

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ-ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



*Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας Αντίδρασης
Ατόμων Χλωρίου (Cl) με CF_3CH_2F (HFC-134a), με τη Μέθοδο
Σχετικής Ταχύτητας, στην Αέρια Φάση*

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής

Σαρρής Ιωάννης
Ηράκλειο Κρήτης, 2017

Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία προσδιορίστηκε ο συντελεστής ταχύτητας αντίδρασης, k , ατόμων χλωρίου, Cl, με το 1,1,1,2-τετράφθορο αιθάνιο ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a) και μελετήθηκε η θερμοκρασιακή του εξάρτηση στο εύρος 243-363 K, στην αέρια φάση. Η συγκεκριμένη μελέτη πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο επανεξέτασης του χρόνου ζωής του HFC-134a, ώστε να διερευνηθεί και να αποτιμηθεί η σημαντικότητα της Ατμοσφαιρικής Χημείας των ατόμων χλωρίου στην τροποσφαιρική αποικοδόμηση ενός εκ των πλέον χρησιμοποιούμενων εναλλακτικών των CFC, που βάσει των οδηγιών, τόσο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όσο και του Κyoto τελεί υπό διαδικασία αντικατάστασης. Για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος σχετικής ταχύτητας (Relative Rate Method, RR), κατά τη συναγωνιστική κατανάλωση του Cl από την 1,1,1,3,3,3-εξάφθορο-2-προπανόλη ($(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, HFA). Τα πειράματα διεξήχθησαν με χρήση της στατικής τεχνικής του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα, εφοδιασμένου με μετασχηματιζόμενη κατά Fourier Φασματοσκοπία Υπερύθρου (TPCR/FT-IR), για την ανίχνευση αντιδρώντων και σταθερών προϊόντων. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας αναπαρίσταται ικανοποιητικά από την έκφραση $k(T, 700 \text{ Torr}) = (1.77 \pm 1.03) \times 10^{-13} \times \exp[(1203 \pm 172)/T]$ $\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (2.51 \pm 0.48) \times 10^{-15} \text{ cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$. Οι αβεβαιότητες εκφράζονται σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2 σ) και δεν συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

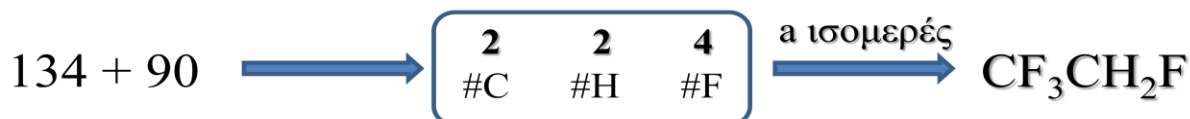
Περιεχόμενα

Περίληψη	3
1. Εισαγωγή	5
2. Σκοπός Διατριβής.....	8
3. Πειραματικό Μέρος.....	10
3.1 Τεχνική TPCR/FT-IR.....	10
3.1.1 Υποσύστημα Παροχής Αντιδραστηρίων	11
3.1.2 Υποσύστημα αντίδρασης.....	11
3.1.3 Υποσύστημα ανίχνευσης	12
3.2 Μέθοδος σχετικών ταχυτήτων.....	13
3.2.1 Προϋποθέσεις χρήσης της RRM.....	15
3.3 Χημικά αντιδραστήρια.....	17
3.4 Παραγωγή ατόμων Cl στην TPCR/FT-IR.....	17
3.5 Πείραμα Ελέγχου Εγκυρότητας Κινητικών Μετρήσεων.....	19
3.6 Περιγραφή τυπικού πειράματος στην TPCR/FT-IR	21
3.6.1 Εισαγωγή και Ομογενοποίηση Μίγματος Αντίδρασης.....	21
3.6.2 Διαφορικά Φάσματα IR και Ακτινοβολήσεις	25
3.7 Λήψη πρότυπων φασμάτων προϊόντων	27
3.8 Κατασκευή Διαγραμμάτων Σχετικής Ταχύτητας.....	28
4. Αποτελέσματα	31
4.1 Προσδιορισμός συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{Cl}$	31
4.2 Έλεγχος εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση.....	33
4.3 Εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία $k(T)$	34
4.3.1 Προσδιορισμός συντελεστών ταχύτητας στο εύρος 243-363 K	34
4.3.2 Αναπαράσταση θερμοκρασιακής εξάρτησης-Διάγραμμα Arrhenius.....	40
4.4 Αποτίμηση της συνεισφοράς του χλωρίου στο χρόνο ζωής του HFC-134a	42
Σύνοψη – Συμπεράσματα	47

1. Εισαγωγή

Η Ατμόσφαιρα είναι ένα περίπλοκο, δυναμικό σύστημα φυσικών και χημικών διεργασιών, η μελέτη του οποίου απαιτεί τη συνεργασία πολλών επιστημοντικών κλάδων. Η Κινητική, Χημική και Φυσική, έχει διαδραματίσει κεντρικό ρόλο στη κατανόηση των ατμοσφαιρικών διεργασιών, στη μελέτη της ανθρώπινης παρέμβασης στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και του Κλίματος, καθώς επίσης στο σχεδιασμό και στην αξιολόγηση χημικών ενώσεων και υλικών ευρύτατου πεδίου χρήσεων, με γνώμονα και προτεραιότητα την ασφάλεια του Περιβάλλοντος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτών των εφαρμογών της, είναι η μελέτη της οξειδωτικής αποικοδόμησης των χλωροφθορανθράκων (CFC) και των επιβλαβών επιπτώσεών τους. Στα τέλη της δεκαετίας του '20, ο μηχανολόγος μηχανικός και χημικός Thomas Midgley, βελτίωσε και προώθησε σημαντικά τη μαζική σύνθεση των CFC, με σκοπό την εκμετάλλευση των ιδιαίτερων φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων για την αντικατάσταση τοξικών ενώσεων όπως η NH_3 , το CH_3Cl και το SO_2 , σε συστήματα ψύξης. Έκτοτε, η επιβλαβής επίδραση των CFC στην ατμόσφαιρα και το κλίμα, με σημαντικότερη επίπτωση την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος (O_3), εξαιτίας της μεταφοράς ατόμων Cl στη στρατόσφαιρα, έχει μελετηθεί εκτενώς^[1], και η επιστημονική και πολιτική κοινότητα έχει κινητοποιηθεί για την, τελικά, επιτυχή τους αντικατάσταση^[2]. Καρπός αυτών των προσπαθειών, είναι η ανάπτυξη της σύνθεσης και των μεθόδων μελέτης ενώσεων με παρόμοιες δομές, ώστε να διαθέτουν τις, απαραίτητες για τις διάφορες εφαρμογές, φυσικοχημικές ιδιότητες. Με την αντικατάσταση των CFC από τις εναλλακτικές κατηγορίες ενώσεων HCFC και HFC, το πρόβλημα και το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας μετανάστευσε προς την επίδρασή τους στην Υπερθέρμανση του Πλανήτη και την Κλιματική Αλλαγή, που κατέστησαν απαραίτητη την εκ νέου σχεδίαση και ανάπτυξη εναλλακτικών ενώσεων. Μέσα από αυτά τα εγχειρήματα, αναδεικνύεται το πνεύμα της αέναης βελτίωσης που διέπει την Επιστήμη και τον άρρηκτα συνδεδεμένο ρόλο της με την κοινωνία και την εξέλιξή της. Στο πλαίσιο αυτό, στοχεύει στην αναζήτηση της πληρότητας κάλυψης των αναγκών και την συνεκτίμηση όλων των παραγόντων μελλοντικών κινδύνων, πράγμα που μόνο η επαναξιολόγηση του Δεδομένου μπορεί να επιφέρει. Η κινητική της οξειδωτικής αποικοδόμησης των εναλλακτικών των CFC έχει μελετηθεί με ποικίλους τρόπους^[3-7]. Αντιδράσεις ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης εκκινούνται από τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας,

με πρωταγωνιστή τις ρίζες υδροξυλίου (OH). Η ανάπτυξη των HCFC και των HFC έχει βασιστεί πάνω στη χημεία της απόσπασης των ατόμων H που διαθέτουν στο μόριο τους, στην Τροπόσφαιρα. Η αντίδραση αυτή, όπως θα εξηγηθεί σε ακόλουθη ενότητα, διαμορφώνει σε μεγάλο βαθμό το χρόνο ζωής τους στην ατμόσφαιρα, καθορίζοντας τον περιβαλλοντικό τους αντίκτυπο. Σε αυτή την εργασία, το επίκεντρο της προσοχής είναι ένα εναλλακτικό των CFC, με κωδική ονομασία HFC-134a, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$:



Η οξειδωτική αποικοδόμηση αυτής της ένωσης, εκκινούμενη από την απόσπαση H τόσο από τις ρίζες OH^[8,9] όσο και από τα άτομα Cl^[8,10] έχει μελετηθεί εκτενώς, αλλά μόνο η χημεία του OH έχει συμπεριληφθεί στις θεωρήσεις για το χρόνο ζωής της^[11]. Στην παρούσα διατριβή θα προσδιοριστούν οι κινητικές παράμετροι για την αντίδραση με τα άτομα χλωρίου, με την καθιερωμένη μέθοδο των σχετικών ταχυτήτων^[3-6, 8] και τα αποτελέσματα της θα συνδράμουν στην επανεξέταση των κινητικών δεδομένων και στην αποτίμηση της σημαντικότητας της χημείας του Cl στην αποικοδόμηση της εν λόγω ένωσης, στην Τροπόσφαιρα. Επίσης, θα συνδράμει στη διερεύνηση του μηχανισμού τροποσφαιρικής αποικοδόμησής της, καθώς τόσο η αντίδρασή του με τις ρίζες OH, όσο και η αντίστοιχη με τα άτομα Cl, συντελούνται μέσω παρεμφερών μηχανισμών, με τη δεύτερη να αποτελεί σημαντικά πιο απλό εγχείρημα για εργαστηριακές μελέτες.

Βιβλιογραφία

¹ Rowland F.S.: Stratospheric Ozone Depletion, *Phil. Trans. R. Soc. B*, , **361**, 769–790 (2006 Review)

² Montreal Protocol to Reduce Substances that Deplete the Ozone Layer Report, Final Report, (UN Environmental Programme, New York), 1987

- ³ Σπιτιέρη Χ., Μ. Δ. Ειδίκευσης, *Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με το $(CF_3)_2C=CH_2$, στην Αέρια φάση και Διερεύνηση της Επίδρασης του στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα*, Τμήμα Επιστήμης Υλικών Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2014
- ⁴ Λάζος Ε.Π., Μ. Δ. Ειδίκευσης, *Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Ατόμων Cl με Οξικό Οξύ στην Αέρια φάση*, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2009
- ⁵ Παπαδημητρίου Β.Χ., Μ. Δ. Ειδίκευσης, *Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ατομικού Cl με Φθοροαλκοόλες*, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2001
- ⁶ Παπαναστασίου Δ., Δ. Δ., *Κινητική Μελέτη και Μηχανιστική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με Επιλεγμένη Σειρά Φθοριωμένων Αλδευδών*, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2007
- ⁷ Παπαδημητρίου Β.Χ., Δ. Δ., *Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με Σειρά Φθοροαλκοολών, στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση της Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησής τους* Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2005
- ⁸ Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, **86**, 1986
- ⁹ Orkin V.L., Khamaganov V.G., Determination of Rate Coefficients for Reactions of Some Hydrohaloalkanes with OH Radicals and their Atmospheric Lifetimes, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 157-167, 1993
- ¹⁰ Louis F., Talhaoui A., and Sawerysyn J.P.: Rate Coefficients for the Gas Phase Reactions of CF_3CH_2F (HFC-134a) with Chlorine and Fluorine Atoms: Experimental and ab Initio Theoretical Studies, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8503-8507
- ¹¹ WMO (World Meteorological Organization): *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010*, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No.52, Geneva, Switzerland, 2011, 5.47-5.49

2. Σκοπός Διατριβής

Σκοπό του παρόντος έργου αποτέλεσε η διερεύνηση της σημαντικότητας της Χημείας του χλωρίου (Cl), στην Τροποσφαιρική αποικοδόμηση του 1,1,1,2-τετράφθορο αιθανίου ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a), μέσω προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας, $k(T, 700 \text{ Torr})$, της αντίδρασης. Το HFC-134a ανήκει στη γενική κατηγορία των υδροφθορανθράκων (**HFCs**, **HydroFluoroCarbons**), που συνιστούν την κατά εξοχήν χρησιμοποιούμενη γενιά εναλλακτικών των χλωροφθορανθράκων (**CFCs**, **ChloroFluoroCarbons**), σε πληθώρα τεχνολογικών και βιομηχανικών εφαρμογών. Η ευρύτητα του πεδίου εφαρμογών οφείλεται τόσο στη διατήρηση των επιθυμητών φυσικοχημικών ιδιοτήτων, των προγενέστερων ενώσεων, καθώς και στη χημική τους αδράνεια ως προς το Στρατοσφαιρικό όζον (O_3)^[1]. Εν τούτοις, οι HFC ανήκουν στα αέρια που επιτείνουν την ανθρωπογενή και επιβλαβή ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου και χαρακτηρίζονται από υψηλά Δυναμικά Παγκόσμιας Θέρμανσης (**GlobalWarmingPotential**, **GWP**), ένας δείκτης που καθορίζεται από την ενεργό διατομή απορροφητικότητας στο παράθυρο ακτινοβολίας της Ατμόσφαιρας ($880 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) και κυρίως, από το χρόνο ζωής τους στην Τροπόσφαιρα. Το HFC-134a χρησιμοποιείται κατά κόρον ως φρέον σε κλιματιστικές μονάδες αυτοκινούμενων οχημάτων (**Mobile Air-Conditioning Units**) και ο δείκτης GWP σε χρονικό ορίζοντα 100 ετών είναι 1370^[2], με αποδεκτό όριο, από το 2016, $\text{GWP} < 10$. Κατά τον προσδιορισμό του συγκεκριμένου δείκτη έχει ληφθεί υπόψη μόνο η χημεία των ριζών υδροξυλίου και ως εκ τούτου, για την ακριβέστερη αποτίμηση του, απαιτείται η συμπερίληψη της Χημείας χλωρίου, ιδιαίτερα σε παράκτιες και ρυπασμένες περιοχές, που τα επίπεδα ατόμων Cl είναι σημαντικά αυξημένα^[3], (μέγιστη τιμή τις πρωινές ώρες: $[\text{Cl}] = 1.3 \times 10^5 \text{ molecule cm}^{-3}$)^[4]. Η εν λόγω μελέτη, καθώς και αυτή της μηχανιστικής διερεύνησης και των τελικών προϊόντων οξείδωσης και της επακόλουθης ατμοσφαιρικής τους αποικοδόμησης είναι μείζονος σημασίας, καθώς δύνανται να συνδράμουν στη χάραξη διεθνών πολιτικών προστασίας του περιβάλλοντος και βελτίωσης της Ποιότητας της Ατμόσφαιρας. Χαρακτηριστικότερη όλων, αποτελεί η συνυπογραφή του πρωτοκόλλου του Montreal (1987), από 190 και πλέον χώρες, που θεσμοθέτησε τη σταδιακή κατάργηση των CFC. Κατά τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας, τον Οκτώβριο του 2016, στο Kigali της Ρουάντα, η δεύτερη σε χρονολογική σειρά Παγκόσμια Συμφωνία Προστασίας Περιβάλλοντος, που ορίζεται βάσει του πρωτοκόλλου του Kyoto, εντάχθηκε στο ελεγκτικό πρωτόκολλο του Montreal και 197 χώρες συμφώνησαν και υπέγραψαν τη μείωση χρήσης των HFC, κατά τουλάχιστον 80% έως το 2050⁵¹. Οι ενώσεις, που αναμένεται

να αντικαταστήσουν τους HFC στις διάφορες εφαρμογές είναι οι υδροφθορολεφίνες (**HFOs**, **HydroFluoroOlefins**), που λόγω παρουσίας του διπλού δεσμού στο μόριό τους, χαρακτηρίζονται από μικρότερους τροποσφαιρικούς χρόνους ζωής και σημαντικά μικρότερους δείκτες GWP. Η συγκεκριμένη μελέτη θα συνδράμει επιπλέον, στην αξιόπιστη σύγκριση εγκυρότητας χρήσης δυνητικών εναλλακτικών, καθώς αποτελεί μέρος της καθολικής αποτίμησης της επίδρασης του HFC-134a στην Υπερθέρμανση του Πλανήτη, την Κλιματική Αλλαγή και την Ποιότητα της Ατμόσφαιρας (**Full Lifetime Cycle Assessment, FLCA**), που διεξάγεται στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Κινητικής του Τμήματος Χημείας, στο Πανεπιστήμιο της Κρήτης, σε συνεργασία με την Εθνική Διοίκηση Ωκεανών και Ατμόσφαιρας (**National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA**), με χρήση παρεμφερών μεθόδων, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Βιβλιογραφία

¹ Seinfeld J.H., Pandis S.N.: *Atmospheric Chemistry; From Air Pollution to Climate Change-2nd ed.*, John Wiley & Sons, Inc., 2006, 6, 270-272

² WMO (World Meteorological Organization): *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010*, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No.52, Geneva, Switzerland, 2011, 5.47-5.49

³ Raff J.D., Njagic B., Chang W.L., Gordon M.S., Dabdub D., Gerber R.B., Finlayson-Pitts B.: Chlorine activation indoors and outdoors via surface-mediated reactions of nitrogen oxides with hydrogen chloride, *PNAS*, **2009**, vol. 106, no. 33, 13647–13654

