



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΑ ΠΛΑΙΣΙΑ ΤΟΥ ΜΑΘΗΜΑΤΟΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ:

“Περιληπτική ανάλυση του άρθρου "Spectroscopic Measurements of Methane Solid-Gas Equilibrium Clapeyron Curve between 40K and 77K" *

*J.Phys.Chem. A 2019, 123, 3518-3534

Ιωάννης Τζενάκης

A.M.: 181905

Στεφάνια Τσαμαντάκη

A.M.: 181906

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή - Σκοπός της Μελέτης.....	2
2. Μεθοδολογία.....	4
3. Ανάλυση καμπύλης τάσης ατμών	
α. Low - Resolution spectrometer (LRS).....	6
β. High - Resolution spectrometer (HRS).....	10
4. Καμπύλη Claypeyron	14
5. Θερμοδυναμική προσέγγιση - συγκριτική μελέτη	
α. Σύγκριση με θερμοδυναμικό υπολογισμό.....	16
β. Σύγκριση με άλλες εργασίες.....	17
6. Επίλογος.....	19
7. Βιβλιογραφία.....	20

1. Εισαγωγή - Σκοπός της μελέτης

Το μεθάνιο (CH_4) είναι ένα ιδιαίτερος ενδιαφέρον μόριο. Οι εφαρμογές του ποικίλλουν σε διάφορους τομείς της επιστήμης αλλά και στην καθημερινή ζωή και η χρησιμότητά του αυτή καθιστά απαραίτητη τη μελέτη, με τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια, των θερμοδυναμικών του ιδιοτήτων. Μια προσπάθεια προς αυτή την κατεύθυνση παρουσιάζεται στο άρθρο που θα συνοψίσουμε πιο κάτω.

Το άρθρο πραγματεύεται τον προσδιορισμό της καμπύλης ισορροπίας Clapeyron στερεού – αερίου για το μεθάνιο σε θερμοκρασίες εύρους 40 K – 77 K και σκοπός του είναι η δημιουργία μιας αξιόπιστης βάσης δεδομένων της τάσης ατμών στις θερμοκρασίες αυτές.

Η ιδιαιτερότητα της προσπάθειας αυτής έγκειται στη μέθοδο που ακολουθείται για τον προσδιορισμό της τάσης ατμών. Σε αντίθεση με προγενέστερες μελέτες, στις οποίες έγιναν μανομετρικές μετρήσεις με αισθητήρες επαφής, και σε συνδυασμό με το γεγονός ότι το εύρος θερμοκρασιών που έχει επιλεγεί εκτείνεται σε χαμηλότερες τιμές σε σχέση με μετρήσεις που έχουν γίνει στο παρελθόν (σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες η θερμική ώσμωση (thermal transpiration effect) δημιουργεί απαγορευτικές συνθήκες για μετρήσεις με αισθητήρες επαφής) γίνεται προσπάθεια να ερευνηθεί η απόδοση οπτικών μετρήσεων (φάσμα IR). Αυτή η προσέγγιση έχει τα εξής πλεονεκτήματα: 1. εφόσον ως αισθητήρας χρησιμοποιείται πια το φως, καθίσταται δυνατή η απομόνωση του υπό εξέταση δείγματος στο κενό σε θερμική ισορροπία και ισορροπία φάσεων και 2. πίεση και θερμοκρασία μπορούν να ανακτηθούν από ένα απλό οπτικό φάσμα, γεγονός που απλοποιεί την πειραματική διαδικασία.

Για να επιτευχθεί αυτό με μεγαλύτερη αξιοπιστία αλλά και για διασταύρωση αποτελεσμάτων έχουν διεξαχθεί δυο διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες. Για το χαμηλότερο τμήμα θερμοκρασιών χρησιμοποιήθηκε μια υψηλής ανάλυσης πηγή laser (HRS), που είναι ιδιοκατασκευή και στοχεύει στη μελέτη των κατώτερων περιστροφικών επιπέδων $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_4$, $\nu_3 + \nu_4$, $2\nu_2 + \nu_4$. Για το υψηλότερο τμήμα θερμοκρασιών (53 – 77 K) χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο χαμηλής ανάλυσης (LRS) Bruker IFS66 μετασχηματισμού Fourier (FTIR), το οποίο καλύπτει απορροφήσεις από την ισχυρότερη ν_3 έως τις $\nu_1 + \nu_4$ και $\nu_2 + \nu_3$.

Η επιλογή των συγκεκριμένων δυο πειραματικών διατάξεων έγκειται στα διαφορετικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματά τους. Η HRS διάταξη προσφέρει στις χαμηλότερες θερμοκρασίες ένα καλύτερο λόγο σήματος προς θόρυβο εξαιτίας του μεγαλύτερου μήκους διαδρομής αλλά γενικότερα μικρότερη ακρίβεια στις μετρήσεις. Από την άλλη μεριά, η LRS διάταξη, παρότι δεν ενδείκνεται για μετρήσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες, προσφέρει ιδιαίτερη ακρίβεια στο εύρος 60-77 K όποτε χρησιμεύει και ως καλιμπράρισμα στα δεδομένα που προκύπτουν

από το HRS. Επιπλέον, το LRS (FTIR) φασματοφωτόμετρο θα μπορούσε να αποτελέσει μια ενδιαφέρουσα εναλλακτική για τις μετρήσεις της πίεσης στο εργαστήριο.

Από τις μετρήσεις που έλαβαν χώρα εξήχθη η καμπύλη της τάσης ατμών στις θερμοκρασίες 40 – 77 K:

$\ln(p/\text{Pa}) = -(1191.92 \pm 8.92) / (T/\text{K}) + (22.49 \pm 0.16)$ και η αντιστοιχία της σε ενθαλπία εξαχνώσεως 9910 ± 75 J mol⁻¹.

Τα δεδομένα που προέκυψαν για την πίεση συγκρίθηκαν με αυτά της βιβλιογραφίας και η ενθαλπία εξαχνώσεως με αυτή που προκύπτει θερμοδυναμικά με βάση τις θερμοχωρητικότητες της στερεής και αέριας φάσης.

2. Μεθοδολογία

Η λογική της διαδικασίας που ακολουθείται συνίσταται στην εξαγωγή και της πίεσης (p) και της θερμοκρασίας (T) από το φάσμα απορρόφησης που θα προκύψει αν ακτινοβοληθεί αέριο δείγμα που βρίσκεται σε θερμική ισορροπία και ισορροπία φάσεων.

Η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε στηρίζεται σε εκείνη που ακολουθήθηκε στην βάση δεδομένων μοριακής απορροφήσεως μετάδοσης υψηλής ανάλυσης (HITRAN). Από αυτή την βάση δεδομένων προέρχονται και τα βιβλιογραφικά αποτελέσματα που χρησιμοποιήθηκαν. Στη συνέχεια θα παραθέσουμε τη διαδικασία αυτή.

Η συνολική απορροφητικότητα (absorbance) $A(\tilde{\nu})$ για μια ουσία συγκέντρωσης n είναι το σύνολο των συνεισφορών των επιμέρους αδιάστατων νεπέριων απορροφητικότητων $A_{\eta\eta'}(\tilde{\nu})$, που είναι ενεργές στο εύρος του φάσματος-στόχου.

Συγκεκριμένα:

$$A(\tilde{\nu}) = \sum_{\forall(\eta' \rightarrow \eta)} A_{\eta\eta'}(\tilde{\nu}) = \sum_{\forall(\eta' \rightarrow \eta)} nL S_{\eta\eta'} \Phi_{\eta\eta'}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\eta\eta'})$$

όπου $\tilde{\nu}$: κυματαριθμός, η : κάτω κατάσταση, η' : άνω κατάσταση, L : μήκος, n : συγκέντρωση ($n = p/k_B T$).

Στη συνάρτηση αυτή ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το κομμάτι $S_{\eta\eta'} \Phi_{\eta\eta'}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\eta\eta'})$ που εκφράζει τον ρυθμό της απορρόφησης. Αν αναλύσουμε τους παράγοντες ξεχωριστά, το $S_{\eta\eta'}$ αναφέρεται στην ισχύ της μετάπτωσης, ενώ το $\Phi_{\eta\eta'}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\eta\eta'})$ κανονικοποιεί την μορφή της καμπύλης του φάσματος (Spectral line shape), με το $\tilde{\nu}_{\eta\eta'}$ να εκφράζει την ενεργειακή διαφορά των μεταπτώσεων.

Πιο συγκεκριμένα, το $\Phi_{\eta\eta'}(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\eta\eta'})$ σε πρώτη προσέγγιση περιγράφεται από μια συνάρτηση Voigt, στην οποία το κομμάτι Lorentz παρουσιάζει την διεύρυνση της πίεσης και το κομμάτι Gauss την διεύρυνση Doppler της μετάπτωσης. Μαθηματικά αυτό παρουσιάζεται ως:

$$w_{Lor} = \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^{n_T} p \gamma_{self}(T_{ref}, p_{ref}) \quad w_{Gauss} = \frac{\tilde{\nu}_0}{c} \sqrt{2 \ln 2 \frac{RT}{M}}$$

όπου γ_{self} : συντελεστής αυτοδιεύρυνσης, $(T_{ref}, p_{ref}) = (296 \text{ K}, 1 \text{ atm})$, $\tilde{\nu}_0$: κυματαριθμός μετάπτωσης, n_T : συντελεστής ανεξαρτησίας της θερμοκρασίας, c : ταχύτητα του φωτός, R : μοριακή σταθερά των αερίων.

