

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ-ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ

**Κινητική μελέτη των αντιδράσεων ριζών Υδροξυλίου
και ατόμων Χλωρίου με 2,2,2-Τριφθοροαιθανόλη
στην αέρια φάση. Εξάρτηση από τη θερμοκρασία και
την πίεση.**

ΜΙΧΑΛΗΣ ΚΟΥΝΕΝΙΔΑΚΗΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΠΑΝΟΣ ΠΑΠΑΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ

Ηράκλειο, Δεκέμβριος 2011

UNIVERSITY OF CRETE-DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MASTER OF SCIENCE DEGREE (M. Sc.)

GENERAL POSTGRADUATE PROGRAM

Kinetic Study of the gas phase reactions of 2,2,2-Trifluoroethanol with chlorine atoms and hydroxyl radicals, as a function of temperature and pressure.

MICHAEL KOUNENIDAKIS

SUPERVISOR PROFESSOR : PANOS PAPAGIANNAKOPOULOS

Heraklion, December 2011

Επιστημονικός Υπεύθυνος:

Πάνος Παπαγιαννακόπουλος

Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

1. Πάνος Παπαγιαννακόπουλος

Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

2. Νίκος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Περιβαλλοντικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

3. Ευριπίδης Στεφάνου

Καθηγητής Περιβαλλοντικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ:

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την υποστήριξή τους σε όλη τη διάρκεια, τόσο των προπτυχιακών όσο και των μεταπτυχιακών σπουδών μου.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα τον καθηγητή Πάνο Παπαγιαννακόπουλο, επιστημονικό υπεύθυνο του εργαστηρίου Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, για την επιστημονική και οικονομική βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διεξαγωγή της παρούσας διατριβής, καθώς και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε παρέχοντας την υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές Νίκο Μιχαλόπουλο και Ευριπίδη Στεφάνου που δέχτηκαν να αξιολογήσουν την εργασία αυτή.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον χημικό ερευνητή Βασίλη Παπαδημητρίου, για την εξαιρετική συνεργασία που έχουμε, τη σημαντική επιστημονική βοήθεια που μου έδωσε, καθώς και την αξιοσημείωτη υπομονή του, έτσι ώστε τελικά να διεκπεραιώσω την ερευνητική αυτή εργασία.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους συνεργάτες μου, διδάκτορες Βασίλη Στεφανόπουλο και Μανώλη Ρωμανιά, το μεταπτυχιακό φοιτητή Μανώλη Καραφά, τους προπτυχιακούς φοιτητές Κυρά Γανωτάκη, Γιώργο Μουστάκη, Δημήτρη Καλοφωλιά και Σοφία Σαρπάκη, τον υαουργό Μπάμπη Τσικαλά και τον ηλεκτρονικό Γιώργο Παπαδάκη για το ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Στους οικογενειακούς φίλους και τις οικογένειές τους Ζαχαριουδάκη Βαγγελιώ, Παπαδάκη Μαρία, Γωνιανού Μαρία, Ασμαριανάκη Γεωργία, Σηφάκη Ράνια

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους καλούς μου φίλους

Στην Άννα Χατζηδάκη για την υπέροχη σχέση που έχουμε.

Στη μητέρα μου, χωρίς την οποία δεν θα ήμουν αυτό που είμαι...

Στη μητέρα μου...

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	Σελίδα
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1-Θεωρία Χημικής Κινητικής	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.2 Βασικές Έννοιες Χημικής Κινητικής	1
1.2.1 Ταχύτητα Αντίδρασης	1
1.2.2 Νόμοι Ταχύτητας-Μοριακότητα-Τάξη Αντίδρασης-Χρόνοι Ημιζωής	2
1.2.3 Εξίσωση Arrhenius	3
1.3 Κινητική Σύνθετων Αντιδράσεων	3
1.3.1 Προσεγγιστικές Μέθοδοι	5
1.4 Θεωρητική Χημική Κινητική	6
1.4.1 Θεωρία των Κρούσεων	6
1.4.2 Θεωρία Ενεργοποιημένου Συμπλόκου	7
1.4.3 Μοριακή Δυναμική Αντιδράσεων	8
1.5 Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας από την Πίεση	11
Βιβλιογραφία	17
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2-Χημεία Ατμόσφαιρας	18
2.1 Εισαγωγή	18
2.2 Διαστρωμάτωση Ατμόσφαιρας	18

2.3 Στρατοσφαιρική Χημεία	20
2.3.1 Χλωροφθοράνθρακες	22
2.4 Τροποσφαιρική Χημεία	23
2.4.1 Πηγές οξειδωτικών της Τροπόσφαιρας	24
2.5 Φαινόμενο Θερμοκηπίου	28
Βιβλιογραφία	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-Σκοπός	31
3.1 Πρόβλημα και Πολιτική	31
3.2 Κίνητρο Μελέτης	33
Βιβλιογραφία	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4-Πειραματική Τεχνική	37
4.1 Πειραματική Διάταξη TPCR/FT-IR	37
4.1.1 Nd-YAG Laser	37
4.1.2 Αντιδραστήρας	39
4.1.3 Φασματοσκοπία IR	41
4.2 Προσδιορισμός Συντελεστών Σχετικής Ταχύτητας	51
Βιβλιογραφία	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5-Αποτελέσματα	57

5.1 Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Cl + CF₃CH₂OH	57
5.1.1 Χημικά Αντιδραστήρια	57
5.1.2 Ανάλυση Σφαλμάτων	57
5.1.3 Μέτρηση Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας	59
5.1.3.1 Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας από την Πίεση [k(P,T)]	64
5.1.3.2 Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας από τη Θερμοκρασία [k(T)]	71
5.1.3.3 Μηχανηστική Διερεύνηση	85
5.2 Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης OH + CF₃CH₂OH	86
5.2.1 Χημικά Αντιδραστήρια	86
5.2.2 Μέτρηση Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας	86
5.3 Προσδιορισμός ενεργούς διατομής απορρόφησης της CF₃CH₂OH στο Υπέρυθρο	88
Βιβλιογραφία	94
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6-Συγκεντρωτικός Σχολιασμός Κινητικών Δεδομένων-Σύγκριση Αποτελεσμάτων	95
6.1 Σχολιασμός συντελεστών Ταχύτητας	95
6.1.1 Cl + CF ₃ CH ₂ OH	95
6.1.2 OH + CF ₃ CH ₂ OH	98
Επίδραση CF₃CH₂OH στην Ατμόσφαιρα	100

Βιβλιογραφία	102
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7-Συμπεράσματα	103

ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η κινητική των αντιδράσεων ατόμων χλωρίου (Cl) και ριζών υδροξυλίου (OH) με την 2,2,2-Τριφθορο-αιθανόλη (CF₃CH₂OH) στην αέρια φάση, χρησιμοποιώντας την τεχνική μέτρησης του συντελεστή σχετικής ταχύτητας του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα, συζευγμένου με φασματοσκοπία υπερύθρου (Thermostatted PhotoChemical Reactor/Fourier Transformed InfraRed, TPCR/FTIR). Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ταχύτητας των ανωτέρω αντιδράσεων συναρτήσει πίεσης (P: 30 -700 Torr) και θερμοκρασίας (T: 258-363 K), σε περιβάλλον αζώτου (N₂), παρουσία περίσσειας μοριακού O₂, ώστε να διασφαλίζεται η αποτελεσματική απομάκρυνση των πρωτογενώς παραγόμενων άλκυλ-ριζών και να περιορίζονται ενδεχόμενες δευτερογενείς αλυσιδωτές διεργασίες. Τα πειραματικά αποτελέσματα κατέδειξαν ότι ο συντελεστής ταχύτητας για την αντίδραση ατόμων Cl με την CF₃CH₂OH είναι ανεξάρτητος της πίεσης σε εύρος 30 – 700 Torr, ενώ η εξάρτησή του από τη θερμοκρασία περιγράφεται ικανοποιητικά από την έκφραση Arrhenius $k(T)=(1.68 \pm 0.47) \times 10^{-11} \exp(-1033.7 \pm 41.6/T) \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k(298 \text{ K})=(5.36 \pm 0.62) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Οι αβεβαιότητες αναφέρονται σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95 % (2σ) και συμπεριλαμβάνουν εκτιμώμενα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων. Τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης που ανιχνεύθηκαν σε τετραπολική φασματομετρία μαζών και υπέρυθη φασματοσκοπία FTIR, σε συνδυασμό με τη μη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της προς αναφορά αντίδρασης από την πίεση υποδεικνύουν ότι οι αντιδράσεις συντελούνται μέσω απευθείας απόσπασης ατόμου υδρογόνου. Επιπλέον, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής μετρήθηκε επίσης ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης των ριζών OH με την τρίφθορο-αιθανόλη, στην αέρια φάση, σε θερμοκρασία T =298 K και πίεση P =700 Torr, με $k(298 \text{ K})=(1.04 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Τέλος, προσδιορίστηκε η ενεργός διατομή απορρόφησης υπερύθρου για τη CF₃CH₂OH και αποτιμήθηκε η επίδρασή της στο ενεργειακό ισοζύγιο της Γήινης ατμόσφαιρας, και συνακόλουθα η ενδεχόμενη συνδρομή της στην υπερθέρμανση του πλανήτη και την Κλιματική αλλαγή.

Λέξεις κλειδιά: συντελεστής ταχύτητας, αντίδραση αναφοράς, τεχνική μέτρησης συντελεστή σχετικής ταχύτητας, κλιματική αλλαγή

ABSTRACT:

The rate coefficients for the gas phase reactions of 2,2,2-Trifluoroethanol with chlorine atoms and hydroxyl radicals were determined as a function of temperature (258 - 363 K) and pressure (30 – 700 Torr), using the Thermostated PhotoChemical Reactor coupled with FTIR spectroscopy (TPCR-FTIR) method. Experiments were carried out in N₂ bath gas, adding excess of O₂, in order to efficiently remove primary alkyl-radical products and inhibit secondary chain reactions simulating the atmospheric conditions. The experimental results showed, that reaction rate coefficients, for the Cl reaction, were pressure-independent and very well represented by the Arrhenius expression $k(T)=(1.68\pm 0.47)\times 10^{-11} \exp(-1033.7\pm 41.6/T) \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k(298 \text{ K})=(5.36 \pm 0.62) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The quoted uncertainties are at 95% level of confidence and include estimated systematic uncertainties of the measurements. End-products analysis via quadrupole mass spectrometry and FTIR spectroscopy along with the non pressure dependence of the reaction rate coefficients observed in this work, provide with strong indications that the Cl atom reaction proceeds via direct hydrogen abstraction mechanism within the pressure range experiments performed. Moreover, OH reaction rate coefficient at temperature T=298 K and pressure P=700 Torr was determined to be $k(298 \text{ K})=(1.04 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Finally, the infrared cross-section of CF₃CH₂OH was measured in order to evaluate its impact in atmospheric radiative forcing and to assess its effect on Global Warming and Climate Change.

Key words: Rate coefficient, Relative rate measurement, reference reaction, climate change

ΘΕΩΡΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

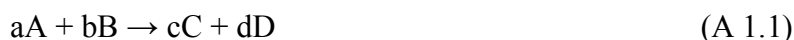
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Χημική Κινητική είναι σημαντικός κλάδος της χημείας¹ και ασχολείται με τη μελέτη των μεταβολών διαφόρων χημικών συστημάτων με τη πάροδο του χρόνου. Πληροφορίες για την ταχύτητα μιας αντίδρασης και των παραμέτρων που την επηρεάζουν (θερμοκρασία, συγκέντρωση, καταλύτης) συντελούν στην κατανόηση και τον έλεγχο μιας χημικής διεργασίας, καθώς και στην εξακρίβωση του μηχανισμού μιας αντίδρασης και τον χαρακτηρισμό των στοιχειωδών σταδίων σύνθετων αντιδράσεων. Επομένως, η Χημική Κινητική βρίσκει εφαρμογή από τη βιομηχανία μέχρι τις περιβαλλοντικές επιστήμες.

1.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

1.2.1 ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Χημικές αντιδράσεις συντελούνται μεταξύ διαφόρων οντοτήτων σε όλες τις καταστάσεις της ύλης (στερεή, υγρή, αέρια). Αντιδράσεις που συντελούνται σε μία κατάσταση λέγονται ομογενείς, ενώ αυτές που γίνονται σε δύο ή περισσότερες ετερογενείς. Μια γενική στοιχειομετρική εξίσωση ενός χημικού σχήματος είναι η εξής :



όπου οι a, b, c, d είναι οι γραμμομοριακοί συντελεστές και αναφέρονται στην αναλογία με την οποία οι ουσίες συμμετέχουν στην αντίδραση. Ταχύτητα μιας αντίδρασης καλείται ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης με το χρόνο :

$$u = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (\text{E 1.1})$$

Η φυσική σημασία του αρνητικού πρόσημου έγκειται στην κατανάλωση των αντιδρώντων. Για μια διμοριακή αντίδραση, οι μονάδες στο διεθνές σύστημα (S.I.) είναι $\text{mol dm}^{-3} \text{sec}^{-1}$. Στην αέρια φάση ωστόσο, χρησιμοποιείται η μορφή $\text{molecule cm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

1.2.2 ΝΟΜΟΙ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ -ΜΟΡΙΑΚΟΤΗΤΑ-ΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ-ΧΡΟΝΟΙ ΗΜΙΖΩΗΣ

Για μια στοιχειώδη αντίδραση, η ταχύτητα είναι ανάλογη του γινομένου των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, υψωμένων σε κάποιες δυνάμεις (οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί συντελεστές). Για παράδειγμα, για μια αντίδραση

$A + B \rightarrow C + D$, η ταχύτητα μεταβολής της συγκέντρωσης του A μπορεί να βρεθεί πειραματικά ότι δίνεται από τη σχέση

$$d[A]/dt = -k[A][B] \quad (E 1.2)$$

Όπου η σταθερά ταχύτητας (ή συντελεστής ταχύτητας, καθώς εξαρτάται από τη θερμοκρασία), k , είναι ανεξάρτητη των συγκεντρώσεων. Αυτή η εμπειρικά προσδιοριζόμενη εξίσωση καλείται νόμος ταχύτητας.

Όταν οι αντιδράσεις συντελούνται σε περισσότερα του ενός στάδια, ο νόμος ταχύτητας μπορεί να γίνει αρκετά πιο πολύπλοκος. Σε περιπτώσεις που ο νόμος της ταχύτητας περιγράφεται από τη γενική έκφραση

$$R=k[A]^m[B]^n \quad (E 1.3)$$

Οι εκθέτες δηλώνουν την τάξη της αντίδρασης ως προς κάθε αντιδρόν, ενώ το άθροισμά τους δηλώνει την συνολική τάξη της αντίδρασης. Σε περιπτώσεις που ο νόμος της ταχύτητας δεν έχει αυτή τη μορφή, η τάξη της αντίδρασης δεν ορίζεται.

Μια άλλη έννοια της χημικής κινητικής, η μοριακότητα, ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων που συμμετέχουν σε μια αντίδραση, και δεν πρέπει να συγχέεται με την τάξη της αντίδρασης. Η τάξη μιας αντίδρασης είναι μια πειραματικά προσδιοριζόμενη ποσότητα και παίρνει τιμές μεταξύ $-\infty$ και $+\infty$, με πιο συχνές τις -2 μέχρι $+3$, ενώ η μοριακότητα μπορεί να πάρει μόνο θετικές ακέραιες τιμές. Σε ένα στοιχειώδες στάδιο αντίδρασης όμως, η τάξη ταυτίζεται με τη μοριακότητα.

Ο χρόνος ημιζωής μιας ένωσης δηλώνει το χρονικό διάστημα που απαιτείται για τη μείωση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος στο μισό της αρχικής του τιμής. Στην περίπτωση αντίδρασης n όμοιων αντιδρώντων ($n \neq 1$), ο χρόνος ημιζωής του αντιδρώντος περιγράφεται από τη σχέση:

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1}-1)}{k(n-1)[A_0^{n-1}]} \quad (\text{E 1.4})$$

Ενώ για την περίπτωση όπου $n=1$, είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση του αντιδρώντος και περιγράφεται από την έκφραση:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{E 1.5})$$

1.2.3 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ – ΕΚΦΡΑΣΗ ARRHENIUS

Όπως προαναφέρθηκε, ο συντελεστής ταχύτητας k , δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων, αλλά μόνο από τη θερμοκρασία. Το 1889 ο Σουηδός χημικός Svante Arrhenius² διατύπωσε μια σχέση για την εξάρτηση του k από τη θερμοκρασία :

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{E 1.6})$$

Όπου E_a η ενέργεια ενεργοποίησης, η ελάχιστη ενέργεια για να οδηγήσει μια κρούση μεταξύ των αντιδρώντων σε προϊόντα. Στις περισσότερες περιπτώσεις αντιδράσεων η E_a λαμβάνει θετικές τιμές, γεγονός που υποδηλώνει ότι, με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης. Σε κάποιες περιπτώσεις όμως, λαμβάνει αρνητική ή μηδενική τιμή, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη πολύπλοκου μηχανισμού. Ο A καλείται προεκθετικός παράγοντας και εμπεριέχει γεωμετρικά (προσανατολισμός μορίων και στερεοχημεία) και μεταφορικά (συχνότητα κρούσεων μεταξύ αντιδρώντων) χαρακτηριστικά. Η γραφική αναπαράσταση του $\log_{10}k$ συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1/T$) και η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με βάση την εξίσωση (E 1.4), επιτρέπει τον προσδιορισμό των παραμέτρων E_a και A .

1.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Κάποιες χημικές αντιδράσεις, σε αντίθεση με την απλή στοιχειομετρική εξίσωση που τις περιγράφει, αποτελούν σύνθετες διαδικασίες πολλών διαδοχικών σταδίων. Οι σύνθετες διαδικασίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες.

Α)Αμφίδρομες Αντιδράσεις

Περιγράφονται από το γενικό σχήμα αντίδρασης



Από την παραπάνω αντίδραση προκύπτει ο νόμος της ταχύτητας και συμπεριλαμβάνει τόσο το ρυθμό κατανάλωσης του A_1 όσο και το ρυθμό παραγωγής του :

$$d[A_1]/dt = k_2[A_2] - k_1[A_1] \quad (E 1.7)$$

Β)Διαδοχικές Αντιδράσεις

Πραγματοποιούνται μέσω μιας σειράς αλληπάληλων στοιχειωδών, μη αντιστρεπτών διαδικασιών. Το γενικό σχήμα είναι

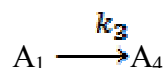
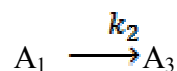


Ο νόμος της ταχύτητας λαμβάνει τη μορφή:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] \quad (E 1.8)$$

Γ)Παράλληλες Αντιδράσεις

Σε κάποιες περιπτώσεις αντιδράσεων, τα στάδια έχουν είτε ίδια αντιδρώντα, είτε ίδια προϊόντα. Μια τέτοια περίπτωση είναι το αντιδρών να δίνει διαφορετικά προϊόντα.



Ο αντίστοιχος νόμος της ταχύτητας λαμβάνει τη μορφή :

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_1[A_1] + k_2[A_1] + k_3[A_1] = k_T[A_1] \quad (E 1.9)$$

1.3.1 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για ορισμένα πολύπλοκα σχήματα αντιδράσεων επιβάλλεται η απλοποίηση των εξισώσεων που εκφράζουν την πρόοδο της συνολικής διαδικασίας, με τη χρήση προσεγγιστικών μεθόδων, καθώς η ακριβής μαθηματική περιγραφή τους αποτελεί ιδιαίτερα δυσεπίλυτο πρόβλημα.

A) Στάσιμη Κατάσταση

Η προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης προτάθηκε από τον Bodenstein³ και αναπτύχθηκε από τον Semenov⁴. Εφαρμόζεται σε σύνθετα χημικά σχήματα και συνεισφέρει στην απλοποίηση των σχέσεων που εκφράζουν τις συγκεντρώσεις των εμπλεκόμενων ενώσεων και κυρίως των ενδιάμεσων. Εφαρμόζοντας τη στάσιμη κατάσταση για το ενδιάμεσο A_2 προκύπτει:

$$\frac{d[A_2]}{dt} \cong 0 \Rightarrow [A_2]_{ss} = \frac{k_1}{k_2} [A_1] \quad (E 1.10)$$

Για να εφαρμοστεί η προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης θα πρέπει να ισχύει $k_1 \ll k_2$, γεγονός που δηλώνει ότι το ενδιάμεσο καταναλώνεται πολύ γρηγορότερα από ότι σχηματίζεται (η συγκέντρωση του ενδιαμέσου παραμένει σταθερή και μικρή).