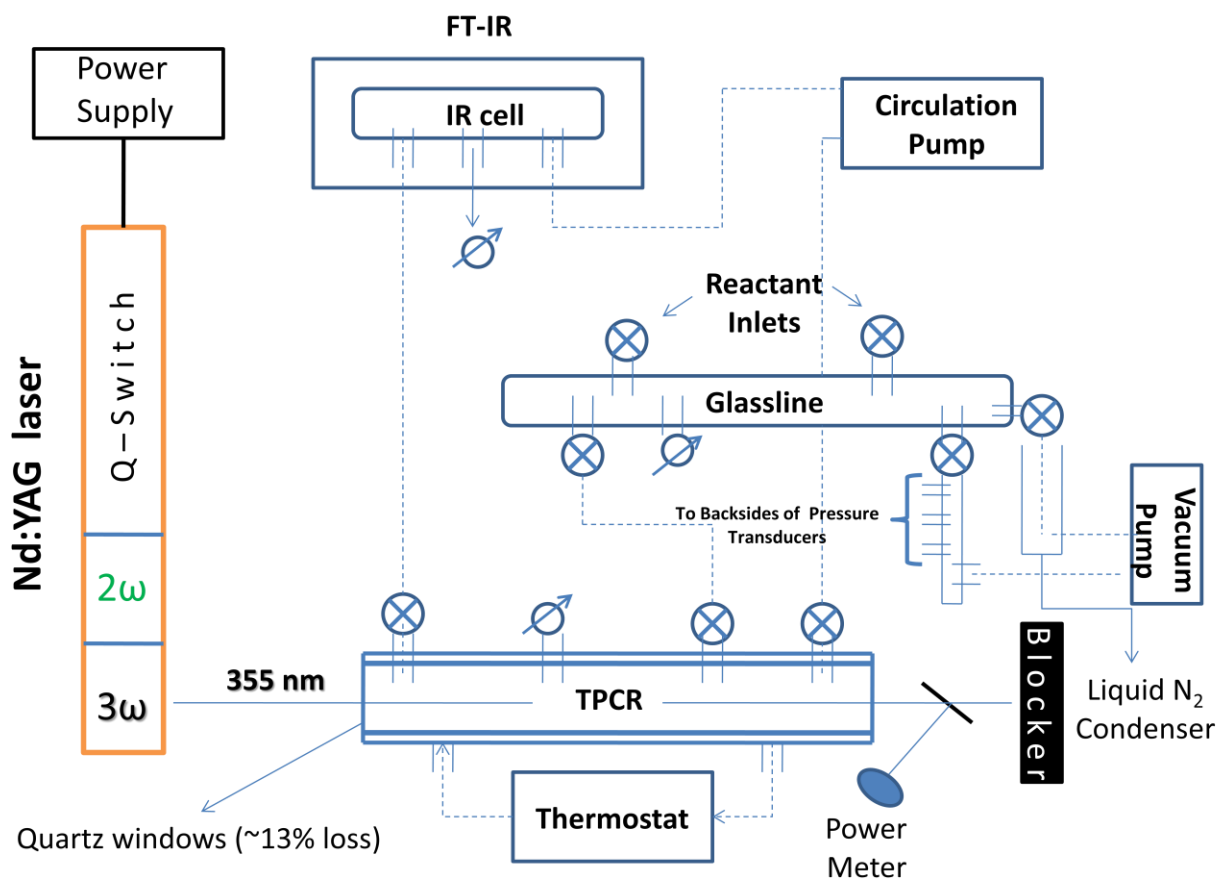
⁴ C. W. Spicer, E. G. Chapman, B. J. Finlayson-Pitts, R. A. Plastridge, J. M. Hubbe, J. D. Fast C. M. Berkowitz: Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air, *Nature*, **394**, 1998

⁵ <https://www.epa.gov/ozone-layer-protection/recent-international-developments-under-montreal-protocol>

3. Πειραματικό Μέρος

3.1 Τεχνική TPCR/FT-IR^[1,6]

Τα πειράματα κινητικής εκτελέστηκαν στο σύστημα Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα συζευγμένο με κατά Fourier μετασχηματιζόμενη φασματοσκοπία Υπερύθρου (Thermostated Photochemical Reactor/ Fourier Transform InfraRed spectroscopy, TPCR/FT-IR) στο Εργαστήριο Φωτοχημείας και χημικής Κινητικής (Laboratory of Photochemistry and Kinetics, LaPKin), στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Στο ακόλουθο σχήμα απεικονίζεται, σε απλουστευμένη μορφή, η πειραματική διάταξη.



Σχ. 3.1.1 Απλουστευμένη αναπαράσταση του συστήματος TPCR/FT-IR.

Η διάταξη χωρίζεται σε τρία, άρρηκτα συνδεδεμένα, βασικά υποσυστήματα. Το σύστημα παροχής και εκκένωσης αντιδραστηρίων, το σύστημα αντίδρασης και το σύστημα ανίχνευσης.

3.1.1 Υποσύστημα Παροχής Αντιδραστηρίων

Το τμήμα αυτό της διάταξης αποτελείται από αποθηκευτικούς όγκους φύλαξης των ενώσεων (γυάλινα bulbs, φιάλες υπερπίεσης) και τις, από αδρανές ελαστικό υλικό (Teflon), κατασκευασμένες διασυνδέσεις τους με την κεντρική γραμμή παροχής προς τον αντιδραστήρα, μία γυάλινη, κυλινδρικού σχήματος, κατασκευή, όγκου ~4 L. Η εισαγωγή των ενώσεων στη γραμμή παροχής και τον αντιδραστήρα, ελέγχεται και ρυθμίζεται σε διάφορα σημεία από βαλβίδες τύπου on/off ή ρυθμιστικών βαλβίδων (needle valve), όπου απαιτείται. Η γραμμή παροχής είναι συνδεδεμένη με περιστροφική αντλία κενού, μέσω μίας παγίδας υγρού αζώτου, για την κατακράτηση τοξικών ή διαβρωτικών αερίων, ενώ το κενό μετριέται με ένα μετρητή χαμηλού κενού θερμικής αγωγιμότητας (Pirani Gauge) και στο σύνολο των πειραμάτων ήταν της τάξης του 10^{-3} mbar.

3.1.2 Υποσύστημα αντίδρασης

Το κέντρο ενδιαφέροντος του συστήματος, αποτελείται από δύο μέρη: τον αντιδραστήρα και ένα laser Nd:YAG. Ο αντιδραστήρας είναι ένα διπλότοιχο δοχείο από πυρίμαχο γυαλί, μήκους 84 cm και όγκου 4.22 L. Το εσωτερικό του είναι επικαλυμμένο με μία λεπτή επίστρωση φθοροπολυμερούς (Teflon®-FEP121A), που περιορίζει τη χημική δραστηριότητα των τοιχωμάτων του. Στο διάκενο των διπλών τοιχωμάτων μπορεί να ρέει κατάλληλα επιλεγμένο κυκλοφορητικό υγρό, η θερμοκρασία του οποίου ρυθμίζεται από μία εξωτερική μονάδα θερμο-/κρυο-στάτησης. Για τυπικές και υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιήθηκε νερό ως κυκλοφορητικό υγρό, ενώ για χαμηλότερες του σημείου τήξης του νερού, χρησιμοποιήθηκε καθαρή μεθανόλη. Για την εξασφάλιση της καλύτερης δυνατής σταθερότητας της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα σε πειράματα σε χαμηλές θερμοκρασίες, ο αντιδραστήρας είναι επιπλέον καλυμμένος με μονωτικό υλικό. Οι βάσεις του κυλινδρικού αντιδραστήρα είναι δύο στεγανώς προσαρτημένα παράθυρα χαλαζία, που επιτρέπουν τη διέλευση της τρίτης αρμονικής του Nd:YAG laser ($\lambda = 355$ nm). Το Nd:YAG είναι ένα laser στερεάς κατάστασης, με ενεργό μέσο ένα κρύσταλλο υτρίου εμπλουτισμένο με τρισθενή ιόντα νεοδυμίου ($\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) και μέσο άντλησης λυχνίες έκλαμψης. Το ενεργό μέσο φιλοξενείται σε επιφάνεια αλουμινίου. Με τη λειτουργία Q-Switch, που επιτρέπει την υπέρβαση της συνθήκης κατωφλίου της οπτικής κοιλότητας, μπορεί να εκπέμπει παλμικά (συχνότητα 10 Hz) στα 1064 nm, στο υπέρυθρο. Η εισαγωγή μη γραμμικών κρυστάλλων (δι-δευτεριωμένου φωσφορικού καλίου, KDP) στην πορεία της δέσμης του συνεπάγεται, όταν πληρείται ικανοποιητικά η συνθήκη phase matching,

την παραγωγή ικανής ποσότητας φωτονίων στη 2^η και 3^η αρμονική, στα 532 (πράσινο) και 355 nm (υπεριώδες), αντίστοιχα. Η 3^η αρμονική χρησιμοποιείται για τη φωτοχημική παραγωγή των ατόμων χλωρίου από μοριακό χλώριο (Cl₂), καθώς το Cl₂ εμφανίζει έντονη απορρόφηση στο συγκεκριμένο μήκος κύματος.

3.1.3 Υποσύστημα ανίχνευσης

Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου

Πλησίον του αντιδραστήρα βρίσκεται ένα φασματοφωτόμετρο υπερύθρου, το οποίο περιέχει ένα ειδικά κατασκευασμένο κελί, οπτικής διαδρομής 16.31 cm, που συνδέεται από τη μία μεριά απευθείας με τον αντιδραστήρα, και από την άλλη με μία παλμική αντλία ανακύκλωσης, το άλλο μέρος της οποίας είναι επίσης συνδεδεμένο με τον αντιδραστήρα. Οι τρεις αυτές μονάδες συνιστούν ένα κλειστό κύκλωμα, μέσα στο οποίο το αέριο μίγμα μπορεί να ανακυκλώνεται. Η ανακύκλωση είναι απαραίτητη για την ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος, ώστε οι καταναλώσεις και οι παραγωγές που συμβαίνουν στον αντιδραστήρα να είναι άμεσα παρατηρήσιμες στο φασματοφωτόμετρο IR.

Το ίδιο το φασματοφωτόμετρο IR, εκτός από το χώρο που τοποθετείται το κελί, περιέχει την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, ένα συμβολόμετρο Michelson, τον ανιχνευτή και τη μονάδα ηλεκτρονικής και υπολογιστικής επεξεργασίας.

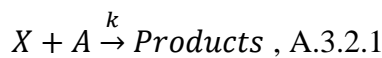
Η φωτεινή πηγή είναι μία υψηλής έντασης κεραμική λυχνία, με φάσμα εκπομπής 350 – 7800 cm⁻¹. Οι ακτίνες φωτός ευθυγραμμίζονται χωρίς να διαχωριστούν τα μήκη κύματος και εισέρχονται στο συμβολόμετρο Michelson. Εκεί, η πολυχρωματική δέσμη μοιράζεται από ένα διαχωριστή δέσμης (Au/Ge) με ανακλαστικότητα 50%, κατά το ένα ήμισυ προς ένα σταθερό και κατά το άλλο ήμισυ προς ένα κινητό κάτοπτρο. Κατά την επιστροφή τους, κατόπιν ανάκλασης, τα κύματα συμβάλλουν στο διαχωριστή δέσμης και εκπέμπονται προς το δείγμα και τον ανιχνευτή. Το αποτέλεσμα αυτής της συμβολής καθορίζεται, από τη διαφορά μήκους διαδρομής της δέσμης, που καθορίζεται από το κινητό κάτοπτρο. Το αποτέλεσμα της ακτινοβολήσης είναι ένα συμβολογράφημα, που συσχετίζει τη σχετική ένταση με το χρόνο. Ο μετασχηματισμός Fourier των συμβολογραφημάτων συμπεριλαμβανομένης της απορρόφησης του δείγματος οδηγεί στην κατασκευή φασμάτων υπερύθρου, μετατρέποντας τον χώρο του χρόνου, σε χώρο συχνοτήτων .

Διαφορικά μανόμετρα

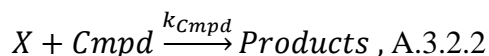
Η πίεση στο χώρο του αντιδραστήρα, του οπτικού κελιού και της γραμμής παροχής μπορεί να μετρηθεί, ανά πάσα στιγμή, μέσω μίας διαφραγματικής μεμβράνης παραμόρφωσης, που μετράει την πίεση διαφορικά και είναι προσαρτημένες σε καθέναν από τους κύριους όγκους της διάταξης. Ο συγκεκριμένος μετρητής πίεσης μετράει την παραμόρφωση που προκαλείται στη μία πλευρά της μεμβράνης λόγω πίεσης σε σχέση με το μηδέν αναφοράς που είναι η άλλη πλευρά της, καθώς εκκενώνεται διαρκώς από την περιστροφική αντλία.

3.2 Μέθοδος σχετικών ταχυτήτων^[1,2,6,7]

Σε αντιδράσεις, όπου η παρακολούθηση της συγκέντρωσης κάποιου εκ των αντιδρώντων είναι επίζηλο εγχείρημα, όπως στην παρούσα περίπτωση, κατά την αντίδραση του HFC-134a με τα πολύ δραστικά άτομα χλωρίου, ο προσδιορισμός του συντελεστή ταχύτητας k δύναται να πραγματοποιηθεί, μέσω της μεθόδου σχετικών ταχυτήτων (**RelativeRateMethod: RRM**). Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ταυτόχρονη κατανάλωση μίας ένωσης ενδιαφέροντος και μίας ένωσης αναφοράς, γνωστού συντελεστή ταχύτητας. Η κατανάλωση μίας ένωσης, στο πλαίσιο όπου δεν ορίζονται τελικά προϊόντα, μπορεί να εκφραστεί από μία στοιχειώδη αντίδραση του τύπου:



Για την ένωση ενδιαφέροντος Cmpd (compound) και την ένωση αναφοράς Ref (reference), μπορεί να γραφτεί:



$$v_{Cmpd} = -\frac{d[Cmpd]}{dt} = k_{Cmpd}[X][Cmpd]$$



$$v_{Ref} = -\frac{d[Ref]}{dt} = k_{Ref}[X][Ref]$$

Ολοκληρώνοντας τους νόμους ταχύτητας για τις δύο ενώσεις, προκύπτουν οι ακόλουθες σχέσεις:

$$-\int_{t=0}^t \frac{d[Cmpd]}{[Cmpd]} dt = k_{Cmpd} \int_{t=0}^t [X] dt \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[Cmpd]_0}{[Cmpd]_t}\right) = k_{Cmpd} \int_{t=0}^t [X] dt$$

και

$$-\int_{t=0}^t \frac{d[Ref]}{[Ref]} dt = k_{Ref} \int_{t=0}^t [X] dt \Leftrightarrow \ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right) = k_{Ref} \int_{t=0}^t [X] dt$$

Με τη διαίρεση των δύο εξισώσεων απαλείφεται ο όρος που περιέχει τη συγκέντρωση της δραστικής ουσίας, [X], και καταλήγουμε σε μία γραμμική σχέση μεταξύ των λογαρίθμων του λόγου συγκεντρώσεων των Cmpd και Ref:

$$\ln\left(\frac{[Cmpd]_0}{[Cmpd]_t}\right) = \frac{k_{Cmpd}}{k_{Ref}} \ln\left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t}\right) \text{ Εξ. 3.2.1}$$

Η εξίσωση αυτή αναπαριστάται από μία ευθεία, που διέρχεται από την αρχή των αξόνων, με κλίση $\frac{k_{Cmpd}}{k_{Ref}}$, και συνεπώς, έμμεσα, προσδιορίζεται ο συντελεστής ταχύτητας αντίδρασης της ένωσης με τη δραστική οντότητα.

3.2.1 Προϋποθέσεις χρήσης της RRM

Η RRM, στο επίπεδο των μαθηματικών είναι μία εξιδανίκευση και η προσέγγιση της επιβάλλει ορισμένες προϋποθέσεις, οι οποίες προσαυξάνονται μάλιστα στην πρακτική εφαρμογή της μεθόδου στο πείραμα.

Θεμελιώδεις περιορισμοί

1. Αρχικά, πρέπει οι συντελεστές ταχύτητας να είναι σταθεροί, αμελητέα μεταβλητοί, ή να υπάρχει τρόπος να εκτιμηθεί η μεταβολή τους στη διάρκεια του πειράματος. Για αντιδράσεις απόσπασης, όπως αυτή που μελετάται στην παρούσα εργασία, ο συντελεστής ταχύτητας παρουσιάζει εξάρτηση από τη θερμοκρασία, ενώ δεν αναμένεται εξάρτηση από άλλα μεγέθη όπως η πίεση, όπως συμβαίνει σε αντιδράσεις προσθήκης, στις οποίες η πρόοδος την αντίδρασης κρίνεται από τη σταθεροποίηση ενδιάμεσων προσθήκης, με την απαγωγή ενέργειας από κάποιο τρίτο σώμα. Έτσι, για την κινητική μελέτη με την RRM απαραίτητη είναι η καλή θερμοστάτηση του μίγματος αντίδρασης, ώστε οι συντελεστές ταχύτητας να είναι, όσο το δυνατόν, σταθεροί.

2. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων πρέπει να καθορίζονται μόνο από τις διεργασίες που έχουν ληφθεί υπόψη, και κατά προτίμηση να μειώνονται μόνο από την αντίδραση με τη δραστική οντότητα που μελετάται. Πρέπει, λοιπόν, οι ενώσεις να μην αντιδρούν μεταξύ τους ή δευτερογενώς με τα σχηματιζόμενα προϊόντα και να μην επανασηματίζονται μέσω άλλων διεργασιών. Οι δευτερογενείς αντιδράσεις με τις παραγόμενες ρίζες συνήθως ελέγχονται με την κλιμακωτή προσθήκη μοριακού οξυγόνου στο μίγμα της αντίδρασης. Άλλες διεργασίες είναι η ισορροπία της προσρόφησης - εκρόφησης στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, η ετερογενής υδρόλυση, ο πολυμερισμός τους στην επιφάνεια ή η δημιουργία αερολυμάτων, καθώς επίσης η ενδεχόμενη θερμική ή λόγω ακτινοβόλησης διάσπαση των ενώσεων.

Φασματοσκοπικοί περιορισμοί

Η παρακολούθηση των συγκεντρώσεων γίνεται μέσω των απορροφητικότητας στην περιοχή 400-4000 cm^{-1} , που αντιστοιχεί στο υπέρυθρο τμήμα του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (mid-IR). Η απορρόφηση φωτός σε αυτή την περιοχή οφείλεται στις IR παρατηρήσιμες δονητικές μεταβάσεις. Για μίγματα μορίων οι επικαλύψεις κορυφών είναι

αναμενόμενες και ο περιορισμός τους είναι επιθυμητός. Οπότε, ακόμα κι αν η "αποσυμφόρηση" των φασμάτων καθίσταται δυνατή με την αφαίρεση πρότυπων φασμάτων των ενώσεων από το περίπλοκο φάσμα που αναπόφευκτα προκύπτει, καλό είναι, οι ενώσεις που επιλέγονται από τον πειραματιστή να δίνουν κορυφές σε περιοχή χωρίς συνεισφορά από άλλα αντιδρώντα και, πιο σημαντικά, από τα προϊόντα των αντιδράσεων που εκκινούνται.

