



National
Technical
University of
Athens

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εργαστήριο : Τεχνικής Χημικών Διεργασιών

Διπλωματική Εργασία
Θερμική Διάσπαση Όξινου Θεικού Αμμωνίου: Κινητική και
Θερμοδυναμική Διερεύνηση



Του φοιτητή
Καραμαούνα Ανδρέα
Αρ. Μητρώου: 05109041

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια
Γρηγοροπούλου Ελένη

Αθήνα 2015

Θερμές ευχαριστίες για την καθοδήγηση και τη βοήθεια που μου παρείχαν καθ' όλη τη διαδικασία εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής :

- Στην καθηγήτρια κυρία Γρηγοροπούλου Ελένη τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσε να δουλέψω υπό την αιγίδα της σε ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, όσο και για τις πολύτιμες συμβουλές της σε κάθε στάδιο της διαδικασίας.
- Την επόπτριά μου, υποψήφια διδάκτορα, Παπαηλιοπούλου Νατάσσα για την αμέριστη συμπαράστασή της.
- Το προσωπικό του εργαστηρίου Τ.Χ.Δ. για την όμορφη εργασιακή ατμόσφαιρα που μου εξασφάλισαν.
- Το μέλος του Ε.ΔΙ.Π. κύριο Κορρέ Δημήτρη για την βοήθειά του.
- Τον καθηγητή κύριο Φιλιππόπουλο Κώστα για την βοήθεια του επί τεχνικών και θεωρητικών προβλημάτων.
- Την οικογένειά μου για την στήριξή της σε κάθε δυσκολία που συνάντησα κατά την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.
- Το Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο για την παροχή των εργαστηριακών εγκαταστάσεων στις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα απαραίτητα πειράματα.

Περιεχόμενα

ABSTRACT	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ΣΚΟΠΟΣ	9
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	14
Α. Θερμική Διάσπαση.....	14
Β. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση ή Θερμική Βαρομετρική Ανάλυση (TGA)	17
Γ. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC):.....	21
Δ. Ανάλυση ορυκτών με την χρήση περίθλαση ακτίνων Χ	23
Ε. Αντιδράσεις Στερεάς Κατάστασης (Solid-State Reactions)	27
ΣΤ. Θερμοδυναμικά Μεγέθη και Τρόπος Υπολογισμού	28
Ζ. Κινητική/Μηχανισμοί (Μοντέλα) Αντιδράσεων Στερεάς Κατάστασης.....	34
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ	40
2.α Θερμική Διάσπαση Θεικού Αμμωνίου.....	40
2.β Θερμική Διάσπαση Όξινου Θεικού Αμμωνίου.....	44
2.γ Εξάρτηση Ρυθμού Διάσπασης από την Μάζα Δείγματος	48
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	51
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	64
Α) Έψηση δειγμάτων $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και Ανάλυση XRD αυτών.....	64
Β) Ανισόθερμη Θέρμανση TGA NH_4HSO_4	65
Γ) Ισόθερμες Θερμάνσεις NH_4HSO_4 στον Θερμοζυγό	66
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	69
Α. Ανάλυση XRD Εψημένων Δειγμάτων Θεικού Αμμωνίου	69
Β. Θερμοδυναμική Διερεύνηση	78
Β.1 Διάγραμμα TGA/DSC – Θερμοκρασία Έναρξης Αντίδρασης.....	78
Β.2 Πιθανές Αντιδράσεις και Μηχανισμοί	82
Β.3 Θερμοδυναμικά Δεδομένα	84
Β.4 Υποπεριπτώσεις Εξισώσεων / Συνδυασμός Βιβλιογραφικών Δεδομένων	87
Β.5. Επικρατέστερες αντιδράσεις.....	96
Γ. Αποτελέσματα Κινητικής Επεξεργασίας Ισόθερμων Καταπονήσεων	98
Δ. Εγγενής κινητική σταθερά k βάσει των δύο μοντέλων R1 και F0.....	106
Δ1. Υπολογισμός εγγενούς k , υπολογισμός προεκθετικού παράγοντα και ενέργειας ενεργοποίησης	108

ΣΦΑΛΜΑΤΑ.....	116
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	120
Μελλοντικές Προεκτάσεις.....	121
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	122
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	141

ABSTRACT

This dissertation is divided into two parts. The first part dealt with the verification or rejection of the compounds involved in the thermal decomposition of ammonium sulfate (AS) using XRD analysis, of AS pre-roasted samples at temperatures ranging from 250°C to 400°C. The second part dealt with the kinetic and thermodynamic study of the thermal decomposition of ammonium bisulfate (AHS) NH_4HSO_4 , using a thermo-balance in an atmosphere of nitrogen at a variety of temperatures and under atmospheric pressure of 1 bar. The decomposition was studied in an inert atmosphere of nitrogen with a steady supply of 40 ml/min.

In reference to the first part, samples of AS were heated in an oven under different thermoprogrames (with a step of 50°C between the thermoprogrames) so that the temperature range was fully covered. The roasted samples were then characterized qualitatively with the use of XRD analysis. A low angular speed of 0,77 degrees/min was chosen.

The results of the XRD analysis confirmed the first two steps of the thermal decomposition of AS occurs in three steps. The first step is the deammoniation of AS with production of triammonium hydrogen bisulfate and the second step the production of AHS.

Initially, NH_4HSO_4 was subjected to slow, non-isothermal heating (5 degrees C/min) ranging from 25°C to 500°C in order to observe its thermal behavior with respect to temperature. The melting point of the substance was verified at (146+-0,5)°C. It was observed that the outset of the thermal decomposition began shortly after the completion of the melting process.

The next step involved the subjecting of NH_4HSO_4 to isothermal heating at a specific range of temperatures (280°C to 400°C) in an effort to estimate the model/mechanism that describes the decomposition as well as the calculation of the rate constant.

The model that finally prevailed was R1, which has to do with a one-dimensional reaction only on the surface of the mixture. The zero-order model F0 (which describes a reaction that takes place three-dimensionally within the entirety of the reactants' volume) was rejected since its mathematical investigation concluded in a first-order reaction in terms of its volume.

In addition it was confirmed that the rate constants were apparent as they were mass-dependant, since the decomposition of larger samples required more time.

The results of the pre-exponential factor vary from $0,382 \cdot 10^7$ to $2,095 \cdot 10^7$ with units $[\text{g/s} \cdot \text{cm}^2]$ with a 5% error.

The results for the activation energy range from 123,78 to 132,13 in units (kJ/mol) with a 2,3% error.

After assuming six different possible reactions the differences of Gibbs energies (ΔG) were found in addition to the thermodynamic equilibrium temperature with the help of databases of thermodynamic properties. The six reactions that were chosen for study are the following:

- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$ (V1)
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3(\text{l})$ (V2)
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3(\text{l})$ (V3)
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ (V4)
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$ (V5)
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ (V6)

The thermodynamic investigation concluded that out of the six chemical equations only reaction V2 cannot describe the thermal decomposition of ammonium bisulfate.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία χωρίζεται σε δύο μέρη. Το πρώτο αφορά την επαλήθευση/απόρριψη των ενώσεων που συμμετέχουν στην θερμική διάσπαση του θεικού αμμωνίου με την χρήση συσκευής περίθλασης ακτίνων Χ, εψημένων δειγμάτων στο θερμοκρασιακό φάσμα 250-400°C. Το δεύτερο αφορά την κινητική και θερμοδυναμική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου (NH₄HSO₄), με την χρήση θερμοζυγού σε ατμόσφαιρα αζώτου στο θερμοκρασιακό φάσμα 280°C και σε πίεση ατμοσφαιρική (1 bar). Η διάσπαση μελετήθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου με σταθερή παροχή 40ml/min.

Όσον αφορά το πρώτο μέρος, δείγματα θεικού αμμωνίου θερμάνθηκαν σε φούρνο με την επιβολή διαφορετικών θερμοπρογραμμάτων (με βήμα 50°C μεταξύ των θερμοπρογραμμάτων) ώστε να καλυφθεί το θερμοκρασιακό φάσμα που τέθηκε. Τα δείγματα ύστερα από το πέρας των προαναφερθέντων πειραμάτων οδηγήθηκαν για ανάλυση με την χρήση της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD). Επιλέχθηκε μικρή γωνιακή ταχύτητα του συστήματος $\omega = 0,77$ μοίρες/λεπτό.

Μετά το πέρας και της XRD ανάλυσης, τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τα δύο πρώτα στάδια της θερμικής διάσπασης του θεικού αμμωνίου, με πρώτο την απομάκρυνση της αμμωνίας με παραγωγή όξινου δι-θεικού τρι-αμμωνίου και δεύτερο την παραγωγή όξινου θεικού αμμωνίου.

Όσον αφορά το δεύτερο μέρος, το όξινο θεικό αμμώνιο υποβλήθηκε αρχικά σε ανισόθερμη, αργή θέρμανση (5 °C/min) από τους 25°C στους 500 °C ώστε να παρατηρηθεί η θερμική του συμπεριφορά συναρτήσει της θερμοκρασίας. Επιβεβαιώθηκε το σημείο τήξης της ουσίας στους (146±0,5)°C, και παρατηρήθηκε έναρξη της θερμικής διάσπασης λίγο μετά το πέρας του φαινομένου της τήξης.

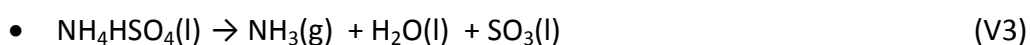
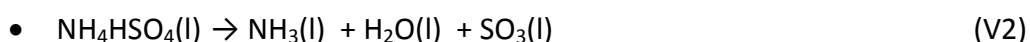
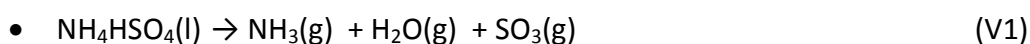
Επόμενο βήμα ήταν η υποβολή του NH₄HSO₄ σε ισόθερμες σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος (280°C-400°C) προς εύρεση του μοντέλου/μηχανισμού που περιγράφει την διάσπαση καθώς και τον υπολογισμό της σταθεράς του ρυθμού. Το μοντέλο που τελικώς επικράτησε ήταν το R1, το οποίο αφορά αντίδραση στην επιφάνεια του μίγματος, δηλαδή μονοδιάστατα. Το επίσης μηδενικής τάξης μοντέλο F0 απορρίφθηκε, καθώς το μοντέλο κατέληγε μετά την μαθηματική του διερεύνηση σε πρώτης τάξεως αντίδραση ως προς τον όγκο.

Επιπροσθέτως επιβεβαιώθηκε πως οι κινητικές σταθερές είναι φαινόμενες καθώς εξαρτώνται από την μάζα, με μεγαλύτερα δείγματα να απαιτούν περισσότερη ώρα για να διασπαστούν.

Τα αποτελέσματα για την προεκθετική σταθερά κυμαίνονται από $0,382 \cdot 10^7$ έως $1,912 \cdot 10^7$ με μονάδες [g/s*cm²] και σφάλμα της τάξης του 5%.

Τα αποτελέσματα για την ενέργεια ενεργοποίησης κυμαίνονται από 123,78 ως 132,13 με μονάδες [kJ/mol] και σφάλμα της τάξης του 2,3%.

Αφότου υποτέθηκαν έξι διαφορετικές πιθανές χημικές εξισώσεις (διαφορά σε προϊόντα και φάση αυτών) βρέθηκαν οι ελεύθερες ενέργειες καθώς και οι θερμοκρασίες θερμοδυναμικής ισορροπίας της κάθε μίας, με την χρήση βάσεων δεδομένων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Το πρόσημο της ΔG καταδεικνύει το κατά πόσο μια αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα, άρα και να επιβεβαιώσει/απορρίψει τις υποτιθέμενες χημικές εξισώσεις. Οι έξι αντιδράσεις που επιλέχθηκαν να εξεταστούν είναι οι παρακάτω:



Η θερμοδυναμική διερεύνηση κατέληξε πως από τις 6 παραπάνω χημικές εξισώσεις, μόνο V2 αποκλείεται να περιγράψει την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου.

ΣΚΟΠΟΣ

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η κινητική και θερμοδυναμική διερεύνηση της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου. Η διερεύνηση αυτή έχει ως απώτερο σκοπό τον υπολογισμό των ρυθμών διάσπασης (k) και των ελεύθερων ενεργειών (ΔG) για τον πλήρη χαρακτηρισμό της προαναφερθείσας θερμικής διάσπασης. Επιπροσθέτως έγινε προσπάθεια εύρεσης της χημικής εξίσωσης που περιγράφει την θερμική διάσπαση αυτή.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αποτελεί τις τελευταίες δεκαετίες μια εντεινόμενη απειλή για το περιβάλλον. Η ανάγκη για περιορισμό του, οδήγησε ερευνητές σε προσπάθεια εύρεσης μιας οικονομικής και βιώσιμης λύσης για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα κύρια υπεύθυνου για το συγκεκριμένο φαινόμενο.

Η στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ήλιος, άνεμος, βιομάζα κ.α.) αποτελεί την πιο διαδεδομένη λύση αυτή τη στιγμή με ανάμεικτα αποτελέσματα ως τώρα (μικροί βαθμοί απόδοσης, μεγάλοι χρόνοι απόσβεσης κ.α). Μια καινούρια σχετικά πατέντα είναι τα «τεχνητά δέντρα». Τα δέντρα αυτά με την χρήση υδροξειδίου του νατρίου, απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα προς σχηματισμό ανθρακικού νατρίου. Προς το παρόν ενώ το κόστος κατασκευής των δέντρων αυτών είναι μικρό και οι βαθμοί απόδοσης ιδιαίτερος ικανοποιητικοί (της τάξης του 90%), το κόστος αποθήκευσης διοξειδίου του άνθρακα παραμένει ασύμφορα μεγάλο (100\$/τόνο). Άλλη μια λύση η οποία χρησιμοποιείται εκτενώς είναι τα φίλτρα που χρησιμοποιούν στις καμινάδες οι βιομηχανίες. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα φίλτρα, διαφορετικών υλικών αλλά όλα με χαμηλούς βαθμούς απόδοσης ενεργοποιούμενα όμως από μια ελάχιστη συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα στο ρεύμα του αερίου μίγματος που τα διαπερνά.

Μία από τις λύσεις που έχουν προταθεί, αφορά την μόνιμη δέσμευση του CO₂ από πυριτικά ορυκτά του μαγνησίου μέσω ορυκτοποίησης.

Η ορυκτοποίηση CO₂ είναι μια μέθοδος δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα με αυξανόμενους υποστηρικτές τα τελευταία χρόνια^[1]. Ορίζεται ως η αντίδραση του CO₂ με πυριτικά ορυκτά που περιέχουν οξείδια ασβεστίου ή μαγνησίου προκειμένου να σχηματισθούν φιλικά προς το περιβάλλον και θερμοδυναμικά σταθερά ανθρακικά ορυκτά. Η γενική αντίδραση είναι $MSiO_3 + CO_2 \rightarrow MCO_3 + SiO_2$, όπου M είναι δισθενές ιόν (αντιστοιχεί σε ασβέστιο ή μαγνήσιο).

Οι λόγοι που η ορυκτοποίηση κερδίζει έδαφος τα τελευταία χρόνια είναι:

- Πολύ μεγάλη αποθηκευτική ικανότητα – αφθονία σε υπερβασικά πετρώματα παγκοσμίως
- Εξώθερμη αντίδραση
- Θερμοδυναμικά σταθερά προϊόντα
- Δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης των προϊόντων που προκύπτουν

Υπερβασικά πετρώματα πλούσια σε οξείδια του ασβεστίου και του μαγνησίου

- Περιδοτίτες

- Δουνίτες
- Χαρτζβουργίτες
- Λερζόλιθοι
- Σερπεντινίτες

Οι μέθοδοι της ορυκτοποίησης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

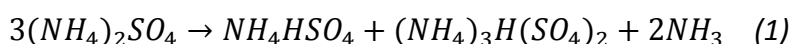
- Άμεση ορυκτοποίηση, η οποία λαμβάνει χώρα σε ένα στάδιο και αφορά την μέθοδο της άμεσης αντίδρασης αερίου-στερεού CO₂ καθώς και την άμεση υδατική μέθοδο.
- Έμμεση ορυκτοποίηση, που αφορά εξαγωγή του αντιδρώντος στοιχείου από την μάζα και σε δεύτερο στάδιο την ορυκτοποίηση αυτού. Οι μέθοδοι που εντάσσονται στην έμμεση ορυκτοποίηση είναι :
 1. Απομάκρυνση του στοιχείου με HCl
 2. Μέσω λιωμένου άλατος
 3. Μέσω χρήσης οξικού οξέος
 4. Υδατική μέθοδος σε δύο βήματα
 5. Εφαρμογή NaOH
 6. Οξέα

Το 1999 ο Mokhles M. Abd-Elzaher^{[2],[3]} χρησιμοποίησε σερπεντινίτη (ορυκτό σε περίσσεια στην Αίγυπτο) και μελέτησε την αντίδραση του εψημένου σερπεντινίτη με θεϊκό αμμώνιο χρησιμοποιώντας περίθλαση ακτίνων Χ. Σκοπός της συγκεκριμένης μελέτης ήταν η εκχύλιση μαγνησίου και η χρήση αυτού για παρασκευή ενώσεων του μαγνησίου.

Ο σερπεντινίτης δεν αφορά ένα συγκεκριμένο ορυκτό αλλά μια κατηγορία συγγενών μεταξύ τους ορυκτών. Ο χημικός τύπος για την κατηγορία αυτή είναι: X₂₋₃Si₂O₅(OH)₄ όπου X: Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Ni, Al, Zn ή Mn. Τα πιο διαδεδομένα μέλη της συγκεκριμένης κατηγορίας είναι ο αντιγορίτης και ο χρυσοτίλης με χημικούς τύπους: (Mg, Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ και Mg₃Si₂O₅(OH)₄.

Με φυσικές και χημικές αναλύσεις χαρακτήρισε τις διάφορες ενώσεις που προέκυψαν και επίσης καθόρισε τις θερμοκρασίες στις οποίες αυτές εμφανίζονται η διασπώνται.

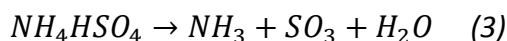
Μεταξύ 309-338°C εμφανίστηκε το πρώτο βήμα της παραπάνω διαδικασίας:



Το δεύτερο βήμα εμφανίστηκε μεταξύ 338-373 °C :

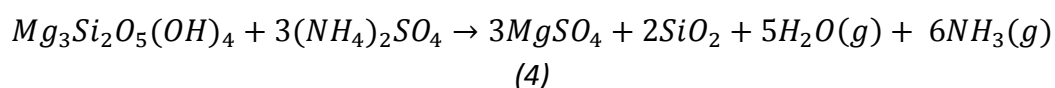


Το όξινο θεικό αμμώνιο διασπάται προς αμμωνία και τριοξείδιο του θείου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση μεταξύ 350-450 °C :

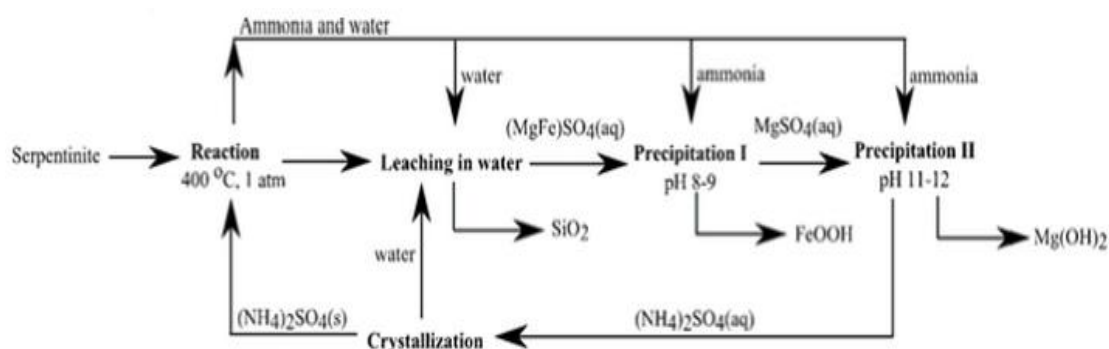


Το 2009 οι Fagerlund et al.^[4], στα πλαίσια της διερεύνησης της δέσμευσης του CO₂ από σερπεντινίτη κατά στάδια, χρησιμοποιώντας την θεωρία που διατύπωσε ο Abd-Elzaher για την εκχύλιση του μαγνησίου, πρότειναν την ορυκτοποίηση του διοξειδίου του άνθρακα. Πρότειναν να οδηγηθούν οι ενώσεις που λαμβάνονται από την επεξεργασία του σερπεντινίτη προς παραγωγή Mg(OH)₂.

Ειδικότερα, κατέληξαν στην παρακάτω εξίσωση για την θέρμανση του σερπεντινίτη μαζί με το θεικό αμμώνιο στους 400-500°C.

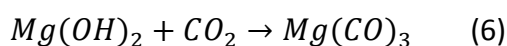


Η παραπάνω εξίσωση οδηγεί το μαγνήσιο προς θεικό μαγνήσιο το οποίο με την σειρά του όταν εμβαπτιστεί σε υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του αμμωνίου δίνει Mg(OH)₂ σύμφωνα με την εξίσωση (5) :



Εικόνα 1 - Διαδρομή σερπεντινίτης προς εξαγωγή Mg(OH)₂^[5]

Τέλος το υδροξείδιο του μαγνησίου υφίσταται ανθρακοποίηση με χορήγηση διοξειδίου του άνθρακα σε αντιδραστήρα PFB.



Η αντίδραση αυτή είναι ιδιαιτέρως εξώθερμη. Σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες και ρυθμούς μετατροπής η παραπάνω αντίδραση θα προσδώσει την ενέργεια που χρειάζεται το προηγούμενο βήμα της παραγωγής του υδροξειδίου του μαγνησίου, καθιστώντας το συνολικό ενεργειακό ισοζύγιο μηδενικό.

Γίνεται κατανοητό επομένως, πως το θεικό αμμώνιο παίζει κυρίαρχο ρόλο στον κύκλο που περιγράφηκε προηγουμένως, καθώς είναι αυτό που διασπάται και

αντιδρά με τα πυριτικά πετρώματα μαγνησίου προς εκχύλιση μαγνησίου. Για το λόγο αυτό κρίνεται σκόπιμη η επαλήθευση των φάσεων της θερμικής διάσπασης του $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$.

Το όξινο θεικό αμμώνιο (προϊόν διάσπασης θεικού αμμωνίου), διασπάται και αυτό θερμικώς με την σειρά του απορροφώντας μεγάλα ποσά θερμότητας. Η συμμετοχή του στην πορεία που ακολουθεί η θερμική διάσπαση του θεικού αμμωνίου καθιστά ενδιαφέρουσα την μελέτη της κινητικής αυτής. Στην παρούσα εργασία, θα αναλυθεί η κινητική συμπεριφορά της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου που αποτελεί μία από τις κύριες δράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την μελέτη της παραπάνω διεργασίας.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A. Θερμική Διάσπαση

Αντιδράσεις θερμικής διάσπασης^[6] ονομάζονται οι αντιδράσεις αποσύνθεσης ορισμένων χημικών ενώσεων με παροχή θερμικής ενέργειας.

Το φαινόμενο ονομάζεται και "θερμόλυση" και σ' αυτό ορισμένα σώματα με θέρμανση ή πύρωση χωρίς την παρουσία αέρα (ή αν υπάρχει αέρας αυτός δεν επιδρά στο θερμαινόμενο σώμα) διασπώνται σε δύο ή περισσότερα χημικά στοιχεία ή ενώσεις. Για παράδειγμα, το ανθρακικό ασβέστιο διασπάται θερμικά προς οξείδιο ασβεστίου και διοξείδιο του άνθρακα : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Μερικές ενώσεις όμως όταν θερμανθούν απλά διασπώνται στα συστατικά τους στοιχεία. Το νερό όταν θερμανθεί στους 2000 °C, διασπάται προς υδρογόνο και οξυγόνο : $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Μια αποσύνθεση μπορεί να βοηθηθεί και από την παρουσία καταλύτη. Για παράδειγμα, το υπεροξείδιο του υδρογόνου αποσυντίθεται ταχύτατα παρουσία οξειδίου του μαγγανίου : $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Αν η θερμική διάσπαση μιας ουσίας είναι ισχυρά εξώθερμη, τότε η ουσία είναι θερμοδυναμικά ασταθής. Η υψηλή θερμοκρασία μπορεί επίσης να προκαλέσει πολυμερισμό, κατά τον οποίο δημιουργούνται μεν μεγαλύτερα μόρια αλλά η μεγάλη θερμοκρασία μπορεί να διασπάσει τα μικρότερα μόρια προκαλώντας αντιδράσεις πυρόλυσης.

Θεωρητικά, η χημική ένωση με την υψηλότερη θερμοκρασία αποσύνθεσης είναι το μονοξείδιο του άνθρακα που διασπάται προς άνθρακα και ατομικό οξυγόνο : $\text{C}\equiv\text{O} \rightarrow \text{C} + \text{O}$. Μεγάλη θερμοκρασία αποσύνθεσης έχει και το άζωτο : $\text{N}\equiv\text{N} \rightarrow 2\text{N}$.

Οι αντιδράσεις θερμικής αποσύνθεσης μπορεί να είναι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ή και όχι. Έτσι διακρίνουμε δύο γενικές κατηγορίες :

- *Οξειδοαναγωγικές θερμικές διασπάσεις.* Σ' αυτές παρατηρούνται μεταβολές στους αριθμούς οξείδωσης των ατόμων που συμμετέχουν.
- *Θερμικές διασπάσεις που δεν ανήκουν στην οξειδοαναγωγή.* Σ' αυτές δεν παρατηρούνται μεταβολές στους αριθμούς οξείδωσης των ατόμων που συμμετέχουν.

Μπορούμε όμως να ταξινομήσουμε τις θερμικές διασπάσεις και ανάλογα με τη χημική ένωση που διασπάται. Έτσι έχουμε^[6] :

- Θερμικές διασπάσεις οξέων
- Θερμικές διασπάσεις οξειδίων
- Θερμικές διασπάσεις υδροξειδίων

- **Θερμικές διασπάσεις αλάτων**

A.1 Θερμικές διασπάσεις αλάτων

Τα προϊόντα της θερμικής διάσπασης των αλάτων^[7] εξαρτώνται κυρίως από τη φύση του ανιόντος και δευτερευόντως από τη φύση του κατιόντος. Τα άλατα των αλκαλίων (Na, K, Rb, Cs) είναι ιδιαίτερα σταθερά και δε διασπώνται με θέρμανση. Τα αλογονούχα (π.χ. NaCl) και θειούχα άλατα (π.χ. MgS) είναι επίσης πολύ σταθερά στη θέρμανση. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται διασπάσεις που αντιστοιχούν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ή σε αυτοοξειδοαναγωγές όπως στην περίπτωση των χλωρικών και υποχλωριωδών αλάτων.

Κατηγορίες αλάτων που υπόκεινται σε θερμική διάσπαση :

- **Ανθρακικά**
 1. Ουδέτερα Ανθρακικά
 2. Όξινα Ανθρακικά
 3. Βασικά Ανθρακικά
- **Αμμωνιακά**
- Όξινα θειώδη και θειικά οξέα
- Νιτρικά
- Υποχλωριώδη, χλωρικά και υπερχλωρικά
- Ένυδρα

A.2 Θερμική Διάσπαση Αμμωνιακών Αλάτων

Τα άλατα του αμμωνίου διασπώνται^[7] με δύο τρόπους ανάλογα με το ανιόν που περιέχουν :

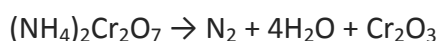
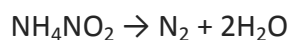
- Αν το ανιόν του άλατος προέρχεται από πτητικό οξύ όπως στα NH_4Cl (προέρχεται από το HCl), NH_4Br (προέρχεται από το HBr), NH_4I (προέρχεται από το HI), $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (προέρχεται από το H_2S), NH_4CN (προέρχεται από το HCN), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ τότε : *Αμμωνιακό άλας* $\rightarrow \text{NH}_3 + \text{οξύ}$.



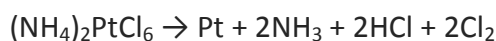
Ειδικά το θειικό αμμώνιο διασπάται δύσκολα στους 300°C προς αμμωνία και όξινο θειικό αμμώνιο (NH_4HSO_4) το οποίο σε ψηλότερη θερμοκρασία μετατρέπεται σε πυροθειικό αμμώνιο, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$) παρουσία θειικού αμμωνίου:



- Αν το ανιόν του άλατος προέρχεται από οξειδωτικό οξύ όπως είναι τα NH_4NO_3 (προέρχεται από το HNO_3), NH_4NO_2 (προέρχεται από το HNO_2), $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (προέρχεται από το $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) κ.ά. τότε πραγματοποιείται αντίδραση οξειδοαναγωγής και δεν παράγεται αμμωνία :



Η θερμική διάσπαση του κίτρινου στερεού χλωριολευκοχρυσικού αμμωνίου $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ χρησιμοποιείται για την παρασκευή λευκοχρύσου :



Οι θερμικές διασπάσεις μελετώνται κινητικώς με την βοήθεια της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) και θερμοδυναμικώς με την βοήθεια της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC).

B. Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση ή Θερμική Βαρομετρική Ανάλυση (TGA)

B.1 Αρχή Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης

Η Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)^{[8],[9],[10]} είναι μέθοδος θερμικής ανάλυσης στην οποία αλλαγές στις φυσικές ή χημικές ιδιότητες της ύλης μετρώνται ως συνάρτηση της αυξανόμενης θερμοκρασίας (με σταθερό ρυθμό θέρμανσης), είτε ως συνάρτηση του χρόνου (ισοθερμοκρασιακά ή/και με σταθερό ρυθμό απώλειας μάζας). Η Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση μπορεί να προσδώσει πληροφορίες για φυσικά φαινόμενα όπως είναι οι αλλαγές φάσης δεύτερης τάξης στις οποίες εμπεριέχονται τα φαινόμενα της εξάτμισης, εξάχνωσης, απορρόφησης και εκρόφησης. Ομοίως η Θ.Α. μπορεί να προσδώσει πληροφορίες για χημικά φαινόμενα όπως: χημική προσρόφηση, διαλυτοποίηση (ειδικά αφυδάτωση), αποσύνθεση και αντιδράσεις στερεού-αερίου (π.χ. οξείδωση/αναγωγή).

Η Θ.Α. χρησιμοποιείται ευρέως στον καθορισμό επιλεγμένων χαρακτηριστικών των υλικών που παρουσιάζουν είτε απώλεια μάζας είτε αύξηση αυτής λόγω αποσύνθεσης, οξείδωσης ή απώλεια πτητικών (π.χ. υγρασία).

Εφαρμογές : Συνήθεις εφαρμογές της Θ.Α. είναι :

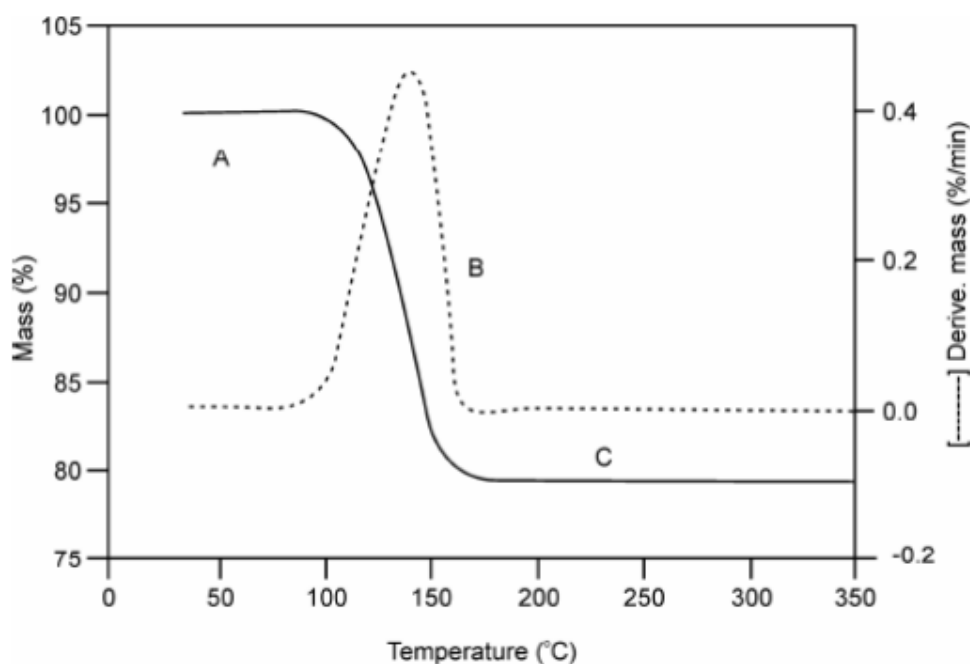
A) Χαρακτηρισμός υλικών μέσω ανάλυσης των πρότυπων χαρακτηριστικών αποσύνθεσης.

B) Μελέτη των μηχανισμών αποδόμησης/διάσπασης και της κινητικής της αντίδρασης.

Γ) Υπολογισμός του οργανικού περιεχομένου ενός δείγματος.

Δ) Υπολογισμός του ανόργανου περιεχομένου (π.χ. στάχτη) ενός δείγματος, η οποία δύναται να αποδειχθεί χρήσιμη στην επιβεβαίωση των προβλέψεων για την δομή των υλικών ή απλούστερα χρησιμοποιείται για χημική ανάλυση.

Επιπροσθέτως, είναι μια ιδιαίτερος χρήσιμη τεχνική για την μελέτη των πολυμερών υλικών, συμπεριλαμβανομένων των: θερμοπλαστικών, θερμοσκληραινόμενων υλικών, ελαστομερών, σύνθετων πολυμερών, πλαστικών μεμβρανών, ινών, επικαλύψεων και χρωμάτων.



Εικόνα 2 - Τυπικό Διάγραμμα Θερμοβαρυσμετρικής Ανάλυσης. Η αδιάκοπη γραμμή αφορά την απώλεια μάζας ενώ η διακεκομμένη την πρώτη παράγωγο της απώλειας μάζας ως προς τον χρόνο^[10]

B.2 Οργανολογία Θερμοβαρυσμετρικής Ανάλυσης

Η Θ.Α. βασίζεται^{[8],[9],[10]} σε υψηλό ποσοστό ακρίβειας στην μέτρηση τριών μεγεθών: μεταβολή μάζας, θερμοκρασία και μεταβολή θερμοκρασίας. Επομένως, οι βασικές συσκευές που είναι απαραίτητες στην Θ.Α. είναι : Ζυγός ακριβείας με ένα χώρο υποδοχής δείγματος και έναν φούρνο που ελέγχεται μέσω προγράμματος (software). Ο φούρνος μπορεί να προγραμματιστεί ώστε να διατηρεί σταθερό ρυθμό θέρμανσης, είτε σταθερό ρυθμό απώλειας μάζας με τον χρόνο.

Τα πιο διαδεδομένα θερμοκρασιακά προφίλ που επιλέγονται είναι:

- Μεταπήδηση σε θερμοκρασία ισόθερμης καταπόνησης και διατήρηση αυτής της θερμοκρασίας για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (soaking)
- Σταθερή άνοδος της θερμοκρασίας (ramping)
- Συνδυασμός των δύο παραπάνω προφίλ

Το αέριο περιβάλλον του δείγματος μπορεί να είναι: ατμοσφαιρικός αέρας, κενό, αδρανές αέριο, οξειδωτικά/αναγωγικά αέρια, διαβρωτικά αέρια, ατμοί υγρών ή ατμόσφαιρα που γεννάται με την πρόοδο της μελετώμενης αντίδρασης/διάσπασης. Η πίεση μπορεί να πάρει τιμές από μηδέν έως και πολύ υψηλή.

Παρόλο που είναι πιο συνήθης η επιλογή του σταθερού ρυθμού θέρμανσης, ο σταθερός ρυθμός απώλειας μάζας μπορεί να προσδώσει χρήσιμες πληροφορίες για την κινητική της αντίδρασης. Για παράδειγμα οι κινητικές παράμετροι της ανθράκωσης της πολυβινυλικής βουτυράλης (PVB), βρέθηκαν χρησιμοποιώντας σταθερό ρυθμό απώλειας μάζας της τάξεως του 0,2% κατά βάρος ανά λεπτό. Ανεξαρτήτως του προγραμματισμού του φούρνου, το δείγμα τοποθετείται σε έναν μικρό ηλεκτρικώς θερμαινόμενο φούρνο εξοπλισμένο με θερμοστοιχείο για την ακριβή μέτρηση της θερμοκρασίας μέσω σύγκρισης της τάσης με εκείνη του πίνακα τάσης/θερμοκρασίας που υπάρχει αποθηκευμένος στην μνήμη του υπολογιστή. Δύναται να τοποθετηθεί δείγμα αναφοράς σε έναν διαφορετικό δειγματοφορέα για αφαίρεση της ροής θερμότητας που οδεύει στον δειγματοφορέα. Η ατμόσφαιρα στο δώμα που τοποθετείται το δείγμα μπορεί να καθαρίζεται με ένα αδρανές αέριο ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα οξείδωσης ή άλλες ανεπιθύμητες αντιδράσεις.

B.3 Μέθοδος Ανάλυσης :

Ο θερμοζυγός^{[8],[9]} λαμβάνει διαρκώς μετρήσεις του δείγματος που έχει τοποθετηθεί καθώς αυτό θερμαίνεται σε θερμοκρασίες ως τους 2000°C. Δύναται ή σύνδεση σε σειρά με FT-IR και Φασματογράφο Αέριας Μάζας, προς ποιοτικό/ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων που εγκαταλείπουν τον θερμοζυγό. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, διάφορα συστατικά του δείγματος αποδομούνται/διασπώνται και μετρώνται οι ποσοστιαίες απώλειες βάρους κάθε πραγματοποιούμενης αλλαγής σε αυτό. Τα αποτελέσματα, ύστερα, αποτυπώνονται σε διάγραμμα όπου στον άξονα X υπάρχει η θερμοκρασία και στον άξονα Y η απώλεια μάζας. Τα δεδομένα μπορούν να προσαρμοστούν χρησιμοποιώντας εργαλεία όπως εξομάλυνση καμπύλης. Πολλές φορές επιλέγονται οι πρώτες παράγωγοι να αποτυπωθούν σε διάγραμμα προς καθορισμό των σημείων ανάφλεξης. Ο θερμοζυγός μπορεί να βαθμονομηθεί ως προς την θερμοκρασία με τα σημεία τήξης ή το σημείο Curie σιδηρομαγνητικών υλικών όπως σίδηρος (Fe) και νικέλιο (Ni). Το σιδηρομαγνητικό υλικό τοποθετείται στον δειγματοφορέα ο οποίος με την σειρά του τοποθετείται σε μαγνητικό πεδίο. Το δείγμα αναφοράς θερμαίνεται και στο σημείο Curie το υλικό αποκτά παραμαγνητικές ιδιότητες πράγμα το οποίο μηδενίζει την προφανή επίδραση του μαγνητικού πεδίου στην μέτρηση του βάρους.

Οι πιο διαδεδομένα^[8] μελετώμενες διεργασίες με αυτήν την τεχνική είναι: Θερμική σταθερότητα και διάσπαση, αφυδάτωση, οξείδωση, ποσοτικός και ποιοτικός υπολογισμός πτητικών συστατικών και άλλες αναλύσεις σύστασης. Τα κινητικά δεδομένα που λαμβάνονται από την θερμοβαρυμετρία είναι αποδεκτά μοναχά για τις αναντίστροφες διεργασίες. Οι αντιστρεπτές διεργασίες

επηρεάζονται από την διάχυση και μόνο ειδικές τεχνικές μπορούν να τις χειριστούν. Παρ' ότι πολλές βιομηχανικές διεργασίες θα μπορούσαν να ελέγχονται με την βοήθεια της Θερμοβαρυμετρίας, η βιομηχανία συχνά αποθαρρύνεται από τις φυσικές διαφορές που εμφανίζονται μεταξύ της μικροσκοπικής ανάλυσης σε επίπεδο mg και της παραγωγής σε ένα εργοστάσιο που αφορά τόνους ανά ημέρα.

Γ. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC):

Γ.1 Αρχές Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης

Η Θερμιδομετρία^{[11],[12]} ασχολείται με τον πειραματικό υπολογισμό της θερμότητας που απάγεται σε μια χημική διεργασία ή σε μια αλλαγή στην μορφή της στερεοχημείας μίας ουσίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εύρεση παραμέτρων όπως η ενθαλπία της αντίδρασης (ΔH_r), που είναι η μεταβολή της ενθαλπίας που σχετίζεται με την αρχική και τελική κατάσταση μιας χημικής αντίδρασης. Όταν λάβει αρνητικές τιμές, σημαίνει πως η διεργασία είναι εξώθερμη και απελευθερώνει ενέργεια με την πρόοδό της (αύξηση του βαθμού μετατροπής). Όταν είναι θετική, η διεργασία είναι ενδόθερμη και απαιτεί προσφορά θερμότητας για την πραγματοποίησή της. Η θερμιδομετρία χρησιμοποιεί ένα κλειστό σύστημα, εννοώντας πως το σύστημα έχει περιορισμένη επικοινωνία με το περιβάλλον, επιτρέποντας την θερμότητα να ρέει από και προς αυτό αλλά δεν επιτρέπει αλλαγές στην μάζα. Η θερμιδομετρία μπορεί να λάβει χώρα είτε σε σταθερή πίεση, είτε σε σταθερό όγκο και επιτρέπει στον χειριστή να παρατηρήσει τις αλλαγές στην θερμοκρασία κατά την μελέτη μιας χημικής διεργασίας.

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης^[12] είναι ένας συγκεκριμένος τύπος Θερμιδομετρίας χρησιμοποιώντας ένα δείγμα προς ανάλυση και ένα δείγμα αναφοράς σε διαφορετικά δώματα. Ενώ στο δώμα του δείγματος αναφοράς τοποθετείται μόνο ο δειγματοφορέας (αν μελετάται θερμική διάσπαση στερεού) ή διαλύτης μόνος του (αν μελετάται αντίδραση), στο δώμα του δείγματος προς ανάλυση εμπεριέχεται η ουσία μόνη της (αν πρόκειται για θερμική διάσπαση) ή διαλυμένη σε ίση ποσότητα διαλύτη (αν πρόκειται για αντίδραση). Με αυτόν τον τρόπο οποιαδήποτε μεταβολή μεταξύ των δύο μπορεί να αποδοθεί σε μεταβολές που οφείλονται στην παρουσία της μελετώμενης ουσίας και όχι του δειγματοφορέα ή του διαλύτη. Κάθε δώμα θερμαίνεται με διαφορετική πηγή θέρμανσης με τρόπο που οι θερμοκρασίες στα δύο δώματα είναι πάντα ίσες μεταξύ τους. Αυτό επιτυγχάνεται με την λήψη των μετρήσεων από τα υψηλής ακρίβειας θερμοστοιχεία. Η θερμοκρασία κάθε δώματος παρακολουθείται συνεχώς και εφόσον παρατηρηθεί διαφορά στην θερμοκρασία, θα προσδοθεί θερμότητα στο ψυχρότερο δώμα προς αποκατάσταση της διαφοράς αυτής. Ο ρυθμός θέρμανσης που χρησιμοποιείται προς διατήρηση ισοδύναμων θερμοκρασιών στα δύο δώματα, καταγράφεται ως συνάρτηση προς την θερμοκρασία.

Γ.2 Εφαρμογές DSC:

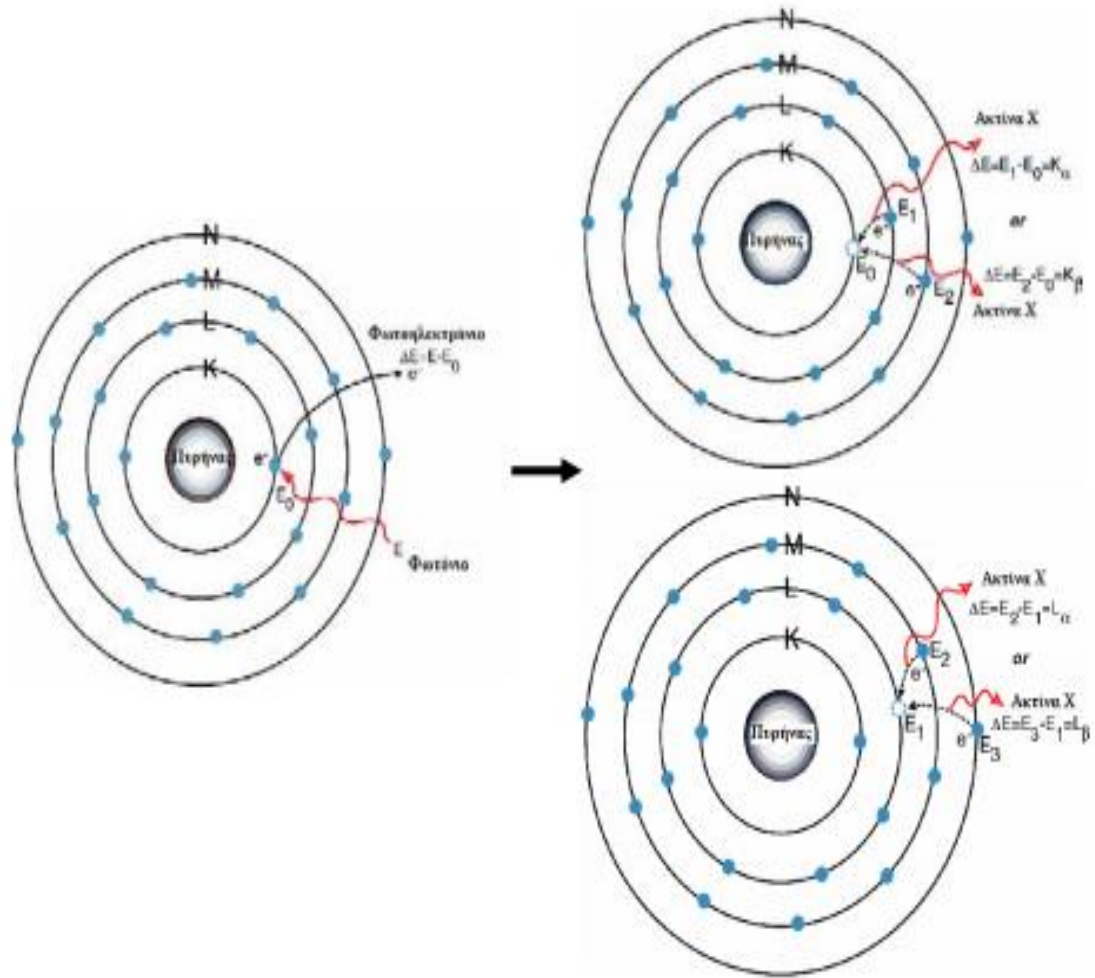
Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης^[12] μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μέτρηση διαφόρων χαρακτηριστικών ιδιοτήτων ενός δείγματος. Χρησιμοποιώντας αυτήν την τεχνική είναι δυνατό να παρατηρηθούν τα φαινόμενα της τήξης και της κρυστάλλωσης καθώς και σημεία υαλώδους μετάπτωσης T_g . Η μέθοδος αυτή μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για μελέτη οξειδωσης μιας ουσίας καθώς και άλλων αντιδράσεων/διασπάσεων. Συνοπτικά η ανάλυση DSC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τα κατωτέρω :

- Θερμική συμπεριφορά πολυμερών (σημεία τήξης, σημεία υαλώδους μετάπτωσης, αποδόμηση πολυμερών)
- Υγροί κρύσταλλοι (διφασικές ισορροπίες)
- Σταθερότητα οξειδωτικών (μεταβολή ατμόσφαιρας με ισόθερμη καταπόνηση)
- Ανάλυση φαρμάκων
- Γενική Χημική Ανάλυση (κρυσκοπία για καθαρότητα, σημεία τήξης και ενθαλπία τους, ενθαλπία αντίδρασης)

Δ. Ανάλυση ορυκτών με την χρήση περίθλαση ακτίνων Χ

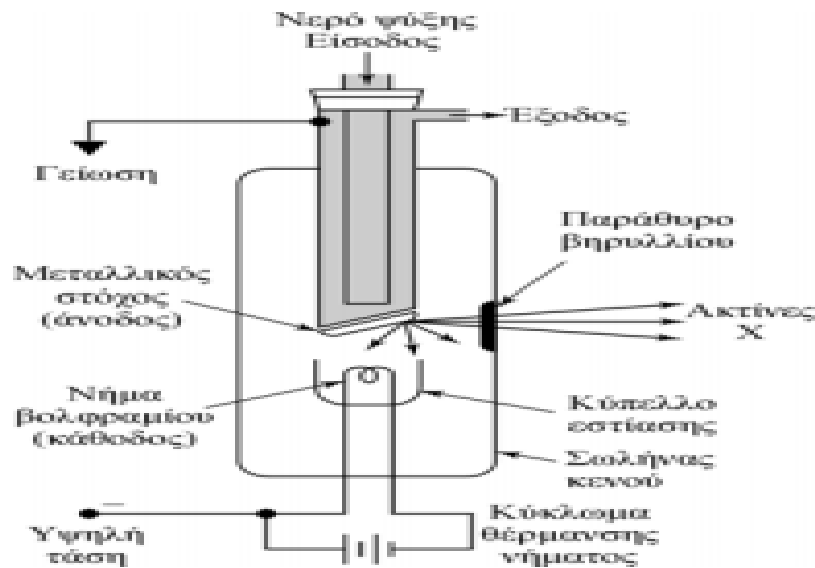
Οι ακτίνες Χ ανακαλύφθηκαν^[13] το 1895 από τον Wilhelm Roentgen στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία. Παρατήρησε πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου βαρίου με κυανιούχο λευκόχρυσο (barium platino-cyanide) που βρίσκονταν δίπλα σε ένα σωλήνα εκκένωσης, καλυμμένοι με μαύρο χαρτί, άρχισαν να φθορίζουν όταν δημιουργήθηκε εκκένωση. Εξετάζοντας τις σκιές που δημιουργήθηκαν από τις ακτίνες, ο Roentgen εντόπισε την προέλευση των ακτίνων στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Η ονομασία, ακτίνες Χ (άγνωστες), δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Roentgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φώς αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής, πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση. Για τη σημαντική του ανακάλυψη τιμήθηκε με το πρώτο Νόμπελ Φυσικής το 1901, ενώ ακολούθησαν ακόμα πέντε απονομές.