B) Συνθήκη ψευδοπρώτης τάξης

Σε αντιδράσεις δεύτερης τάξης, όπου αντιδρούν τα A_1 και A_2 με συντελεστή ταχύτητας k_1 , ο νόμος της ταχύτητας $\frac{d[A_2]}{dt} = k_1 [A_1][A_2]$, μπορεί να απλοποιηθεί με την εφαρμογή της συνθήκης ψευδοπρώτης τάξης. Βασική προϋπόθεση της συγκεκριμένης συνθήκης είναι η $[A_1]$ να είναι πολύ μεγαλύτερη από την $[A_2]$ ($[A_1] \gg 100[A_2]$). Σαν άμεση συνέπεια, η $[A_1]$ παραμένει πρακτικά αμετάβλητη κατά την πρόοδο της αντίδρασης. Θεωρώντας ότι ο όρος $k_1[A_1]$ ισούται με ένα όρο k ($k = k_1[A_1]$), ο νόμος μετασχηματίζεται στη μορφή $\frac{d[A_2]}{dt} = k[A_2]$.

1.4 ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης, εκτός από την αναδιάταξη ατόμων και μορίων, συντελείται και 'συναλλαγή' ενεργειακών ποσών προκειμένου να οδηγηθεί το χημικό σύστημα σε προϊόντα. Οι βασικές θεωρίες που έχουν σαν αντικείμενο μελέτης τη μαθηματική περιγραφή της κινητικής των αντιδράσεων είναι :

α) η θεωρία των κρούσεων

β) η θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου και

γ) η μοριακή δυναμική αντιδράσεων

1.4.1 ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΚΡΟΥΣΕΩΝ

Η θεωρία των κρούσεων, με βάση την κινητική θεωρία των αερίων, αποτελεί βασικό εργαλείο για τον υπολογισμό του συντελεστή ταχύτητας μιας αντίδρασης. Ο συνδυασμός του νόμου ταχύτητας με τη συχνότητα των κρούσεων Z_{AB} , όπως αυτή προκύπτει από την κινητική θεωρία των αερίων, παρέχει την ακόλουθη εξίσωση για τον συντελεστή ταχύτητας

$$k = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a'/RT} \quad (\text{E 1.11})$$

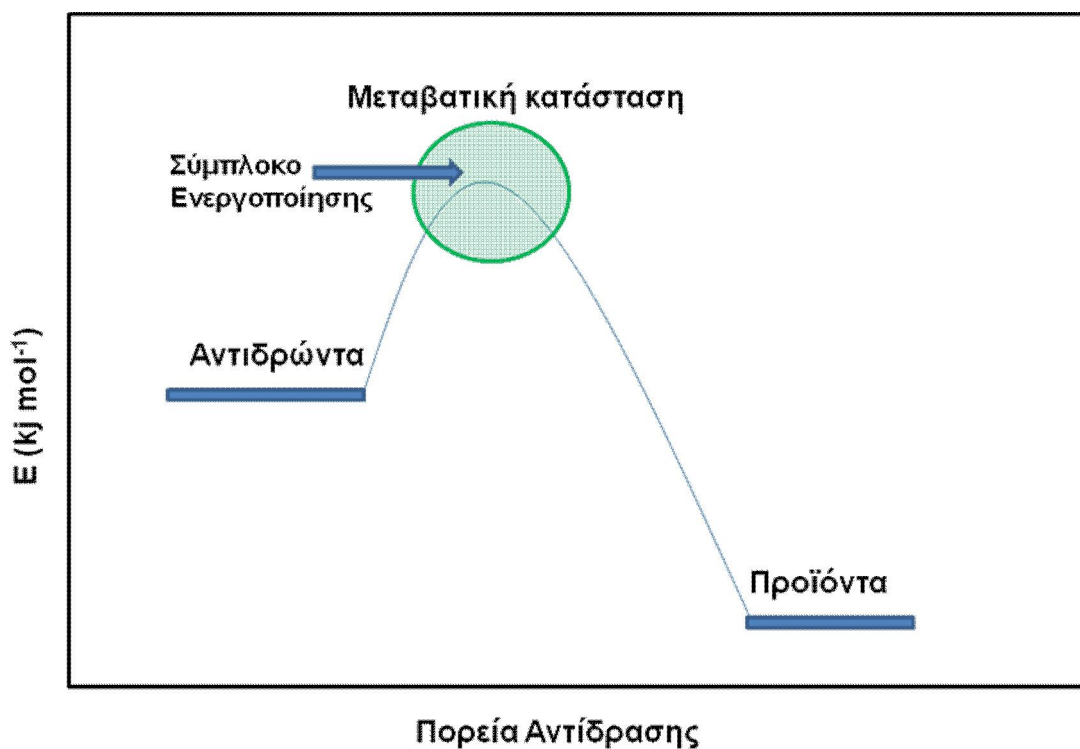
Όπου σ , η ενεργός διατομή της κρούσης. Η ποσότητα E_a' συνδέεται με την ενέργεια ενεργοποίησης μέσω της σχέσης $E_a = E_a' + (1/2)RT$. Επειδή η διαφορά μεταξύ E_a' και $(1/2)RT$ είναι συνήθως μεγάλη, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της E_a μπορεί να

θεωρηθεί αμελητέα. Παρατηρούνται ομοιότητες μεταξύ αυτής της εξίσωσης και της εξίσωσης Arrhenius, εφόσον περιέχεται και εδώ μια σταθερή ποσότητα σαν προεκθετικός παράγοντας και το ενεργειακό κριτήριο σαν εκθετικός όρος. Η σύγκριση όμως πειραματικών δεδομένων και παραμέτρων Arrhenius με τις τιμές που προβλέπει η θεωρία των κρούσεων, στην πλειοψηφία τους, διαφέρουν σημαντικά. Η παρατηρούμενη διαφορά και, επομένως, η αποτυχία της θεωρίας εντοπίζεται στην παράβλεψη του στερεοχημικού παράγοντα (εσωτερική γεωμετρία και προσανατολισμός του μορίου). Έτσι, στη θέση του σ εισάγεται η δραστική ενεργός διατομή, σ^* , η οποία συμπεριλαμβάνει και τον στερεοχημικό παράγοντα (P), μέσω της έκφρασης $\sigma^* = \sigma \times P$ (Ισχύει πάντα $\sigma^* < \sigma$ και $P < 1$). Η εκτίμηση του παράγοντα P γίνεται πειραματικά και η πρόβλεψή του είναι αρκετά δύσκολη.

1.4.2 ΘΕΩΡΙΑ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ

Η θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου (Transition State Theory, TST) χρησιμοποιεί τη στατιστική θερμοδυναμική, προκειμένου να προβλέψει τις παραμέτρους που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης. Το πλεονέκτημα αυτής της θεωρίας σε σχέση με αυτή των κρούσεων είναι ότι περιλαμβάνει στερεοχημικό παράγοντα εξαρχής.

Σε μια στοιχειώδη διμοριακή αντίδραση, όπου A και B τα αντιδρώντα, η θεωρία χρησιμοποιεί το μοντέλο της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας για την παρακολούθηση της εξέλιξης του συστήματος. Καθώς το A πλησιάζει το B, η δυναμική ενέργεια αυξάνεται λόγω της απωστικής ηλεκτρονικής αλληλεπίδρασης, μέχρι το σημείο που παίρνει μια μέγιστη τιμή με τη δημιουργία μιας κατάστασης που ονομάζεται ενεργοποιημένο σύμπλοκο ή μεταβατική κατάσταση, η οποία, με μια ταλάντωση, οδηγεί σε προϊόντα. Βασική προϋπόθεση της θεωρίας είναι ότι τα συστήματα που φθάνουν στη μεταβατική κατάσταση, δεν επιστρέφουν στα αρχικά αντιδρώντα.



Σ. 1.1 Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας κατά την πορεία της αντίδρασης.

Ο συντελεστής ταχύτητας που εξάγεται για μια διμοριακή αντίδραση, μέσω της θεωρίας του ενεργοποιημένου συμπλόκου, δίνεται από τη σχέση:

$$k = \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{RT}{p^\ominus}\right) e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (\text{E 1.12})$$

Όπου ΔH^\ddagger η ενθαλπία ενεργοποίησης, που συνδέεται με την E_a μέσω της σχέσης

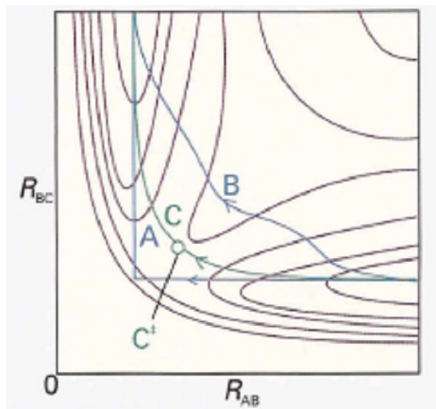
$\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT$. Η ΔS^\ddagger καλείται εντροπία ενεργοποίησης και αποτελεί παράμετρο με αξιοσημείωτη φυσική σημασία, καθώς περιλαμβάνει τον στερεοχημικό παράγοντα και εκφράζει την αλλαγή της εντροπίας από αντιδρώντα στη μεταβατική κατάσταση.

1.4.3 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Η ενδελεχής ανάλυση της κινητικής μιας αντίδρασης, καθώς και των παραγόντων που την επηρεάζουν, καθιστούν απαραίτητη τη χρήση ικανών, πολύπλοκων τεχνικών. Πειραματικές διατάξεις μοριακών δεσμών παρέχουν ιδιαίτερα χρήσιμα αποτελέσματα για τον συντελεστή ταχύτητας μιας αντίδρασης. Σε ένα σύνηθες πείραμα κινητικής, ο προσδιοριζόμενος συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης αντιστοιχεί σε ένα στατιστικό μέσο όρο των καταστάσεων στις οποίες μπορούν να βρεθούν τα αντιδρώντα μόρια, τόσο όσον αφορά στο ενεργειακό τους περιεχόμενο, όσο και το

σχετικό προσανατολισμό τους κατά την κρούση. Σε αντίθεση, οι μοριακές δέσμες παρέχουν τη δυνατότητα αφενός μελέτης αντιδράσεων σε προεπιλεγμένες καταστάσεις αντιδρώντων, και αφετέρου ταυτόχρονης παρατήρησης των προϊόντων και της γωνιακής κατανομής τους, προσδιορίζοντας το ενεργειακό περιεχόμενο μιας αντίδρασης καθ' όλη την εξέλιξή της.

Η αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας μιας αντίδρασης σαν συνάρτηση των σχετικών θέσεων όλων των ατόμων που συμμετέχουν σε μια αντίδραση, καλείται Δυναμική Ενεργειακή Επιφάνεια, και αποτελεί την ταυτότητα του εν εξελίξει χημικού συστήματος. Σε αυτή τη θεώρηση, προσδιορίζεται η δυναμική ενέργεια του ολικού χημικού συστήματος (υπερ-μόριο) σχετικά με όλες τις δυνατές γεωμετρικές παραμέτρους που καθορίζουν την σχετική θέση των ατόμων του συστήματος. Για παράδειγμα, η αντίδραση του ατομικού H με το μόριο H₂ χαρακτηρίζεται από μια δυναμική επιφάνεια (Σ 1.1), η οποία περιγράφει την μεταβολή της δυναμικής ενέργειας σε σχέση με τις αποστάσεις R_{AB} και R_{BC} για τη σχετική γωνία A_{A-B-C} των 180°, η οποία έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι αποτελεί την αποτελεσματικότερη γωνία προσέγγισης για τον σχηματισμό προϊόντων.

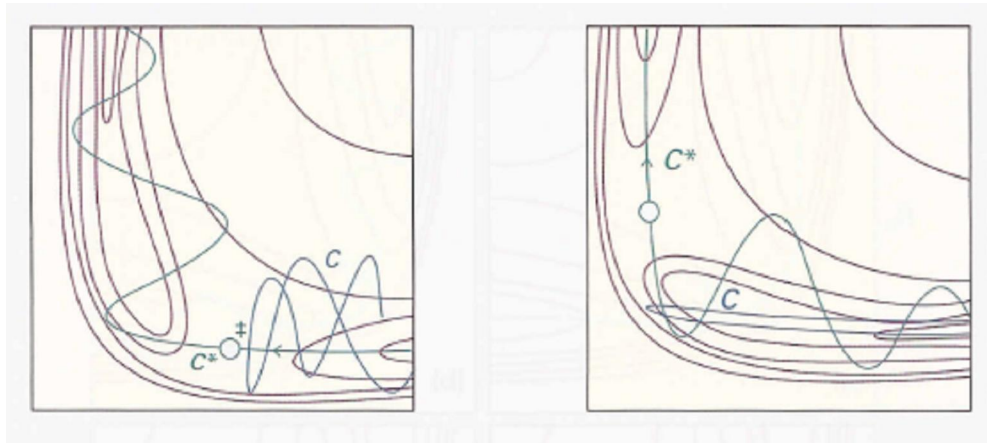


Σ 1.2 Δυναμική ενεργειακή επιφάνεια για την αντίδραση H + H₂

Όπως παρατηρείται, όταν η R_{AB}=∞, η R_{BC} έχει το μήκος του δεσμού H_B-H_C και η κατάσταση αντιστοιχεί στα αντιδρώντα. Η αντίδραση πραγματοποιείται μέσω της ελάχιστης διαδρομής (C), η οποία αποτελεί την ευνοϊκότερη διαδρομή για την μετάβαση του συστήματος από την κοιλάδα των αντιδρώντων σε αυτή των προϊόντων. Καθώς το H_A πλησιάζει το H_BH_C, η απόσταση R_{BC} αυξάνεται με ταυτόχρονη αύξηση της δυναμικής ενέργειας, έως το σαγματικό σημείο (C[‡]), όπου περιγράφεται η μεταβατική κατάσταση. Κατόπιν διέλευσης του σαγματικού σημείου,

η δυναμική ενέργεια μειώνεται καθώς το σύστημα οδηγείται στο σχηματισμό προϊόντων, όπου η R_{AB} είναι η ενδομοριακή απόσταση του H_2 και η $R_{BC}=\infty$. Οι πιθανές διαδρομές A και B δεν αποτελούν ευνοϊκά ενεργειακά μονοπάτια της αντίδρασης, λόγω της δραματικής αύξησης της δυναμικής ενέργειας. Η διαδρομή ελάχιστης ενέργειας ταυτίζεται εννοιολογικά με τη συντεταγμένη της αντίδρασης (Reaction Coordinate, RC).

Ωστόσο, το ενεργειακό περιεχόμενο ενός χημικού συστήματος, εκτός από δυναμικό (δονητικοπεριστροφική ενέργεια), είναι και κινητικό (μεταφορική ενέργεια). Πειράματα μοριακών δεσμών μπορούν να απαντήσουν σε κρίσιμα ερωτήματα σχετικά με το ευνοϊκότερο είδος ενέργειας (κινητική ή δυναμική), που θα πρέπει να έχει το χημικό σύστημα ούτως ώστε να υπερκεραστεί το ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης και να καταλήξει στο σχηματισμό προϊόντων. Για παράδειγμα, έχει προσδιοριστεί ότι η αντίδραση $F + HCl \rightarrow HF + Cl$ συμβαίνει 5 φορές ταχύτερα όταν το ενεργειακό περιεχόμενο είναι εντοπισμένο στους δονητικούς βαθμούς ελευθερίας του HCl. Στο σχήμα (Σ 1.2) αναπαρίστανται δύο περιπτώσεις δυναμικών επιφανειών, όπου η μία χαρακτηρίζεται ως ελκτική επιφάνεια με το σαγματικό σημείο να εμφανίζεται νωρίς στη συντεταγμένη της αντίδρασης και η αντίδραση θα είναι αποτελεσματικότερη, όταν τα αντιδρώντα συγκρούονται με περίσσεια μεταφορικής ενέργειας. Η δεύτερη χαρακτηρίζεται ως απωστική, καθώς η δομή της μεταβατικής κατάστασης μοιάζει περισσότερο με τη γεωμετρία των αντιδρώντων και εντοπίζεται πλησιέστερα στην κοιλάδα των προϊόντων, ενώ η αντίδραση θα είναι αποτελεσματικότερη εάν το ενεργειακό περιεχόμενο των αντιδρώντων εντοπίζεται στους δονητικούς βαθμούς ελευθερίας. Επίσης, η μελέτη της δυναμικής επιφάνειας μιας αντίδρασης παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τον κατάλληλο προσανατολισμό των αντιδρώντων κατά την κρούση, για είναι αποτελεσματική μια αντίδραση, καθώς και μηχανιστικές πληροφορίες.



Σ 1.3 Ελκτική (αριστερά) και απωστική (δεξιά) δυναμική ενεργειακή επιφάνεια.

1.5 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ

Η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση αποτελεί ένα μηχανιστικό φαινόμενο του κινητικού της σχήματος και είναι δυνατόν να υφίσταται ακόμα και σε αντιδράσεις πρώτης τάξης. Για μια μονομοριακή αντίδραση η συγκεκριμένη εξάρτηση περιγράφεται από το μοντέλο Lindemann-Hinshelwood⁵, οι οποίοι διερεύνησαν το μηχανισμό μέσω του οποίου είναι δυνατό το αντιδρόν σύστημα να αποκτήσει το κατάλληλο ενεργειακό περιεχόμενο, μέσω κρούσεων με χημικά αδρανή αέρια, ακόμα και για περιπτώσεις αντιδράσεων πρώτης τάξης, υπό ορισμένες συνθήκες. Για την μονομοριακή αντίδραση που περιγράφεται από το σχήμα:



Όπου A^* το ηλεκτρονικά διεγερμένο προϊόν προσθήκης :



Ο νόμος της ταχύτητας για την αντίδραση (A.1.7) περιγράφεται από την έκφραση:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*]$$

Εφαρμόζοντας την προσέγγιση στάσιμης κατάστασης για το A^* (ενδιάμεσο σε μικρές συγκεντρώσεις που δε συσσωρεύεται):

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] = 0 \quad (E.1.13)$$

Οπότε προκύπτει:

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_2 + k_{-1}[M]}$$

Και ο νόμος της ταχύτητας λαμβάνει τη μορφή:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]} \quad (E.1.14)$$

Στην παραπάνω σχέση μπορούμε να διαχωρίσουμε δύο οριακές συνθήκες:

- 1) Σε υψηλές πιέσεις, όπου ο όρος $k_{-1}[A]$ είναι πολύ μεγαλύτερος του k_2 ($k_{-1}[M] \gg k_2$), και ο νόμος της ταχύτητας παίρνει τη μορφή:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] = k_\infty [A] \quad (E.1.15)$$

Δηλώνοντας κινητικό σχήμα πρώτης τάξης.

- 2) Σε χαμηλές πιέσεις, όπου η συγκέντρωση του $[M]$ είναι χαμηλή έχουμε: $k_1[M] \ll k_2$ οπότε ο νόμος της ταχύτητας παίρνει τη μορφή:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][M] = k_0[A][M] \quad (E.1.16)$$

και υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες το κινητικό σχήμα γίνεται δεύτερης τάξης.

Η φυσική σημασία στην αλλαγή της τάξης από πρώτη σε δεύτερη, μεταβαίνοντας από χαμηλές πιέσεις σε υψηλές δείχνει πως το καθοριστικό

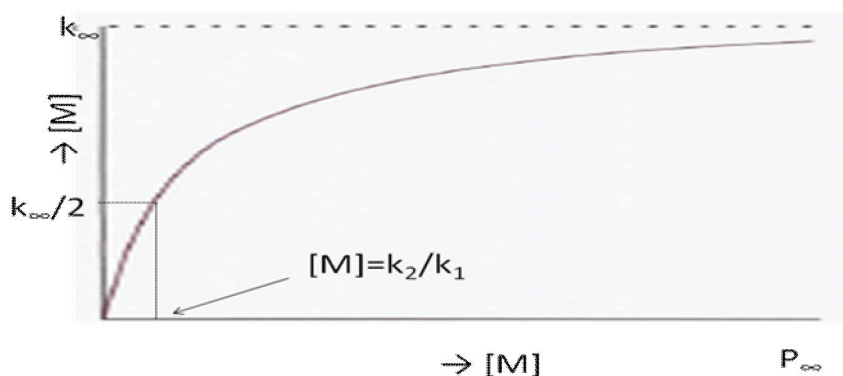
στάδιο της αντίδρασης είναι η δημιουργία του A^* . Επομένως, ο νόμος της ταχύτητας που θα ισχύει πάντα θα είναι:

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A][M] \quad (\text{E 1.17})$$

Όπου $k = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_2 + k_{-1} [M]}$

Η σχέση μπορεί να μετασχηματιστεί στην έκφραση : $\frac{1}{k} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \frac{1}{k_1 [M]}$

και όπως φαίνεται τα μεγέθη $1/k$ και $1/[A]$ συσχετίζονται γραμμικά μεταξύ τους. Το μοντέλο Lindemann διευκρινίζει την εξάρτηση της ταχύτητας από τη συγκέντρωση, αλλά δεν εξηγεί τις λεπτομέρειες μεταφοράς ενέργειας. Ακριβή συμπεράσματα για την εξάρτηση της ταχύτητας από την πίεση μπορούν να εξαχθούν με βάση τη θεωρία μονομοριακών αντιδράσεων. Η συγκεκριμένη θεωρία εξηγεί την εμφάνιση φθίνουσας καμπύλης (Fall-off curve) κατά την αναπαράσταση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης με την πίεση, βασισόμενη στη σχέση $k = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_2 + k_{-1} [M]}$. Όπως φαίνεται στο σχήμα (Σ 1.3), από μια κρίσιμη πίεση και πάνω ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης σταθεροποιείται (k_∞), λαμβάνοντας την τιμή του ορίου άπειρης πίεσης.