Η φασματοσκοπική εύρεση συγκεντρώσεων από τις απορροφητικότητες προϋποθέτει τη γραμμική τους συσχέτιση μέσω του νόμου Beer-Lambert. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη γραμμική συμπεριφορά είναι πολυάριθμοι, με σημαντικότερο τον ακόλουθο: οι περιοχές του φάσματος, όπου η ενεργός διατομή απορρόφησης είναι μεγάλη, εμφανίζουν μεγάλες απορροφητικότητες. Ένα από τα φυσικά και εμπειρικά τεκμηριώσιμα αίτια για αυτή την απόκλιση, είναι ότι για μεγάλη οπτική πυκνότητα, ένας όρος που εδώ αρμόζει καλύτερα για την εξήγηση του φαινομένου από την απορροφητικότητα, ανά στοιχειώδη μονάδα μήκους, η ένταση της ακτινοβολίας μειώνεται πολύ. Δεδομένου ότι η ενεργός διατομή απορρόφησης για κάθε μήκος κύματος είναι χαρακτηριστική της κάθε χημικής ένωσης και ότι στα πειράματα που διεξήχθησαν η οπτική διαδρομή ήταν σταθερή, η ποσότητα των ενώσεων που χρησιμοποιούνταν κάθε φορά έπρεπε να μην ξεπερνά ένα τυπικό όριο απορροφητικότητας ~ 0.7 , για κάθε ένωση.

Περιορισμοί επιβαλλόμενοι από την ταχύτητα

Στην RRM πραγματοποιούνται ανταγωνιστικές αντιδράσεις με το ίδιο δραστικό αντιδρόν. Η ταχύτητα κατανάλωσης των αντιδρώντων, όπως φαίνεται και από τις παραπάνω εξισώσεις εξαρτάται από το συντελεστή ταχύτητας και τις συγκεντρώσεις των ενώσεων και της δραστικής οντότητας. Οι παράγοντες αυτοί παρέχουν τον έλεγχο για τη γραμμικότητα του αποτελέσματος της RRM και για τη μεγιστοποίηση της ευαισθησίας, η οποία εξασφαλίζεται με την παρεμφερή κατανάλωση των αντιδρώντων, αποκλειστικά μέσω της μελετούμενης αντίδρασης. Γίνεται, λοιπόν, εμφανής η ανάγκη επιλογής ένωσης αναφοράς με παρεμφερή συντελεστή ταχύτητας με αυτόν της ένωσης ενδιαφέροντος. Στα συγκεκριμένα πειράματα, όπου μελετήθηκε μία σχετικά αργή αντίδραση, χρησιμοποιήθηκε ως ένωση αναφοράς η 1,1,1,3,3,3-εξάφθορο -2-προπανόλη με $k_{Ref} = 1.9 \times 10^{-14} \pm 0,34 \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, στους 296 K^[3].

3.3 Χημικά αντιδραστήρια

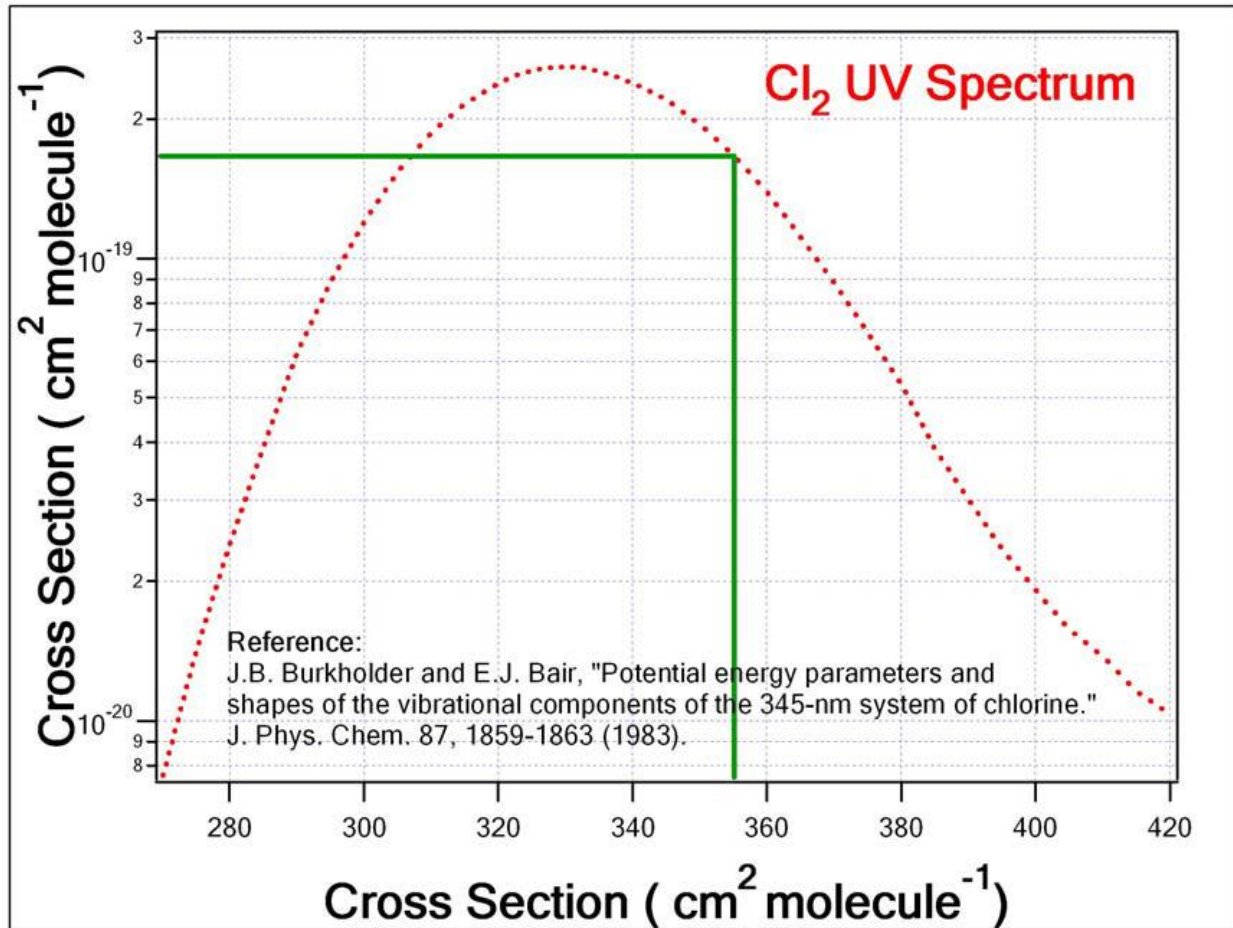
Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν τα ακόλουθα:

- HFC-134a (ABCR, 99%)
- Συνθετικός αέρας (79.5% N₂ και 20.5% O₂, Messer, 99.99%)
- He (Αέρια Κρήτης Δοξαστάκης, 99,99%)
- (CF₃)₂CHOH (Acros Organics, 99.9%)
- Cl₂(Merck, >99.0%)

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν αυτούσια, με εξαίρεση τη φθοριωμένη αλκοόλη, η οποία υπέστη αλληπάλληλους κύκλους freeze-pump-thaw για την απομάκρυνση του επιδιαλυτωμένου σε αυτή O₂. Το μοριακό χλώριο χρησιμοποιήθηκε σε μείγμα Cl₂/He 5.04%, παρασκευασμένο με τη μέθοδο της τυρβώδους ανάμειξης.

3.4 Παραγωγή ατόμων Cl στην TPCR/FT-IR

Τα άτομα χλωρίου παράγονται in-situ στον αντιδραστήρα. Ως πρόδρομη ένωση χρησιμοποιήθηκε το μοριακό χλώριο Cl₂, σε μείγμα (Cl₂/He 5.04%). Το μοριακό χλώριο ακτινοβολήθηκε με την 3^η αρμονική ενός Nd:YAG laser, στα 355 nm. Η ενέργεια των φωτονίων αυτών (≈ 3.5 eV) επαρκεί για τη διάσπαση του δεσμού Cl-Cl (≈ 2.5 eV) ^[4]. Σε αυτό το μήκος κύματος, όπως καταδεικνύεται από το Δ.3.4.1, η ενεργός διατομή απορρόφησης του μοριακού χλωρίου είναι αρκετά μεγάλη, γνωρίζοντας τιμή $\sigma_{355} = 1.66 \times 10^{-19} \text{cm}^2 \text{molecule}^{-1}$, εξασφαλίζοντας ικανοποιητική ποσότητα παραγόμενων ατόμων χλωρίου ανά παλμό laser.



Δ.3.4.1 Διάγραμμα ενεργούς διατομής απορρόφησης στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος για το μοριακό χλώριο από τη βιβλιογραφία ^[5].

Ακριβέστερα, η αρχική συγκέντρωση ατόμων χλωρίου είναι δυνατόν να εκτιμηθεί βάσει της έκφρασης:

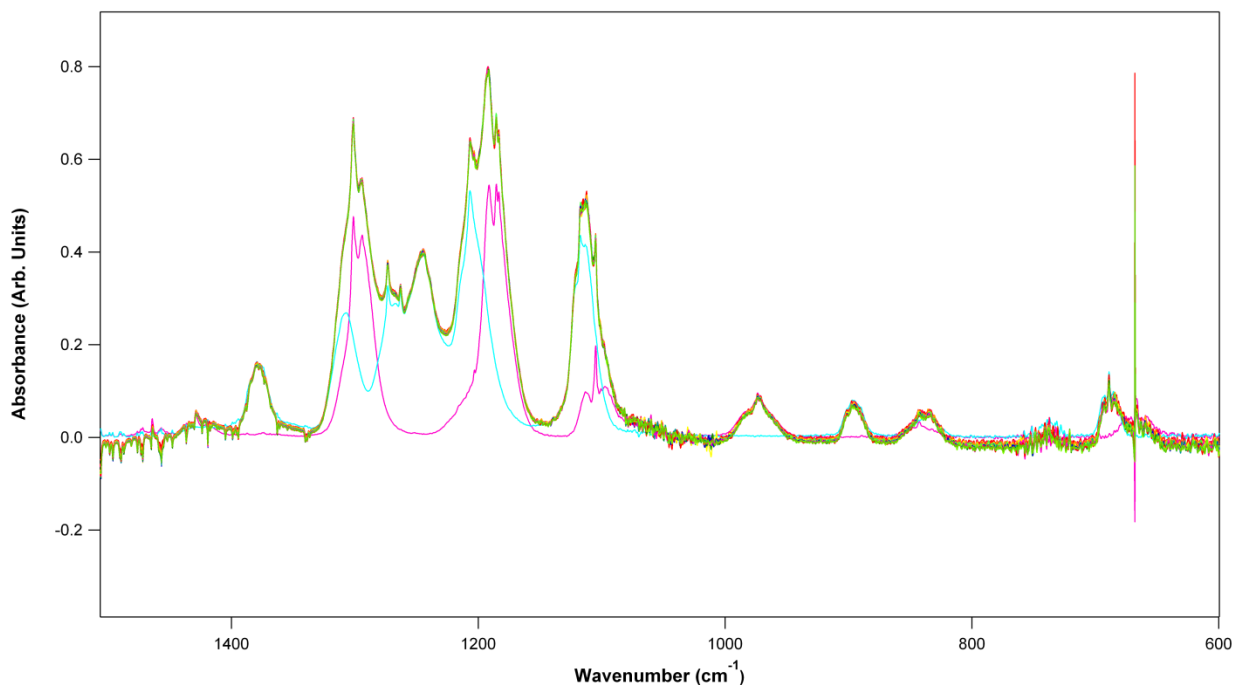
$$[Cl]_0 = [Cl_2] \times \sigma_{355 \text{ nm}}(Cl_2) \times \Phi_{Cl} \times F, \text{ Εξ. 3.4.1}$$

Όπου, Φ_{Cl} η κβαντική απόδοση παραγωγής των ατόμων Cl για το συγκεκριμένο μήκος κύματος ($\lambda=355 \text{ nm}$), με τιμή 2, και F η ροή φωτονίων, με μονάδες $\text{mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$.

3.5 Πείραμα Ελέγχου Εγκυρότητας Κινητικών Μετρήσεων

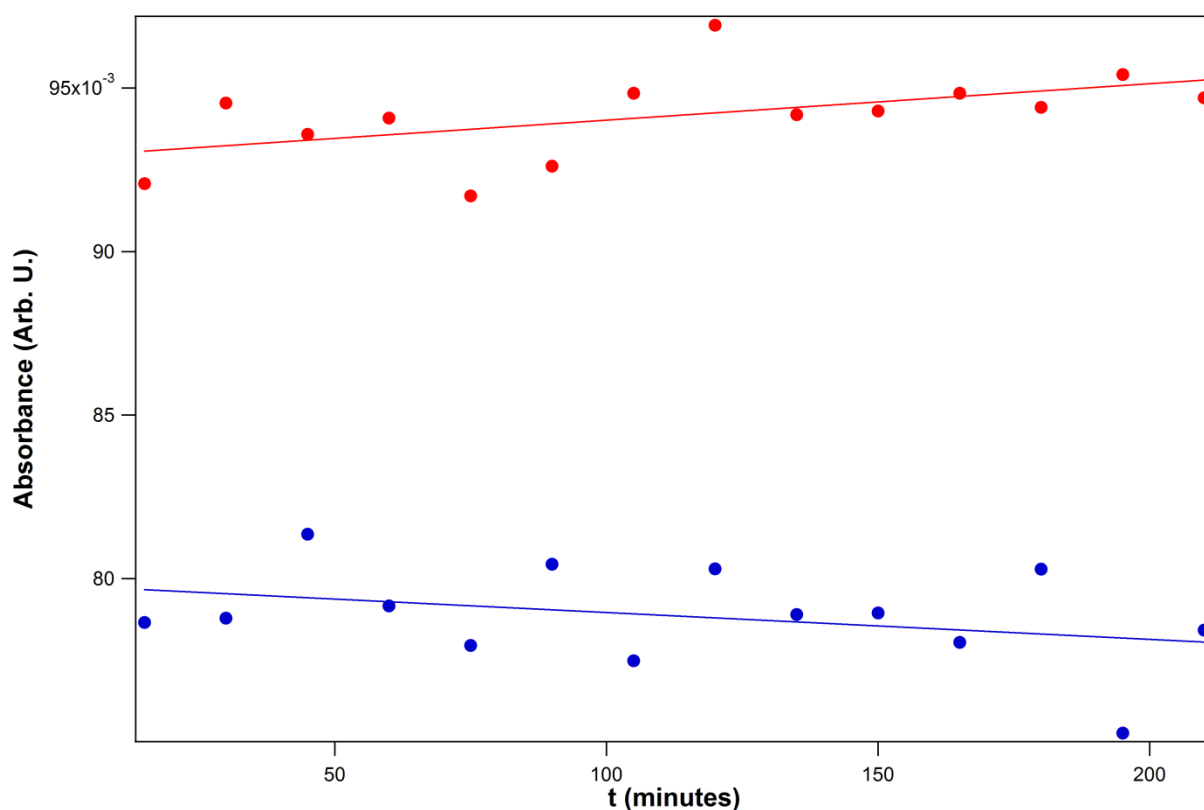
Οι προϋποθέσεις που τέθηκαν στην ενότητα 3.2.1 πρέπει να ικανοποιούνται ώστε να λαμβάνονται ακριβή αποτελέσματα, που οδηγούν σε σαφή συμπεράσματα. Πρέπει, λοιπόν, να αποτιμηθεί η συνεισφορά άλλων διεργασιών στην κατανάλωση των αντιδρώντων, όπως η προσρόφηση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, η ετερογενής υδρόλυση, η θερμική αστάθεια και η απευθείας φωτόλυση τους από το laser. Για να ελεγχθεί η συνεισφορά όλων των διεργασιών, πέραν της αντίδρασης με τα άτομα Cl, στην κατανάλωση των αντιδρώντων, εκτελέστηκε το ακόλουθο πείραμα ελέγχου. Το μίγμα αντίδρασης εισήχθη στο σύστημα, όπως σε ένα τυπικό πείραμα, και αφέθηκε να ομογενοποιηθεί, έως ότου οι κορυφές των ενώσεων στο φάσμα υπερύθρου να σταθεροποιηθούν. Ακολούθησε φασματοληψία ανά τακτά χρονικά διαστήματα, καλύπτοντας τη χρονική διάρκεια ενός τυπικού πειράματος. Έπειτα, το δείγμα ακτινοβολήθηκε με την 3η αρμονική του Nd:YAG ($\lambda=355$ nm) για χρονικό διάστημα πολλαπλάσιο των τυπικών ακτινοβολήσεων.

Στο διάγραμμα Δ.3.5.1 φαίνεται το σύνολο των φασμάτων που προέκυψαν, στο εύρος κυματαρίθμων όπου συγκεντρώνεται η πλειονότητα των κορυφών των ενώσεων του μίγματος ($600-1500$ cm^{-1}).



Δ.3.5.1. Συγκεντρωτικό διάγραμμα φασμάτων του μίγματος αντίδρασης κατά την παραμονή του στον αντιδραστήρα για τη χρονική διάρκεια ενός τυπικού πειράματος (~3 ώρες) και την ακτινοβολία του με την 3^η αρμονική του Nd:YAG για πολλαπλάσιο χρόνο από μία τυπική ακτινοβολία (~30 λεπτά), στους 296 K.

Όπως προέκυψε από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, δεν παρατηρήθηκε η παραγωγή κάποιου προϊόντος, ούτε σημαντική κατανάλωση των αντιδρώντων. Η δεύτερη διαπίστωση γίνεται ευκολότερα από την κατασκευή ενός διαγράμματος απορροφητικότητας στο χρόνο διάρκειας του πειράματος ελέγχου, Δ.3.5.2.