Η $S_{\eta\eta'}$ για δοθέν μόριο και μετάπτωση εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία:

$$S_{\eta\eta'}(T) = S_{\eta\eta'}(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \frac{\exp[-E_{\eta}/kT]}{\exp[-E_{\eta}/kT_{ref}]} \frac{1 - \exp[-c_2 \times \tilde{\nu}_{\eta\eta'}/T]}{1 - \exp[-c_2 \times \tilde{\nu}_{\eta\eta'}/T_{ref}]}$$

όπου $S_{\eta\eta'}(T_{ref})$: ισχύς κορυφής στους 296 K (από πίνακες) και E_{η} : Ενέργεια αρχικής κατάστασης (cm^{-1}).

Η $Q(T)$ που εμφανίζεται είναι η συνολική εσωτερική συνάρτηση επιμερισμού, που διατρέχει όλες τις επιτρεπόμενες περιστροφοδονητικές καταστάσεις: $Q(T) = \sum_i g_i \exp[-E_i/kT]$, με g_i : εκφυλισμός του επιπέδου i . Εδώ αξίζει να σημειώσουμε ότι η επίδραση του δυναμικού λόγω πυρηνικού spin (NS διαφορετικό στα ισότοπα του μεθανίου) στην συνάρτηση επιμερισμού παραλείφθηκε.

Πειραματικά, το $A(\tilde{\nu})$ δεν μπορεί να υπολογιστεί απ' ευθείας. Το μεταδιδόμενο σήμα προσλαμβάνεται σαν ένταση ακτινοβολίας $I(\tilde{\nu})$ και μέσω του νόμου Beer - Lambert βρίσκεται ο συντελεστής απορροφητικότητας: $A(\tilde{\nu}) = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$ (Napierian absorbance), με I_0 η ένταση πριν την αλληλεπίδραση.

Με ελαχιστοποίηση της πιο κάτω συνάρτησης για τα διακριτά $\tilde{\nu}_i$:

$$\chi^2 = \sum_i w(\tilde{\nu}_i) \left\{ A(\tilde{\nu}_i) - \sum_{\forall(\eta' \rightarrow \eta)} \Phi_{\eta\eta'} \phi_{\text{Voigt}}(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_{\eta\eta'}) \right\}$$

στην οποία $w(\tilde{\nu}_i)$: Στατιστικό βάρος για κάθε δοσμένο σημείο του φάσματος i (συνήθως ίσο με την αντίστροφη ρίζα της τυπικής απόκλισης), $\Phi_{\eta\eta'} = n S_{\eta\eta'}$, που τοποθετείτε για πρακτικούς λόγους αντί της πίεσης της ουσίας και $\phi_{\text{Voigt}}(\tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_{\eta\eta'})$ που αναφέρεται στο εύρος της διεύρυνσης του φάσματος, η πίεση τελικά που αντιστοιχεί στην ένταση της μετάβασης υπολογίζεται από τον νόμο των αερίων και την παρακάτω εξίσωση:

$$p_{\eta\eta'} = \frac{kT}{L} \frac{\Phi_{\eta\eta'}}{S_{\eta\eta'}(T_{ref})} \frac{Q(T)}{Q(T_{ref})} \exp\left[-E_{\eta} \left(\frac{1}{kT_{ref}} - \frac{1}{kT}\right)\right]$$

Ουσιαστικά απροσδιόριστες είναι οι ποσότητες: I_0 , T , $\Phi_{\eta\eta'}$.

Ιδανικά το σχήμα της καμπύλης της μετρούμενης έντασης θα προέκυπτε μόνο από την απορρόφηση του δείγματος που μελετάται. Συχνά, όμως, η ίδια η πειραματική διάταξη επηρεάζει το αποτέλεσμα. Αυτό, όπως θα δούμε, συμβαίνει και στις διατάξεις που χρησιμοποιούμε στο πείραμά μας. Σε αυτή την περίπτωση η καταγράφουσα ένταση I_{exp} ισούται με την συνέλιξη της F_{app} και του πραγματικού σήματος I που λαμβάνεται: $I_{exp} = I \times F_{app}$. Αυτό δημιουργεί ένα επιπρόσθετο πρόβλημα του οποίου η περιγραφή και η λύση θα αναλυθούν παρακάτω.

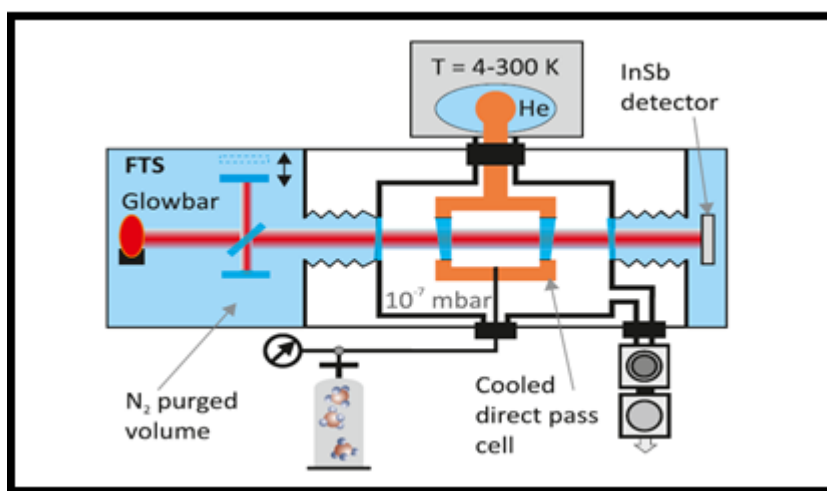
3. Πειραματική διαδικασία – Ανάκτηση πίεσης και θερμοκρασίας από το φάσμα

Όπως αναφέραμε προηγουμένως, για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν δυο διαφορετικές διατάξεις, οι LRS και HRS. Λόγω διαφορών στη λειτουργία των συσκευών, χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές προσεγγίσεις στη διαχείριση των σημάτων τους.

Το κοινό σημείο ήταν η προσέγγιση του προφίλ απορρόφησης από τη συνάρτηση Voigt. Παρότι είναι γνωστό ότι δεν αναπαράγει το προφίλ των μεταπτώσεων με ακρίβεια, η πιθανή απόκλιση που μπορεί να προκύψει είναι μικρότερη από άλλα πιθανά σφάλματα.

α.. Low - Resolution spectrometer (LRS)

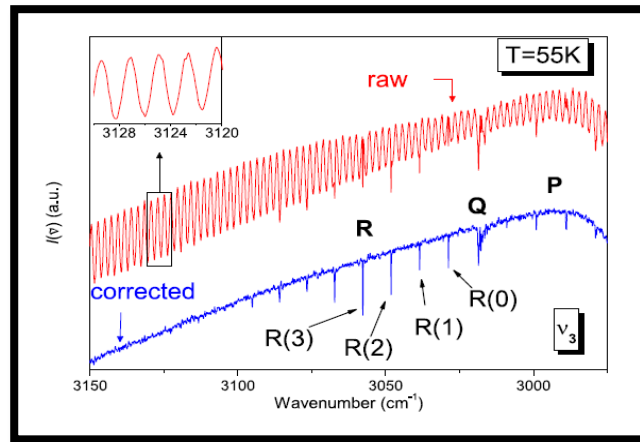
Η πρώτη πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην μελέτη είναι ένα κλασικό χαμηλής ανάλυσης φασματοφωτόμετρο (LRS), του οποίου η λειτουργία στηρίζεται στο μετασχηματισμό Fourier (FTIR). Χρησιμοποιήθηκε για το εύρος θερμοκρασιών 53 - 77 K και για κυματάρθμους μοριακής απορρόφησης με εύρος 1600 - 4500 cm^{-1} . Η πειραματική διάταξη, τα υπομέρη της και η λειτουργία της φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