Σ.1.4 Γραφική αναπαράσταση του συντελεστή ταχύτητας μιας μονομοριακής αντίδρασης που πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού προσθήκης. Στο όριο μηδενικής πίεσης, το k λαμβάνει την ελάχιστη τιμή του, η οποία αυξάνεται με την πίεση, τείνοντας στην τιμή του ορίου άπειρης πίεσης k_∞ .

Η ένταση της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση ποικίλλει, ανάλογα με την προς μελέτη αντίδραση, σε πλήρη αντιστοιχία με ότι παρατηρείται για τη θερμοκρασία. Χαρακτηριστικές αντιδράσεις που παρουσιάζουν τέτοια εξάρτηση είναι αυτές του επανασυνδυασμού ριζών, και εν γένει οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μέσω σχηματισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (adduct) και παρουσιάζουν πολύπλοκους μηχανισμούς. Μια απλή αντίδραση επανασυνδυασμού ριζών περιγράφεται από το σχήμα:



Ο νόμος της ταχύτητας για τη συγκεκριμένη θεμελιώδη διαδικασία παρέχεται από την έκφραση: $\frac{d[AB]}{dt} = k[A][B]$. Φαινομενικά, η αντίδραση είναι

πρώτης τάξης αλλά εξαρτάται από το $[M]$. Όπως και στην περίπτωση αντιδράσεων πρώτης τάξης, διακρίνονται δύο όρια της εξάρτησης της ταχύτητας από την πίεση: Σε χαμηλές πιέσεις (k_0), η ποσοτική παρουσία τρίτου σώματος διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο, καθορίζοντας το ποσό της ενέργειας που μπορεί να απορροφηθεί και να οδηγήσει την αντίδραση προς τα επιθυμητά προϊόντα. Σε υψηλές πιέσεις (k_∞), η παρουσία περίσσειας απαγωγών ενέργειας ικανοποιεί πλήρως τις απαιτήσεις του χημικού συστήματος, και επιπλέον ποσοτική διαφοροποίηση δεν έχει επίδραση στον προσδιοριζόμενο συντελεστή ταχύτητας. Μεταξύ των δύο οριακών καταστάσεων, η περιοχή της μονότονα φθίνουσας καμπύλης, κινούμενοι σε χαμηλότερες πιέσεις, του συντελεστή ταχύτητας περιγράφεται από την

$$\text{έκφραση: } \frac{k_0[AB]}{k_\infty} = \frac{[M]}{[M]_c} ,$$

Όπου $[M]_c$ η συγκέντρωση στο μέσο της φθίνουσας καμπύλης (υπολογίζεται από την ισορροπία k_0/k_∞).

Η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από το $[M]$ για οποιοσδήποτε συνθήκης πίεσης, για πολύπλοκες αντιδράσεις, δίνεται από τη σχέση:

$$k = \frac{k_0 k_\infty [M]}{k_\infty + k_0 [M]} F = k_0 [M] \left(\frac{1}{1 + [M]/[M]_c} \right) F = k_\infty \left(\frac{[M]/[M]_c}{1 + [M]/[M]_c} \right) F \quad (\text{E 1.18})$$

1.18)

$$\text{Όπου } \log F = \frac{\log F_c}{1 + \left(\frac{\log([M]/[M]_c)}{N} \right)^2} \text{ με } N=0.75-1.27\log F_c$$

Όπου F_c : παράγοντας διεύρυνσης, που σχετίζεται με την επίδραση της κρούσης στο εύρος και την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων.

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι :

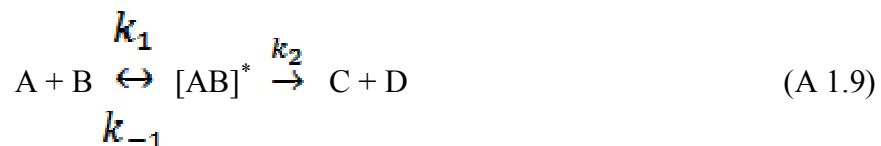
$$k = \frac{k_{\infty,T} k_{0,T}[M]}{k_{\infty,T} + k_{0,T}[M]} F_c \left[1 + \left(\log_{10} \frac{k_{0,T}[M]}{k_{\infty,T}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (\text{E 1.19})$$

$$k_{0,T}[M] = \lim_{[M] \rightarrow 0} k_r, k_0^T = k_0^{300} \left(\frac{T}{300} \right)^{-n}$$

$$k_{\infty,T} = \lim_{[M] \rightarrow \infty} k_r, k_\infty^T = k_\infty^{300} \left(\frac{T}{300} \right)^{-m}$$

Ο Troe το 1979⁶ πρότεινε πως για αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, το F_c λαμβάνει τιμές μεταξύ 0.7-0.9, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας. Έχει αποδειχθεί όμως ότι οι περισσότερες των αντιδράσεων, των οποίων οι συντελεστές ταχύτητας εξαρτώνται από την πίεση, περιγράφονται ικανοποιητικά χρησιμοποιώντας την τιμή $F_c=0.6$, η οποία είναι και η προτεινόμενη από τη IUPAC τιμή. Είναι αξιοσημείωτο, ωστόσο, ότι είναι δυνατός, τόσο ο ακριβής πειραματικός προσδιορισμός του F_c , όσο και ο υπολογισμός του από τις συναρτήσεις επιμερισμού αντιδρώντων και μεταβατικών καταστάσεων.

Όπως προαναφέρθηκε, εξάρτηση από την πίεση εμφανίζουν οι συντελεστές ταχύτητας αντιδράσεων που δεν συμβαίνουν άμεσα (direct mechanism), αλλά συντελούνται μέσω πολύπλοκων μηχανισμών (complex mechanism), μέσω σχηματισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (adduct).



Το ενδιάμεσο $[AB]^*$ διαφέρει από τη μεταβατική κατάσταση $[AB]^\ddagger$ της αντίδρασης, καθώς το συγκεκριμένο υπερμόριο χαρακτηρίζεται από σχετικά μεγάλους χρόνους ζωής και, θεωρητικά, μπορεί να απομονωθεί. Η φυσική σημασία της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση, για αντιδράσεις που δεν εξελίσσονται με απλό μηχανισμό, εντοπίζεται στο συναγωνισμό της σταθεροποίησης του adduct μέσω κρούσεων και του επανασηματισμού των αρχικών αντιδρώντων (χρόνος ζωής ενδιάμεσου $[AB]^*$ vs ρυθμός απενεργοποίησης του adduct λόγω κρούσεων). Επίσης, συχνά αντιδράσεις με περίπλοκους μηχανισμούς εμφανίζουν περίπλοκη εξάρτηση από τη θερμοκρασία (non-Arrhenius behaviour). Σε αυτή τη περίπτωση η διάκριση των αντιδράσεων σε τριμοριακές και διμοριακές, καθώς και τα διαγράμματα Arrhenius, στερούνται πληροφοριακού περιεχομένου. Σε τέτοια συστήματα είναι απαραίτητη η διεξοδική μελέτη σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις, ούτως ώστε να αποσαφηνιστεί ο μηχανισμός τους και η εξάρτησή τους από πίεση και θερμοκρασία ($k(P,T)$ vs $[M]$).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. P. W. Atkins, Φυσικοχημεία, Τόμος III, 3^η Έκδοση, 2005, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης
2. S. Arrhenius; Z. Physik. Chem.; 1889, 4, 226
3. M. Boadeustein, Z. Physik. Chem, 1913, 85, 329
4. N. N. Semenov, Zhur. Fiz. Khim., 1943, 17, 187
5. F. Lindemann, Trans. Faraday Soc., 1922, 17, 598
6. J. Troe, Journal of Physical Chemistry, 1979, 83, No. 7

ΧΗΜΕΙΑ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

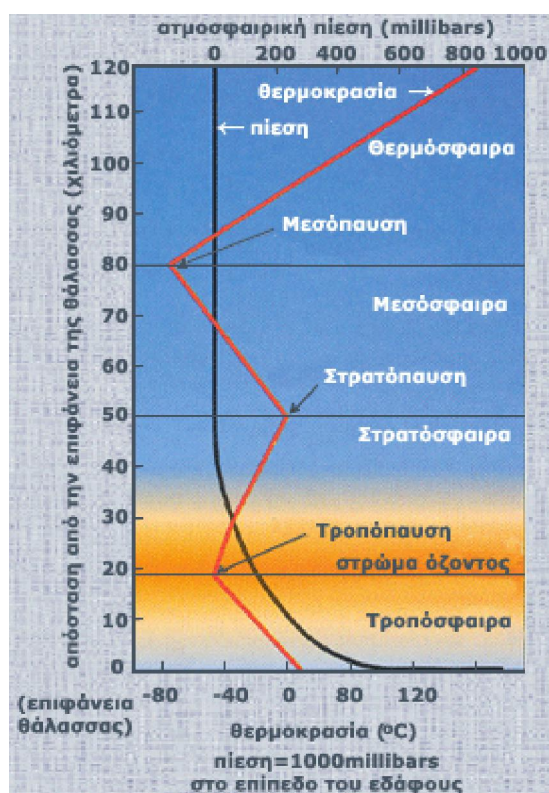
Η γήινη ατμόσφαιρα αποτελείται από ένα μίγμα χημικών ενώσεων και θα μπορούσε να παρομοιαστεί με ένα γιγαντιαίο φωτοχημικό αντιδραστήρα, η σύσταση, η θερμοκρασία, η πίεση και η ροή ενέργειας του οποίου μεταβάλλονται δυναμικά¹. Τα βασικά συστατικά^{2,3} της είναι το άζωτο (N_2 , 78%) και το οξυγόνο (O_2 , 21%), ενώ σε αρκετά μικρότερο ποσοστό βρίσκονται άλλες χημικές οντότητες όπως ευγενή αέρια, H_2O , O_3 , CO και CO_2 . Τόσο το άζωτο και το οξυγόνο, όσο και τα ευγενή αέρια χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα μεγάλους χρόνους ζωής, και είναι ομογενοποιημένα σχεδόν σε όλη την ατμόσφαιρα κάτω των 90 km, ενώ το H_2O εντοπίζεται αποκλειστικά στην τροπόσφαιρα. Το συνολικό ενεργειακό περιεχόμενο της ατμόσφαιρας προέρχεται από την ηλιακή ακτινοβολία, η απορρόφηση της οποίας από τα διάφορα συστατικά της ατμόσφαιρας, καθώς και την οργανική ύλη αποτελεί την κυρίαρχη αιτία για την ύπαρξη ζωής στον πλανήτη μας. Για τη διατήρηση όμως της ζωής στον πλανήτη μας, είναι απαραίτητη μια πολύ λεπτή ισορροπία μεταξύ του φάσματος απορρόφησης των διάφορων συστατικών της ατμόσφαιρας και των οργανικών κυττάρων. Πιο συγκεκριμένα, ακτινοβολία σε μήκη κύματος $\lambda < 290$ nm είναι καταστροφική για τα διάφορα μακρομόρια, από τα οποία δομούνται τα οργανικά κύτταρα (νουκλεϊκά οξέα, πρωτεΐνες). Το μοριακό οξυγόνο όμως, απορροφά πλήρως την ακτινοβολία με $\lambda < 230$ nm, σε υψόμετρα άνω των 40 km, σχηματίζοντας τη στοιβάδα του στρατοσφαιρικού όζοντος, η οποία απορροφά μήκη κύματος $230 < \lambda < 290$ nm. Επομένως, η επιβλαβής ακτινοβολία UV-B και UV-C απορροφάται από την «ασπίδα προστασίας» της ατμόσφαιρας, και η ζωή στη Γη διατηρείται.

2.2 ΔΙΑΣΤΡΩΜΑΤΩΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Οι κλιματικές αλλαγές που παρατηρούνται τα τελευταία χρόνια και η άμεση, εξακριβωμένα, συσχέτισή τους με τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες ώθησε σημαντικό τμήμα της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας στην ενασχόληση με τα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα. Η πολυπλοκότητα των φυσικοχημικών διεργασιών που συντελούνται στην ατμόσφαιρα ωστόσο, οδήγησε στην ανάγκη για

ένα νοητό διαμερισμό της ατμόσφαιρας σε στοιβάδες, με βάση την μεταβαλλόμενη θερμοκρασιακή τάση, συναρτήσει του υψόμετρου (Σ 2.1).

Η πρώτη και εγγύτερη στην επιφάνεια της Γης στοιβάδα είναι η τροπόσφαιρα και εκτείνεται μέχρι με 8 (στους πόλους)- 12 (στους τροπικούς) km. Σε αυτή τη στοιβάδα, η θερμοκρασία μειώνεται με αύξηση του ύψους (λόγω απομάκρυνσης από την επιφάνεια της Γης και της θερμότητας που εκπέμπει). Στην περιοχή εμπεριέχεται το 85-90% της ατμοσφαιρικής μάζας και το 10% του ατμοσφαιρικού όζοντος. Με περαιτέρω αύξηση του ύψους, η θερμοκρασία σταθεροποιείται (τροπόπαυση) και ακολούθως η τάση αντιστρέφεται μεταβαίνοντας στην περιοχή της στρατόσφαιρας (λόγω απορρόφησης O₃), η οποία εκτείνεται ως την στρατόπαυση (50 km) και περιέχει το 90% του ατμοσφαιρικού O₃. Η στοιβάδα μεταξύ 50 – 90 km ονομάζεται μεσόσφαιρα και η θερμοκρασία μειώνεται με αύξηση του υψόμετρου. Στην μεσόσφαιρα εμφανίζεται συχνά δυναμική αστάθεια, η οποία χαρακτηρίζεται από ταχεία κατακόρυφη ανάμειξη. Η περιοχή άνω των 90 km ονομάζεται θερμόσφαιρα και η θερμοκρασία αυξάνεται με το υψόμετρο, φθάνοντας τις μέγιστες τιμές τις που εξαρτώνται από την ισχύ της ηλιακής ακτινοβολίας.

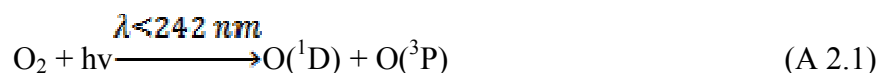


Σ. 2.1. Τα στρώματα της ατμόσφαιρας και η θερμοκρασιακή τάση που εμφανίζονται
(<http://www.kpe-kastor.kas.sch.gr>)

2.3 ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Το κυρίαρχο χαρακτηριστικό της χημείας της στρατόσφαιρας είναι η παρουσία του 90% του ατμοσφαιρικού όζοντος (O_3). Αυτό το εξαιρετικής σημασίας αέριο ανακαλύφθηκε το 1783 από το Γερμανό χημικό Martinus van Marum. Το όνομα του οφείλεται στο Γερμανό –Ελβετό χημικό Christian Friederich Schobain, ο οποίος το ταυτοποίησε από τη χαρακτηριστική του οσμή το 1839 (το «όζον» προέρχεται από το αρχαίο ελληνικό ρήμα *όζω* που σημαίνει «δυσοσμώ»). Η μοριακή του δομή προσδιορίστηκε το 1866 από τον Ελβετό χημικό Jacques-Louis Soret. Η μέγιστη τιμή του O_3 ανέρχεται σε 12 ppm. Οι ευρύτερα διαδεδομένες μονάδες μέτρησης όζοντος είναι οι Dobson Units (DU, $1 \text{ DU} = 2.69 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-2}$, για θερμοκρασία $T=273 \text{ K}$ και πίεση $P=1 \text{ Atm}$), καθώς 1 DU αντιστοιχεί σε πάχος στοιβάδας 0.01 mm, υπό κανονικές συνθήκες, και αναπαριστά το πάχος της στοιβάδας που θα σχημάτιζε το όζον αν συμπιεζόταν στην επιφάνεια της Γης. Τα μέσα στρατοσφαιρικά επίπεδά του είναι 300 DU με χωροχρονική διακύμανση από 100-500 DU. Οι μεγαλύτερες τιμές του παρατηρούνται κυρίως το χειμώνα και το φθινόπωρο στους πόλους και στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη, ενώ, αντίθετα, χαμηλά επίπεδα O_3 παρατηρούνται, εποχιακά, την άνοιξη και γεωγραφικά στις τροπικές περιοχές.

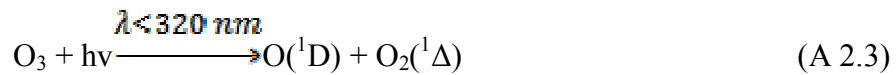
Η προέλευση του όζοντος είναι φυσική, με το «εργοστάσιο παραγωγής» του να εντοπίζεται, κυρίως, σε υψόμετρα άνω των 30 km, όπου η ισχυρή ηλιακή ακτινοβολία της περιοχής ($\lambda < 242 \text{ nm}$) είναι ικανή να διασπάσει το μοριακό οξυγόνο:



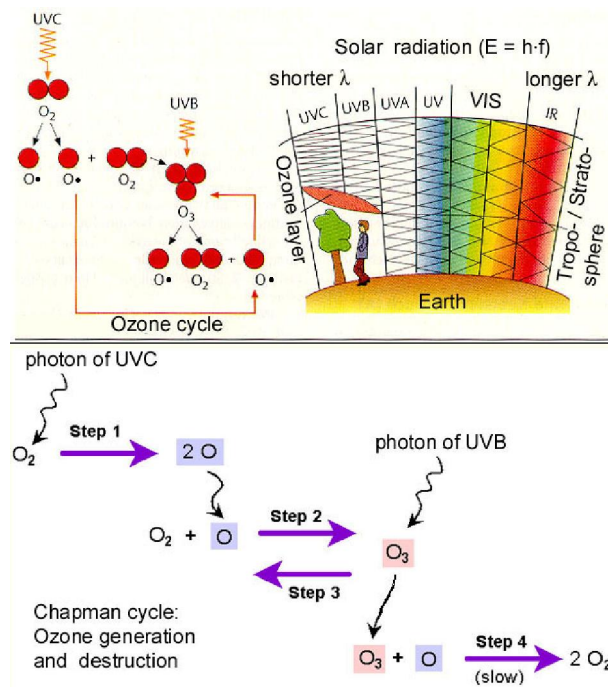
Στη συνέχεια, το ατομικό $O(^3P)$ επανασυνδυάζεται ταχύτατα με μοριακό O_2 , παρουσία τρίτου σώματος και σχηματίζεται όζον O_3 .