Δ.3.5.2. Διάγραμμα χρονικής εξέλιξης απορροφητικότητας του HFC-134a (●) και του HFA (●), στους 296 K.

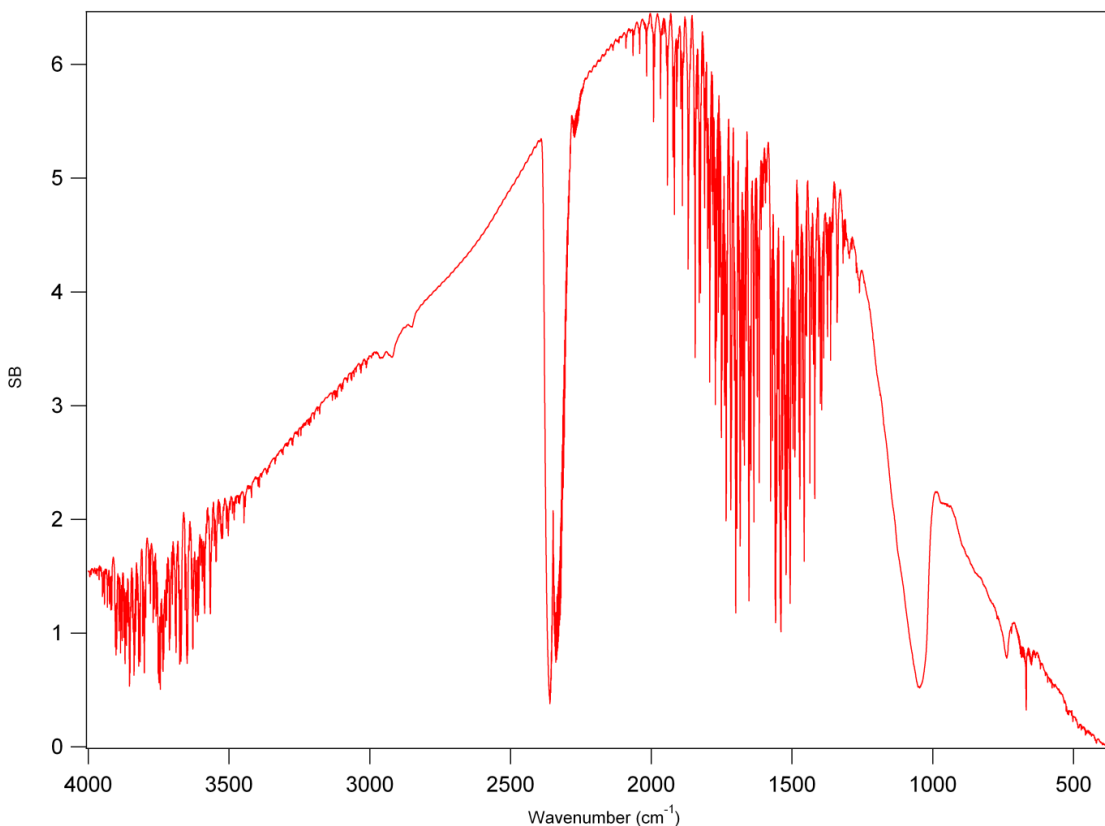
Για την κατασκευή του Δ.3.8.2 επιλέχθηκαν καθαρές από αμοιβαίες συνεισφορές κορυφές των αντιδρώντων, στους 973.9 cm^{-1} και 895.5 cm^{-1} για το HFC και το HFA, αντίστοιχα. Από την εικονιζόμενη γραμμική προσαρμογή μπορεί να διαπιστωθεί η τάση των απορροφητικότητας στο χρόνο, για τις δύο ενώσεις. Οι τάσεις για τις δύο ενώσεις είναι διαφορετικές, αυξητική για το

HFC και μειωτική για το HFA. Η ασυμφωνία αυτή υποδηλώνει ότι οι τάσεις αυτές δεν οφείλονται σε κοινούς παράγοντες, όπως η τυχαιότητα στην αποδοτικότητα της ανάμειξης από την αντλία ανακύκλωσης, η οποία εκφράζεται από την τυχαία διακύμανση των σημείων γύρω από τις ευθείες προσαρμογής. Για το HFA, από την τάση μείωσης, παρατηρείται η συνεισφορά του συνόλου των διεργασιών που μπορούν να οδηγήσουν στην κατανάλωση της εν λόγω ένωσης, που αναμένεται να είναι ετερογενείς αλληλεπιδράσεις με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα και ενδεχόμενη υδρόλυσή της από τα αναπόφευκτα ποσοστά προσροφημένης υγρασίας. Εντούτοις, η μείωση των απορροφητικότητας είναι αμελητέα, όπως εκφράζεται από το συντελεστή της ευθείας προσαρμογής, που είναι της τάξεως του 10^{-5} . Ο συντελεστής για την αυξητική τάση στο HFC είναι αντίστοιχα μικρός. Με βάση αυτές τις προσαρμογές, στο χρονικό παράθυρο ενός τυπικού πειράματος, αναμένεται η μεταβολή στις απορροφητικότητες να είναι της τάξεως του $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ Arb. U.}$, δηλαδή πολύ κοντά στο όριο ανίχνευσης που ορίζει ο θόρυβος για τα φάσματα IR. Έτσι, στους 296 K, η συνεισφορά άλλων διεργασιών δεν δύναται να επηρεάσει την κινητική μελέτη των φαινομένων. Πάρα ταύτα, πρέπει να σημειωθεί η ενδεχόμενη θερμοκρασιακή της εξάρτηση, εξαιτίας της ενδεχόμενης ετερογενούς φύσης αυτών των διεργασιών. Σε υψηλές θερμοκρασίες δεν αναμένεται, λοιπόν, να διαδραματίζουν κανένα ρόλο, αλλά μπορεί να αποκτούν μεγαλύτερη βαρύτητα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

3.6 Περιγραφή τυπικού πειράματος στην TPCR/FT-IR

3.6.1 Εισαγωγή και Ομογενοποίηση Μίγματος Αντίδρασης

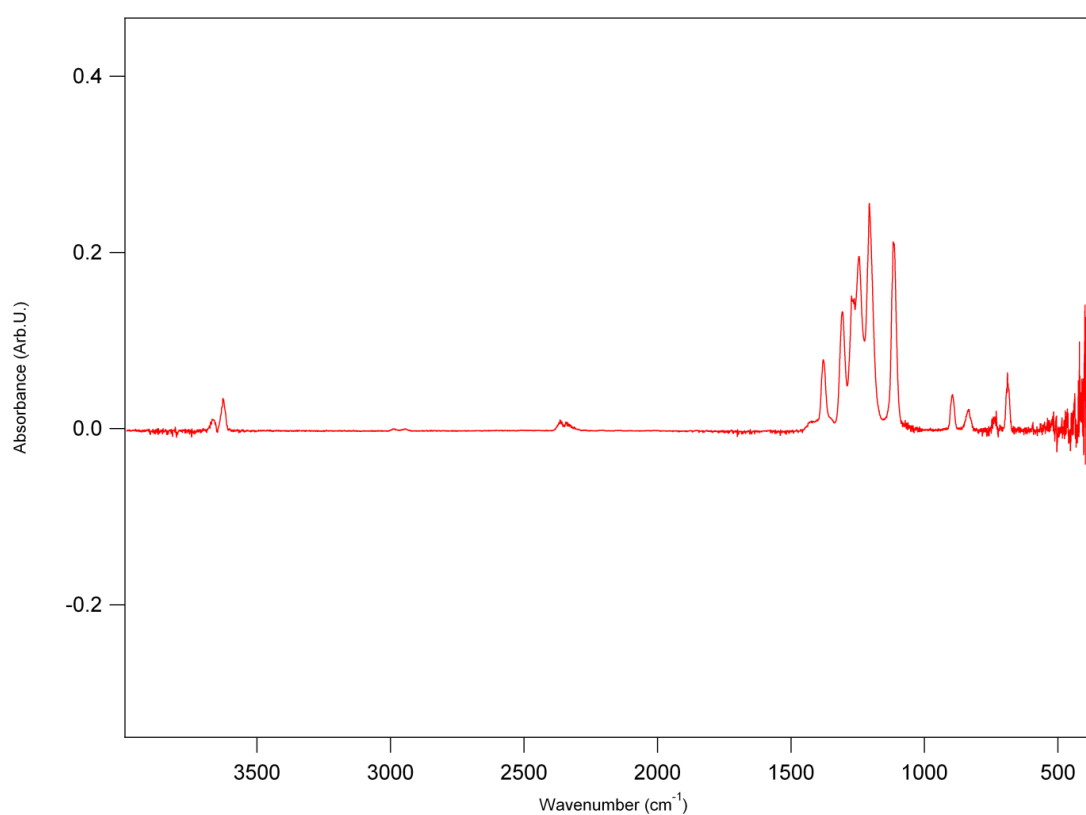
Ένα τυπικό πείραμα ξεκινά με τη λήψη φάσματος υποβάθρου της φωτεινής πηγής του FT-IR και τη ρύθμιση του θερμοστάτη στην επιθυμητή θερμοκρασία, κάνοντας χρήση του καταλληλότερου κυκλοφορητικού υγρού (νερό και καθαρή μεθανόλη για θερμοκρασίες άνω και κάτω των 273,15 K, αντίστοιχα).



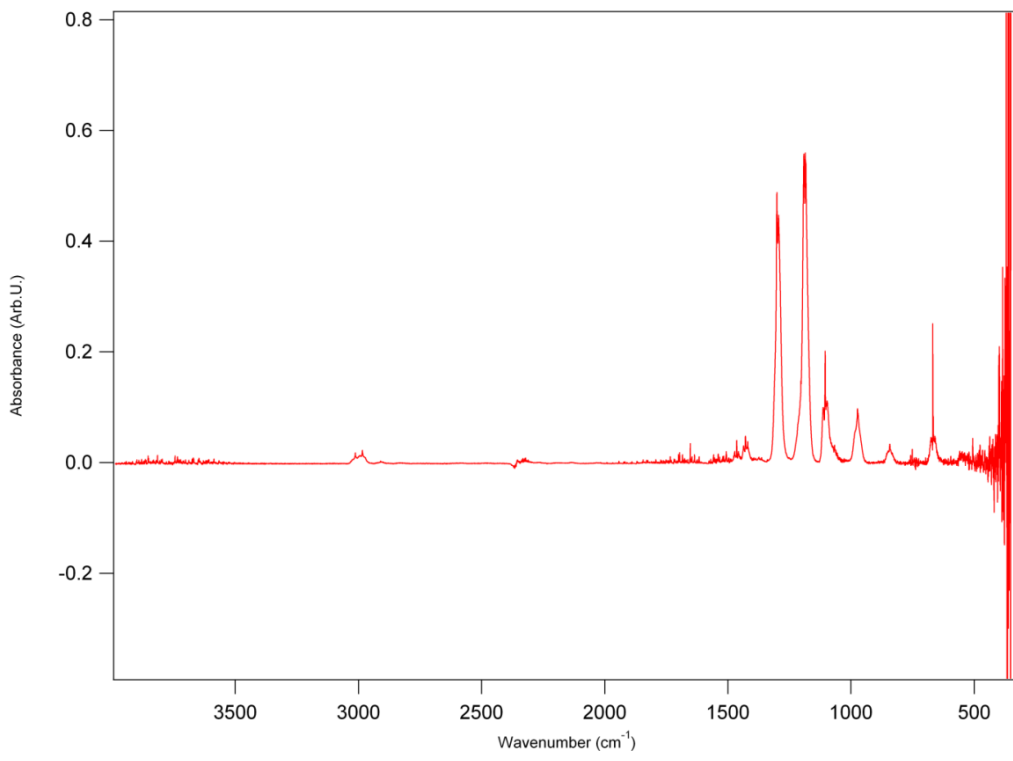
Δ.3.6.1.1 Φάσμα υποβάθρου της λάμπας του φασματοφωτομέτρου IR.

Τα αντιδραστήρια εισάγονται στον αντιδραστήρα, μέσω του συστήματος παροχής, κατά σειρά αυξανόμενης πίεσης. Η ποσότητα του HFC-134a και του HFA είναι της τάξεως του 1 Torr. Δεδομένων των περιορισμών για τη γραμμικότητα του αποτελέσματος, καθώς η αντίδραση με το HFA είναι ταχύτερη, αυτό εισάγεται σε μικρότερη ποσότητα, πρώτο. Η ομογενοποίηση των αερίων σε όλο τον όγκο του συστήματος αντίδρασης διασφαλίζεται από την αντλία ανακύκλωσης. Έτσι, η ποσότητα των ενώσεων που εισάγεται πηγαίνει επίσης, στο οπτικό κελί και παρακολουθείται, πέρα από μανομετρικά και φασματοσκοπικά. Πριν την εισαγωγή του μείγματος χλωρίου, μετράται η ισχύς του laser. Έπειτα, σύμφωνα με τις ποσότητες των αντιδρώντων, εισάγεται περίσσεια χλωρίου, που αντιστοιχεί σε μία τυπική ποσότητα μείγματος Cl₂/He 5.04% περίπου 50 Torr. Η συνολική πίεση του μίγματος αντίδρασης τελικά ρυθμίζεται στην επιθυμητή, με την προσθήκη συνθετικού αέρα (~700 Torr). Το μίγμα ακολούθως ομογενοποιείται και συγχρόνως λαμβάνονται αλληπάλληλα φάσματα υπερόθρου, έως ότου οι

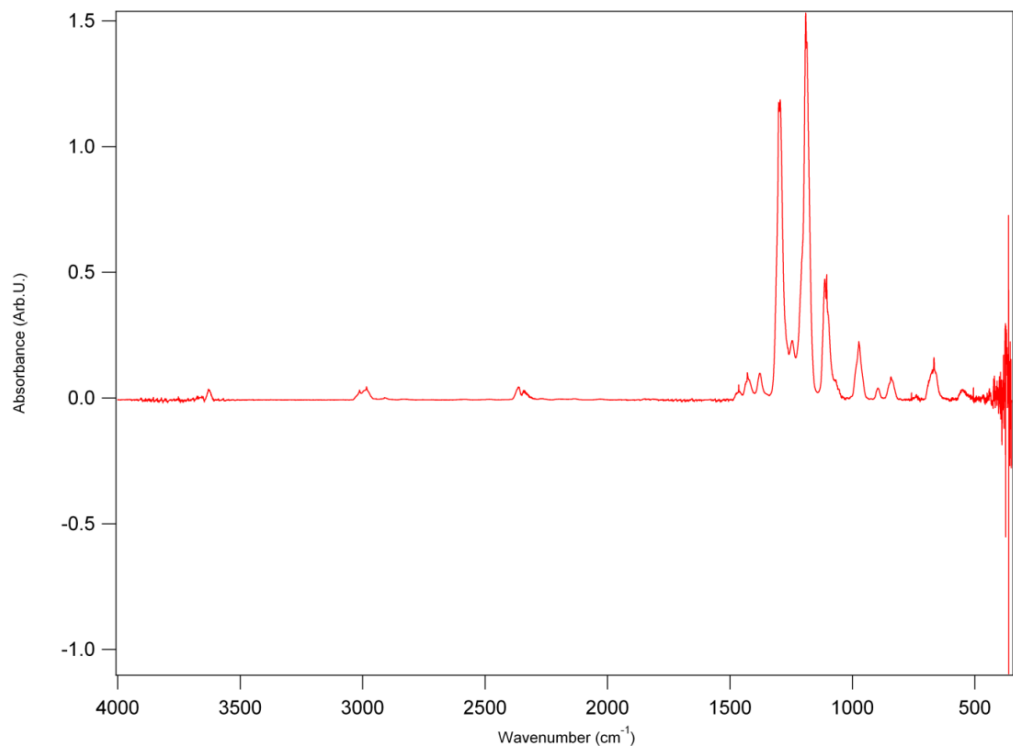
απορροφητικότητες να σταθεροποιηθούν. Τα φάσματα του μείγματος είναι της μορφής του Δ.3.6.1.4. Σε όλα τα φάσματα, στην περιοχή κάτω των 500 cm^{-1} , παρατηρείται έντονος θόρυβος, που οφείλεται στην αποκοπή της διερχόμενης ακτινοβολίας από τα παράθυρα χαλαζία του αντιδραστήρα.



Δ.3.6.1.2 Ενδεικτικό φάσμα απορρόφησης της $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ στο υπέρυθρο.



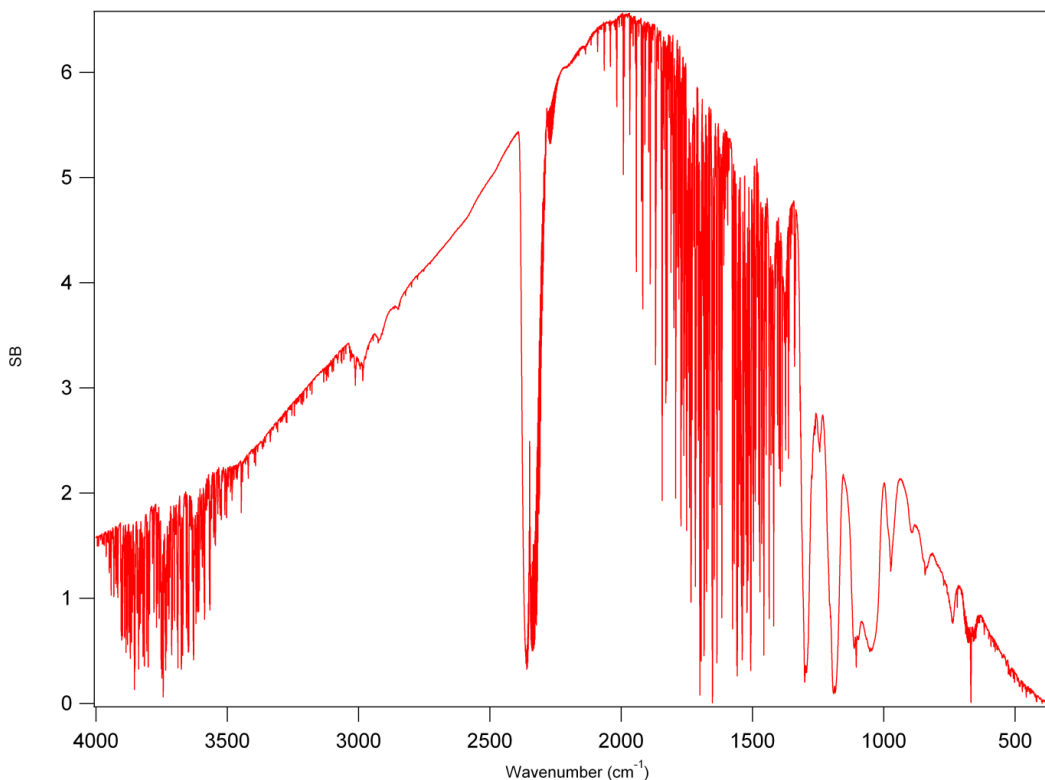
Δ.3.6.1.3 Ενδεικτικό φάσμα απορρόφησης του CF₃CH₂F στο υπέρυθρο.