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων Χ είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η περίσσεια ενέργεια, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες Χ). Η διαδικασία των δράσεων που λαμβάνει χώρα κατά την διέγερση των ηλεκτρονίων από τις προσκρούσεις που συμβαίνουν απεικονίζονται στην Εικόνα 3.



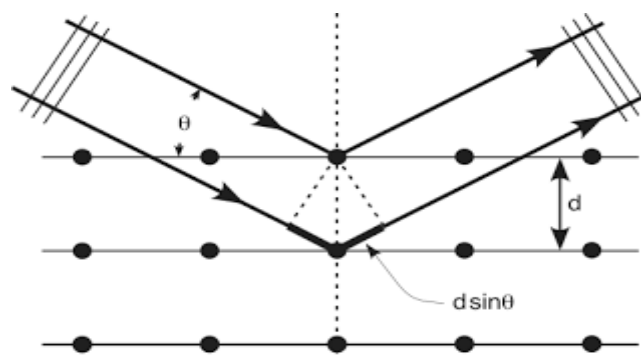
Εικόνα 3 - Η διαδικασία των δράσεων που λαμβάνει χώρα μετά την πρόσκρουση ακτινοβολίας με τα ηλεκτρόνια του ατόμου.^[14]

Στην Εικόνα 4 της επόμενης σελίδας παρουσιάζεται μια τυπική συσκευή παραγωγής ακτίνων Χ.



Εικόνα 4 - Τυπική συσκευή παραγωγής ακτίνων Χ^[14]

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και μόνο όταν ισχύει $\lambda \approx d$. Οι ακτίνες Χ έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 0,1 - 10Å, επομένως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το d μπορεί να φτάσει τα 1000 Å. Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1Å και είναι ίσες μεταξύ τους. Έτσι γνωρίζοντας το d μπορεί να υπολογιστεί το λ και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν φράγμα περίθλασης. Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία. Η αναγκαία συνθήκη για αν υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης, βρέθηκε από τους W.H και W. L. Bragg και περιγράφεται από την εξίσωση (7). Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται η σχηματική απεικόνιση του νόμου του Bragg.



Εικόνα 5 - Σχηματική απεικόνιση του νόμου του Bragg^[15]

$$n \lambda = 2 d \eta \mu(\theta) \quad (7)$$

όπου:

- $n = 1, 2, 3, \dots$ (ακέραιος)
- λ = το μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων X που είναι γνωστό και εξαρτάται από το στοιχείο της ανόδου.
- θ = είναι η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της ακτίνας X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα, και ορίζεται από τον χειριστή της XRD συσκευής μέσω του ρυθμού περιστροφής του δείγματος
- d = είναι οι αποστάσεις των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου και αυτό είναι το ζητούμενο. Ένας κρύσταλλος χαρακτηρίζεται από περισσότερες της μιας πλεγματικές αποστάσεις που περιγράφουν την εσωτερική δομή του.

E. Αντιδράσεις Στερεάς Κατάστασης (Solid-State Reactions)

Αντίδραση στερεάς κατάστασης^[16], γνωστή και ως αντίδραση στεγνών μέσων (dry media reactions), είναι μια χημική αντίδραση στην οποία δεν χρησιμοποιούνται διαλύτες και τα αντιδρώντα βρίσκονται στην στερεά φάση. Συνήθως σε μια αντίδραση, τα αντιδρώντα συστατικά τοποθετούνται σε διαλύτη προτού καταφέρουν να αντιδράσουν. Τα αντιδρώντα στη συνέχεια αντιδρούν προς δημιουργία καινούριας ουσίας. Μετά το πέρας της αντίδρασης, το προϊόν λαμβάνεται με διαχωρισμό του από τον διαλύτη. Παρ'όλα αυτά, στις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης τα αντιδρώντα μπορούν να αντιδράσουν χωρίς την παρουσία κάποιου διαλύτη.

Γενικές αρχές αντιδράσεων στερεάς κατάστασης:

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος^[16] κατά την προετοιμασία πολύ-κρυσταλλικών στερεών (κονιάματα) είναι πιθανότατα η άμεση αντίδραση, στην στερεά φάση, ενός μίγματος αρχικών στερεών υλικών. Τα στερεά γενικώς δεν αντιδρούν μεταξύ τους σε θερμοκρασία δωματίου υπό κανονικά χρονοδιαγράμματα (μικρές μετατροπές σε τέτοιες θερμοκρασίες, άρα απαιτείται το πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα για την παρατήρηση ικανοποιητικής μετατροπής), γι' αυτό και είναι αναγκαία η θέρμανση τους σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες που συχνά ξεπερνάνε τους 1000°C βαθμούς κελσίου, για να παρατηρηθεί αντίδραση με ικανοποιητικούς ρυθμούς. Αυτό το φαινόμενο καταδεικνύει πως τόσο οι θερμοδυναμικοί όσο και οι κινητικοί παράγοντες παίζουν εξέχοντα ρόλο στις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης. Οι θερμοδυναμικές θεωρήσεις υποδεικνύουν το κατά πόσο μια συγκεκριμένη αντίδραση μπορεί να λάβει χώρα, συνυπολογίζοντας τις μεταβολές που επιδέχεται η ελεύθερη ενέργεια. Οι κινητικοί παράγοντες καθορίζουν τον ρυθμό με τον οποία προχωρά μια συγκεκριμένη αντίδραση. Στις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης εμπεριέχεται και η μελετώμενη θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου.

ΣΤ. Θερμοδυναμικά Μεγέθη και Τρόπος Υπολογισμού

ΣΤ.1 Ενθαλπία Αντίδρασης

Ενθαλπία αντίδρασης^[17] ονομάζεται η μεταβολή στην «θερμότητα» μιας χημικής αντίδρασης που λαμβάνει χώρα υπό ισοβαρείς συνθήκες. Είναι θερμοδυναμικό μέγεθος, χρήσιμη στον υπολογισμό της ποσότητας της ενέργειας ανά mol που απελευθερώνεται ή δεσμεύεται με την πρόοδο μιας αντίδρασης. Η ενθαλπία είναι καταστατικό μέγεθος. Αυτό σημαίνει πως η τιμή της για μια συγκεκριμένη διεργασία δεν εξαρτάται από την διαδρομή που θα ακολουθηθεί παρά μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος. Η ενθαλπία ενός ομογενούς συστήματος ορίζεται ως:

$$H = U + pV \quad (8)$$

Όπου:

- **H** : η ενθαλπία του συστήματος
- **U** : η εσωτερική ενέργεια του συστήματος
- **p** : η πίεση του συστήματος
- **V** : ο όγκος του συστήματος

Ενώ η ενθαλπίας μιας διεργασίας^[18] δίνεται από τον τύπο :

$$\Delta H(S, p) = T * \Delta S + V * \Delta p \quad (9)$$

Όπου:

- **S** : η εντροπία του συστήματος
- **T** : η θερμοκρασία του συστήματος

ΣΤ.2 Ελεύθερη Ενέργεια Gibbs:

Στην Θερμοδυναμική, η ενέργεια Gibbs^{[17],[18]} είναι μια θερμοδυναμική ιδιότητα που μετρά το κατά πόσο μια αντίδραση λαμβάνει χώρα αυθόρμητα ή όχι. Η ενέργεια αυτή εμπεριέχει την ενθαλπία και την εντροπία ενός συστήματος σε μια συγκεκριμένη τιμή. Η αλλαγή στην ελεύθερη ενέργεια, ΔG , είναι ίση με το άθροισμα των ενθαλπιών μείον την θερμοκρασία επί την εντροπία του συστήματος για το ορισμένο θερμοκρασιακό σκαλοπάτι. Για μια θερμοκρασία η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ορίζεται ως:

$$G(p, T) = H - TS \quad (10)$$

Όπου:

- **G**: Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος

- T: Η θερμοκρασία του συστήματος
- S: Η εντροπία του συστήματος

Η διαφορά στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs (ΔG), μπορεί να προβλέψει τον προσανατολισμό μιας αντίδρασης υπό τον όρο πως η θερμοκρασία και η πίεση παραμένουν αμετάβλητες. Αν το ΔG είναι θετικό τότε η αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα αυθόρμητα και απαιτεί την προσφορά εξωτερικής ενέργειας για να συμβεί. Αν το ΔG είναι αρνητικό τότε η αντίδραση λαμβάνει χώρα αυθόρμητα.

ΣΤ.3 Θερμοδυναμική διερεύνηση αντίδρασης/διάσπασης χωρίς γνωστή την χημική εξίσωση που την περιγράφει:

Η θερμοδυναμική διερεύνηση μιας συγκεκριμένης χημικής αντίδρασης/διάσπασης αφορά την υπόθεση κάποιων πιθανών εξισώσεων που δύνανται να περιγράφουν το φαινόμενο και την επιβεβαίωση/απόρριψή τους με βάση συγκεκριμένα μεγέθη όπως η ενέργεια Gibbs, η θερμοκρασία θερμοδυναμικής ισορροπίας (T_{eq}) και η ενθαλπία αντίδρασης/διάσπασης. Αφού τεθούν οι χημικές εξισώσεις που δύνανται να περιγράφουν τα προς μελέτη φαινόμενα, ο μελετητής καταστρώνει τα θερμοκρασιακά προφίλ των μεγεθών που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η ενέργεια Gibbs των υποτιθέμενων εξισώσεων που θα βρεθεί, αποτελεί το εργαλείο απόφασης αν γίνεται ή όχι μια αντίδραση. Καταστρώνοντας διαγράμματα $\Delta G=f(T)$ ο ερευνητής μπορεί επίσης να παρατηρήσει το θερμοκρασιακό εύρος πραγματοποίησης κάποιας αντίδρασης/διάσπασης. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται αλλαγή πρόσημου στην ενέργεια Gibbs ονομάζεται θερμοκρασία θερμοδυναμικής ισορροπίας και αποτελεί με την σειρά της το θερμοκρασιακό όριο της αντίδρασης.

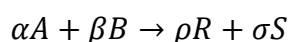
Για την θερμοδυναμική ανάλυση συλλέγονται από βάσεις δεδομένων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων οι τιμές των μεγεθών των πιθανών ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση στις πρότυπες συνθήκες. Ανάλογα με την φάση στην οποία μπορούν να απαντηθούν οι ενώσεις που συμμετέχουν στην αντίδραση/διάσπαση επιλέγονται (ή υπολογίζονται αν είναι σε άλλη φάση από αυτή των πρότυπων συνθηκών) τα c_p , ΔG^0 , ΔH^0 της αντίστοιχης φάσης στις εξισώσεις (13), (18) και (19).

Στόχο, όπως αναφέρθηκε, αποτελεί η εύρεση της ενέργειας Gibbs όλων των πιθανών αντιδράσεων σε ένα ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα η οποία είναι αυτή που δείχνει αν μια αντίδραση γίνεται ή όχι. Αρνητική ενέργεια Gibbs σημαίνει αντίδραση που γίνεται ενώ θετική το αντίθετο. Εκτός όμως της απόφασης περί υλοποίησης η όχι της αντίδρασης για την πρόβλεψη αυτής με μεγαλύτερη ακρίβεια, επιβάλλεται η κατάστρωση του διαγράμματος της ενέργειας Gibbs με την θερμοκρασία. Τα

διαγράμματα αυτά αποτελούν το συνολικό θερμοδυναμικό προφίλ της αντίδρασης. Ο υπολογισμός, όμως, της ελεύθερης ενέργειας απαιτεί πρώτα την εύρεση συγκεκριμένων μεγεθών όπως της θερμοδυναμικής σταθερά ισορροπίας K . Για τον υπολογισμό της ενέργειας Gibbs ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα

Βήμα 1^ο: Υπολογισμός Θερμοδυναμικής Σταθεράς Ισορροπίας (K) στις πρότυπες συνθήκες.

Η σταθερά ισορροπίας μιας χημικής αντίδρασης^[19] είναι η τιμή του πηλίκου της αντίδρασης όταν η αντίδραση βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας. Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση (αντιδρώντα και προϊόντα), αλλά εξαρτάται από την θερμοκρασία και τα ιόντα. Δύναται η εκτίμηση της σύστασης ενός συστήματος σε ισορροπία εφόσον είναι γνωστή η τιμή της K . Για την ισορροπία :



Η σταθερά ισορροπίας μπορεί να οριστεί ως:

$$K = \frac{\{R\}^{\rho}\{S\}^{\sigma}}{\{A\}^{\alpha}\{B\}^{\beta}} \quad (11)$$

Όπου οι αγκύλες αφορούν την θερμοδυναμική ενεργότητα των μελών της αντίδρασης.

Για την εύρεση της σταθεράς ισορροπίας K ^[20] στις πρότυπες συνθήκες είναι αναγκαία πρώτα, η εύρεση της πρότυπης ενθαλπίας και της πρότυπης ενέργειας Gibbs σχηματισμού των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Για την εύρεση των μεγεθών αυτών είναι αναγκαία η συλλογή (όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως) από βιβλιογραφικές πηγές των ενθαλπιών/ενεργειών Gibbs σχηματισμού σε πρότυπες συνθήκες των επιμέρους ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση. Από την στιγμή που έχουν συλλεχθεί από βιβλιογραφικές πηγές τα δεδομένα αυτά, η εφαρμογή των παρακάτω τύπων δίνει το επιθυμητό αποτέλεσμα^[20].

$$\Delta H_{r,0} = \sum \Delta H_{f\pi\rho\sigma} - \sum \Delta H_{f\alpha\nu\tau} \quad (12)$$

$$\Delta G_{r,0} = \sum \Delta G_{f\pi\rho\sigma} - \sum \Delta G_{f\alpha\nu\tau} \quad (13)$$

Όπου : $\Delta H_{f\pi\rho\sigma}$ = ενθαλπία σχηματισμού προϊόντων

$\Delta H_{f\alpha\nu\tau}$ = ενθαλπία σχηματισμού αντιδρώντων

$\Delta G_{f\pi\rho\sigma}$ = ενέργεια Gibbs προϊόντων

$\Delta G_{\text{φαντ}}$ = ενέργεια Gibbs αντιδρώντων

Στη συνέχεια υπολογίζεται η σταθερά ισορροπίας K στους 298K (πρότυπες συνθήκες). Για τον υπολογισμό αυτού θα γίνει χρήση του παρακάτω τύπου :

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{R \cdot T} \quad (14)$$

Όπου : R = Σταθερά αερίων

T = Θερμοκρασία

Βήμα 2^ο: Υπολογισμός της σταθεράς K σε άλλη θερμοκρασία

Είναι γνωστό πως^[20]:
$$\left[\frac{\partial \left(-\frac{\Delta G^0}{T} \right)}{\partial T} \right] = \frac{R \cdot \partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{T^2} \quad (15)$$

Για K σύμφωνα με την (14):
$$\ln K = -\frac{\Delta G}{R \cdot T}$$

Η (15) μετασχηματίζεται προς :
$$\left[\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right] = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (16)$$

Και τελικά :
$$\frac{\partial \ln K}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \quad (17)$$

Στη συνέχεια υπολογίζονται οι ενθαλπίες της αντίδρασης στο θερμοκρασιακό εύρος που ενδιαφέρει την εκάστοτε μελετώμενη αντίδραση. Στην γενική περίπτωση όπου η ενθαλπία εξαρτάται από την θερμοκρασία τα Δc_p είναι της μορφής^[20]:

$$\Delta c_p = \Delta A + \Delta B \cdot T + \Delta C \cdot T^2 + \Delta D \cdot T^3 + \frac{\Delta E}{T^2} \quad (18)$$

$$\text{Για : } C_p = A + B \cdot T + C \cdot (T^2) + D \cdot (T^3) + \frac{E}{(T^2)} \quad (19)$$

Όπου A, B, C, D και E είναι οι συντελεστές της εξίσωσης των c_p της κάθε ουσίας στην φάση που βρίσκεται πριν την αλλαγή. Με τη διαφορά Δc_p εννοείται η αφαίρεση του αθροίσματος των συντελεστών των αντιδρώντων από το άθροισμα των συντελεστών των προϊόντων.

$$\ln K_T = \ln K_{298} + \frac{-\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta A}{R} * \ln T + \frac{\Delta B}{2R} * T + \frac{\Delta C}{6R} * T^2 + \frac{\Delta D}{12R} * T^3 + 2 * \frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T^2}\right) \quad (20)$$

Ο παραπάνω τύπος δεν λαμβάνει υπόψη του τυχόν αλλαγές φάσης κατά τον υπολογισμό της ενθαλπίας σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα. Αυτό σημαίνει πως αναλόγως με τις υποθεθειμένες φάσεις στις οποίες βρίσκονται τα μέλη της αντίδρασης σε σχέση με αυτές του υπολογισμένου θερμοτονισμού, η παραπάνω εξίσωση επιδέχεται διορθώσεις ως προς τις ενθαλπίες αλλαγής φάσης που απαιτούνται. Στο προηγούμενο βήμα, δεν ελήφθη υπόψη η αλλαγή φάσης του αντιδρώντος, καθώς υπολογίστηκε ο θερμοτονισμός στις πρότυπες συνθήκες. Εφόσον στο θερμοκρασιακό εύρος που μελετάται η ουσία υφίσταται αλλαγή φάσης οφείλεται να ληφθεί υπόψη και η ενθαλπία τήξης. Στο σημείο αυτό αρκεί, στον υπολογισμένο θερμοτονισμό της θερμοκρασίας αλλαγής φάσης, να προστεθεί η ενθαλπία τήξης (με αρνητικό πρόσημο) και να χρησιμοποιηθεί αυτή η νέα ενθαλπία στον υπολογισμό της διαφοράς ενθαλπίας από την αρχική στην τελική κατάσταση, δηλαδή η «πρώτη» θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η μελετώμενη ουσία στην φάση στην οποία αντιδρά/διασπάται.

Με τον τρόπο που παρουσιάζεται στο επόμενο βήμα (Εξίσωση 21) υπολογίζεται ο θερμοτονισμός αμέσως μετά το πέρας της αλλαγής φάσης. Κάθε θερμοτονισμός που θα υπολογιστεί σε θερμοκρασία άνω και μετά του σημείου τήξης και μέχρι το άνω θερμοκρασιακό άκρο πειραμάτων που τίθεται, θα χρησιμοποιεί αυτόν τον θερμοτονισμό (ΔH_0) ως αρχικό στους θερμοτονισμούς που θα υπολογιστούν με την ίδια εξίσωση. Η μόνη διαφορά είναι πως για τους θερμοτονισμούς άνω του σημείου αλλαγής φάσης, όπως είναι προφανές, θα χρησιμοποιηθούν οι συντελεστές του c_p της νέας φάσης στην οποία βρίσκεται η ένωση που μελετάται.

Βήμα 3^ο: Υπολογισμός των παραπάνω θερμοδυναμικών τιμών όταν η ένωση υφίσταται αλλαγή φάσης προτού αντιδράσει

Όταν σε μια διεργασία στην οποία η ουσία που μελετάται υφίσταται αλλαγή φάσης προτού αντιδράσει/διασπαστεί, εφόσον είναι άγνωστες οι τιμές των θερμοδυναμικών μεγεθών (ΔG , ΔH , K) οφείλεται να υπολογιστεί ο θερμοτονισμός της εκάστοτε υποτιθέμενης αντίδρασης σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία-αφετηρία, η οποία θα χρησιμοποιηθεί ως κάτω άκρο ολοκλήρωσης στην Εξίσωση (17) για εύρεση της σταθεράς ισορροπίας και στη συνέχεια με την Εξίσωση (14) την εύρεση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Η κατάλληλη θερμοκρασία για να υπολογιστεί ο θερμοτονισμός, σε τέτοιες περιπτώσεις είναι ακριβώς πριν την

αλλαγή της φάσης του αντιδρώντος. Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα που θα προκύψουν από το βήμα 1^ο, υπολογίζεται ο θερμοτονισμός στην θερμοκρασία αλλαγής φάσης^[20].

$$\Delta H, T = \Delta H, 0 + \Delta A * T + \frac{\Delta B}{2} (T^2) + \frac{\Delta C}{3} (T^3) + \frac{\Delta D}{4} (T^4) - \Delta E \left(\frac{1}{T} \right) \quad (21)$$

Z. Κινητική/Μηχανισμοί (Μοντέλα) Αντιδράσεων Στερεάς Κατάστασης

Μοντέλο καλείται μια θεωρητική^[21], μαθηματική περιγραφή όσων λαμβάνουν χώρα πειραματικώς. Στις αντιδράσεις στερεάς κατάστασης, ένα μοντέλο μπορεί να περιγράψει μια συγκεκριμένη αντίδραση και με την σωστή μαθηματική επεξεργασία να την μεταφράσει σε εξίσωση ρυθμού. Πολλά μοντέλα έχουν προταθεί κατά καιρούς για την κινητική των στερεών καταστάσεων και έχουν αναπτυχθεί βασισμένα σε συγκεκριμένες μηχανιστικές υποθέσεις. Άλλα μοντέλα είναι περισσότερο εμπειρικώς δοσμένα και τα μαθηματικά τους διευκολύνουν την ανάλυση δεδομένων δίχως ιδιαίτερη μηχανιστική σημασία.

Στις κινητικές ομογενών αντιδράσεων^[21], οι κινητικές μελέτες προσανατολίζονται προς εύρεση των σταθερών των ρυθμών οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περιγραφή της προόδου της αντίδρασης. Επιπροσθέτως, ελέγχεται ο μηχανισμός της αντίδρασης καθώς και οι μεταβολές που επιδέχονται οι σταθερές των ρυθμών συναρτήσει της θερμοκρασίας, της πίεσης και της συγκέντρωσης αντιδρώντων/προϊόντων, καθώς μπορούν να προσδώσουν χρήσιμα συμπεράσματα στην προσπάθεια για εύρεση του περιγράφοντος μηχανισμού. Αυτοί οι μηχανισμοί εμπεριέχουν σε διαφορετικό βαθμό τα λεπτομερή χημικά στάδια τα οποία περνάει ένα αντιδρών για να μετατραπεί στο τελικό προϊόν. Ωστόσο στις κινητικές των στερεών καταστάσεων, οι μηχανιστικές ερμηνείες συνήθως εμπεριέχουν την ταυτοποίηση ενός λογικού μοντέλου αντίδρασης, καθώς οι πληροφορίες για τα επιμέρους στάδια της αντίδρασης είναι ιδιαίτερως δύσκολες να συγκεντρωθούν. Μολαταύτα η επιλογή ενός μοντέλου οφείλει να πλαισιωθεί και από συμπληρωματικά όργανα και τεχνικές όπως η χρήση μικροσκοπίων, φασματογράφων, η περίθλαση ακτίνων X, κ.α.

Οι Kwaham A. και Flanagan R.D.^[21] συνέλεξαν σε ένα άρθρο επισκόπησης το 2006, τους νόμους του ρυθμού αντίδρασης στερεάς-κατάστασης των κινητικών μοντέλων που είχαν προταθεί και επιβεβαιωθεί ως τότε.

Ο ρυθμός μίας αντίδρασης στερεάς-κατάστασης μπορεί γενικώς να αποδοθεί ως:

$$\frac{da}{dt} = Ae^{(E_a/RT)} f(a) \quad (22)$$

Όπου: A ο προεκθετικός παράγοντας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, T η απόλυτη θερμοκρασία, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, f(a) το μοντέλο της αντίδρασης και a είναι η μετατροπή.

Για μια βαρυμετρική μέτρηση, η μετατροπή σε ένα σύστημα διαλείποντος έργου για ένα αντιδρών ορίζεται ως:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (23)$$

Όπου: m_0 η αρχική μάζα, m_t η μάζα σε χρόνο t και m_∞ η τελική μάζα.

Οι παράμετροι της κινητικής (μοντέλο, A , E_a) μπορούν να ληφθούν από κινητικά δεδομένα ισόθερμων καταπονήσεων με την εφαρμογή του νόμου του ρυθμού (22).

Συγκέντρωσαν^[21] σε έναν πίνακα (Πίνακας 1) αφού έθεσαν τα $f(a)$ και $F(a)$ με τον τρόπο που περιγράφεται από την (22) την έκφραση των ρυθμών ανά πιθανό μοντέλο.

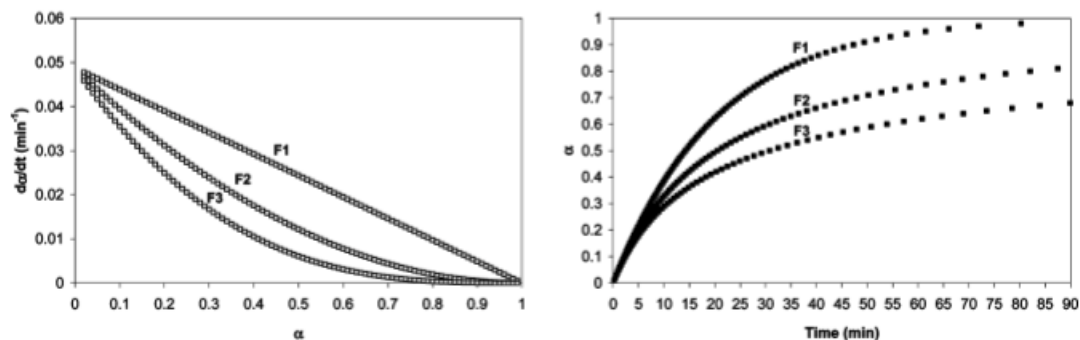
Βασικότεροι μηχανισμοί ετερογενών αντιδράσεων με στερεά:

Πίνακας 1 - Πιθανά κινητικά μοντέλα ^[21]	$f(a)$	$F(a)$
Μοντέλα Πυρηνοποίησης		
Power Law (P2)	$2a^{1/2}$	$a^{1/2}$
Power Law (P3)	$3a^{2/3}$	$a^{1/3}$
Power Law (P4)	$4a^{3/4}$	$a^{1/4}$
Avrami – Erofeeyev (A2)	$2 \cdot (1 - a) \cdot [-\ln(1 - a)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - a)]^{1/2}$
Avrami – Erofeeyev (A3)	$3 \cdot (1 - a) \cdot [-\ln(1 - a)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - a)]^{1/3}$
Avrami – Erofeeyev (A4)	$4 \cdot (1 - a) \cdot [-\ln(1 - a)]^{3/4}$	$[-\ln(1 - a)]^{1/4}$
Prout – Tompkins (B1)	$a \cdot (1 - a)$	$\ln[a/(1 - a)] + c$
Μοντέλα Γεωμετρικής Συστολής		
Contracting Area (R2)	$2 \cdot (1 - a)^{1/2}$	$1 - (1 - a)^{1/2}$
Contracting Volume (R3)	$3 \cdot (1 - a)^{2/3}$	$1 - (1 - a)^{1/3}$
Μοντέλα Διάχυσης		
1-D Diffusion (D1)	$1/(2a)$	a^2
2-D Diffusion (D2)	$- [1/\ln(1 - a)]$	$(1 - a) \cdot \ln(1 - a) + a$
3-D Diffusion – Jander (D3)	$[3 \cdot (1 - a)^{2/3}] / \{2 \cdot [1 - (1 - a)^{1/3}]\}$	$[1 - (1 - a)^{1/3}]^2$
Ginstling – Brounshtein (D4)	$3 / \{2 \cdot [(1 - a)^{-1/3} - 1]\}$	$1 - (2/3) \cdot a - (1 - a)^{2/3}$
Μοντέλα κατά Τάξη Αντίδρασης :		
Zero Order (R1 / F0)	1	A
First Order (F1)	$1 - a$	$-\ln(1 - a)$
Second Order (F2)	$(1 - a)^2$	$[1/(1 - a)] - 1$
Third Order (F3)	$(1 - a)^3$	$(1/2) \cdot [(1 - a)^{-2} - 1]$

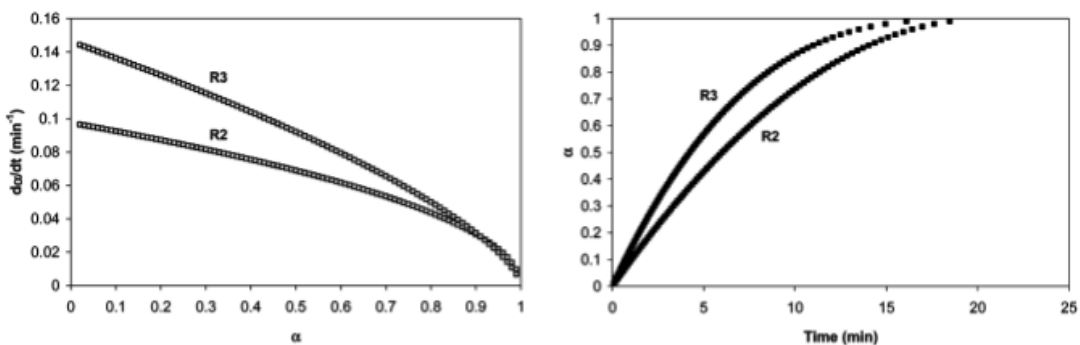
Παρακάτω περιγράφονται συνοπτικά τα επικρατέστερα μοντέλα που ενδεχομένως περιγράφουν τις θερμικές διασπάσεις αλάτων. Τα μοντέλα που θα μπορούσαν να περιγράφουν την θερμική διάσπαση ενός στερεού είναι τα μοντέλα

κατά τάξη αντίδρασης και τα μοντέλα γεωμετρικής συστολής. Η διάχυση απαιτεί αέρια φάση ενώ τα μοντέλα πυρηνοποίησης στερεό προϊόν.

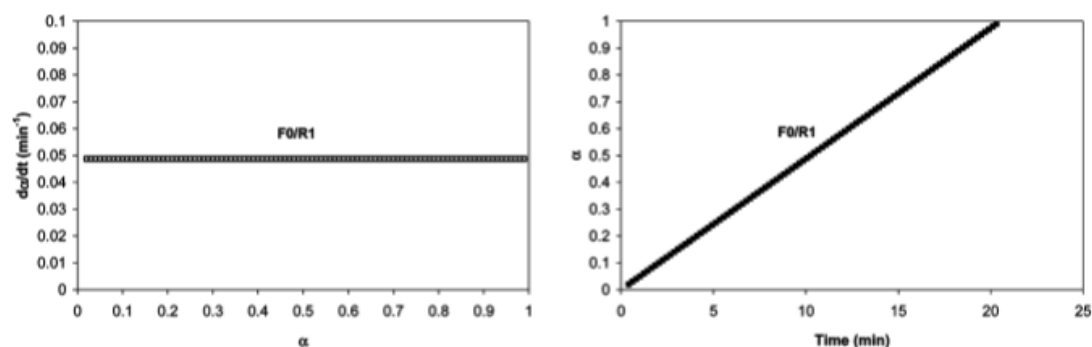
Αρχικά παρουσιάζονται τα ισόθερμα διαγράμματα da/dt προς α (μετατροπή) και α προς t για τα μοντέλα που εξετάζονται και δύνανται να περιγράψουν την θερμική διάσπαση των αλάτων.^[21]



Εικόνα 6 - Ισόθερμες μοντέλων F1-F3^[21]



Εικόνα 7 - Ισόθερμες μοντέλων R2-R3^[21]



Εικόνα 8 - Ισόθερμες μοντέλου F0/R1^[21]

- **Ομογενής αντίδραση μηδενικής τάξης σε όλο τον όγκο/στην επιφάνεια (F0/R1 αντιστοίχως) ελεγχόμενη από την φάση της ένωσης:**^[22] Στην αντίδραση μηδενικής τάξης ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος της συγκέντρωσης των αντιδρώντων. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων δεν αυξάνεται και ο ρυθμός της αντίδρασης. Με άλλα λόγια, η ποσότητα της ουσίας που αντέδρασε είναι ανάλογη του χρόνου που πέρασε. Άρα ο ρυθμός δίνεται :

$$r = k$$

Όπου: $r = -\frac{d[A]}{dt} = k$

Με ολοκλήρωση: $[A]_t = -kt + [A]_0$ (24)

Όπου $[A]_t$ αντιπροσωπεύει την συγκέντρωση της ένωσης μετά από χρόνο t και $[A]_0$ αντιπροσωπεύει την αρχική^[22].

Με χρόνο ημιζωής: $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$ (25)

- **Ομογενής αντίδραση πρώτης τάξης σε όλο τον όγκο (F1):**^[23] Στην αντίδραση πρώτης τάξης ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από την συγκέντρωση ενός αντιδρώντος. Μπορούν να υπάρχουν και άλλα αντιδρώντα αλλά θα πρέπει να ακολουθούν όλα μηδενικής τάξης αντίδραση προς τα ίδια. Άρα ο ρυθμός ως προς το αντιδρών A δίνεται ως^[23]:

$$-\frac{d[A]}{dt} = r = k[A]$$

Με ολοκλήρωση: $\ln[A] = -kt + \ln [A]_0$ (26)

Με χρόνο ημιζωής: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ (27)

- **Ομογενής αντίδραση δεύτερης τάξης (F2):**^[24] Στην αντίδραση δεύτερης τάξης ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση ενός αντιδρώντος στο τετράγωνο ή το γινόμενο των συγκεντρώσεων δύο αντιδρώντων. Ο ρυθμός δίνεται ως^[24]:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

ή $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$

ή $-\frac{d[A]}{dt} = 2k[A]^2$

Με ολοκλήρωση προκύπτει: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$ (28) ή

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{[A]_0}{[B]_0} e^{([A]_0 - [B]_0)kt}$$

Με χρόνο ημιζωής: $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ (29)

- **Ομογενής αντίδραση τρίτης τάξης σε όλο τον όγκο (F3):**^[25] Στην αντίδραση τρίτης τάξης ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από την συγκέντρωση ενός αντιδρώντος τρίτης τάξης ή δύο αντιδρώντων δεύτερης και πρώτης τάξης αντίστοιχα ή από τρία αντιδρώντα πρώτης τάξης. Ο ρυθμός για ένα αντιδρών τρίτης τάξης δίνεται ως^[17]:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

Με ολοκλήρωση και με αρχικές τιμές προκύπτει : $\frac{1}{2[A]^2} = \frac{1}{2[A]_0^2} + kt$ (30)

Με χρόνο ημιζωής : $t_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0^2}$ (31)

- **Μοντέλα γεωμετρικής συστολής. Αφορούν αντίδραση στην επιφάνεια του κρυστάλλου (R2-R3):**^[21] Τα μοντέλα αυτά υποθέτουν πως η πυρηνοποίηση λαμβάνει χώρα ταχέως στην επιφάνεια του κρυστάλλου. Ο ρυθμός της διάσπασης ελέγχεται από την πρόοδο του μετώπου της αντίδρασης προς το κέντρο του κρυστάλλου. Για οποιονδήποτε κρύσταλλο η παρακάτω σχέση βρίσκει εφαρμογή :

$$r = r_0 - kt \quad (32)$$

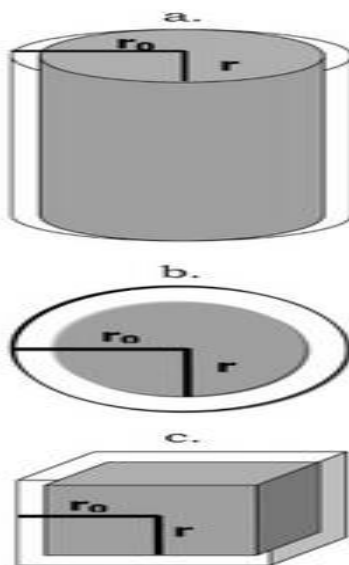
Όπου r, r_0 : ακτίνες σε χρόνο t και t_0 αντίστοιχα

Και k : η σταθερά του ρυθμού

Για το μοντέλο R2:^[21]

Για ένα κυλινδρικό στερεό σωματίδιο ο όγκος δίνεται $h\pi r^2$, όπου h το ύψος του κυλίνδρου και r η ακτίνα του. Για n σωματίδια ο όγκος θα είναι $nh\pi r^2$. Επομένως αφού μάζα = όγκος * πυκνότητα(ρ), η μάζα θα είναι $n\rho h\pi r^2$. Από τον ορισμό της μετατροπής (23), για τελική μάζα $m_\infty \approx 0$ λαμβάνεται :

$$a = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (33)$$



Εικόνα 9 - Σχηματική απεικόνιση μοντέλων γεωμετρικών συστολών. Το a αφορά το μοντέλο του κυλίνδρου R2 ενώ τα b και c το μοντέλο της σφαίρας/κύβου R3.^[21]

Και για n σωματίδια :

$$a = \frac{\nu\rho h\pi r_0^2 - \nu\rho h\pi r^2}{\nu\rho h\pi r_0^2} \quad (34)$$

Η οποία εκφυλίζεται στην :

$$a = \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad (35)$$

Αντικαθιστώντας την τιμή του r από την (32) μας δίνει :

$$a = 1 - \left(\frac{r_0 - kt}{r_0}\right)^2 \quad (36)$$

Η οποία μπορεί να γραφεί ως :

$$1 - a = \left(1 - \frac{k}{r_0}t\right)^2 \quad (37)$$

Και εφόσον $k_0 = k/r_0$ (όπου k_0 : ταχύτητα αντίδρασης την στιγμή $t=0$ και αντίστοιχα r_0 : ακτίνα ρευστού την στιγμή $t=0$) η (37) γίνεται τελικώς το μοντέλο του συρρικνώνμενου κυλίνδρου:

$$1 - (1 - a)^{\frac{1}{2}} = k_0 t \quad (38)$$

Για το μοντέλο R3:^[21]

Για ένα σφαιρικό ή κυβικό στερεό σωματίδιο ομοίως λαμβάνεται για n σωματίδια :

$$a = \frac{\frac{4}{3}\nu\rho\pi r_0^3 - \frac{4}{3}\nu\rho\pi r^3}{\frac{4}{3}\nu\rho\pi r_0^3} \quad (39)$$

Η οποία εκφυλίζεται στην :

$$a = \left(1 - \frac{r^3}{r_0^3}\right) \quad (40)$$

Αντικαθιστώντας την τιμή του r από την εξίσωση (32) λαμβάνεται :

$$a = 1 - \left(\frac{r_0 - kt}{r_0}\right)^3 \quad (41)$$

Και από την οποία εξάγεται :

$$1 - a = \left(1 - \frac{k}{r_0}t\right)^3 \quad (42)$$

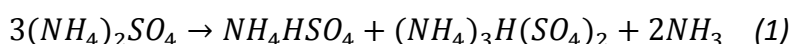
Και εφόσον $k_0 = k/r_0$ η (37) γίνεται τελικώς το μοντέλο της συρρικνώνμενης σφαίρας δίνεται από την (43) :

$$1 - (1 - a)^{1/3} = k_0 t \quad (43)$$

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

2.α Θερμική Διάσπαση Θεικού Αμμωνίου

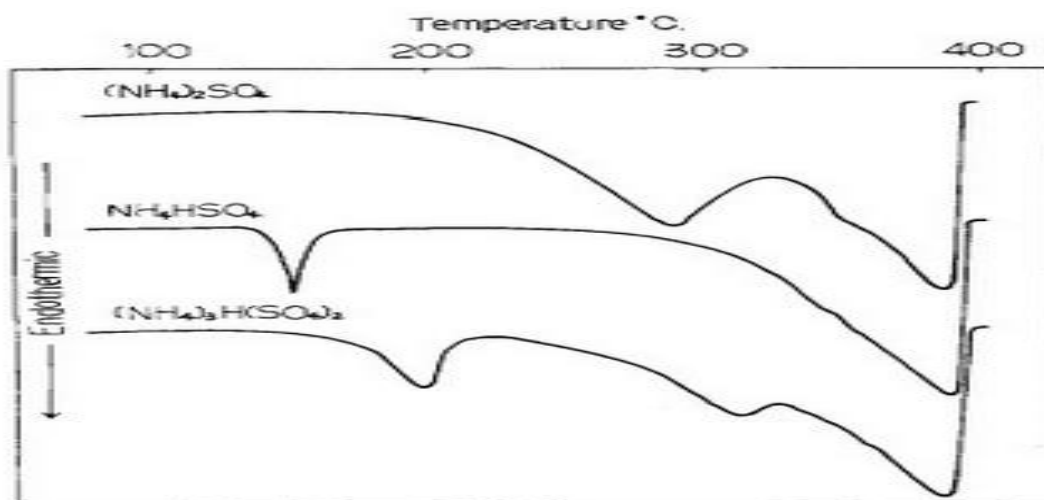
Όπως ειπώθηκε προηγουμένως το θεικό αμμώνιο παίζει ιδιαίτερο ρόλο στην επεξεργασία πυριτικών πετρωμάτων του μαγνησίου προς εξαγωγή μαγνησίου σε μορφή υδροξειδίου. Η θερμική διάσπασή του και η αντίδρασή του με το πέτρωμα οδήγησε ερευνητές στον αποσαφήνιση των αντιδράσεων και τον χαρακτηρισμό αυτών (πρωτίστως κινητικώς αλλά και θερμοδυναμικώς). Η θερμική διάσπασή του περιγράφεται από την αντίδραση (1).



Μελέτες^{[2],[3],[26]} πάνω στον μηχανισμό της θερμικής διάσπασης του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ έδειξαν πως η πρώτη αντίδραση που λάμβανε χώρα ήταν αυτή της απομάκρυνσης της αμμωνίας από το δείγμα, παράγοντας NH_4HSO_4 , το οποίο με την σειρά του διασπώταν κυρίως σε πυροθειικό αμμώνιο μέσω απομάκρυνσης του νερού και τέλος το πυροθειικό διασπάται σε ποικίλα αέρια (ατμοί νερού, αμμωνίας, διοξειδίου του θείου, τριοξειδίου του θείου, θειικό οξύ, υδρογόνο και άζωτο).

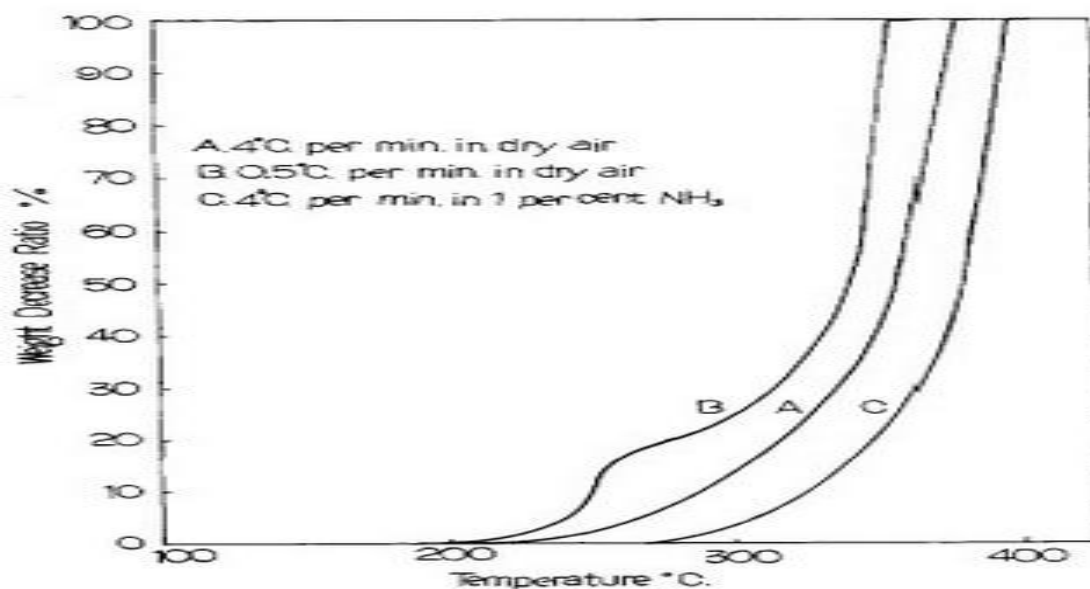
Με την ύπαρξη κορεσμένης σε υγρασία ατμόσφαιρας, η απώλεια μάζας κατά την θέρμανση θα μπορούσε να ταυτιστεί με την απώλεια της αμμωνίας. Επομένως, ο ρυθμός απομάκρυνσης της αμμωνίας μπορεί να υπολογιστεί από τον ρυθμό απώλειας μάζας. Όμοια ο ρυθμός της απομάκρυνσης του νερού από το όξινο θεικό αμμώνιο μπορεί να υπολογιστεί θερμαίνοντας το δείγμα σε ατμόσφαιρα με μηδενική υγρασία καθώς με τον τρόπο αυτό οι υπόλοιπες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα θα ήταν αμελητέες. Είναι επίσης σημαντικό να επιλεγούν ποσότητες δειγμάτων και εύρος θερμοκρασιών τέτοια ώστε να αποφευχθεί το φαινόμενο του ελέγχου του ρυθμού εκ της διάχυσης των αέριων προϊόντων της αντίδρασης.

Οι Kiyoura και Urano^[26] διερεύνησαν την θερμική συμπεριφορά και διάσπαση του θεικού αμμωνίου. Υπέβαλαν το δείγμα του θεικού αμμωνίου σε διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Η καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) έδειξε δύο ενδόθερμες κορυφές, υποδεικνύοντας πως η διάσπαση του θεικού αμμωνίου συμβαίνει σε τρία στάδια. Το δείγμα έπειτα υποβλήθηκε σε θερμοβαρυστρική ανάλυση (TGA). Οι καμπύλες του TGA με μικρό ρυθμό θέρμανσης δείχνουν σημείο καμψής που αντιστοιχεί με την απώλεια ενός mole αμμωνίας από ένα mole θεικού αμμωνίου. Η απώλεια της αμμωνίας παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας χρωματογράφο αέριας μάζας και την τοποθέτησαν άνω των 100 °C.



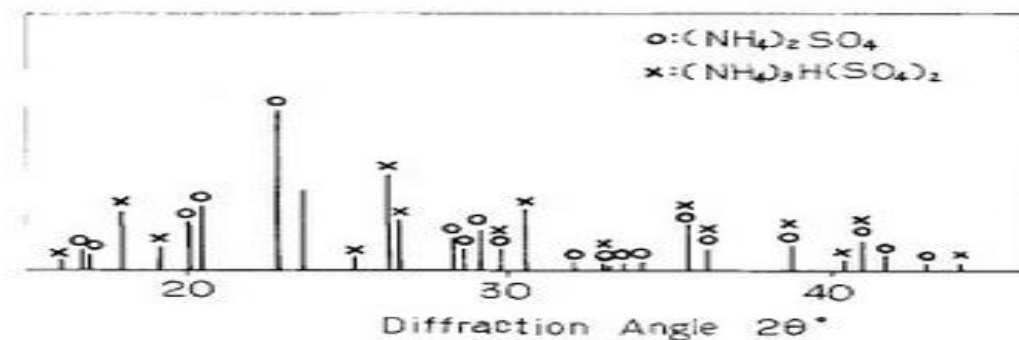
Εικόνα 10 - Γράφημα DTA Θεικού, όξινου θεικού αμμωνίου και διπλού άλατος^[26]

Παρ' όλα αυτά στα μοτίβα των ακτίνων Χ των υπολειμμάτων της θερμικής κατεργασίας δεν παρατηρήθηκε όξινο θεικό αμμώνιο στους 160 °C, αλλά επιβεβαίωσαν την ύπαρξη όξινου θεικού τριαμμώνιου $((NH_4)_3H(SO_4)_2)$.



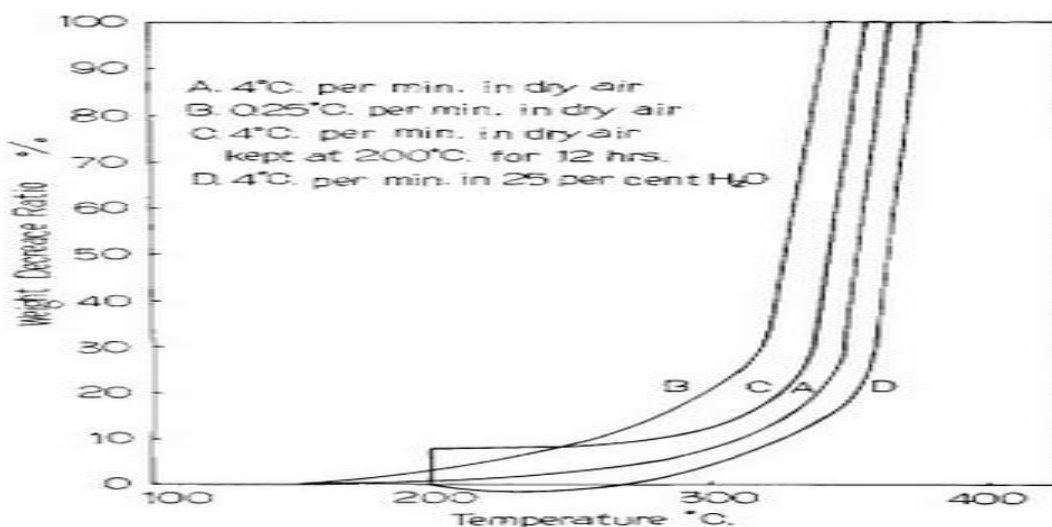
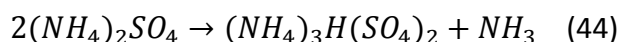
Εικόνα 11 - Γράφημα TGA Θεικού αμμωνίου με ρυθμό ανά λεπτό: α) 4°C με απουσία υγρασίας β) 0.5°C με απουσία υγρασίας γ) 4°C σε ατμόσφαιρα 1% NH_3 ^[26]

Οι Kiyoura και Urano^[26] στη συνέχεια χρησιμοποίησαν τις ίδιες αναλυτικές μεθόδους στο διπλό άλας θεικού και όξινου θεικού αμμωνίου και κατέληξαν πως το διπλό άλας κατά την θέρμανση απελευθερώνει αμμωνία στους 180°C και παράγεται όξινο θεικό αμμώνιο. Κάτι που δεν συνέβη κατά την τετραήμερη θέρμανση στους 160°C.