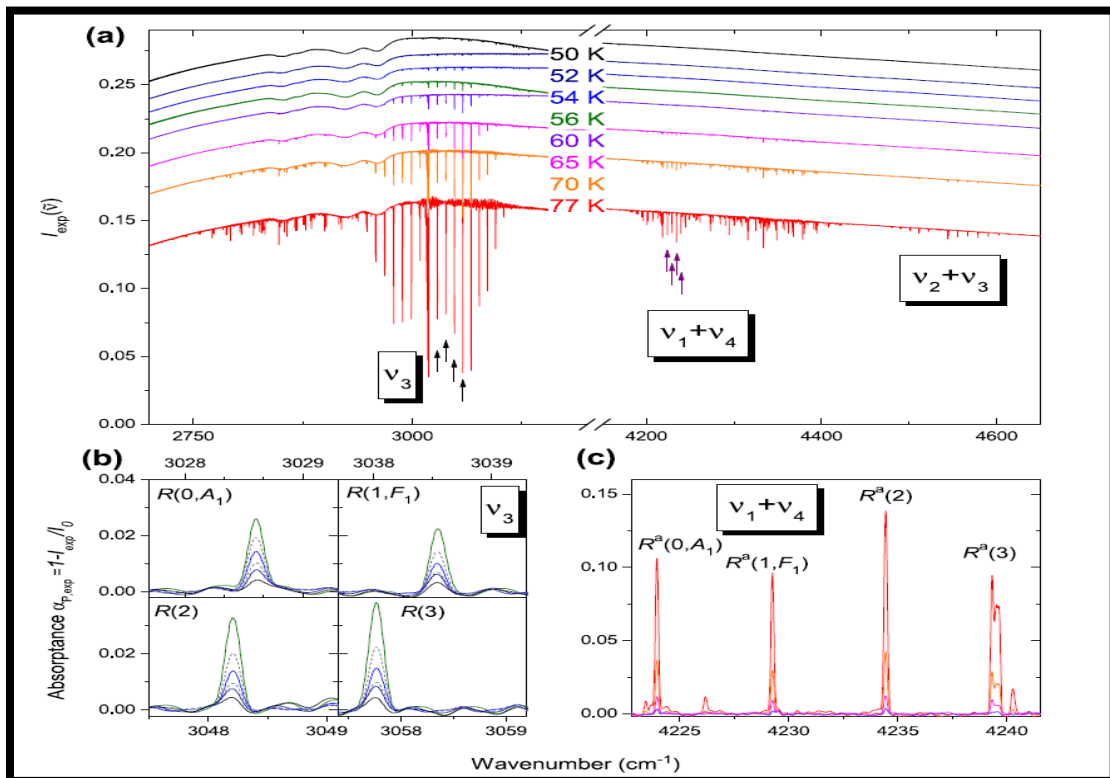
Για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκε CH_4 99.9995% καθαρότητας το οποίο, για να δημιουργηθεί το μείγμα στερεού αερίου, εισήχθη σε θερμοκρασία 100 K (100 Torr) και στη συνέχεια ψύχθηκε σε θερμοκρασία 45 K. Φάσμα IR καθώς και ζεύγος (p, T) συλλέχθηκαν σε κάθε επιλεγμένη θερμοκρασία για τη μέτρηση και μάλιστα για το φάσμα έγινε λήψη 250-500 σαρώσεων από τις οποίες υπολογίστηκε μέσος όρος.

Αρχικά όλα τα δεδομένα που μας ενδιαφέρουν για κάθε φάσμα καταγράφηκαν σε συμβολογράμματα. Για να πραγματοποιηθεί η μετατροπή από συμβολόγραμμα σε φάσμα πρώτα γίνεται ο αντίστροφος μετασχηματισμός

Fourier και στη συνέχεια εξομάλυνση. Παράδειγμα ενός από τα συμβολογράμματα έχουμε παρακάτω, όπου η κόκκινη γραμμή δηλώνει την πριν και η μπλε τη μετά τη διόρθωση μορφή.



Ο βασικός σκοπός του FTIR ήταν να καταγραφούν μεταπτώσεις σε επιλεγμένη θερμοκρασία τέτοια ώστε να μπορούν να μελετηθούν ξεχωριστά. Έτσι, στο δονητικοπεριστροφικό φάσμα του μεθανίου παρατηρούνται κορυφές ν_3 (3100 cm^{-1}) για $T < 56 \text{ K}$, $\nu_1 + \nu_4$ (4230 cm^{-1}) για $56 \text{ K} < T < 75 \text{ K}$ και $\nu_2 + \nu_3$ (4550 cm^{-1}) για $T > 75 \text{ K}$. Η μορφή του φάσματος παρουσιάζεται στο διάγραμμα $I_{exp}(\tilde{\nu}) - T$ (καταγραφόμενης έντασης - θερμοκρασίας) (α), όπου φαίνονται και οι κλάδοι P, Q και R των μεταπτώσεων για κάθε T και η αύξηση του I με την θερμοκρασία.



Στο (b,c) παρατηρούμε την εξέλιξη της απορρόφησης α_p για τις επιλεγμένες μεταπτώσεις ν_3 και $\nu_1 + \nu_4$. Ο βασικός "θόρυβος", υπολογίστηκε μέσω της τετραγωνικής ρίζας του συνολικού μεταδιδόμενου σήματος.

Η συνάρτηση μετασχηματισμού Fourier για την συγκεκριμένη διάταξη είναι $F_{LRS} = \frac{2}{R \cdot \text{sinc}(2\tilde{\nu}/R)}$, όπου R η ανάλυση του LRS. Η συνέλιξη της εισερχόμενης έντασης $I_0(\tilde{\nu})$ με την F_{LRS} αφήνει την I_0 πρακτικά αναλλοίωτη. Αυτό μας είναι χρήσιμο για τον υπολογισμό της προκύπτουσας απορρόφησης $\alpha_{p,LRS}(\tilde{\nu})$:

$$\alpha_{p,LRS}(\tilde{\nu}) = \left[1 - \frac{I_0 - I_{LRS}}{I_0} \right] = \left[1 - \frac{(I_0 \times F_{LRS}) - (I \times F_{LRS})}{(I_0 \times F_{LRS})} \right] \approx \alpha_p(\tilde{\nu}) \times F_{LRS}, \text{ με } \alpha_p(\tilde{\nu}): \text{ απορρόφηση του δείγματος}$$

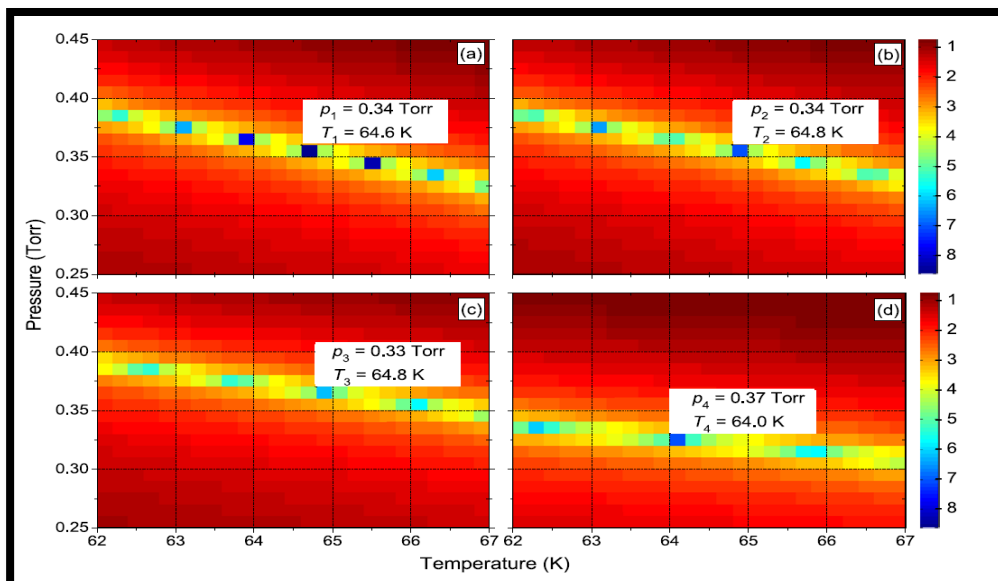
Η επιλογή της μέτρησης της απορρόφησης αντί της απορροφητικότητας γίνεται για δυο λόγους. Αρχικά γιατί είναι μια συνιστώμενη ποσότητα για να ληφθεί υπόψη αναφορικά με τις εγγενείς επιδράσεις του φάσματος μετασχηματισμού (FTS) και δεύτερον γιατί επιτρέπει καλύτερη γραφική σύγκριση των φασμάτων.