Δ.3.6.1.4 Ενδεικτικό φάσμα απορρόφησης του μείγματος αντίδρασης στο υπέρυθρο.

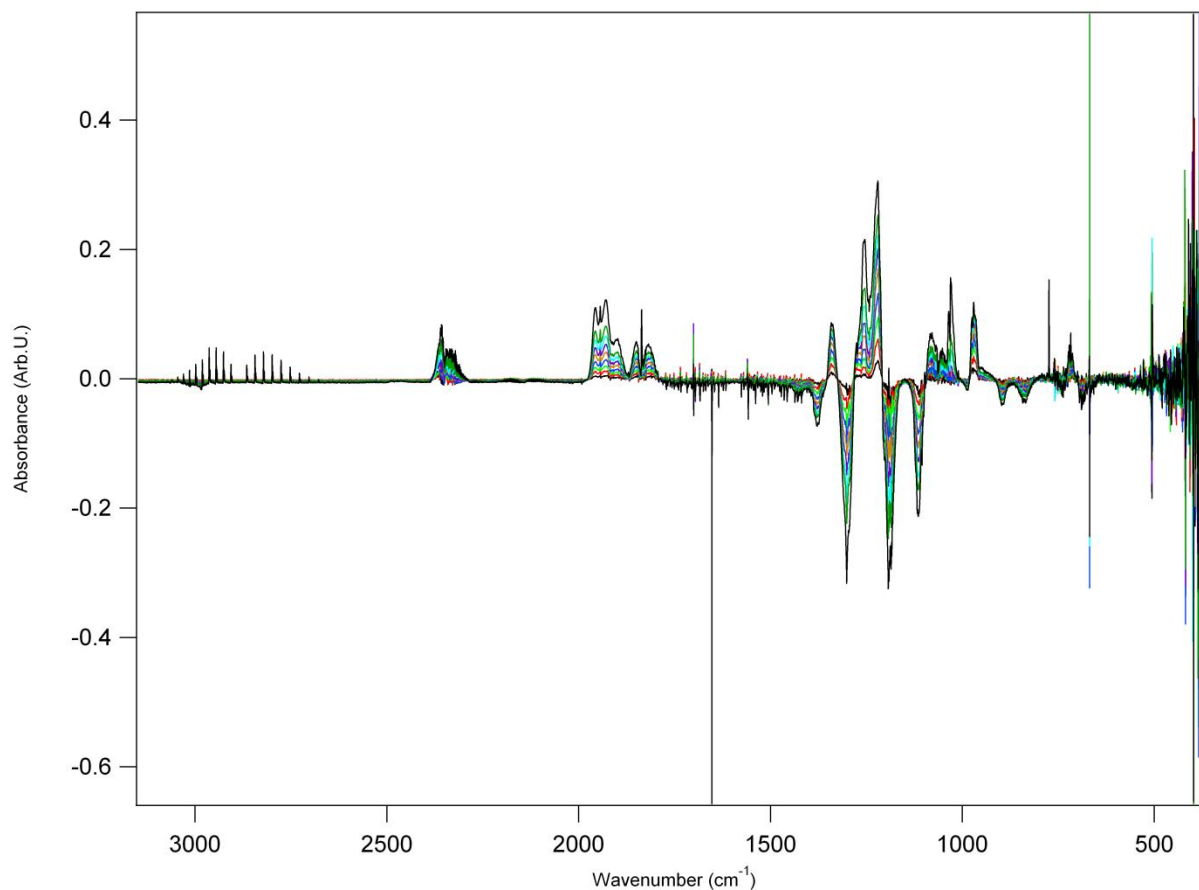
3.6.2 Διαφορικά Φάσματα IR και Ακτινοβολήσεις

Σε αυτό το στάδιο γίνεται, εκ νέου, λήψη φάσματος υποβάθρου, το οποίο αυτή τη φορά περιλαμβάνει τις κορυφές του μίγματος αντίδρασης.



Δ.3.6.2.1. Ενδεικτικό φάσμα υποβάθρου για τα διαφορικά φάσματα απορρόφησης στο υπέρυθρο.

Στο εξής, αυτό το φάσμα αφαιρείται από τα επόμενα. Κατά την ακτινοβολήση, όπου η κατανάλωση των αντιδρώντων εκφράζεται από τη μείωση των απορροφητικότητων τους, ενώ η παραγωγή προϊόντων, από την αύξηση στις περιοχές που συνεισφέρουν ή στην εμφάνιση νέων κορυφών. Συνεπώς, στα διαφορικά IR φάσματα η κατανάλωση των αντιδρώντων προκύπτει στην αρνητική περιοχή (αρνητικές κορυφές), ενώ η παραγωγή προϊόντων, αντίθετα στη θετική περιοχή, όπως φαίνεται στο Δ.3.6.2.2.



Δ.3.6.2.2. Συνδυαστικό διάγραμμα με διαφορικά φάσματα από διαδοχικές ακτινοβολήσεις.

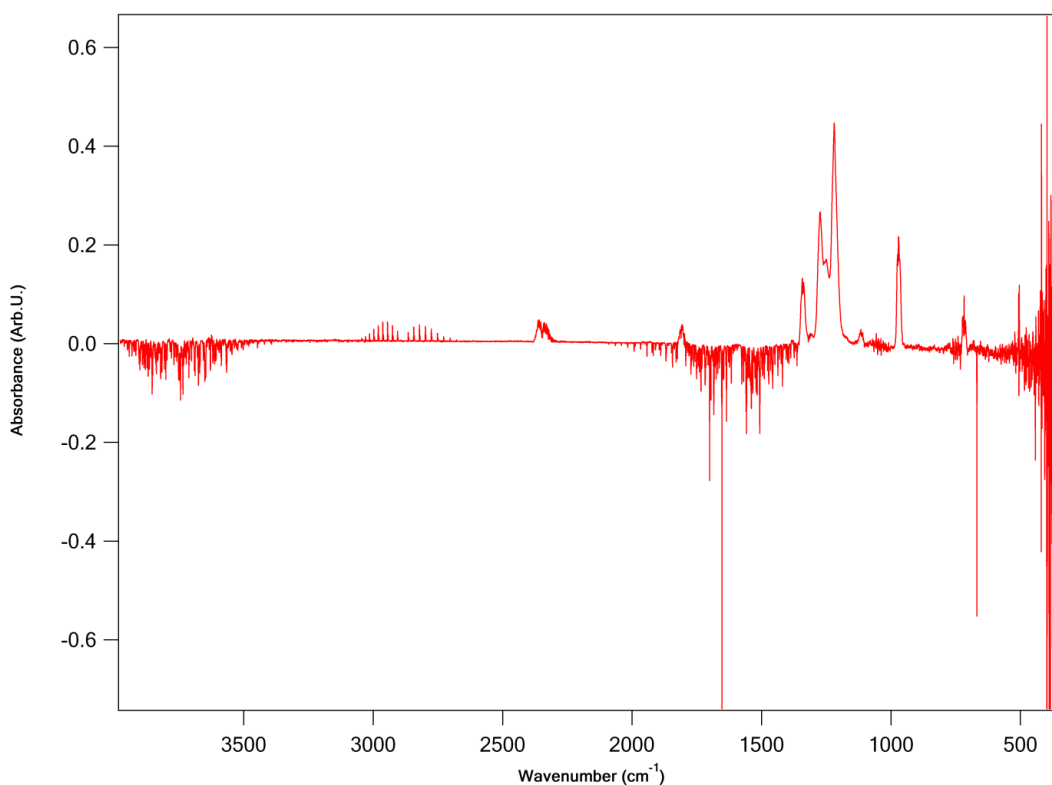
Εικόνες όπως το Δ.3.6.2.2 είναι το αποτέλεσμα υπέρθεσης των φασμάτων που λαμβάνονται έπειτα από κάθε ακτινοβολήση. Σε ένα τυπικό πείραμα, οι ακτινοβολήσεις διαρκούν μερικά λεπτά, με τους απαιτούμενους χρόνους να αυξάνονται με την κατανάλωση των διάφορων αντιδρώντων. Πριν τη λήψη κάθε φάσματος, το μίγμα αφήνεται να ομογενοποιηθεί για μερικά δευτερόλεπτα, ώστε να παρακολουθείται πραγματικά τι συμβαίνει στον αντιδραστήρα, με την κάθε ακτινοβολήση. Το πείραμα λήγει με την εκκένωση του συστήματος και την παγίδευση του εναπομένου χλωρίου στην παγίδα συμύκνωσης, όταν παρατηρείται κατανάλωση 70-90% του ταχύτερα αποικοδομούμενου αντιδρώντος.

3.7 Λήψη πρότυπων φασμάτων προϊόντων

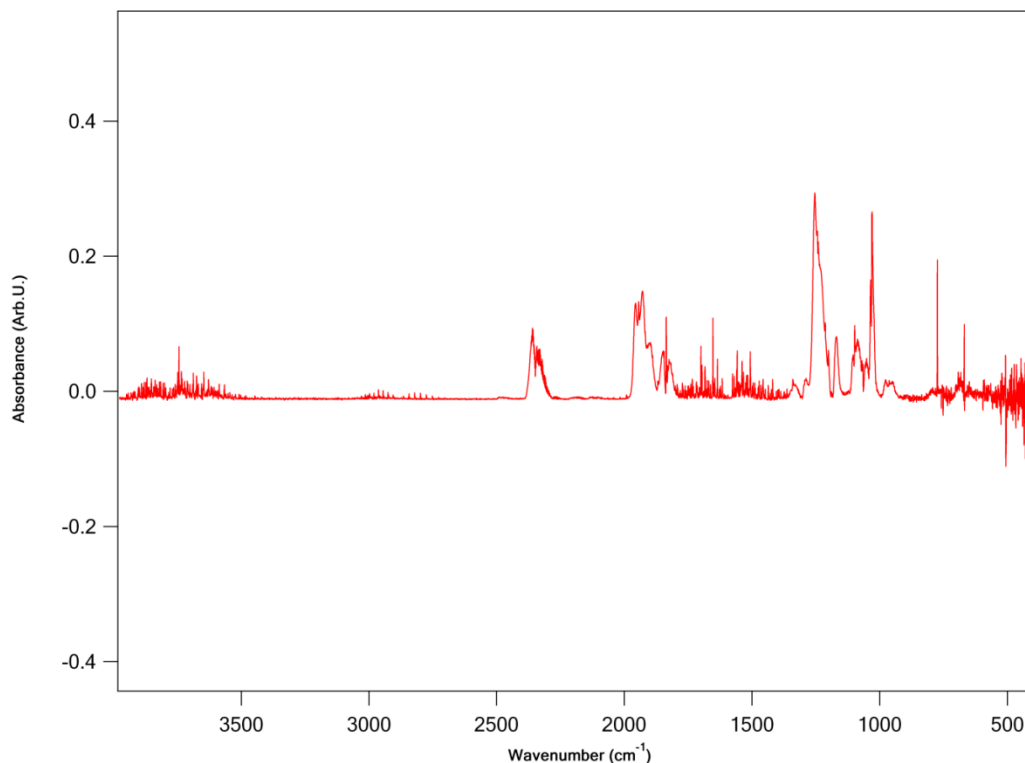
Για την ανάλυση των διαφορικών φασμάτων, απαραίτητη είναι η χρήση πρότυπων, μη διαφορικών φασμάτων, τόσο για τα αντιδρώντα, όσο και για τα προϊόντα, καθώς σε πολλές περιοχές οι κορυφές τους συμπίπτουν. Βάσει αυτών, αφαιρείται η συνεισφορά του σε περιοχές με επικαλύψεις κορυφών και η ανάλυση των φασμάτων γίνεται ευκολότερη.

Για τη λήψη πρότυπων φασμάτων των αντιδρώντων, εισήχθη στον αντιδραστήρα ποσότητα, που αντιστοιχούσε σε απορροφητικότητα που δεν υπερέβαινε τα 0,7 και συνθετικό αέρα μέχρι συνολικής πίεσης 150 Torr και λήφθηκαν φάσματα. Το αποτέλεσμα παρατίθεται στα φάσματα Δ.3.6.1.2 και Δ.3.6.1.3.

Τα πρότυπα φάσματα των προϊόντων λήφθηκαν πραγματοποιώντας την αντίδραση με το χλώριο και αφαιρώντας από τα σύνθετα φάσματα τη συνεισφορά των εναπομείναντων αντιδρώντων, που ισοδυναμούν με τα πρότυπα φάσματα πολλαπλασιασμένα κατά ένα αριθμητικό παράγοντα.



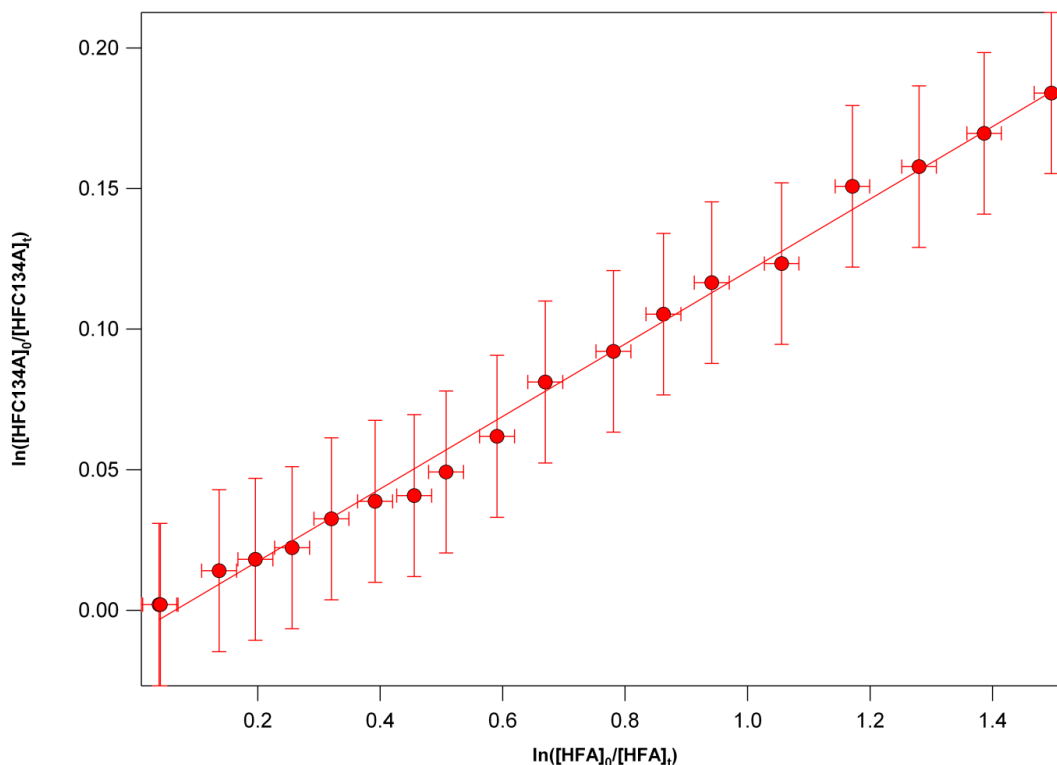
Δ.3.7.1. Πρότυπο φάσμα απορρόφησης των προϊόντων της αντίδρασης HFA+Cl.



Δ.3.7.2. Πρότυπο φάσμα απορρόφησης των προϊόντων της αντίδρασης HFC+Cl.

3.8 Κατασκευή Διαγραμμάτων Σχετικής Ταχύτητας

Τα διαφορικά και τα πρότυπα φάσματα χρησιμοποιούνται για τον ακριβή προσδιορισμό των καταναλώσεων των αντιδρώντων. Πάνω στις διαφορές απορροφητικότητας, που ισοδυναμούν με διαφορές συγκεντρώσεων, εφαρμόζονται οι εξισώσεις της RRM. Ένα τυπικό διάγραμμα για τους 296 K φαίνεται στο διάγραμμα Δ.3.8.1. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων, προσδιορίζεται ο λόγος $\frac{k_{HFC}}{k_{HFA}}$ ως η κλίση της ευθείας. Αντίστοιχα, κατασκευάστηκαν και αναλύθηκαν το σύνολο των πειραμάτων, σε όλες τις θερμοκρασίες.



Δ.3.8.1. Ενδεικτικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης HFC+Cl φάσμα απορρόφησης των προϊόντων της αντίδρασης HFC+Cl με αντίδραση αναφοράς την HFA+Cl.

Βιβλιογραφία

¹ Σπιτιέρη Χ., Μ. Δ. Ειδίκευσης, *Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με το $(CF_3)_2C=CH_2$, στην Αέρια φάση και Διερεύνηση της Επίδρασης του στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα*, Τμήμα Επιστήμης Υλικών Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2014

² Atkinson R.: Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions, *Chem. Rev.*, **85**, 69-201, 1985

³Garzon A.,Moral M., Notario A., Ceacero-Vega A.A., Fernandez-Gomez M., Albaladejo J.: Atmospheric Reactions of (H)- and (D)-Fluoroalcohols with Chlorine Atoms, *Chem.Phys.Chem.*,**2010**, 11, 442 – 451

⁴ CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Ed., 2003-2004, 9.54

⁵ Burkholder J.B., Bair E.J.: Potential Energy Parameters and Shapes of the Vibrational Components of the 345 nm System of Chlorine, *J. Phys. Chem.*, **87**, 1859-1863 (1983)

⁶ Λάζος Ε.Π., Μ. Δ. Ειδίκευσης, *Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Ατόμων Cl με Οξικό Οξύ στην Αέρια φάση*, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2009

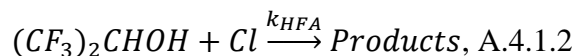
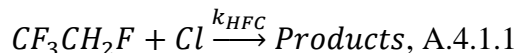
⁷ Παπαδημητρίου Β.Χ., Μ. Δ. Ειδίκευσης, *Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ατομικού Cl με Φθοροαλκοόλες*, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2001

4. Αποτελέσματα

Στην ακόλουθη παράγραφο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του παρόντος έργου, που αφορούν στον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων χλωρίου με το 1,1,1,2-τετράφθορο αιθάνιο ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a) και της εξάρτησής του από τη θερμοκρασία, στο εύρος 243-363 K. Η κινητική μελέτη της αντίδρασης πραγματοποιήθηκε με την στατική τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα, συζευγμένου με κατά Fourier μετασχηματιζόμενη Φασματοσκοπία Υπερύθρου (TPCR/FT-IR), με τη μέθοδο της σχετικής ταχύτητας (Relative Rate Method, RR), χρησιμοποιώντας ως αναφορά την αντίδραση ατόμων χλωρίου με την 1,1,1,3,3,3-εξάφθορο-2-προπανόλη ($(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, HFA).