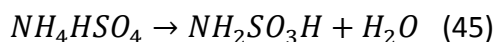
Εικόνα 12 - Μοτίβο διάθλασης ακτίνων Χ θεικού αμμωνίου μετά από θέρμανση για 2 εβδομάδες στους 160°C σε απουσία υγρασίας.^[26]

Κατέληξαν επομένως πως το θεικό αμμώνιο απελευθερώνει αμμωνία πάνω από τους 100°C έως τους 170 °C, στη συνέχεια το παραχθέν όξινο θεικό αμμώνιο σχηματίζει όξινο θεικό τριαμμώνιο με την παρουσία του θεικού αμμωνίου. Επομένως ο ρυθμός απομάκρυνσης της αμμωνίας πάνω από τους 170 °C μπορεί να εκφραστεί από την (1) αλλά ως τους 170 °C εκφράζεται από την παρακάτω αντίδραση

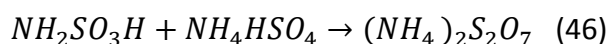


Εικόνα 13 - Γράφημα TGA όξινου θεικού αμμωνίου με ρυθμό ανά λεπτό: α) 4°C σε απουσία υγρασίας β) 0,25°C σε απουσία υγρασίας γ) 4°C σε απουσία υγρασίας και ισόθερμα στους 200°C για 12 ώρες δ) 4°C σε ατμόσφαιρα με 25% νερό^[26]

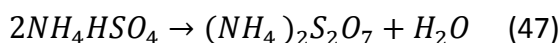
Η καμπύλη της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA) για το όξινο θεικό αμμώνιο έδειξε δύο ενδόθερμες κορυφές που αντιστοιχούν στο σημείο τήξης και στην διάσπαση. Η διάσπαση κατεστάλη από την παρουσία ατμών νερού, επιβεβαιώνοντας πως η απομάκρυνση του νερού είναι το πρώτο βήμα κατά την διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου. Αυτή περιγράφεται από την εξίσωση (45):



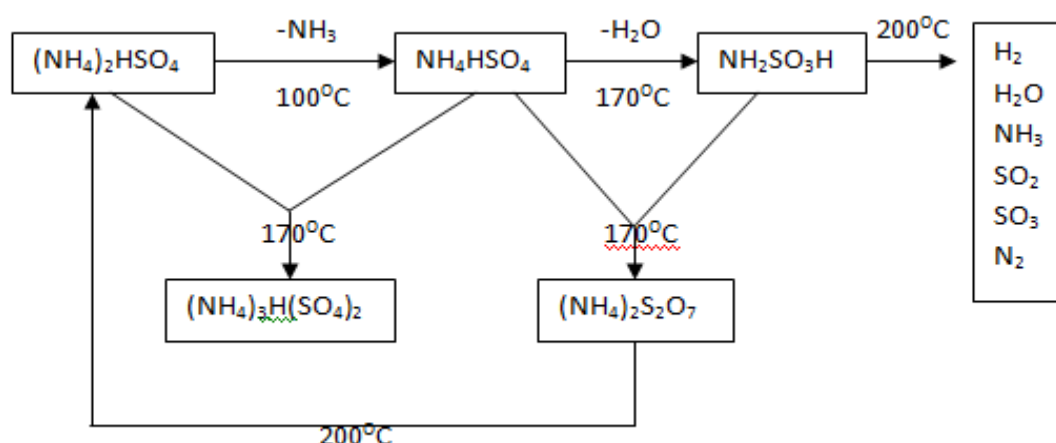
Το σουλφαμικό οξύ ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) σχημάτισε καφέ τήγμα κοντά στο σημείο τήξης του (205°C) και διασπάστηκε σε αέρια όπως υδρογόνο, αμμωνία και διοξείδιο του θείου. Το διαφορικό διάγραμμα θερμοκρασίας (DTA) του μίγματος σουλφαμικού οξέος και όξινου θεικού αμμωνίου δείχνει μια μεγάλη εξώθερμη κορυφή. Το μοτίβο ακτίνων X του παραπάνω μίγματος δεν δείχνει παρουσία σουλφαμικού οξέος αλλά πυροθεικού αμμωνίου, επιβεβαιώνοντας την θεωρία για ταχύτατη αντίδραση σουλφαμικού οξέος με το όξινο θεικό αμμώνιο προς δημιουργία πυροθεικού σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση :



Τελικώς, συμπεραίνεται πως το όξινο θεικό αμμώνιο απελευθερώνει νερό πάνω από τους 150°C σύμφωνα με την αντίδραση (45), αλλά η συντριπτική πλειοψηφία του σουλφαμικού οξέος που παράγεται, αντιδρά προς δημιουργία πυροθεικού αμμωνίου μέσω αντίδρασης με το όξινο θεικό αμμώνιο. Το τήγμα του όξινου θεικού αμμωνίου ($T_m=146^\circ\text{C} \pm 1$) γίνεται στερεό πάλι και η αφυδάτωση του δίνεται από την αντίδραση (47)^{[4],[5],[22]} :



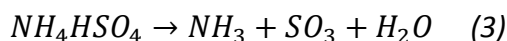
Τέλος επιβεβαίωσαν την αντιστρεψιμότητα των χημικών εξισώσεων (1),(42),(43),(45) με την χρήση θερμοζυγού, περίθλασης ακτίνων X και χημικών αναλύσεων. Η συνολική διαδρομή που ακολουθεί η θερμική διάσπαση του θεικού αμμωνίου αποτυπώνεται συγκεντρωτικά στην Εικόνα 14.



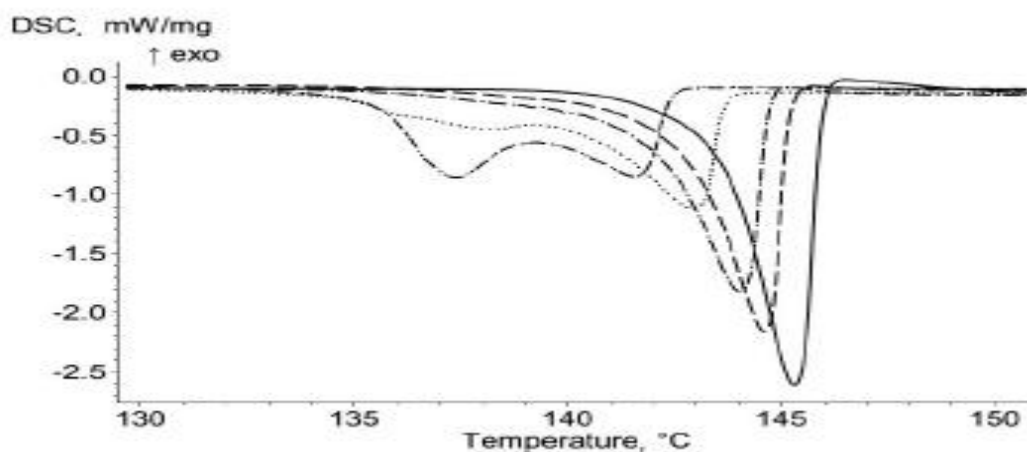
Εικόνα 14 - Συνολική Αναπαράσταση της διαδρομής που ακολουθεί η θερμική διάσπαση του θεικού αμμωνίου^[26]

2.β Θερμική Διάσπαση Όξινου Θεικού Αμμωνίου

Το όξινο θεικό αμμώνιο αποτελεί, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το δεύτερο στάδιο της θερμικής διάσπασης του θεικού αμμωνίου. Το όξινο θεικό αμμώνιο διασπάται και αυτό θερμικώς και η αντίδραση αυτή περιγράφεται από την (3).



Παρ' ότι το θεικό αμμώνιο έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές στο παρελθόν η βιβλιογραφία για την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου παραμένει πενιχρή. Στα πλαίσια της θερμικής διάσπασης οι Kosova et al. [27] υποβάλλανε το όξινο θεικό αμμώνιο σε θερμικούς κύκλους χρησιμοποιώντας DSC και TGA. Στην Εικόνα 15 παρουσιάζονται τα διαγράμματα DSC από την υποβολή του δείγματος στους συγκεκριμένους θερμικούς κύκλους που πρότειναν.



Εικόνα 15 - Γράφημα DSC όξινου θεικού αμμωνίου : αρχική θέρμανση (αδιάκοπη γραμμή), μετά την τήξη και την ισόθερμη θέρμανση στους 130°C για 30 λεπτά (διακεκομμένη με παύλες), για 60 λεπτά (διακεκομμένη), για 120 λεπτά (διακεκομμένη με παύλες), για 240 λεπτά (παύλες) [27]

Κατά αυτούς τους θερμικούς κύκλους (με ρυθμό θέρμανσης 2°C/λεπτό) παρατηρήθηκαν τα παρακάτω :

- Η κορυφή που παρατηρείται κατά την θέρμανση του αρχικώς κρυσταλλωμένου τήγματος άλλαξε μορφή και μετατοπίστηκε σε χαμηλότερες θερμοκρασίες
- Η θερμοκρασία της κορυφής αυξήθηκε με την αύξηση της διάρκειας της θέρμανσης του κρυσταλλωμένου τήγματος στους 130°C
- Το δείγμα δεν παρουσιάζει απώλεια μάζας έπειτα από αρκετούς θερμικούς κύκλους

Κατέληξαν πως τα παραπάνω μπορούν να εξηγηθούν από το γεγονός πως η κρυστάλλωση του τηγμένου όξινου θεικού αμμωνίου οδήγησε στον σχηματισμό

φάσης μη-ισορροπίας. Η φάση αυτή κατεστάλη με ανόπτηση του δείγματος σε θερμοκρασία κοντά στο σημείο τήξης του όξινου θεικού αμμωνίου (144-146°C). Βάσει, μάλιστα των μεγάλων διαφορών στις κινητικές κρυστάλλωσης των τηγμάτων που λειώνουν ομοιόμορφα σε αντιδιαστολή με τα τήγματα που δεν τήκονται ομοιόμορφα αλλά διασπώνται σε άλλες ενώσεις, οι Kosova et al.^[27] κατέληξαν πως το όξινο θεικό αμμώνιο δεν τήκεται ομοιόμορφα αλλά δίνει τήγμα αποτελούμενο από θεικό οξύ και στερεό όξινο δι-θεικό τρι-αμμώνιο.

Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας TGA πρότειναν τις παρακάτω τιμές των παραμέτρων για την τήξη του όξινου θεικού αμμωνίου (Πίνακας 2):

Πίνακας 2 - Σημείο και ενθαλπία τήξης όξινου θεικού αμμωνίου σύμφωνα με^[27]

NH ₄ HSO ₄	T _m (°C)	ΔH _m ^o (kJ/mol)	HR(°C/min)
	144,2±0,4	14,7±0,5	0,5

Η Thege K. Ilona^[28] ήλεγξε με την βοήθεια της μεθόδου DSC τη θερμική συμπεριφορά του όξινου θεικού καθώς και του θεικού αμμωνίου. Για το όξινο θεικό αμμώνιο πρότεινε την τιμή των 419 K για το σημείο τήξης (με μεγάλη ακρίβεια) σε αεροστεγές περιβάλλον. Συμφώνησε πως η ατμόσφαιρα παίζει πρωταρχικό ρόλο στην μελέτη του όξινου θεικού αμμωνίου καθώς τα αποτελέσματα διέφεραν ανάλογα με το περιβάλλον. Σε αεροστεγές περιβάλλον το σημείο τήξης παρέμενε σταθερό. Σε ανοιχτό περιβάλλον με κυκλική αναρροή παρατήρησε την δημιουργία ενός μηνίσκου στο προφίλ τήξης πριν το σημείο αυτής (τόσο σε περιβάλλον αέρα όσο και σε περιβάλλον αργού). Αυτή η ενδόθερμη κορυφή ήταν αμβλυμένη και η θερμοκρασία της ελαττωνόταν μετά το πέρας κάθε θερμικού κύκλου όπως φαίνεται στην Εικόνα 17.

Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί από την διαφορά στην κρυσταλλικότητα του άλατος πριν και μετά την τήξη. Οι ενθαλπίες τήξης του όξινου θεικού αμμωνίου διαφέρουν χαρακτηριστικά από ατμόσφαιρα σε ατμόσφαιρα λόγω της υγροσκοπικής φύσης της συγκεκριμένης ένωσης.

Έγινε επομένως λογικό πως πριν την θερμική κατεργασία του όξινου θεικού αμμωνίου προς εξαγωγή κινητικών παραμέτρων οφείλεται η ουσία να διατηρείται σε αεροστεγές περιβάλλον.

Πίνακας 3 - Ενθαλπία τήξης όξινου θεικού αμμωνίου σε αεροστεγές, δυναμικό και ατμοσφαιρικό περιβάλλον^[28]

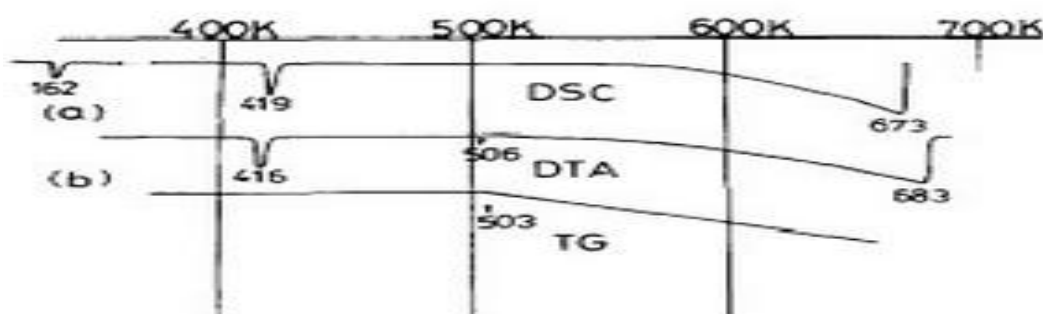
ΔH _m (kJ/mol)	Αεροστεγές	Δυναμική / Αργό	Στατική / Αέρας
	12,67	11,93	10,92

Κατά τη θερμική επεξεργασία του όξιου θεϊκού αμμωνίου στο DSC^[28] η παραγωγή της αμμωνίας διαπιστώθηκε με τη βοήθεια της μεθόδου σωλήνα Drager, άνω των 523K αλλά σε πολύ μικρές μετατροπές. Στους 573K η ποσότητα της αμμωνίας μετρήθηκε μόνο 0,05% του θεωρητικώς δυνατού. Η απώλεια μάζας στους 543K ήταν 6% και στους 573K 11%.

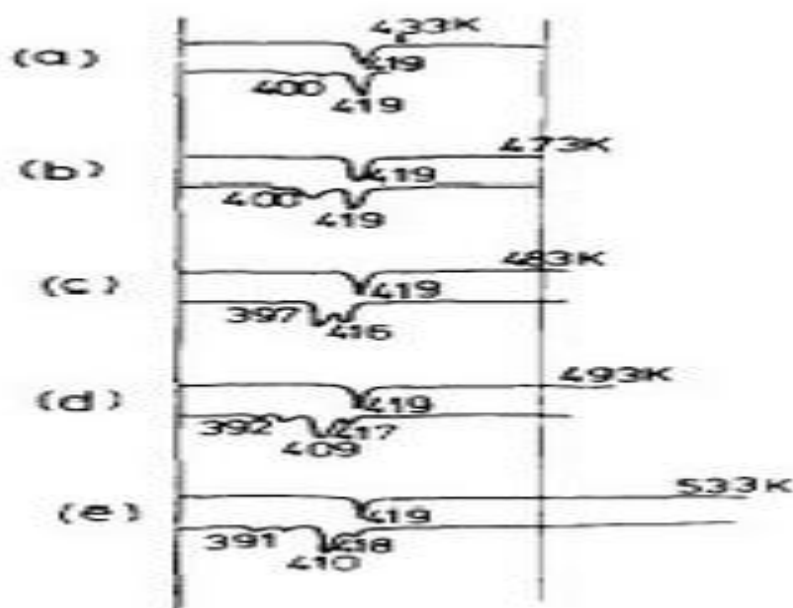
Με θερμογράφιση, χρησιμοποιώντας 100 φορές μεγαλύτερη μάζα όξιου θεϊκού αμμωνίου με παρόμοιο ρυθμό θέρμανσης οι καμπύλες ήταν παρόμοιες με αυτές του DSC. Άνω των 506K και τα δύο όργανα αποκάλυψαν την αρχή μιας ασθενούς διάσπασης η οποία οδήγησε σε μια μεγάλη και ενδόθερμη κορυφή περίπου στους 680K.

Χρησιμοποιώντας 5 με 10 φορές μεγαλύτερη μάζα NH_4HSO_4 και αυξάνοντας το άνω όριο ανίχνευσης του οργάνου DSC, τα θερμογραφήματα ήταν διαφορετικά σε σχήμα, στον αριθμό καθώς και τη θερμοκρασιακή περιοχή των ενδόθερμων κορυφών. Με την τελική θερμοκρασία στους 473K, παρατηρήθηκαν 3 ενδόθερμες κορυφές στους 400,409 και 419K αντίστοιχα. Αυξάνοντας την θερμοκρασία σταδιακά οι ενδόθερμες κορυφές στους 416-418K μειώθηκαν και ταυτόχρονα με διαδοχικές θερμάνσεις η κορυφή στους 410K αυξήθηκε. Όταν το δείγμα θερμάνθηκε στους 503-533K κατά τις διαδοχικές θερμάνσεις μια νέα κορυφή εμφανίστηκε στους 393K.

Με περαιτέρω θερμικούς κύκλους, όταν το δείγμα θερμάνθηκε στους 503K, παρόμοια με προηγούμενα αποτελέσματα παρέμειναν μόνο οι κορυφές στους 409 και τους 419K. Έπειτα από αρκετούς θερμικούς κύκλους η θερμική συμπεριφορά του δείγματος δεν άλλαξε. Ακόμα και η χρήση 100 φορές μεγαλύτερης μάζας και θέρμανση αυτής στους 503K έδωσε αντίστοιχα θερμογραφήματα (derivatograms).



Εικόνα 16 - Χαρακτηριστικά θερμογραφήματα NH_4HSO_4 σε αέρα. α) Με DSC β) Με MOM Derivatograph^[28]



Εικόνα 17 - Χαρακτηριστικά κυκλικά DSC θερμογραφήματα του NH_4HSO_4 σε αέρα για παρουσίαση του αποτελέσματος της σταδιακώς αυξημένης θέρμανσης^[28]

Οι Petkova et al.^[29] πρότειναν το θερμοκρασιακό εύρος από 511-629K για την εμφάνιση όξινου θεικού αμμωνίου κατά την θερμική διάσπαση του θεικού αμμωνίου. Μάλιστα πρότειναν πως σε υψηλότερο θερμοκρασιακό εύρος (629-750K) το όξινο θεικό αμμώνιο διασπάται με την σειρά του σε αμμωνία, ατμούς νερού και θειικά οξείδια, συμφωνώντας απόλυτα με τα πορίσματα που παρουσίασε ο Mokhles M. Abd-Elzاهر^{[2],[3]} όσον αφορά τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την θερμική διάσπαση του θεικού αμμωνίου.

Παρόμοια αποτελέσματα έδειξε και η ανάλυση των House J. E. και Kemper K. A^[30]. Συμφώνησαν με την αντίδραση (3) ως αρχική αντίδραση της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου και πως το όξινο θεικό αμμώνιο προκύπτει από την απομάκρυνση της αμμωνίας από το θεικό αμμώνιο. Πρότειναν τις παρακάτω ενθαλπίες διάσπασης για τις δύο ενώσεις που ενδιαφέρουν (Πίνακας 4).

Πίνακας 4 - Ενθαλπία διάσπασης θεικού αμμωνίου και όξινου θεικού αμμωνίου^[30]

Ένωση	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (kJ/mol)	NH_4HSO_4 (kJ/mol)
$\Delta h_{\text{διασπ}}$	195	169

2.γ Εξάρτηση Ρυθμού Διάσπασης από την Μάζα Δείγματος

Οι Nobuyoshi Koga και Haruhiko Tanaka^[31] τόνισαν πως οι παράμετροι που υπολογίζονται κατά την κινητική ανάλυση των θερμικών διασπάσεων των στερεών είναι τις περισσότερες φορές «φαινόμενες» και πρέπει να διορθώνονται ως προς την μάζα. Στο συμπέρασμα αυτό κατέληξαν όταν παρατήρησαν διαφορετικές μετατροπές σε δείγματα μεγαλύτερων μαζών κατά την ισόθερμη κατεργασία τμήματος νιτρικού αμμωνίου NH_4NO_3 . Η παρουσία του φαινομένου της αυτόψυξης και της μερικής πίεσης των δημιουργούμενων αερίων χρησιμοποιήθηκαν ως αιτίες της επίδρασης της μάζας στην ανάλυση της κινητικής. Γι' αυτό και κατέληξαν πως οι καλύτερες συνθήκες μελέτης της κινητικής ορίζουν μικρή μάζα δείγματος και μέτριο ρυθμό διάσπασης, δηλαδή χαμηλό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας.

Στη συνέχεια^[31] προέβησαν σε πείραμα ισόθερμης διάσπασης ένωσης συγγενικής με το όξινο θεικό αμμώνιο, του νιτρικού αμμωνίου NH_4NO_3 . Ανακάλυψαν από τις μετρήσεις του θερμοζυγού μια γραμμική σχέση μεταξύ της μετατροπής (α) και του χρόνου (t) ανεξαρτήτως μάζας δείγματος. Το φαινόμενο αυτό συνεπάγεται πως η αντίδραση προοδεύει με σταθερό ρυθμό και έτσι υπό ισόθερμες και ισοβαρείς συνθήκες. Χρειάζεται περισσότερος χρόνος για να διασπαστούν δείγματα μεγαλύτερης μάζας. Η προσαρμογή στα εκάστοτε κινητικά μοντέλα προσδιορίστηκε κατασκευάζοντας διαγράμματα κινητικών μοντέλων $F(\alpha)$ με το χρόνο (t), σύμφωνα με την σχέση :

$$F(\alpha) = k_{app} * t \quad (48)$$

Όπου k_{app} : η φαινόμενη σταθερά ρυθμού διάσπασης με μονάδες s^{-1}

Για τον νόμο R1 (αντίδραση σε μία διάσταση, ελεγχόμενη από την φάση της ένωσης), επιβεβαιώθηκε απόλυτη κινητική υπακοή (πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου) για μετατροπές εντός του ορίου:

$$0,03 < \alpha < 0,92$$

Η επίδραση της θερμοκρασίας δίνεται μέσω της εξίσωσης του Arrhenius

$$k_{app} = A_{app} * \exp \left(-\frac{E_{app}}{RT} \right) \quad (49)$$

Όπου A_{app} : Φαινόμενος προεκθετικός παράγοντας

E_{app} : Φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης

Στη συνέχεια αφότου κατασκεύασαν το διάγραμμα $\ln k$ προς $1/T$ κατέστρωσαν πίνακα με τις τιμές των $\ln A_{app}$ και E_{app} . Παρατήρησαν τις τιμές των δύο

προαναφερθέντων μεγεθών να ελαττώνονται ελαφρώς αλλά συστηματικά με την αύξηση της μάζας.

Πίνακας 5 - Η επίδραση της μάζας δείγματος στις φαινόμενες παραμέτρους E_{app} και A_{app} της εξίσωσης Arrhenius που εξαγονται από την ισόθερμη απώλεια μάζας του λιωμένου NH_4NO_3 [31].

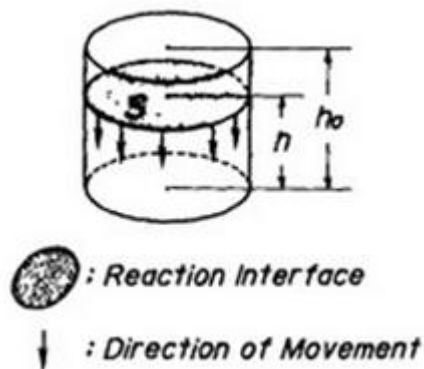
Sample mass (mg)	Temp. range measured (K)	E_{app} (kJ mol ⁻¹)	lg A_{app} (s ⁻¹)	$-\gamma^*$
2.59 ± 0.03	441.9–476.6	88.6 ± 2.7	6.6 ± 0.3	0.9977
5.08 ± 0.02	445.3–481.5	85.2 ± 2.8	5.9 ± 0.3	0.9967
10.01 ± 0.02	449.0–478.0	85.1 ± 3.0	5.6 ± 0.4	0.9932
12.54 ± 0.02	442.8–482.5	84.6 ± 3.6	5.5 ± 0.4	0.9909
15.08 ± 0.01	441.8–483.6	83.8 ± 2.6	5.3 ± 0.3	0.9971

* Correlation coefficient of the linear regression analysis of the $\ln k_{app}$ vs. T^{-1} plot.

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η γεωμετρική απόδοση των αντιδράσεων που ακολουθούν τον νόμο της μηδενικής τάξης. Η τιμή του α δίνεται ως [31]:

$$\alpha = \frac{h_0 - h}{h_0} \quad (50)$$

Όπου h_0, h : Το ύψος του ρευστού από το κάτω μέρος του δειγματοφορέα (crucible) την $t=0$ και την $t=t_1$ αντίστοιχα στην μελέτη αντίδρασης που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του ρευστού



Όταν η πρόοδος του μετώπου της αντίδρασης υπακούει τον γραμμικό νόμο η τιμή του ύψους βάσει του χρόνου μπορεί να γραφεί ως :

$$h = h_0 - kt \quad (51)$$

Εικόνα 18 - Σχηματική αναπαράσταση του μονοδιάστατου ελεγχόμενου εκ της φάσης μοντέλου (R1/F0) [31]

Με :

$$k = \frac{d(h_0 - h)}{dt} \quad (52)$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (50) και (51) λήφθηκε η νέα μορφή του νόμου R1:

$$a = \frac{k}{h_0} t \quad (53)$$

Ο όρος h_0 μπορεί να γραφεί ως :

$$h_0 = \frac{V_0}{S} = \frac{m_0}{S\rho} \quad (54)$$

Όπου : V_0 : Όγκος του ρευστού την $t=0$

S : Η επιφάνεια της αντίδρασης

m : Η μάζα του δείγματος

ρ : Η πυκνότητα της ένωσης

Από τα παραπάνω η έκφραση του φαινόμενου ρυθμού δίνεται ως^[31] :

$$k_{app} = \frac{kS\rho}{m} \quad (55)$$

Αν χρησιμοποιηθεί ο φαινόμενος ρυθμός για κατάστρωση διαγράμματος Arrhenius, η εξίσωση του Arrhenius δίνεται από τη σχέση :

$$\ln\left(\frac{kS\rho}{m}\right) = \ln\left(\frac{AS\rho}{m}\right) - \frac{E_{app}}{RT} \quad (56)$$

Όπου : $AS\rho/m = A_{app}$

Όπως φαίνεται από την εξίσωση (56) η φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης είναι ανεξάρτητη της μάζας ενώ ο προεκθετικός παράγοντας εξαρτάται από αυτήν. Η βαθμιαία μείωση του προεκθετικού παράγοντα μπορεί να εξηγηθεί από την παραπάνω μαθηματική σχέση ενώ της ενέργειας ενεργοποίησης όχι^[31].

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν :

- Θεικό Αμμώνιο (Εικόνα 19), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 99% καθαρότητας της Carlo Erba με μοριακό βάρος 132 g/mol.
- Όξινο Θεικό Αμμώνιο (Εικόνα 20), NH_4HSO_4 , 99% καθαρότητας της Acros Organics με μοριακό βάρος 115 g/mol



Εικόνες 19 και 20 - Θεικό Αμμώνιο της Carlo Erba και Όξινο Θεικό Αμμώνιο της Acros Organics αντίστοιχα

Βοηθητικές παροχές :

- Άζωτο για την ατμόσφαιρα εντός του φούρνου σε πίεση 1 bar στους 25°C
- Αποσταγμένο νερό ως ψυκτικό μέσο

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από :

- Φούρνος της Griffin, μοντέλο minifurnace
- Πορσελάνινες κάψες
- Συσκευή περίθλασης ακτίνων X (XRD) της Siemens, μοντέλο D 5000
- Ζυγός ακριβείας της Mettler-Toledo, μοντέλο AB204-S/FACT CLASSIC Plus

- Θερμοζυγός της Mettler-Toledo, μοντέλο TGA/DSC 1
- Η/Υ (AMD Athlon™ 64 Processor 3200+, 2,01GHz, 512MB RAM)
- Ψύκτης (εναλλάκτης) της Huber, μοντέλο ministat cc1
- Ροόμετρα της ABB Ltd., μοντέλα Purgemaster
- Φιάλες βοηθητικών παροχών (αέρας, άζωτο) της εταιρείας Air Liquide, πίεσης 200bar (15°C), χωρητικότητας 9,6m³ με τους μειωτήρες τους
- Σωλήνες PVC
- Βάνες (1 ρυθμιστική, δύο on-off)
- Δειγματοφορείς αλούμινας
- Λαβίδα
- Χωνί

Αναλυτικότερα:

Φούρνος: Πρόκειται για απλό φούρνο (Εικόνα 21) που φτάνει μέχρι τους 500°C στον οποίον τοποθετήθηκαν τα δείγματα του θεϊκού αμμωνίου κατά την ισόθερμη καταπόνησή τους.



Εικόνα 21 - Φούρνος έψησης δειγμάτων θεϊκού αμμωνίου

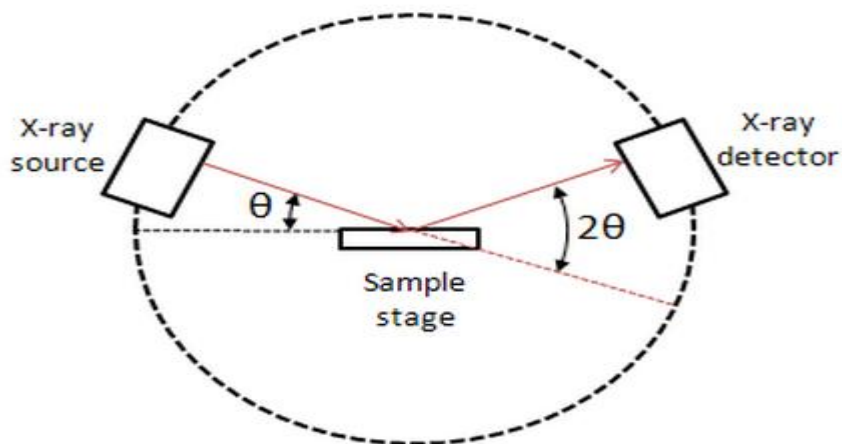
Πορσελάνινες κάψες: Πρόκειται για κάψες (Εικόνα 22) που λειτουργούν ως δειγματοφορείς κατά την εισαγωγή των δειγμάτων θεϊκού αμμωνίου στον φούρνο για την έψησή τους.



Εικόνα 22 - Πορσελάνινη κάψα

Συσκευή περίθλασης ακτίνων Χ: Η συσκευή περίθλασης ακτίνων Χ (Εικόνα 24) αποτελείται από τρία βασικά στοιχεία: έναν σωλήνα παραγωγής ακτίνων Χ, έναν δειγματοφορέα και έναν ανιχνευτή ακτίνων Χ. Η δέσμη που βγαίνει από τον σωλήνα στοχεύει στον δειγματοφορέα. Τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στις στοιβάδες του υλικού-στόχου δέχονται προσκρούσεις από τα επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια. Όταν τα ηλεκτρόνια των ακτίνων Χ έχουν αρκετή ενέργεια ώστε η πρόσκρουση τους με τα ηλεκτρόνια του υλικού εκτοπίσει τα δεύτερα λαμβάνεται ένα χαρακτηριστικό (για το υλικό) φάσμα ακτίνων Χ. Αυτά τα φάσματα αποτελούνται από διαφορετικές συνιστώσες με τις πιο διαδεδομένες να είναι οι K_{α} και η K_{β} . Η K_{α} αποτελείται από τις $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$ με την πρώτη να έχει λίγο μικρότερο μήκος κύματος αλλά την διπλή ενέργεια από την δεύτερη. Τα συγκεκριμένα μήκη κύματος είναι χαρακτηριστικά του υλικού/στόχου (Cu, Fe, Mo, Cr). Απαιτείται η εφαρμογή μονοχρωματικού φίλτρου για την παραγωγή μονοχρωματικής ακτίνας Χ, προς μελέτη του φαινομένου της περίθλασης. Τα $K_{\alpha 1}$ και $K_{\alpha 2}$ έχουν αρκετά κοντινά μήκη κύματος οπότε χρησιμοποιείται ο μέσος όρος των δύο. Ο χαλκός είναι το πιο διαδεδομένο υλικό/στόχος για περίθλαση ενός κρυστάλλου με την σκέδαση του Cu $K_{\alpha}=1,5481 \text{ \AA}$. Οι ακτίνες Χ στοχεύονται στο δείγμα με παράλληλες διευθύνσεις. Καθώς το δείγμα και ο ανιχνευτής περιστρέφονται, καταγράφεται η ένταση των ακτίνων Χ. Όταν η γεωμετρία των προσπίπτουσών ακτίνων ικανοποιεί τον τύπο του Bragg, λαμβάνει χώρα συμβολή κυμάτων και καταγράφεται κορυφή στο διάγραμμα της έντασης συναρτήσει της γωνίας. Η γεωμετρία των τριών στοιχείων χαρακτηρίζεται από τα ακόλουθα και απεικονίζεται στην Εικόνα 23:

- Η συσκευή παραγωγής των ακτίνων Χ παραμένει ακίνητη
- Ο δειγματοφορέας περιστρέφεται με γωνία θ ως προς τις προσπίπτουσες ακτίνες Χ
- Ο ανιχνευτής τοποθετείται έτσι ώστε να συλλέγει τις ακτίνες Χ μετά την περίθλασή τους σε γωνία 2θ



Εικόνα 23 - Γεωμετρία των τριών στοιχείων της XRD ανάλυσης



Εικόνα 24 - Συσσκευή περίθλασης ακτίνων Χ του εργαστηρίου ενόργανης ανάλυσης.

Ξηραντήρας: Γυάλινο σκεύος με δύο δώματα (Εικόνα 25). Το κάτω δώμα αποτελεί τον χώρο αποθήκευσης αφυγραντικής ουσίας (στην συγκεκριμένη περίπτωση silica gel) και το πάνω τον χώρο αποθήκευσης υγροσκοπικών ενώσεων προς αποφυγή δέσμευσης υγρασίας.



Εικόνα 25 - Συσκευασία όξινου θειικού αμμωνίου εντός του ξηραντήρας

Ζυγός ακριβείας: Ο ζυγός ακριβείας που χρησιμοποιήθηκε ήταν της Mettler-Toledo (Εικόνα 26). Η ακρίβεια του είναι 10^{-1} mg. Η μέτρηση που λαμβάνεται από τον ζυγό ακριβείας εισάγεται ως αρχική τιμή στον θερμοζυγό κατά την παραμετροποίηση κάθε πειράματος.



Εικόνα 26 - Ζυγός ακριβείας του εργαστηρίου ΤΧΔ

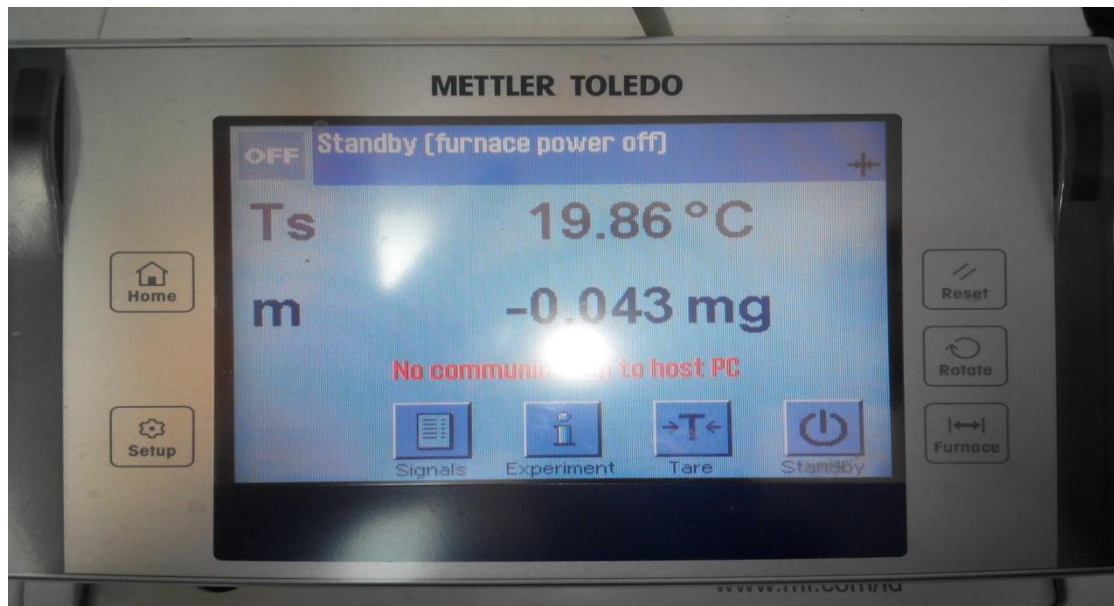
Θερμοζυγός: Ο θερμοζυγός (Εικόνα 27) αποτελείται από τον φούρνο, ζυγό ακριβείας (της τάξης των 10μg), θερμοστοιχεία με ακρίβεια δύο δεκαδικών τόσο για την θερμοκρασία του δώματος θέρμανσης (φούρνο) όσο και για την θερμοκρασία του δείγματος. Επίσης είναι εξοπλισμένος με μια οθόνη αφής (Εικόνα 28), η οποία αποτελεί το πρώτο μέσο επικοινωνίας του χρήστη με τον φούρνο. Η οθόνη αφής εκτός από πληροφορίες για το τρέχον πείραμα (μέτρηση των μεγεθών που μας

ενδιαφέρουν), μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για μεταβολές σε αυτό, βαθμονόμηση των οργάνων του (ζυγός, θερμοστοιχεία), πλοήγηση στις φάσεις του πειράματος καθώς και χειρισμό του συρόμενου δώματος θέρμανσης. Η μέτρηση που θα δείχνει ο θερμοζυγός κατά το πείραμα είναι στην διακριτική ευχέρεια του χρήστη, ο οποίος μπορεί να επιλέξει μεταξύ θερμοκρασίας φούρνου, θερμοκρασίας δείγματος ή μάζας δείγματος. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως ο θερμοζυγός έχει ένα σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει -ανάλογα με τις ανάγκες του εκάστοτε πειράματος- αδρανή ή δραστική ατμόσφαιρα. Στο μελετώμενο πείραμα και βάσει της βιβλιογραφίας η επιλογή μεταξύ αζώτου και ατμοσφαιρικού αέρα δίνει απειροελάχιστες διαφορές στον ρυθμό απώλειας μάζας εντός των ορίων του πειραματικού σφάλματος, έτσι επιλέχθηκε το άζωτο. Στον φούρνο μέσα, είναι ορατές (Εικόνα 29) οι δύο εισοδοί των αερίων στο περιβάλλοντα χώρο της θέρμανσης. Ο ένας σωλήνας (πάνω) αφορά το αέριο καθαρισμού και ο άλλος σωλήνας (κάτω) αφορά το αέριο αντίδρασης το οποίο στοχεύει στο άνω χείλος του δειγματοφορέα (Εικόνα 30).

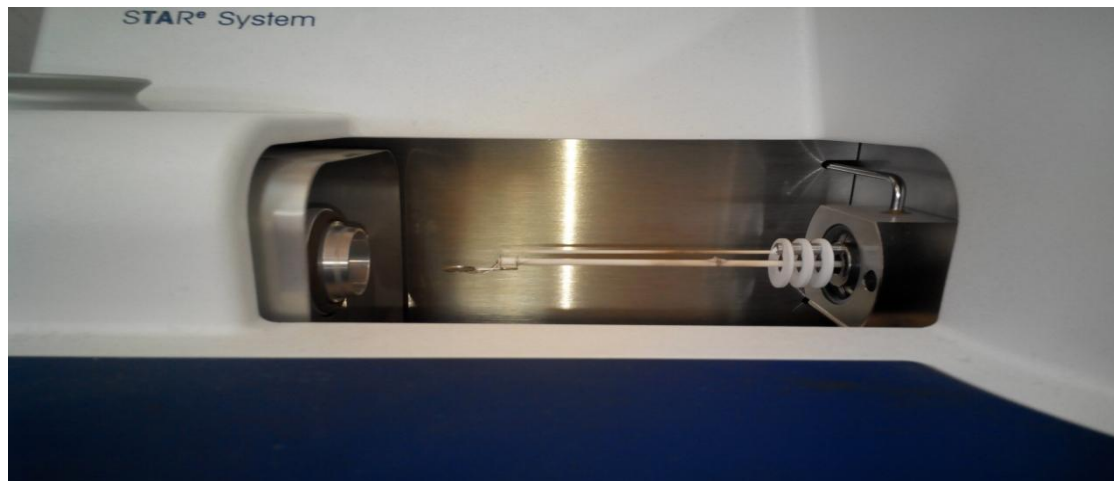
Τα προϊόντα της θερμικής διάσπασης, οδηγούνται (μεταφορά μάζας λόγω ροής του αερίου καθαρισμού) στην εξάτμιση της συσκευής στα αριστερά του φούρνου. Στην εξάτμιση αυτή είναι δυνατή η σύνδεση σε σειρά βοηθητικής συσκευής FT-IR ή φασματόμετρου μάζας για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση των προϊόντων της θερμικής διάσπασης που έλαβε χώρα στον θερμοζυγό.



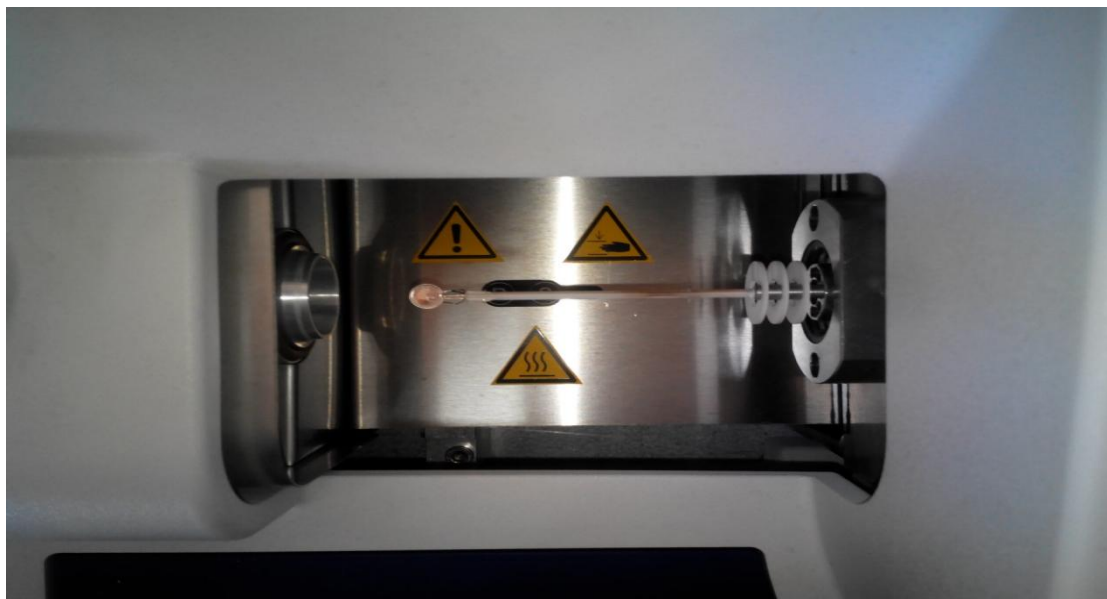
Εικόνα 27 – Θερμοζυγός του Εργαστηρίου ΤΧΔ



Εικόνα 28 - Οθόνη Αφής Θερμοζυγού



Εικόνα 29 - Χώρος υποδοχής δείγματος θερμοζυγού (οριζόντια λήψη)



Εικόνα 30 - Χώρος υποδοχής δείγματος θερμοζυγού (κάθετη λήψη)

Η/Υ: Ο Η/Υ (Εικόνα 31) όπως και σε κάθε συσκευή αποτελεί το βασικό εργαλείο επικοινωνίας μεταξύ πειραματιστή και συσκευής. Κάθε διαδικασία/πείραμα παραμετροποιείται αποκλειστικά μέσω του Η/Υ. Δίνεται πληθώρα παραμέτρων προς έλεγχο όπως: το βήμα θέρμανσης, τα κάτω και άνω όρια της θερμοκρασιακής περιοχής του πειράματος, τα αέρια που θα χρησιμοποιηθούν στο πείραμα καθώς και η ροή αυτών. Εκτός από το software υπάρχει και μια βάση δεδομένων για βαθμονόμηση της συσκευής ή επιβεβαίωση αποτελεσμάτων. Κατά την διάρκεια του πειράματος ο Η/Υ παρουσιάζει ανά δέκα δευτερόλεπτα την πρόοδο του μέσω της καμπύλης ($m=f(t)$).

Στο τέλος του πειράματος εξάγεται το ολικό διάγραμμα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης με την «διαδρομή» που ακολούθησαν η μάζα και η ροή θερμότητας. Τα δεδομένα όμως στην μορφή αυτή περιορίζονται σε εξαγωγή γενικών συμπερασμάτων που δεν μπορούν να αναλυθούν σε αυτή τη μορφή προς προσδιορισμό της κινητικής του πειράματος. Ο λόγος αυτός μας οδηγεί σε συλλογή των πληροφοριών αυτών με την μορφή πινάκων για την μαθηματική επεξεργασία τους με την βοήθεια του Microsoft Excel.



Εικόνα 31 - Η/Υ χειρισμού θερμοζυγού εργαστηρίου ΤΧΔ

Ψύκτης: Ο ψύκτης (Εικόνα 32) είναι ένας απλός εναλλάκτης κελύφους-σωλήνων. Χρησιμοποιεί ως ψυκτικό μέσο απιονισμένο νερό. Η ύπαρξή του είναι αναγκαία για την ψύξη των μηχανικών μερών της συσκευής που υπόκεινται σε θέρμανση κατά την λειτουργία της για αποφυγή υπερθερμάνσεων. Ο θερμοζυγός ωστόσο, είναι εξοπλισμένος με συναγερμό σε περίπτωση υπερθέρμανσης σε περίπτωση δυσλειτουργίας του ψύκτη. Επίσης ο ψύκτης βοηθά στην ταχύτερη ψύξη του θερμοζυγού κατά την περάτωση των πειραμάτων, προβαίνοντας σε οικονομία χρόνου μεταξύ των πειραμάτων.



Εικόνα 32 - Εναλλάκτης θερμότητας (ψύκτης) εργαστηρίου ΤΧΔ

Ροόμετρα: Καθορίζουν την ροή των αερίων καθαρισμού και αντίδρασης (Εικόνα 33). Είναι τοποθετημένα μεταξύ των φιαλών και της εισόδου των αερίων στον θερμοζυγό. Τα συγκεκριμένα ροόμετρα είναι μηχανικά-μικρού κόστους με αποτέλεσμα οι μετρήσεις τους να εμπεριέχουν μεγάλο σφάλμα (όπως επιβεβαίωσε μέτρηση με το φουσαλιδόμετρο που παρατίθεται στο Παράρτημα 1). Αποτέλεσμα

αυτού ήταν η απόφαση της ερευνητικής ομάδας να θέσει μια σταθερή μικρή ροή σε όλα τα πειράματα και να μην την αλλάξει ώστε να ελαχιστοποιήσει το σφάλμα στις μετρήσεις που οφείλονται στην χαμηλή ακρίβεια των ροόμετρων αυτών.



Εικόνα 33 – Μηχανικά ροόμετρα

Φιάλες βοηθητικών παροχών: Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως ο θερμοζυγός έχει ένα σύστημα καθαρισμού με διαβίβαση αερίου που εξασφαλίζει -ανάλογα με τις ανάγκες του εκάστοτε πειράματος- αδρανή ή δραστική ατμόσφαιρα. Οι φιάλες των βοηθητικών παροχών (Εικόνα 34) προσδίδουν τα απαραίτητα αέρια στον περιβάλλοντα χώρο του πειράματος. Επιλέχθηκε το άζωτο ως αδρανές. Στο μελετώμενο πείραμα και βάσει της βιβλιογραφίας η επιλογή μεταξύ αζώτου και ατμοσφαιρικού αέρα δίνει απειροελάχιστες διαφορές στον ρυθμό απώλειας μάζας εντός των ορίων του πειραματικού σφάλματος. Σε κάθε φιάλη τοποθετείται μειωτήρας πίεσεως που καταφέρει πτώση πίεσης από 10^2 bar σε μόλις 10^0 , καθιστώντας ασφαλέστερο και ευκολότερο τον χειρισμό των αερίων και καθώς συνήθως οι συσκευές απαιτούν χαμηλές πιέσεις στα παρεχόμενα αέρια. Η επιλογή ακριβέστερης ροής ύστερα εναποτίθεται στην χρήση ροομέτρου ανάμεσα στην φιάλη και τον θερμοζυγό.



Εικόνα 34 - Φιάλες αζώτου και αέρα

Δειγματοφορείς αλουμίνας: Κυλινδρικοί χώροι υποδοχής δείγματος από αλουμίνα θερμοεπεξεργασμένων στους 1100 °C στους οποίους τοποθετείται η προς μελέτη ουσία (Εικόνα 35). Ο δειγματοφορέας ύστερα τοποθετείται στον κυκλικό δίσκο που φαίνεται στις παραπάνω Εικόνες 29 & 30 εντός του φούρνου και υποβάλλεται στο προγραμματισμένο πείραμα.



Εικόνα 35 - Δειγματοφορέας αλούμινας

Σωλήνες PVC: Χρησιμοποιούνται για την μεταφορά ρευστών εντός αυτών. Στο παρόν πείραμα σωλήνες χρειάστηκαν στην σύνδεση του θερμοζυγού με τον ψύκτη, τις φιάλες και τα ροόμετρα. Απεικονίζονται στο διάγραμμα ροής (Εικόνα 37) με ευθύγραμμα τμήματα των οποίων το ένα άκρο καταλήγει σε βέλος.