Ακολούθως, το O_3 , απορροφώντας ακτινοβολία ($\lambda < 320 \text{ nm}$) φωτοδιασπάται:



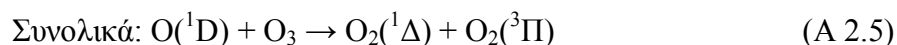
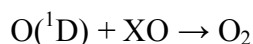
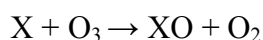
Τέλος, το ηλεκτρονικά διεγερμένο $\text{O}({}^1\text{D})$ αντιδρά με το όζον, ολοκληρώνοντας τον κύκλο που πρότεινε ο Chapman⁴, το 1930 :



Σ 2.2 Ο κύκλος του Chapman και η προστασία που παρέχει το στρώμα του όζοντος από τη UVC και UVB ακτινοβολία. (<http://www.biophysics.sbg.ac.at>)

Παρότι απλό, το σχήμα του Chapman προέβλεπε, όχι μόνο τη μικρή, στάσιμη κατάσταση, συγκέντρωση του όζοντος, αλλά και τη χωρική του κατανομή στην στρατόσφαιρα. Το 1970 όμως, παρατηρήθηκε ότι οι συγκεντρώσεις όζοντος που υπολογίζονταν από το μηχανισμό του, ήταν σχεδόν διπλάσιες των μετρούμενων με τη χρήση στρατοσφαιρικών μπαλονιών. Οι αντιδράσεις του όζοντος, τόσο με τα κύρια, όσο και με τα υπόλοιπα αέρια της ατμόσφαιρας είναι σχετικά αργές, για να θεωρηθούν υπεύθυνες για τόσο μεγάλη απόκλιση. Επίσης, θα ήταν σχετικά δύσκολο να μεταφέρονται σημαντικές ποσότητες αερίων, ανθρωπογενούς ή μη προέλευσης, στη, σχετικά απομακρυσμένη από την επιφάνεια της Γης, στρατόσφαιρα. Ίχνη όμως χημικών ενώσεων θα μπορούσαν να μεταφέρονται και να καταλύουν αλυσιδωτές αντιδράσεις, που ενισχύουν την καταστροφή του όζοντος, ούτως ώστε τα δραστικά

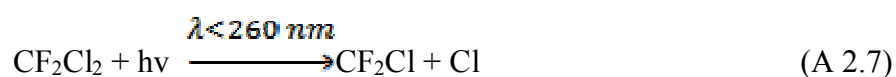
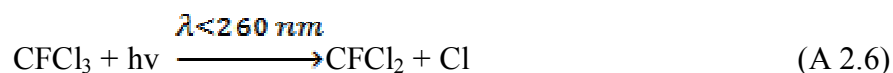
στοιχεία να αναδημιουργούνται κατόπιν κάθε κύκλου και να ενεργοποιούν κυκλικές διεργασίες, χωρίς την εμφάνισή τους σε συγκρίσιμες, με το όζον, συγκεντρώσεις. Ακολουθώντας αυτό το συλλογισμό, οι Bates και Nicolet, το 1950, πρότειναν τον ακόλουθο καταλυτικό κύκλο:



2.3.1 ΧΛΩΡΟΦΘΟΡΑΝΘΡΑΚΕΣ

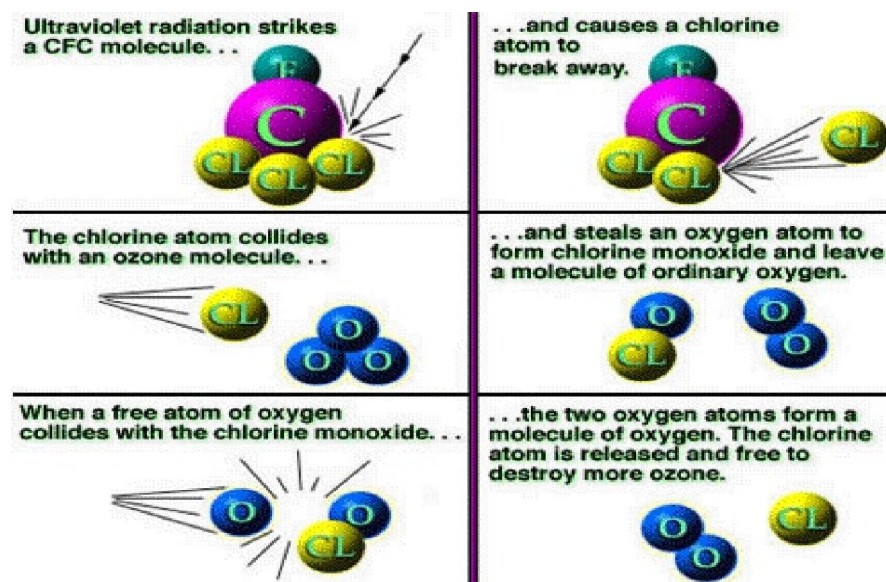
Οι χλωροφθοράνθρακες (ChloroFluoroCarbons, CFCs) , οργανικά μόρια που περιέχουν άτομα άνθρακα (C), χλωρίου (Cl) και / ή φθορίου(F), ανακαλύφθηκαν το 1925 από τον χημικό Thomas Midgley⁵ με βασικό σκοπό να αντικαταστήσουν τα τοξικά, εύφλεκτα και διαβρωτικά NH₃, CH₃Cl και SO₂, στα διάφορα ψυκτικά συστήματα. Η μη τοξικότητα, μη ευφλεκτότητα, χημική σταθερότητα, το χαμηλό κόστος και οι εξαιρετικές θερμοδυναμικές τους ικανότητες αποτελούν κυρίαρχες αιτίες για την ταχύτατη και σχεδόν καθολική εφαρμογή των CFCs στη σύγχρονη βιομηχανία.

Η εξαιρετική χημική τους αδράνεια όμως έχει σαν αποτέλεσμα, κατόπιν εκπομπής τους, να μην αντιδρούν με τα κύρια οξειδωτικά της τροπόσφαιρας (OH, Cl, O₃, NO₃) και, αναπόφευκτα, την είσοδό τους στη στρατόσφαιρα. Σε αυτό το υψόμετρο αποικοδομούνται μέσω αντίδρασης με ηλεκτρονικά διεγερμένα άτομα O(^1D) και, κυρίως, μέσω φωτόλυσης με υψηλής ενέργειας ακτινοβολία (λ < 315 nm, UV-C και UV-B), παράγοντας δραστικές ανόργανες μορφές χλωρίου (ClO και Cl) σύμφωνα με το σχήμα:





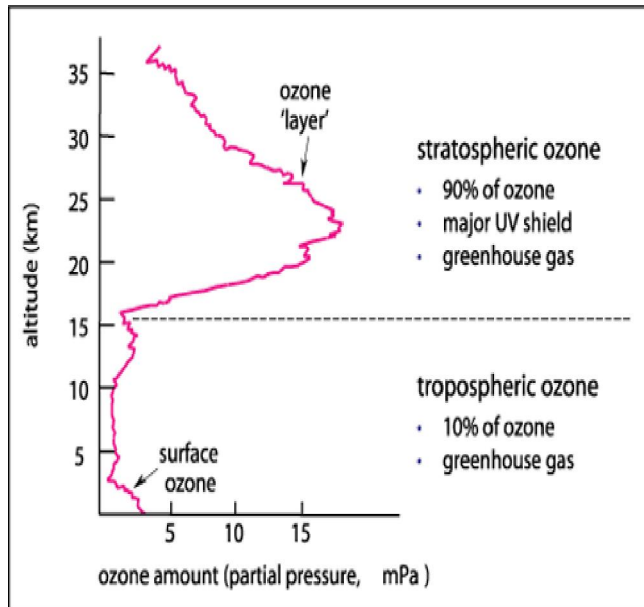
Ακολούθως, οι μορφές αυτές, ενεργοποιώντας ή εμπλεκόμενες σε καταλυτικούς κύκλους αλυσιδωτών αντιδράσεων, καταστρέφουν το όζον χωρίς να αποικοδομούνται οι ίδιες. Εκτιμάται, ότι κάθε άτομο χλωρίου που απελευθερώνεται στη στρατόσφαιρα δύναται να καταστρέψει 100.000, περίπου, μόρια όζοντος⁶.



Σ 2.3 Σχηματική αναπαράσταση της αποικοδόμησης του όζοντος από τα CFC. (<http://www.theozonhole.com>)

2.4 ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Παρά το γεγονός ότι τα επίπεδα του όζοντος στην τροπόσφαιρα είναι σημαντικά χαμηλότερα σε σχέση με τα στρατοσφαιρικά, ο ρόλος του εξακολουθεί να είναι μείζονος σημασίας, καθώς τόσο αυτό όσο και το κύριο φωτοχημικό του παράγωγο, οι ρίζες υδροξυλίου (OH), καθορίζουν το οξειδωτικό δυναμικό της ατμόσφαιρας. Σε συνθήκες καθαρής ατμόσφαιρας, η συγκέντρωση του τροποσφαιρικού όζοντος καθορίζεται από τη δυναμική μεταφορά του από τη στρατόσφαιρα. Το τροποσφαιρικό όζον είναι γνωστό ως «κακό όζον», επειδή αφενός είναι επιβλαβές τόσο για τα φυτά, όσο και για την ανθρώπινη υγεία (προκαλεί σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα και καρδιακές παθήσεις), και αφετέρου επειδή αποτελεί σημαντικό θερμοκηπικό αέριο, λόγω της ισχυρής απορρόφησής του σε μήκη κύματος στην περιοχή των 9.6 μm.



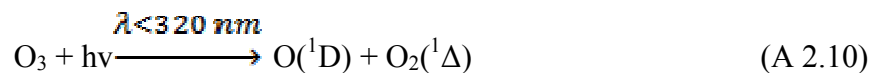
Σ 2.4 Η κατακόρυφη κατανομή του όζοντος (<http://www.environment.gov.au>).

2.4.1 ΠΗΓΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑΣ

Τα κύρια «καθαριστικά» της τροπόσφαιρας είναι οι ρίζες OH, το όζον, οι νιτρικές ρίζες, οι ρίζες HO₂ και τα άτομα Cl, καθώς η ηλιακή ακτινοβολία που φθάνει στην τροπόσφαιρα, λόγω της στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος ($\lambda > 310 \text{ nm}$), είναι ικανή να φωτοδιασπάσει μόνο σχετικά ασθενείς δεσμούς.

Ρίζες OH

Οι ρίζες υδροξυλίου είναι το κύριο οξειδωτικό συστατικό της ατμόσφαιρας. Ο σημαντικότερος τρόπος παραγωγής τους είναι μέσω της αντίδρασης με ηλεκτρονικά διεγερμένα άτομα οξυγόνου O(¹D) με υδρατμούς, κατά το σχήμα:



Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι αποδοτικότερες σε χαμηλότερα ύψη, λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης υδρατμών. Επίσης, σε περιοχές με υψηλά ποσοστά

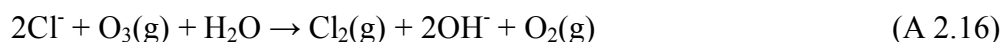
ρύπανσης υπάρχει παραγωγή ριζών OH μέσω φωτόλυσης των ενώσεων H₂O₂ και HONO, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Καθώς οι διαδικασίες παραγωγής των ριζών OH περιέχουν φωτολυτικές αντιδράσεις, η δράση τους είναι εντονότερη κατά την διάρκεια της ημέρας. Παρόλα αυτά, ρίζες OH παράγονται και τη νύχτα, μέσω αντιδράσεων που συμμετέχουν αλκένια, αλλά και μέσω θερμικής αποικοδόμησης ενώσεων όπως το PAN και το HO₂NO₂. Η μέση συγκέντρωση των ριζών OH είναι της τάξης⁷ των 1×10⁶ molecule cm⁻³, ενώ σε ορισμένες περιοχές, κατά τις μεσημβρινές ώρες, φθάνει στο επίπεδο των 2.1×10⁷ molecule cm⁻³.

Άτομα Χλωρίου (Cl)

Όπως προαναφέρθηκε, το κύριο δραστικό συστατικό της ατμόσφαιρας είναι οι ρίζες υδροξυλίου. Ωστόσο, πρόσφατες μετρήσεις δείχνουν ότι τα επίπεδα συγκεντρώσεων των ατόμων Cl είναι της τάξης² των 10⁴-10⁶ molecules cm⁻³, ικανά να συνεισφέρουν σημαντικά στο οξειδωτικό δυναμικό της τροπόσφαιρας. Τοπικά, οι εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις ατόμων χλωρίου (ανώτατη τιμή: 10¹⁶ molecules cm⁻³) οφείλονται κυρίως σε ετερογενείς διαδικασίες, πάνω σε αερολύματα θαλασσιού αλατιού, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα²:

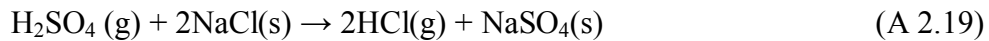


Τα προϊόντα ClNO₂ και Cl₂, φωτολυόμενα, οδηγούν στο σχηματισμό ατόμων χλωρίου. Είναι αξιοσημείωτο ότι υπάρχουν ενδείξεις για την παραγωγή και άλλων χλωριωμένων ενώσεων, όπως το HOCl.

Επίσης, στην παγκόσμια συγκέντρωση ατόμων χλωρίου φαίνεται να συνεισφέρει η αντίδραση μεταξύ ριζών υδροξυλίου και υδροχλωρίου:



Το υδροχλώριο εκλύεται μέσω φυσικών (αναθυμιάσεις ηφαιστείων) και ανθρωπογενών (καύσεις) διεργασιών. Σε θαλάσσιες περιοχές είναι επίσης δυνατόν να παραχθεί πάνω σε αερολύματα θαλάσσιου αλατιού:



Λόγω της μεγάλης διαλυτότητας του HCl στο νερό, η συγκεντρωσή του παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια. Επίσης, για την παραγωγή μοριακού χλωρίου έχει προταθεί ο ακόλουθος μηχανισμός:



Τόσο το HOCl, όσο και το Cl₂ φωτολυόμενα παράγουν δραστικά άτομα χλωρίου:



Τέλος, πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι υπάρχουν σημαντικές εκομπές μοριακού χλωρίου από τις γεωγικές καλλιέργειες, τα χυτήρια, την επεξεργασία χαρτιού και την χημική βιομηχανική σύνθεση.

Παρόλο που τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των ατόμων χλωρίου εμφανίζουν έντονη εξάρτηση από ιδιαιτερότητες όπως το κατακόρυφο ύψος αναφοράς, η σύσταση των αερίων μαζών και η χρονική στιγμή της ημέρας, υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι η μέση παγκόσμια συγκέντρωση ατόμων χλωρίου φθάνει τα 10⁴ molecule cm⁻³, τιμή που επαρκεί για το συμπερίληψη της χημείας του Cl στη φωτοχημεία της ατμόσφαιρας, καθώς η πλειοψηφία των αντιδράσεων που εκκινούν είναι από 10 έως 100 φορές πιο γρήγορες από τις αντίστοιχες των ριζών υδροξυλίου.

Οζόν (O₃)

Η παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος συνδέεται άρρηκτα με τα επίπεδα συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου, NO_x, που προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενή δραστηριότητα. Το καθοριστικό βήμα για την παραγωγή όζοντος είναι η φωτόλυση του NO₂, σύμφωνα με το ακόλουθο σχήμα:



Άλλες πηγές O₃ είναι η αντίδραση των VOC με NO_x, καθώς και η μεταφορά² στρατοσφαιρικού όζοντος στην τροπόσφαιρα. Παρόλο που η σημαντικότερη διεργασία παραγωγής O₃ είναι η φωτόλυση του NO₂, ο χρόνος ζωής του O₃ καθιστά την χημεία του παρούσα και κατά την διάρκεια της νύχτας. Η μέση συγκέντρωση του όζοντος στην τροπόσφαιρα είναι 34 ppb, κυμαίνεται μεταξύ 10- 100 ppb, με έντονη γεωγραφική διακύμανση.

Νιτρικές Ρίζες (NO₃)

Οι νιτρικές ρίζες έχουν τρεις βασικές διεργασίες παραγωγής, σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



Οι νιτρικές ρίζες φωτοδιασπώνται προς NO₂(90%) και NO(10%) κατά την διάρκεια της ημέρας, συνεπώς η οξειδωτική τους δράση είναι σημαντική μόνο κατά τις βραδυνές ώρες. Το εύρος της συγκέντρωσής τους είναι 5- 450 ppt⁸, με τις μέγιστες τιμές να παρουσιάζονται τη νύχτα.

Ρίζες HO₂

Οι υδροπερόξυ ρίζες παράγονται μέσω αντιδράσεων που συντελούνται στην τροπόσφαιρα, σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:





Η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης (HCOH), σε μήκη κύματος μικρότερα των 370 nm οδηγεί σε παραγωγή H και HCO, ενώ παρόμοιες αντιδράσεις αλδευδών με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα (RCHO) αποτελούν επίσης πηγή HO₂ ριζών, αλλά χαρακτηρίζονται από μικρότερες αποδόσεις σε σχέση με τη φωτόλυση της HC(O)H.

Επιπλέον πηγές ριζών HO₂ είναι η αντίδραση των άλκοξυ-ριζών (RCH₂O, προϊόν οξείδωσης των VOC) με μοριακό O₂, καθώς και η θερμική αποικοδόμηση του υπερόξυ-νιτρώδους οξέος HO₂NO₂. Η μέση συγκέντρωση των ριζών HO₂ είναι περίπου 8 ppt⁷.

2.5 ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ

Το ποσό της ηλιακής ακτινοβολίας που διαπερνά την ατμόσφαιρα, και φθάνει στην επιφάνεια της Γης, θερμαίνει το έδαφος, τους υδάτινους όγκους και ότι αυτά περιέχουν. Ακολούθως, η Γη επανεκπέμπει ακτινοβολία προς την ατμόσφαιρα, η οποία, λόγω του ότι η Γη αποτελεί σημαντικό ψυχρότερο σώμα από τον ήλιο, χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερα μήκη κύματος, με τη μέγιστη έντασή της να βρίσκεται στην περιοχή του υπερύθρου (10 μm, Wien's Displacement Law). Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία αλληλεπιδρά με τα ατμοσφαιρικά αέρια, επειδή όμως η ενέργειά της δεν επαρκεί για να προκαλέσει χημικές μεταβολές, η απορρόφησή της συνεπάγεται την αύξηση της εσωτερικής δονητικοπεριστροφικής ενέργειας των απορροφούντων μορίων. Αντίστροφα η εκπομπή της ακτινοβολίας προς το διάστημα συνεπάγεται ψύξη της ατμόσφαιρας. Λόγω του ότι οι συγκεκριμένες μεταβάσεις απαιτούν μεταβολή της διπολικής ροπής των μορίων, ομοατομικά, διατομικά μόρια όπως N₂ και O₂ δεν συμμετέχουν στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Το ρόλο αυτό αναλαμβάνουν μικρότερης συγκέντρωσης αέρια, όπως H₂O, CO₂, CH₄, N₂O και O₃, τα λεγόμενα Φυσικά Θερμοκηπικά Αέρια (Natural Green-House Gases, N-GHG) της ατμόσφαιρας. Η συνολική παραπάνω διαδικασία καλείται 'Φαινόμενο του Θερμοκηπίου' και έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας της Γης κατά 33 K (T_{earth}=288 K), σε σχέση με την θερμοκρασία που θα επικρατούσε, απουσία του φαινομένου, καθιστώντας δυνατή την επιβίωση των περισσότερων έμβιων οργανισμών.

Όμως, η ανθρωπογενής δραστηριότητα έχει αυξήσει σημαντικά τόσο τον αριθμό των αερίων που συμμετέχουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, όσο και τις συγκεντρώσεις των N-GHG, με άμεση συνέπεια την παγκόσμια αύξηση θερμοκρασίας της Γης, σε πρωτοφανή επίπεδα στην ιστορία της.

Τα CFC και τα HCFC, εκτός από την καταστροφική τους επίδραση στη στρώση του στρατοσφαιρικού όζοντος, εξαιτίας των μεγάλων IR ενεργών διατομών τους, λόγω της ύπαρξης του δεσμού C-F, απορροφούν ακριβώς στην περιοχή του παραθύρου ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας, ενισχύοντας σημαντικά το φαινόμενο του θερμοκηπίου.



Σ 2.5 Το φαινόμενο του θερμοκηπίου (<http://www.10dimotikoiliou.gr>).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. H. B. Singh; Composition Chemistry and Climate of the Atmosphere, ITP, 1st Edition, 1995
2. Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts J. N. Jr., Chemistry of the upper and lower atmosphere, 2000
3. Wayne R. P., Chemistry of atmospheres, 2nd Edition, 1991, Oxford university press, New York
4. S. Chapman; Phil. Mag., 1930, 10, 369
5. http://en.wikipedia.org/wiki/Thomas_Midgley,_Jr.
6. Rowland, F. S.; Molina, M. J.; Rev. Geophys. Space. Phys.; 1975, 13, 1
7. Hein R., Crutzen P. J., Global Biogeochemical Cycles, 1997, 11, 43
8. <http://www.atmosphere.mpg.de>

ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

3.1 ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΚΗ

Η αδιαμφισβήτητη σύζευξη των CFC με την αραίωση της στρατοσφαιρικής στοιβάδας του όζοντος, καθώς και η συμβολή τους στην επιδείνωση του φαινομένου του θερμοκηπίου, κατέστησε αναγκαία την σταδιακή εξάλειψη ανθρωπογενών εκπομπών CFC, και αποτέλεσε έναυσμα για τον έλεγχο αρκετών άλλων, εν δυνάμει επιβλαβών για το περιβάλλον, χημικών ενώσεων.