4.1 Προσδιορισμός συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{Cl}$

Η μέθοδος των σχετικών ταχυτήτων, η οποία χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας έχει περιγραφεί αναλυτικά στην παράγραφο 3.2 και συνοψίζεται στις παρακάτω αντιδράσεις και εξισώσεις.



$$\ln \left(\frac{[\text{HFC}]_0}{[\text{HFC}]_t} \right) = \frac{k_{\text{HFC}}}{k_{\text{HFA}}} \ln \left(\frac{[\text{HFA}]_0}{[\text{HFA}]_t} \right), \text{Εξ. 4.1.1}$$

Βάσει της Εξ.4.1.1, από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων, που αφορούν στην κατανάλωση των ενώσεων, όπως αυτή παρατηρείται και μετράται μέσω των φασμάτων υπερύθρου, προσδιορίζεται η κλίση της ευθείας $\frac{k_{\text{HFC}}}{k_{\text{HFA}}}$. Πολλαπλασιάζοντας αυτούς τους παράγοντες με τους συντελεστές ταχύτητας της ένωσης αναφοράς από τη βιβλιογραφία^[1], εξάγεται τελικά ο συντελεστής ταχύτητας για το HFC.

Στον συγκεντρωτικό πίνακα Π.4.1 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα όλων των πειραμάτων σχετικής ταχύτητας και οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, όπου αυτά διεξήχθησαν, καλύπτοντας το θερμοκρασιακό εύρος 243-363 K. Οι αβεβαιότητες στους συντελεστές ταχύτητας αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν^[1], στους λόγους των συντελεστών των

ενώσεων ενδιαφέροντος και αναφοράς, καθώς και στους συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης που προσδιορίστηκαν, εκφράζονται σε όριο εμπιστοσύνης 95.4% (2σ) και δεν περιλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

Π.4.1 Συγκεντρωτικός πίνακας των πειραμάτων σχετικής ταχύτητας για την αντίδραση $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{Cl}$, με αντίδραση αναφοράς την $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH} + \text{Cl}$, στο θερμοκρασιακό εύρος 243-363 K.

		Πίεση ^a (Torr)	Αριθμητική ^b Πυκνότητα	$[\text{Cl}_2]^c$	$[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}]^c$	$[(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}]^{c,2}$	$\frac{k_{\text{Compd}}}{k_{\text{Ref}}} \pm 2\sigma$	k_{HFC}^d $\pm 2\sigma$
Θερμοκρασία	243	Αντίδραση αναφοράς: $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}, k_{\text{Ref}} = (1.10 \pm 0.21) \times 10^{-14} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$						
		701	2.79	8.01	1,68	0,64	0,1288±0,0025	1,42±0,27
	273	Αντίδραση αναφοράς: $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}, k_{\text{Ref}} = (1.54 \pm 0.28) \times 10^{-14} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$						
		701	1.86	7.13	3,01	0,98	0,1363±0,0042	2,10±0,39
	296 ^e	Αντίδραση αναφοράς: $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}, k_{\text{Ref}} = (1.90 \pm 0.34) \times 10^{-14} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$						
		721	2.35	6.57	1,77	1,53	0,1204±0,0065	2,29±0,43
		205 ^f	0.67	6.57	3,11	0,79	0,143±0,012	2,72±0,54
		714	2.33	6.57	4,09	0,86	0,1571±0,0093	2,99±0,57
		696	2.27	7.40	4,27	0,75	0,1484±0,0077	2,83±0,53
	333	Αντίδραση αναφοράς: $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}, k_{\text{Ref}} = (2.51 \pm 0.44) \times 10^{-14} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$						
		698	2.02	7.01	4,12	0,84	0,1765±0,0060	4,44±0,80
	363 ^g	Αντίδραση αναφοράς: $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}, k_{\text{Ref}} = (3.02 \pm 0.52) \times 10^{-14} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$						
		740	1.97	5.36	4,34	2,27	0,606±0,039	1,83±0,34
		702	1.87	5.36	2,96	0,86	0,2294±0,0033	6,93±0,10

^aΗ συνολική πίεση ρυθμιζόταν με τη χρήση συνθετικού αέρα (79,5% N_2 - 20,5% O_2).^b Μονάδα μέτρησης αριθμητικής πυκνότητας [$10^{19} \text{molecule cm}^{-3}$].^cΜονάδα μέτρησης συγκεντρώσεων αντιδρώντων [$10^{16} \text{molecule cm}^{-3}$].^d Μονάδα μέτρησης συντελεστή ταχύτητας [$10^{-15} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$].^eGlobal Fit 296 K, $k = (2.51 \pm 0.48) 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$.^fGlobal Fit 296 K, χωρίς τη συνεισφορά των σημείων του συγκεκριμένου πειράματος $k = (2.44 \pm 0.48) 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$.^gGlobal Fit 363 K, $k = (7.56 \pm 1.34) 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$.

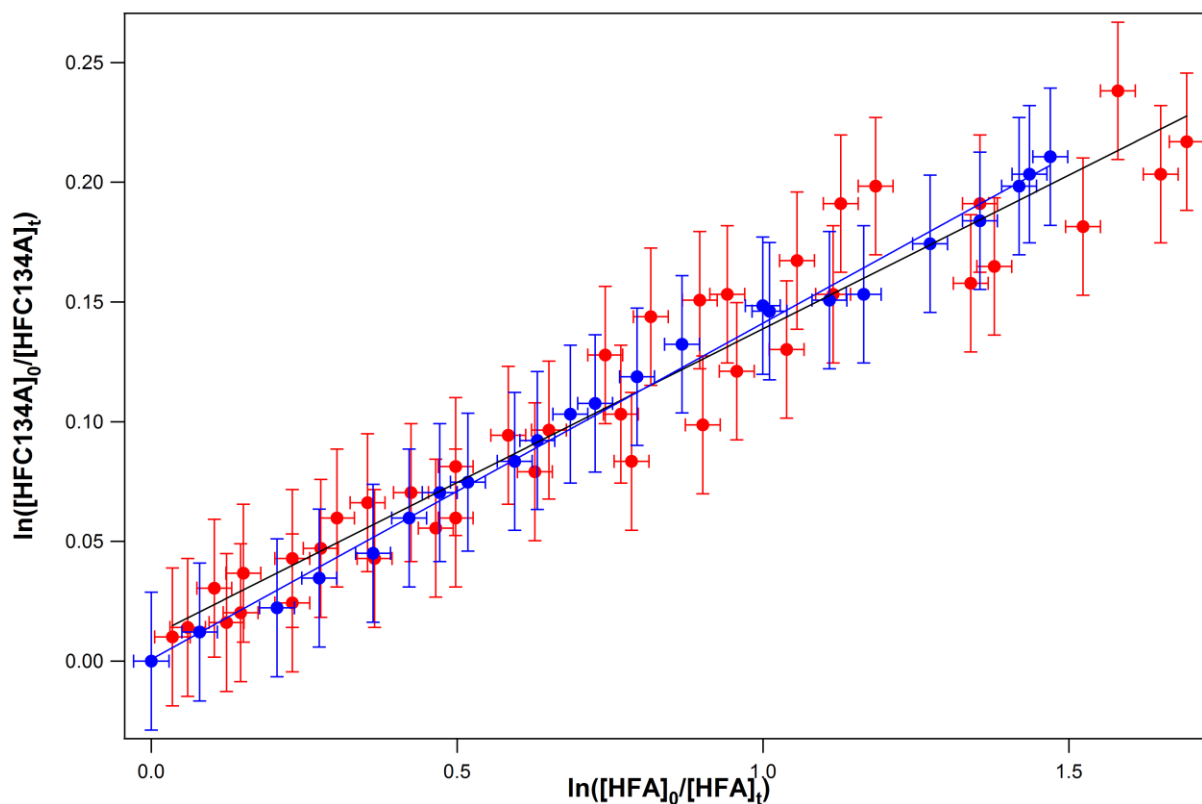
Για τους σχετικούς συντελεστές υπάρχει αβεβαιότητα μικρότερη του 10% στο όριο εμπιστοσύνης 95,4%, με μέγιστη ~8,4% για την τιμή 0,143±0,012. Τα σφάλματα των συντελεστών αναφοράς όμως είναι μεγαλύτερα του 15% με ελάχιστο το ~17,2%, στους 363 K. Από τα στοιχεία του πίνακα, λοιπόν, τεκμηριώνεται ένα μειονέκτημα της μεθόδους σχετικής ταχύτητας. Το σφάλμα

στην τιμή του συντελεστή ταχύτητας που προσδιορίζεται εξαρτάται από το σφάλμα στο συντελεστή αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε. Η εξάρτηση αυτή περιγράφεται από την Εξ.4.1.2. Ωστόσο, δεδομένου ότι παρέχεται επίσης ο λόγος των συντελεστών ταχύτητας με την ένωση αναφοράς, ο ακριβέστερος επαναπροσδιορισμός του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αναφοράς, αυτόματα διορθώνει το μετρούμενο συντελεστή ταχύτητας της ένωσης ενδιαφέροντος.

$$dk_{HFC} = \pm \sqrt{\left(\frac{k_{HFC}}{k_{HFA}} dk_{HFA}\right)^2 + \left(d \frac{k_{HFC}}{k_{HFA}} k_{HFA}\right)^2} \text{ Εξ.4.1.2}$$

4.2 Έλεγχος εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση

Σε θερμοκρασία 296 K, πραγματοποιήθηκε ένα πείραμα ελέγχου εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση, σε σημαντικά μικρότερη πίεση από τα υπόλοιπα πειράματα.



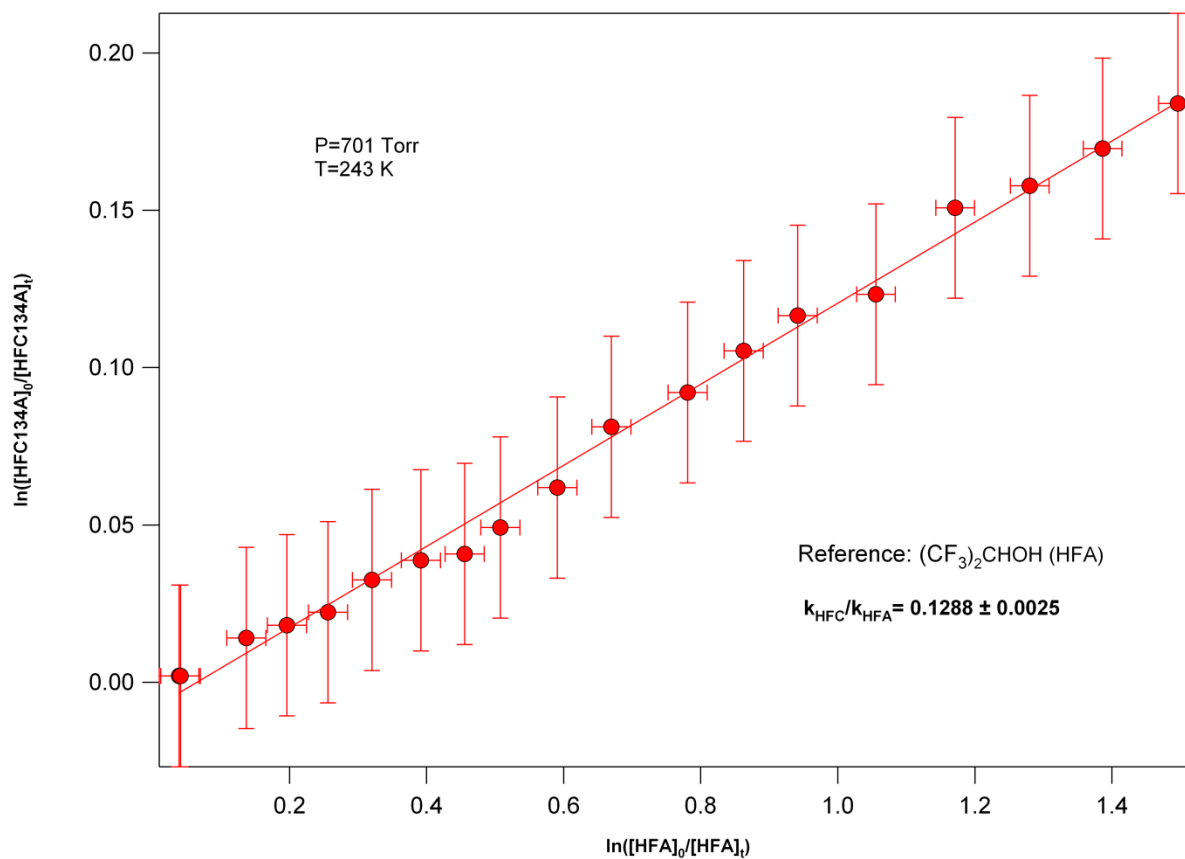
Δ.4.2 Διάγραμμα σύγκρισης του πειράματος (P=205 Torr, T=296K) (●) με το Global Fit για τους 296 K (πίεση περί τα ~710 Torr κατά μέσο όρο) (●).

Ο συντελεστής ταχύτητας που προέκυψε, $k = (2,72 \pm 0,54) 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ήταν εντός του ορίου εμπιστοσύνης για τη συνολική γραμμική προσαρμογή (global linear fit) όλων των υπόλοιπων πειραματικών σημείων που αφορούν στην ίδια θερμοκρασία ($k = (2,44 \pm 0,48) 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Τα σημεία που αφορούν στη χαμηλή πίεση εμπίπτουν στο εύρος του πειραματικού σφάλματος των υπόλοιπων σημείων. Τα σχετικά μεγάλα σφάλματα στον Y άξονα οφείλονται στην παρατήρηση μικρών μεταβολών στη συγκέντρωση, που πλησιάζουν το όριο ανίχνευσης του φασματοφωτομέτρου IR. Ωστόσο, η μέτρηση είναι ικανοποιητική, όπως καταδεικνύεται από την παρατηρήσιμη αυξητική τάση, που είναι παρόμοια για όλα τα σημεία. Διαπιστώθηκε, έτσι, ότι ο συντελεστής ταχύτητας της εν λόγω αντίδρασης είναι ανεξάρτητος από την πίεση.

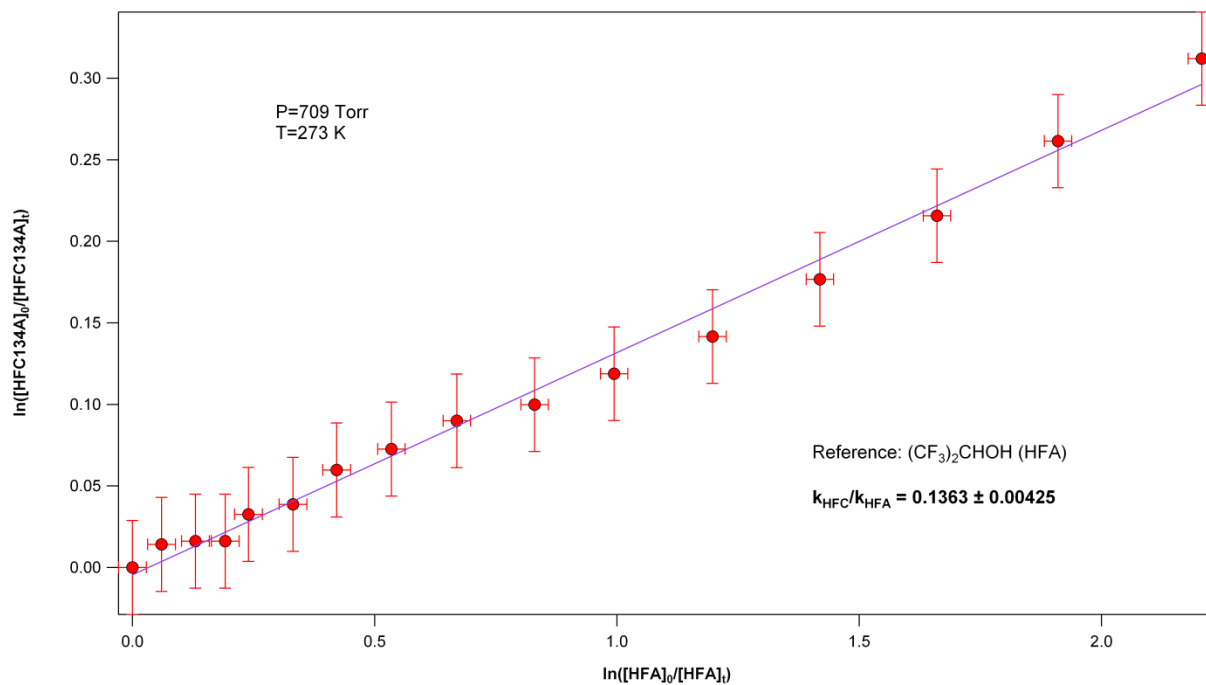
4.3 Εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία $k(T)$