Βάνες: Τοποθετούνται όπου χρειάζονται κατά μήκος των σωλήνων PVC. Χρησιμοποιούνται για επιλογή της διαδρομής που θα ακολουθήσουν τα ρευστά ή για την διακοπή/έναρξη της κίνησής αυτών προς και από συγκεκριμένα μέρη της διάταξης (π.χ. επιλογή για διακοπή παροχής αζώτου πραγματοποιείται με τοποθέτηση της βάνας στην θέση 0, έναρξη αυτού τοποθέτηση βάνας στην θέση 1). Στην συγκεκριμένη διάταξη χρησιμοποιήθηκε και μια ροομετρική βάνα λόγω της φτωχής ακρίβειας των ροόμετρων για περαιτέρω σταθεροποίηση της ροής γύρω

από την επιθυμητή τιμή (τα συγκεκριμένα ροόμετρα εκτός από μικρής ακρίβειας τιμές βρίσκονταν σε συνεχή ταλάντωση γύρω από το επιθυμητό σημείο, γεγονός που κατέστησε αναγκαία την ύπαρξη μιας ροομετρικής βάνας μεταξύ ροόμετρου και εισόδου αερίων στον θερμοζυγό).

Λαβίδα: Η λαβίδα (Εικόνα 36) χρησιμοποιείται για την μεταφορά των δειγματοφορέων καθώς και την εναποθέτησή τους εντός του θερμοζυγού. Η χρήση της είναι απαραίτητη για τρεις λόγους. Ο πρώτος λόγος αφορά την μεγάλη ευαισθησία του ζυγού ακριβείας του θερμοζυγού και την ανάγκη για αποφυγή μεγάλων τάσεων στον κυκλικό δίσκο. Ο δεύτερος λόγος είναι οι μεγάλες θερμοκρασίες που επικρατούν μετά το τέλος των πειραμάτων. Ο τρίτος λόγος αφορά την επιθυμητή απουσία υγρασίας από τα δείγματα. Μετακίνηση των δειγμάτων με το χέρι, ειδικά σε μια ιδιαιτέρως υγροσκοπική ουσία όπως το όξινο θειικό αμμώνιο θα συνέβαλε στην αύξηση της υγρασίας.

Χωνί: Το χωνί (Εικόνα 36) χρησιμοποιείται στην τοποθέτηση των δειγμάτων εντός των δειγματοφορέων αλούμινας. Καθώς οι προς εξέταση ποσότητες δεν ξεπερνάνε τα 20mg, η χρήση του χωνιού διευκολύνει την παροχή δείγματος στον δειγματοφορέα.



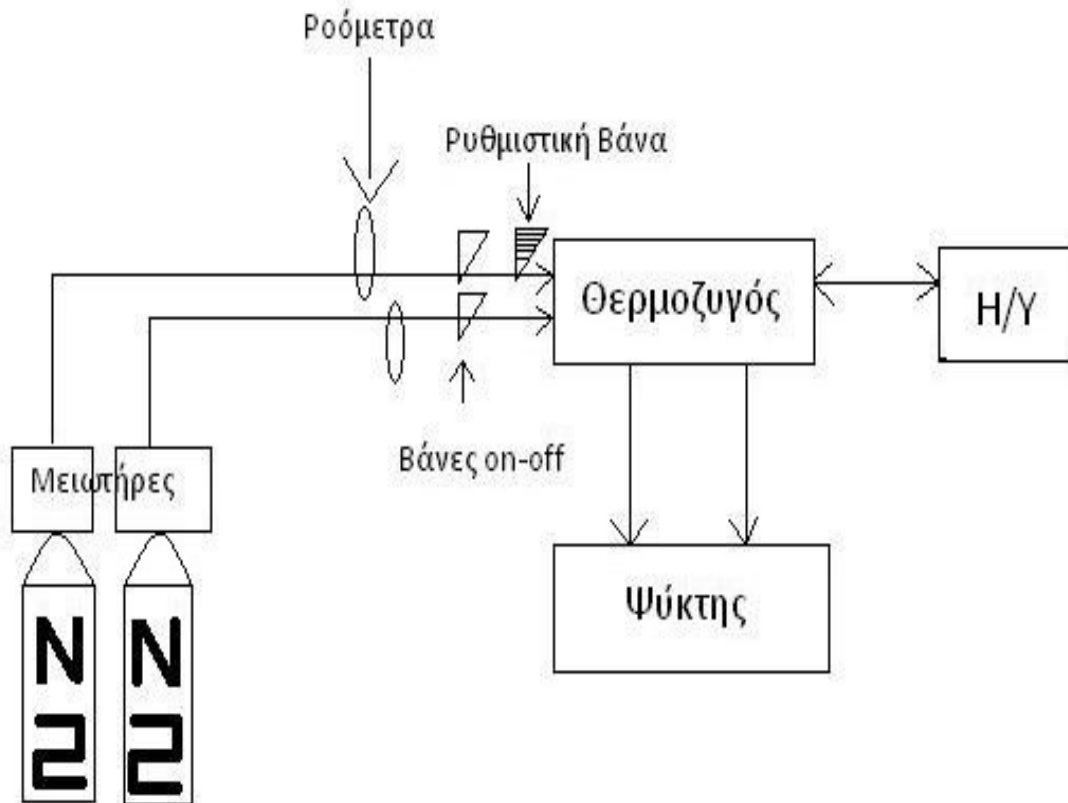
Εικόνα 36 - Περιφερειακά του θερμοζυγού. Αριστερά οι δειγματοφορείς δεξιά τους το εξάγωνο χωνί και στο κάτω δεξιά μέρος η λαβίδα.

Φυσαλλιδόμετρο: Αποτελείται από μια στήλη τιτλοδότησης συνδεδεμένη στο κάτω μέρος με ένα πουάρ εντός του οποίου βρίσκεται σαπουνόνερο και μια πλαϊνή είσοδο στην οποία εφαρμόζει ο σωλήνας PVC που συνδέει το φυσαλλιδόμετρο με την εκάστοτε φιάλη της οποίας ελέγχεται η παροχή.

Χρονόμετρο: Απλό χρονόμετρο για την μέτρηση της χρονικής διάρκειας των πειραμάτων βαθμονόμησης της παροχής.

Θερμόμετρο: Απλό θερμόμετρο υδραργύρου για την μέτρηση της θερμοκρασίας δωματίου που επηρεάζει την παροχή N_2 .

Κατωτέρω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του συστήματος του θερμοζυγού (Εικόνα 37):



Εικόνα 37 - Διάγραμμα ροής συστήματος θερμοζυγού

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα πειράματα που εκτελέσθηκαν: α) Έψηση δειγμάτων θεϊκού αμμωνίου σε φούρνο και ανάλυση αυτών με περίθλαση ακτίνων Χ. β) Αργή θέρμανση με σταθερό ρυθμό δειγμάτων όξινου θεϊκού αμμωνίου στον θερμοζυγό γ) Ισόθερμες θερμάνσεις δειγμάτων όξινου θεϊκού αμμωνίου στο θερμοζυγό.

Οι παράμετροι των πειραμάτων παρουσιάζονται:

- Οι παράμετροι έψησης των δειγμάτων θεϊκού αμμωνίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.
- Οι παράμετροι ανισόθερμης θέρμανσης των δειγμάτων όξινου θεϊκού αμμωνίου στον Πίνακα 7.
- Οι παράμετροι ισόθερμης θέρμανσης των δειγμάτων όξινου θεϊκού αμμωνίου στον Πίνακα 8.

Α) Έψηση δειγμάτων $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ και Ανάλυση XRD αυτών.

Το πρώτο βήμα κατά την πειραματική διαδικασία είναι η έψηση δειγμάτων θεϊκού αμμωνίου με την βοήθεια φούρνου σε διάφορες θερμοκρασίες. Οι παράμετροι έψησης των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Τα δείγματα τοποθετούνται σε πορσελάνινη κάψα με μεγάλη σχετικά επιφάνεια με την χρήση γουδιού. Ύστερα τα ψημένα δείγματα οδηγήθηκαν για ανάλυση XRD (περίθλαση ακτίνων Χ). Η ανάλυση στο XRD θα επιβεβαιώσει/απορρίψει τις αντιδράσεις που προτείνονται σε πρότερες αναλύσεις που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 2.α «Θερμική Διάσπαση Θεϊκού Αμμωνίου». Αυτό διότι θα καθοριστούν τα στάδια της θερμικής διάσπασης του θεϊκού αμμωνίου και το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο λαμβάνουν χώρα αυτά.

Θερμοπρογράμματα έψησης που επιλέχθηκαν :

Πίνακας 6 - Παράμετροι έψησης θεϊκού αμμωνίου

Θερμοπρόγραμμα	Θερμοκρασία (Κελσίου)	Χρονική Διάρκεια (Λεπτά)	Αριθμός επαναληπτικών πειραμάτων
1	250	180(α), 240(β)	(α): 1, (β): 1
2	300	180	1
3	350	120	2
4	400	60	2

Τα (α),(β) αποτελούν αρίθμηση πειραμάτων που έλαβαν χώρα στην ίδια θερμοκρασία αλλά για διαφορετικό χρόνο κατεργασίας.

Β) Ανισόθερμη Θέρμανση TGA NH_4HSO_4

Στη συνέχεια και μετά την επιβεβαίωση ύπαρξης τριών σταδίων κατά την θερμική διάσπαση του θεικού αμμωνίου με το NH_4HSO_4 να είναι κύριο προϊόν της θερμικής διάσπασης του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, άρχισε η ανάλυση της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου.

Πρώτο βήμα αποτελεί η εξαγωγή θερμογραφήματος TGA/DSC ανισόθερμης καταπόνησης (θέρμανσης) δείγματος όξινου θεικού αμμωνίου με σκοπό τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας έναρξης της θερμικής διάσπασης αυτού καθώς και την εύρεση της ενθαλπίας τήξης.

Το θερμοπρόγραμμα στο οποίο υποβλήθηκε το δείγμα είναι το παρακάτω :

Πίνακας 7 - Παράμετροι θέρμανσης NH_4HSO_4 προς εξαγωγή TGA/DSC γραφήματος

Θερμοκρασία Έναρξης (°C)	Θερμοκρασία Λήξης (°C)	Βήμα (°C/min)	Ατμόσφαιρα εντός φούρνου	Αριθμός επαναληπτικών πειραμάτων
25	500	5	N2	1

Δεν χρειάστηκε παραπάνω από ένα πείραμα στην συγκεκριμένη κατηγορία καθώς το ενδιαφέρον εντοπίστηκε στην εύρεση του θερμοκρασιακού εύρους στο οποίο επιτελείται θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου.

Γ) Ισόθερμες Θερμάνσεις NH_4HSO_4 στον Θερμοζυγό

Αφού προσδιορίστηκε το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο το όξινο θειικό αμμώνιο διασπάται, δείγματα όξινου θειικού αμμωνίου υποβλήθηκαν σε ισόθερμες θερμάνσεις για προσδιορισμό της κινητικής της αντίδρασης. Το θειικό αμμώνιο υποβλήθηκε σε διαφορετικά θερμοπρογράμματα για την εξέταση όλου του θερμοκρασιακού φάσματος στο οποίο αποφάνθηκαν τα αποτελέσματα του προηγούμενου Κεφαλαίου πως διασπάται. Παρακάτω αναλύεται η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται κατά την χρήση του θερμοζυγού

- **Έλεγχος / Προετοιμασία συσκευής:** Πριν την έναρξη οποιουδήποτε πειράματος, ο χρήστης οφείλει να προβεί σε τυπικό έλεγχο της συσκευής. Ο έλεγχος αυτός αποτελείται από: α) έλεγχο της τροφοδοσίας ρεύματος (η συσκευή ανάβει) β) παρατήρηση κίνησης φτερωτής του ψύκτη (σταθερή κίνηση δίχως διαλείμματα δείχνει καλή λειτουργία / αποφυγή υπερθέρμανσης θερμοζυγού) γ) επικοινωνία θερμοζυγού με Η/Υ (συνδεσμολογία καλωδίων σωστή) δ) βαθμονόμηση ζυγού εφόσον αυτή είναι αναγκαία (πατώντας το κομβίο “Tare” έχοντας επιλέξει προηγουμένως να μας δείχνει ο ζυγός την μέτρηση της μάζας) ε) Ροή αερίων καθαρισμού και αντίδρασης σωστή (έλεγχος ροόμετρων και ροομετρικής βάνας). Εφόσον όλα τα παραπάνω είναι ελεγμένα, η συσκευή είναι έτοιμη για υποδοχή δείγματος.
- **Προετοιμασία δείγματος:** Σε έναν δειγματοφορέα τοποθετείται όξινο θειικό αμμώνιο υψηλής καθαρότητας. Η πρώτη ζύγιση γίνεται με την βοήθεια ζυγού ακριβείας και αφού πρώτα τεθεί ως μηδενική μάζα η μάζα του άδειου δειγματοφορέα (πατώντας tare στον ζυγό κατά την μέτρηση της μάζας του δειγματοφορέα). Αφότου ζυγιστεί η ουσία είναι έτοιμη για τοποθέτηση εντός του θερμοζυγού.
- **Προετοιμασία μεθόδου:** Με την βοήθεια του Η/Υ προετοιμάζεται η μέθοδος θέρμανσης στην οποία θα υποβληθεί το δείγμα. Επιλέγουμε το βήμα θέρμανσης, την αρχική μάζα του δείγματος, την ισόθερμη ή μη-ισόθερμη και τα χαρακτηριστικά αυτής (διάρκεια, θερμοκρασία ισόθερμης, άνω όριο μη-ισόθερμης), το αέριο που θα χρησιμοποιηθεί στον εμπλουτισμό του περιβάλλοντος χώρου καθώς και τη ροή αυτού. Εφόσον η μέθοδος που θα ακολουθήσει ο ζυγός είναι πλήρως παραμετροποιημένη το πείραμα είναι έτοιμο να ξεκινήσει.
- **Κυρίως μέρος πειράματος:** Ο θερμοζυγός βάσει της μεθόδου που έχουμε επιλέξει και των χαρακτηριστικών αυτής προετοιμάζει τον φούρνο προς υποδοχή του δείγματος. Όταν οι αρχικές συνθήκες έχουν επιτευχθεί, ζητεί μέσω της οθόνης αφής την τοποθέτηση του δείγματος στον φούρνο για την έναρξη του πειράματος. Ο χρήστης εφόσον δει το παραπάνω μήνυμα,

μηδενίζει την τρέχουσα μάζα που αναφέρει ο θερμοζυγός καθώς πρόκειται για μικρομεταβολές στην μάζα λόγω της μεταφοράς μάζας του αερίου ή στην μεταβολή της θερμοκρασίας. Έπειτα ανοίγει τον φούρνο (κομβίο Furnace στην οθόνη αφής), τοποθετεί το δείγμα προσεκτικά με την βοήθεια λαβίδας εντός του φούρνου και τον ξανακλείνει με την χρήση του ίδιου κομβίου. Μόλις κλείσει ο φούρνος ο χρήστης επιλέγει “proceed” στην οθόνη αφής και το πείραμα/μετρήσεις ξεκινούν. Οι μετρήσεις ανά δευτερόλεπτο παρουσιάζονται σε διαγράμματα κατά την διάρκεια του πειράματος δίνοντας μια πρώτη εντύπωση και κάποια γενικά συμπεράσματα στον χρήστη για την αντίδραση που λαμβάνει χώρα. Το πείραμα μπορεί να παύσει/διακοπεί ανά πάσα στιγμή για λόγους ασφαλείας ή σοβαρού πειραματικού σφάλματος που καθιστά άκυρη την μέτρηση μέσω είτε του Η/Υ είτε της οθόνης αφής (reset). Ο θερμοζυγός θα συνεχίσει τις μετρήσεις και την θέρμανση έως ότου τελειώσει η διάρκεια πειράματος που έχει θέσει ο χρήστης. Ωστόσο τα πειράματα διακόπτονται (reset) μόλις παρατηρήσει ο χρήστης στο θερμοβαρυμετρικό διάγραμμα πως η ουσία έχει σταματήσει να αντιδρά, δηλαδή να μειώνεται η μάζα του δείγματος μετά το πέρας ικανού χρονικού διαστήματος. Ο φούρνος ύστερα αφήνεται να κρυώσει κάτω από τις συνθήκες ασφαλείας (300°C) και ο χρήστης αφαιρεί το crucible, το οποίο οδηγείται σε καθαρισμό με την επιβολή ανισόθερμης θέρμανσης στους 1200°C (όπως υποδεικνύει το φυλλάδιο οδηγιών του θερμοζυγού) η οποία θα εξαερώσει τυχόν επικαθίσεις της μελετώμενης ουσίας.

- **Λήψη Μετρήσεων:** Ο θερμοζυγός μετά το πέρας του πειράματος παρουσιάζει το πλήρες θερμοβαρυμετρικό διάγραμμα (μάζα και ροή θερμότητας προς χρόνο). Όπως προαναφέρθηκε η μορφή αυτή δεν είναι εύκολη στην επεξεργασία και προτιμάται η μορφή πινάκων. Από το μενού του STARe Software επιλέγουμε File→Open Curve→επιλογή αρχείου διεξαχθέντος πειράματος. Επιλέγουμε όποια θέλουμε από τις δύο καμπύλες που παρουσιάζονται και από το μενού Edit→Export→Export Tabular Data Form→USB αποθήκευσης. Με την διαδικασία αυτή λαμβάνουμε αρχείο notepad που περιέχει σε μορφή πινάκων τις ανά δευτερόλεπτο μετρήσεις που έχουν καταγραφεί. Στο σημείο αυτό είναι δυνατή η έναρξη της επεξεργασίας των μετρήσεων η οποία θα αναλυθεί περαιτέρω αργότερα.

Θερμοπρογράμματα ισόθερμων που επιλέχθηκαν:

Η ροομετρική βάνα που βρίσκεται ανάμεσα στην φιάλη αζώτου και τον θερμοζυγό τοποθετήθηκε στην θέση 4 και τα ροόμετρα στα 40ml/min (έπειτα από βαθμονόμηση που παρουσιάζεται στο Παράρτημα 1). Τα θερμοπρογράμματα αποτελούνταν από μια θέρμανση με μεγάλο ρυθμό (για αποφυγή έναρξης της

αντίδρασης κατά την θέρμανση προς την επιθυμητή θερμοκρασία) ως την θερμοκρασία της εκάστοτε επιλεγμένης ισόθερμης. Θέσαμε αριθμό επαναληπτικών πειραμάτων 4 για την κάθε θερμοκρασία και παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα επιλεχθέντα θερμοπρογράμματα. Το θερμοκρασιακό εύρος αποφασίστηκε με την βοήθεια των αποτελεσμάτων της ανισόθερμης καταπόνησης του όξινου θειικού αμμωνίου. Σύμφωνα με αυτά:

Η θερμική διάσπαση φαίνεται να εκκινά γύρω στους 150°C. Η ελάχιστη και μέγιστη θερμοκρασία των διεξαχθέντων πειραμάτων επιλέχθηκαν έτσι καθώς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ο ρυθμός διάσπασης είναι πολύ μικρός, οπότε σε πειραματικούς χρόνους άνω των 48 ωρών που δοκιμάστηκαν δεν επέδειξαν ικανή μετατροπή (>10%) ώστε να μπορεί να γίνει κινητική επεξεργασία των μετρήσεων. Αντίστοιχα σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 400°C, η διάσπαση λαμβάνει χώρα ιδιαίτερα γρήγορα και δεν μπορούν να συλληχθούν αρκετές μετρήσεις για κινητική επεξεργασία.

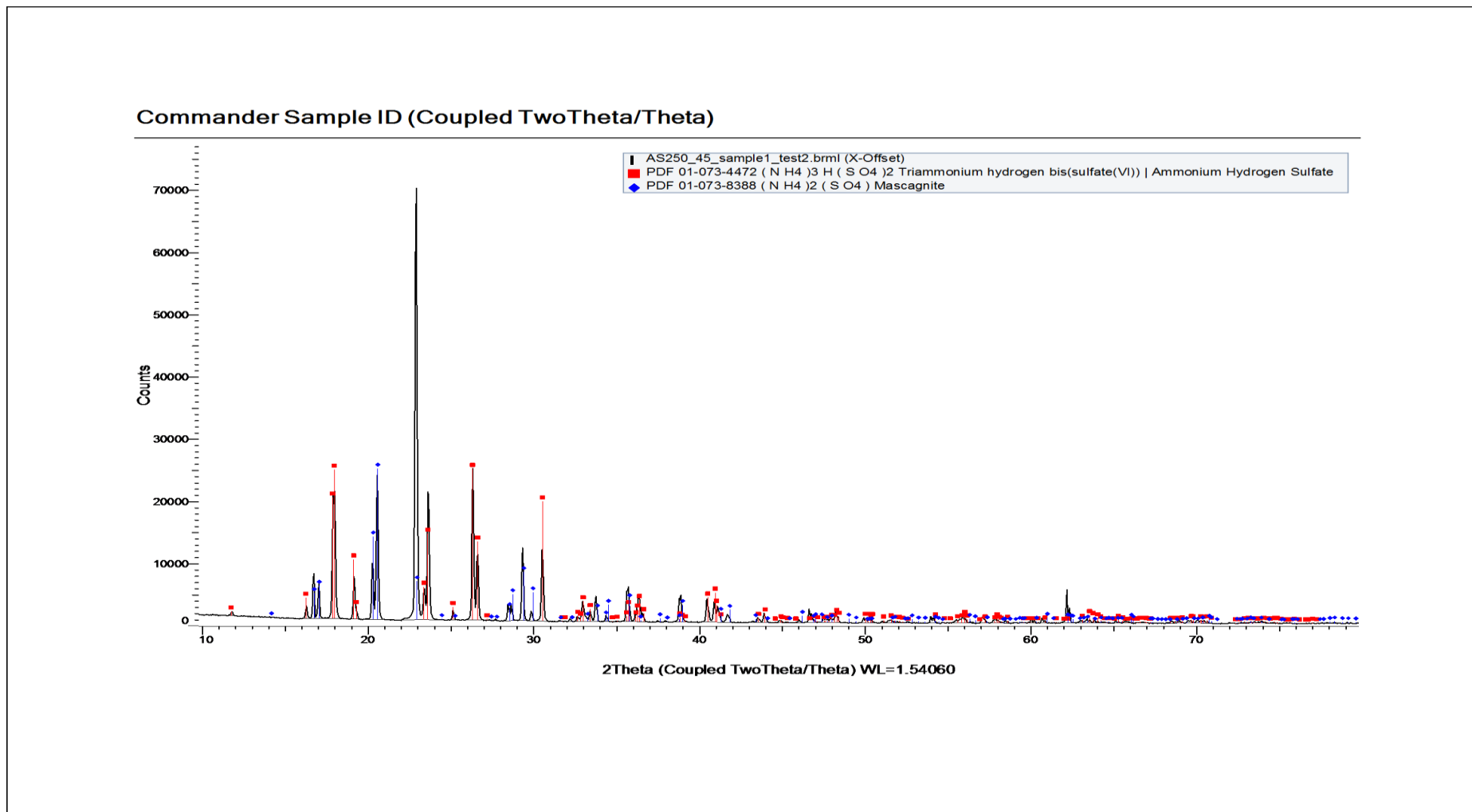
Πίνακας 8 - Παράμετροι ισόθερμων καταπονήσεων όξινου θειικού αμμωνίου

Θερμοπρογράμματα	Θερμοκρασία ισόθερμης(°C)	Παροχή αδρανούς αερίου N2 (ml/min) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (26-32)°C	Βήμα θέρμανσης από τους 25°C ως την επιθυμητή θερμοκρασία ισόθερμης (°C/min)	Αριθμός επαναληπτικών πειραμάτων
1	280	40	25	4
2	315	40	25	4
3	340	40	25	4
4	350	40	25	4
5	370	40	25	4
6	385	40	25	4
7	400	40	25	4

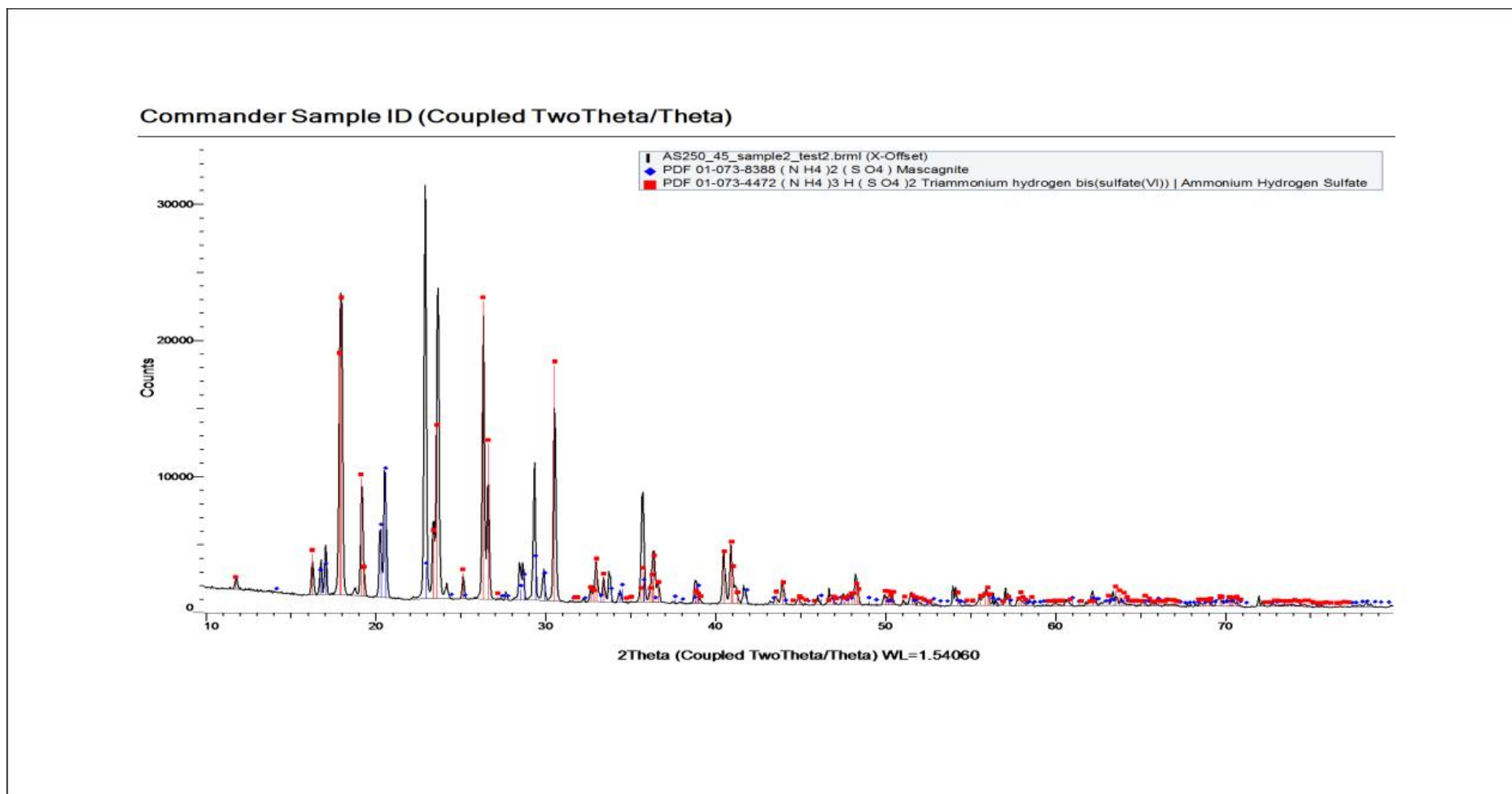
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

A. Ανάλυση XRD Ξημένων Δειγμάτων Θεϊκού Αμμωνίου

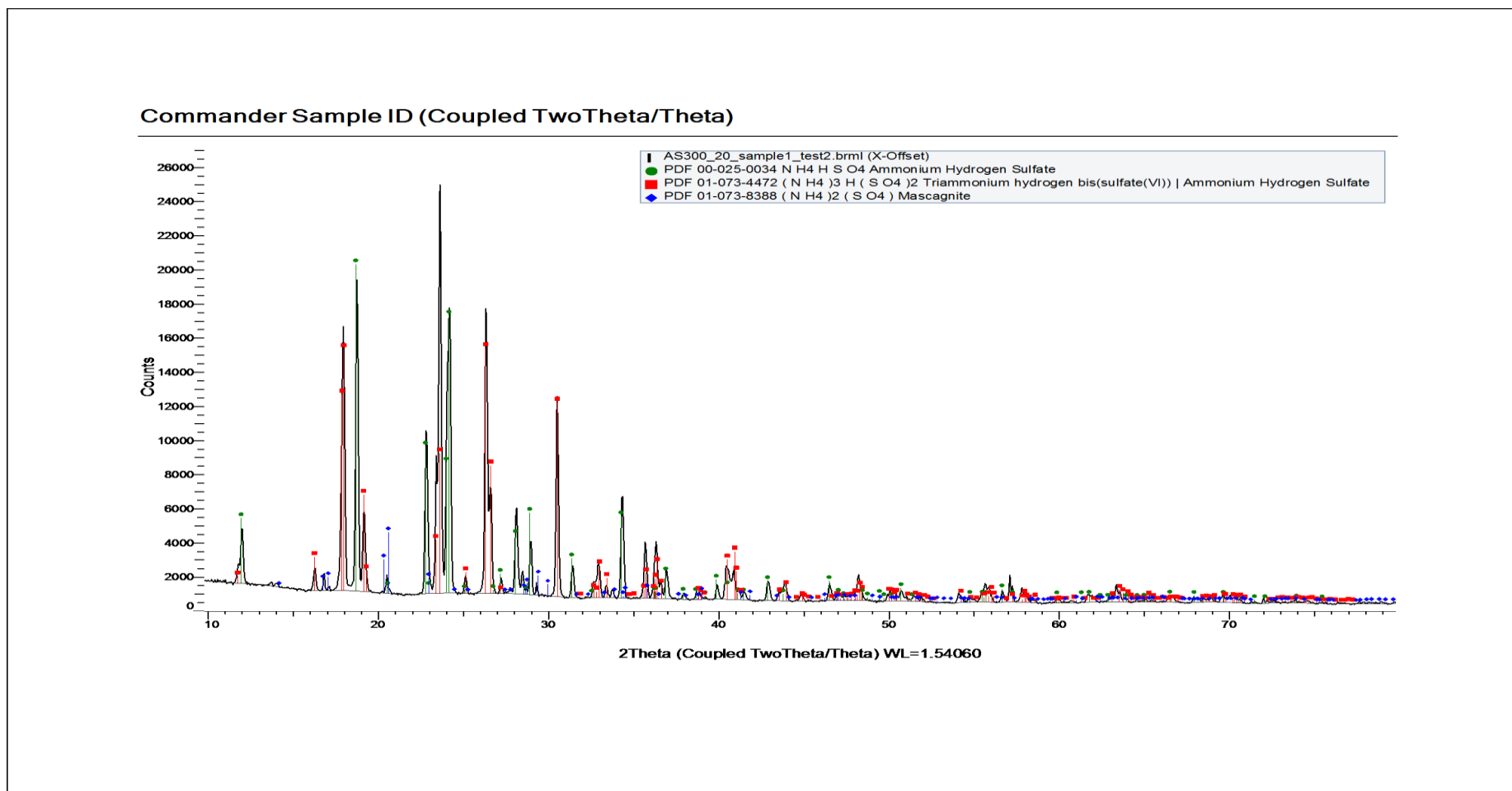
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για τα θερμοπρογράμματα του Πίνακα 6. Σε όλα τα θερμοπρογράμματα που εκτελέστηκαν παρατηρήθηκε να λαμβάνει χώρα αντίδραση διάσπασης του θεϊκού αμμωνίου. Το θεϊκό αμμώνιο ψήνεται σε φούρνο σύμφωνα με τις παραμέτρους του Πίνακα 6, οδηγείται σε ανάλυση με την βοήθεια περίθλασης ακτίνων Χ. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερως ακριβής καθώς μπορεί να ανιχνεύσει μέχρι και ίχνη στερεών και θα προσδώσει τις πληροφορίες για τα στάδια στα οποία διασπάται το θεϊκό αμμώνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας έψησης. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με την βάση δεδομένων του Η/Υ που είναι συνδεδεμένος σε σειρά με την συσκευή XRD του εργαστηρίου ενόργανης ανάλυσης.



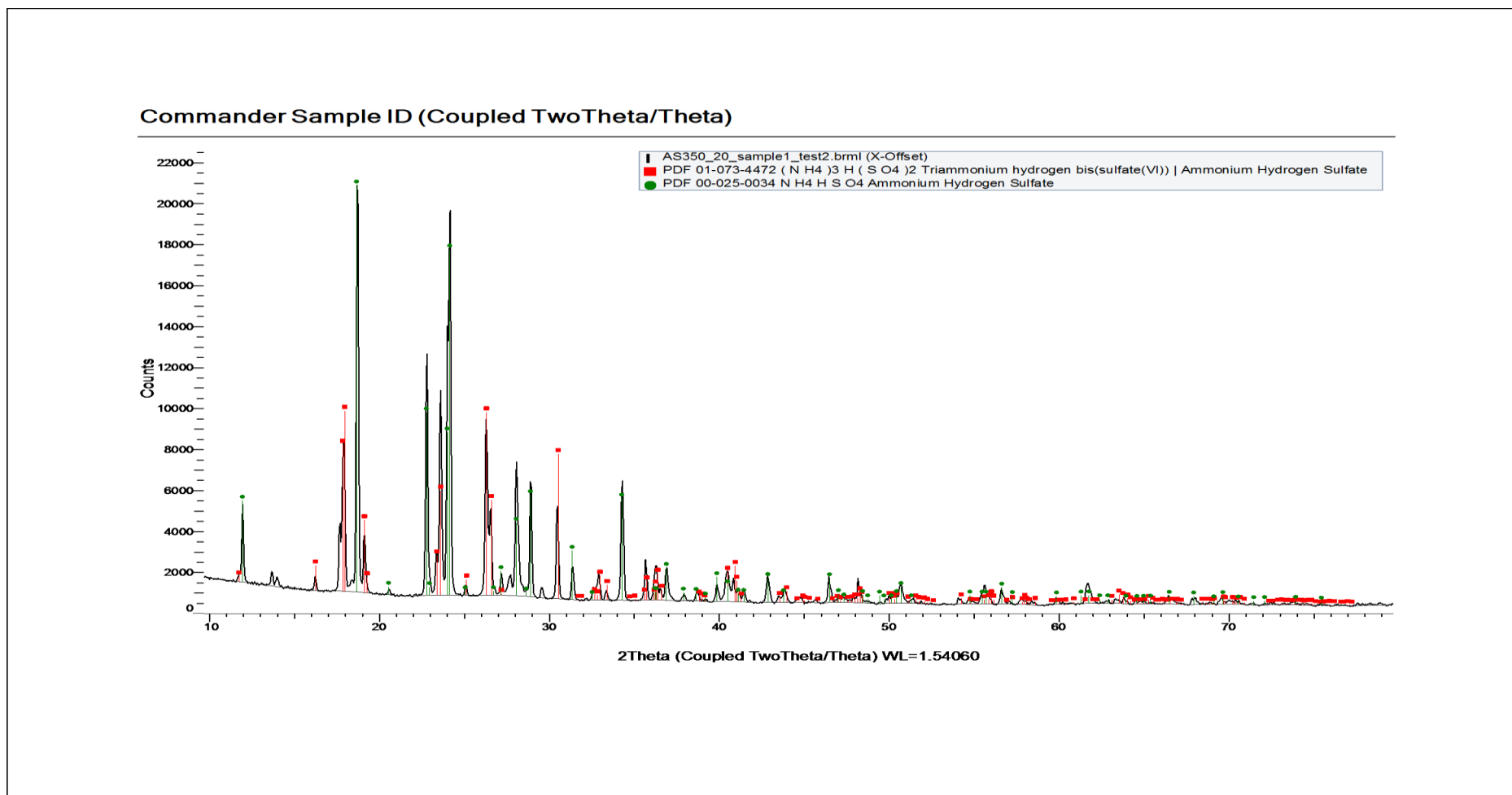
Εικόνα 38 - Προκατεργασμένο στους 250οC (δείγμα α)



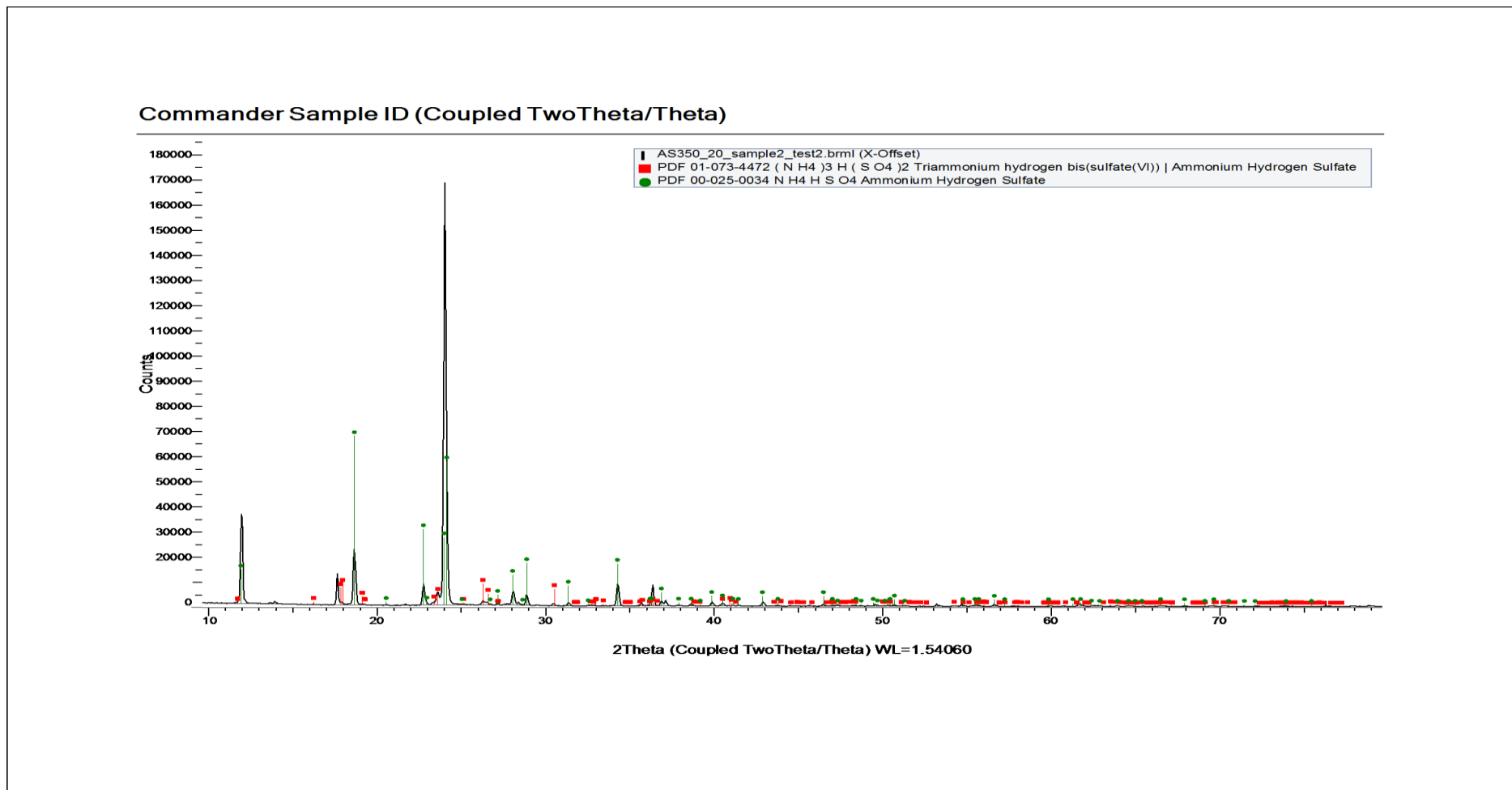
Εικόνα 39 - Προκατεργασμένο στους 250°C (δείγμα β)



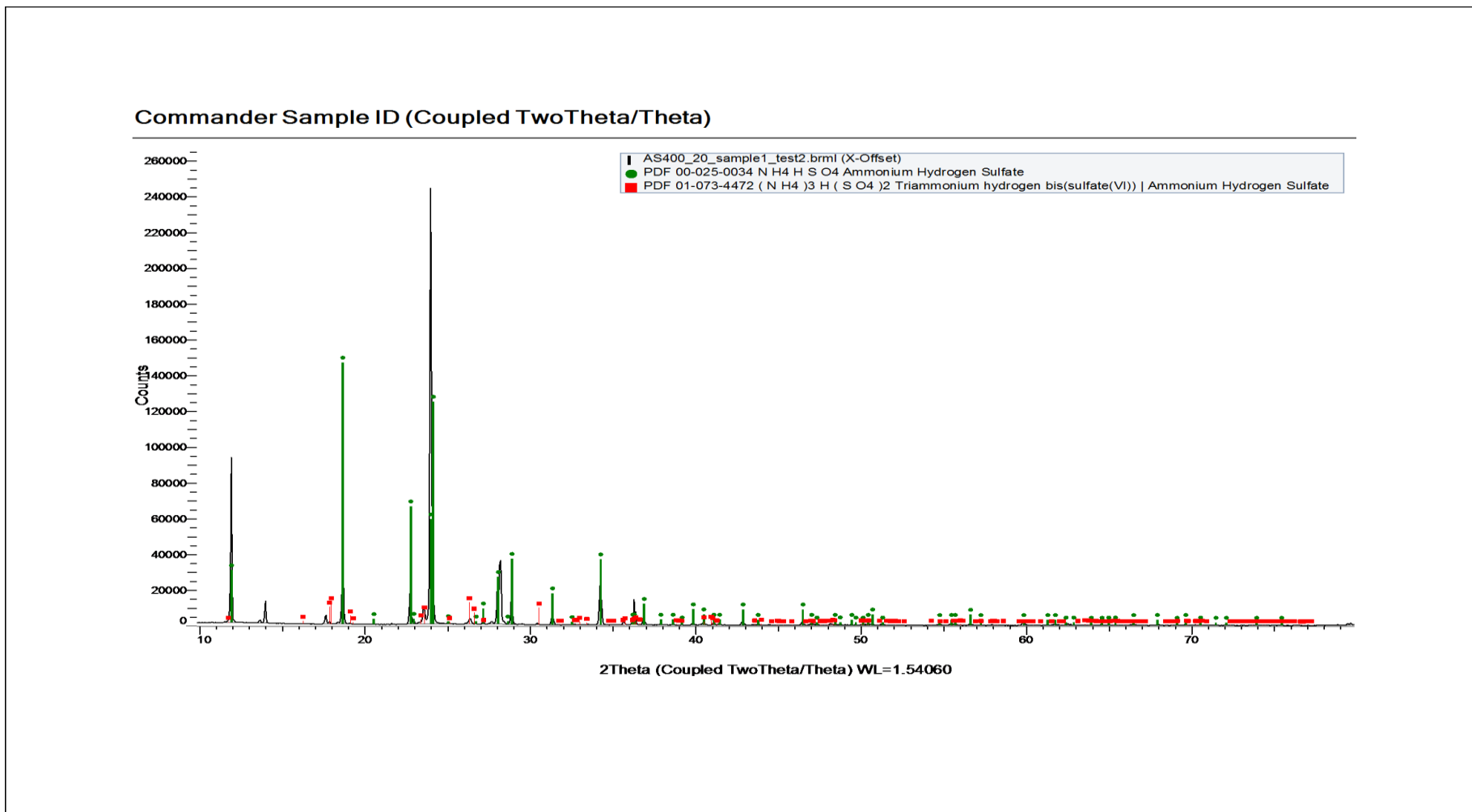
Εικόνα 40 - Προκατεργασμένο στους 300°C



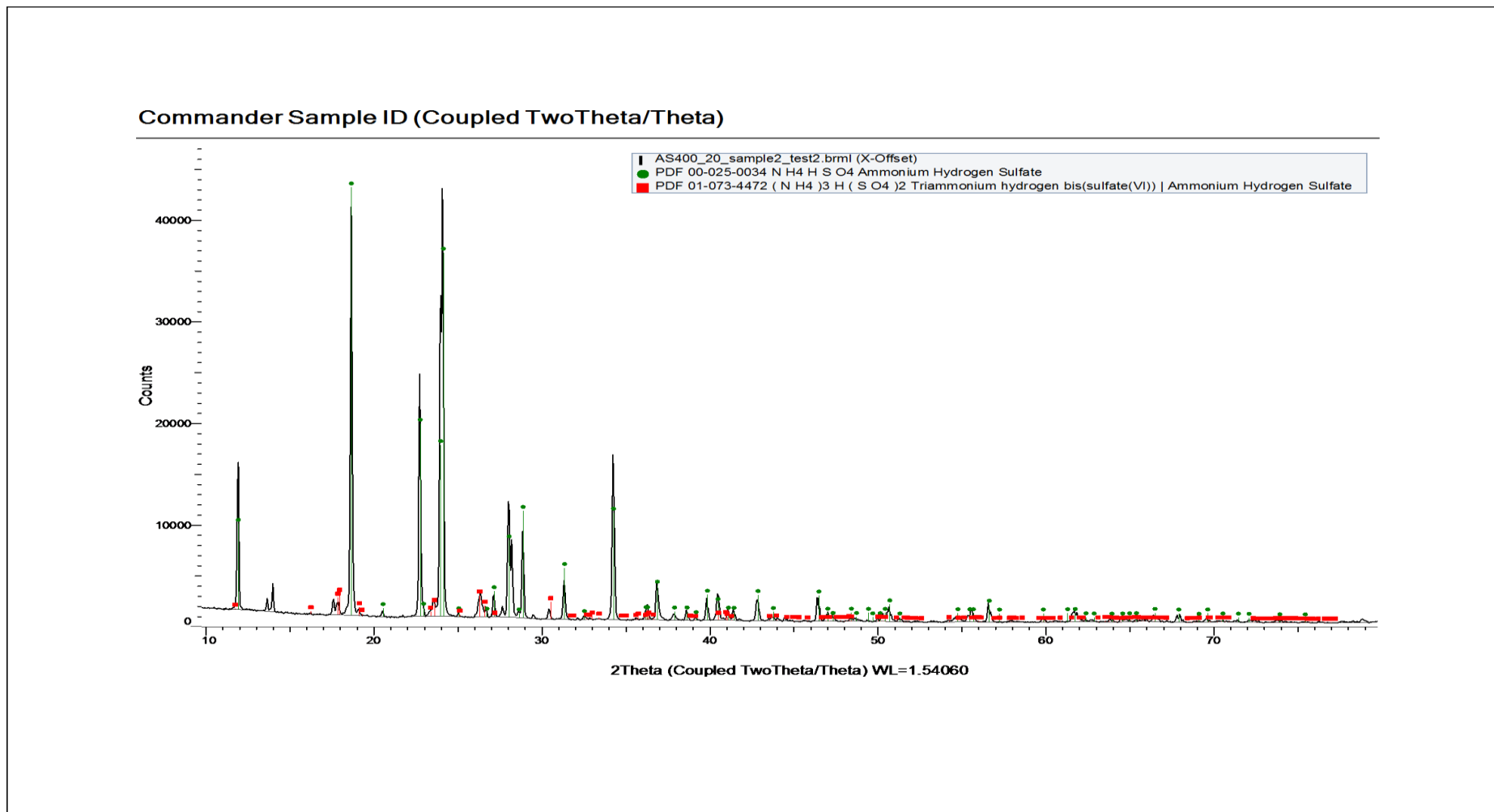
Εικόνα 41 - Προκατεργασμένο στους 350°C (δείγμα α)



Εικόνα 42 - Προκατεργασμένο στους 350°C (δείγμα β)



Εικόνα 43 - Προκατεργασμένο στους 400οC (δείγμα α)

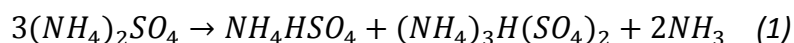


Εικόνα 44 - Προκατεργασμένο στους 400°C (δείγμα β)

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούνται τα εξής:

- Οι 250°C είναι η πρώτη θερμοκρασία η οποία ελέγχθηκε και δίνει αντίδραση διάσπασης του θεικού αμμωνίου.
- Στους 250 °C ύστερα από 180 και 240 λεπτά έψησης των δύο δειγμάτων που ελέγχθηκαν σε αυτή την θερμοκρασία αντίστοιχα, στην κάψα ανιχνεύθηκε θεικό αμμώνιο $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ καθώς και όξινο θεικό τριαμμώνιο $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.
- Στους 300 °C εμφανίζεται για πρώτη φορά στα προϊόντα το όξινο θεικό αμμώνιο $(\text{NH}_4\text{HSO}_4)$. Εκτός αυτού, εξακολουθούν να ανιχνεύονται θεικό αμμώνιο καθώς και όξινο θεικό τριαμμώνιο.
- Στους 350°C παύει να ανιχνεύεται θεικό αμμώνιο στα προϊόντα της έψησης καθώς έχει αντιδράσει πλήρως προς όξινο θεικό αμμώνιο και όξινο θεικό τριαμμώνιο
- Στους 400°C παρατηρούνται τα ίδια προϊόντα με τους 350°C.

