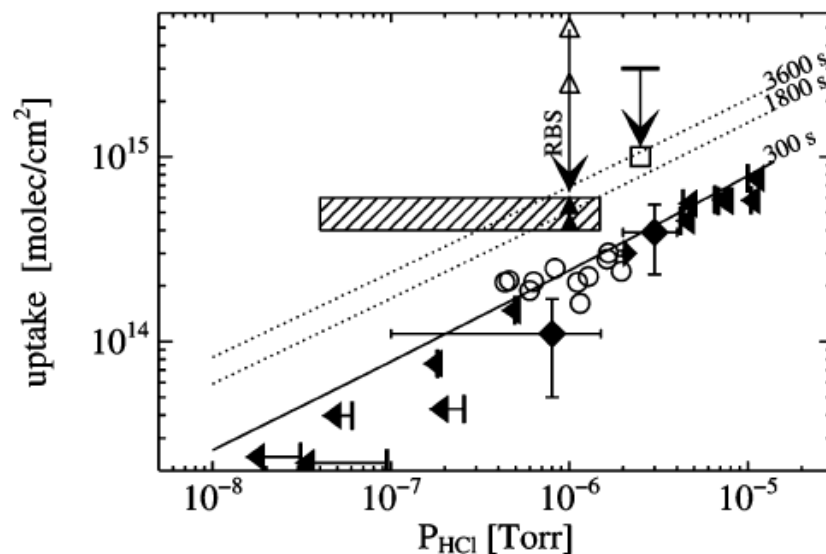


Σχήμα 10.4: Επικάλυψης της επιφάνειας του πάγου ως συνάρτηση της ανάστροφης θερμοκρασίας για μερικές πιέσεις HCl $\sim 10^{-6}$ Torr. Οι σταυροί Chu et al.¹³, αστερίσκοι Leu et al.⁵, γεμάτοι ρόμβοι Lee et al.¹⁷ θεωρώντας $\theta \propto P^{1/2}$ εξάρτηση. Τα γεμάτα τρίγωνα και άδεια τρίγωνα αποτελέσματα της ομάδας του Huthwelker⁹, η γραμμοσκιασμένη περιοχή δεδομένα των Hanson και Ravishankara³, ανοιχτοί κύκλοι προσρόφηση σε λείο πάγο Hynes et al.⁸, τα γεμάτα τετράγωνα μετρήσεις του Abbatt et al.⁶ και ο ο ανοιχτός ρόμβος αφορά μετρήσεις του Sokolov et al.¹⁸. Οι συνεχής και διακεκομμένη γραμμή είναι οι Arrhenius γραμμικές προσαρμογές των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τους Hynes et al.⁸ και Chu et al.¹³ αντίστοιχα.

Όπως ήταν αναμενόμενο, η αλληλεπίδραση του HCl με τον πάγο είναι ισχυρότερη ελαττώνοντας τη θερμοκρασία, αυξημένη προσρόφηση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Από την Arrhenius γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά την προσρόφηση του HCl σε λείες επιφάνειες πάγου, Hynes et al.⁸, προέκυψε η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης (-48.9 ± 0.2)Kj/mol. Συνεπώς, παρόλο που δεν έχει εξαχθεί σαφής βαθμός εξάρτησης της προσρόφησης από την θερμοκρασία, η πλειοψηφία των ερευνητών παρατηρούν αυξημένη προσρόφηση κατά την ελάττωση της θερμοκρασίας.

10.3.2 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ

Η εμπειριστατωμένη γνώση της εξάρτησης της προσρόφησης ενός αεριού σε μια επιφάνεια από την πίεση, παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη φύση και το μηχανισμό της αντίδρασης. Γενικά, για τον ακριβή καθορισμό αυτής της εξάρτησης απαιτείται η διεξαγωγή πειραμάτων σε ένα μεγάλο εύρος πιέσεων. Η πλειοψηφία των ερευνητικών ομάδων που έχουν εξετάσει την προσρόφηση του HCl σε επιφάνειες πάγου έχουν πραγματοποιήσει τα πειράματά τους σε θερμοκρασία περίπου 200K, επομένως η συσχέτιση τους θα γίνει σε αυτήν τη θερμοκρασία.(σχήμα 10.5).