Την έναρξη της παγκόσμιας δραστηριοποίησης απέναντι σε θέματα περιβάλλοντος τη σηματοδότησε η συνάντηση εκπροσώπων 20 εθνών στη Βιέννη, το 1985, η οποία κατέληξε στην αντίστοιχη συνθήκη για τη λήψη μέτρων προστασίας της στρατοσφαιρικής στοιβάδας του όζοντος (“Convention for the protection of ozone layer”). Το 1987 άνοιξε προς υπογραφή και το 1989 τέθηκε σε εφαρμογή το πρωτόκολλο του Montreal (“Montreal Protocol on Substances that Deplete Ozone layer”), μέσω του οποίου θεσπίστηκε νομικό πλαίσιο ελέγχου των εκπομπών αλογονωμένων ενώσεων, που καταστρέφουν το όζον και αφορά τόσο σε αναπτυσσόμενες όσο και σε ανεπτυγμένες χώρες. Οι τροποποιήσεις του πρωτοκόλλου¹ (London 1990, Copenhagen 1992, Vienna 1995, Montreal 1997 και Beijing 1999) που ακολούθησαν επέκτειναν το εύρος των ενώσεων που ελέγχονται, σε όλες τις δυνητικά καταστροφικές για το όζον ενώσεις, επισπεύδοντας συγχρόνως την κατάργηση των CFC, μέχρι το τέλος 1996 για τα αναπτυγμένα έθνη και το 2003 για τα αναπτυσσόμενα. Το ισχύον σήμερα πρωτόκολλο έχει υπογραφεί από 196 έθνη² και έχει χαρακτηριστεί ως η επιτυχύτερη μέχρι σήμερα διεθνής συμφωνία στον πλανήτη³. Τα πρώτα θετικά αποτελέσματα έχουν ήδη αρχίσει να γίνονται αντιληπτά, ενώ αναμένεται ότι τα επίπεδα του στρατοσφαιρικού όζοντος θα επανέρθουν στη προ-CFC εποχή, στα μέσα του 21^{ου} αιώνα⁴.

Ωστόσο, η ευρύτητα του πεδίου εφαρμογών των CFC σε σωρεία τεχνολογικών εφαρμογών σε παγκόσμια κλίμακα επέβαλλε την άμεση ανταπόκριση και κινητοποίηση της επιστημονικής κοινότητας για την εύρεση εναλλακτικών ενώσεων προκειμένου να καλυφθούν οι ανάγκες της παγκόσμιας βιομηχανικής αγοράς. Οι πρώτες εναλλακτικές ενώσεις που προτάθηκαν ήταν οι Υδρο-

Χλωροφθοράνθρακες (HCFC). Οι συγκεκριμένη ομάδα ενώσεων χαρακτηρίζεται από παρεμφερείς με του CFC φυσικοχημικές ιδιότητες, ενώ συγχρόνως, η παρουσία ατόμων υδρογόνου στο μόριό τους καθιστούσε την αποικοδόμησή τους από τα οξειδωτικά συστατικά της τροπόσφαιρας αποδοτικότερη, περιορίζοντας τη μεταφορά τους στη στρατόσφαιρα. Η ύπαρξη ωστόσο ατόμων χλωρίων στο μόριό τους, σε συνδυασμό με τους ικανούς ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής που τους χαρακτηρίζουν, επιφέρει τη μερική μεταφορά τους στη στρατόσφαιρα και τη συνδρομή τους στην ανθρωπογενούς προέλευσης καταστροφή της στρατοσφαιρικής στοιβάδας του όζοντος. Για το λόγο αυτό κατηγοριοποιήθηκαν επίσης ως ενώσεις καταστροφικές για το όζον (Ozone Depleting Substances, ODS) και οι εκπομπές τους ελέγχονται από τις υπογραφόμενες συνθήκες⁵, αποτελώντας το μεταβατικό στάδιο αντικατάστασης των CFC.

Ο έλεγχος των ODS γίνεται βάσει του δείκτη ODP (Ozone Depletion Potential):

$$ODP_x(t) = \frac{(F_x)}{(F_{CFC-11})} \frac{M_{CFC-11} n_x}{M_x} \frac{\int_0^t e^{-t/\tau_x} dt}{3 \int_0^t e^{-t/\tau_{CFC-11}} dt} \quad (E.3.1)$$

Όπου F: κλάσμα ενώσεων που εισάγονται στην ατμόσφαιρα, n_x : αριθμός ατόμων χλωρίου που περιέχονται στο μόριο, τ : ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής, t: το χρονικό διάστημα μελέτης του φαινομένου και ο συντελεστής 1/3 δηλώνει τον αριθμό ατόμων χλωρίου στην ένωση αναφοράς $CClF_3$ (CFC-11).

Τη δεύτερη γενιά υποκαταστατών αποτέλεσαν οι υδροφθοράνθρακες, (HydroFluoroCarbons, HFC), ενώσεις πλήρως απαλλαγμένες από άτομα χλωρίου και επομένως ασφαλείς για το στρατοσφαιρικό όζον και καθώς δεν πρόκειται για ODS δεν ελέγχονται από το Πρωτόκολλο του Montreal και τις ρυθμίσεις του. Εντούτοις, απορροφούν ισχυρά στο «παράθυρο»⁵ ακτινοβολίας της γήινης ατμόσφαιρας (800 – 1200 nm), με αποτέλεσμα να εγκλωβίζουν τη θερμότητα που εκπέμπει η Γη και να ενισχύουν το φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου, συνδέοντας την παρουσία τους με την Υπερθέρμανση του Πλανήτη και την Κλιματική Αλλαγή.

Για τη συγκεκριμένη δραστηριότητά τους τα HFC ελέγχονται από το ρυθμιστικό πρωτόκολλο του Kyoto⁶ (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC, 1992-2005), στο οποίο κατηγοριοποιούνται και ορίζονται οι παράμετροι

ελέγχου των εν δυνάμει θερμοκηπικών αέριων ενώσεων (CO₂, CH₄, N₂O, HFC, PFC, SF₆), που συνδέονται με την υπερθέρμανση του Πλανήτη.

Τις πλέον σύγχρονες προτεινόμενες εναλλακτικές ενώσεις των CFC τις αποτελούν οι υδρο-φθόρο-αιθέρες και οι υδρο-φθόρο-αλκοόλες (Hydro-Fluoro-Ethers, HFE και Hydro-Fluoro-Alcohols, HFA, , τρίτη γενιά), οι οποίες δεν επιδρούν στη στοιβάδα του στρατοσφαιρικού όζοντος (ODP =0), και αναμένεται να χαρακτηρίζονται από μικρότερους ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής, συμβάλλοντας συνεπώς, σημαντικά λιγότερο στην υπερθέρμανση του πλανήτη.

Οι HFA ήδη χρησιμοποιούνται ευρέως στην παγκόσμια βιομηχανία, με το πεδίο εφαρμογών τους να επεκτείνεται διαρκώς⁷, καθώς δύνανται να χρησιμοποιηθούν ως διαλύτες καθαρισμού ηλεκτρονικών συσκευών, διογκωτικά υλικά, προωθητικά αέρια και μέσα μεταφοράς θερμότητας σε συστήματα ψύξης, πρόσθετα σε διάφορα λιπαντικά και υγρά καύσιμα, καθώς και ως φαρμακευτικά παρασκευάσματα προς εισπνοή ή αναισθησία.

Η τριφθορο-αιθανόλη⁸ (2,2,2-Tri-Fluoro-Ethanol, CF₃CH₂OH, TFEA) συγκεκριμένα, εξαιτίας των μοναδικών χημικών ιδιοτήτων της, χρησιμοποιείται στην οργανική σύνθεση (ως πρόδρομη ένωση της τρι-φθορο-μεθυλ ρίζας (•CF₃)), στη φαρμακευτική, καθώς και σε διάφορες μηχανολογικές εφαρμογές, με χαρακτηριστικότερες τη χρήση της ως διαλύτη του νάιλον πολυμερούς, εξαιτίας της πολικότητάς της και ως κυκλοφορητικό υγρό σε κυκλικούς Rankine κινητήρες, ως αποτέλεσμα της εξαιρετικής θερμικής της σταθερότητας.

Συνεπώς, στη διαφαινόμενη μαζική παραγωγή της TFEA στην Παγκόσμια Βιομηχανία στα επόμενα χρόνια, η ασφαλής χρήση της προϋποθέτει τη διεξοδική μελέτη της επίδρασής της στο περιβάλλον και το Κλίμα μέσω της ενδεδειγμένης αποτίμησής του συνολικού ατμοσφαιρικού κύκλου οξείδωσής της.

3.2 ΚΙΝΗΤΡΟ ΜΕΛΕΤΗΣ

Οι HFA απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω φωτόλυσης⁹, υγρής και στερεής εναπόθεσης και κυρίως μέσω των αντιδράσεών τους με τα «απορρυπαντικά» της (OH, Cl, O₃ και NO₃). Η σημαντικότερη διαδικασία αποικοδόμησής τους αναμένεται

να είναι η αντίδραση με το κυρίαρχο οξειδωτικό της τροπόσφαιρας, τις ρίζες OH, ενώ η αντίδραση της με τα άτομα Cl δύναται να είναι σημαντική κυρίως σε παράκτιες περιοχές. Οι αντιδράσεις της με τις NO₃ ρίζες κατά τις νυχτερινές ώρες και με το τροποσφαιρικό O₃, παρά τη σχετικά μεγάλη αφθονία των συγκεκριμένων οξειδωτικών, αναμένεται να έχουν αμελητέα συνδρομή στην ατμοσφαιρική “μοίρα” της CF₃CH₂OH, καθώς δεν περιέχει ακόρεστους δεσμούς και οι αντιδράσεις απευθείας απόσπασης ατόμων υδρογόνου που εκκινούν τα NO₃ και O₃ είναι εξαιρετικά αργές. Αμελητέα συνδρομή εκτιμάται ότι έχει και η φωτόλυση, ως δεξαμενή της, καθώς δεν απορροφάει σε ακτινικά μήκη κύματος. Τέλος, η κατακρήμνισή της ενδέχεται να συμβάλλει μερικώς στην απομάκρυνσή της από την τροπόσφαιρα.

Η αντίδραση της CF₃CH₂OH με άτομα Cl έχει μελετηθεί στο παρελθόν από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής¹⁰ (Papadimitriou et al, 2003) στο όριο μηδενικής πίεσης (~2 mTorr), με τη χρήση της τεχνικής μέτρησης συντελεστή απόλυτης ταχύτητας VLPR/QMS, σε θερμοκρασιακό εύρος 273 – 363 K. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης εργασίας κατέδειξαν θετική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία και εξαιρετικό ισοζύγιο μάζας του τελικού προϊόντος HCl (mass balance) με τα αντιδρώντα, σε όλες τις θερμοκρασίες, ενώ διερευνώντας το μηχανισμό οξείδωσης των πρωτογενώς παραγόμενων ριζών πιστοποιήθηκε ως προϊόν της κύριας αντίδρασης η CF₃CHOH ρίζα και τελικό προϊόν η CF₃CHO. Το σύνολο των πειραματικών παρατηρήσεων στις συνθήκες που συνετελέσθησαν τα πειράματα είναι συνεπείς με μηχανισμό απευθείας απόσπασης ατόμων υδρογόνου, σε πλήρη συμφωνία με τη θεωρητική μελέτη της αντίδρασης, κατά την οποία δεν κατέστη δυνατόν η εύρεση σταθερών δομών ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης.¹⁰

Εν τούτοις, πρόσφατη μελέτη της συγκεκριμένης αντίδρασης από τους Albaladejo *et al.* (2010)¹¹, σε θερμοκρασιακό εύρος 268 – 378 K και πιέσεις 50 – 200 Torr υπέδειξε αρνητική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της εν λόγω αντίδρασης, υποδεικνύοντας συγχρόνως ότι υπό τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που μελετήθηκε η κινητική του συστήματος, η αντίδραση δεν συντελείται με απλή, απευθείας απόσπαση ατόμων υδρογόνου, αλλά ο μηχανισμός της είναι πιο πολύπλοκος και ενδεχομένως περιέχει το σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης.

Παρά την αρχική φερόμενη ως αντίθεση των πειραματικών αποτελεσμάτων των δύο εργασιών, η παρατηρούμενη διαφορά ενδέχεται να οφείλεται στις διαφορετικές συνθήκες πίεσης που έχουν διεξαχθεί οι μετρήσεις και να δηλώνει δύο διαφορετικά μηχανιστικά κανάλια, ανάλογα με την παρουσία ή μη ενός τρίτου σώματος που θα δράσει ως απαγωγός ενέργειας και μέσο σταθεροποίησης του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης στο αντιδρόν σύστημα. Συνεπώς, τα αποτελέσματα των δύο εργασιών ενδέχεται να είναι συνεπλή μεταξύ τους καθιστώντας το συγκεκριμένο χημικό σύστημα εξαιρετικά ενδιαφέρον κυρίως από Κινητική και Φυσικοχημική άποψη.

Το αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν η μελέτη της συμβατότητας των δύο εργασιών και η ενδεδειγμένη Κινητική και Μηχανιστική διερεύνηση της αντίδρασης ατόμων Cl με την $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, σε όλο το εύρος πιέσεων που απαντώνται στην ατμόσφαιρα συναρτήσει της θερμοκρασίας. Επιπλέον, μετρήθηκε ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης ριζών OH με την $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, προκειμένου να συγκριθεί με υπάρχουσες μετρήσεις στη βιβλιογραφία και να ελεγχθεί η αξιοπιστία της πειραματικής διάταξης, ώστε να μελετηθεί μελλοντικά η ενδεχόμενη εξάρτηση του k_{OH} της συγκεκριμένης αντίδρασης από την πίεση. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα προσθήκης με OH, αναμένεται να είναι σταθερότερα, λόγω της διπολικής του φύσης, και ενδέχεται να είναι εμφανέστερη η ύπαρξη εναλλακτικού μηχανισμού σε αυτή την περίπτωση μέσω της μελέτης του k_{OH} συναρτήσει της πίεσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Montreal Protocol to Reduce Substances that Deplete the Ozone Layer Report, Final Report (UN Environmental Programme, New York), 1987
2. http://ozone.unep.org/Ratification_status
3. <http://www.theozonehole.com/montreal.htm>
4. Speth, J. G. 2004. *Red Sky at Morning: America and the Crisis of the Global Environment* New Haven: Yale University Press, pp 95
5. Παπαδημητρίου, Β. Χ.; Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2001
6. Fletcher, S. R.; “Global Climate Change: The Kyoto Protocol”, 2005
7. Hurley, M.D.; Wallington, T. J.; Ellis, D. A.; Martin, J. W.; Mabury, S. A.; J. Phys. Chem. A; 2004, 108, 1973
8. <http://www.halocarbon.com>
9. Rajakumar, B; Burkholder, J. B; Ravishankara, A. R.; Phys. Chem. Chem. Phys.; 2005, 7, 2498
10. V. C. Papadimitriou, A. V. Prosmiris, Y. G. Lazarou, P. Papagiannakopoulos, J. Phys. Chem. A 2003, 107, 3733
11. Andres Garzon, Monica Moral, Alberto Notario, Antonio A. Ceacero-Vega, Manuel Fernandez-Gomez, Jose Albaladejo, ChemPhysChem 2010, 11, 442 – 451

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ TPCR/FT-IR

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η στατική τεχνική μέτρησης συντελεστή σχετικής ταχύτητας Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα (Thermostated PhotoChemical Reactor, TPCR), συζευγμένου με μετασχηματισμένη κατά Fourier φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR). Τα κύρια χαρακτηριστικά της διάταξης είναι :

α) Ένα Nd:YAG Laser, η τρίτη αρμονική συχνότητα του οποίου ($\lambda = 355 \text{ nm}$) παράγει δραστικά άτομα Cl

β) Ο διπλότοιχος θερμοστατούμενος αντιδραστήρας, εφοδιασμένος με οπτικά παράθυρα χαλαζία (quartz), περατά στην υπεριώδη ακτινοβολία

γ) Ένα σύστημα ανίχνευσης FT-IR, που επιτρέπει την παρακολούθηση των μεταβολών στη σύσταση του χημικού συστήματος, και

δ) Μια αντλία ανακύκλωσης (circulating pump), για την ταχεία ανάμιξη και ομογενοποίηση του μίγματος ανάμεσα στον αντιδραστήρα και στο οπτικό κελί του FT-IR.

Η πίεση στον αντιδραστήρα και στο οπτικό κελί παρακολουθείται συνεχώς με τη χρήση διαφορικών μεμβρανών (διαφορική μέτρηση πίεσης), η μία πλευρά των οποίων είναι συνεχώς εκτεθειμένη σε συνθήκες κενού 10^{-3} Torr .

4.1.1 Nd:YAG Laser

Για την παραγωγή ριζών υδροξυλίου και ατόμων χλωρίου χρησιμοποιήθηκε η τρίτη αρμονική (3ω , $\lambda = 355 \text{ nm}$) ενός Q-Switched Nd:YAG Laser (Quantel –Briliant BW Q-Switched Nd:YAG Laser).

Η Laser ακτινοβολία συνδυάζει τέσσερα μοναδικά χαρακτηριστικά, που την εφοδιάζουν με σημαντικά πλεονεκτήματα¹, έναντι άλλων πηγών φωτός:

1. Κατευθυντικότητα.

2. Μονοχρωματικότητα. Η κοιλότητα του Laser συντονίζεται μόνο για τις συχνότητες της προηγούμενης εξίσωσης και έτσι περιορίζεται το εύρος των μηκών κύματος.

3. Συμφωνία.

4. Λαμπρότητα.

Η βασική αρχή λειτουργίας οποιοδήποτε Laser εντοπίζεται στην αναστροφή πληθυσμών, των μορίων του ενεργού μέσου, μεταξύ της θεμελιώδους και μιας συγκεκριμένης διεγερμένης ενεργειακής κατάστασης.

Ισχύει, ότι με την εξαναγκασμένη εκπομπή ενισχύεται η ένταση του φωτός. Ένα φωτόνιο συχνότητας ν_{12} εξαναγκάζει το άτομο να εκπέμψει ακόμη ένα συχνότητας ν_{21} . Σε μεγάλη ποσότητα δείγματος ατόμων αυτή η διαδικασία μπορεί να συμβεί πολλές φορές οδηγώντας σε ιδιαίτερος μεγάλη ενίσχυση του αρχικού φωτός ν_{12} . Ένα Laser όπως δηλώνουν και τα αρχικά του (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) είναι μια συσκευή που εκμεταλλεύεται αυτήν την ενίσχυση του φωτός. Για να συμβεί η εν λόγω ενίσχυση θα πρέπει το φωτόνιο που διαπερνά το δείγμα ατόμων, να έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να εξαναγκάσει την εκπομπή από ένα διεγερμένο ηλεκτρονικά άτομο από ότι να απορροφηθεί από ένα άτομο της βασικής κατάστασης. Αυτός ο όρος προϋποθέτει ότι ο ρυθμός της εξαναγκασμένης εκπομπής θα είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό απορρόφησης, δηλαδή:

$$B_{21} \rho \nu (\nu_{12}) N_2 > B_{12} \rho \nu (\nu_{12}) N_1 \quad (\text{E 4.1})$$

Πιο απλά αρκεί να ισχύει η συνθήκη :

$$N_2 > N_1 \quad (\text{E 4.2})$$

Έτσι θα πρέπει ο πληθυσμός της διεγερμένης κατάστασης να είναι μεγαλύτερος από αυτόν της βασικής. Μια τέτοια κατάσταση ονομάζεται «αναστροφή πληθυσμών».

Το Nd:YAG είναι ο πλέον δημοφιλής τύπος Laser στερεάς κατάστασης και για το φαινόμενο lasing εφαρμόζεται ένα σύστημα τεσσάρων ενεργειακών επιπέδων που μπορούν να λειτουργήσουν είτε ως παλμικά, είτε ως συνεχή.

Όλα τα Laser απαρτίζονται από τρία βασικά μέρη:

- 1) Το ενεργό μέσο, που ενισχύει την ακτινοβολία στο επιθυμητό μήκος κύματος
- 2) Το σύστημα οπτικής άντλησης (flash lamps)
- 3) Και την οπτική κοιλότητα (κάτοπτρα επιλεγμένης ανακλαστικότητας)

Το ενεργό μέσο του συγκεκριμένου Laser είναι ένας πορφυρός ημιδιαφανής κρύσταλλος $Y_3Al_5O_{12}$ (Yttrium Aluminum Garnet, YAG), στον οποίο ορισμένα από τα ιόντα Y^{3+} έχουν αντικατασταθεί από ιόντα Nd^{3+} (κρύσταλλος φιλοξενίας)². Η οπτική κοιλότητα απαρτίζεται από ένα κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας στα 1064nm, μια κυψελίδα Rockels, που αποτελείται από αναπτυσσόμενη αλληλουχία ειδικών κρυστάλλων φωσφορικού δι-δευτεριούχου καλίου (KD^*P), έναν κυκλικό πολωτή (quarter-wave plate, $\lambda/4$) και ένα διηλεκτρικό πολωτή (ένα λεπτό πολυστοιβαδικό υμένιο διηλεκτρικής πόλωσης στραμμένο κατά 57° – γωνία Brewster- σχεδόν πλήρως διαπερατό σε ακτινοβολία με οριζόντια πόλωση (p-pol, >95%) και πλήρως ανακλαστικός σε αυτήν με κάθετη (s-pol, >95%)). Το συνολικό μήκος της κοιλότητας είναι περίπου 43 cm.