Από τα παραπάνω επιβεβαιώνονται τα πρώτα δύο στάδια της διάσπασης του $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1),(2) που προτείνονται από τις [2],[3]:



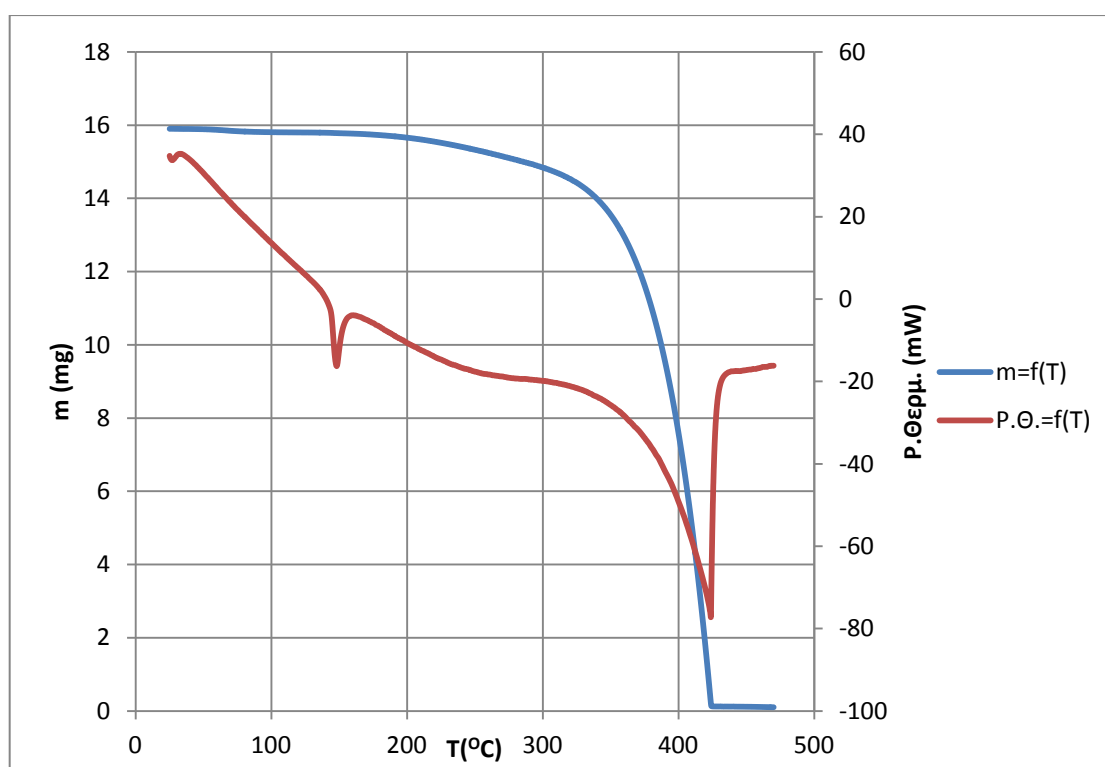
Β. Θερμοδυναμική Διερεύνηση

Β.1 Διάγραμμα TGA/DSC – Θερμοκρασία Έναρξης Αντίδρασης

Επόμενο βήμα στην ανάλυση της θερμικής διάσπασης του όξινου θειικού αμμωνίου είναι ο υπολογισμός σημαντικών θερμοδυναμικών μεγεθών τα οποία θα χρησιμοποιηθούν κατά την προσπάθεια πρόβλεψης της αντίδρασης που περιγράφει την διάσπαση αυτή τόσο σε επίπεδο προϊόντων όσο και σε επίπεδο φάσης αυτών. Μεγέθη τα οποία ενδιαφέρουν είναι :

- Θερμοκρασία έναρξης αντίδρασης
- Σημείο τήξης
- Ενθαλπία τήξης

Όπως προειπώθηκε, δείγμα όξινου θειικού αμμωνίου εισήχθη στον θερμοζυγό για ανισόθερμη καταπόνηση από τους 25 ως τους 500°C με ρυθμό 5°C/min και παρακάτω παρουσιάζεται το σύνθετο διάγραμμα TGA/DSC (μάζα και ροή θερμότητας προς τον χρόνο).



Διάγραμμα 1 - TGA ανισόθερμης καταπόνησης δείγματος NH_4HSO_4

Από το παραπάνω διάγραμμα εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα :

Καμπύλη Μάζας

1. Στην θερμοκρασιακή περιοχή από 40°C έως 100 °C παρατηρείται μια πρώτη μικρή απώλεια μάζας της τάξης του 10⁻¹mg. Η ελάττωση αυτή αποφάνθηκε πως οφείλεται σε απώλεια της υγρασίας και όχι σε τυχόν φυσικοχημικές αλλαγές του άνυδρου αντιδρώντος.
2. Στην θερμοκρασιακή περιοχή κοντά και πάνω από τους 150°C παρατηρείται έναρξη ελάττωσης της μάζας (με επιταχυνόμενο ρυθμό). Η ελάττωση της μάζας συνεχίζεται ως την διάσπαση όλου του όξινου θεικού αμμωνίου με αυξανόμενο ρυθμό. Σε αντίθεση με την πρώτη φάση απώλειας μάζας, αποδίδεται πλήρως σε φυσικοχημικές αλλαγές του αντιδρώντος.
3. Η θερμική διάσπαση φαίνεται να εκκινά γύρω στους 150°C. Η ελάχιστη και μέγιστη θερμοκρασία των διεξαχθέντων πειραμάτων επιλέχθηκαν έτσι καθώς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ο ρυθμός διάσπασης είναι πολύ μικρός, οπότε σε πειραματικούς χρόνους άνω των 48 ωρών που δοκιμάστηκαν δεν επέδειξαν ικανή μετατροπή (>10%) ώστε να μπορεί να γίνει κινητική επεξεργασία των μετρήσεων. Αντίστοιχα σε T>400°C η διάσπαση λαμβάνει χώρα ιδιαιτέρως γρήγορα και δεν μπορούν να συλληχθούν αρκετές μετρήσεις για κινητική επεξεργασία.

Καμπύλη Ροής Θερμότητας.

Στην θερμοκρασιακή περιοχή που ορίστηκε παραπάνω, παρατηρείται μια διαφοροποίηση τόσο στην γραμμή μάζας (αρχή μείωσης μάζας) όσο και στην γραμμή μεταφοράς θερμότητας (ύπαρξη υπερβολής με τα κοίλα προς τα πάνω). Τα κοίλα προς τα πάνω στο διάγραμμα TGA σημαίνουν, την ύπαρξη ενδόθερμης διεργασίας. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει πως η παρατηρούμενη διαφοροποίηση στη μορφή της γραμμής αποτελεί το φαινόμενο της τήξης του αντιδρώντος. Επομένως η τήξη του όξινου θεικού αμμωνίου λαμβάνει χώρα στους 145°C περίπου, δεδομένο που συμφωνεί με την βιβλιογραφία [27],[28].

Επίσης με την βοήθεια του προγράμματος STARe software είναι δυνατός ο υπολογισμός της ενθαλπίας τήξης από το Διάγραμμα 1. Παρακάτω εξηγείται αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού της ενθαλπίας τήξης.

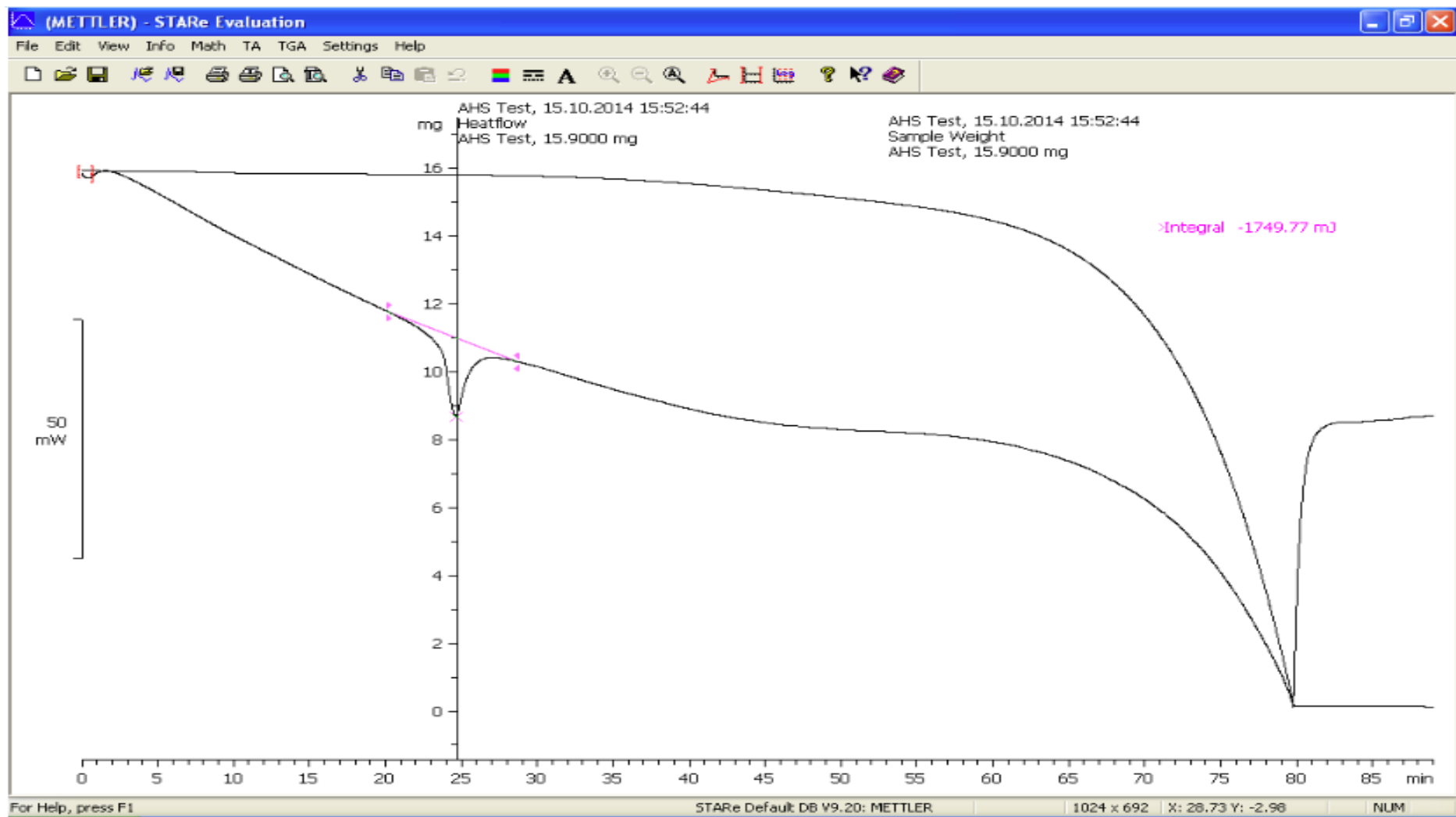
Υπολογισμός Ενθαλπίας Τήξης :

Για τον υπολογισμό της ενθαλπίας τήξης θα χρησιμοποιηθεί το STARe Software της Mettler-Toledo που χειρίζεται τον θερμοζυγό.

Βήμα 1^ο: Επιλογή της μεθόδου εκτίμησης για το πείραμα της ανισόθερμης καταπόνησης στην οποία υποβλήθηκε το όξινο θεικό αμμώνιο (Evaluation

Method). Το πρόγραμμα λαμβάνοντας αυτήν την εντολή παρουσιάζει το παραπάνω Διάγραμμα 1.

Βήμα 2^ο: Επιλογή της καμπύλης της ροής θερμότητας και από την καρτέλα «Math» επιλέγουμε ολοκλήρωση «Integration». Το πρόγραμμα μετά την εντολή αυτή, εμφανίζει την γραμμή βάσης (baseline) ως προς την οποία θέλουμε να ολοκληρώσουμε τις καμπύλες που εμφανίζονται. Δίνεται η δυνατότητα μετατόπισης των άκρων της γραμμής βάσης προς τοποθέτησή τους στα άκρα της καμπύλης που θέλουμε να ολοκληρώσουμε. Αφότου τοποθετηθεί η γραμμή βάσης αναλόγως, το διάγραμμα TGA/DSC έχει λάβει την ακόλουθη μορφή:



Εικόνα 45 - Διάγραμμα TGA/DSC ανισόθερμης καταπόνησης με την γραμμή βάσης για την ολοκλήρωση και το υπολογισμένο εμβαδό της καμπύλης (Integral)

Βήμα 3^ο: Στην παραπάνω εικόνα με τον όρο «Integral» εννοείται το εμβαδό της καμπύλης για την γραμμή βάσης που έχουμε θέσει. Αυτό το ολοκλήρωμα είναι προφανές πως δεν αποτελεί την ενθαλπία τήξης καθώς πρέπει να διορθωθεί ως προς την μάζα και το μοριακό βάρος για να δώσει τις σωστές μονάδες (J/mol).

Επομένως: $Εμβαδό (Integral) = 1,75 J$

$Μάζα κατά την τήξη = 0,0158 g$

$Μοριακό Βάρος_{NH_4HSO_4} = 115 mol/g$

$$\Delta H_m = \frac{Εμβαδό * Μοριακό Βάρος_{NH_4HSO_4}}{Μάζα κατά την τήξη} = 12,74 \pm 0,5 kJ/mol$$

Η ενθαλπία τήξης που υπολογίστηκε είναι σε συμφωνία με τις ενθαλπίες τήξης που προτάθηκαν από την βιβλιογραφία^{[27],[28]}.

B.2 Πιθανές Αντιδράσεις και Μηχανισμοί

Όπως προαναφέρθηκε, δύο είναι σε επίπεδο προϊόντων οι πιθανές χημικές εξισώσεις περιγραφής της διάσπασης του όξινου θεϊκού αμμωνίου:

1. $NH_4HSO_4 \rightarrow NH_3 + H_2SO_4$
2. $NH_4HSO_4 \rightarrow NH_3 + H_2O + SO_3$

Εκτός όμως από την πρόβλεψη των προϊόντων, άγνωστη παραμένει η φάση αυτών, με αποτέλεσμα να πρέπει να ελεγχθούν και όλες οι πιθανές φάσεις στις οποίες θα μπορούσαν να βρεθούν τα προϊόντα. Προχωρώντας σε μια παραδοχή δεν χρειάστηκαν να εξετασθούν όλοι οι δυνατοί συνδυασμοί φάσεων αλλά μόνο μερικοί. Η παραδοχή που έγινε ήταν:

- Η αμμωνία είναι δύσκολο να βρεθεί σε κάποια άλλη μορφή εκτός της αέριας. Η υψηλή της πτητικότητα και το χαμηλό σημείο βρασμού οδήγησαν στην παραδοχή αυτή. Παρ' όλα αυτά καθώς μελετώνται οι ενώσεις που παράγονται από την διάσπαση σε επίπεδο χιλιοστών του δευτερολέπτου μετά την διάσπαση αυτή, απορρίφθηκε μοναχά η περίπτωση της στερεάς αμμωνίας. Στον μικρό αυτό χρόνο δεν μπορεί να γίνει απόρριψη της υγρής φάσης για την αμμωνία. Αντιστοίχως, η παραδοχή περί μη στερεάς φάσης έγινε για το νερό, το τριοξείδιο του θείου και το θεϊκό οξύ. Κανένα από τα προϊόντα δεν θα μπορούσε να βρεθεί στην στερεά φάση κατά την παραγωγή τους από την θερμική διάσπαση του όξινου θεϊκού αμμωνίου.

Αποτέλεσμα των παραπάνω υποθέσεων και παραδοχών ήταν να τεθούν ως πιθανές οι παρακάτω 6 χημικές εξισώσεις:

- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$ (V1)
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3(\text{l})$ (V2)
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3(\text{l})$ (V3)
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ (V4)
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$ (V5)
- $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ (V6)

Στη συνέχεια και με βάση τον τρόπο υπολογισμού που παρουσιάστηκε στο θεωρητικό μέρος λήφθηκαν οι θερμοδυναμικές τιμές που χρησιμοποιήθηκαν κατά την κατάστροψη του θερμοδυναμικού προφίλ της διάσπασης ($\Delta G=f(T)$).

Ως βιβλιογραφικές πηγές χρησιμοποιήθηκαν πέραν της μίας για μεγαλύτερη ακρίβεια στους υπολογισμούς αλλά και διότι καμία από τις πηγές αυτές, δεν παρείχε πληροφορίες για όλες τις ενώσεις ενδιαφέροντος.

Έγινε προσπάθεια (στο μέτρο του δυνατού καθώς κάποιες από τις βάσεις δεδομένων ήταν ελλιπείς) τα σετ δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε πιθανή αντίδραση να προέρχονται όλα, ή έστω η συντριπτική πλειοψηφία αυτών, από την ίδια βάση δεδομένων. Δυστυχώς δεν βρέθηκαν θερμοδυναμικά δεδομένα για το όξινο θεικό αμμώνιο ως αέριο με αποτέλεσμα να απουσιάζει από τις παραπάνω πιθανές αντιδράσεις, μειώνοντας κατά πολύ τις περιπτώσεις που χρειάζεται να ελεγχθούν.

Οι βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τις δοκιμές είναι (συντομογραφικά) :

- Βάση Δεδομένων των Daubert & Danner (D&D στους πίνακες που ακολουθούν)^[32]
- HSC^[33]
- Perry^[34]
- Wikipedia^[35]
- Webbook^[36]
- Cheric^[37]

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα θερμοδυναμικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και η προέλευσή τους. Σημειώνεται πως η εξίσωση εύρεσης των c_p είναι η (17) με μονάδες $\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$:

$$C_p = A + B * T + C * (T^2) + D * (T^3) + E/(T^2) \quad (17)$$

B.3 Θερμοδυναμικά Δεδομένα

Για το στερεό όξινο θεικό αμμώνιο :

$\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{s})$	ΔH_{fo} (kJ/mol)	ΔG_{fo} (kJ/mol)	A	B	C	D	E
D&D ^[32]	-1027	-813,99	0,041884	0,00033892	0	0	0
HSC ^[33]	-	-1043,081	-	-	-	-	-

Για το υγρό όξινο θεικό αμμώνιο (ενδιαφέρουν μόνο η ενθαλπία τήξης και τα c_p) :

$\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l})$	ΔH_{fusion} (kJ/mol)	A	B	C	D	E
D&D	14,31	0,0672	0,00031295	0	0	0

Για την αέρια αμμωνία :

$\text{NH}_3(\text{g})$	ΔH_{fo} (kJ/mol)	ΔG_{fo} (kJ/mol)	A	B	C	D	E
D&D	-45,898	-16,4	-	-	-	-	-
HSC	-	-103,417	0,024904	3,6321 E-05	-4,609 E-09	-	48,7
Perry ^[34]	-		0,0280328	2,6359 E-05	-	-	-
Web-book ^[35]	-		0,0199956	4,9771 E-05	-1,5376 E-08	1,92117 E-12	189,17

Για την υγρή αμμωνία :

Σημείωση: Στην περίπτωση αυτή λόγω της απουσίας των δεδομένων που χρειάζονται από τις πηγές που χρησιμοποιήθηκαν, έγινε υπολογισμός των μεγεθών που ενδιαφέρουν. Μέσω των θεμελιωδών νόμων της Θερμοδυναμικής (εξισώσεις 57-59), τα παραπάνω υπολογίστηκαν με την βοήθεια των γνωστών ενεργειών για την αμμωνία ως αέριο στους 298K και των αντίστοιχων ενεργειών συμπύκνωσης. Χρειάστηκαν ως δεδομένα η ενθαλπία συμπύκνωσης καθώς και η εντροπία αυτής. Με χρήση των παρακάτω τύπων υπολογίστηκε η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού για την υγρή αμμωνία :

Εύρεση ΔG_{fo} της υγρής αμμωνίας $[\text{NH}_3(\text{l})]$

ΔΕΔΟΜΕΝΑ

- $\Delta H_{\text{ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ}} = -23,35 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta S_{\text{ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ}} = -0,09741 \text{ kJ/mol}$
- $\Delta S_f^{\circ}(\text{g}) = 0,192778 \text{ kJ/(mol * K)}$

Τα παραπάνω δεδομένα λήφθηκαν από [35] και [36] της βιβλιογραφίας.

ΕΠΙΛΥΣΗ

Επομένως :

$$\Delta H_f^o(\text{I}) = \Delta H_f^o(\text{g}) + \Delta H_{\text{ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ}} = -69,248 \text{ kJ/mol} \quad (57)$$

$$\Delta S_f^o(\text{I}) = \Delta S_f^o(\text{g}) + \Delta S_{\text{ΣΥΜΠΥΚΝΩΣΗΣ}} = 0,095368 \frac{\text{kJ}}{(\text{mol} \cdot \text{K})} \quad (58)$$

Και :

$$\Delta G_f^o(\text{I}) = \Delta H_f^o(\text{I}) - T * \Delta S_f^o(\text{I}) \quad (59)$$

Για T=298K η παραπάνω εξίσωση δίνει :

$$\Delta G_{fo}(\text{I}) = -97,668 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Άρα έχουμε :

NH₃ (l)	ΔH_{fo} (kJ/mol)	ΔG_{fo} (kJ/mol)	A	B	C	D	E
	-69,248	-97,668	-0,137024	0,00221604	-1,67968 E-07	9,80472 E-09	0
Υπολογισμένα από Wikipedia ^[36] , Webbook		Από CHERIC ^[37]					

Το c_p για την αμμωνία ισχύει μόνο στο θερμοκρασιακό διάστημα 195-373K!

Για το αέριο τριοξείδιο του θείου :

SO₃(g)	ΔH_{fo} (kJ/mol)	ΔG_{fo} (kJ/mol)	A	B	C	D	E
D&D	-395,72	-370,95	-	-	-	-	-
HSC	-	-472,321	0,020193	1,2501 E-04	-7,7281 E-08	-	17,7
Webbook	-	-	0,024025	1,1946 E-04	- 9,43869 E-08	2,69624 E-11	-117,517

Για το υγρό τριοξείδιο του θείου :

SO₃(l)	ΔH_{fo} (kJ/mol)	ΔG_{fo} (kJ/mol)	A	B	C	D	E

HSC	438,395	-474,96	0,0179912	-	-	-	-
CHERIC	-	-	-1,332485	0,01345213	-3,90233 E-05	3,95257 E-08	-

Για το αέριο νερό :

H ₂ O(g)	ΔH _{f0} (kJ/mol)	ΔG _{f0} (kJ/mol)	A	B	C	D	E
D&D	-241,814	-228,59	-	-	-	-	-
HSC	-	-298,126	0,028408	1,2477 E-05	3,6E-10	-	128,4
Web- book	-	-	0,030092	6,8325 E-06	6,79344 E-09	-2,53448 E-12	82,139
Perry	-	-	0,0343925	6,276 E-07	5,60656 E-09	-	-

Για το υγρό νερό :

H ₂ O(l)	ΔH _{f0} (kJ/mol)	ΔG _{f0} (kJ/mol)	A	B	C	D	E
HSC	-285,83	-306,686	-	-	-	-	-
Web- book	-	-	-0,203606	0,00152329	-3,19641 E-06	3,95257 E-08	3855,326

Το c_p για το υγρό νερό ισχύει μόνο στο θερμοκρασιακό διάστημα 298-500K!

Για το αέριο θεϊκό οξύ :

H ₂ SO ₄ (g)	ΔH _{f0} (kJ/mol)	ΔG _{f0} (kJ/mol)	A	B	C	D	E
HSC	-735,129	-824,217	0,0059443	1,3783 E-04	-6,6143 E-08	-	-968,9
Web- book	-735,129	-824,217	0,0472892	1,9033E- 04	-1,4813 E-07	4,38663 E-11	-740,016

Για το υγρό θεϊκό οξύ:

H ₂ SO ₄ (l)	ΔH _{f0} (kJ/mol)	ΔG _{f0} (kJ/mol)	A	B	C	D	E
HSC	-788,335	-868,845	0,153868	3,8202 E-05	2,274E-08	-	-8643

Β.4 Υποπεριπτώσεις Εξισώσεων / Συνδυασμός Βιβλιογραφικών Δεδομένων

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ V1:

Στην αντίδραση V1 ορίστηκαν και ελέγχθηκαν θερμοδυναμικά έξι υποπεριπτώσεις :

V1A: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται:

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από Perry, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}/\Delta H_{τῆξης}$ από D&D
- H_2O : c_p από Perry, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από D&D
- SO_3 : c_p από Perry, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από webbook

V1B: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται:

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από Perry, $\Delta H_{fo}/\Delta H_{τῆξης}$ από D&D, ΔG_{fo} από HSC
- H_2O : c_p από Perry, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από D&D
- SO_3 : c_p από Perry, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από webbook

V1C: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται :

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από webbook, $\Delta H_{fo}/\Delta H_{τῆξης}$ από D&D, ΔG_{fo} από HSC
- H_2O : c_p από webbook, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από D&D
- SO_3 : c_p από webbook, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από D&D

V1D: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται:

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από webbook, $\Delta H_{fo}/\Delta H_{τῆξης}$ από D&D, ΔG_{fo} από D&D
- H_2O : c_p από webbook, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από D&D
- SO_3 : c_p από webbook, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από D&D

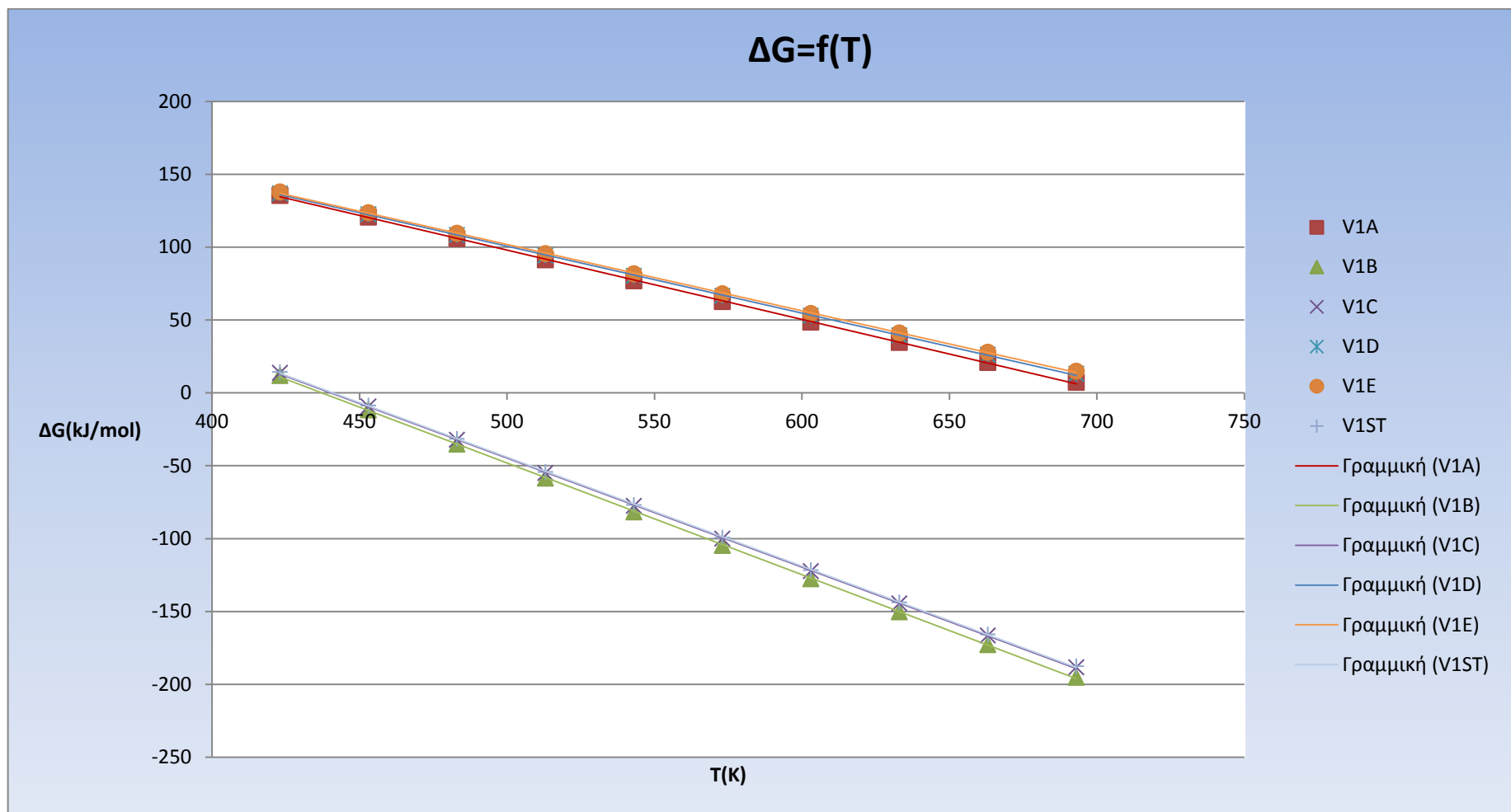
V1E: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται :

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{fo}/\Delta H_{τῆξης}$ από D&D, ΔG_{fo} από D&D
- H_2O : c_p από HSC, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από D&D
- SO_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από D&D

V1ST: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται :

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{f0}/\Delta H_{\text{τήξης}}$ από D&D, ΔG_{f0} από HSC
- H_2O : c_p από HSC, $\Delta H_{f0}/\Delta G_{f0}$ από D&D
- SO_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{f0}/\Delta G_{f0}$ από D&D

Παρουσιάζεται στην επόμενη σελίδα το συγκεντρωτικό διάγραμμα (όλες οι περιπτώσεις μαζί) $\Delta G=f(T)$:



Διάγραμμα 2 - Συγκεντρωτικό διάγραμμα ΔG=f(T) για την εξίσωση V1: $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_3(\text{g})$.

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνεται:

1. Μόνο οι περιπτώσεις B,C και ST μπορούν να περιγράψουν την διάσπαση, καθώς οι υπόλοιπες δίνουν θετικό ΔG σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα που ελέγχθηκαν.
2. Η θερμοκρασία θερμοδυναμικής ισορροπίας των τριών πιθανών περιπτώσεων είναι $T_{eq} = 439 \pm 1 K$
3. Η V1 δύναται να περιγράψει την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου.

Αντίδραση V2 :

Στην αντίδραση V2 ορίστηκαν και ελέγχθηκαν θερμοδυναμικά δύο υποπεριπτώσεις :

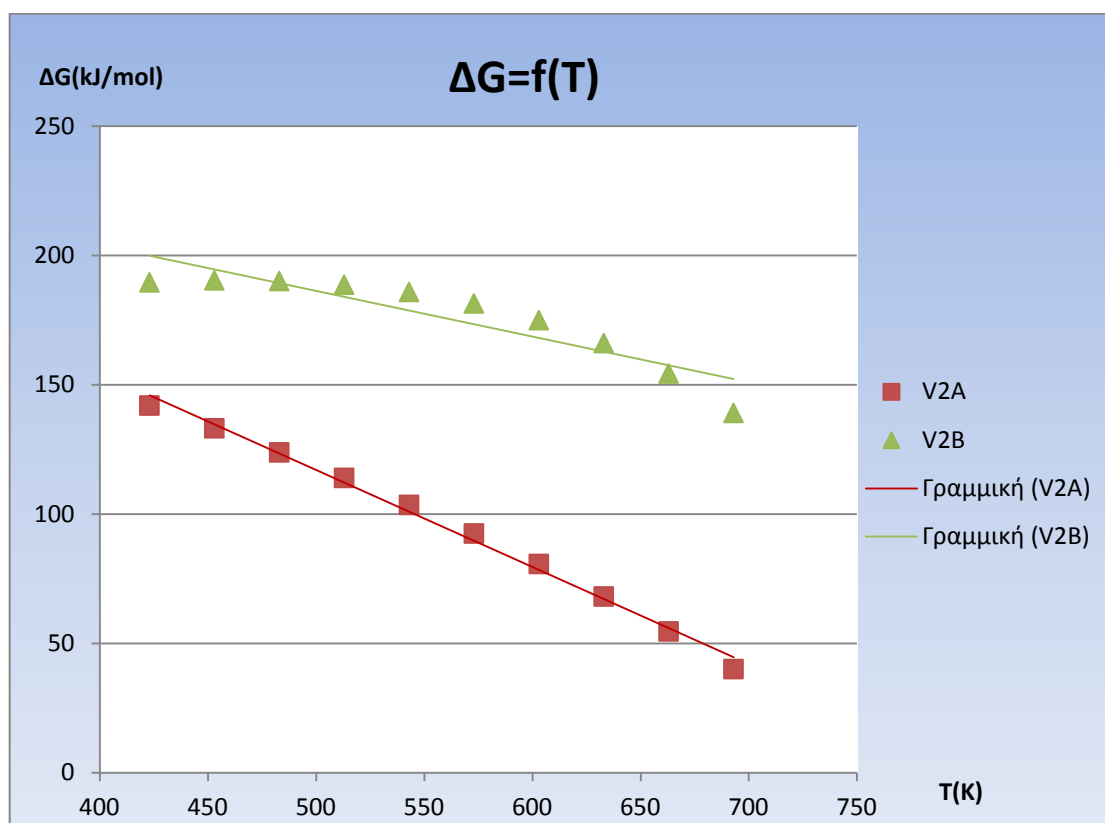
V2A: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται :

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D, εκτός από ΔG_{fo} (HSC)
- NH_3 : c_p από CHERIC, $\Delta H_{fo}/\Delta H_{τηξη}/\Delta G_{fo}$ υπολογισμένα από D&D, Wikipedia και webbook (<373K)
- H_2O : c_p από webbook, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από HSC (<500K)
- SO_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από HSC

V2B: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται :

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D, εκτός από ΔG_{fo} (HSC)
- NH_3 : c_p από CHERIC, $\Delta H_{fo}/\Delta H_{τηξη}/\Delta G_{fo}$ υπολογισμένα από D&D, Wikipedia και webbook (<373K)
- H_2O : c_p από webbook, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από HSC (<500K)
- SO_3 : c_p από CHERIC, $\Delta H_{fo}/\Delta G_{fo}$ από HSC

Παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα (όλες οι περιπτώσεις μαζί) $\Delta G=f(T)$:



Διάγραμμα 3 - Συγκεντρωτικό διάγραμμα $\Delta G=f(T)$ για την εξίσωση V2: $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3(\text{l})$.

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνεται πως καμία από τις δύο περιπτώσεις της εξίσωσης V2 δεν δύναται να περιγράψει την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου

Αντίδραση V3:

Στην αντίδραση V3 ορίστηκαν και ελέγχθηκαν θερμοδυναμικά τέσσερις υποπεριπτώσεις :

V3A: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται :

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από D&D, $\Delta H_{f0}/\Delta H_{\text{τήξης}}/\Delta G_{f0}$ από D&D
- H_2O : c_p από webbook, $\Delta H_{f0}/\Delta G_{f0}$ από HSC (<500K)
- SO_3 : Όλα από HSC

V3B: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται :

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D

- NH_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{f0}/\Delta H_{\text{τρήξης}}$ / από D&D, ΔG_{f0} από HSC
- H_2O : c_p από webbook, $\Delta H_{f0}/\Delta G_{f0}$ από HSC (<500K)
- SO_3 : Όλα από HSC

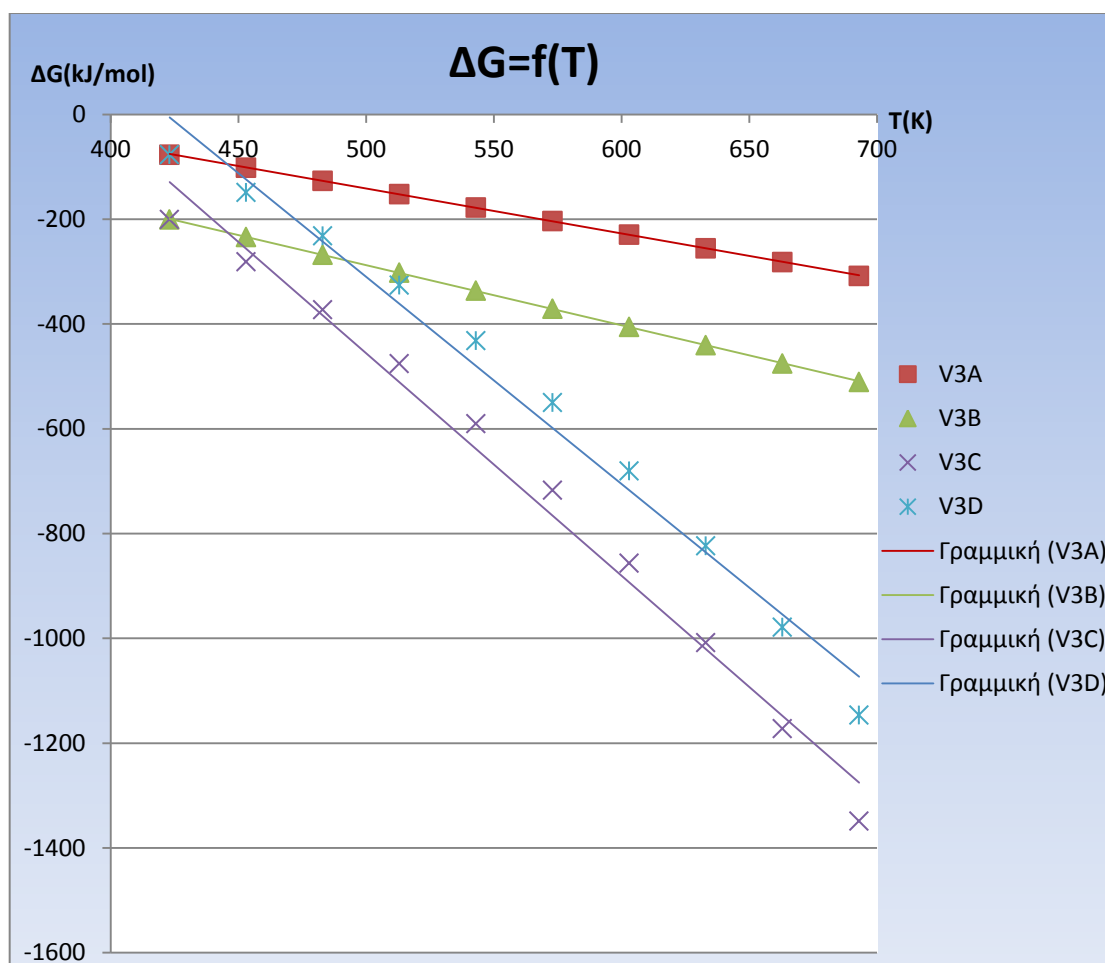
V3C: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται :

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από CHERIC, $\Delta H_{f0}/\Delta H_{\text{τρήξης}}$ / από D&D, ΔG_{f0} από HSC
- H_2O : c_p από webbook, $\Delta H_{f0}/\Delta G_{f0}$ από HSC (<500K)
- SO_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{f0}/\Delta G_{f0}$ από CHERIC (<473K)

V3D: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται:

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από CHERIC, $\Delta H_{f0}/\Delta H_{\text{τρήξης}}/\Delta G_{f0}$ από D&D
- H_2O : c_p από webbook, $\Delta H_{f0}/\Delta G_{f0}$ από HSC (<500K)
- SO_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{f0}/\Delta G_{f0}$ από CHERIC (<473K)

Παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα (όλες οι περιπτώσεις μαζί) $\Delta G=f(T)$:



Διάγραμμα 4 - Συγκεντρωτικό διάγραμμα $\Delta G=f(T)$ για την εξίσωση V3: $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_3(\text{l})$.

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνεται:

1. Όλες οι εξισώσεις δύνανται να περιγράψουν την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου.
2. Η V3D είναι η μόνη της οποίας η θερμοκρασία θερμοδυναμικής ισορροπίας ορίζεται, καθώς οι υπόλοιπες δίνουν θερμοκρασίες χαμηλότερες από το σημείο τήξης του όξινου θεικού αμμωνίου. Οι θερμοτονισμοί που υπολογίστηκαν σε κάθε αντίδραση ενδιαφέροντος έλαβαν υπόψη το όξινο θεικό αμμώνιο ως υγρό. Η θερμοκρασία αυτή για την V3D, είναι $T_{eq} = 423 \pm 1K$
3. Η V3 δύνανται να περιγράψει την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου.

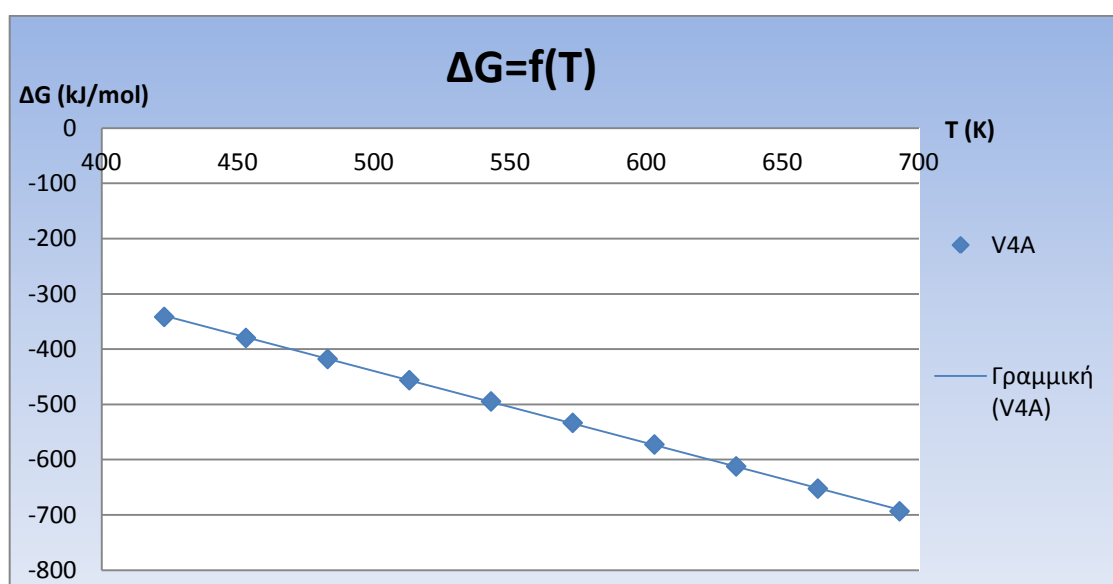
Αντίδραση V4:

Στην αντίδραση V4 ορίστηκε και ελέγχθηκε θερμοδυναμικά μία μόνο περίπτωση:

V4A: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται:

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από CHERIC, $\Delta H_{fo}/\Delta H_{τήξης}$ από D&D, ΔG_{fo} υπολογισμένα όπως στην αντίδραση V2
- H_2SO_4 : Όλα από HSC

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα $\Delta G=f(T)$ για την εξίσωση V4:



Διάγραμμα 5 - Διάγραμμα $\Delta G=f(T)$ για την εξίσωση V4: $NH_4HSO_4(l) \rightarrow NH_3(l) + H_2SO_4(l)$.

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνεται πως:

Η εξίσωση V4 δύναται να περιγράψει την θερμική διάσπαση του όξινου θεϊκού αμμωνίου καθώς δίνει αρνητικό ΔG σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα που ελέγχθηκε, αλλά η θερμοκρασία θερμοδυναμικής ισορροπίας είναι χαμηλότερη του σημείου τήξης του όξινου θεϊκού αμμωνίου άνω της οποίας ισχύουν τα ΔG που υπολογίστηκαν.

Αντίδραση V5:

Στην αντίδραση V5 ορίστηκαν και ελέγχθηκαν θερμοδυναμικά τρεις υποπεριπτώσεις :

V5A: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται:

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από webbook, $\Delta H_{fo}/\Delta H_{\text{τήξης}}$ από D&D, ΔG_{fo} από HSC
- H_2SO_4 : Όλα από HSC

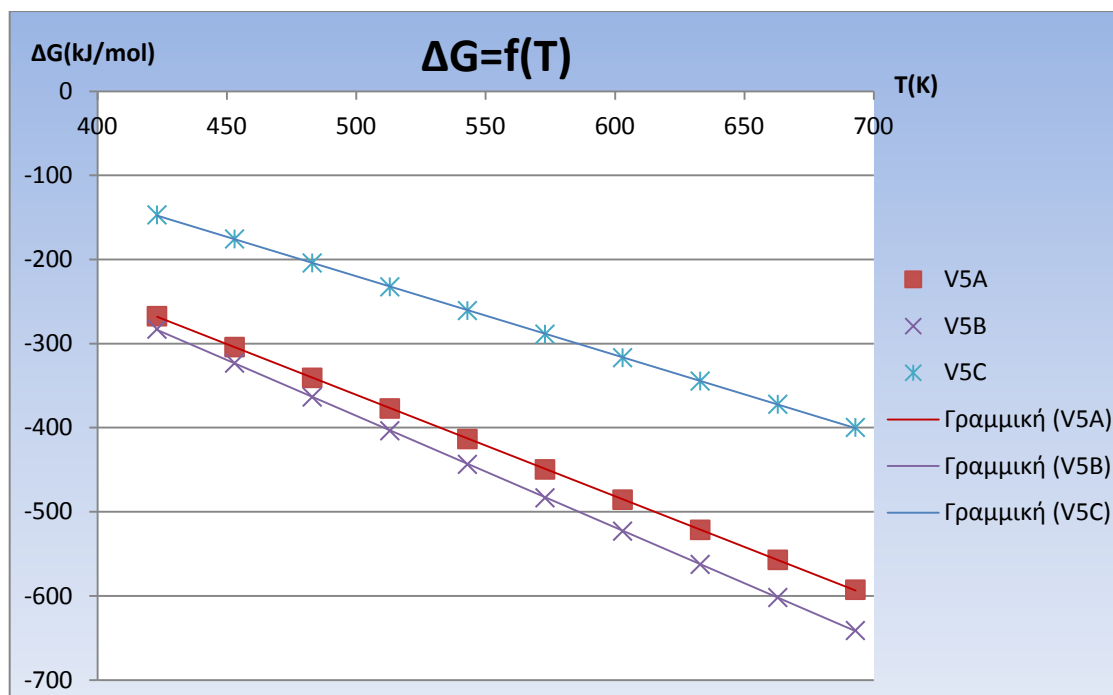
V5B: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται:

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{fo}/\Delta H_{\text{τήξης}}$ από D&D, ΔG_{fo} από HSC
- H_2SO_4 : Όλα από HSC

V5C: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται:

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D
- NH_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{fo}/\Delta H_{\text{τήξης}}/\Delta G_{fo}$ από D&D
- H_2SO_4 : Όλα από HSC

Παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα (όλες οι περιπτώσεις μαζί) $\Delta G=f(T)$:



Διάγραμμα 6 - Συγκεντρωτικό διάγραμμα $\Delta G=f(T)$ για την εξίσωση V5: $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνεται:

Και οι τρεις περιπτώσεις δύνανται να περιγράψουν την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου καθώς δίνουν αρνητικό ΔG σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα που ελέγχθηκε, όμως η θερμοκρασία θερμοδυναμικής ισορροπίας είναι χαμηλότερη του σημείου τήξης του όξινου θεικού αμμωνίου άνω της οποίας ισχύουν τα ΔG που υπολογίστηκαν.

Αντίδραση V6:

Στην αντίδραση V6 ορίστηκαν και ελέγχθηκαν θερμοδυναμικά δύο υποπεριπτώσεις :

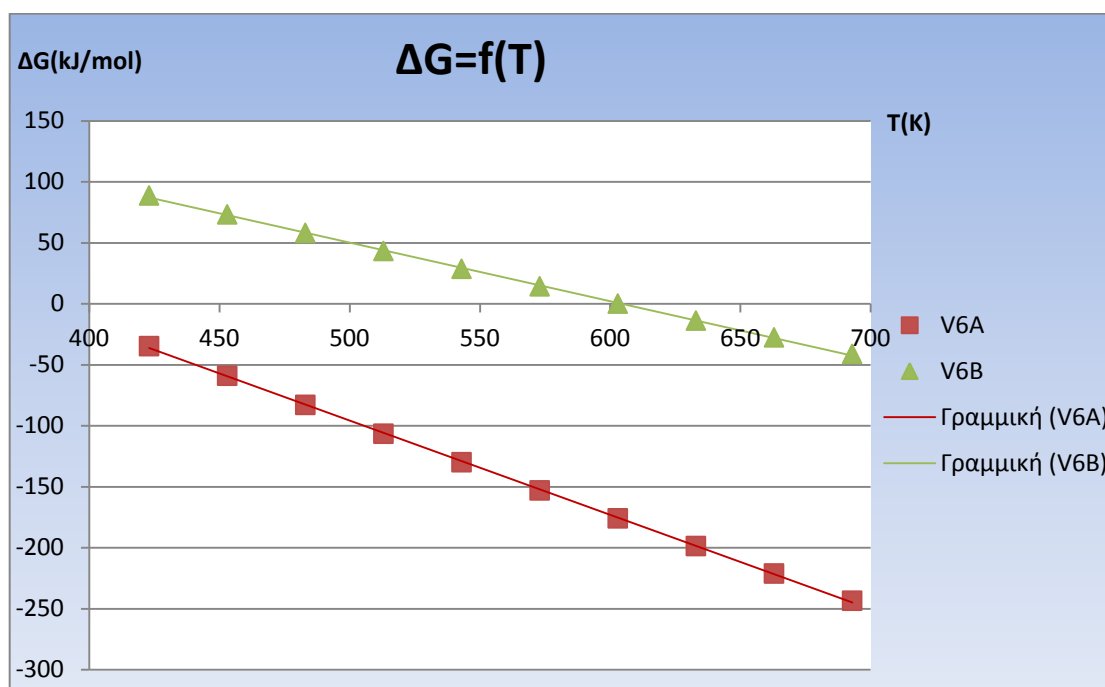
V6A: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται :

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D, εκτός από ΔG_{fo} (HSC)
- NH_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{\text{fo}}/\Delta H_{\text{τήξης}}$ από D&D, ΔG_{fo} από HSC
- H_2SO_4 : Όλα από HSC

V6B: Στην περίπτωση αυτή τα δεδομένα προέρχονται:

- NH_4HSO_4 : Όλα από D&D, εκτός από ΔG_{fo} (HSC)
- NH_3 : c_p από HSC, $\Delta H_{\text{fo}}/\Delta H_{\text{τήξης}}/\Delta G_{\text{fo}}$ από D&D
- H_2SO_4 : Όλα από HSC

Παρουσιάζεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα (όλες οι περιπτώσεις μαζί) $\Delta G=f(T)$:



Διάγραμμα 7 - Συγκεντρωτικό διάγραμμα $\Delta G=f(T)$ για την εξίσωση V6: $\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$.

Από το παραπάνω διάγραμμα συμπεραίνεται:

Μόνο η περίπτωση V6A δύναται να περιγράψει την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου καθώς: Α) Η V6A δίνει αρνητικό ΔG σε όλο το θερμοκρασιακό φάσμα που ελέγχθηκε, με θερμοκρασία θερμοδυναμικής ισορροπίας χαμηλότερη του σημείου τήξης του όξινου θεικού αμμωνίου άνω της οποίας ισχύουν τα ΔG που υπολογίστηκαν. Β) Η V6B δίνει θετικό ΔG σε θερμοκρασίες που αποδείχθηκε πειραματικώς πως λαμβάνει χώρα διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου. Άρα η V6 δύναται να περιγράψει την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου.