Ως κριτήριο σύγκλισης χρησιμοποιείται ένα μοντέλο που βασίζεται μόνο στα πλάτη των παρατηρούμενων μεταπτώσεων:

$$\kappa^2(p, T) = \log_{10} \left\{ \frac{[a_{p,exp}(\tilde{\nu}_{\eta\eta'}) - a_{p,model}(\tilde{\nu}_{\eta\eta'})]^2}{a_{p,model}(\tilde{\nu}_{\eta\eta'})^2} \right\}$$

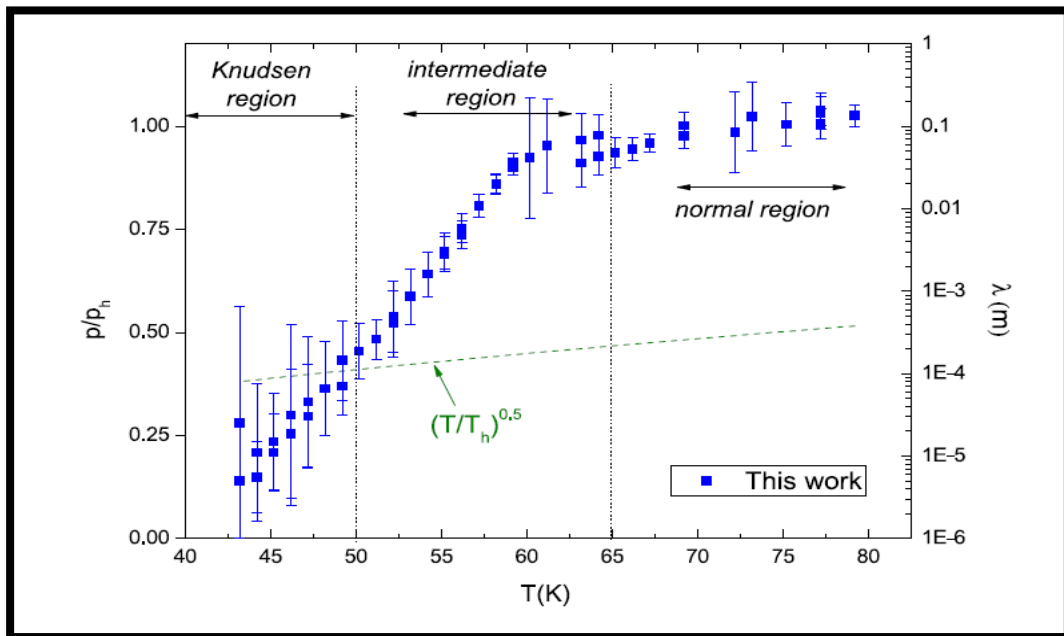
Για να μειωθεί η αβεβαιότητα της θέσης της κάθε κορυφής και να υπάρχει η καλύτερη ταύτιση του κέντρου της γραμμής με την βάση δεδομένων του HITRAN (με μικρές μόνο εξαιρέσεις), επιλέγεται μια μονή κορυφή ανά εύρος. Επιτρέπει έτσι να θεωρηθεί η I_0 σταθερή και οι (p, T) να αφεθούν σαν 2 ελεύθερες παράμετροι ανά κατάλληλο διάστημα.

Το διάγραμμα πίεσης - θερμοκρασίας που ακολουθεί μας δείχνει την χρήση του $\kappa^2(p, T)$ για R(0), R(1), R(2), R(3) για της γραμμές $\nu_1 + \nu_4$ περιοχής.



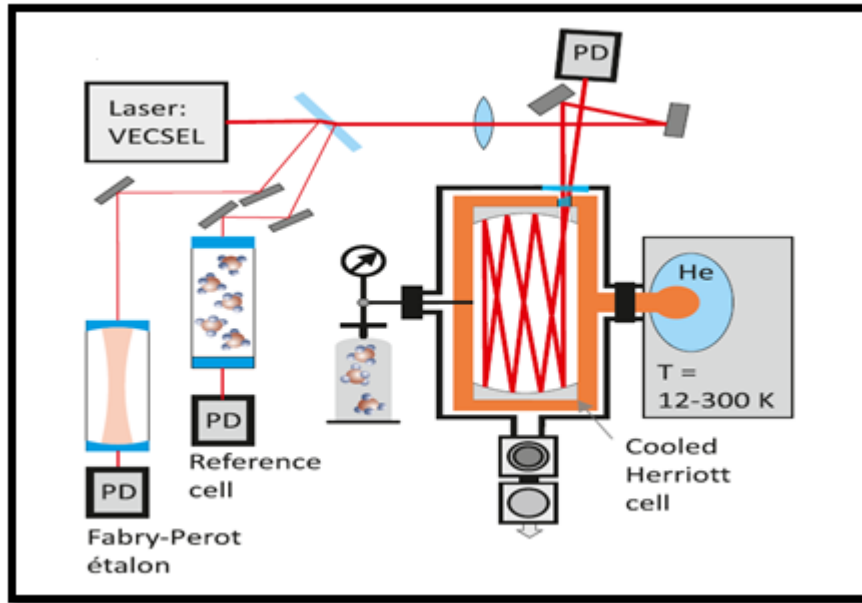
Το απόλυτο ελάχιστο του $\kappa^2(p, T)$ προσδιορίζεται μέσω δοκιμών για διάφορα ζευγάρια συντεταγμένων (p, T) . Οι τιμές μετρώνται από τον αισθητήρα της θερμοκρασίας και τον μετρητή πίεσης και είναι μια πρώτη εκτίμηση για τις κεντρικές τιμές του πλέγματος (p, T) και το εύρος των παραλλαγών τους. Το βήμα της διαδικασίας για το $\Delta T = 0.2$ K και Δp προκύπτει από την προϋπόθεση $\Delta p/p$ να έχει εύρος 1 -10 %.

Ένα φαινόμενο που επηρεάζει, επιπροσθέτως, τις μετρήσεις στις χαμηλές θερμοκρασίες είναι το φαινόμενο της θερμικής ώσμωσης (transpiration effect). Λόγω αυτού η πίεση που μετρήθηκε από τον μετρητή p_{gauge} μέχρι τα 40 K δείχνει μια προοδευτική απόκλιση. Αυτό οφείλεται στο ότι η μέτρηση της πίεσης στις χαμηλές θερμοκρασίες στην κρυογονική κυψελίδα πραγματοποιείται από ένα χωρητικός μετρητής (capacitive gauge) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος που συνδέεται στην κυψελίδα μ ένα λεπτό σωλήνα. Το φαινόμενο αρχίζει να γίνεται σημαντικό όταν η μέση ελεύθερη διαδρομή λ των μορίων του αερίου είναι της τάξης της διαμέτρου του συνδεδεμένου σωλήνα, τότε $p_h \neq p$. Το φαινόμενο παρουσιάζεται παρακάτω έτσι όπως μετρήθηκε από το LRS, ο θεωρητικός νόμος $(T/T_h)^{1/2}$ ισχύει κάτω από 50 K και φαίνεται με τις διακεκομμένες γραμμές.



β. High - Resolution spectrometer (HRS)

Η δεύτερη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες, είναι μια πηγή laser υψηλής ανάλυσης (VECSEL - Vertical-External-Cavity Surface-Emitting-Laser) στα 2,3 μm που είναι ιδιοκατασκευή. Η πειραματική διάταξη, τα υπομέρη της και η λειτουργία της φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



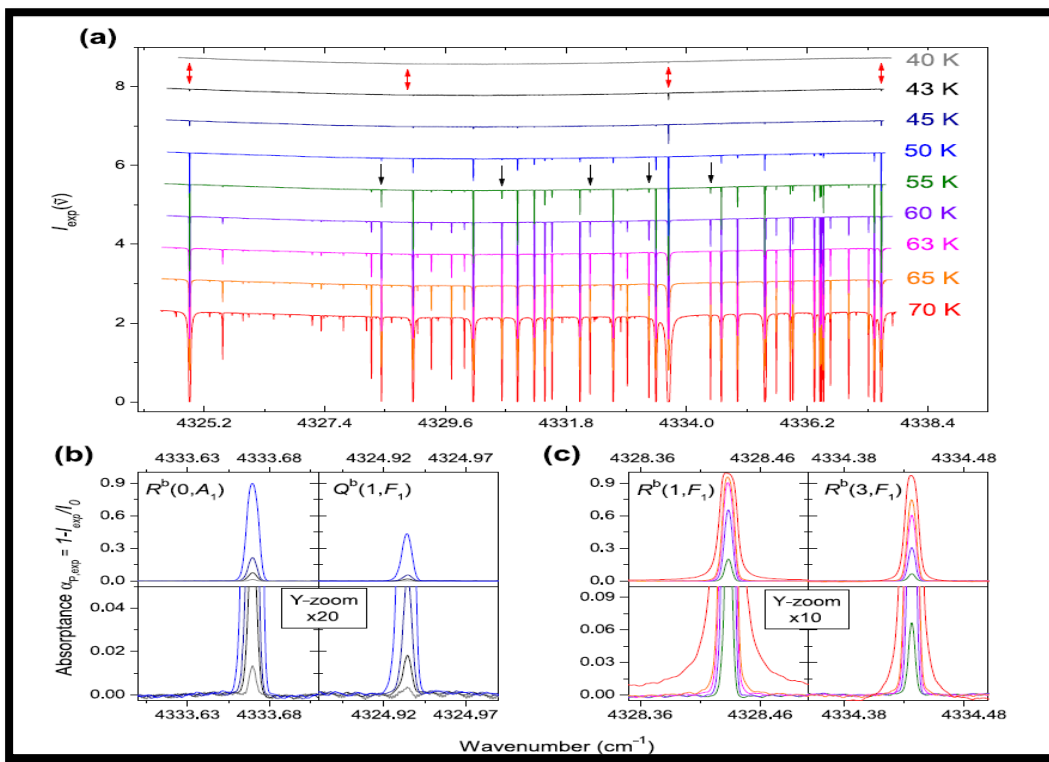
Η συσκευή καταγράφει μετρήσεις απορρόφησης με υψηλή ευαισθησία, τέτοια που σε εύρος θερμοκρασιών 40 K – 50 K (πίεση κάτω από 10^{-3} Pa) αυξάνει κατά 2 τάξεις μεγέθους την ακρίβεια των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από την Clapeyron. Είναι ικανή, όμως, να μετρήσει πιέσεις και σε υψηλότερες θερμοκρασίες έως 70 K, για μεταπτώσεις με χαμηλή ισχύ κορυφής (line strength) S , όταν αυτή είναι προσδιορισμένη με μεγάλη ακρίβεια.