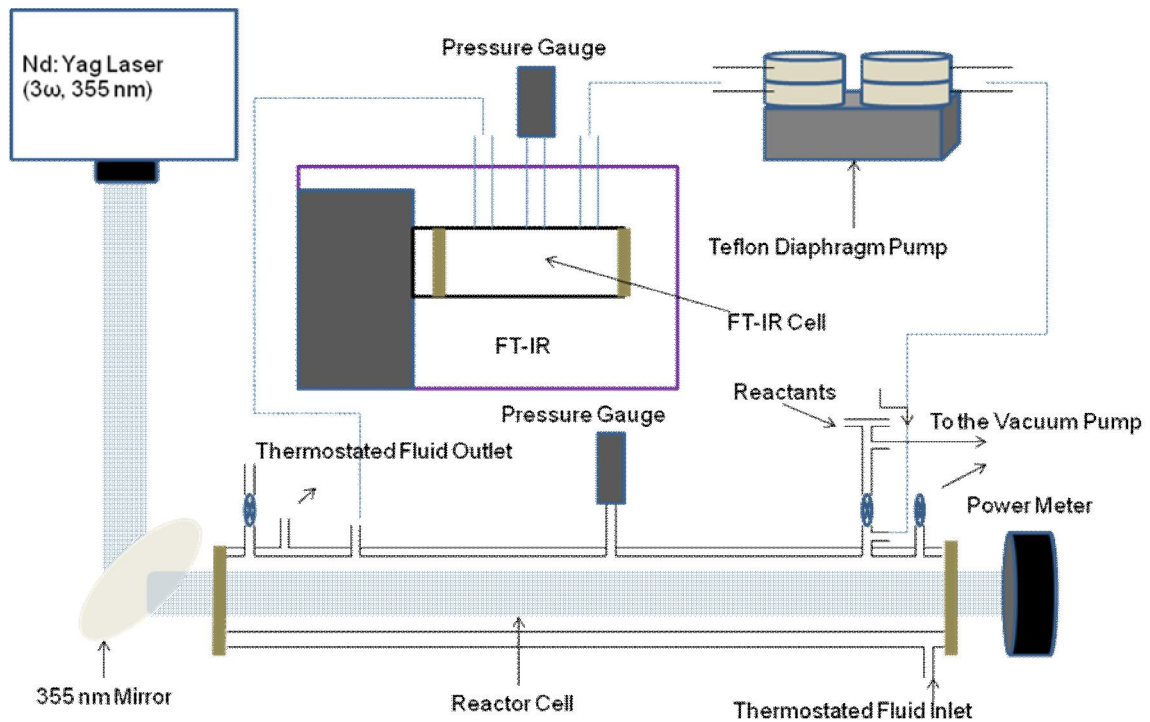
Η παλμική λειτουργία του Nd:YAG Laser επιτυγχάνεται με την χρήση της τεχνικής της Q-μετατροπής (Q-switching). Ο μετατροπέας Q είναι ένα ηλεκτρο-οπτικό διάφραγμα, που επιτρέπει τη δημιουργία παλμών Laser, πολύ μικρής διάρκειας και υψηλής έντασης ισχύος, μέσω της παρεμβολής του, σαν διάφραγμα, στην οπτική κοιλότητα, καθιστώντας την ανενεργή μέχρι να επιτευχθεί αναστροφή πληθυσμών. Ακολουθώντας, ανοιγοκλείνει ταχύτατα με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού χρονοδιακόπτη TTL (25 μ s).

Η συγκεκριμένη διάταξη του Nd:YAG είναι εφοδιασμένη με δύο επιπλέον KD^*P , μη γραμμικούς κρυστάλλους γένεσης της δεύτερης (2ω , 532 nm) και τρίτης αρμονικής (3ω , 355 nm) της θεμελιώδους μετάπτωσης (ω , 1064 nm)⁶.

4.1.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ

Το πιο σημαντικό τμήμα της διάταξης το αποτελεί ο αντιδραστήρας, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από διπλότοιχο πυρίμαχο γυαλί, ώστε να είναι εφικτή η θερμοστάτησή του. Το σχήμα του είναι κυλινδρικό με μήκος $l=84$ cm, διάμετρο $d=4$ cm και όγκο $V=4200$ cm³. Εσωτερικά επιστρώνεται λεπτό υμένιο πολυφθοριωμένου

πολυμερούς (TEFLON FEP121A)³, που διασφαλίζει τη χημική αδράνεια των τοιχωμάτων του. Κατάλληλα τοποθετημένες είσοδοι στο ανώτερο τμήμα του αντιδραστήρα επιτρέπουν τη σύνδεση με το οπτικό κελί του φασματοφωμέτρου IR δημιουργώντας ένα κλειστό κύκλωμα ροής του αερίου μίγματος. Μεταξύ του οπτικού κελιού και του αντιδραστήρα παρεμβάλλεται αντία ανακύκλωσης αερίων, ώστε να είναι ταχύτερη και αποτελεσματικότερη η ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος μεταξύ του χώρου αντίδρασης και ανίχνευσης. Ο όγκος του οπτικού κελιού είναι σημαντικά μικρότερος από αυτόν του αντιδραστήρα, 294 cm³. Επίσης, οι είσοδοι του αντιδραστήρα επιτρέπουν τη σύνδεσή του με φιάλες αποθήκευσης αερίων, ώστε να είναι ικανή η τροφοδότηση των αερίων πρόδρομων ενώσεων και των αντιδρώντων, ενώ μία έξοδος συνδέεται με μια περιστροφική αντλία, για την εκκένωσή του. Στο κέντρο του αντιδραστήρα συνδέεται ο ένας υποθάλαμος διαφραγματικής μεμβράνης για τη διαφορική μέτρηση της πίεσης στο χώρο αντίδρασης, ενώ η μηδενική πίεση ορίζεται συνδέοντας την άλλη πλευρά της μεμβράνης στη γραμμή εξόδου (10⁻³ Torr). Η θερμοστάτησή του επιτυγχάνεται με τη χρήση εξωτερικής μονάδας θέρμανσης-ψύξης, η οποία κυκλοφορεί κατάλληλα επιλεγμένο υγρό (νερό ή μεθανόλη) μεταξύ των τοιχωμάτων του διπλότοιχου αντιδραστήρα. Τέλος, στα δύο άκρα του αντιδραστήρα έχουν προσαρτηθεί οπτικά παράθυρα χαλαζία (quartz), διαπερατά στην UV ακτινοβολία του Laser ($\lambda = 355$ nm), που εφαρμόζεται για τη δημιουργία των εκάστοτε δραστικών οντοτήτων και να εκκινηθεί η αντίδραση. Αντίστοιχα, στο οπτικό κελί που χρησιμοποιείται για την ανίχνευση των αντιδρώντων τοποθετούνται παράθυρα βρωμιούχου καλίου (KBr), με εξαιρετική διαπερατότητα στο υπέρυθρο φως ώστε να είναι εφικτή η ευαίσθητη ανάλυση του αντιδρώντος μίγματος.

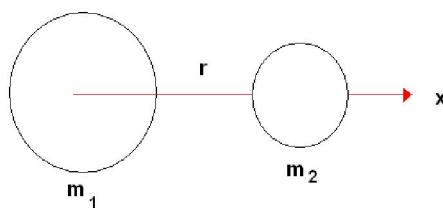


Σ 4.1 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα σε συνδυασμό με φασματοσκοπία Υπερύθρου, ως αναλυτική τεχνική (TPCR/FT-IR). Παρατίθενται, ένθετα στο σχήμα, τα επιμέρους μέρη της διάταξης.

4.1.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FT-IR

ΑΡΜΟΝΙΚΟΣ ΤΑΛΑΝΤΩΤΗΣ

Δονητικά φάσματα μέσω της φασματοσκοπίας IR παρατηρούνται όταν η απορροφηθείσα από τα μόρια ακτινοβολία προκαλεί μεταβολές στην ενέργεια ταλάντωσής τους και κατά τη διεγερμένη δόνηση μεταβάλλεται η διπολική ροπή του μορίου.. Ο απλούστερος τρόπος για να εκφραστεί η ταλάντωση ενός διατομικού μορίου είναι να θεωρηθεί αυτό ως αρμονικός ταλαντωτής.



Σ 4.2 Προσομοίωση διατομικού μορίου, όπου r η διαπυρηνική απόσταση και m_1, m_2 οι μάζες των ατόμων

Αν λάβουμε υπόψιν ένα σώμα μάζας m που κινείται προς την κατεύθυνση x , τότε η δύναμη επαναφοράς που ασκείται σε αυτό είναι ανάλογη προς την απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας. Η εξίσωση του περιγράφει την κίνηση του μορίου παρομοιάζεται με αυτή του ελατηρίου σύμφωνα με το νόμο του Hook:

$$F = -kx \quad (E 4.3)$$

Όπου :

F : η δύναμη επαναφοράς

k : η σταθερά του ελατηρίου και

x : η απομάκρυνση από μια θέση ισορροπίας x_0

Η δύναμη αυτή μπορεί να εκφραστεί ως το μερικό διαφορικό του δυναμικού ενέργειας V :

$$F = \frac{\partial V}{\partial x} = -kx \quad V = -\int_{x_0}^x f dx = k \int_{x_0}^x x dx = k \frac{x^2}{2} \quad (E 4.4)$$

Η ενέργεια $kx^2/2$ στο σημείο ισορροπίας ($x_0=0$) είναι μηδέν και θεωρείται σημείο εκκίνησης. Η εξίσωση Newton ή κίνησης ενός σωματιδίου είναι :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad (E 4.5)$$

και η λύση δίνεται από τη σχέση:

$$x = A \cos(2\pi\nu_0 2t + \varphi) \quad (E 4.6)$$

Η συχνότητα της παλμικής δόνησης των δύο ατόμων σε cm^{-1} δίνεται από τη σχέση :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (E 4.7)$$

Όπου :

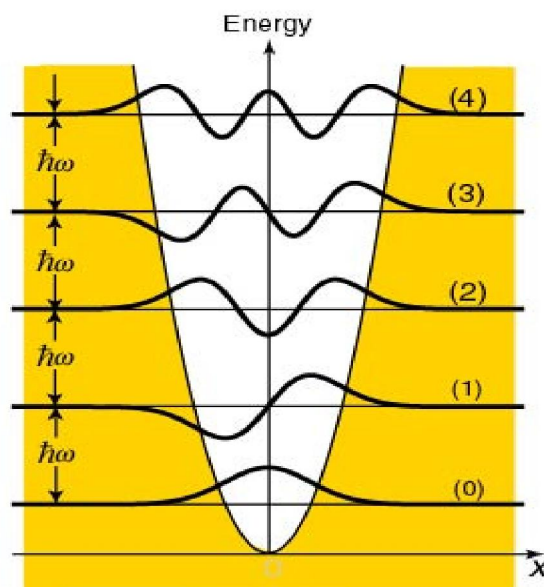
μ : η ανηγμένη μάζα

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}, \quad \mu = \frac{M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2) 6,023 \cdot 10^{23}} \quad (\text{E 4.8})$$

M : οι μάζες των ατόμων σε amu

k : σταθερά σε millidynes A⁻¹ ή 105 dynes cm⁻¹.

Η εξίσωση εκφράζει τη δυναμική ενέργεια ενός διατομικού μορίου. Η γραφική παράσταση της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της απόστασης μεταξύ των δύο ατόμων είναι παραβολή.



Σ 4.3 Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας αρμονικού ταλαντωτή, όπου φαίνονται οι αποστάσεις (απορρόφηση ενός φωτονίου με συχνότητα ω μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων (0,1,2,3,4), καθώς και οι κυματοσυναρτήσεις κάθε επιπέδου.

Στην εξίσωση της συχνότητας παρατηρείται ότι αυτή εξαρτάται από τις παραμέτρους k και μ , δηλαδή από τη σταθερά δεσμού και την ανηγμένη μάζα των μορίων. Αυτό σημαίνει ότι όσο πιο ισχυρός είναι ο δεσμός τόσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα ενώ όσο μεγαλύτερη είναι η ανηγμένη μάζα, η συχνότητα μικραίνει (άτομα με μεγάλες ατομικές μάζες). Στην κβαντομηχανική όμως, οι ενέργειες του διατομικού μορίου δεν είναι συνεχείς αλλά κβαντωμένες και υπολογίζονται από τη σχέση :

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\nu_0 \quad (\text{E 4.9})$$

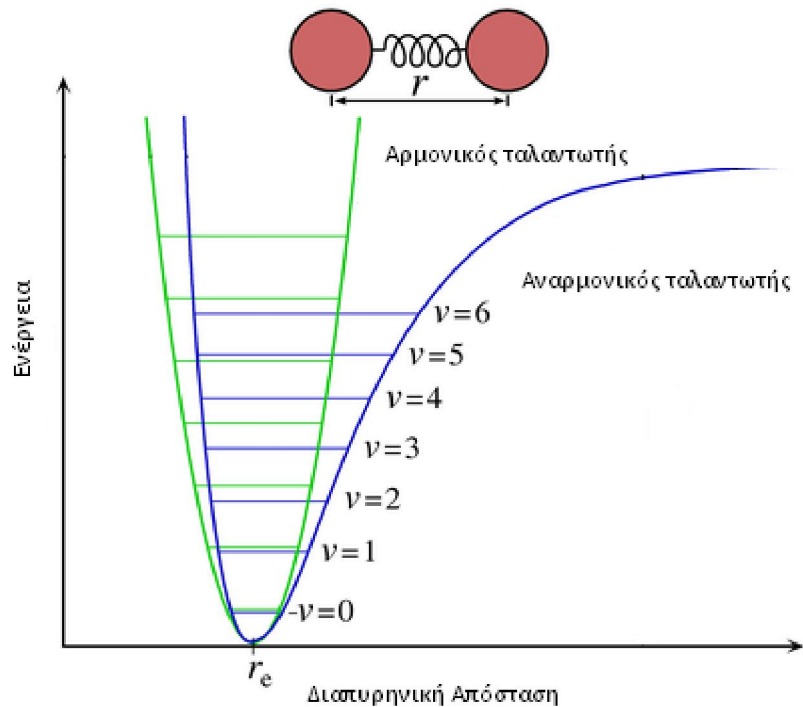
Όπου :

$$v = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$$

Στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση δόνησης ($v=0$) η ενέργεια του μορίου δεν είναι 0 αλλά ίση με $\frac{1}{2}h\nu_0$. Παρατηρείται δηλαδή ότι στη δόνηση η ενέργεια δεν είναι ίση με μηδέν σε αντίθεση με την περιστροφική ενέργεια που στη μηδενική στάθμη είναι μηδέν. Στα φάσματα δόνησης υπάρχουν μόνο οι μεταπτώσεις εκείνες που αντιστοιχούν σε $\Delta v = \pm 1$.

ΜΗ ΑΡΜΟΝΙΚΟΣ ΤΑΛΑΝΤΩΤΗΣ

Στην πράξη, το δυναμικό ενέργειας ενός διατομικού μορίου δεν ακολουθεί την παραβολή του αρμονικού ταλαντωτή, αλλά αποκλίνει από αυτόν. Καθώς η απόσταση των δύο ατόμων μειώνεται, η δύναμη επαναφοράς αυξάνει έντονα. Η απωστική αυτή δύναμη αποκτά τη μεγαλύτερη τιμή της, όταν η απόσταση των ατόμων γίνει μικρότερη. Αντίθετα, όταν η απόσταση των μορίων γίνει πολύ μεγάλη, τότε το μόριο διασπάται. Η θεωρητική τιμή της ενέργειας διάσπασης στη θέση ισορροπίας του μορίου r_e είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη ενέργεια D_0 , η οποία υπολογίζεται πειραματικά.



Σ 4.4 Διάγραμμα δυναμικής ενέργειας αναρμονικού ταλαντωτή, όπου $v=0,1,2,\dots$ τα ενεργειακά επίπεδα και r η διασυρτηνική απόσταση. Ένθετα, για λόγους σύγκρισης, παρατίθεται το διάγραμμα αρμονικού ταλαντωτή.

Οι κβαντικές στάθμες ενέργειας των ταλαντώσεων αριθμούνται με τον κβαντικό αριθμό v . Οι ενέργειες αυτές κυμαίνονται μεταξύ των ορίων 400 και 4000 cm^{-1} . Τα μόρια διεγείρονται από τη θεμελιώδη στάθμη $v=0$ στη στάθμη με $v=1$ με απορρόφηση ενέργειας ίση με $h\nu_0$. Η μετάβαση αυτή παρατηρείται στα φάσματα υπερύθρου απορρόφησης (infrared absorption spectra).

Οι μεταπτώσεις από $v=0$ σε $v=1$ ή για όσες γενικά ισχύει $\Delta v = \pm 1$ είναι μικρότερης συχνότητας και ονομάζονται θεμελιώδεις. Οι μεταπτώσεις αυτές είναι πολύ έντονες στο φάσμα.

Στα πολυατομικά μόρια, έχει υπολογιστεί ότι η εσωτερική κίνηση μπορεί να χαρακτηριστεί από ένα σύνολο σταθερών, που με βάση τον αρμονικό ταλαντωτή, περιέχει μία σταθερά για κάθε ζεύγος ατόμων που αλληλεπιδρούν μέσα στο μόριο. Στην περίπτωση αυτή υπάρχουν πολλές δυνατότητες δόνησης. Για την περιγραφή τους απαιτείται ο καθορισμός της θέσης κάθε ατόμου ως προς τα υπόλοιπα. Η θέση κάθε ατόμου καθορίζεται από τρεις συντεταγμένες και επομένως n άτομα απαιτούν $3n$ συντεταγμένες ή βαθμούς ελευθερίας. Η θέση του κέντρου βάρους του μορίου και

επομένως η μεταφορική του κίνηση καθορίζεται με τρεις βαθμούς ελευθερίας. Επίσης, ο προσανατολισμός στο χώρο απαιτεί άλλους τρεις βαθμούς ελευθερίας. Επομένως για την περιγραφή ενός μη γραμμικού μορίου απαιτούνται $3N-6$ βαθμοί ελευθερίας. Στην περίπτωση γραμμικών μορίων ο αριθμός μειώνεται σε $3N-5$, επειδή η περιστροφή περί τον άξονα του γραμμικού μορίου δεν είναι ορατή και δεν προκαλεί μεταβολή της ενέργειας στο μόριο^{4,5}.

ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΕΡΥΘΡΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ-ΥΛΗΣ

Για να δώσει ένα μόριο υπέρυθρο φάσμα, πέραν από τους κανόνες επιλογής, θα πρέπει να εμφανίζει ηλεκτρική διπολική ροπή. Αν δύο σωμάτια με φορτία q^+ και q^- το καθένα, βρεθούν σε απόσταση r , τότε η ηλεκτρεγερτική δύναμη F δίνεται από τον νόμο του Coulomb:

$$F = k(q^+ + q^- / r^2) \quad (\text{E 4.10})$$

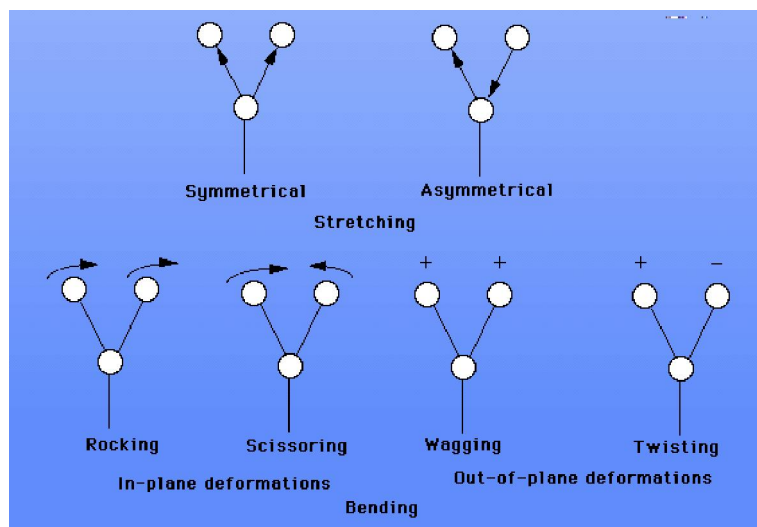
Όπου :

k : η διηλεκτρική σταθερά του υλικού.