B.5. Επικρατέστερες αντιδράσεις

Ο λόγος που καταστρώθηκε ο συγκεκριμένος τρόπος επεξεργασίας του προηγούμενου κεφαλαίου ήταν διπλός. Πρώτιστα η απουσία καταχωρήσεων για όλες τις ενώσεις στην κάθε βιβλιογραφική πηγή και δευτερευόντως οι διαφωνίες μεταξύ τους επί των τιμών αυτών.

Οι περιπτώσεις που αναλύθηκαν παραπάνω τίθενται σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της ανισόθερμης θέρμανσης δείγματος NH_4HSO_4 . Το κριτήριο που θα κρίνει ποια περίπτωση απαντάται στην πραγματικότητα είναι:

- Αν γίνεται η αντίδραση ($\Delta G < 0$) για $T \geq 417\text{K}$

Στην παραπάνω θερμοδυναμική ανάλυση των θεωρητικά πιθανών αντιδράσεων έγινε κατάστρωση του διαγράμματος της ελεύθερης ενέργειας προς την θερμοκρασία, το οποίο θα δώσει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για την θερμοδυναμική κατάσταση του συστήματος.

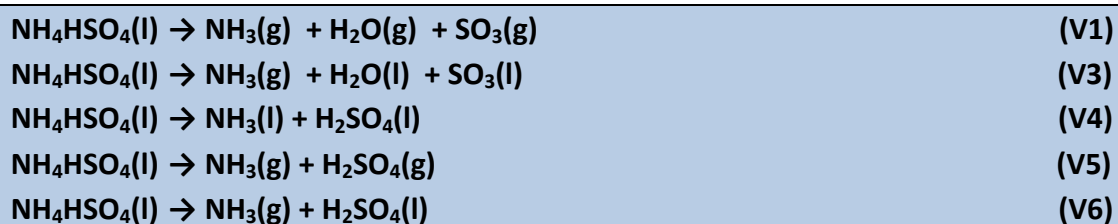
Όσον αφορά το κριτήριο που τέθηκε για την εύρεση της χημικής εξίσωσης που περιγράφει την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου, η θεωρητική θερμοδυναμική ανάλυση έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα:

Με την εφαρμογή του κριτηρίου προέκυψε πως μόνο στις δέκα από τις δεκαοκτώ υποπεριπτώσεις που ελέγχθηκαν λαμβάνει χώρα η αντίδραση ($\Delta G < 0$). Οι έξι στις οποίες η ενέργεια Gibbs είναι θετική είναι αδύνατες να περιγράψουν το φαινόμενο. Οι περιπτώσεις μειώθηκαν ακόμα κατά δύο, καθώς όπως φαίνεται από τα διαγράμματα των ελευθέρων ενεργειών οι περιπτώσεις V1B, V1C και V1ST έχουν απειροελάχιστες διαφορές εκφυλίζοντας τις τρεις περιπτώσεις σε μία. Οι δέκα περιπτώσεις παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 9 - Πιθανές αντιδράσεις μετά την επιβολή των δύο κριτηρίων

Πιθανές υποπεριπτώσεις μετά την επιβολή του κριτηρίου	V1	V2	V3	V4	V5	V6
	B	Καμία	Όλες	A	Όλες	A

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΥ ΔΥΝΑΝΤΑΙ ΝΑ ΠΕΡΙΓΡΑΦΟΥΝ ΤΗΝ ΘΕΡΜΙΚΗ ΔΙΑΣΠΑΣΗ ΤΟΥ ΟΞΙΝΟΥ ΘΕΙΙΚΟΥ ΑΜΜΩΝΙΟΥ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΕΠΙΒΟΛΗ ΤΩΝ ΔΥΟ ΚΡΙΤΗΡΙΩΝ:



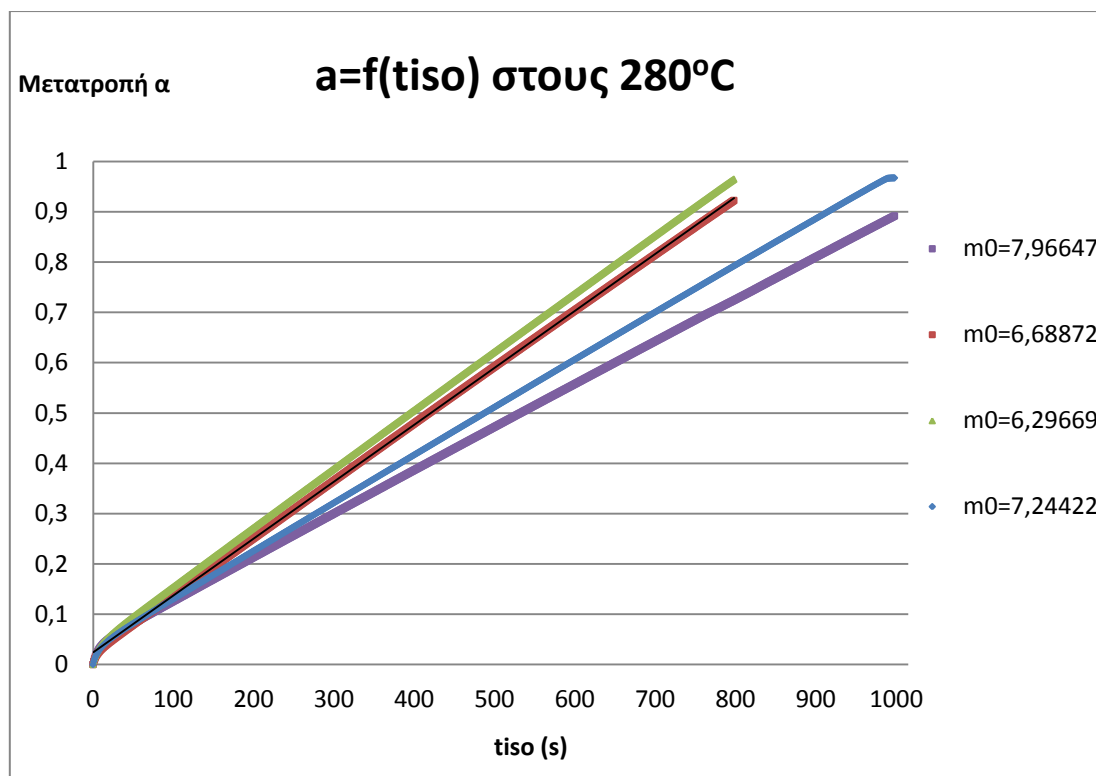
Γ. Αποτελέσματα Κινητικής Επεξεργασίας Ισόθερμων Καταπονήσεων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως επιλέχθηκαν συγκεκριμένα θερμοπρογράμματα ισόθερμων καταπονήσεων για εξαγωγή της κινητικής σταθεράς στο θερμοκρασιακό φάσμα στο οποίο λαμβάνει χώρα η θερμική διάσπαση του όξινου θεϊκού αμμωνίου.

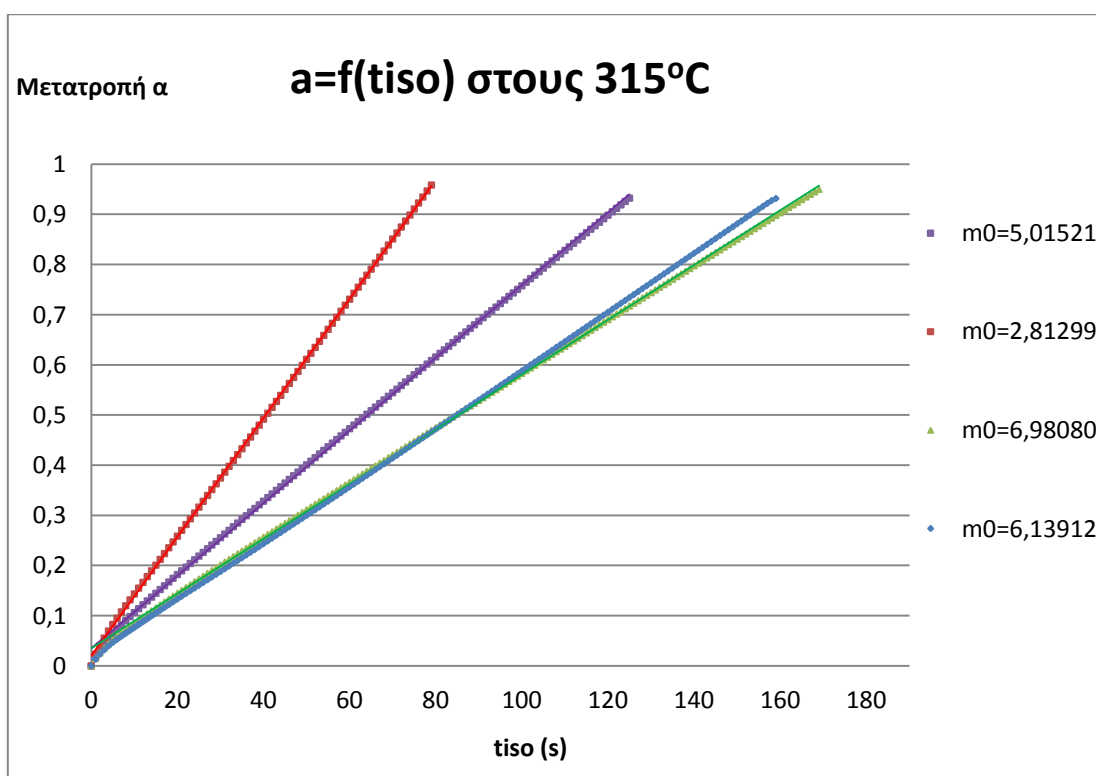
Κατά την επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων ακολουθήθηκαν συγκεκριμένα βήματα. Πρώτο εξ' αυτών ήταν η δοκιμή των διάφορων μαθηματικών μοντέλων που πρότειναν οι Khawam et al.^[21] (βλ. βιβλιογραφική ανασκόπηση) και θα μπορούσαν να περιγράψουν την διεργασία που μελετήθηκε. Όπως αναφέρθηκε και στο θεωρητικό μέρος δεν δοκιμάστηκαν όλα τα μοντέλα που πρότειναν οι παραπάνω, καθώς τα περισσότερα εξ' αυτών δεν θα μπορούσαν να περιγράψουν την θερμική διάσπαση. Ο λόγος που τα μοντέλα διάχυσης δεν θα μπορούσαν να περιγράψουν την διάσπαση, είναι η απουσία αντιδρώντος στην αέρια φάση. Επιπροσθέτως, ούτε τα μοντέλα πυρηνοποίησης δύνανται να περιγράψουν το φαινόμενο καθώς απαιτούν την παρουσία στερεού στα προϊόντα, κάτι που δεν συμβαίνει στην παρούσα κατάσταση.

Αφότου αποφασίστηκαν τα μοντέλα που θα μπορούσαν να περιγράψουν την διάσπαση, καταστρώθηκαν τα μοντέλα αυτά (ανάλογα με την έκφραση της μετατροπής σε αυτά) σε φύλλο εργασίας Excel και σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα του εκάστοτε μοντέλου της μετατροπής σε συνάρτηση με τον χρόνο. Όποιο δίνει ευθεία είναι και το μοντέλο που περιγράφει την αντίδραση. Στην περίπτωση της θερμικής διάσπασης του NH_4HSO_4 , το μοναδικό μοντέλο με καλή συσχέτιση ήταν το R1/F0, σε όλες τις ισόθερμες που ελέγχθηκαν (Διαγράμματα 8-14). Παρακάτω παρουσιάζονται οι μετατροπές που υπολογίστηκαν σε συνάρτηση με τον χρόνο από την έναρξη της ισόθερμης (t_{iso}) για το μοντέλο αυτό.

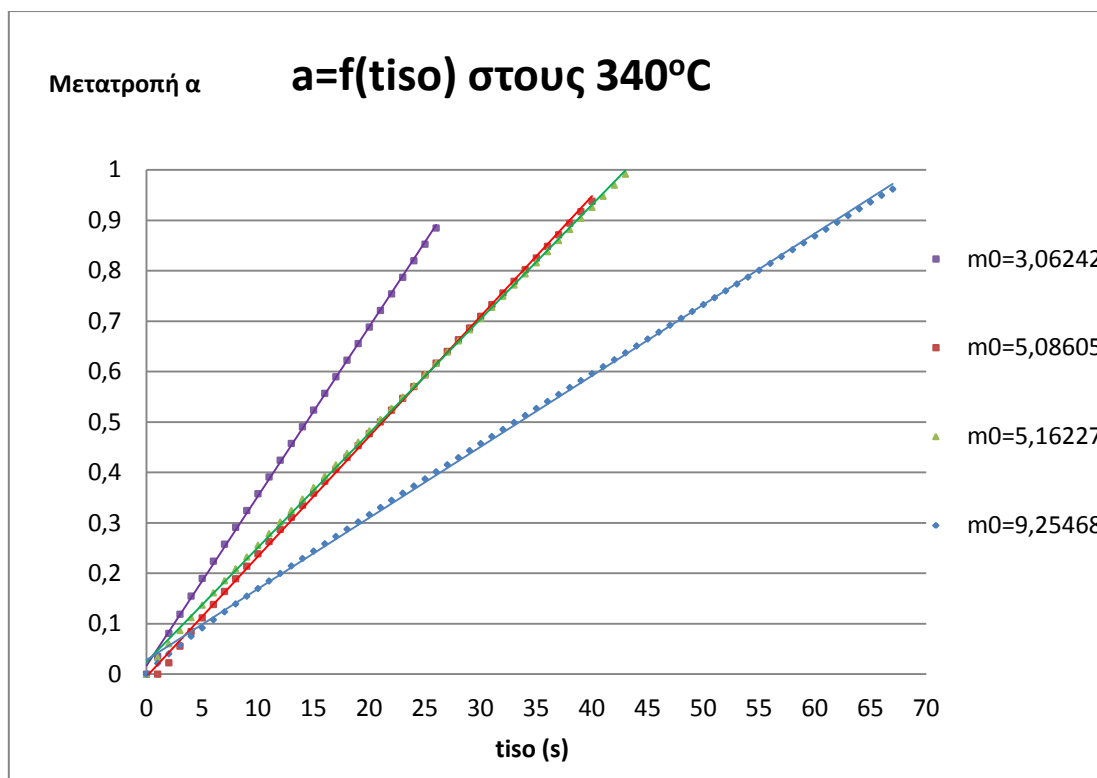
Σημείωση: Τα πρωτογενή αποτελέσματα (διαγράμματα $m=f(t)$) που λαμβάνονται από τον θερμοζυγό καθώς και τα διαγράμματα συσχέτισης για τα υπόλοιπα μοντέλα (F1-3,R2,R3) που δοκιμάστηκαν και απορρίφθηκαν μπορούν να βρεθούν στα Παράρτηματα 2 και 4 αντίστοιχα.



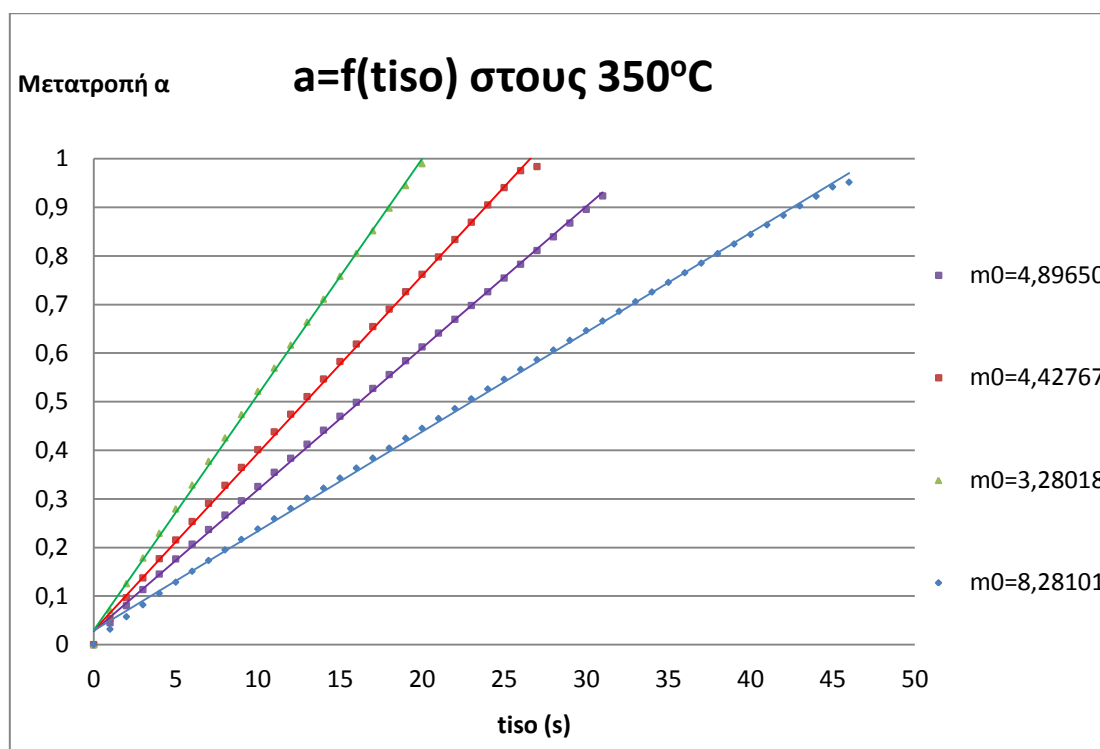
Διάγραμμα 8 - Μετατροπή συναρτήσει του χρόνου και επίδραση της αρχικής μάζας στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου στους 280°C



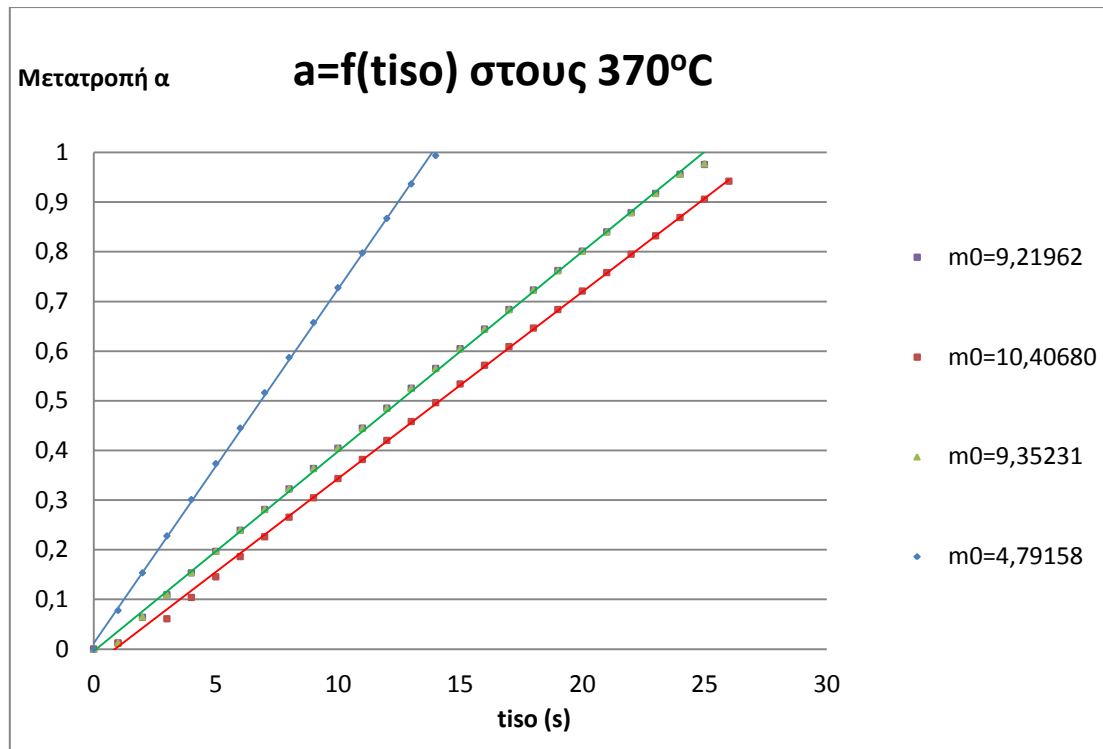
Διάγραμμα 9 - Μετατροπή συναρτήσει του χρόνου και επίδραση της αρχικής μάζας στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου στους 315°C



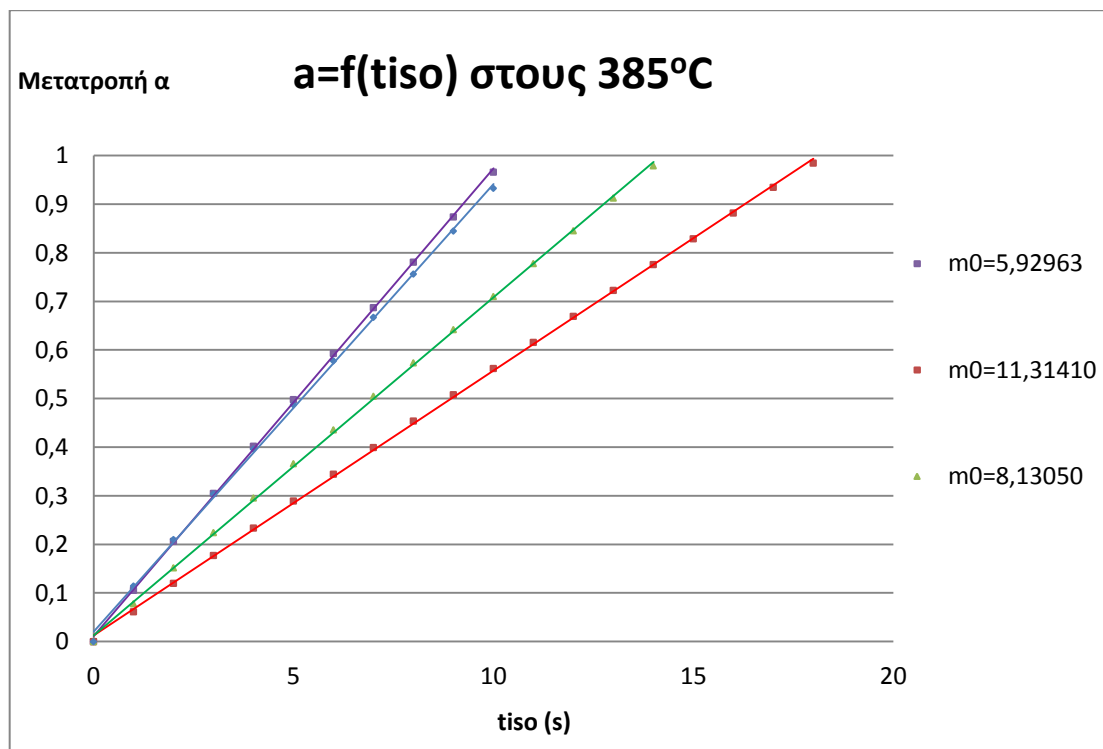
Διάγραμμα 10 - Μετατροπή συναρτήσει του χρόνου και επίδραση της αρχικής μάζας στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θειικού αμμωνίου στους 340°C



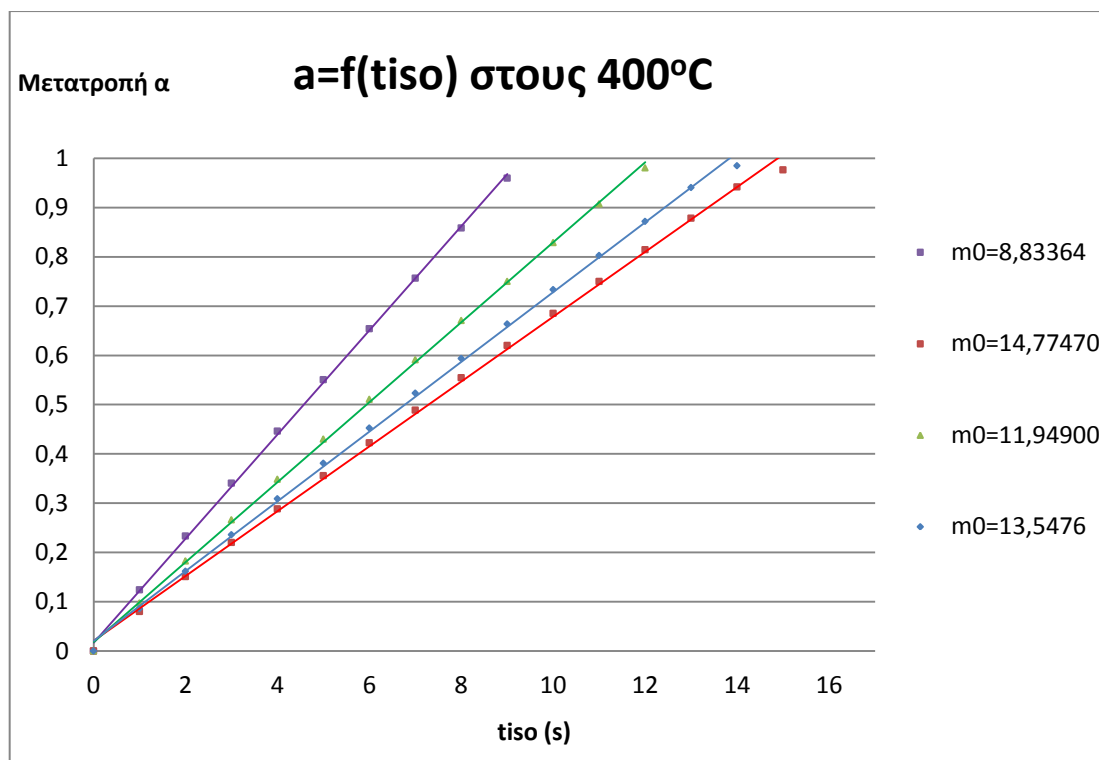
Διάγραμμα 11 - Μετατροπή συναρτήσει του χρόνου και επίδραση της αρχικής μάζας στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θειικού αμμωνίου στους 350°C



Διάγραμμα 12 - Μετατροπή συναρτήσει του χρόνου και επίδραση της αρχικής μάζας στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θειικού αμμωνίου στους 370°C



Διάγραμμα 13 - Μετατροπή συναρτήσει του χρόνου και επίδραση της αρχικής μάζας στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θειικού αμμωνίου στους 385°C



Διάγραμμα 14 - Μετατροπή συναρτήσει του χρόνου και επίδραση της αρχικής μάζας στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θεϊκού αμμωνίου στους 400°C

Παρ’ ότι φαίνεται ξεκάθαρα στα παραπάνω διαγράμματα πως το μοναδικό μοντέλο που μπορεί να περιγράψει την αντίδραση είναι αυτό της μηδενικής τάξης με σύγκριση με τα διαγράμματα που πρότειναν στην βιβλιογραφική καταχώρηση [21], παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές R^2 όλων των γραμμών τάσεων που χάραξε το Excel για κάθε πείραμα, ανάλογα με τα χρώματα των σημείων που επιλέχθηκαν.

Πίνακας 10 - Τιμές R^2 των παραπάνω διαγραμμάτων.

T(°C)	R^2 Κόκκινης	R^2 Πράσινης	R^2 Μπλε	R^2 Μωβ
280	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998
315	0,9999	0,9996	0,9999	0,9996
340	0,9994	0,9996	0,9994	0,9995
350	0,9990	0,9992	0,9992	0,9993
370	0,9991	0,9993	0,9996	0,9997
385	0,9997	0,9997	0,9992	0,9997
400	0,9988	0,9995	0,9990	0,9994

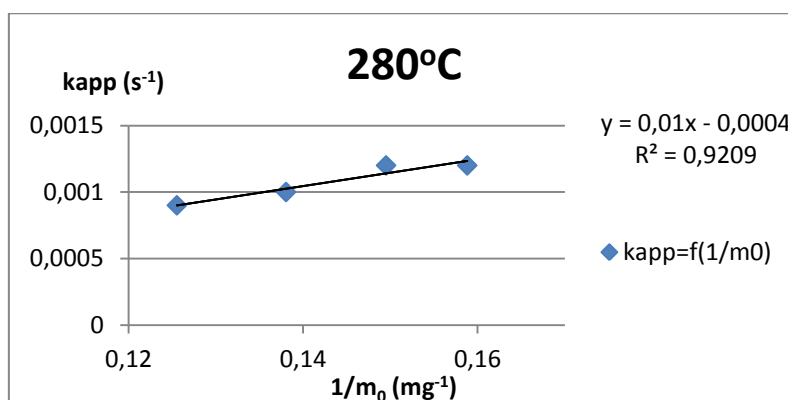
Παρατηρείται πως όλα τα R^2 σχεδόν ταυτίζονται με την μονάδα, επιβεβαιώνοντας και μαθηματικά το συμπέρασμα της πολύ καλής συσχέτισης με το μοντέλο R1.

Γίνεται αυτομάτως αντιληπτό από τα παραπάνω διαγράμματα πως ο ρυθμός διάσπασης του όξινου θεϊκού αμμωνίου εξαρτάται από την μάζα καθώς μεγαλύτερα δείγματα απαιτούσαν περισσότερη ώρα για να αντιδράσουν. Έτσι επιβεβαιώθηκαν οι Koga και Tanaka^[31] που αναφέρθηκαν σε διορθώσεις που χρειάζονται να γίνουν ως προς την μάζα καθώς η κινητική σταθερά είναι φαινόμενη

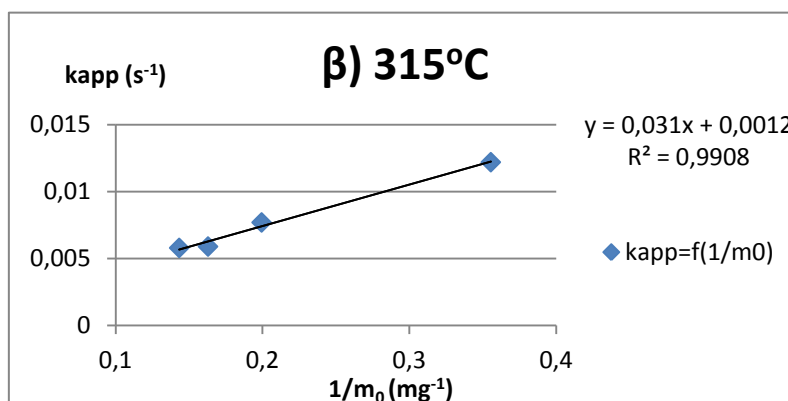
(για να μην ήταν φαινόμενη η κινητική σταθερά, θα έπρεπε να εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία). Απόδειξη του παραπάνω πορίσματος αποτελούν τα Διαγράμματα 15 έως 21 που παρουσιάζουν την σχέση της φαινόμενης σταθεράς ρυθμού με την μάζα του δείγματος ανά θερμοπρόγραμμα. Επίσης παρουσιάζεται συγκεντρωτικός πίνακας με τις φαινόμενες κινητικές σταθερές για τις αρχικές μάζες διάσπασης.

Πίνακας 11 - Πειραματικώς υπολογισμένες φαινόμενες κινητικές σταθερές και η μάζα έναρξης των πειραμάτων απο τα οποία εξάχθηκαν

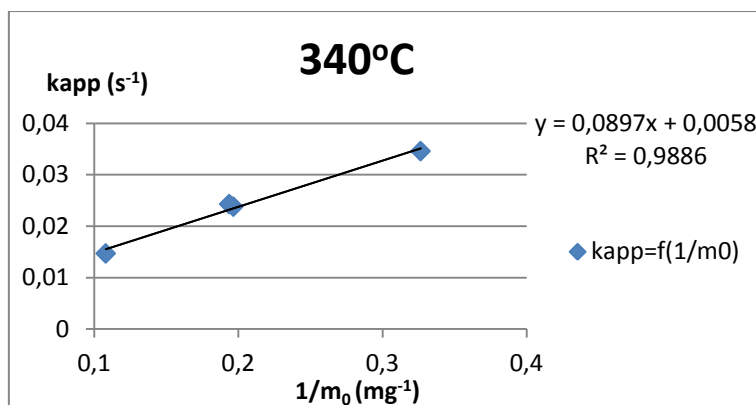
T(°C)	280	315	340	350	370	385	400
k_{app1}	0,0009	0,0077	0,0346	0,0507	0,0424	0,0978	0,10840
k_{app2}	0,0012	0,0122	0,0238	0,0383	0,0379	0,0555	0,06840
k_{app3}	0,0012	0,0058	0,0243	0,0305	0,0401	0,0709	0,08830
k_{app4}	0,001	0,0059	0,0147	0,0214	0,0725	0,095	0,07290
m_{0kapp1}	7,9665	5,0152	3,0624	3,2802	9,2196	5,9296	8,83360
m_{0kapp2}	6,6887	2,813	5,0861	4,4277	10,4068	11,3141	14,77470
m_{0kapp3}	6,2967	6,9808	5,1623	4,8965	9,3523	8,1305	11,94900
m_{0kapp4}	7,2442	6,1391	9,2547	8,281	4,7916	6,5178	13,54760



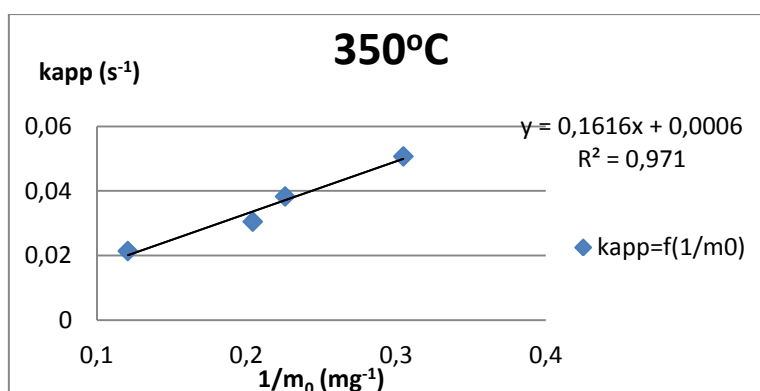
Διάγραμμα 15 - Εξάρτηση της φαινόμενης κινητικής σταθεράς από την μάζα στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θειικού αμμωνίου στους 280°C



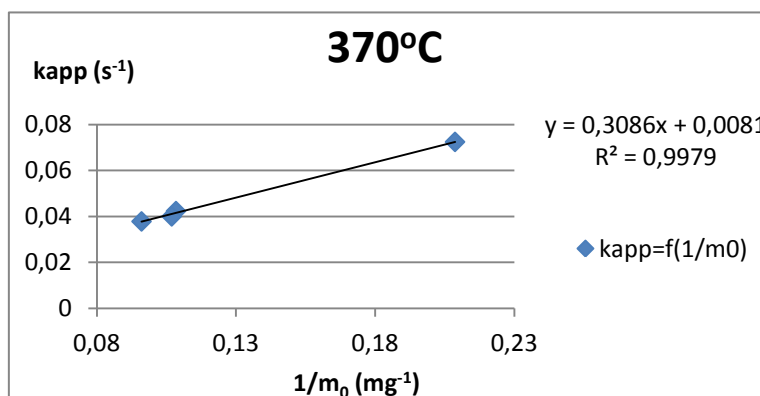
Διάγραμμα 16 - Εξάρτηση της φαινόμενης κινητικής σταθεράς από την μάζα στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θειικού αμμωνίου στους 315°C



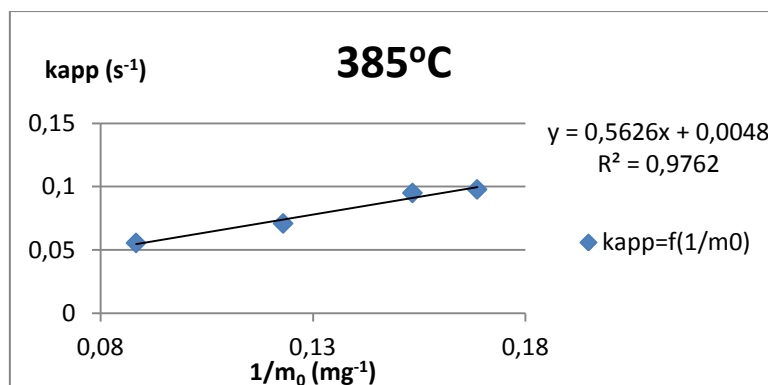
Διάγραμμα 17 - Εξάρτηση της φαινόμενης κινητικής σταθεράς από την μάζα στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου στους 340°C



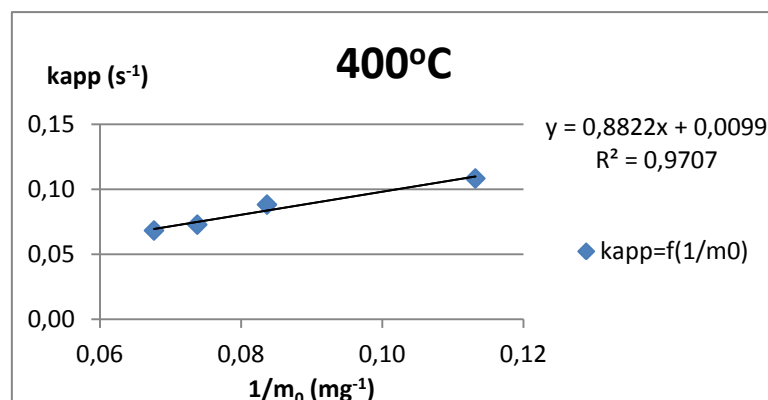
Διάγραμμα 18 - Εξάρτηση της φαινόμενης κινητικής σταθεράς από την μάζα στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου στους 350°C



Διάγραμμα 19 - Εξάρτηση της φαινόμενης κινητικής σταθεράς από την μάζα στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου στους 370°C



Διάγραμμα 20 - Εξάρτηση της φαινόμενης κινητικής σταθεράς από την μάζα στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θειικού αμμωνίου στους 385°C



Διάγραμμα 21 - Εξάρτηση της φαινόμενης κινητικής σταθεράς από την μάζα στην κινητική μελέτη της θερμικής διάσπασης του όξινου θειικού αμμωνίου στους 400°C

Παρατήρηση: Έλαβαν χώρα πειράματα και κάτω των 280°C στα οποία ο ρυθμός απώλειας μάζας ήταν της τάξης του 10% μετά από 48 ώρες, καθιστώντας ιδιαίτερως χρονοβόρα και με μικρό επιστημονικό ενδιαφέρον την μελέτη της θερμικής διάσπασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Δ. Εγγενής κινητική σταθερά k βάσει των δύο μοντέλων R1 και F0.

Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει διόρθωση της φαινόμενης κινητικής σταθεράς σύμφωνα με τις απαιτήσεις των δύο μοντέλων. Στο σημείο αυτό θα ελεγχθούν τα δύο μοντέλα που επικράτησαν κατά την επεξεργασία των μετρήσεων από αυτά που προτάθηκαν στην βιβλιογραφική ανασκόπηση^[21]. Τα δύο μοντέλα που επικράτησαν αφορούν μεν μηδενική τάξη και τα δύο, αλλά το R1 αναφέρεται σε επιφανειακή διάσπαση σε μία διάσταση (στην επιφάνεια του τήγματος) ενώ το F0 σε διάσπαση σε όλο τον όγκο του ρευστού απαιτώντας το καθένα διαφορετικές διορθώσεις ως προς την φαινόμενη κινητική σταθερά.

Στην περίπτωση του R1, της μονοδιάστατης επιφανειακής διάσπασης, ο ρυθμός διάσπασης ορίστηκε ως εξής:

$$\text{Έστω: } -r_A \equiv \left[\frac{\text{mol/mg}}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \right]$$

$$-\frac{dm_A}{dt} = (-r_A) * S = k * S \quad (60)$$

$$m_A = \rho_A * V_A = \rho_A * S * h \quad (61)$$

$$\chi_A = \frac{m_{A_0} - m_A}{m_{A_0}} = \frac{\rho_A * V_{A_0} - \rho_A * V_A}{\rho_A * V_{A_0}} = \frac{h_0 - h}{h_0} \quad \text{ή}$$

$$\frac{d\chi_A}{dt} = -\frac{1}{h_0} * \frac{dh}{dt}, \text{ με } h_0 = \frac{m_{A_0}}{\rho_A * S} \text{ γίνεται:}$$

$$\frac{d\chi_A}{dt} = -\frac{\rho_A * S}{m_{A_0}} * \frac{dh}{dt} \quad \text{ή}$$

$$\boxed{-\frac{dh}{dt} = \frac{m_{A_0}}{\rho_A * S} * \frac{d\chi_A}{dt}} \quad (62)$$

Η (60) με εφαρμογή της (62) γίνεται :

$$-\rho_A * S * \frac{dh}{dt} = k * S$$

από οποία, αν χρησιμοποιηθεί η (62) μετά από απαλοιφή των επιφανειών (S) και από τα δύο μέλη, λαμβάνεται:

$$\rho_A * \frac{m_{A_0}}{\rho_A * S} * \frac{d\chi_A}{dt} = k \quad \text{ή}$$

$$\boxed{\frac{d\chi_A}{dt} = \frac{k * S}{m_{A_0}} = k_{app}} \quad (63)$$

Όπου:

- h, h_0 : Ύψος στάθμης ρευστού σε χρόνο t και t_0 αντίστοιχα
- m_{A0} : Μάζα στην έναρξη της διάσπασης
- χ_A : Μετατροπή του αντιδρώντος A
- ρ_A : Πυκνότητα του αντιδρώντος A
- S : Επιφάνεια τήγματος (επιφάνεια δειγματοφορέα)
- k_{app}, k : Φαινόμενη και πραγματική κινητική σταθερά αντίστοιχα

Το μοντέλο F0 αντιθέτως αφορά διάσπαση σε όλη την μάζα του τήγματος

Για μια αντίδραση : $A \rightarrow B + \Gamma$ η στοιχειομετρία της έχει ως εξής :

Ουσίες	A	B	Γ
Αρχικά	m_0	-	-
Τελικά	$m_0 \cdot (1-x)$	$m_0 \cdot x$	$m_0 \cdot x$

Για το μοντέλο F0 ο ρυθμός ορίζεται ως εξής :

$$r_A \equiv \left[\frac{mol/mg}{s * m^3} \right]$$

Οπότε για:
$$-dm_A/dt = (-r_A)V = kV \quad (64)$$

$$-dm_A/dt = k \left(\frac{m_{A0}}{\rho_A} \right) (1 - \chi_A) \quad (65)$$

Για:
$$\frac{dm_A}{dt} = m_{A0} \frac{dx_A}{dt} \quad (66), \text{ η (65) γίνεται :}$$

$$\frac{dx_A}{dt} = k(1 - \chi_A) \quad (67)$$

όπου V: όγκος τήγματος (μεταβλητός)

Γίνεται επομένως κατανοητό, πως το μοντέλο F0 θα έδειχνε συμπεριφορά πρώτης τάξης με εξάρτηση από τον όγκο του τήγματος και όχι μηδενικής, άρα αποκλείεται να περιγράψει το μοντέλο F0 την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου.

Καταλήγοντας συμπεραίνουμε πως μόνο το μοντέλο R1 μπορεί να περιγράψει την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου και πως κατά την εξαγωγή της φαινόμενης κινητικής σταθεράς από το κάθε πείραμα ισόθερμης καταπόνησης και πριν η τιμή αυτή χρησιμοποιηθεί για την κατάστρωση του διαγράμματος Arrhenius οφείλει να διορθωθεί ως προς την μάζα έναρξης της

αντίδρασης (m_{A0}) του εκάστοτε πειράματος καθώς και την επιφάνεια του δειγματοφορέα.

Δ1. Υπολογισμός εγγενούς k , υπολογισμός προεκθετικού παράγοντα και ενέργειας ενεργοποίησης

Εν συνεχεία καταστρώθηκε το διάγραμμα Arrhenius για όλα τα θερμοπρογράμματα στα οποία υποβλήθηκαν τα δείγματα του όξινου θεϊκού αμμωνίου. Το διάγραμμα αυτό θα προσδώσει σημαντικότερες πληροφορίες για την κινητική της μελετώμενης αντίδρασης. Μέσα σε αυτά που ενδιαφέρουν είναι η ενέργεια ενεργοποίησης και ο προεκθετικός παράγοντας οι οποίοι θα εξαχθούν από το διάγραμμα αυτό καθεαυτό.

Για το διάγραμμα Arrhenius και την εξαγωγή των πραγματικών σταθερών των ρυθμών :

1. Από τις ισόθερμες καταπονήσεις λήφθηκαν οι υπολογισμένες κινητικές σταθερές ρυθμού της αντίδρασης διορθωμένες προς την μάζα έναρξης της ισόθερμης (για αποφυγή σύγχυσης με απώλεια μάζας προ έναρξης της αντίδρασης που αποδίδεται σε απώλεια υγρασίας). Οι σταθερές του ρυθμού βάσει του μοντέλου R1 αποτελούν την κλίση της ευθείας στο διάγραμμα του επικρατούντος μοντέλου. Όλες οι σταθερές ρυθμού συγκεντρώθηκαν σε έναν πίνακα Excel ανά θερμοπρόγραμμα και διορθώθηκαν ως προς τις μάζες έναρξης του κάθε πειράματος.
2. Υπολογίστηκαν η τυπική απόκλιση καθώς και ο μέσος όρος των ρυθμών ανά θερμοκρασία πειράματος και παρουσιάζονται στον Πίνακα 12.
3. Υπολογίστηκαν οι λογάριθμοι των μέσων όρων των ρυθμών και το αντίστροφο της θερμοκρασίας του εκάστοτε θερμοπρογράμματος.
4. Στο διάγραμμα Arrhenius όπως αναλύθηκε προηγουμένως, η αποτέμνουσα της ευθείας θα δώσει με την κατάλληλη επεξεργασία την τιμή της προεκθετικής σταθεράς του ρυθμού. Γίνεται δηλαδή περαιτέρω διόρθωση της αποτέμνουσας βάσει της εξίσωσης (52), δηλαδή διαίρεση με την επιφάνεια του δειγματοφορέα.
5. Καταστρώθηκε το διάγραμμα Arrhenius ($\ln k = f(1/T)$) με τους δύο τρόπους που αναλύονται:

Στη συνέχεια ακολουθούν διαγράμματα Arrhenius που διαφέρουν μεταξύ τους στον τρόπο κατασκευής. Για το πρώτο διάγραμμα χρησιμοποιήθηκαν οι μέσοι όροι των λογαρίθμων των κινητικών σταθερών με μπάρες απόκλισης από την ελάχιστη και την μέγιστη τιμή των αποτελεσμάτων του εκάστοτε θερμοπρογράμματος*. Για το δεύτερο λήφθηκαν από το κεφάλαιο 5Γ, οι κλίσεις των διαγραμμάτων εξάρτησης

της φαινόμενης κινητικής σταθεράς από την μάζα (που επίσης ισούνται με το k_0 στην εξίσωση του Arrhenius).

Παρακάτω παρουσιάζονται ο πίνακας με τα αποτελέσματα των πειραμάτων των ισόθερμων καταπονήσεων για την κινητική σταθερά και τα δύο διαγράμματα Arrhenius:

Πίνακας 12 - Τιμές για την κατάστροψη του 1^{ου} διαγράμματος Arrhenius

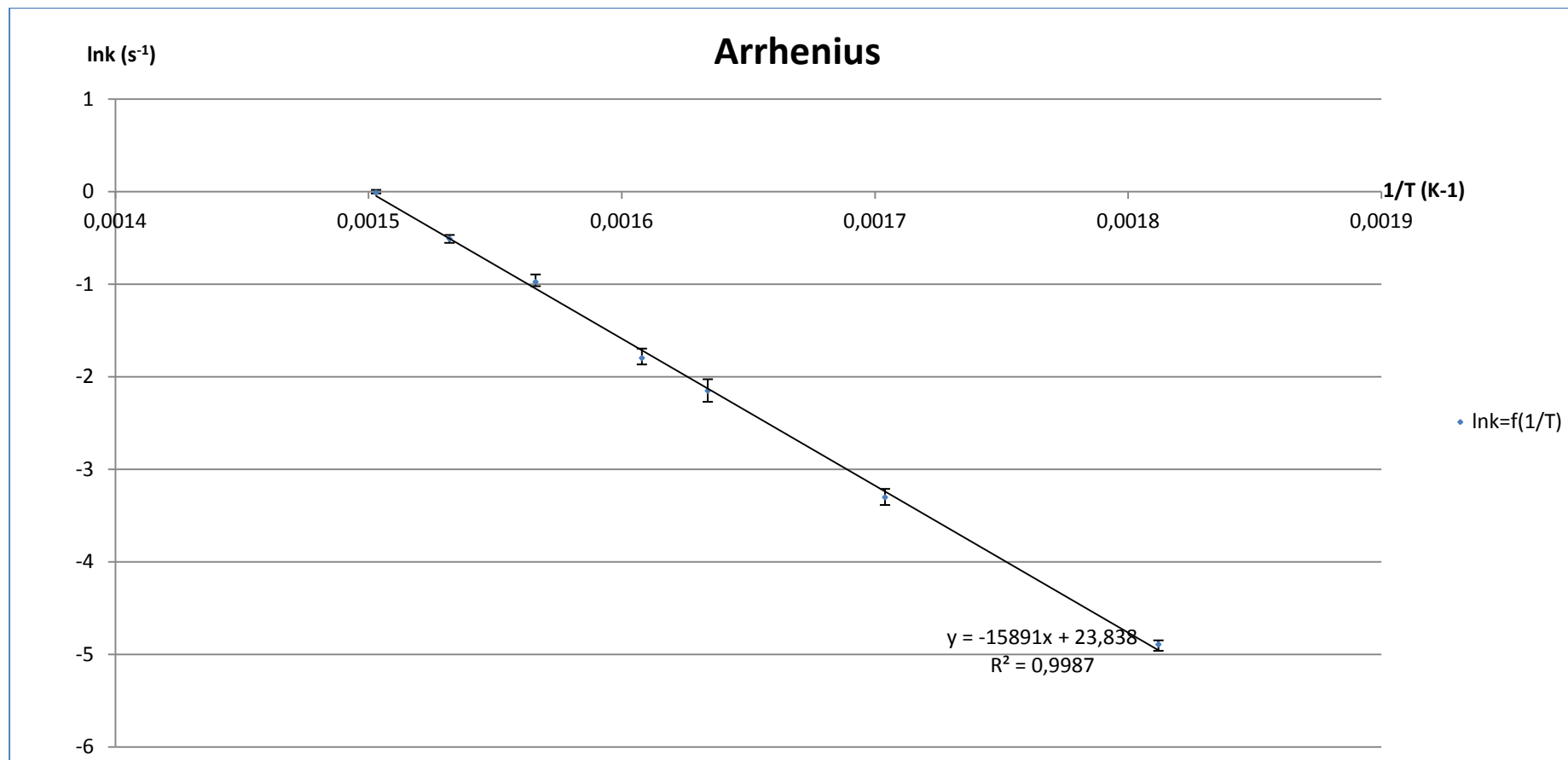
$T_{ref}(K)$	553	588	613	623	643	658	673
$T(K)$	551,85	586,765	611,87	622,083	638,543	652,833	665,508
k_1	0,00717	0,037945	0,102258	0,149343	0,390912	0,579918	0,95757
k_2	0,008026	0,033522	0,114325	0,16958	0,394418	0,627933	1,01059
k_3	0,007556	0,03989	0,117882	0,166305	0,375028	0,576452	0,99535
k_4	0,007244	0,035733	0,130542	0,177214	0,34739	0,619192	0,98762
$k_{M.O.}$	0,007499	0,036773	0,116252	0,165611	0,376937	0,600874	0,98778
σ	0,000389	0,002753	0,011639	0,011769	0,021429	0,026478	0,022289
T^{-1}	0,001812	0,001704	0,001634	0,001608	0,001566	0,001532	0,001503
$\ln k_{M.O.}$	-4,89299	-3,303	-2,152	-1,79812	-0,97568	-0,50937	-0,012293

***Παρατηρήσεις:**

A) Για μεγαλύτερη ακρίβεια κατά την εξαγωγή του διαγράμματος Arrhenius χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες θερμοκρασίες δείγματος και όχι οι θερμοκρασίες αναφοράς (δηλαδή του φούρνου). Οι θερμοκρασίες αναφοράς και δείγματος αναφέρονται στον Πίνακα 12 με T_{ref} και T αντιστοίχως.