Το φασματικό εύρος που καλύπτει είναι μεταξύ 4270 και 4340 cm^{-1} . Η υψηλή ταχύτητα εγγραφής που επιτυγχάνεται προσφέρει στη μείωση των επιπτώσεων του μηχανικού θορύβου στο φάσμα.

Η διαδικασία των μετρήσεων για τον προσδιορισμό της καμπύλης Clapeyron συνίσταται στην άντληση του Herriot Cell (HC) στα 10^{-5} mbar και στη συνέχεια την πλήρωσή του με περίπου 9 mbar μεθανίου σε θερμοκρασία 77 K. Η πλήρωση σταματά μόλις σταθεροποιηθεί το σήμα απορρόφησης. Το αέριο δείγμα στη συνέχεια ψύχεται προοδευτικά (-4 ώρες) στους 40 K. Για κάθε θερμοκρασία, καταγράφηκαν 32 σαρώσεις, βαθμονομήθηκαν και προέκυψε μέσος όρος. Ο βασικός θόρυβος υπολογίστηκε από το μέσο τετράγωνο ρίζας του πλήρως μεταδιδόμενου σήματος.

Σε αντίθεση με την περίπτωση του LRS το φάσμα που λαμβάνεται εδώ έχει αμελητέα διεύρυνση σχετιζόμενη με τη λειτουργία της συσκευής. Αυτό οδηγεί στην ισότητα $A_{HRS}(\tilde{\nu}) = A(\tilde{\nu})$ για τις απορροφητικότητες, οπότε όπως δείξαμε στο κομμάτι της μεθοδολογίας, η ανάκτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας να γίνεται μέσω της ελαχιστοποίησης του χ^2 και μετά με χρήση της της p_{nn} .

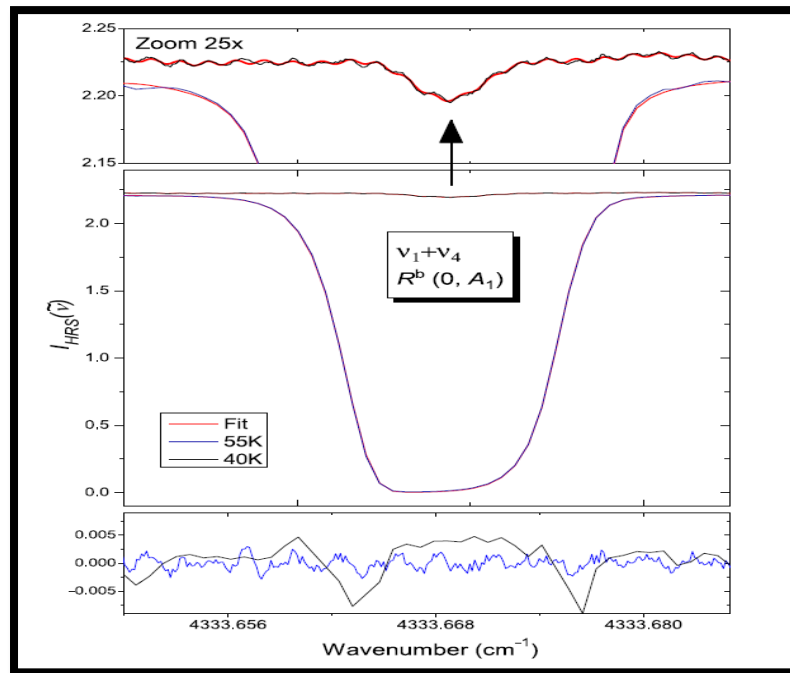
Η παρακάτω εικόνα περιγράφει το φάσμα απορρόφησης του μεθανίου στο φασματικό εύρος γύρω στα 4330 cm^{-1} . Τα βέλη δείχνουν τις κορυφές των μελετώμενων δονητικοπεριστροφικών μεταπτώσεων. Τα b και c παρουσιάζουν το σήμα της απορροφητικότητας για 2 μεταπτώσεις από κάθε ομάδα. Στο φάσμα παρατηρείται μια μικρή ασυμμετρία στα προφίλ των γραμμών, η οποία είναι πιθανό να επηρεάσει την ανάκτηση της περιοχής ολοκλήρωσης.



Στο διάγραμμα $I_{HRS}(\tilde{\nu}) - \tilde{\nu}$ που ακολουθεί φαίνεται η επίδραση αυτής της ασυμμετρίας στις μετρήσεις. Το φαινόμενο εμφανίζεται εξαιτίας του ότι σε αυτή την πειραματική διαδικασία αυξήθηκε η ταχύτητα σάρωσης με αποτέλεσμα να είναι πλέον ορατός ο χρόνος απόκρισης του ανιχνευτή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην ισχύει επακριβώς ο νόμος Beer - Lambert, με αποτέλεσμα να υπάρχει αβεβαιότητα για τις εντάσεις των ισχυρών κορυφών. Για την διόρθωση αυτού του καταγεγραμμένου σήματος θα πρέπει η χ^2 να πάρει την μορφή:

$$\chi_{HRS}^2 = \sum_i w(\tilde{\nu}_i) \{ I_{HRS}(\tilde{\nu}(t_i)) - I_0 \exp[-A(\tilde{\nu}(t_i))] \exp[-\Delta t / \tau] \}^2$$

Για την διόρθωση αυτή αναπτύχθηκε πρόγραμμα το οποίο βελτιώνει τα σήματα του HRS.



Για να υπάρχει η καλύτερη δυνατή εκτίμηση, λόγω των παραπάνω προβλημάτων, η επιλογή των μεταπτώσεων περιορίστηκαν σε αυτές που θα έχουν επαρκές επίπεδο εκπεμπόμενου σήματος ($A < 3$). Όμως καμία μετάπτωση, στο ερευνητικό πεδίο της μελέτης, δεν πληροί αυτό το κριτήριο οπότε χρειάστηκε να μορφοποιηθούν οι επιλογές για τις θερμοκρασίες.

$Q(1, F_1)$, $Q(2, F_2)$, $R^b(0, A_1)$, $R(1, F_1)$ γραμμές με $S_{\eta\eta'} > 10^{-21} \text{ cm mol}^{-1}$ μελετήθηκαν μεταξύ 40K και 50K, $R^b(1, F_1)$, $Q(3, F_2)$, $Q(4, F_2)$, $Q(4, F_1)$, $R^b(3, F_1)$ που έχουν μικρότερη ένταση μέχρι και 70K.

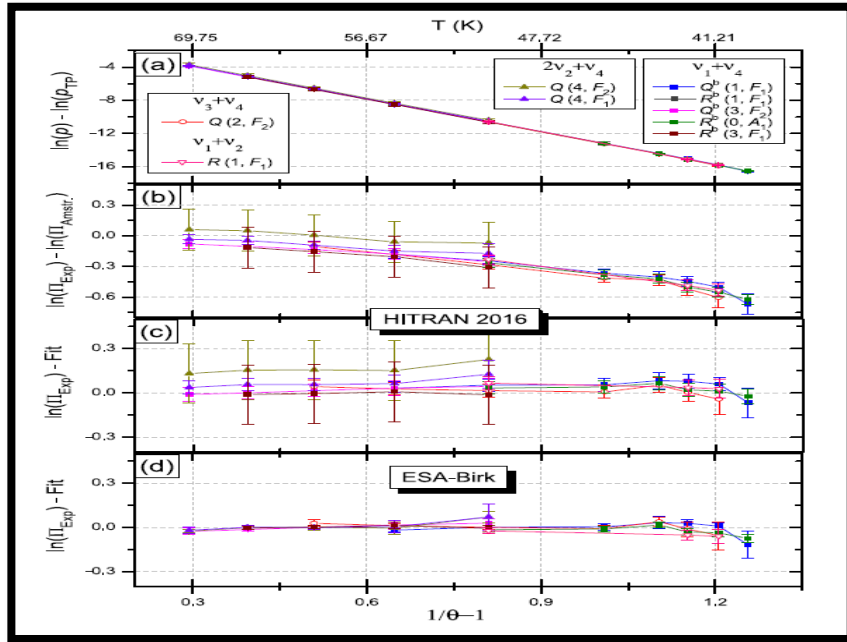
Για τις $R^b(1, F_1)$, $Q(4, F_2)$, $R^b(3, F_1)$ η αβεβαιότητα του $S_{\eta\eta'}$ ήταν πάνω από 20 %.