Στην πράξη, ο αριθμός των εμφανιζόμενων ταινιών στο υπέρυθρο φάσμα είναι διαφορετικός από τον θεωρητικά υπολογιζόμενο αριθμό των βασικών δονήσεων. Αυτό συμβαίνει είτε γιατί ορισμένες δονήσεις δεν προκαλούν μεταβολή της διπολικής ροπής είτε γιατί μπορεί λόγω συμμετρίας να ταυτίζονται. Οι δονήσεις που λαμβάνουν χώρα ακριβώς στη ίδια συχνότητα καλούνται κανονικές δονήσεις (normal vibrations). Στις κανονικές δονήσεις όλα τα άτομα περνούν συγχρόνως από τη θέση ισορροπίας τους και φτάνουν στις ακραίες θέσεις τους την ίδια στιγμή, κατά την διάρκεια της ταλάντωσης.

Στην περιοχή υπέρυθρου της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) οφείλονται σε δονήσεις ή κάμψεις δεσμών με μόνιμη διπολική ροπή, η οποία μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου επιφέροντας ισχυρές απορροφήσεις σε συγκεκριμένη περιοχή του υπέρυθρου. Εκτός από τις δονήσεις και

τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα :



Σ 4.5 Δυνατοί τρόποι δόνησης

Η δόνηση των δεσμών ενός ζεύγους ατόμων απορροφά σε παραπλήσια πάντα περιοχή και ότι η συχνότητα απορρόφησης πολλές φορές είναι ανεξάρτητη από το υπόλοιπο μόριο. Μόνο οι κανονικές δονήσεις στις οποίες η διπολική ροπή μεταβάλλεται είναι ενεργές στο υπέρυθρο, ενώ στην αντίθετη περίπτωση είναι ανενεργές. Συγκεκριμένα, δεν απορροφούν όλα τα μόρια στο IR παρά μόνο αυτά που κατά τη δόνηση μεταβάλλεται η διπολική τους ροπή. Η μεταβολή της διπολικής ροπής επιτρέπει τη σύζευξη της ενέργειας της προσπίπτουσας υπέρυθρης ακτινοβολίας και της δόνησης του μορίου. Γενικά, συγκεκριμένες ομάδες απορροφούν σε συγκεκριμένη περιοχή του υπέρυθρου, εφόσον δεν αλλάζει το χημικό περιβάλλον. Αν το χημικό περιβάλλον αλλάξει, τότε υπάρχει μετατόπιση. Συνεπώς, αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης και με αυτόν τον τρόπο μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το χημικό περιβάλλον μίας ομάδας βάσει των μετατοπίσεων σε διαφορετικές συχνότητες.

Τα φάσματα IR που λαμβάνονται μπορούν να περιγραφούν είτε με την ακτινοβολία που απορροφάει το ενεργό μέσο (απορρόφηση, A), είτε την ακτινοβολία που διαπερνά το ενεργό μέσο (διαπερατότητα, T), συναρτήσει της συχνότητας της

προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ν (cm^{-1}) για κάθε μήκος κύματος, ως διαπερατότητα T ορίζεται ο λόγος της έντασης της IR ακτινοβολίας που διαπερνά το δείγμα προς την ολική ένταση που εισέρχεται στο δείγμα. Απουσία ενεργού μέσου η διαπερατότητα T είναι ίση με τη μονάδα (100%). Έστω ότι η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα είναι I_0 και η ένταση της ακτινοβολίας που το διαπερνά είναι I , τότε η διαπερατότητα T εκφράζεται από το νόμο Beer-Lambert :

$$T = I/I_0 \quad (\text{E 4.11})$$

Όσον αφορά στην απορρόφηση της ακτινοβολίας A , περιγράφεται από τον δεκαδικό λογάριθμο του αντιστρόφου της διαπερατότητας.

$$A = \log_{10} (I/I_0) \quad (\text{E 4.12})$$

Η χρήση της απορρόφησης ως σημείο αναφοράς κατά τη λήψη φασμάτων IR πλεονεκτεί της διαπερατότητας, καθώς η απορρόφηση είναι ευθέως ανάλογη της οπτικής διαδρομής της ακτινοβολίας (l , cm), διαμέσου του ενεργού μέσου και της συγκέντρωσης του δείγματος (c , molecule cm^{-3}).

$$A = \sigma \times c \times l \quad (\text{E 4.13})$$

Όπου σ είναι η ενεργός διατομή απορρόφησης (cm^2 molecule $^{-1}$). Όπως φαίνεται το σ αφορά αποκλειστικά στα εσωτερικά χαρακτηριστικά του ενεργού μέσου και πρακτικά αποτελεί το μέτρο της ικανότητας του μορίου να απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (cross section).

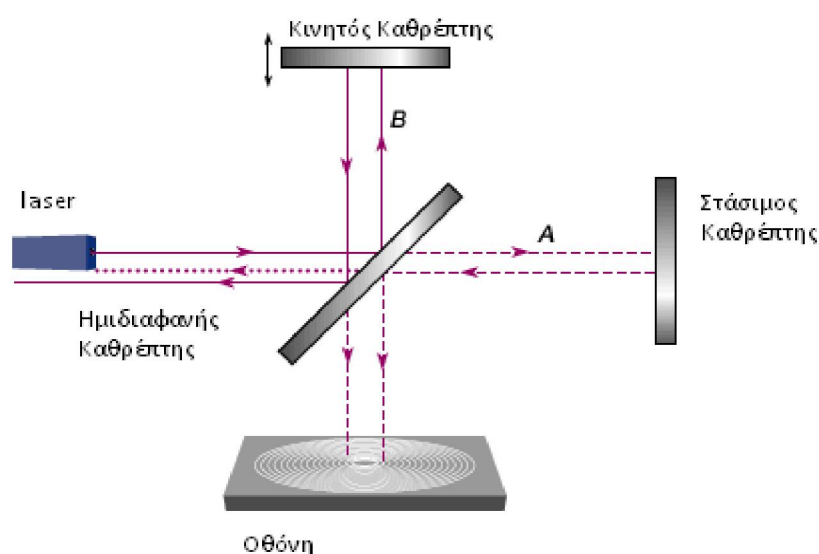
FOURIER TRANSFORMED IR ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

Βάση της τεχνικής FT-IR αποτελεί μία εκ των βασικών ιδιοτήτων συνδυαζόμενων κυμάτων, η συμβολή. Δύο ακτίνες φωτός, λόγω της κυματικής φύσης του φωτός, κατά την αλληλεπίδρασή τους συμβάλλουν καταστροφικά ή ενισχυτικά παράγοντας ένα χρονοεξαρτώμενο σήμα ($I(t)$), γνωστό ως συμβολογράφημα. Στο σημείο αυτό υπεισέρχεται η επεξεργασία του σήματος κατά Fourier, μέσω της οποίας μετασχηματίζεται ο χώρος του χρόνου σε συχνότητες, παράγοντας ένα φάσμα με πλούσιο φυσικοχημικό περιεχόμενο.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι φασματόμετρων FT-IR, ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται, διαφέρουν τόσο σε βασικά οργανολογικά στοιχεία όσο και σε τεχνικά χαρακτηριστικά και κόστος. Ένα τυπικό φασματοφωτόμετρο FT-IR αποτελείται από πέντε βασικά τμήματα :

- α) φωτεινή πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας
- β) συμβολόμετρο τύπου Michelson
- γ) χώρος εισαγωγής δείγματος
- δ) μονάδα ανίχνευσης
- ε) μονάδα ηλεκτρονικής και υπολογιστικής επεξεργασίας

Η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι ένας κατάλληλα επιλεγμένος λαμπτήρας με συνεχές φάσμα εκπομπής στο υπέρυθρο. Η δέσμη ακτινοβολίας που εξέρχεται από το λαμπτήρα ευθυγραμμίζεται και κατευθύνεται στο συμβολόμετρο. Αυτό αποτελείται από δύο κάτοπτρα, ένα κινητό και ένα ακίνητο, που κινούνται σε κάθετες μεταξύ τους κατευθύνσεις και ένα διαχωριστή δέσμης (beam splitter).



Σ 4.6 Συμβολόμετρο Michelson

Η διεργασία λήψης ενός φάσματος υπεριώθρου εκκινείται με την πρόσπτωση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, συχνότητας ν_0 , στο διαχωριστή δέσμης. Στο σημείο αυτό η δέσμη μερικώς ανακλάται κατά 90° και μερικώς διαπερνά το διαχωριστή διατηρώντας την αρχική της κατεύθυνση. Οι δύο κάθετες δέσμες που προκύπτουν είναι ίδιας έντασης $I(\nu_0)$. Στη συνέχεια, οι δύο δέσμες ανακλώνται από τα δύο κάτοπτρα και συναντώνται εκ νέου στον διαχωριστή δέσμης. Σε αυτή τη διέλευση συμβάλλουν και παράγουν ένα συμβαλλόμενο σήμα έντασης :

$$I(\varphi) = 2I(\nu_0)(1 + \cos\varphi) \quad (\text{E 4.14})$$

Η ακτινοβολία έντασης $I(\varphi)$ κατευθύνεται στο δείγμα και στη συνέχεια στον ανιχνευτή. Η διαφορά φάσης φ μπορεί να εκφραστεί σαν συνάρτηση της διαφοράς των δύο οπτικών δρόμων s και του μήκους κύματος λ_0 της ακτινοβολίας.

$$\varphi = 2\pi(s / \lambda_0) \quad (\text{E 4.15})$$

Επομένως η ένταση της ακτινοβολίας μετά την συμβολή γίνεται :

$$I(s) = 2I(\nu_0)(1 + \cos 2\pi\nu_0 s) \quad (\text{E 4.16})$$

Η συμβολή γίνεται ενισχυτική όταν δύο κύματα ίδιας συχνότητας βρίσκονται σε συμφωνία φάσης ($s=n\lambda_0$), παράγοντας κύμα μεγαλύτερης έντασης, ενώ έχουμε καταστρεπτική συμβολή όταν συναντώνται δύο κύματα ίδιας συχνότητας, αλλά με διαφορά φάσης $s=(n + 1/2)\lambda_0$, όπου $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Η θέση του κινητού κατόπτρου, τη στιγμή της ανάκλασης, καθορίζει τη συμφωνία ή ασυμφωνία φάσης των κυμάτων.

Η ένταση της ακτινοβολίας περιγράφεται από την έκφραση:

$$\begin{aligned} I_{(s)} &= 2 \int_0^{\infty} I_{(\nu)}(1 + \cos 2\pi\nu s) d\nu = 2 \int_0^{\infty} I_{(\nu)} d\nu + 2 \int_0^{\infty} I_{(\nu)} \cos 2\pi\nu s d\nu \Rightarrow \\ &\Rightarrow I_{(s)} = I_0 + 2 \int_0^{\infty} I_{(\nu)} \cos 2\pi\nu s d\nu \end{aligned} \quad (\text{E 4.17})$$

Η ένταση αποτελείται από ένα σταθερό μέρος I_0 και ένα μεταβαλλόμενο, το οποίο είναι υπεύθυνο για τη χαρακτηριστική εμφάνιση του φάσματος συμβολής και ονομάζεται συνάρτηση συμβολόμετρου:

$$F_{(s)} = 2 \int_0^{\infty} I_{(\nu)} \cos 2\pi\nu s d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} I_{(\nu)} \cos 2\pi\nu s d\nu \quad (\text{E 4.18})$$

Η συνάρτηση $F(s)$ περιγράφει την ένταση της ακτινοβολίας συναρτήσει της μετατόπισης του κινητού κατόπτρου, η καταγραφή της οποίας παράγει το φάσμα υπερύθρου $I(\nu)$, εφόσον ο χώρος του χρόνου μετασχηματιστεί σε χώρο συχνοτήτων, κατά Fourier στη μονάδα επεξεργασίας σήματος του φασματοφωτόμετρου⁷:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(s) \cos 2\pi\nu s ds \quad (\text{E 4.19})$$

Το φασματοφωτόμετρο που είναι προσαρτημένο στη διάταξη του TPCR/FT-IR είναι το JASCO/6300. Τα τεχνικά του χαρακτηριστικά αναφέρονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα:

Measurement wave number range	7800-350 cm^{-1}
Resolution	0.07 cm^{-1}
Optical System	Single Beam
Interferometer	28° Michelson Interferometer
Mirror Coating	Gold
Rapid Scan	20 Hz
Beam Splitter	Ge / KBr
Light Source	High Intensity Ceramic Source
Detector	DLATGS MCT-W
Signal-to-Noise Ratio	50000:1

Π 4.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά του φασματοφωτόμετρου Jasco/6300

4.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Ο προσδιορισμός του συντελεστή ταχύτητας βασίζεται στην ανταγωνιστική κατανάλωση του δραστικού αντιδρώντος A μεταξύ δύο αντιδράσεων:



Τα αντιδρώντα X_1 και X_2 αφού εισαχθούν στον αντιδραστήρα μαζί με τις πρόδρομες ενώσεις του συστατικού A αναμιγνύονται και λαμβάνεται το αρχικό φάσμα της σύστασής του. Ακολούθως, το αντιδρόν μίγμα ακτινοβολείται, ώστε να εκκινηθεί η αντίδραση και ομογενοποιείται μεταξύ του χώρου αντίδρασης και του οπτικού κελιού ανίχνευσης, που απαιτεί ~ 15 min και ελέγχεται φασματοσκοπικά. Τέλος, συλλέγεται το φάσμα IR απορρόφησης του αντιδρώντος μίγματος και ποσοτικοποιείται η πρόοδος της αντίδρασης. Η διαδικασία ακτινοβολήσης/ομογενοποίησης/ανίχνευσης επαναλαμβάνεται σε κύκλους και από τις σχετικές μεταβολές των συγκεντρώσεων των ανταγωνιστικών σταθερών αντιδρώντων προσδιορίζεται ο λόγος των συντελεστών ταχύτητας k_1/k_2 σύμφωνα με το σχήμα:

$$-\frac{d[X_1]}{dt} = k_1 [A] [X_1] \Rightarrow -\frac{d \ln[X_1]}{dt} = k_1 [A] \quad (\text{E 4.20})$$

$$-\frac{d[X_2]}{dt} = k_2 [A] [X_2] \Rightarrow -\frac{d \ln[X_2]}{dt} = k_2 [A] \quad (\text{E 4.21})$$

Από τις εξισώσεις (E 4.20) και (E 4.21) προκύπτει:

$$[A] = -\frac{1}{k_1} \frac{d \ln[X_1]}{dt} = -\frac{1}{k_2} \frac{d \ln[X_2]}{dt} \quad (\text{E 4.22})$$

Ολοκληρώνοντας τις δύο εκφράσεις στο χρονικό διάστημα εξέλιξης της αντίδρασης και επιλύοντας τα δύο συστήματα προκύπτει η τελικά χρησιμοποιούμενη έκφραση (), από την οποία προσδιορίζεται ο συντελεστής ταχύτητας της προς μελέτη αντίδρασης:

$$\ln \frac{[X_1]_0}{[X_1]_t} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[X_2]_0}{[X_2]_t} \quad (\text{E 4.23})$$

Η εφαρμογή σχετικών μεθόδων προϋποθέτει την ισχύ τριών βασικών συνθηκών:

1) Η κατανάλωση των αντιδρώντων να οφείλεται αποκλειστικά στην αντίδρασή τους με το δραστικό συστατικό και όχι σε άλλες διεργασίες, όπως για παράδειγμα φωτοδιάσπασης ή ετερογενούς χημείας (υδρόλυση, προσρόφηση) στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα.

2) Να μην επανασηματίζονται τα αρχικά αντιδρώντα, μέσω δευτερογενών διαδικασιών.

3) Οι φασματικές περιοχές που επιλέγονται για τον προσδιορισμό του λόγου των συγκεντρώσεων να είναι μονοσήμαντες και απαλλαγμένες συνεισφορών από προϊόντα ή άλλα αντιδρώντα.

Βασικό πλεονέκτημα της Relative Rate μεθόδου αποτελεί η απλοποίηση του κινητικού σχήματος, καθώς μετρώνται συγκεντρώσεις σταθερών μορίων, με τυχόν δευτερογενείς ή/και ετερογενείς διαδικασίες να ελέγχονται πλήρως και να μην επηρεάζουν τη μέτρηση. Κρίσιμης σημασίας επίσης, είναι η επιλογή κατάλληλου μορίου αναφοράς, καθόσον θα πρέπει ο συντελεστής ταχύτητας να είναι γνωστός με αξιοπιστία, ενώ για την ακριβέστερη και πιο ευαίσθητη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της προς μελέτη αντίδρασης θα πρέπει ο αντίστοιχος της αντίδρασης αναφοράς να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους.

Επιπρόσθετο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα ελέγχου τόσο της πίεσης όσο και της θερμοκρασίας στο χώρο αντίδρασης. Σε ένα τυπικό πείραμα η διαδικασία έχει ως ακολούθως:

Στο πρώτο στάδιο, εισάγονται στον αντιδραστήρα το μόριο προς μελέτη, το μόριο αναφοράς, οι πρόδρομες ενώσεις των δραστικών συστατικών, Cl_2 ή $\text{CH}_3\text{ONO}/\text{O}_2/\text{NO}$, το χημικά αδρανές αέριο ρύθμισης της πίεσης (N_2) και ανάλογα με το πείραμα, περίσσεια O_2 . Ακολούθως, το ζέριο μίγμα αναμιγνύεται και ομογενοποιείται μεταξύ του αντιδραστήρα και του οπτικού κελιού ανίχνευσης, με τη χρήση διαφραγματικής αντλίας ανακύκλωσης, και η σύστασή του μίγμα παρακολουθείται, με τη τακτική λήψη IR φασμάτων, μέχρι την πλήρη ομογενοποίηση. Στη συνέχεια, το μίγμα ακτινοβολείται, ώστε να παραχθούν άτομα χλωρίου ή ρίζες OH και να εκκινηθεί η αντίδραση.

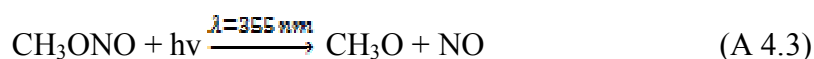
Σε πλήρη αντιστοιχία με την γενική έκφραση (E 4.23), σχεδιάζεται διάγραμμα της των φυσικών λογαρίθμων του λόγου των σχετικών μεταβολών των συγκεντρώσεων των δύο αντιδρώντων:

$$\ln \frac{[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}]_0}{[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}]_t} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[\text{CH}_2\text{Cl}_2]_0}{[\text{CH}_2\text{Cl}_2]_t} \quad (\text{E 4.24})$$

Η γραμμική προσαρμογή των σημείων θα πρέπει να δίνει ευθείες οι οποίες διέρχονται από την αρχή των αξόνων και από την κλίση τους προσδιορίζεται ο διμοριακός συντελεστής ταχύτητας της προς μελέτη αντίδρασης $\left(\frac{k_{CF_3CH_2OH}}{k_{CH_2Cl_2}}\right)$.