B) Στο παρακάτω διάγραμμα έχουν αποτυπωθεί με μπάρες οι αποκλίσεις των μέγιστων και ελάχιστων τιμών της κινητικής σταθεράς ρυθμού, όπως αυτή υπολογίστηκε από τις μετρήσεις των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, ομαδοποιημένες ανά θερμοκρασία / θερμοπρόγραμμα. Τα σημεία που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχεδιασμό του διαγράμματος αφορούν τις μέσες τιμές των αποτελεσμάτων των 4 πειραμάτων του κάθε θερμοπρόγραμματος.

1^{ος} τρόπος κατασκευής διαγράμματος Arrhenius χρησιμοποιώντας τους μέσους όρους των 4 πειραματικώς υπολογισμένων κινητικών σταθερών ρυθμού που εκπονήθηκαν ανά θερμοκρασία (με μπάρες απόκλισης):



Διάγραμμα 22 - Arrhenius κατασκευασμένο με μέσους όρους των κινητικών σταθερών ανά θερμοκρασία και με μπάρες απόκλισης από τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές των πειραματικών μετρήσεων ανά θερμοπρόγραμμα.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως το διάγραμμα Arrhenius θα χρησιμοποιηθεί για εξαγωγή της ενέργειας ενεργοποίησης και του προεκθετικού παράγοντα.

$$\text{Εξίσωση Arrhenius : } k = Ae^{-E_a/RT} \quad (68)$$

$$\text{Η οποία γίνεται : } \ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (69)$$

Από την (68) που αποτελεί την εξίσωση ευθείας του διαγράμματος Arrhenius γίνεται εύκολα αντιληπτό πως :

- $\ln(A)$ είναι η αποτέμνουσα (σημείο τομής της γραμμής τάσης με άξονα γ'γ ή $\ln k$)
- $-E_a/R$ είναι η κλίση της ευθείας

Όμως λόγω του φαινόμενου σταθερού ρυθμού θα χρησιμοποιηθεί η εξίσωση (63) για τον υπολογισμό της προεκθετικής σταθεράς, καθώς η (68) ισχύει για πραγματικές κινητικές σταθερές.

Το Excel μέσω των επιλογών για την γραμμή τάσης και με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων υπολογίζει την καλύτερη δυνατή ευθεία και παρουσιάζει την αποτέμνουσά της καθώς και την κλίση αυτής. Αυτές είναι :

Πίνακας 13 - Χαρακτηριστικά 1^{ου} Arrhenius

Από 1 ^ο Arrhenius	
Αποτέμνουσα, $\ln(A)$	23,838
Κλίση ($-E_a/R$)	-15891

Υπολογισμός εμβαδού δειγματοφορέα (για μοντέλο R1), θεωρώντας επίπεδη την επιφάνεια του υγρού:

$$\text{Εσωτερική ακτίνα δειγματοφορέα: } r = 0,25 \text{ cm}$$

$$\text{Τύπος υπολογισμού εμβαδού κύκλου: } S = \pi r^2$$

$$\text{Εμβαδό δειγματοφορέα: } S = 0,1964 \text{ cm}^2$$

Ο φαινόμενος ρυθμός που εξάγεται από τις ισόθερμες διορθώνεται όπως προαναφέρθηκε με την μάζα έναρξης της αντίδρασης και για τα δύο μοντέλα. Επομένως οι μονάδες μετά την διόρθωση για το μοντέλο R1, με βάση την εξίσωση (63) οι μονάδες του πραγματικού ρυθμού θα είναι μάζα ανά χρόνο και επιφάνεια. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την προεκθετική σταθερά (k_0) και

την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) βάσει του μοντέλου R1 όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Πίνακας 14 - Προεκθετική σταθερά του ρυθμού από 1^ο Arrhenius

Μοντέλο	R1
k_0	$2,095 \cdot 10^7 \pm 0,105 \cdot 10^6$
Μονάδες	$g/(min \cdot cm^2)$

Όπως φαίνεται από την εξίσωση (68) η ενέργεια ενεργοποίησης δίνεται από την κλίση της ευθείας του Arrhenius και δεν εξαρτάται από την μάζα. Επομένως, αφού η κλίση είναι :

$$\text{κλίση} = -E_a/R$$

$$\text{Όπου } R = 8,3144621 \text{ J/mol} \cdot K$$

Άρα η ενέργεια ενεργοποίησης είναι τελικά (μονάδα κλίσης, K):

$$E_A = -\text{κλίση} \cdot R = 132,13 \pm 3,04 \text{ kJ/mol}$$

Το σφάλμα που αναγράφεται στο παραπάνω αποτέλεσμα υπολογίστηκε μέσω αβεβαιότητας μέσης τιμής που παρουσιάζεται αναλυτικά στα σφάλματα.

Στον Πίνακα 15 συγκεντρώθηκαν οι ποσοστιαίες αποκλίσεις των φαινομένων κινητικών σταθερών (μετά την διόρθωσή τους ως προς την μάζα) του κάθε πειράματος από τα 4 του εκάστοτε θερμοπρογράμματος, από τον μέσο όρο των φαινομένων κινητικών σταθερών των πειραμάτων αυτών.

Πίνακας 15 - Ποσοστιαίες αποκλίσεις του κάθε πειραματικής υπολογισμένου και διορθωμένου ως προς την μάζα $k_{app}=k \cdot S$ από τον μέσο όρο του εκάστοτε θερμοπρογράμματος

T(K)	551,85	586,77	611,87	622,08	638,54	652,83	665,51
% απόκλιση k_{app1}	-4,39	3,19	-12,04	-9,82	3,71	-3,49	-3,06
% απόκλιση k_{app2}	7,03	-8,84	-1,66	2,40	4,64	4,50	2,31
% απόκλιση k_{app3}	0,76	8,48	1,40	0,42	-0,51	-4,06	0,77
% απόκλιση k_{app4}	-3,40	-2,83	12,29	7,01	-7,84	3,05	-0,02

Από τον παραπάνω Πίνακα βλέπουμε πως γενικώς η επαναληψιμότητα των τεσσάρων πειραμάτων του κάθε θερμοπρογράμματος μπορεί να οριστεί ως καλή. Από τις 28 μετρήσεις που παρουσιάζονται, οι 21 έχουν αποκλίσεις έως 5%, 5 ανάμεσα σε 7% και 9% και μόνο δύο πάνω από 10% (12,04% και 12,29%). Στον πίνακα 13 παρουσιάζεται η μέση απόκλιση του συνόλου των 4 πειραμάτων του ενός θερμοπρογράμματος από την μέση τιμή αυτών. Συγκεκριμένα:

$$\text{Μέση Απόκλιση}_{\text{θερμοπρογράμματος}} = \sum_{i=1}^4 \frac{|\% \text{απόκλιση } k_{app_i}|}{n}$$

Όπου n: πλήθος πειραμάτων θερμοπρογράμματος

Πίνακας 16 - Μέσες απόλυτες αποκλίσεις από τον μέσο όρο των μετρήσεων

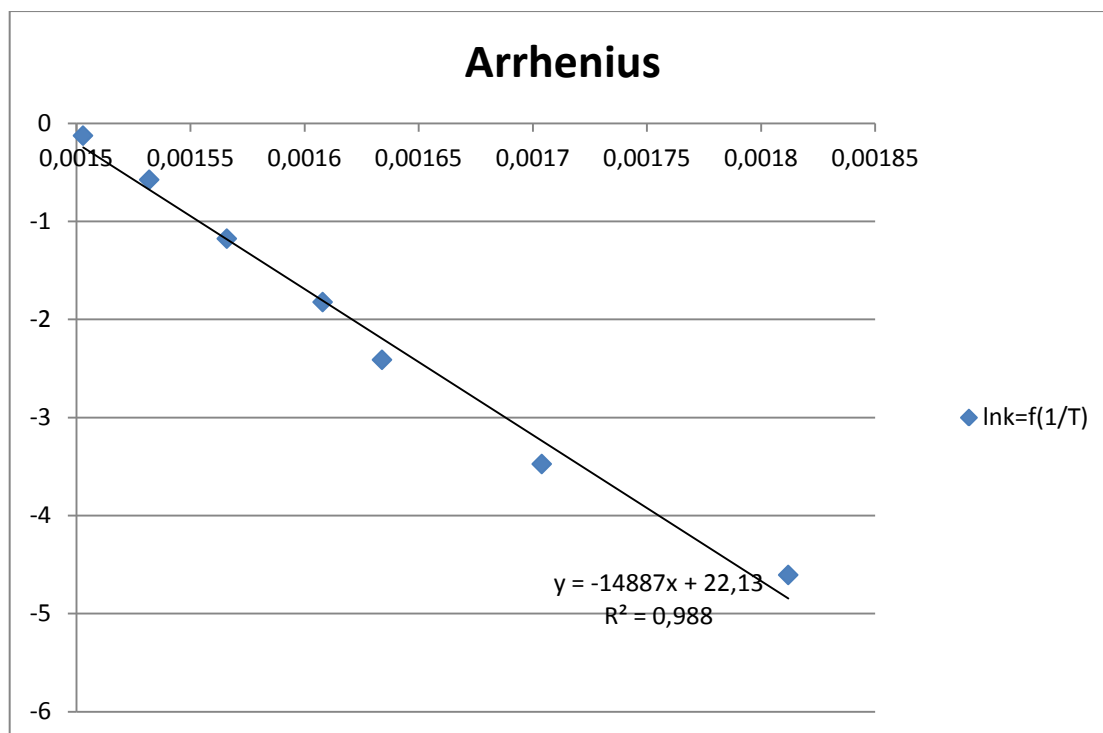
T(K)	551,85	586,77	611,87	622,08	638,54	652,83	665,51
Μέση Απόκλιση Των 4 k_{app}	3,90	5,84	6,85	4,91	4,18	3,78	1,54

Από τον Πίνακα 16 βλέπουμε πως ο μέσος όρος των αποκλίσεων του κάθε θερμοπρογράμματος δεν ξεφεύγει άνω του 6,85% καθιστώντας την επαναληψιμότητα αρκούντως ικανοποιητική.

2^{ος} τρόπος κατασκευής κατασκευής διαγράμματος Arrhenius με κλίσεις διαγραμμάτων εξάρτησης φαινόμενης κινητικής σταθεράς από την μάζα

Πίνακας 17 – Τιμές κατασκευής 2^{ου} Arrhenius από κλίση των διαγραμμάτων $k_{app}=f(1/m_0)$ του κεφαλαίου 5Γ

Κλίσεις	1/T (K-1)	ln(κλίσης)
0,0100	0,001812	-4,60517
0,0310	0,001704	-3,47377
0,0897	0,001634	-2,41128
0,1616	0,001608	-1,82263
0,3086	0,001566	-1,17571
0,5626	0,001532	-0,57519
0,8822	0,001503	-0,12534



Διάγραμμα 23 - Arrhenius κατασκευασμένο με τις κλίσεις των διαγραμμάτων εξάρτησης της φαινόμενης κινητικής σταθεράς από την μάζα

Πίνακας 18 - Χαρακτηριστικά 2^{ου} Arrhenius

Από 2 ^ο Arrhenius	
Αποτέμνουσα ln(A)	22,13
Κλίση (-E _a /R)	-14887

Πίνακας 19 - Προεκθετική σταθερά του ρυθμού από 2^ο Arrhenius

Μοντέλο	R1
k ₀	3,82*10 ⁶ ± 0,191*10 ⁶
Μονάδες	g/(s*m ²)

Άρα η ενέργεια ενεργοποίησης είναι τελικά (μονάδα κλίσης, K):

$$E_A = -\text{κλίση} * R = 123,78 \pm 2,85 \text{ kJ/mol}$$

Το σφάλμα που αναγράφεται στο παραπάνω αποτέλεσμα υπολογίστηκε μέσω αβεβαιότητας μέσης τιμής που παρουσιάζεται αναλυτικά στα σφάλματα.

Επομένως τα αποτελέσματα συγκεντρωμένα είναι :

Πίνακας 20 - Αποτελέσματα της κινητικής μελέτης της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου

	Από	Έως	Σφάλμα
Προεκθετική Σταθερά Ρυθμού k $g/(s \cdot m^2)$	$0,382 \cdot 10^7$	$2,095 \cdot 10^6$	5%
Ενέργεια Ενεργοποίησης E_a (kJ/mol)	123,78	132,13	2,3%

ΣΦΑΛΜΑΤΑ

Στην σελίδα αυτή αναφέρονται τα σφάλματα τα οποία υπάρχουν σε μετρήσεις, θεωρήσεις και παραδοχές που έγιναν κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας. Ξεκινώντας από την αρχή προς το τέλος παρουσιάζονται τα σφάλματα αυτά:

- Οι τιμές που λήφθηκαν από την πρότερη βιβλιογραφία και αφορούν την παρούσα εργασία δύνανται να περιέχουν σφάλματα κατά την διαδικασία των πειραμάτων (σφάλματα μέτρησης, παραδοχές κ.α.). Σφάλματα επομένως υπάρχουν σε σημεία τήξης, πρότυπες ενθαλπίες αντίδρασης και ενθαλπίες τήξης καθώς και θερμοκρασιακά εύρη στα οποία λαμβάνουν χώρα οι διάφορες αντιδράσεις (διάσπαση θεϊκού και όξινου θεϊκού αμμωνίου). Η διαφορά σε μετρήσεις συγκεκριμένων μεγεθών της ίδιας ουσίας αποδεικνύει ότι τα σφάλματα αυτά παίζουν μεγάλο ρόλο. Παρατηρήθηκαν διαφορές ως και 10% στις τιμές συγκεκριμένων μεγεθών από διαφορετικές βιβλιογραφικές πηγές.
- Σφάλματα κατά την μέτρηση της ροής του αζώτου στον θερμοζυγό λόγω ύπαρξης μηχανικών, απλών ροόμετρων με μικρή ακρίβεια. Επίσης αποτελεί μια μέτρηση με το μάτι στην οποία πάντοτε είναι παρόν ένα σοβαρό σφάλμα. Παρ' όλα αυτά διαφορετικές παροχές αζώτου δώσανε πολύ μικρές διαφορές ανά πείραμα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης που παρουσιάζονται στο Παράρτημα 1, το σφάλμα των ροόμετρων φτάνει μέχρι και τα 10ml/min.
- Μικρό σφάλμα κατά την ζύγιση με τον ζυγό ακριβείας. Υπολογίζεται σε 10^{-1} mg.
- Το "drift" του θερμοζυγού. Πρόκειται για μια ταλάντωση στην οποία υποπίπτουν οι μετρήσεις που λαμβάνονται από τον θερμοζυγό και απαντώνται συνήθως στις αρχές των πειραμάτων δίχως να επηρεάζουν πολύ τις μετρήσεις. Ο ζυγός προβαίνει σε βαθμονόμηση όταν του επιβάλλεται εξωτερικά η μάζα δείγματος. Το πλάτος της ταλάντωσης αυτής δεν υπερβαίνει το 1% της μάζας του δείγματος.
- Στο πρώτο διάγραμμα Arrhenius, η ύπαρξη σφαλμάτων υπολογίζεται με την χρήση των τυπικών αποκλίσεων του Πίνακα 12. Για την αποτύπωση των σφαλμάτων αυτών χρησιμοποιείται η αβεβαιότητα όπως αυτή ορίζεται από τον οδηγό ISO-GUM. Σύμφωνα με αυτόν η τυπική αβεβαιότητα $\sigma(\bar{\chi})$ της μέσης τιμής δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma(\bar{\chi}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{\chi} - \chi_i)^2}{N(N-1)}}$$

Όπου $\bar{\chi}$: η μέση τιμή των πειραματικών μετρήσεων, N : το πλήθος των μετρήσεων και χ_i το αποτέλεσμα της εκάστοτε μέτρησης

Αναγράφοντας το αποτέλεσμα στην μορφή: $\bar{\chi} \pm \sigma(\bar{\chi})$ ορίζεται ένα διάστημα $\sigma(\bar{\chi})$ στο οποίο αναμένεται να βρεθεί ένα μεγάλο μέρος των μετρήσεων του μεγέθους χ με πιθανότητα $\approx 68\%$.

Για σύγκριση της στατιστικής αβεβαιότητας του αποτελέσματος με την «αποδεκτή» τιμή χρησιμοποιείται η σχετική αβεβαιότητα (γνωστή ως σχετικό σφάλμα) : $\sigma_{\sigma\chi\%} = \frac{\sigma(\bar{\chi})}{\bar{\chi}} * 100$

Υπολογισμός αβεβαιότητας για τις τιμές των κινητικών σταθερών k (Πίνακας 12):

Παρουσιάζεται στην επόμενη ο Πίνακας 21 στον οποίον εμπεριέχονται όλες οι τιμές που αναφέρθηκαν στον τρόπο υπολογισμού της αβεβαιότητας της μέσης τιμής καθώς και τα αποτελέσματα για την αβεβαιότητα και την στατιστική αβεβαιότητα του κάθε θερμοπρογράμματος.

T(K)	551,85	586,765	611,87	622,083	638,543	652,833	665,508
$\bar{k} - k_1$	0,000329	-0,0011725	0,01399375	0,0162675	-0,013975	0,02095575	0,030215
$\bar{k} - k_1$	-0,000527	0,0032505	0,00192675	-0,0039695	-0,017481	-0,02705925	-0,022807
$\bar{k} - k_1$	-0,000057	-0,0031175	-0,00163025	-0,0006945	0,001909	0,02442175	-0,00757
$\bar{k} - k_1$	0,000255	0,0010395	-0,01429025	-0,0116035	0,029547	-0,01831825	0,000162
$(\bar{k} - k_1)^2$	0,000000108	0,000001375	0,000195825	0,000264632	0,000195301	0,000439143	0,000912946
$(\bar{k} - k_1)^2$	0,000000278	0,000010566	0,000003712	0,000015757	0,000305585	0,000732203	0,000520159
$(\bar{k} - k_1)^2$	0,000000003	0,000009719	0,000002658	0,000000482	0,000003644	0,000596422	0,000057305
$(\bar{k} - k_1)^2$	0,000000065	0,000001081	0,000204211	0,000134641	0,000873025	0,000335558	0,000000026
$\sum_{i=1}^4 (\bar{k} - k_i)^2$	0,000000454	0,000022740	0,000406406	0,000415512	0,001377555	0,002103327	0,001490437
$\sigma(\bar{k})$	0,000194560	0,001376586	0,005819553	0,005884386	0,010714303	0,013239230	0,011144642
$\sigma_{\sigma\chi\%}$	2,594481768	3,74352069	5,005991734	3,553148094	2,842465198	2,203329783	1,128249176

Πίνακας 21 - Τιμές ενδιαφέροντος για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας καθώς και τα αποτελέσματα γι' αυτήν.

Επομένως η αβεβαιότητα μέσης τιμής της κινητικής σταθεράς κάθε θερμοπρόγραμματος είναι:

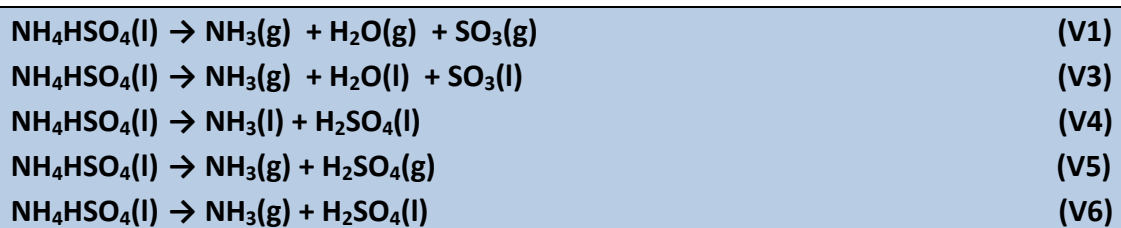
Πίνακας 22 - Αβεβαιότητα μέσης τιμής στην μέτρηση των κινητικών σταθερών ανά θερμοπρόγραμμα

T(K)	551,85	586,765	611,87	622,083	638,543	652,833	665,508
$\bar{k} \pm \sigma(\bar{k})$	0,007499 ± 0,000195	0,036773 ± 0,001377	0,116252 ± 0,005820	0,165611 ± 0,005884	0,376937 ± 0,010714	0,600874 ± 0,013239	0,98778 ± 0,011145

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξε η παρούσα διπλωματική εργασία.

- Επιβεβαιώθηκαν οι πληροφορίες που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία και αφορούσαν τα τρία στάδια της θερμικής διάσπασης του θεικού αμμωνίου ανάλογα με την θερμοκρασία των έψησης των δειγμάτων. Πολύ κοντά ήταν και τα θερμοκρασιακά εύρη του εκάστοτε σταδίου που υπολογίστηκαν με αυτά της βιβλιογραφίας, επιβεβαιώνοντας την θερμική συμπεριφορά που προτάθηκε από πληθώρα ερευνητών ([2]-[5] & [26]-[29]).
- Η χημική εξίσωση που περιγράφει την θερμική διάσπαση του όξινου θεικού αμμωνίου είναι:



- Από την ανάλυση των ελεύθερων ενεργειών όλων των υποθεθειμένων υποπεριπτώσεων που θα μπορούσαν να περιγράφουν την θερμική διάσπαση προέκυψε πως 6 από τις 18 περιπτώσεις απορρίπτονται καθώς έχουν θετικό ΔG . Το κριτήριο αυτό από μόνο του δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω φιλτράρισμα των περιπτώσεων. Απορρίφθηκαν και άλλες δύο περιπτώσεις της V1 (C & ST) καθώς ουσιαστικά ταυτίζονταν οι ελεύθερες ενέργειές τους με αυτήν της V1B, αφήνοντας μόνο 10 περιπτώσεις πιθανές ή αλλιώς 5 από τις 6 χημικές εξισώσεις που υποτέθηκαν.
- Διαπιστώθηκε πώς ο ρυθμός που εξάγεται από τις ισόθερμες καταπονήσεις είναι φαινόμενος, επιβεβαιώνοντας τους Koga και Tanaka^[18] που πρώτοι διατύπωσαν την εξάρτηση του φαινομένου ρυθμού από την μάζα και όχι μόνο από την θερμοκρασία. Μεγαλύτερα δείγματα απαιτήσαν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα να αντιδράσουν.
- Από τη μελέτη της κινητικής της θερμικής διάσπασης του όξινου θεικού αμμωνίου. Για το θερμοκρασιακό εύρος 280°C έως 400°C διαπιστώθηκε πως αυτή ακολουθεί το μοντέλο R1. Το μοντέλο F0 δίνει για τις μονάδες που ορίστηκαν για το ρυθμό, κινητική 1^{ης} τάξης, που διαπιστώθηκε ότι δεν ακολουθείται, συνεπώς απορρίφθηκε.

Μελλοντικές Προεκτάσεις

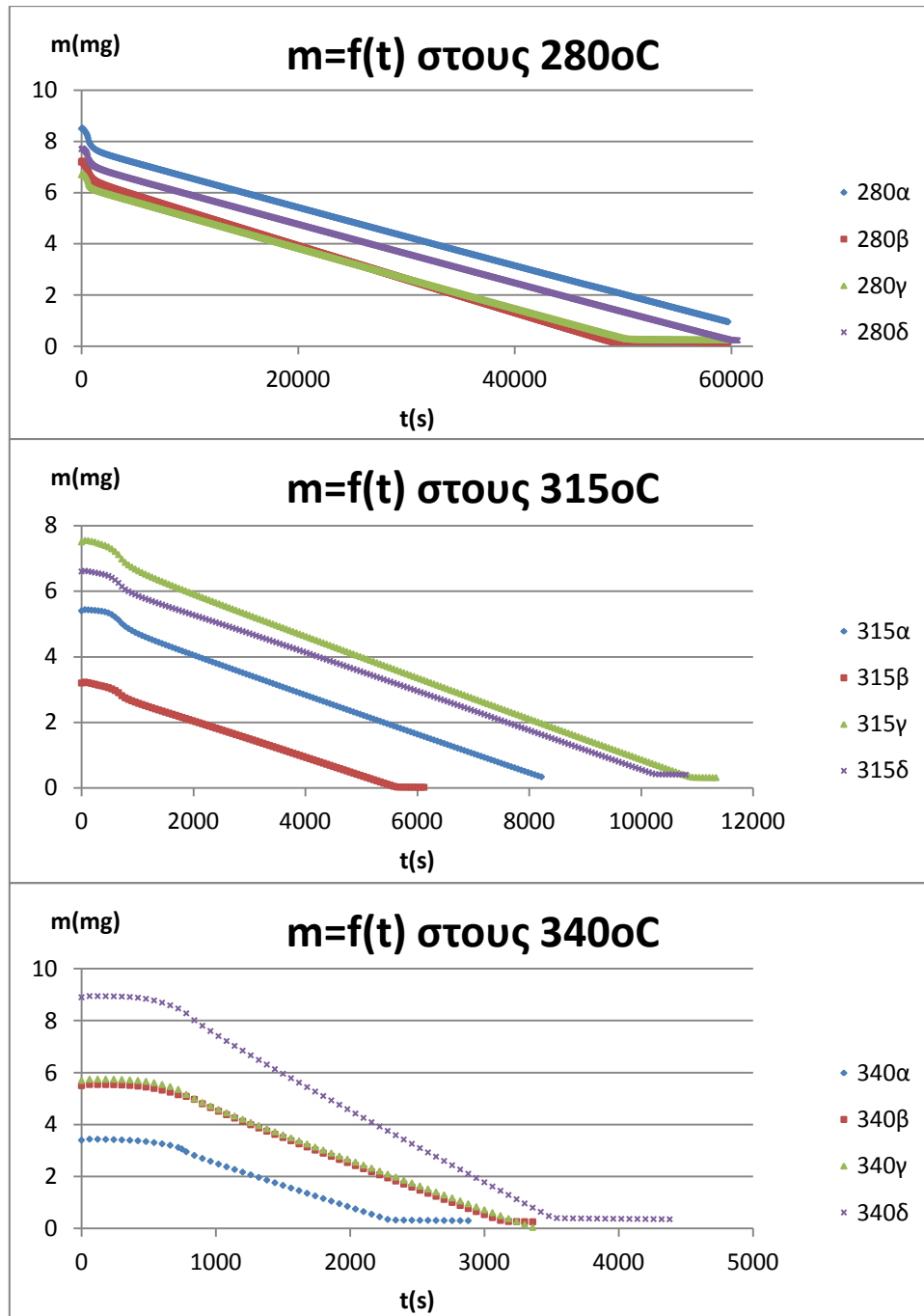
- Εύρεση τρόπου υπολογισμού ενθαλπίας διάσπασης και σύγκριση με τις θεωρητικώς υπολογισμένες από τις βάσεις δεδομένων για την περαιτέρω θερμοδυναμική διερεύνηση ως του σημείου απόφασης για την επικρατούσα εξίσωση
- Επέκταση του θερμοκρασιακού εύρους των ισόθερμων που έλαβαν χώρα προς χαρτογράφηση όλου του θερμοκρασιακού εύρους στο οποίο διασπάται θερμικώς το όξινο θεικό αμμώνιο
- Σύνδεση on-line του θερμοζυγού με χρωματογράφο για ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό των ενώσεων που αποβάλλονται από την εξάτμιση του θερμοζυγού. Η σύνδεση αυτή μπορεί να καταστήσει πολύ πιο εύκολη την θερμοδυναμική μελέτη της διάσπασης.

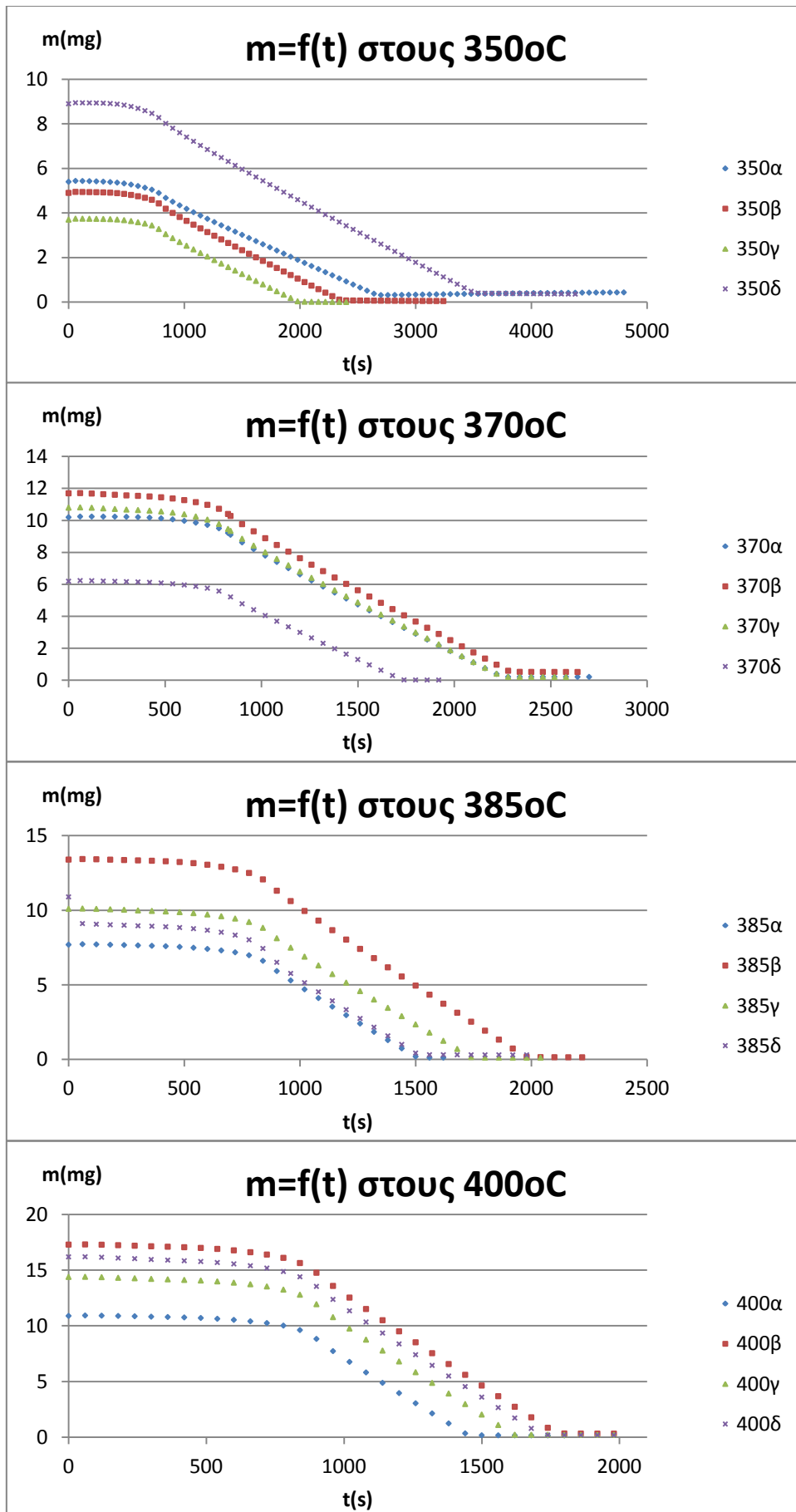
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα 1: Αποτελέσματα βαθμονόμησης ροόμετρων με την βοήθεια φυσαλιδόμετρου.

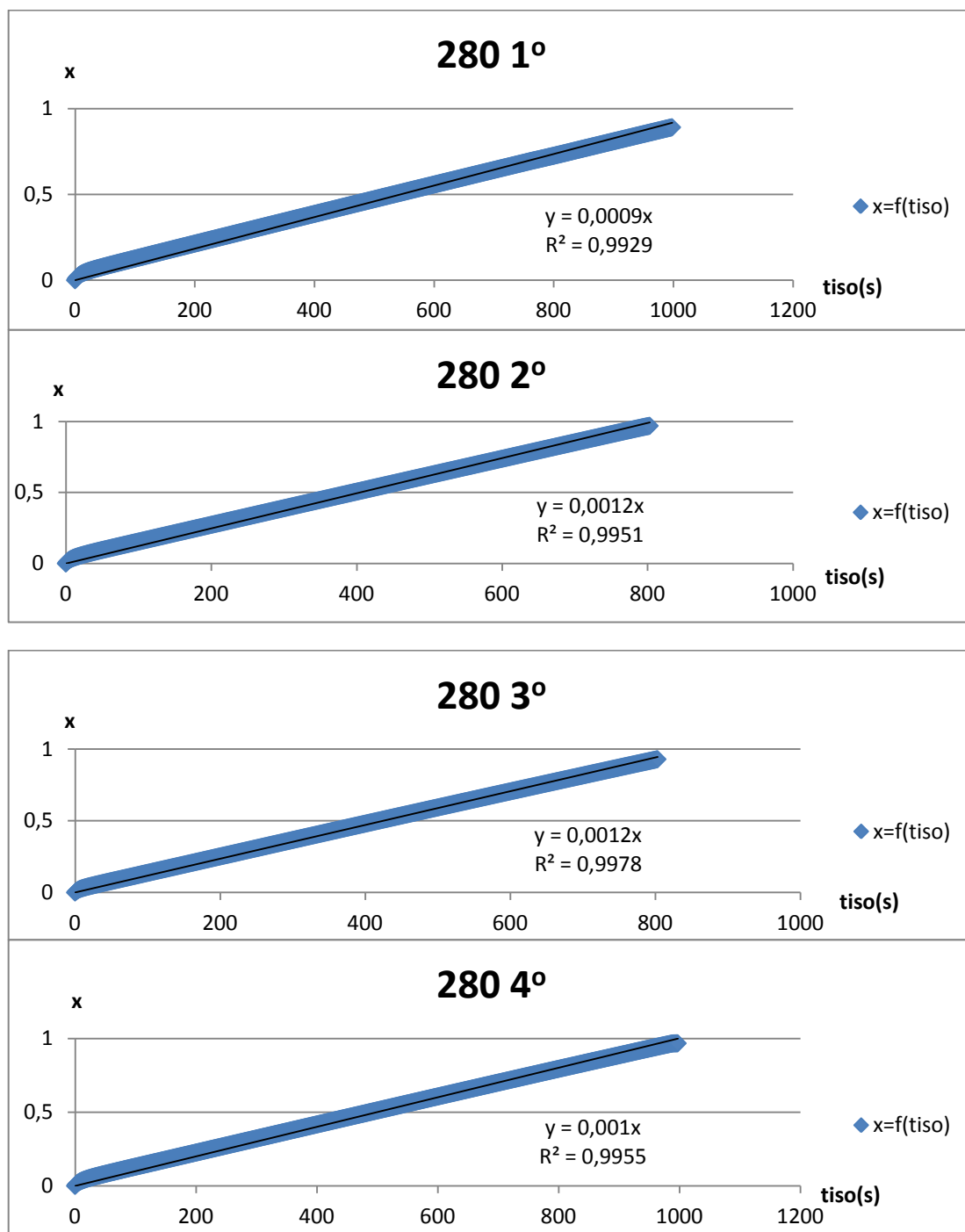
Ένδειξη Ροομέτρου (ml/min)	50	100	150	170
Πειραματική Μέτρηση 1 (ml/min)	29	63	88	102
Πειραματική Μέτρηση 2 (ml/min)	28	63,5	87	104
Πειραματική Μέτρηση 3 (ml/min)	27,5	64	88	104
Πειραματική Μέτρηση 4 (ml/min)	27,5	64	88	104
Πειραματική Μέτρηση 5 (ml/min)	24	68	84	103
Πειραματική Μέτρηση 6 (ml/min)	25	67	85	104
Πειραματική Μέτρηση 7 (ml/min)	24	68	84	103
Πειραματική Μέτρηση 8 (ml/min)	24	68	85	104
Πειραματική Μέτρηση 9 (ml/min)	25	52	83	102
Πειραματική Μέτρηση 10 (ml/min)	25	52	84	102
Πειραματική Μέτρηση 11 (ml/min)	24	53	85	101
Πειραματική Μέτρηση 12 (ml/min)	24	52	85	103
Μ.Ο. Πειραματικών Μετρήσεων	26	61	86	103

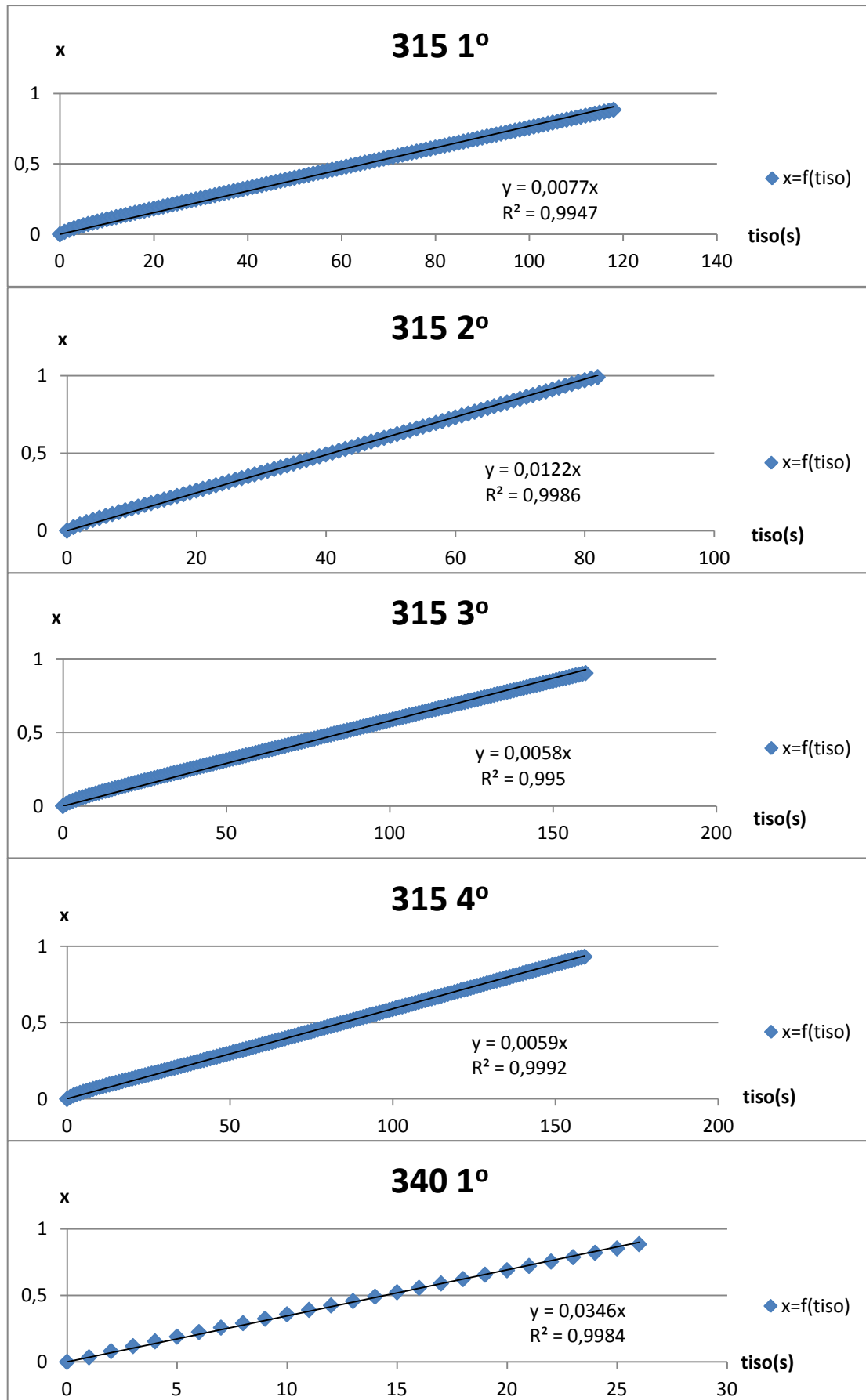
Παράρτημα 2: Πρωτογενή αποτελέσματα πειραμάτων ισόθερμων καταπονήσεων δειγμάτων όξινου θειικού αμμωνίου. Διαγράμματα $m=f(t)$ για τα επιλεγμένα θερμοπρογράμματα.

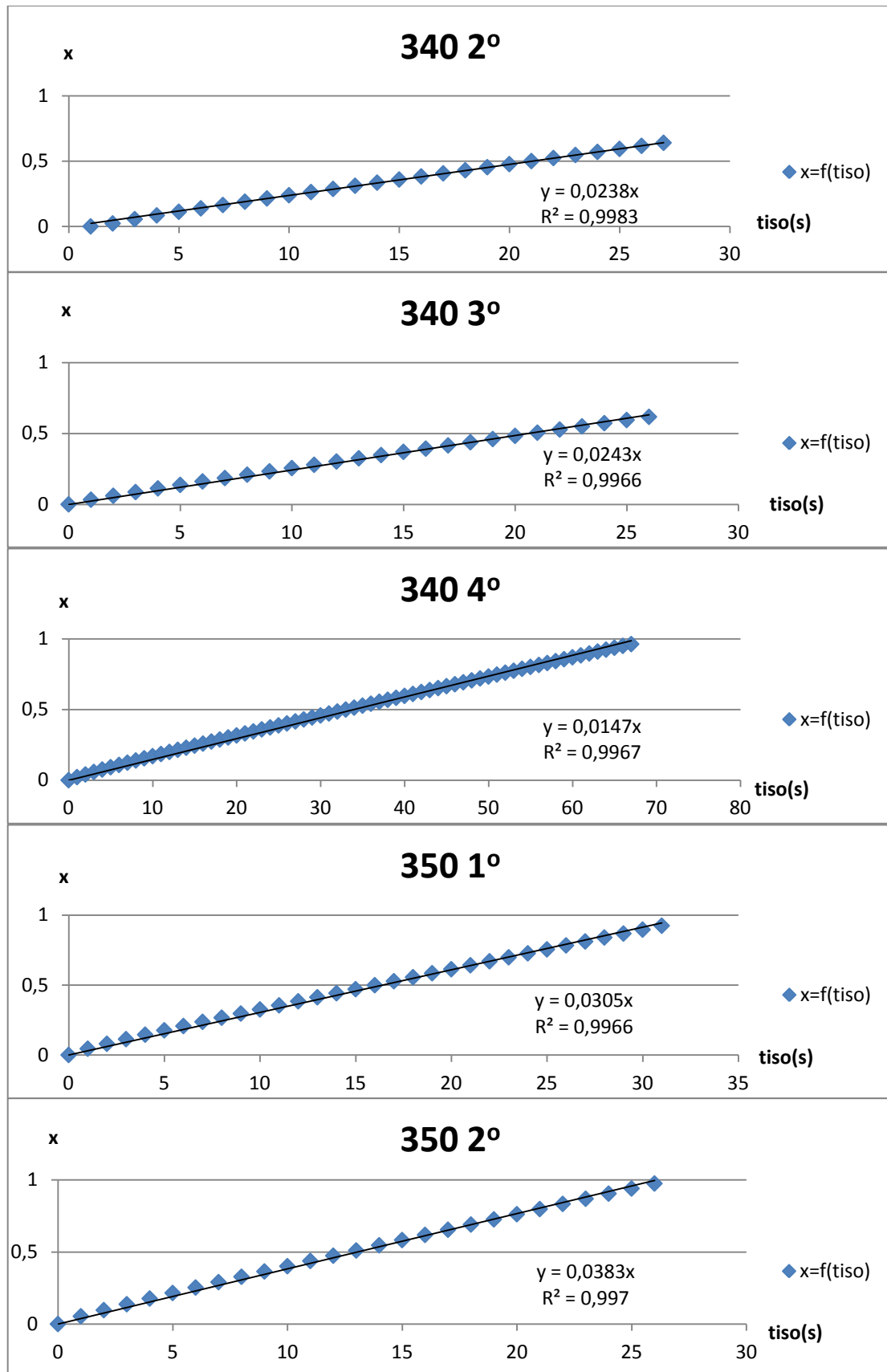


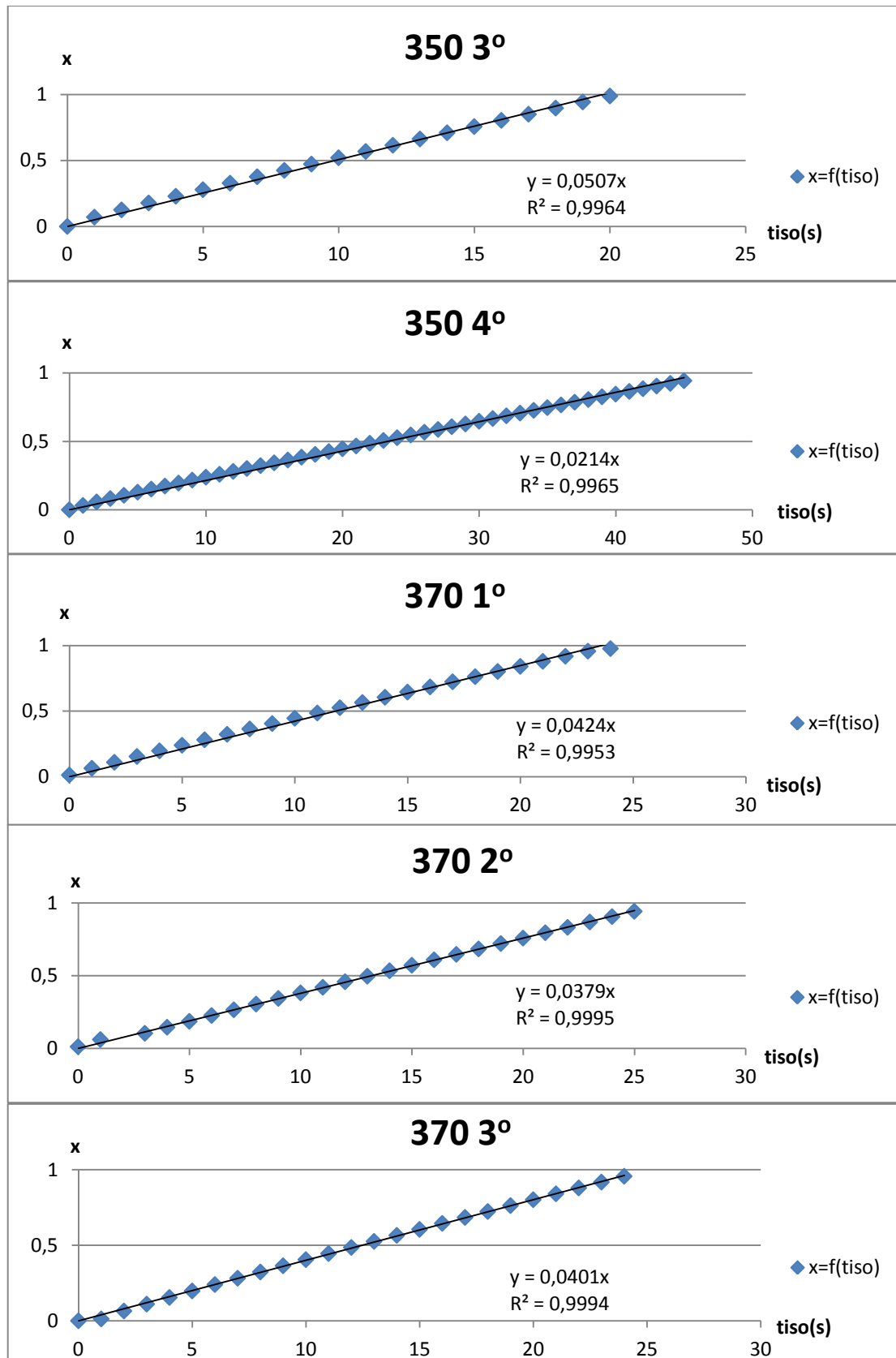


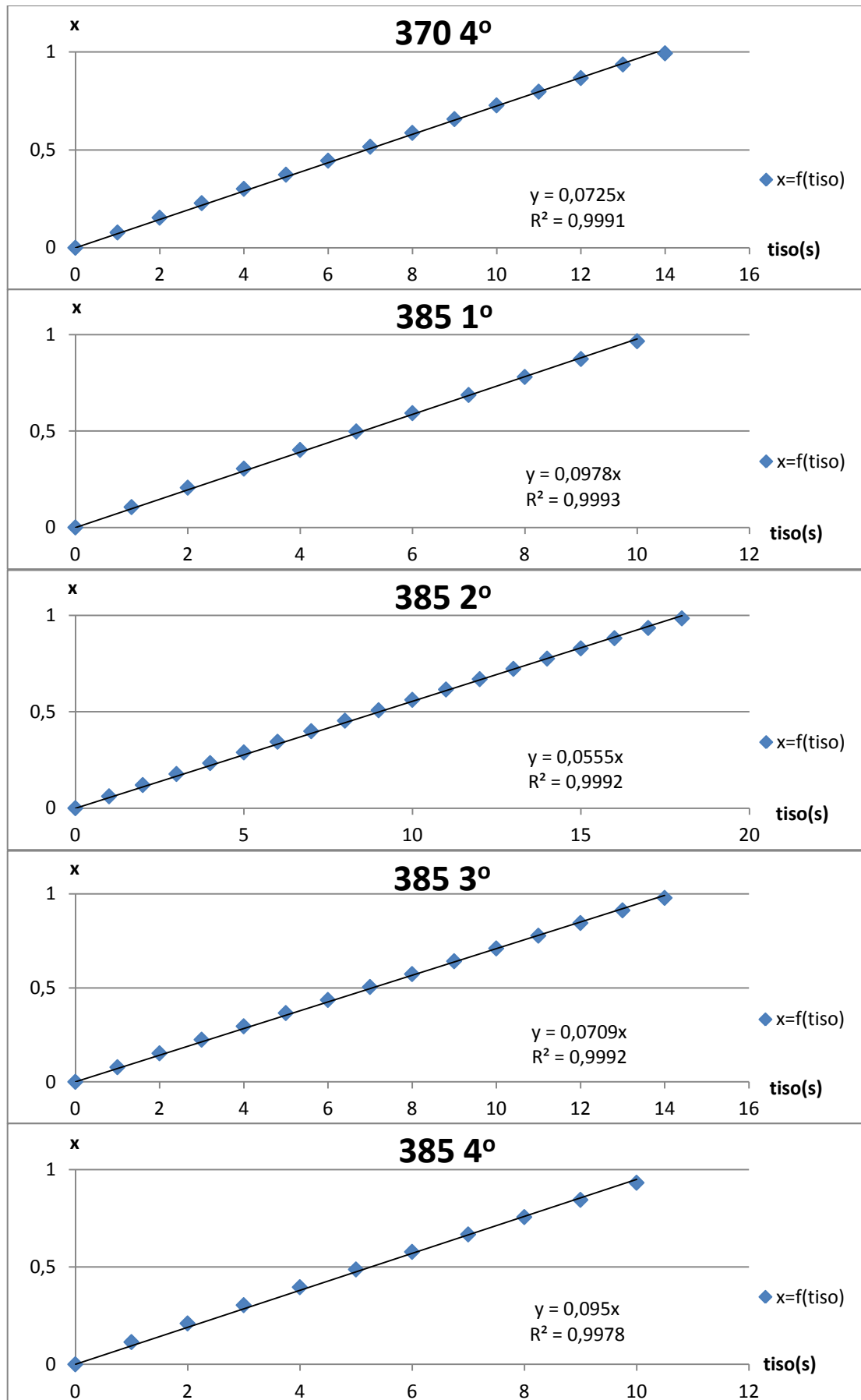
Παράρτημα 3 : Διαγράμματα $x=f(t_{iso})$ (όπου t_{iso} = χρόνος από την έναρξη της ισόθερμης) μηδενικής τάξης αντίδρασης με $x=m_0-m_t/m_0$, από τα πειράματα ισόθερμων που διεξήχθησαν για τα επιλεγμένα θερμοπρογράμματα.