Σε κάθε θερμοκρασία που μετρήθηκε, εξήχθησαν έως και 4 τιμές της πίεσης από τις οποίες βγήκε ο μέσος όρος. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα η ανάλυση του σφάλματος να είναι σημαντική. Το σχετικό λάθος $\Delta p/p$ προέκυψε από την συνεισφορά του L , $A_{\eta\eta'}$, S και T .

Table 3. Comparison between HITRAN2016 and ESA-Birk Databases^a

energy (cm ⁻¹)	label	E_{η} (cm ⁻¹)	$S_{\text{HITRAN2016}}$ (cm mol ⁻¹)	$S_{\text{ESA-Birk}}$ (cm mol ⁻¹)	Δ (%)
4324.9331	$Q^b(1, F_1)$	10.4816	1.307×10^{-21}	1.375×10^{-21}	4.9
4328.4319	$R^b(1, F_1)$	10.4816	7.519×10^{-23}	7.803×10^{-23}	3.6
4330.1079	$Q(2, F_2)$	31.4424	1.097×10^{-21}	1.113×10^{-21}	1.4
4330.6300	$Q^b(3, F_2)$	62.8768	1.024×10^{-22}	1.040×10^{-22}	1.5
4332.2360	$Q(4, F_2)$	104.7800	6.978×10^{-23}	8.155×10^{-23}	14.4
4333.3108	$Q(4, F_1)$	104.7747	1.000×10^{-23}	1.058×10^{-22}	5.5
4333.6690	$R^b(0, A_1)$	0	4.087×10^{-21}	4.295×10^{-21}	4.8
4334.4357	$R^b(3, F_1)$	62.8768	6.777×10^{-23}	6.727×10^{-23}	-0.7
4337.5489	$R(1, F_1)$	10.4816	1.041×10^{-21}	1.137×10^{-21}	8.4

Μελετώντας τις τιμές της βάσης δεδομένων HITRAN για τις 9 επιλεγμένες μεταπτώσεις παρατηρούμε κάποιες μη αναμενόμενες τιμές οι οποίες σε συνάρτηση και με τα σφάλματα των μετρήσεων δείχνουν ότι πρέπει να αναζητηθεί και κάποιο άλλο data set. Καταλληλότερο παρουσιάζεται το data set ESA-Birk.



Στα παραπάνω διαγράμματα είναι εμφανές ότι το data set ESA-Birk (d διάγραμμα) είναι το κατάλληλο για την μελέτη, αφού παρουσιάζονται οι σχετικές διαφορές στην ανάκτηση της πίεσης μεταξύ data set και προσαρμοσμένης γραμμικής καμπύλης. Στον παρακάτω πίνακα περιλαμβάνονται οι τιμές από τα δυο data sets και οι αβεβαιότητές τους.

database		HRS					
		ESA-Birk			HITRAN2016		
T	δT	p	δp	$\delta p/p$	p	δp	$\delta p/p$
40.189	0.25	0.000727	1.3×10^{-5}	0.019	0.000764	3.4×10^{-5}	0.044
41.109	0.25	0.001496	4.0×10^{-5}	0.027	0.001575	7.8×10^{-5}	0.049
42.123	0.25	0.00300	7×10^{-5}	0.023	0.00320	0.00017	0.052
43.115	0.25	0.00598	6×10^{-5}	0.009	0.00630	0.00031	0.050
45.138	0.25	0.0202	0.0002	0.010	0.0212	0.0010	0.045
50.107	0.25	0.278	0.004	0.014	0.294	0.017	0.058
55.046	0.25	2.375	0.041	0.017	2.44	0.15	0.062
60.098	0.25	14.60	0.17	0.012	15.10	0.89	0.059
65.036	0.25	65.2	0.8	0.012	67.6	4.0	0.060
70.079	0.25	238.5	4.4	0.019	249.0	14.7	0.059

4. Καμπύλη Claypeyron

Οι δυο πειραματικές διαδικασίες που περιγράφηκαν στην προηγούμενη ενότητα είχαν ως στόχο να εξαχθούν δεδομένα αναφορικά με την πίεση και τη θερμοκρασία του δείγματος και να παρασταθούν σε καμπύλες Claypeyron με σκοπό να υπολογιστεί η ενθαλπία εξαχνώσεως.

Η εξίσωση Claypeyron προσδιορίζει το όριο μεταξύ δυο φάσεων μιας καθαρής ουσίας. Η μορφή που έχει εάν θεωρήσουμε α και β τις δυο φάσεις αυτές, στην προκειμένη τη στερεή και την αέρια, θα είναι:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v} ,$$

όπου Δs η διαφορά των γραμμομοριακών εντροπιών των δυο φάσεων ($\Delta s = s_{\beta} - s_{\alpha}$) και Δv η διαφορά των γραμμομοριακών όγκων ($\Delta v = v_{\beta} - v_{\alpha}$).

Στην περίπτωση της εξάχνωσης και για χαμηλές τάσεις ατμών, πράγμα που ισχύει στην περίπτωσή μας εφόσον βρισκόμαστε κάτω από το κρίσιμο σημείο, η σχέση μπορεί να απλοποιηθεί εάν θεωρήσουμε ότι:

$$\Delta v = v_g - v_s \approx v_g ,$$

για το οποίο ισχύει από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων ότι:

$$v_g = \frac{RT}{P}$$

Εάν εισάγουμε μέσω της γραμμομοριακής εντροπίας τη γραμμομοριακή ενθαλπία εξάχνωσης (ΔH_{sub}):

$$\Delta s = \frac{\Delta H_{sub}}{T} ,$$

η αρχική εξίσωση θα διαμορφωθεί ως:

$$\frac{dP}{P} = \Delta H_{sub} \frac{dT}{T^2} ,$$

Για μικρό εύρος θερμοκρασιών η ΔH_{sub} μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά σταθερή και μετά από ολοκλήρωση μπορούμε να καταλήξουμε στη σχέση:

$$\ln(P) = - \frac{\Delta H_{sub}}{R} \frac{1}{T} + const$$

Συμπερασματικά, εάν η τάση ατμών μιας καθαρής ουσίας μετρηθεί σε διάφορες θερμοκρασίες η γραφική παράσταση του $\ln(P)$ έναντι του $1/T$ θα δώσει ευθεία με κλίση $-\Delta H_{sub}/R$. Από την κλίση αυτή μπορεί να υπολογιστεί η θερμότητα εξάχνωσης.

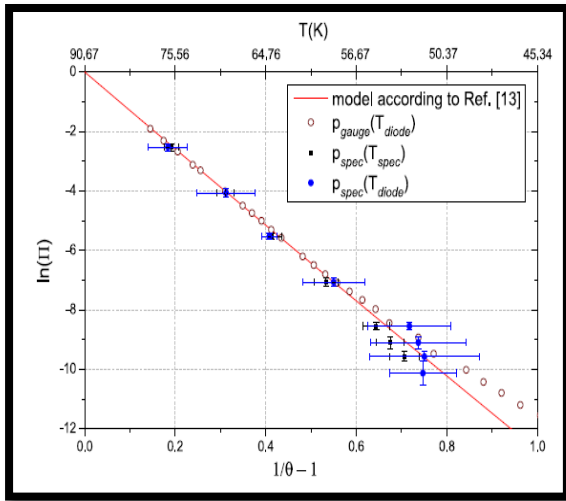
Η πιο πάνω σχέση για μέτρηση της τάσης ατμών σε μια θερμοκρασία αν είναι γνωστή η ΔH_{sub} και η τάση ατμών σε μια άλλη θερμοκρασία θα είναι:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) ,$$

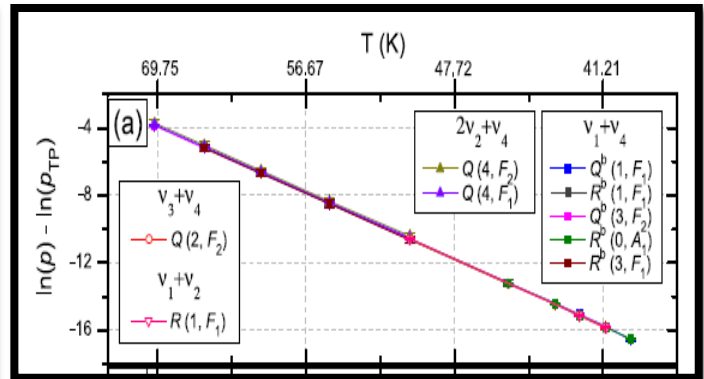
σχέση στην οποία αν θέσουμε $P_1 = P_{TP}$ και $T_1 = T_{TP}$ και εν συνεχεία $\Pi = \frac{P_2}{P_{TP}}$ και $\frac{1}{\theta} = \frac{T_{TP}}{T_2}$,

η σχέση θα διαμορφωθεί ως: $\ln(\Pi) = - \frac{\Delta H_{sub}}{R T_{TP}} \left(\frac{1}{\theta} - 1 \right)$

Πράγματι, όπως φαίνεται στα πιο κάτω διαγράμματα για το LRS και το HRS, τα δεδομένα είναι στοιχισμένα σε ευθείες γραμμές. Από τις κλίσεις των ευθειών αυτών μπορεί να εξαχθεί η ΔH_{sub} .