4.3.1 Προσδιορισμός συντελεστών ταχύτητας στο εύρος 243-363 K

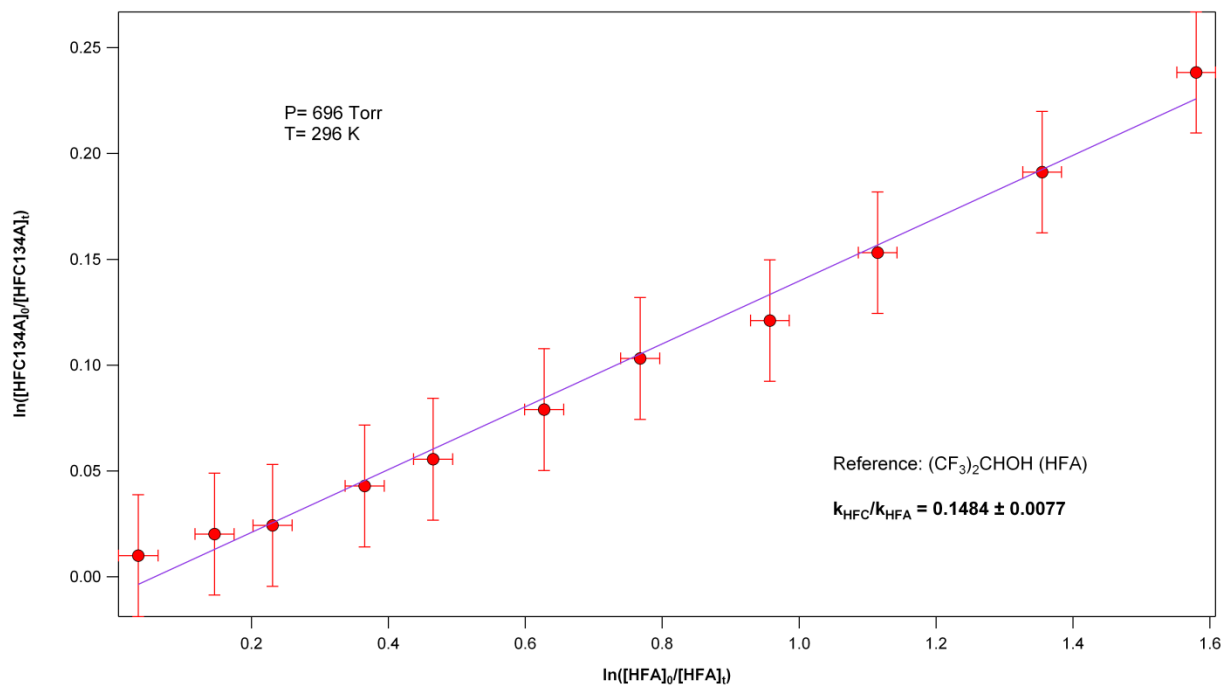
Με πειράματα σχετικής ταχύτητας μελετήθηκε η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία στο εύρος 243-363 K. Συγκεκριμένα, έγιναν μετρήσεις και λήφθηκαν αποτελέσματα για τους 243, 273, 296, 333 και 363 K. Η ανάλυση των δεδομένων απέδωσε τα σημεία για την προσαρμογή στην Εξ.4.1.1, παράγοντας τα αποτελέσματα του Π.4.1.1 και τα διαγράμματα Δ.4.3.1.



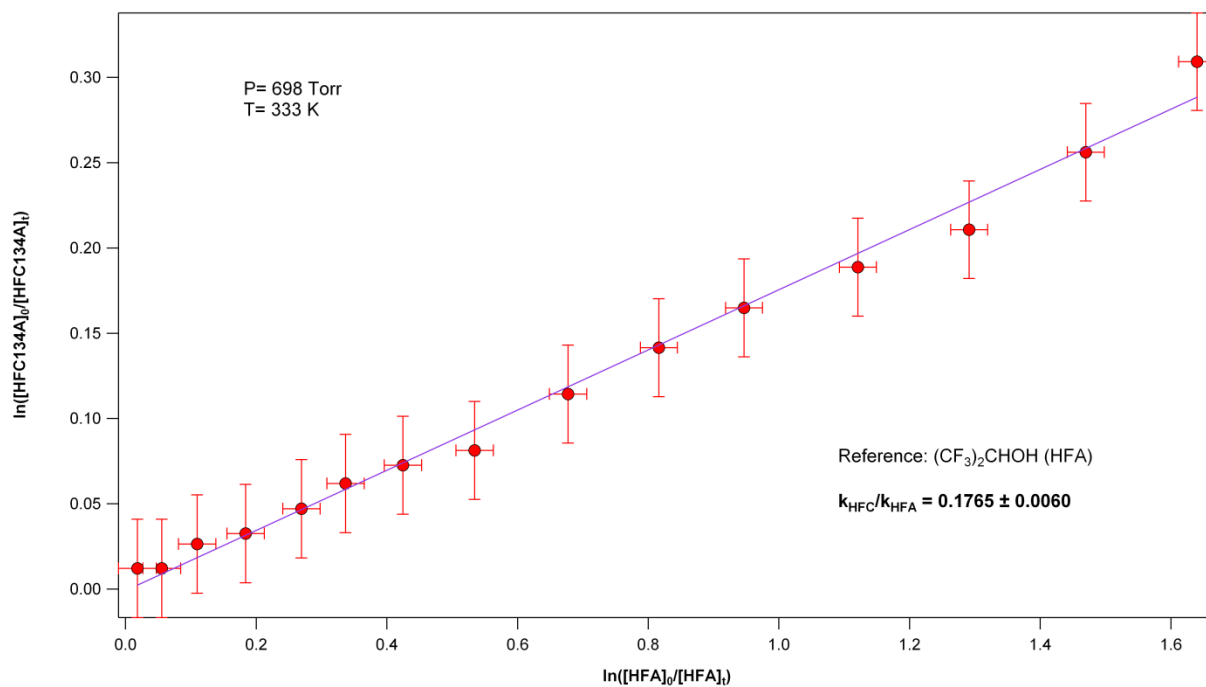
Δ.4.3.1.1 Διάγραμμα προσδιορισμού του σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a) με τα άτομα χλωρίου, με αντίδραση αναφοράς την $\text{Cl}+(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (HFA) στους **243 K**. Για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{HFC}+\text{Cl}$ προσδιορίζεται η τιμή $\mathbf{k = (1,42 \pm 0,27) 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}}$.



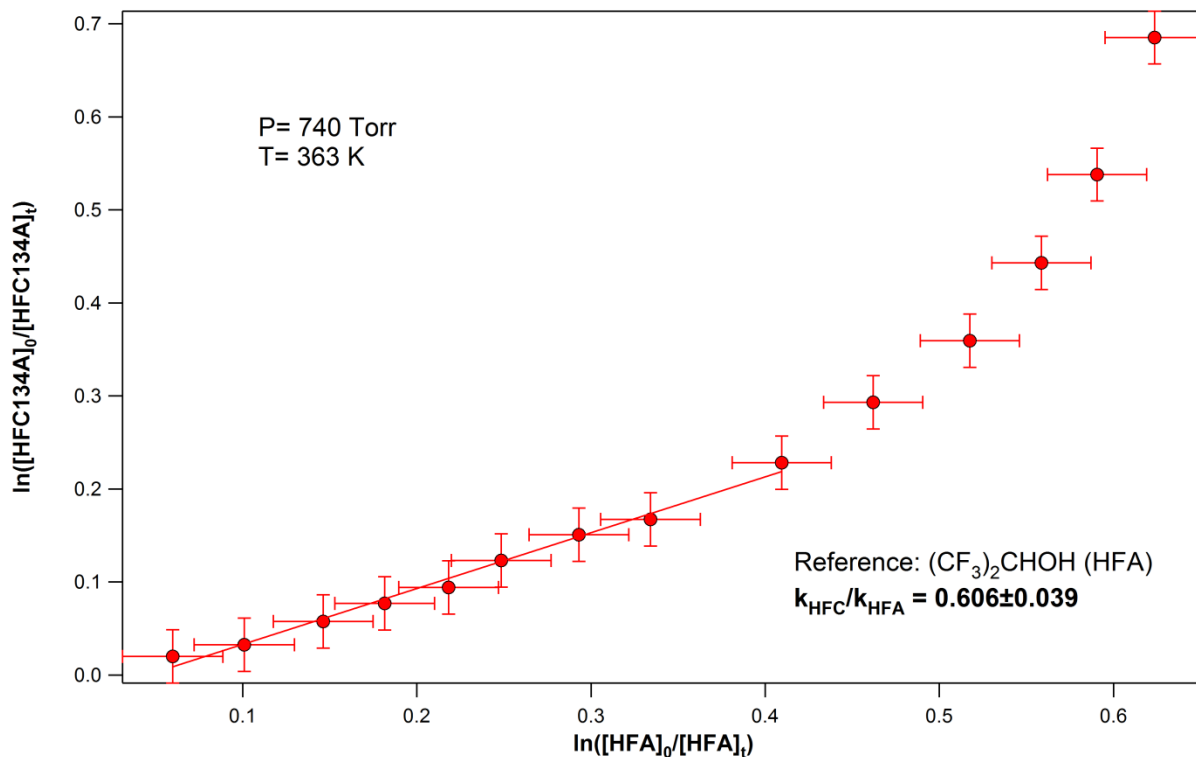
Δ.4.3.1.2 Διάγραμμα προσδιορισμού του σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a) με τα άτομα χλωρίου, με αντίδραση αναφοράς την $\text{Cl}+(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (HFA) στους **273 K**. Για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{HFC}+\text{Cl}$ προσδιορίζεται η τιμή $k = (2,10 \pm 0,39) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



Δ.4.3.1.3 Ενδεικτικό διάγραμμα προσδιορισμού του σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του CF₃CH₂F (HFC-134a) με τα άτομα χλωρίου, με αντίδραση αναφοράς την Cl+(CF₃)₂CHOH (HFA) στους **296 K**. Για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης HFC+Cl προσδιορίζεται η τιμή $k = (2,83 \pm 0,53) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



Δ.4.3.1.4 Διάγραμμα προσδιορισμού του σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a) με τα άτομα χλωρίου, με αντίδραση αναφοράς την $\text{Cl}+(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (HFA) στους **333 K**. Για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{HFC}+\text{Cl}$ προσδιορίζεται η τιμή $k = (2,10 \pm 0,39) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



Δ.4.3.1.5 Διάγραμμα προσδιορισμού του σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ με τα άτομα χλωρίου, με αντίδραση αναφοράς την $\text{Cl}+(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ στους **363 K**. Για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{HFC}+\text{Cl}$ προσδιορίζεται η τιμή $k = (1,83 \pm 0,34) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Στο Δ.4.3.1.5 δεν πληρούνται οι προϋποθέσεις που αναλύθηκαν στην ενότητα 3.2.1., καθόλη τη διάρκεια της κατανάλωσης των ενώσεων, και το αποτέλεσμα δεν είναι γραμμικό. Πέραν του ενδεχόμενου σφάλματος στην ανάλυση, η καμπύλωση μπορεί να δηλώνει την κατανάλωση της ένωσης αναφοράς, σε σημείο που η συγκέντρωση και συνεπακόλουθα η ταχύτητα περαιτέρω κατανάλωσης της είναι πολύ αργή σε σχέση με εκείνη της ένωσης ενδιαφέροντος. Ωστόσο, δε μπορεί να αποκλειστεί και η συνεισφορά δευτερογενών διεργασιών, όπως οι αλυσιδωτές αντιδράσεις λόγω απουσίας επαρκούς ποσότητας O_2 , η δευτερογενής κατανάλωση της ένωσης ενδιαφέροντος ή παραγωγή της ένωσης αναφοράς, μέσω κάποιας φυσικής ή χημικής διεργασίας, οδηγώντας στην υπερτίμηση και υποτίμηση των καταναλώσεων τους, αντίστοιχα. Επισημαίνεται, σε αυτό το σημείο, η ανάγκη πειραμάτων ελέγχου για την καλύτερη συνθηκοποίηση του συστήματος και τη λήψη πιο αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Για παράδειγμα,

εκτελώντας πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις O₂ στο μείγμα, μπορεί να προσδιοριστεί η απαραίτητη ποσότητα του για τον αποκλεισμό της δευτερογένειας.

4.3.2 Αναπαράσταση θερμοκρασιακής εξάρτησης-Διάγραμμα Arrhenius

Το διάγραμμα Arrhenius είναι μία γραμμική αναπαράσταση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας μιας αντίδρασης. Το διάγραμμα αυτό φέρει το όνομα του θεμελιωτή της χημικής κινητικής διότι οι κινητικές παράμετροι που αποκαλύπτει είναι μείζονος σημασίας και είναι χαρακτηριστικές της αντίδρασης. Η κατασκευή του βασίζεται στη λογαρίθμιση της σχέσης ορισμού του συντελεστή ταχύτητας:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \text{ Εξ.4.3.2.1}$$

Θέτοντας ως τετμημένη την αντίστροφη θερμοκρασία, εδώ πολλαπλασιασμένη, για λόγους διαύγειας στην κλίμακα, με το 1000 και ως τεταγμένη το lnk για κάθε θερμοκρασία, η κλίση της και η τομή με τον άξονα των Y της ευθείας που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων, αποδίδουν το λόγο $-E_a/R$ και το lnA, αντίστοιχα.

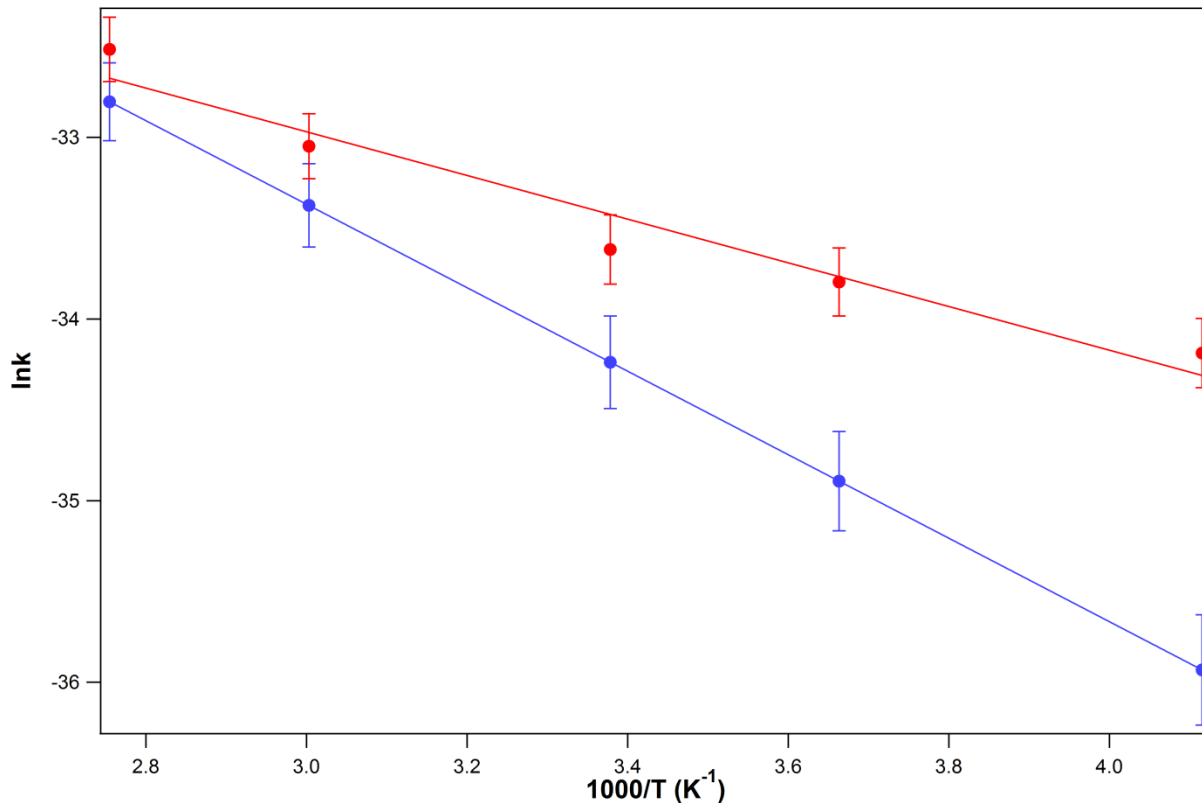
Στον Π.4.3.2.1 παρουσιάζονται τα δεδομένα από βιβλιογραφική πηγή που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας στο διάγραμμα Arrhenius Δ.4.3.2.1.

Π.4.3.2.1 Δεδομένα θερμοκρασίας και συντελεστές ταχύτητας της βιβλιογραφίας^[3] που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του διαγράμματος Arrhenius.

T (K)	1000/T (10 ³ K ⁻¹)	k _{HFC+Cl} ± 2σ ^{a,b}
243	4.115226	2.48±0.75
273	3.663004	7.02±1.92
296	3.378378	13.51±3.44
333	3.003003	32.03±7.37
363	2.754821	56.68±12.15

^aΜονάδα μέτρησης συντελεστή ταχύτητας [10⁻¹⁶ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹].

$$^b k_{298-423\text{ K}} = (3.2 \pm 0.3) \times 10^{-12} \exp\left[\frac{-2300 \pm 70}{T}\right] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Δ.4.3.2.1 Διάγραμμα Arrhenius για τις τιμές αυτής της εργασίας (●) και για τιμές από τη δουλειά των Louis et. al. ^[3] (●).