Σχήμα 10.5: Συγκριτικό διάγραμμα της συνολικής προσρόφησης του HCl στον πάγο σε θερμοκρασίες ~200K. Οι ανοιχτές τέλειες Hynes et al.⁸ στους 205K. Η γραμμοσκιασμένη περιοχή αφορά δεδομένα από τους Hanson Ravishankara³ οι οποίοι δεν παρατήρησαν εξάρτηση από την πίεση. Το ανοιχτό τετράγωνο είναι δεδομένα του Abbatt et al.⁶ ενώ τα ανοιχτά τρίγωνα αντιπροσωπεύουν μετρήσεις προσρόφησης HCl στα επιφανειακά στρώματα (πάνω από 0.75μm) χρησιμοποιώντας την τεχνική RBS για 6.9 και 2.6 ώρες. Ως οριζόντια τόξα αναπαριστώνται τα δεδομένα προσρόφησης HCl μετά από 300s. Τέλος οι συνεχείς και διακεκομμένες γραμμές σχετίζονται με την παραμετροποίηση της προσρόφησης για χρόνους πειράματος 300, 1800 και 3600 δευτερολέπτων αντιστοίχως.

Σύμφωνα με το προηγούμενο σχήμα συμπεραίνουμε ότι παρατηρείται σαφής αύξηση της προσρόφησης του HCl συναρτήσει της πίεσης, εξαιρουμένων των δεδομένων που προέκυψαν από τους Hanson και Ravishankara. Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι ο Thomas Huthewelker παρατήρησε και μια σαφής εξάρτηση της προσρόφησης από το χρόνο έκθεσης της επιφάνειας, αφού το HCl διαχέεται συνεχώς μέσα στον πάγο.

10.3.3 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΑΠΟ ΤΟ ΠΑΧΟΣ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Η δομή αλλά και το πάχος μιας επιφάνειας αποτελούν μια εξίσου σημαντική παράμετρο που επηρεάζει και καθορίζει την αλληλεπίδραση ενός αερίου μορίου με ένα στερεό υπόστρωμα. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν επιχειρήσει να μελετήσουν την εξάρτηση της προσρόφησης του HCl μεταβάλλοντας το πάχος του πάγου, σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (T=200K και P=10⁻⁶ Torr). Τα συμπεράσματα από αυτήν τη διερεύνηση είναι συγκεκριμένα, χωρίς να εξαχθεί με

ακρίβεια συγκεκριμένη τάση για την εξάρτηση της προσρόφησης από το πάχος της επιφάνειας. Στα μοναδικά συμπεράσματα που κατάφεραν να καταλήξουν είναι ότι:

- Όταν το πάχος του πάγου είναι μεγαλύτερο από ένα μικρόμετρο τότε παρατηρείται μια μικρή αύξηση της προσρόφησης όταν αυξάνεται το πάχος της επιφάνειας ενώ ο λόγος ανάμιξης του HCl στον πάγο παραμένει σταθερός.
- Όταν όμως το πάχος της επιφάνειας του πάγου είναι μικρότερο από ένα μικρόμετρο, τότε παρατηρείται μόνο αύξηση του λόγου ανάμιξης.

Συνοψίζοντας, φαίνεται ότι παρόλο που η ετερογενής αντίδραση του HCl με επιφάνειες πάγου έχει υπάρξει αντικείμενο ερευνάς εδώ και δυο δεκαετίες, συνεχίζει να απασχολεί τους ερευνητές, καθώς είναι δυσχερής η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων σχετικά με τις παραμέτρους που καθορίζουν την ετερογενή αυτή αλληλεπίδραση. Η σκέδαση που παρατηρείται μεταξύ των αποτελεσμάτων οφείλεται πρωτίστως στην πολυπλοκότητα του φαινομένου, αλλά και σε ένα σημαντικό βαθμό στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιεί η εκάστοτε ερευνητική ομάδα. Τα υπάρχοντα δεδομένα δείχνουν ότι η προσρόφηση του HCl σε επιφάνειες πάγου εξαρτάται από τρεις βασικούς παραμέτρους, τη θερμοκρασία, τη μερική πίεση του HCl και το πάχος της επιφάνειας του πάγου. Όσον αφορά τις δυο πρώτες παραμέτρους παρατηρήθηκε ανάστροφη τάση της προσρόφησης ως προς τη θερμοκρασία και ευθεία τάση ως προς την πίεση. Αντιθέτως, συγκεκριμένη εξάρτηση από το πάχος της επιφάνειας του υποστρώματος δεν προέκυψε. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι πειραματικές και θεωρητικές μελέτες έχουν δείξει ότι κατά την προσρόφηση του, το HCl διίσταται και διαχέεται, αλλάζοντας πιθανώς και τη δομή της επιφάνειας του πάγου.