LRS



HRS

Για την πιο πάνω εξίσωση που ορίζει μια ευθεία $y = ax + b$ η σχέση που πρέπει να ελαχιστοποιηθεί για τη διόρθωση των αβεβαιοτήτων είναι:

$$\chi^2 = \sum \frac{(y - ax - b)^2}{\delta y^2 + (\alpha \delta x)^2} \quad \text{με } \delta y = \delta \Pi / \Pi, \quad x = 1/\theta, \quad \alpha \delta x = \alpha \delta \theta / \theta^2$$

με σφάλμα $\sigma_y = \delta y^2 + (\alpha \delta x)^2$.

Τα γραφικά αποτελέσματα που προκύπτουν δίνουν ενθαλπία εξαχνώσεων $\Delta H_{\text{sub}} = 9910 \pm 75 \text{ J mol}^{-1}$.

Οι επιπλέον παρατηρήσεις που προκύπτουν είναι οι εξής:

1. Οι δυο διατάξεις παρουσιάζουν επικάλυψη στα αποτελέσματά τους για τις κοινές θερμοκρασίες, πράγμα που επιβεβαιώνει τις βαθμονομήσεις των πειραμάτων.
2. Εάν, παρά τις αβεβαιότητες, γίνει προεκβολή της καμπύλης ως το τριπλό σημείο ($T_{\text{TP}} = 90.67 \pm 0.03 \text{ K}$), η τιμή που προκύπτει για την πίεση είναι $p = 11518 \text{ Pa}$, τιμή που είναι πολύ κοντινή στην ήδη γνωστή για το σημείο αυτό τιμή πίεσης, $p_{\text{TP}} = 11696 \text{ Pa}$. Αυτή η διαπίστωση θα μας έκανε να θεωρήσουμε ότι η ενθαλπία εξαχνώσεως είναι σταθερή για εύρος θερμοκρασιών 40 - 90.6941 K, πράγμα που δεν επιβεβαιώνεται από τη θερμοδυναμική προσέγγιση της ενθαλπίας εξαχνώσεως μέσω θερμοχωρητικοτήτων που δείχνει ότι υπάρχει μικρή εξάρτησή της από τη θερμοκρασία.

5. Θερμοδυναμική προσέγγιση – συγκριτική μελέτη

Το τελευταίο τμήμα της ερευνητικής διαδικασίας που περιγράφεται στο άρθρο που σχολιάζουμε αφορά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για τις ενθαλπίες εξαχνώσεων με χρήση των πειραματικών δεδομένων για την πίεση και τη θερμοκρασία με αυτές που προκύπτουν με θερμοδυναμικό υπολογισμό μέσω θερμοχωρητικότητας και την τελική σύγκριση του πειράματος με τα αποτελέσματα άλλων πειραμάτων. Και τα δυο συγκριτικά αποτελέσματα συνοδεύονται από σχετικά διαγράμματα.

α. Σύγκριση με θερμοδυναμικό υπολογισμό

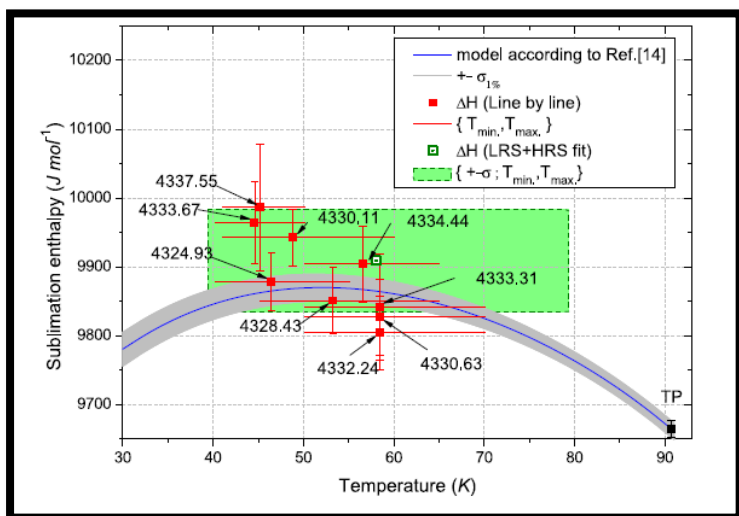
Ο θερμοδυναμικός υπολογισμός της ενθαλπίας εξαχνώσεως έγινε σε θερμοκρασίες από τα 30 K έως το τριπλό σημείο (90.6941 K). Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε είναι:

$$\Delta H_{\text{sub}}(T) = \Delta H_{\text{sub}}(T_{\text{TP}}) + \int_{T_{\text{TP}}}^T (C_{pM}^g(T) - C_{pM}^s(T)) dT,$$

όπου $C_{pM}^g(T)$ και $C_{pM}^s(T)$ οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες κατ' όγκο της αέριας και στερεής φάσης (I) και $\Delta H_{\text{sub}}(T_{\text{TP}})$ η γραμμομοριακή ενθαλπία εξαχνώσεως στο τριπλό σημείο με τιμή $9659 \pm 12 \text{ J mol}^{-1}$.

Κατά την ολοκλήρωση στην πιο πάνω εξίσωση λήφθηκε υπόψη η αβεβαιότητα των 12 J mol^{-1} της ενθαλπίας εξαχνώσεως του κρίσιμου σημείου. Έτσι, τα τελικά αποτελέσματα παραστάθηκαν στο διάγραμμα με μια γκρι ζώνη αβεβαιότητας να παρουσιάζεται γύρω από τις τιμές της ενθαλπίας. Εξαιτίας της ολοκλήρωσης από το τριπλό σημείο, η αβεβαιότητα αυξάνεται όσο η θερμοκρασία μειώνεται, φτάνοντας τα 20 J mol^{-1} στα 40 K ενώ το μέγιστο της καμπύλης στα 53 K ($\Delta H_{\text{sub}} = 9870 \text{ J mol}^{-1}$) είναι σημείο με διακύμανση της ΔH_{sub} μικρότερη από 2%.

Πιο κάτω παρουσιάζονται τα δεδομένα που προέκυψαν από τη σύγκριση αυτή από τα 30 K έως το τριπλό σημείο σε γράφημα.



μπλέ καμπύλη: παρουσιάζονται οι ενθαλπίες εξαχνώσεως σε θερμοκρασίες από τα 30 K έως το τριπλό σημείο υπολογισμένες από μετρημένες θερμοχωρητικότητες στερεού και αερίου

γκρι ζώνη: εμφανίζεται η αβεβαιότητα κατά 1% των αποτελεσμάτων των παραπάνω υπολογισμών

κόκκινα τετράγωνα: παριστώνται οι πειραματικές μας τιμές και αντιστοιχούν στις 9 διαφορετικές μεταπτώσεις

πράσινο ορθογώνιο: παριστά τα πειραματικά μας αποτελέσματα $\Delta H_{\text{sub}} = 9910 \pm 75 \text{ J mol}^{-1}$ στο εύρος θερμοκρασιών 40 – 77 από τις προκύπτουσες πιέσεις από το LRS και HRS

πράσινο τετράγωνο: $\Delta H_{\text{sub}} = 9910 \text{ J mol}^{-1}$, η ΔH_{sub} που υπολογίστηκε από την Clapeyron χωρίς την αβεβαιότητα

κάθετες κόκκινες γραμμές σφάλματος: αντιστοιχούν στην 1-σ αβεβαιότητα

οριζόντιες κόκκινες προεκτάσεις: αντιστοιχούν στις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας.

Εξετάζοντας το διάγραμμα, είναι εμφανές ότι οι διαφορές μεταξύ των θεωρητικών και πειραματικών υπολογισμών της ΔH_{sub} δεν είναι σημαντικές, ιδιαίτερος αν συνυπολογίσουμε και τις αβεβαιότητες, γεγονός που επιβεβαιώνει την ορθότητα της πειραματικής διαδικασίας. Εντούτοις, η ακρίβεια των αποτελεσμάτων και ιδιαίτερος της απόλυτης θερμοκρασίας δεν είναι ακόμα τόσο μεγάλη που να παρατηρείται η εξάρτηση της ΔH_{sub} από τη θερμοκρασία (η απαιτούμενη ακρίβεια θα έπρεπε να είναι μεγαλύτερη του 1%). Από την άλλη μεριά από την καμπύλη είναι εμφανές ότι η μέση ενθαλπία εξαχνώσεως σε θερμοκρασίες 40 – 77 K διαφέρει από αυτή του τριπλού σημείου ($9659 \pm 12 \text{ J mol}^{-1}$) περισσότερο από 1%. Αυτό επιβεβαιώνει τις επιφυλάξεις μας να συμπεριλάβουμε την πίεση και θερμοκρασία του τριπλού σημείου και το να τις αναλύσουμε περιορισμένα στην μελετούμενη κλίμακα θερμοκρασιών.