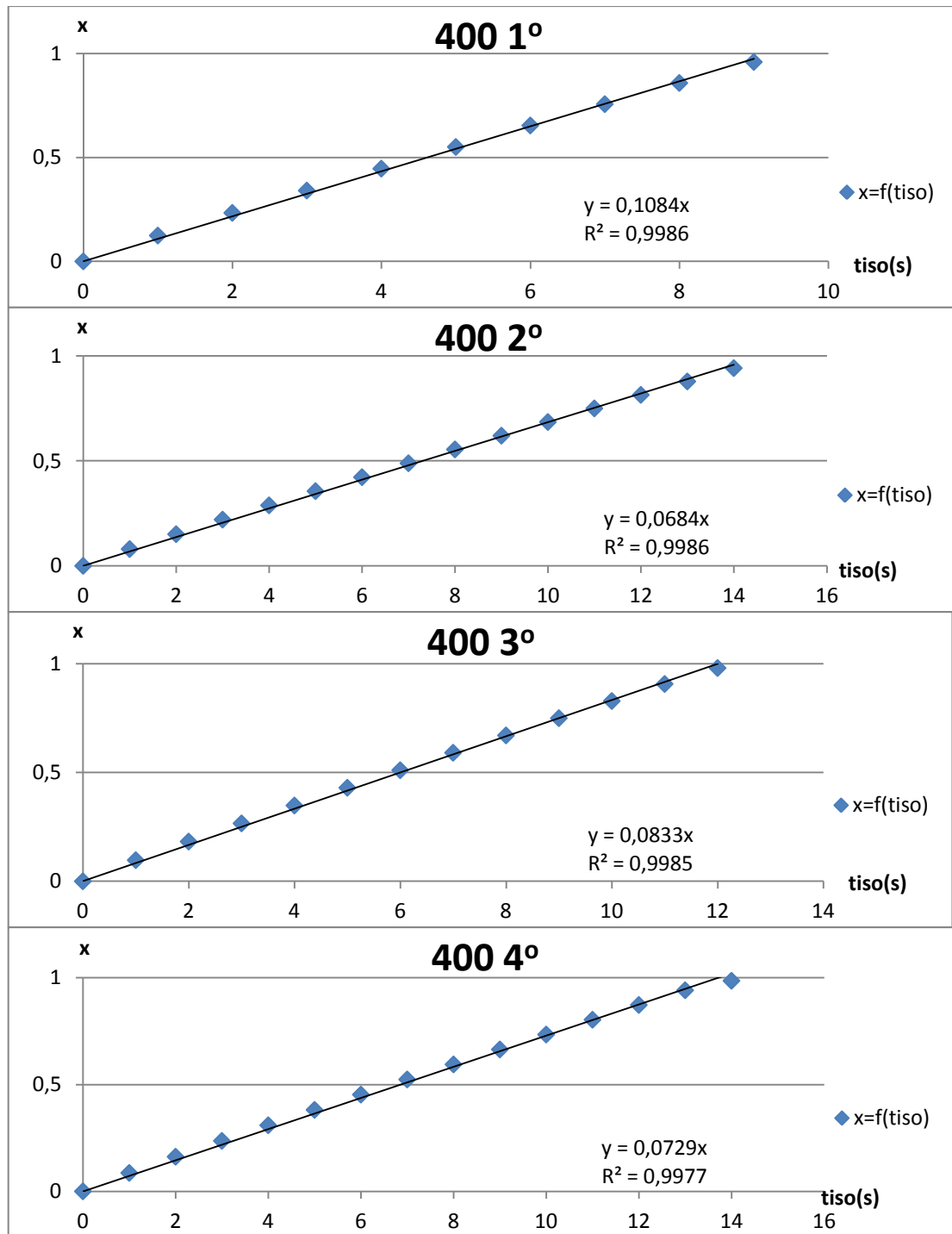






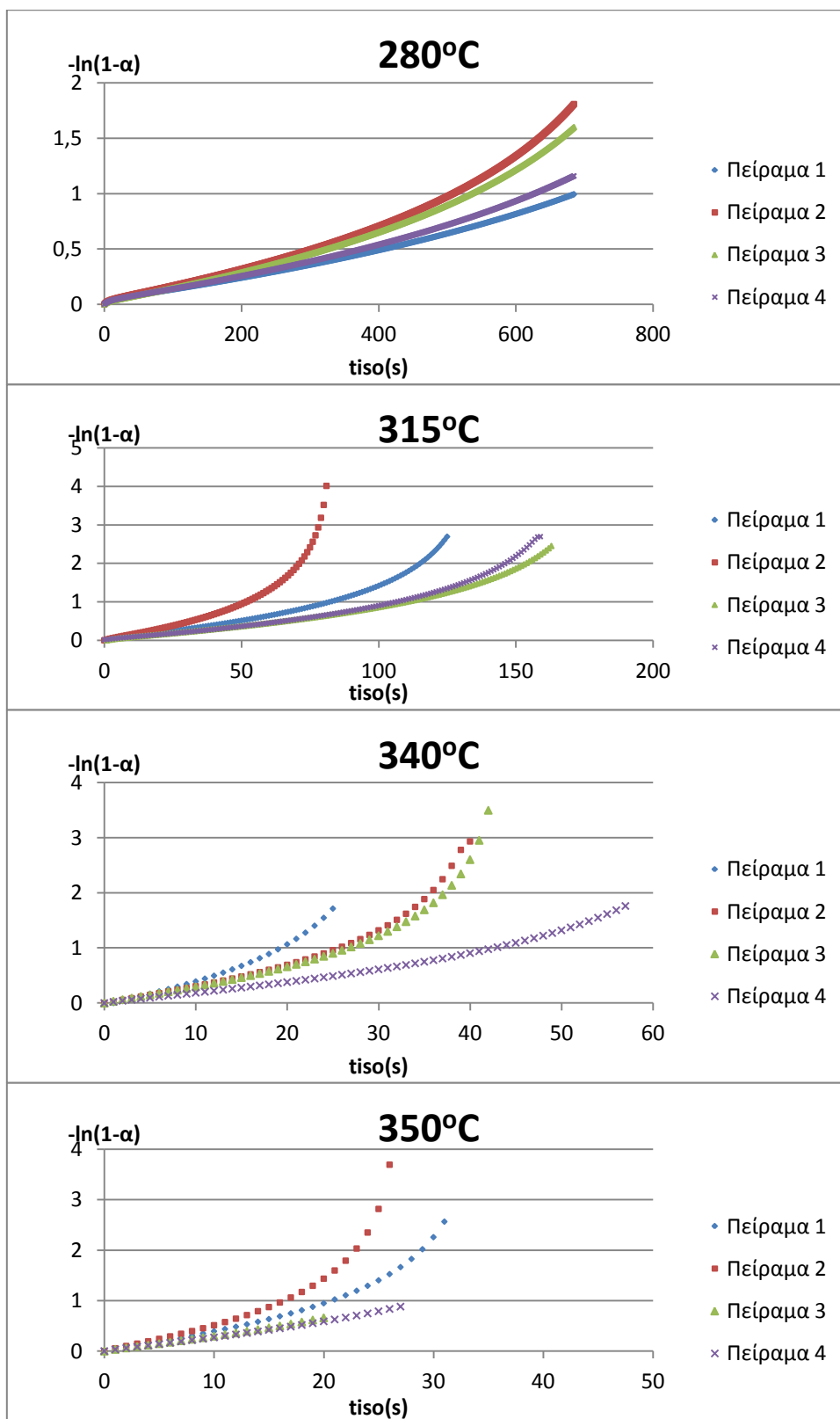


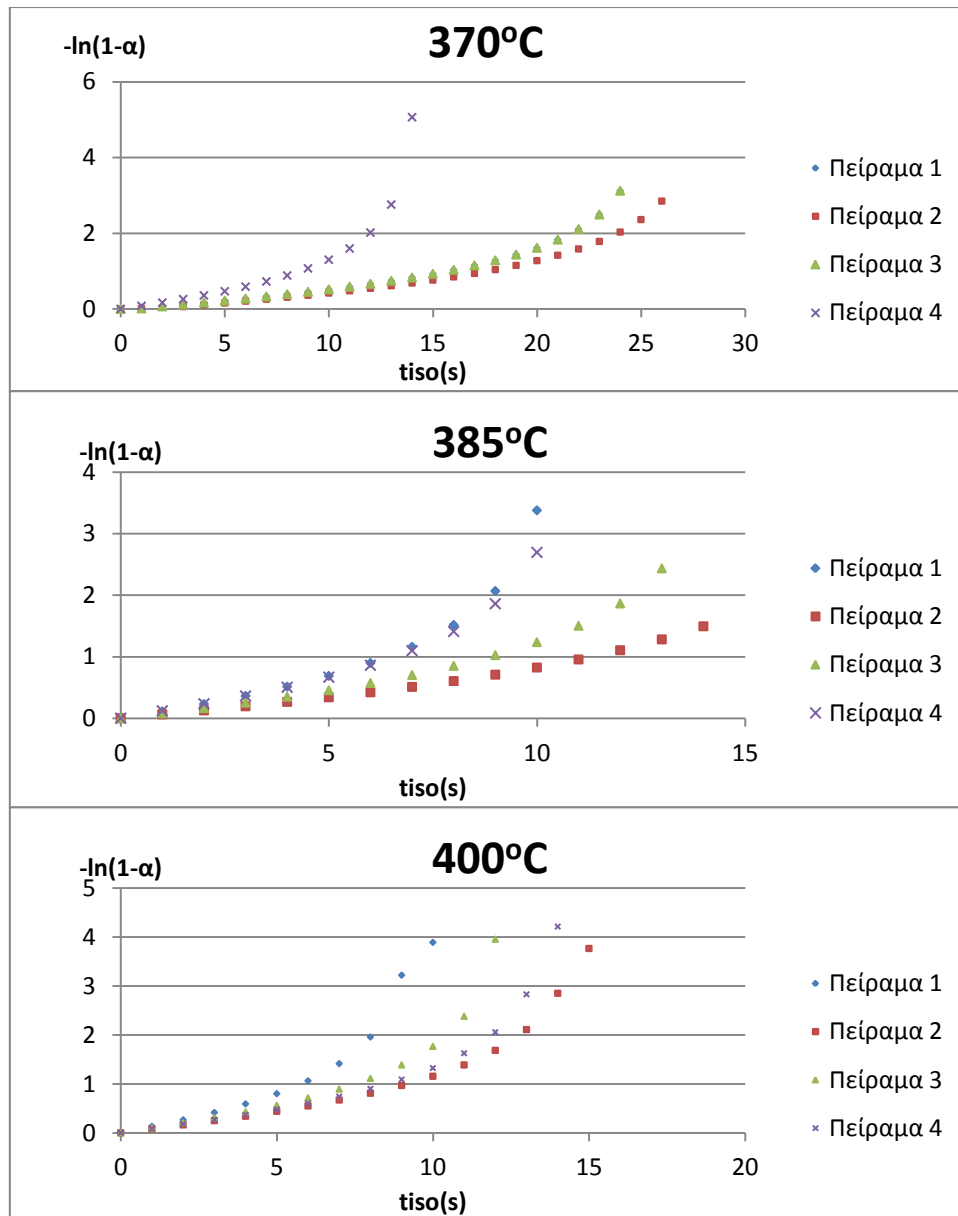




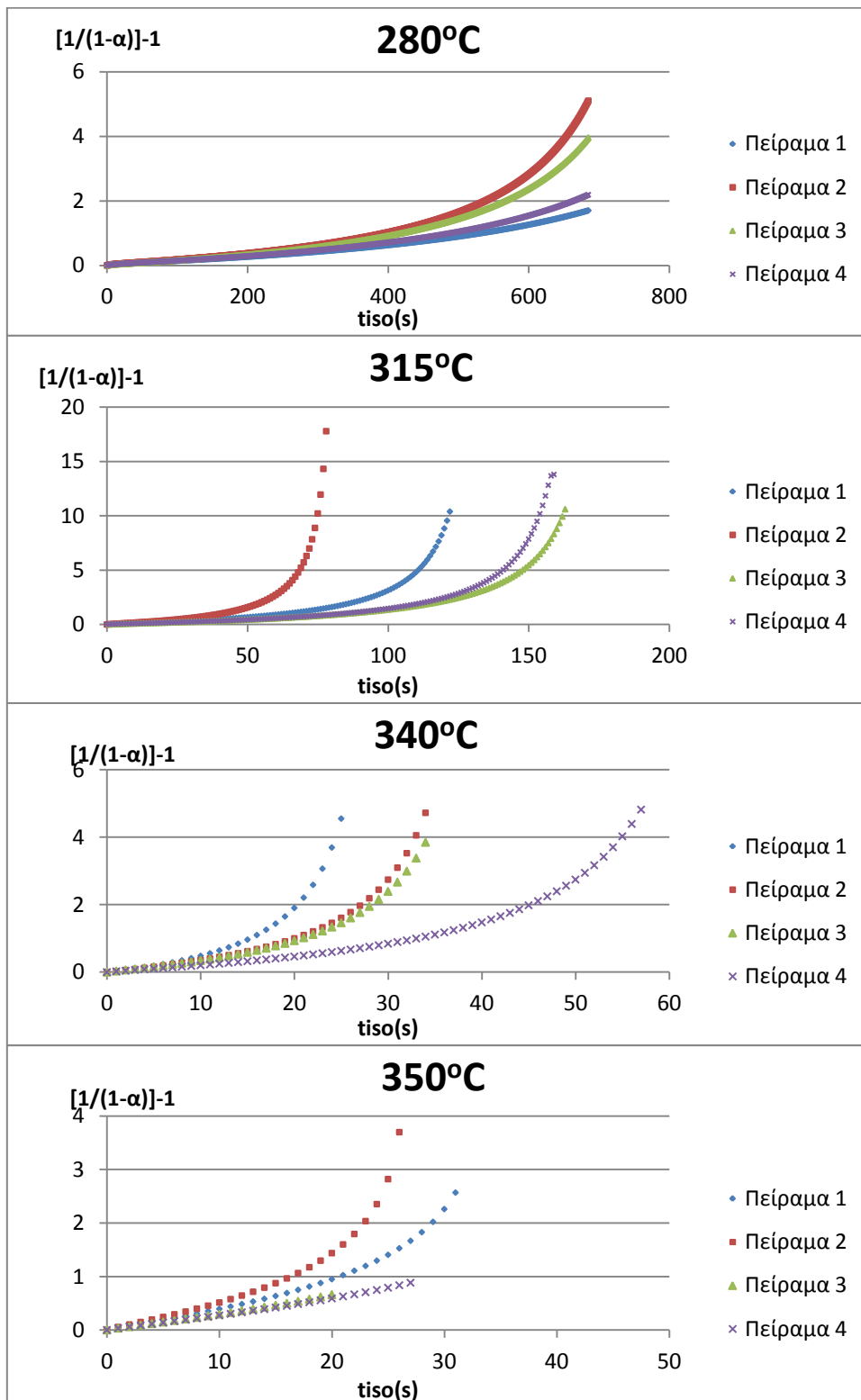
Παράρτημα 4: Διαγράμματα συσχέτισης των υπόλοιπων μοντέλων (F1,F2,F3,R2,R3) με τα πειραματικά δεδομένα των ισόθερμων καταπονήσεων.

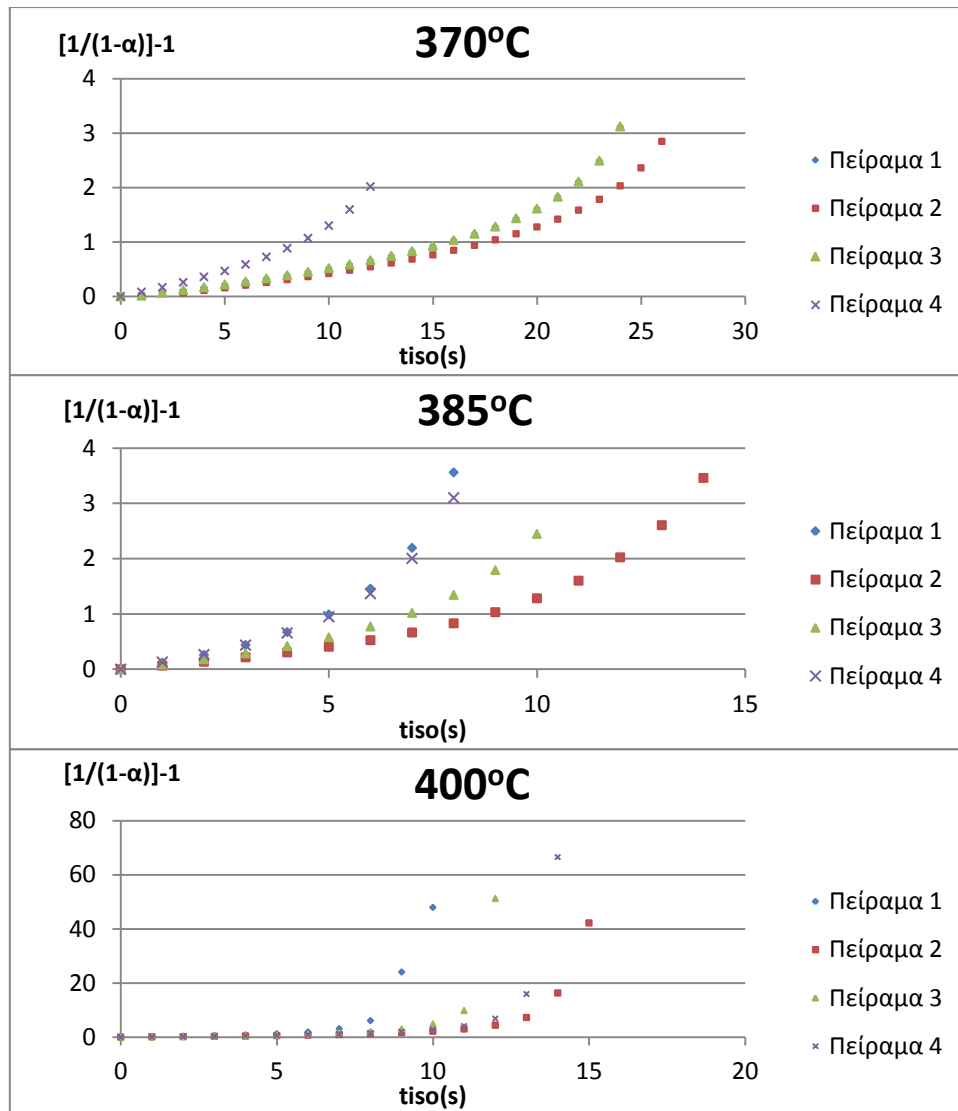
ΜΟΝΤΕΛΟ F1:



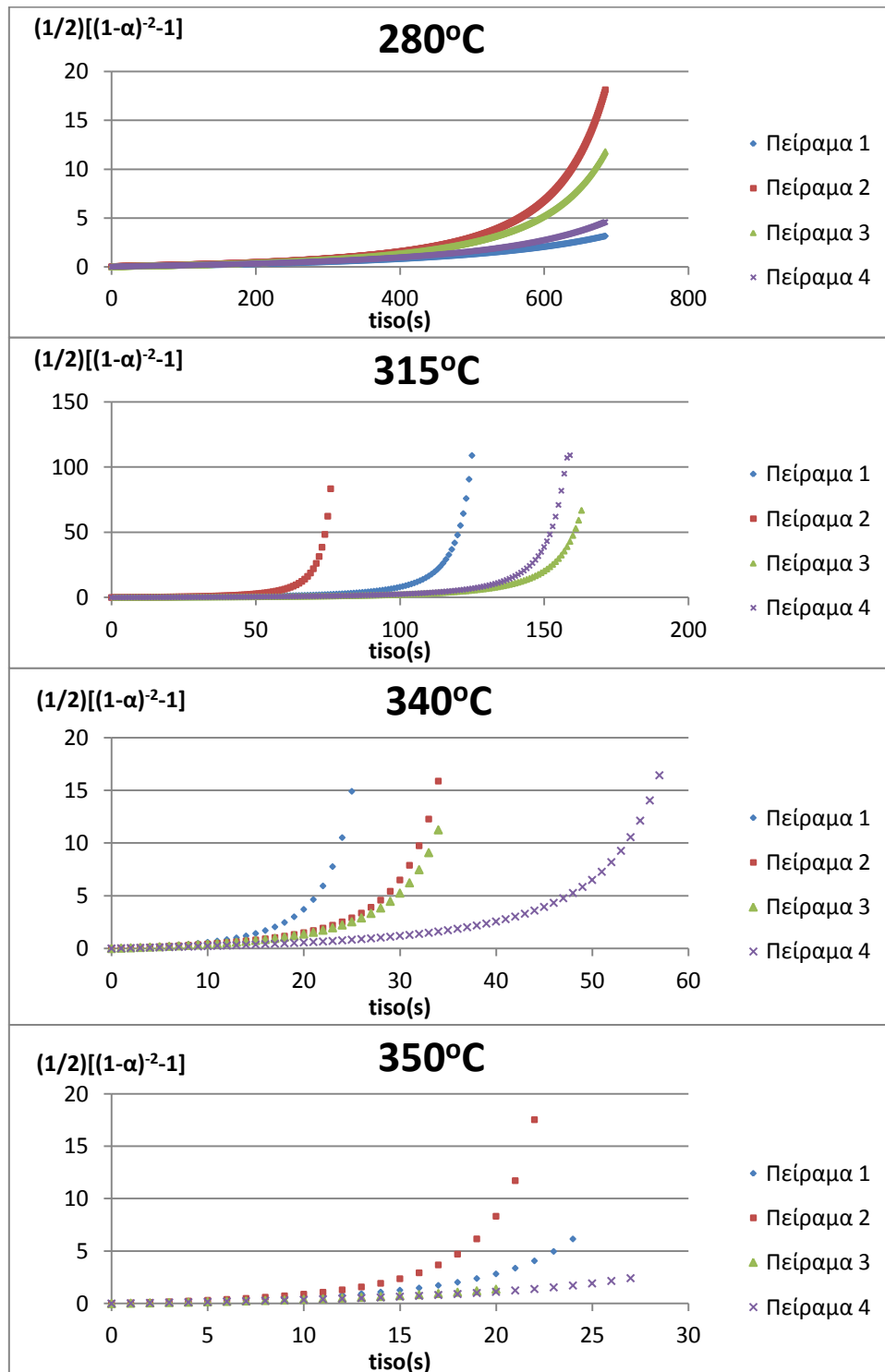


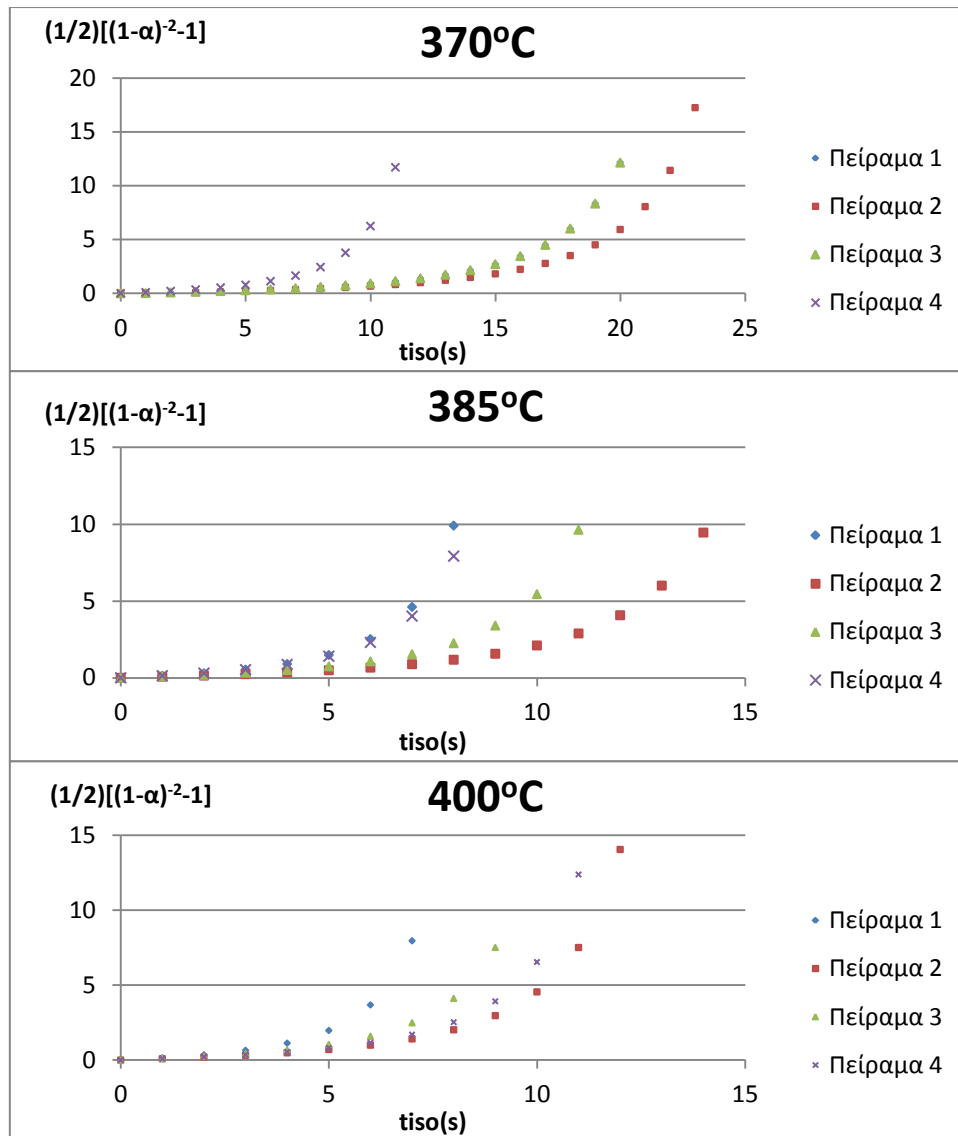
ΜΟΝΤΕΛΟ F2:



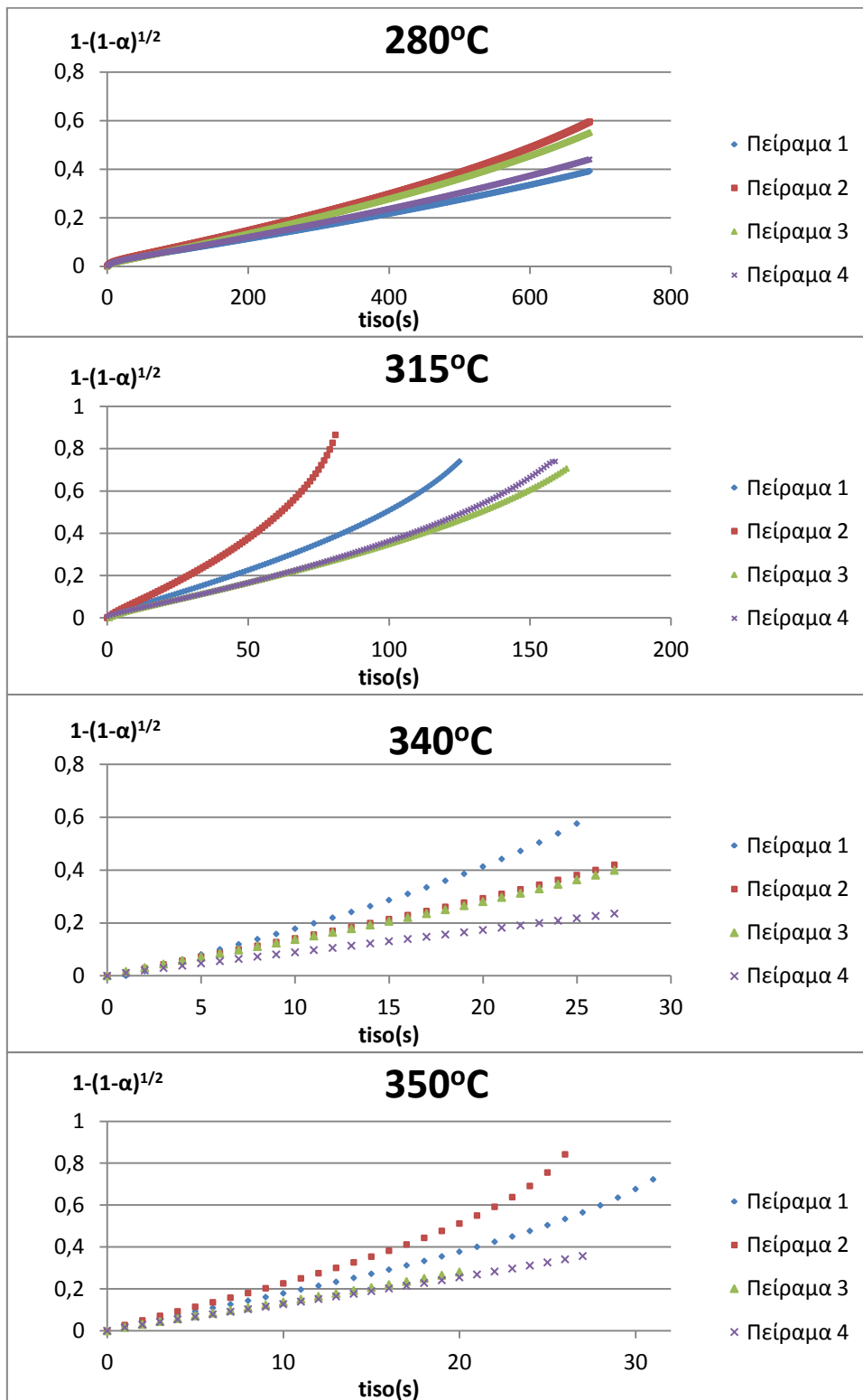


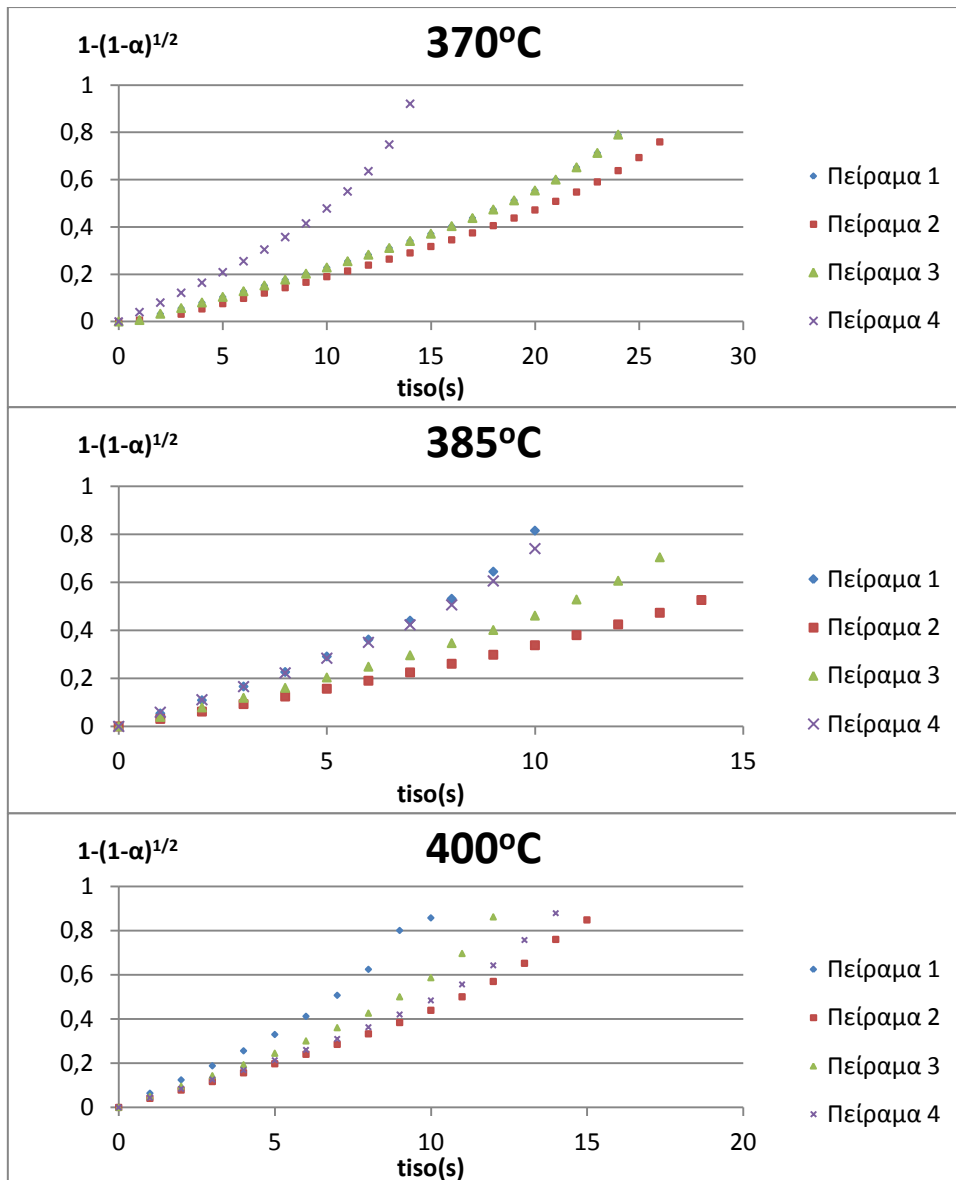
ΜΟΝΤΕΛΟ F3:



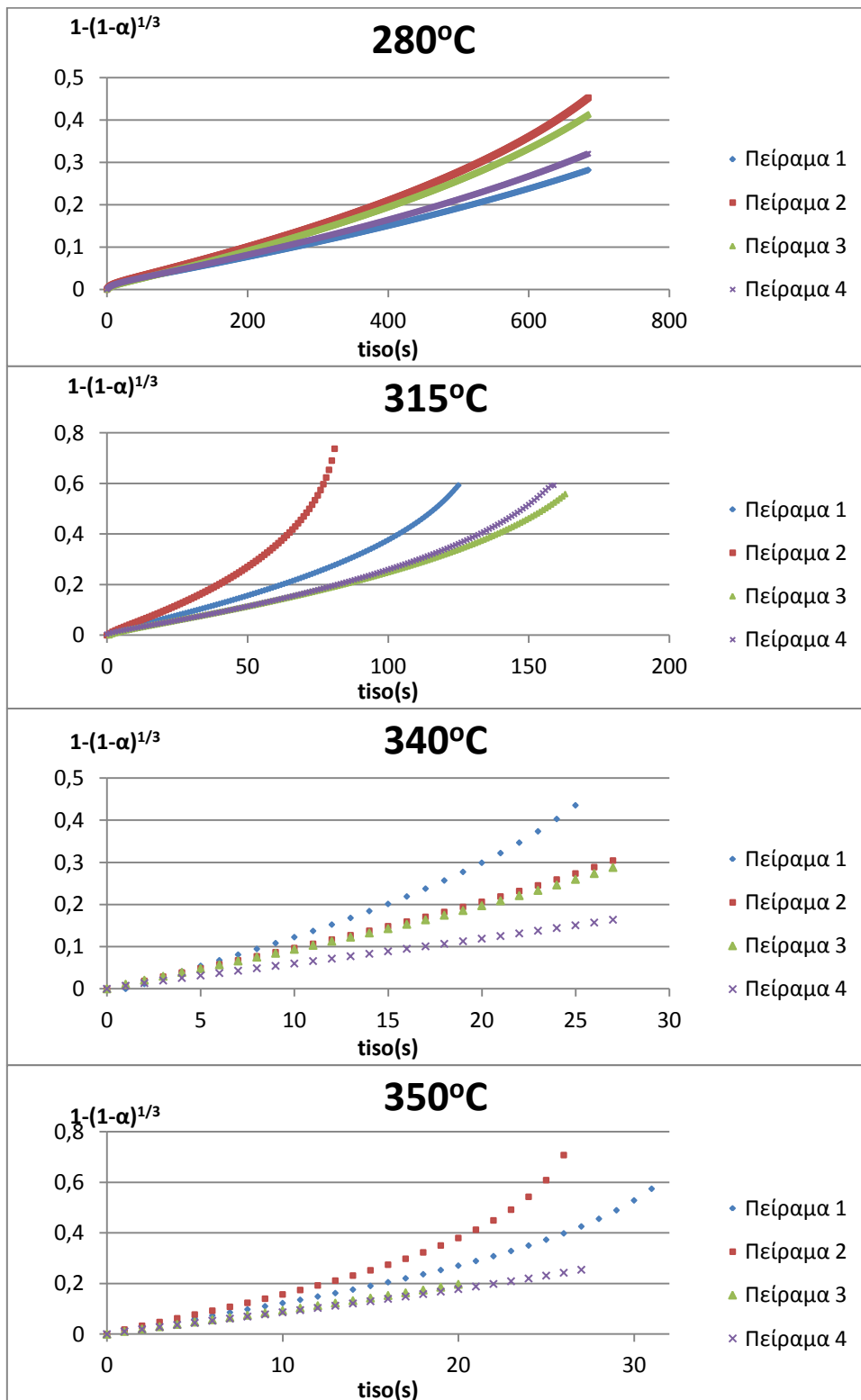


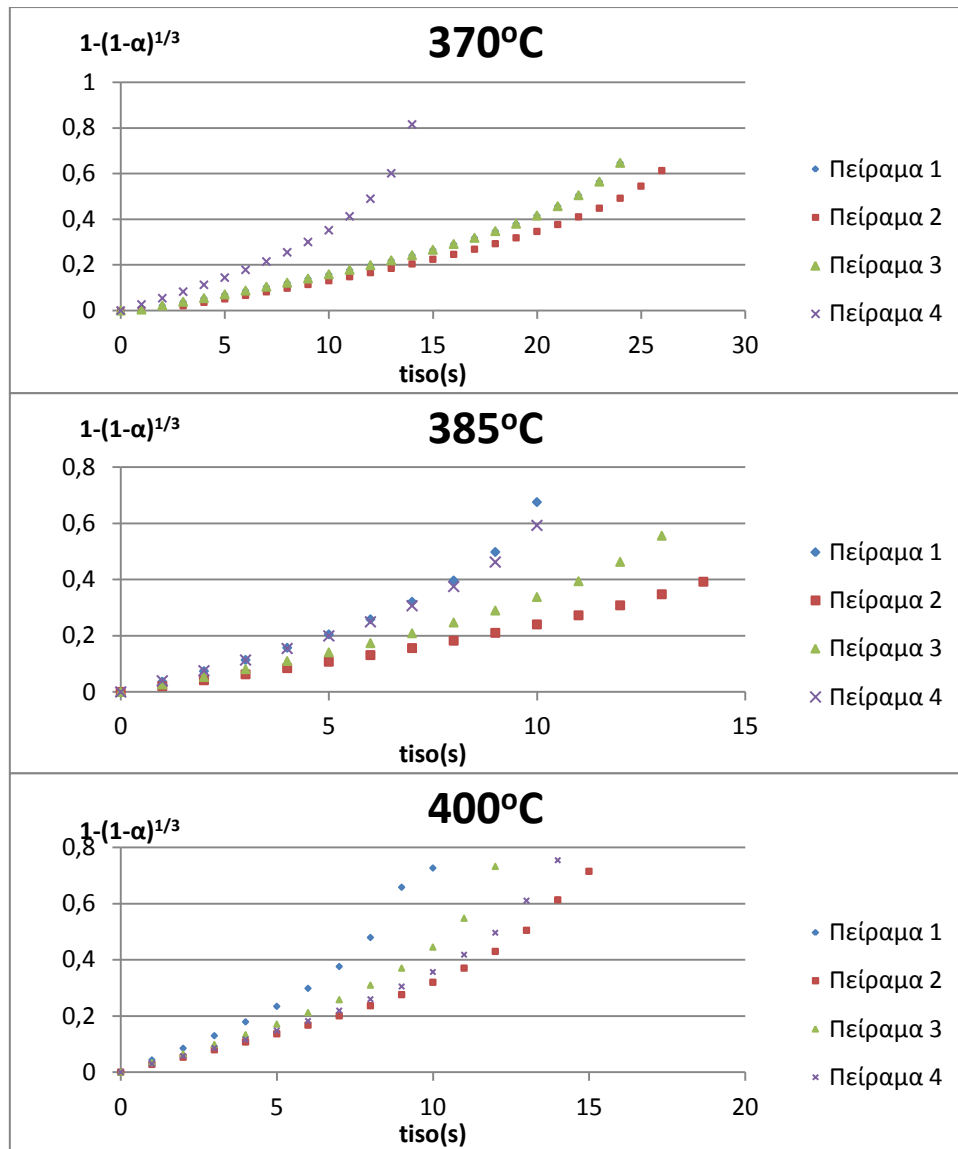
ΜΟΝΤΕΛΟ R2:





ΜΟΝΤΕΛΟ R3:





ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κούκουζας, Ν. & Ζιώγου, Φ. ,(2008), Αποθήκευση CO₂ με την μέθοδο της ορυκτοποίησης; Εθν. Κέντρο Έρευνας και Τεχνολ. Αναπτ./ Ινστιτούτο Τεχνολογίας & Εφαρμογών Στερεών Καυσίμων, URL: http://www.lignite.gr/OPET/hcn/ARKAT/Mineral_Carbonation.pdf
2. Abd-Elzaher, M. Mokhles, (1999), Investigation of Reaction of Roasted Ore with some Ammonium Salts, J. Chinese Chem. Society, 46, 975-982
3. Abd-Elzaher et al. (1993), Characterization of Products of Interaction between Kaolin Ore and Ammonium Sulfate, J. Chem. Tech. Biotechnol, 56, 195-202
4. Fagerlund J. Et al. (2010), A stepwise process for carbon dioxide sequestration using magnesium silicates, Front. Chem. Eng. China, 4(2), 133-141
5. Nduagu E. et al. (2012), Production of Mg(OH)₂ for CO₂ emissions removal applications: parametric and process evaluation; The 25th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, June 26-29, 2012, Perugia, Italy
6. Wikipedia: Θερμική Διάσπαση, URL: http://el.wikipedia.org/wiki/Θερμική_διάσπαση, (τελευταία πρόσβαση στις 19/6/2015)
7. Wikipedia: Θερμική Διάσπαση Άλατος, URL: http://el.wikipedia.org/wiki/Θερμική_διάσπαση_άλατος, (τελευταία πρόσβαση στις 19/6/2015)
8. Wikipedia: Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση, URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis, (τελευταία πρόσβαση στις 19/6/2015)
9. Wikipedia: Θερμοβαρυμετρία, URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetry>, (τελευταία πρόσβαση στις 19/6/2015)
10. Καναπίτσας, Α. (2013), Ηλεκτρονικές Διατάξεις Φασματοσκοπίας, URL: http://www.eln.teilam.gr/sites/default/files/_TGA_4.pdf/, (τελευταία πρόσβαση στις 17/4/2015)
11. Wikipedia: Differential Scanning Calorimetry, URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Differential_Scanning_Calorimetry, (τελευταία πρόσβαση στις 19/6/2015)
12. Cassabaum, A. & Winton, V. (χ.χ.), Differential Scanning Calorimetry: UC Davis Chemwiki, URL: http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Thermodynamics/Calorimetry/Differential_Scanning_Calorimetry (τελευταία πρόσβαση στις 8/6/2015)

13. Dutrow, L. B. & Clark, M.C. (χ.χ.), X-ray Powder Diffraction, Science Education Research Center: Carleton College, URL:
http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
14. Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ, Μη καταστρεπτικές μέθοδοι ανάλυσης: Πανεπιστήμιο Αθηνών URL:
http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_nondestructive.pdf
15. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Bragg's_law
16. West, A. R., (1984), Solid State Chemistry and Its Applications, Εκδόσεις: John Wiley & Sons (1987)
17. Τασσιός, Π.Δ., (2001), Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Κινητικής, Κεφάλαιο 1.6: Ενέργειες (σελ.7-8)
18. Τασσιός, Π.Δ., (2001), Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Κινητικής, Κεφάλαιο 2: Ο Μηδενικός και ο Πρώτος Νόμος της Θερμοδυναμικής (σελ.33-55)
19. Wikipedia: Equilibrium Constant, URL:
https://en.wikipedia.org/wiki/Equilibrium_constant
20. Γρηγοροπούλου Ε. & Φιλιππόπουλος Κ. (2007), Μηχανική Χημικών Διεργασιών Ι: Σημειώσεις Παραδόσεων, εκδόσεις Ε.Μ.Π. (2013)
21. Khawam, A. & Flanagan, D.R., (2006), Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals: J. Phys. Chem, 110 (35), (17315-17328), American Chemical Society: Washington, DC.
22. Curtis, R. et al. (χ.χ.), Zero-Order Reactions; UC Davis Chemwiki, URL:
http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Zero-Order_Reactions (τελευταία πρόσβαση στις 7/5/2015)
23. Curtis, R. et al. (χ.χ.), First-Order Reactions; UC Davis Chemwiki, URL:
http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/First-Order_Reactions (τελευταία πρόσβαση στις 7/5/2015)
24. Lua, L. et al. (χ.χ.), Second-Order Reactions; UC Davis Chemwiki, URL:
http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Kinetics/Reaction_Rates/Second-Order_Reactions (τελευταία πρόσβαση στις 7/5/2015)
25. Πολυμένης, Σ.Α. (2011), Θεωρία και Υπολογιστικά Θέματα: Χημική Κινητική, (1), σελ. 39-53, Αθήνα: εκδόσεις Ε.Μ.Π.
26. Kiyoura, R. & Urano K. (1970), Mechanism, Kinetics and Equilibrium of Thermal Decomposition of Ammonium Sulfate, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development Review, 9 (4), 489-494
27. Kosova, A.D., Emelina, A.L., Bykov, M.A. (2014), Phase Transitions of Some Sulfur-Containing Ammonium Salts: Thermochimica Acta (accepted manuscript)

28. Thege, I.K., (1983), DSC Investigation of the Thermal Behaviour of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 and $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$: *Thermochimica Acta*, 60, (149-159), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam
29. Petkova V. et al. (2005), Thermal Analysis for Identification of E-Beam Nanosize Ammonium Sulfate, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82, 813-817
30. House, J.E. & Kemper, K. A., (1987), Proton affinities of sulfate and bisulfate ions: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 32, S. 1855-1858
31. Nobuyoshi, K. & Tanaka, H., (1992), Effect of Sample Mass on the Kinetics of Thermal Decomposition of a Solid. Part 1. Isothermal Mass-Loss Process of Molten NH_4NO_3 : *Thermochimica Acta*, 209, (127-134), Elsevier Scientific Publishing Company-Amsterdam
32. Daubert T. E. & Danner R.P., *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals; Data Compilation*, (1990-σήμερα)
33. HSC Chemistry 5.11 Software Database
34. Perry, R.H., Green, D.W., Maloney J.O., (1997), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, USA: Mc Graw-Hill
35. Θερμοδυναμικές ιδιότητες αμμωνίας; Wikipedia, (2015), URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonia_%28data_page%29#Thermodynamic_properties
36. NIST Chemistry Webbook, NIST Standard Reference Database Number 69, (2011), U.S. Secretary of Commerce, URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry>
37. Pure Component Properties; Chemical Engineering and Materials Research Information Center (CHERIC), (1995-2015), URL: <http://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/cmprch.php>