Στο Δ.4.3.2.1 φαίνεται, σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση του συντελεστή ταχύτητας. Από τη γραμμική προσαρμογή στα σημεία προκύπτουν οι κινητικές παράμετροι $A = (1.77 \pm 1.03) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $E_a = 10.00 \pm 1.43 \text{ kJ/mol}$. Η συνολική έκφραση Arrhenius που περιγράφει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση, που προέκυψε, ήταν:

$$k_{(T, 700 \text{ Torr})} = (1.77 \pm 1.03) \times 10^{-13} \exp \left[\frac{-1203 \pm 172}{T} \right]$$

Η συστηματική απόκλιση, η οποία είναι εμφανής και στην καμπύλωση κάτω από την ευθεία προσαρμογής μπορεί να οφείλεται σε σφάλματα μας κατά την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και την ενδεχόμενη μη συμπερίληψη του συνόλου των πειραματικών σφαλμάτων. Το HFC-134a, για παράδειγμα, έχει σημείο τήξης στους 247 K. Η επίδραση της προσρόφησης και

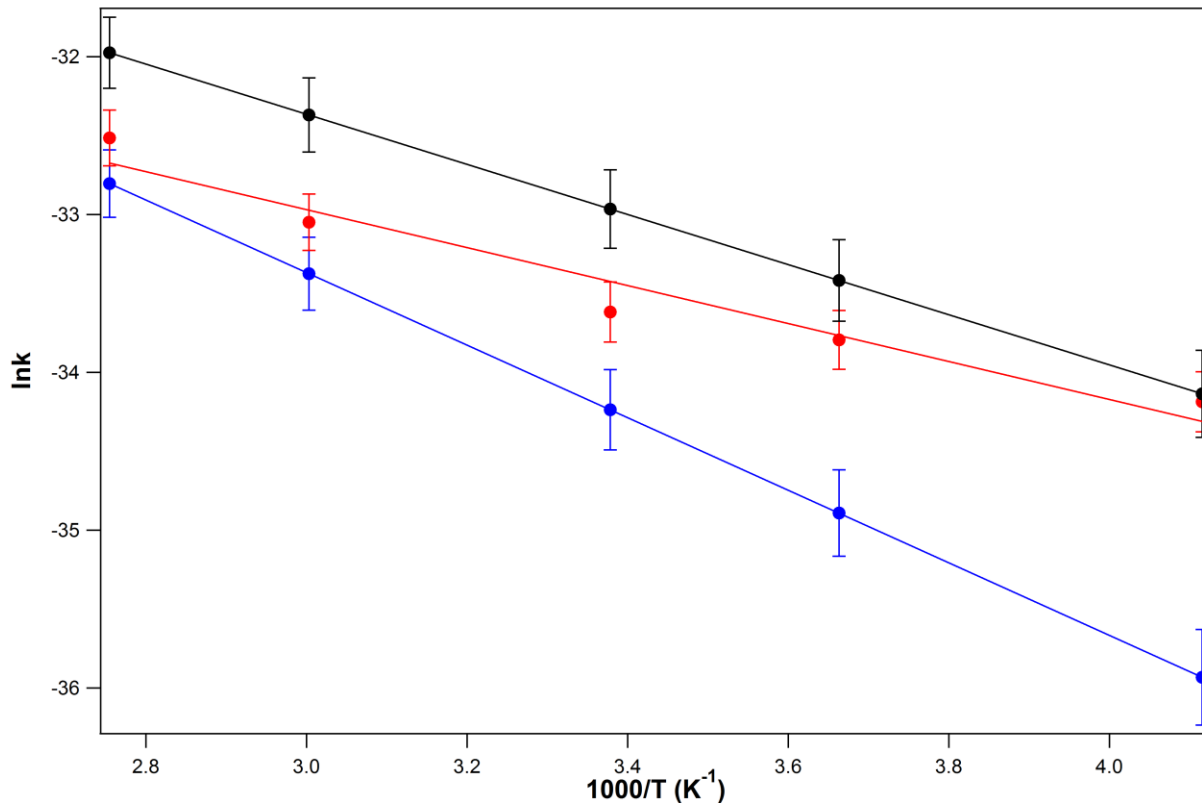
της συμπίκνωσης των αντιδρώντων στα τοιχώματα του αντιδραστήρα πρέπει να αποτιμηθεί. Επίσης, η παρατηρούμενη απόκλιση ενδέχεται να οφείλεται σε συστηματικά σφάλματα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αναφοράς, που θα ελεγχθεί με τη χρήση έτερης αντίδρασης αναφοράς και θα διασταυρωθούν τα αποτελέσματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα πειραματικά σημεία παρουσιάζουν προοδευτικά μικρότερη συμφωνία με τη βιβλιογραφία, με μέγιστη στους 243 K ~83% και ελάχιστη διαφορά στους 363 K ~25%, όπου και υπάρχει επικάλυψη των σφαλμάτων των τιμών. Εν τούτοις, δεν εμπίπτει άμεσα στο εύρος του σφάλματος της βιβλιογραφίας. Η καμπύλη αναφοράς που φαίνεται στο διάγραμμα είναι από την αντίστοιχη έκφραση Arrhenius της μελέτης των Louis *et. al.* και δεν περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα, αλλά τα σημεία της προσαρμογής. Ας σημειωθεί ότι η βιβλιογραφική έκφραση, που προέκυψε από πειράματα απόλυτου προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας, αφορά στο θερμοκρασιακό εύρος 298-423 K και η προέκταση της σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ενδέχεται να μην είναι εφαρμόσιμη. Γενικά, όμως, σε αργές αντιδράσεις τα σφάλματα είναι μεγαλύτερα, καθώς οι καταναλώσεις ενδέχεται να βρίσκονται κοντά στο όριο ανίχνευσης και στο χρόνο που απαιτείται για την πραγματοποίησή τους ενδέχεται να επιδρούν κι άλλες, συνήθως αμελητέας συνεισφοράς διεργασίες. Σε αυτό το σημείο υπογραμμίζεται η ανάγκη της καλύτερης δυνατής συνθηκοποίησης των πειραμάτων.

4.4 Αποτίμηση της συνεισφοράς του χλωρίου στο χρόνο ζωής του HFC-134a

Ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής ή μέσος χρόνος παραμονής μίας ένωσης στην ατμόσφαιρα είναι μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους στη διαμόρφωση του συνολικού αντίκτυπου της εκπομπής της στο περιβάλλον, για την Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα. Το μέγεθος του χρόνου ζωής προκύπτει από ένα συνδυασμό φυσικοχημικών διεργασιών (ξηρή και υγρή εναπόθεση, υδρόλυση και κατανομή στη σωματιδιακή και στην αέρια φάση, φωτόλυση και οξειδωση) και καλύπτει για τις διάφορες ενώσεις ένα εύρος από δευτερόλεπτα έως και αιώνες. Όσον αφορά στις χημικές διεργασίες, στην Τροπόσφαιρα, η ενέργεια των φωτονίων που έχουν διέλθει από τα ανώτερα στρώματα της Ατμόσφαιρας δεν επαρκεί για τη φωτόλυση πολλών ενώσεων, και ως εκ τούτου σημαντικότερο ρόλο διαδραματίζουν οι αντιδράσεις με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας. Η σημαντικότητα της ατμοσφαιρικής χημείας καταδεικνύεται από τη μεταβολή στους χρόνους ζωής των υπερφθοριωμένων ειδών και των HFC έως τρεις τάξεις

μεγέθους, καταδεικνύοντας την κρισιμότητα της συσχέτισης δομής-δραστηριότητας των προτεινόμενων εναλλακτικών των CFC. Ενδεικτικά, ο χρόνος ζωής του μελετώμενου HFC-134a είναι 13.4 έτη βάσει του panel των NASA/JPL που αποτιμούν την εγκυρότητα κινητικών και φωτοχημικών δεδομένων με ατμοσφαιρική σημασία^[4] ενώ της αντίστοιχης υπερφθοριωμένης ένωσης, υπέρφθοροαιθάνιο (CF₃CF₃) ανέρχεται στα 50000 έτη. Η διαφορά αυτή προέρχεται από τη δυνατότητα συμμετοχής των HFC σε αντιδράσεις μετάθεσης ατόμων -H, με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, που τους προσδίδει η παρουσία του δεσμού C-H^[5], στο μόριό τους. Οι δραστηρότερες και αφθονότερες οξειδωτικές οντότητες της Τροπόσφαιρας είναι οι ρίζες OH, με μέση συγκέντρωση κατά τη διάρκεια της ημέρας $2 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ ^[6]. Οι ρίζες OH είναι πανταχού παρούσες στην Τροπόσφαιρα, αλλά τα μεγαλύτερα επίπεδα τους συναντώνται στον ισημερινό, εξαιτίας της εξάρτησης παραγωγής τους από την ποσότητα υδρατμών και της έντασης της ακτινοβολίας. Οι συγκεντρώσεις ατόμων Cl είναι συγκρίσιμες με αυτές των OH στις παράκτιες περιοχές, κατά τις πρωινές ώρες, ανερχόμενες έως και στα $1.3 \times 10^5 \text{ molecule cm}^{-3}$, ενώ τα επίπεδά τους σε ρυπασμένες αστικές περιοχές που συμβαίνουν οι μεγαλύτερες σε ποσότητα εκπομπές των εν λόγω ρύπων, αποτιμώνται $\sim 10^4 \text{ molecule cm}^{-3}$. Οι πηγές απελευθέρωσης του HFC, όπως προβλέπεται από τη χρήση του ως ψυκτικό στα κλιματιστικά των αυτοκινήτων, είναι κατεξοχήν τα μεγάλα αστικά κέντρα, τα οποία συνήθως εντοπίζονται σε παράκτιες περιοχές με εκτιμώμενη μέση συνολική εκπομπή (0.24 ± 0.06) g/ημέρα για κάθε όχημα^[7] (αντιστοιχεί στο $\sim 3-5\%$ των εκπομπών CO₂). Συνεπώς, παρά το γεγονός ότι ο χρόνος ζωής του HFC-134a ευνοεί την ομογενή παγκόσμια κατανομή του στην ατμόσφαιρα^[5], πρέπει να συνεκτιμηθεί το γεγονός ότι οι πηγές απελευθέρωσής του συμπίπτουν με τις περιοχές, όπου η συγκέντρωση των ατόμων Cl είναι αυξημένη και η χημεία του συγκεκριμένου δραστηκότερου οξειδωτικού της ατμόσφαιρας πρέπει να αποτιμηθεί.

Σε αυτό το πλαίσιο, τα αποτελέσματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης αυτής της εργασίας και της βιβλιογραφίας^[3] για την κινητική της αντίδρασης HFC-134a+Cl συγκρίνονται με αντίστοιχα δεδομένα για την κινητική της αντίδρασης HFC-134a+OH.



Δ.4.4.1. Διάγραμμα Arrhenius για τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας (●) και των Louis et.al. (●) για την κινητική του Cl, και των Orkin et.al.^[8]. (●) για την κινητική των ριζών OH, με έκφραση $k_{(T)} = (1.03 \pm 0.18) \times 10^{-12} \exp \left[\frac{-1588 \pm 52}{T} \right]$.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ.4.4.1 για το HFC-134a, οι τιμές του συντελεστή ταχύτητας του είναι μικρότερες για την αντίδραση με το Cl, σε σχέση με τις αντίστοιχες με τις ρίζες OH, που αντιτίθεται στη γενική τάση για τις αντιδράσεις απαγωγής, κατά την οποία το Cl εκκινεί ταχύτερες αντιδράσεις απαγωγής -H σε σχέση με το OH. Η συγκεκριμένη ιδιαιτερότητα μπορεί εν μέρει να ερμηνευτεί από την παράλληλη συνδρομή στη χημεία OH ενός επιπρόσθετου μηχανισμού, πέραν της απαγωγής, μέσω σχηματισμού ασταθούς ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (adduct) κατά την αλληλεπίδρασή της θετικής πλευράς του διπόλου του με το αντίστοιχο του αρνητικού τυπικού φορτίου στο -F, που το σταθεροποιεί, το προσανατολίζει και ευνοεί την έμμεση και όχι άμεση απαγωγή ατόμων -H. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά συναντάται σε αργές αντιδράσεις, όπου η διεργασία σχηματισμού adduct στις αντιδράσεις OH

μπορεί να δρα συναγωνιστικά, καθώς αναμένεται να είναι επίσης αργή λόγω της μικρής σταθερότητας του adduct. Αν και η κλίση της ευθείας αναφοράς για την HFC-134a+Cl αυξάνεται πιο απότομα με την αύξηση της θερμοκρασίας, καταδεικνύοντας μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης, οι τιμές των συντελεστών δε φαίνεται να πλησιάζουν προς την ταύτιση μέχρι θερμοκρασίες πολύ ανώτερες από το εύρος της ατμόσφαιρας. Οι συντελεστές ταχύτητας για το χλώριο είναι περίπου μία τάξη μεγέθους μικρότεροι και για τη μέση συγκέντρωση OH κατά τη διάρκεια της ημέρας, η ταχύτητα κατανάλωσης του HFC-134a από το OH αναμένεται να είναι ~100 φορές μεγαλύτερη. Παρά ταύτα, τα άτομα Cl και οι ρίζες OH δεν έχουν την ίδια ημερήσια διακύμανση, με την αντίδραση με το χλώριο να κυριαρχεί και να επεκτείνει την κατανάλωση του HFC-134a στις πρωινές ώρες. Ως εκ τούτου, μία πιο ενδελεχής μελέτη, θα έπρεπε να διερευνήσει την κατανάλωση της ένωσης σε ωριαία βάση, αλλά στη συγκεκριμένη περίπτωση, η χημεία χλωρίου δεν αναμένεται να αποτελεί σε καμία περίπτωση, σημαντική διεργασία.

Βιβλιογραφία

- ¹Garzon A., Moral M., Notario A., Ceacero-Vega A.A., Fernandez-Gomez M., Albaladejo J.: Atmospheric Reactions of (H)- and (D)-Fluoroalcohols with Chlorine Atoms, *Chem. Phys. Chem.* **2010**, 11, 442 – 451
- ²P.J. Godin et al., Conformational analysis and global warming potentials of 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol from absorption spectroscopy, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* (2017)
- ³Louis F., Talhaoui A., and Sawerysyn J.P.: Rate Coefficients for the Gas Phase Reactions of CF₃CH₂F (HFC-134a) with Chlorine and Fluorine Atoms: Experimental and ab Initio Theoretical Studies, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8503-8507
- ⁴WMO (World Meteorological Organization): *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010*, Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No.52, Geneva, Switzerland, 2011, 5.47-5.49
- ⁵Seinfeld J.H., Pandis S.N.: *Atmospheric Chemistry; From Air Pollution to Climate Change-2nd ed.*, John Wiley & Sons, Inc., 2006, 6, 270-272

⁶ Monks P.S.: Gas-phase radical chemistry in the troposphere, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 376–395

⁷Wallington T.J., Sullivan J.L., Hurley M.D.: Emissions of CO₂, CO, NO_x, HC, PM, HFC-134a, N₂O and CH₄ from the global light duty vehicle fleet, *Meteorologische Zeitschrift*, Vol. **17**, No. 2, 109-116 (April 2008)

⁸Orkin V.L., Khamaganov V.G., Determination of Rate Coefficients for Reactions of Some Hydrohaloalkanes with OH Radicals and their Atmospheric Lifetimes, *J. Atmos. Chem.*, **16**, 157-167, 1993

Σύνοψη - Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή διερευνήθηκε η κινητική της αντίδρασης ατόμων χλωρίου με το 1,1,1,2-τετράφθορο-αιθάνιο ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a), ενός ευρέως χρησιμοποιούμενου εναλλακτικού των CFC αποκλειστικά ανθρωπογενούς προέλευσης, ώστε να αποτιμηθεί η συνεισφορά της Χημείας του χλωρίου στη διαμόρφωση του χρόνου παραμονής στην ατμόσφαιρα. Στο πλαίσιο της εργασίας διεξήχθησαν μετρήσεις του συντελεστή ταχύτητας της εν λόγω αντίδρασης σε αντιπροσωπευτικό της ατμόσφαιρας εύρος θερμοκρασιών, 243-363 K, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο σχετικών ταχυτήτων και ως αντίδραση αναφοράς αυτή των ατόμων Cl με τη 2,2,2,3,3,3-εξάφθορο-2-προπανόλη ($(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, HFA). Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή του θερμοστατούμενου φωτοχημικού αντιδραστήρα, συζευγμένου με κατά Fourier μετασχηματιζόμενη φασματοσκοπία υπερύθρου (TPCR/FT-IR), που χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτική ανίχνευση της μεταβολής των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των αντίστοιχων κατά την παραγωγή σταθερών προϊόντων. Παρατηρήθηκε ανεξάρτητη από την πίεση Arrhenius συμπεριφορά, που αναπαρίσταται ικανοποιητικά από την έκφραση $k_{(T,700\text{ Torr})} = (1.77 \pm 1.03) \times 10^{-13} \exp\left[\frac{-1203 \pm 172}{T}\right]$ (αβεβαιότητα 2σ, δεν συμπεριλαμβάνονται συστηματικά σφάλματα). Οι τιμές των σχετικών συντελεστών ταχύτητας προσδιορίστηκαν με ακρίβεια $\pm 10\%$. Η κύρια πηγή αβεβαιότητας στον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας για τις διάφορες θερμοκρασίες είναι η αβεβαιότητα στον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αναφοράς. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με αντίστοιχες βιβλιογραφικές για υψηλές θερμοκρασίες, ενώ αποκλίνουν συστηματικά καθώς η θερμοκρασία μειώνεται. Συνδυάζοντας τα ευρήματα για το συντελεστή ταχύτητας με δεδομένα για την αφθονία των κυριότερων οξειδωτικών της ατμόσφαιρας, τις ρίζες OH και τα άτομα Cl, διαπιστώθηκε η συνεισφορά του χλωρίου. Σε αντίθεση με τη συνήθως παρατηρούμενη τάση για τη δραστικότητα των δύο αυτών οξειδωτικών έναντι σε πτητικές οργανικές ενώσεις, στην προκειμένη περίπτωση οι ρίζες OH εκκινούν ταχύτερες αντιδράσεις, καθώς φαίνεται πέρα από την άμεση απαγωγή -H ευνοείται επίσης και γίνεται σημαντική, ειδικά όσο μειώνεται η θερμοκρασία, η παρουσία ενός επιπλέον μηχανισμού έμμεσης απαγωγής ατόμων -H, μέσω σχηματισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων διπόλου-διπόλου ($\delta^-\text{O}-\text{H}^{\delta+} \cdots \delta^-\text{F}-\text{C}^{\delta+}$), που ευνοεί τη διευθέτηση των ριζών OH, ώστε να αποσπάσουν έμμεσα άτομα -H. Ένα αντίστοιχο μονοπάτι, δεν ευνοείται στην περίπτωση της εκκινούμενης αντίδρασης από άτομα Cl καθώς η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι

ομογενώς κατανεμημένη περιμετρικά του πυρήνα και δεν πρόκειται για μόνιμο δίπολο. Ως εκ τούτου, για τη συγκεκριμένη ένωση, η χημεία του χλωρίου δεν αναμένεται να είναι σημαντική, τουλάχιστον όσον αφορά την επίδρασή της στον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής της.