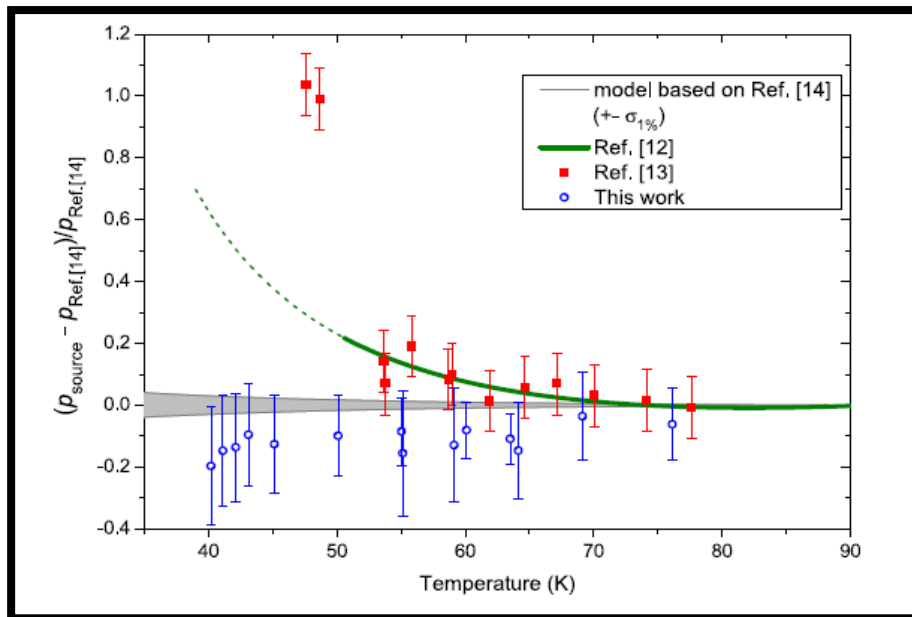
Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την πειραματική διαδικασία:

1. για τα αποτελέσματα από το LRS και το HRS, εάν λάβουμε υπόψη τον υπολογισμό μέσω της εξίσωσης Clapeyron, θεωρούμε ότι η ΔH_{sub} είναι ελαφρώς εξαρτώμενη της θερμοκρασίας και μπορεί να θεωρηθεί ως παράγωγος του λογαρίθμου της κορεσμένης πίεσης σε συνάρτηση με το αντίστροφο της θερμοκρασίας. Για να εξαγάγουμε αποτελέσματα με τη μέθοδο αυτή θεωρήσαμε ότι για μικρό εύρος θερμοκρασιών (1-5 K) η ΔH_{sub} είναι σταθερή και υπολογίσαμε με βάση τις διακυμάνσεις της κορεσμένης πίεσης. Η τιμή για την ενθαλπία εξαχνώσεως που προέκυψε ήταν $\Delta H_{\text{sub}} = 9910 \pm 75 \text{ J mol}^{-1}$.

2. για τα αποτελέσματα από τις διακριτές μεταπτώσεις, θεωρούμε ότι η ΔH_{sub} είναι σταθερή για πολύ μικρά εύρη θερμοκρασίας, σε αυτά που προσδιορίζεται η μετάπτωση, και η τιμή της αντιστοιχεί στο μέσο της τιμής του διαστήματος. Με αυτό τον τρόπο μειώνεται η αβεβαιότητα της θερμοκρασίας στα 0.03 K. Τα διακριτά αποτελέσματα που προκύπτουν και εμφανίζονται στο πιο πάνω διάγραμμα παρουσιάζουν μια αύξηση της ενθαλπίας καθώς η θερμοκρασία μειώνεται. Τελικά, αν θεωρήσουμε την ενθαλπία σταθερή για το εύρος θερμοκρασιών 40-70 K και βγάλουμε το μέσο όρο των τιμών που προκύπτουν από τις 9 διακριτές μεταπτώσεις, η τιμή για τη μέση ενθαλπία εξαχνώσεως που θα προκύψει θα είναι $\Delta H_{\text{sub}} = 9885 \pm 75 \text{ J mol}^{-1}$.

β. Σύγκριση με άλλες εργασίες

Η σχέση που εμφανίζουν τα πειραματικά αποτελέσματά μας για τις κορεσμένες πιέσεις που προέκυψαν σε σχέση με αυτά άλλων ερευνών παρατίθενται στο παρακάτω διάγραμμα. Παρατηρούμε ότι τα δεδομένα μας βρίσκονται κατά 18 με 5 % χαμηλότερα στο εύρος θερμοκρασιών 40-77 K, ενώ δεν εμφανίζουν άλλες έντονες διακυμάνσεις, όπως εμφανίζονται σε άλλες μεθόδους που ακολουθήθηκαν.



γκρι γραμμή και ζώνη: Ref. [14] , “Methane - Phase Change Data” in NIST Chemistry Web - Book, NIST Standard Reference Database Number 69. (accessed June, 2018).

πράσινη γραμμή: Ref. [12] , Armstrong, G. T.; Brickwedde, F.; Scott, R. Vapor Pressures of Methanes. J. Res. Natl. Bur. Stand. 1955, 55, 39–52.

κόκκινα τετράγωνα: Ref. [13] , Tickner, A. W.; Lossing, F. P. The Measurement of Low Vapor Pressures by Means of a Mass Spectrometer. J. Phys. Chem. 1951, 55, 733–740.

μπλε κύκλος: τα αποτελέσματά μας

6. Επίλογος

Το άρθρο που παρουσιάσαμε πραγματεύεται την προσπάθεια εξαγωγής της καμπύλης ισορροπίας στερού – αερίου Clapeyron για θερμοκρασίες κάτω του τριπλού σημείου με φασματοσκοπικές μεθόδους. Οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν ήταν δυο σε διαφορετικά φάσματα θερμοκρασιών εφόσον κάθε μια είχε διαφορετικά πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ήταν αξιόπιστα και με σχετική ακρίβεια, πράγμα που επισφραγίζει την ορθότητα της πειραματικής διαδικασίας. Η μέθοδος αυτή, κατά συνέπεια, μπορεί να σταθεί ως καλή εναλλακτική στην θέση πιο συμβατικών μανομετρικών μεθόδων, καθώς, λόγω της φύσης της, δεν επηρεάζεται από διάφορα φαινόμενα που δημιουργούν αβεβαιότητα π.χ. θερμική ώσμωση.

Αναφορικά με τα συμπεράσματα που προκύπτουν, θα λέγαμε ότι η αβεβαιότητα που υπήρξε στο πείραμά μας σχετικά με τον ακριβή προσδιορισμό της θερμοκρασίας δεν μας επέτρεψε τελικά να κάνουμε υπολογισμούς για την ενθαλπία εξαχνώσεως με την ακρίβεια που θα θέλαμε και να σχηματίσουμε μια πιο ραφιναρισμένη μορφή της καμπύλης Clapeyron. Η τιμή που προέκυψε παρόλαυτά για την $\Delta H_{\text{sub}} = 9910 \pm 75 \text{ J mol}^{-1}$ για το εύρος θερμοκρασιών 40-77 K σχετικά συμφωνεί με αυτή που προκύπτει θεωρητικά μέσω των εξισώσεων της θερμοδυναμικής. Παρότι υπάρχουν κάποιες ιδέες για βελτίωση της διαχείρισης των αποτελεσμάτων καμία από αυτές δεν οδηγεί στην απαιτούμενη σημαντική βελτίωση της ακρίβειας που αντιστοιχεί στο 1 K. Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν, όμως, για τόσο χαμηλές θερμοκρασίες ήταν ένα σημαντικό βήμα.

7. Βιβλιογραφία

- [1] Patrice Cacciani, Peter Čermák, Cédric Pardanaud, Gabriela Valentová, Jean Cosléou, Céline Martin, Stéphane Coussan, Jennifer A. Noble, Younes Addab, Corinne Boursier, Pascal Jeseck, Mathieu Bertin, Jean-Hugues Fillion, Xavier Michaut, *Spectroscopic Measurements of Methane Solid–Gas Equilibrium Clapeyron Curve between 40 and 77 K*, J.Phys.Chem. A 2019, 123, 3518-3534 .
- [2] J.Michael Hollas, *Modern Spectroscopy*, Fourth Edition, Wiley, West Sussex, 2004.
- [3] John M. Brown, *Μοριακή Φασματοσκοπία*, Α. Τσεκούρας (μεταφραστής), Εκκινητές Χημείας Οξφόρδης, Αθήνα, 2017.
- [4] Ν. Κατσάνου *Φυσικοχημεία. Βασική θεώρηση*, Έκδοση Τρίτη Συμπληρωμένη, Εκδ. Παπαζήση, Αθήνα, 1999.
- [5] P. W. Atkins *Φυσικοχημεία*, Σ. Αναστασιάδης, Γ. Ν. Παπαθεοδώρου, Σ. Φαράντος, Γ. Φυτάς, Ν. Κοπιδάκης, Γ. Κωτσόπουλος, Σ. Πυρπασόπουλος, Μ. Κοσμάς, Π. Παπαγιαννακόπουλος, Κ. Δεληγιάννης (μεταφραστές), Παν. Εκδόσεις Κρήτης, 2014. Μέρος 1.