4.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΡΙΖΩΝ OH ΚΑΙ ΑΤΟΜΩΝ Cl ΣΤΗΝ TPCR/FT-IR

Για την παραγωγή των ριζών OH χρησιμοποιήθηκε σαν πρόδρομη ένωση ο μεθυλεστέρας του νιτρώδους οξέος, $H_3C-O-N=O$. Η σύνθεση του CH_3ONO έγινε στο εργαστήριο και συντελείται μέσω της αντίδρασης της μεθανόλης (CH_3OH) με νιτρώδες νάτριο ($NaNO_2$). Οι όξινες συνθήκες που απαιτούνται διασφαλίζονται με την στάγδην προσθήκη διαλύματος θειικού οξέος (H_2SO_4). Η αντίδραση πραγματοποιείται υπό συνεχή ροή N_2 , μεταφέροντας τους ατμούς του CH_3ONO που συντίθεται σε κρυοστατούμενης φιάλης, εμβαπτισμένη σε διάλυμα ξηρού πάγου/ισοπροπανόλης (~ 195 K), όπου παγιδεύεται σε θγρή μορφή και φυλάσσεται. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, η τροφοδοσία του CH_3ONO στον αντιδραστήρα συντελείται είτε μέσω διέλευσης σταθερής ροής N_2 από τη φιάλη φύλαξης (bubbling), είτε παρασκευάζοντας αέρια μίγματα σε άζωτο για την άμεση και ελεγχόμενη παροχή του, τα οποία φυλάσσονται σε σκοτεινές φιάλες. Η παραγωγή των ριζών OH γίνεται με τη φωτοδιάσπαση του CH_3ONO , σύμφωνα με το σχήμα:



Η παραγωγή ατόμων χλωρίου γίνεται μέσω φωτόλυσης μοριακού Cl_2 που έχει αποθηκευτεί υπό τη μορφή μίγματός του σε He, σε αποθηκευτικές φιάλες. Το Cl_2 απορροφάει ισχυρά σε μήκος κύματος $\lambda = 355 \text{ nm}$ καθιστώντας την διεργασία εξαιρετικά αποδοτική:



Η αρχική συγκέντρωση του δραστικού συστατικού (X: OH ή Cl) είναι δυνατόν να εκτιμηθεί βάσει της έκφρασης⁶:

$$[X]_0 = [\text{Precursor}] \times \sigma_{\lambda=355 \text{ nm}}(\text{Precursor}) \times \Phi_X \times F, \quad (\text{E 4.25})$$

Όπου [Precursor], η συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης, $\sigma_{\lambda=355 \text{ nm}}$, η ενεργός διατομή απορρόφησης της πρόδρομης ένωσης στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, Φ_X η κβαντική απόδοση του δραστικού συστατικού στο συγκεκριμένο μήκος κύματος ($\Phi_{\text{OH}}=0.8$ και $\Phi_{\text{Cl}}=2$) και F η ροή φωτονίων σε μονάδες $\text{mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1.Α. ΚΟΥΡΟΥΚΛΗΣ, Α. ΣΕΡΑΦΕΝΤΙΝΙΔΗΣ, ‘ΑΡΧΕΣ ΤΩΝ LASERS’ , ΔΕΥΤΕΡΗ ΕΚΔΟΣΗ, 1986
2. SOLID-STATE LASER ENGINEERING, SPRINGER SERIES IN OPTICAL SCIENCE VOLUME 1, CHAPTER 2, SECTION 2.3
3. <http://www.teflon.com>
4. J.M. HOLLAS, MODERN SPECTROSCOPY, WILEY, ENGLAND 1996
5. D.MC QUARRIE, J.D. SIMON “PHYSICAL CHEMISTRY”
- 6.ΣΤΕΦΑΝΟΠΟΥΛΟΣ, Β. Γ.; ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, 2009
- 7.Η_ΝΙΚΙ, P. D. MAKER, L-P. BREITENBACH and CM_SAVAGE CHEMICAL PHYSICS LETTERS 57, 1978

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Η παρούσα διατριβή έχει ως αντικείμενο την κινητική μελέτη των αντιδράσεων της 2,2,2-Τριφθοροαιθανόλης ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) με άτομα χλωρίου (Cl) και ρίζες υδροξυλίου (OH). Η αντίδραση με άτομα χλωρίου μελετήθηκε σε εύρος θερμοκρασιών 258-363 K και πιέσεων 30-700 Torr, ενώ για την αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου παρατίθενται ορισμένα προκαταρκτικά αποτελέσματα σε θερμοκρασία $T=298$ K. Οι αντιδράσεις μελετήθηκαν με τη μέθοδο προσδιορισμού σχετικών ταχυτήτων αντίδρασης (Relative Rate Method, RR) χρησιμοποιώντας την τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα συζευγμένου με μετασχηματιζόμενη κατα Fourier υπέρυθρη φασματοσκοπία (Thermostated PhotoChemical Reactor, TPCR/FTIR).

5.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ $\text{Cl} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$

5.1.1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Η 2,2,2-Τριφθοροαιθανόλη είναι εμπορικά διαθέσιμη από την εταιρία Acros Organics με αναγραφόμενη καθαρότητα 99.8 % (Extra pure) και σημείο ζέσεως 78-80 °C. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν τα χημικά αντιδραστήρια: μοριακό οξυγόνο O_2 (99.9%), μοριακό χλώριο (Cl_2 -LINDE, 2.8), Ήλιο (He -Messer 4.6), μοριακό άζωτο (N_2 -LINDE, 3), CH_2Cl_2 (Sigma-Aldrich, 99.9%) και CH_4 (Sigma-Aldrich, 99%). Για την τροφοδοσία της 2,2,2-Τριφθοροαιθανόλης στον αντιδραστήρα, μεταφέρεται ποσότητα δείγματος από το δοχείο σε κατάλληλο φιαλίδιο, όπου και υποβάλλεται σε επαναλαμβανόμενη διαδικασία ψύξης στους 77 K, εκκένωσης και επαναφοράς σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι να απομακρυνθεί ο αέρας που υπάρχει στο φιαλίδιο, αυτός που έχει διαλυθεί μερικώς στην υγρή φάση, και τυχόν πτητικές προσμίξεις. Ακολούθως, με διαδοχικές εκτονώσεις, μεταφέρεται ποσότητα της τάσης ατμών της ουσίας στον αντιδραστήρα. Για την παρασκευή μιγμάτων σε He ή N_2 , μεταφέρεται ποσότητα της ουσίας σε εκκενωμένο φιαλίδιο, ψύχεται στους 77 K και κατόπιν μεταφέρεται στο φιαλίδιο η επιθυμητή ποσότητα He ή N_2 . Το μίγμα αφήνεται να ομογενοποιηθεί για 12 ώρες περίπου πριν τη χρήση.

5.1.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ

Οι αβεβαιότητες των συντελεστών ταχύτητας που προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή αναφέρονται σε 95 % επίπεδο εμπιστοσύνης (2σ) και περιέχουν αποκλειστικά τα τυχαία σφάλματα των μετρήσεων (επαναληψιμότητα και αναπαραγωγισιμότητα). Εκτιμώμενα συστηματικά σφάλματα συμπεριλαμβάνονται μόνο στις συγκεντρωτικές τιμές των συντελεστών ταχύτητας και ο τρόπος εισαγωγής τους ερμηνεύεται ακολούθως.

Η αβεβαιότητα των μετρήσεων δίνεται επίσης βάσει της προτεινομένης μορφής από την ομάδα αποτίμησης κινητικών δεδομένων του NASA/JPL⁶, προκειμένου να είναι εφικτή η άμεση σύγκρισή τους με αντίστοιχα δεδομένα άλλων ερευνητικών ομάδων:

$$f(T)=f(298K)\exp(g|(1/T)-(1/298)|) \quad (\Sigma.5.2)$$

όπου $f(298K)$, η συνολική αβεβαιότητα στη μέτρηση του k σε θερμοκρασία δωματίου ($T = 298 \text{ K}$), όπου συνήθως διεξάγονται οι περισσότερες μετρήσεις των κινητικών δεδομένων και g , παράγοντας που αποσβένει για αποκλίσεις του εκθετικού όρου σε απομακρυσμένες θερμοκρασίες από αυτή του δωματίου, όπου οι μετρήσεις συνήθως εμπεριέχουν τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα, κυρίως λόγω σφαλμάτων που έγκεινται σε εγγενείς πειραματικές δυσκολίες.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ετερογενής κατανάλωση και η δυνητική φωτοαποδόμηση της 2,2,2- Τριφθοροαιθανόλης, όπως και των μορίων αναφοράς, ελέγχθηκαν με τη πραγματοποίηση ανεξάρτητων πειραμάτων. Συγκεκριμένα, απουσία ακτινοβόλησης, δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη διαφορά στη συγκέντρωση των αντιδρώντων για χρονικό διάστημα ≈ 2 ωρών. Επίσης, μετά την εισαγωγή στον αντιδραστήρα μίγματος αντιδρώντων πλην του Cl_2 και την ακτινοβόλησή του, δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή με συγκεκριμένη τάση ($\pm 1 \%$). Τέλος, για να εξακριβωθεί κατά πόσο η υδρόλυση της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ επηρεάζει τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασής της με άτομα Cl στην αέρια φάση, προστέθηκε στο μίγμα αντιδρώντων ποσότητα υδρατμών ($\approx 15 \text{ Torr}$), και λήφθηκαν αλληπάλληλα φάσματα για χρονικό διάστημα 2 ωρών, χωρίς να παρατηρηθούν μεταβολές ($< 1 \%$) στη συγκέντρωση της 2,2,2- Τριφθοροαιθανόλης.

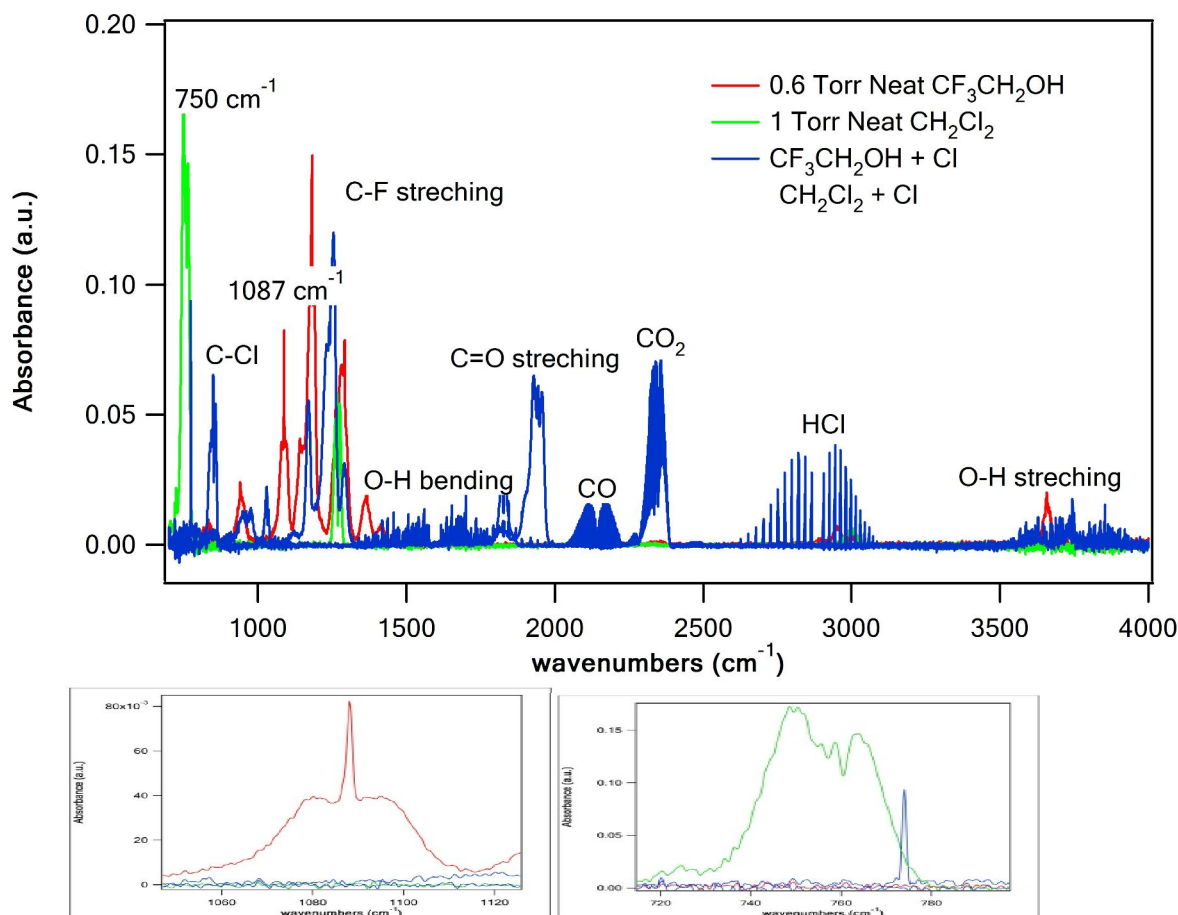
Η μεγαλύτερη πηγή συστηματικών σφαλμάτων στις μετρήσεις του συντελεστή σχετικής ταχύτητας προέρχεται από την αβεβαιότητα του συντελεστή ταχύτητας της προς αναφορά αντίδρασης. Για το λόγο αυτό, οι συντελεστές ταχύτητας που

αναφέρονται στην παρούσα διατριβή αποτελούν τη μέση τιμή των τιμών που προσδιορίστηκαν με δύο διαφορετικές ενώσεις αναφοράς και η αβεβαιότητα εμπεριέχει τα ακρότατα των σφαλμάτων των συντελεστών ταχύτητας αντιδράσεων αναφοράς.

5.1.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ (TPCR/FT-IR)

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων εισάγονται στον αντιδραστήρα η $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, N_2 σαν ρυθμιστής πίεσης, η πρόδρομη ένωση του δραστικού συστατικού (μίγμα Cl_2/He ή CH_3ONO), το εκάστοτε μόριο αναφοράς και, κατά περίπτωση, αέριο O_2 για την απομάκρυνση πρωτογενώς παραγόμενων ριζών. Στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν σαν μόρια αναφοράς το CH_2Cl_2^3 και το CH_4^4 ($k_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}=2.8 \times 10^{-11} \times \exp(-1300/T)$, $k_{\text{CH}_4}=7.3 \times 10^{-12} \times \exp(-1280/T)$). Το μίγμα αναμιγνύεται μέχρι πλήρους ομογενοποίησης, η οποία διαπιστώνεται με λήψη, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, φασμάτων IR, και ακολούθως το μίγμα ακτινοβολείται. Η πρόοδος της αντίδρασης παρακολουθείται με τη λήψη φασμάτων IR κατόπιν διδοχικών ακτινοβολήσεων και ομογενοποίησης του αντιδρώντος μίγματος (Δ.5.1).

Στο διάγραμμα (Δ.5.1) αντιπαραβάλλονται τα φάσματα της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, του CH_2Cl_2 , καθώς και των προϊόντων ακτινοβόλησής τους και επισημαίνονται συγκεκριμένες χαρακτηριστικές μπάντες απορρόφησής τους.



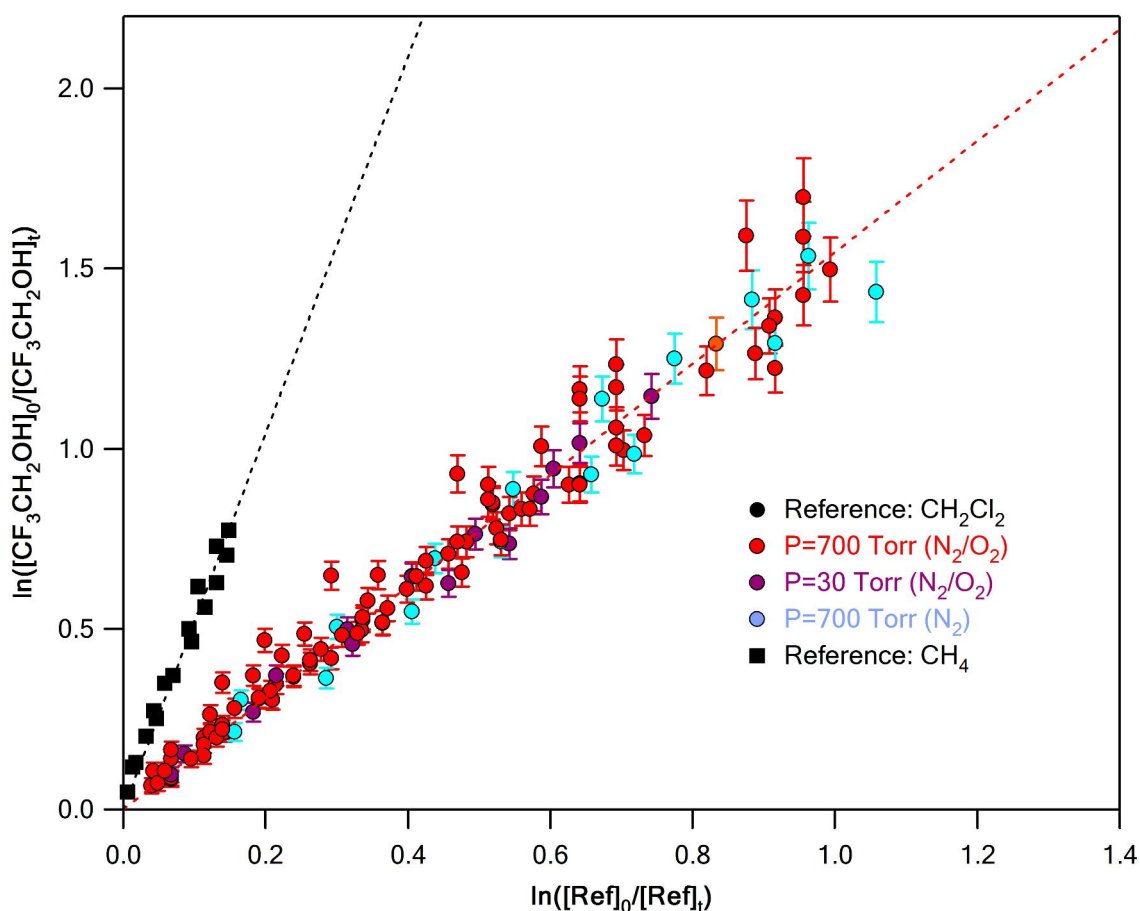
Δ 5.1. Ενδεικτικά φάσματα υπέρυθρου (IR) της CF_3CH_2OH (κόκκινο χρώμα), του CH_2Cl_2 (πράσινο χρώμα) και του αντιδρώντος μίγματος μετά την ακτινοβολήση (μπλε χρώμα) σε θερμοκρασία $T=298K$. Ένθετα επισημαίνονται ταινίες απορρόφησης αντιδρώντων και προϊόντων και οι χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες οφείλονται. Σε μεγέθυνση, παρατίθενται οι χαρακτηριστικές κορυφές των δύο ενώσεων, στις οποίες στηρίχτηκαν οι μετρήσεις.

Κατά τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης κατασκευάζεται διάγραμμα των φυσικών λογαρίθμων των σχετικών μεταβολών των συγκεντρώσεων της CF_3CH_2OH και του μορίου αναφοράς και τα σημεία του προσαρμόζονται γραμμικά βάσει της έκφρασης (η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο §4):

$$\ln \left(\frac{[CF_3CH_2OH]_0}{[CF_3CH_2OH]_t} \right) = \frac{k_{[CF_3CH_2OH]}}{k_{ref}} \ln \left(\frac{[Reference]_0}{[Reference]_t} \right) \quad (\Sigma.5.1)$$

Στο σύνολο των μετρήσεων της παρούσας διατριβής, προέκυψαν ευθείες με εξαιρετικούς συντελεστές γραμμικής συσχέτισης, $R^2 > 0.9997$, οι οποίες διέρχονται από την αρχή των αξόνων και από την κλίση τους προσδιορίστηκε ο λόγος

$k_{CF_3CH_2OH}/k_{ref}$. Το στατιστικό σφάλμα των μετρήσεων (2σ precision) ήταν πάντοτε < 2%. Ενδεικτικά, στο διάγραμμα Δ – 5.2 παρατίθεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα που προέκυψε για τη θερμοκρασία των $T = 298$ K, όπου απεικονίζονται με διαφορετικά χρώματα πειράματα που έγιναν σε διαφορετικές πιέσεις και απουσία μοριακού οξυγόνου. Η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από την από την πίεση θα αναλυθεί λεπτομερώς ακολούθως. Όσον αφορά την παρουσία ή μη του μοριακού οξυγόνου στο αντιδρόν μίγμα, αξίζει να σημειωθεί ότι δεν παρατηρήθηκε καμία συστηματική απόκλιση από τη γραμμικότητα ή την τιμή του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Το γεγονός αυτό δηλώνει πως οι δευτερογενείς χημικές διεργασίες έχουν αμελητέα επίδραση στην κινητική του μελετούμενου συστήματος.



Δ 5.2. Συγκεντρωτικό διάγραμμα για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με την CF_3CH_2OH σε θερμοκρασία $T = 298$ K, βάσει της έκφρασης Σ – 5.1. Με μαύρο χρώμα απεικονίζονται τα πειράματα που διεξήχθησαν σε πίεση $P = 700$ Torr σε N_2/O_2 , ενώ τα πειράματα σε διαφορετική πίεση ή απουσία οξυγόνου επισημαίνονται με διαφορετικά χρώματα ένθετα στο σχήμα.

Στον πίνακα Π-5.1 παρατίθενται αναλυτικά το σύνολο των πειραμάτων που διεξήχθησαν κατά τη μελέτη της αντίδρασης ατόμων Cl με την CF₃CH₂OH σε θερμοκρασιακό εύρος 258 –363 K και πιέσεις 30 –700 Torr, καθώς επίσης και οι συνθήκες κάθε πειράματος.

Temperature (K)	Pressure (Torr)	^a [Cl ₂]	^a [CF ₃ CH ₂ OH]	^a [ref]	r :k ₁ /k _{ref}	^b k ₁ ± 2σ
258	700	4.34	0.77	2.61	1.62±0.01	2.93±0.01
258	738	3.86	1.87	2.24	1.37±0.04	2.48±0.07
258	38.6	3.82	1.87	1.68	1.54±0.06	2.79±0.11
Reference Reaction: Cl + CH₂Cl₂, k_{ref}=1.81 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
273	712	4.54	5.66	3.89	1.48±0.02	3.54±0.05
273	738	3.79	1.77	1.95	1.55±0.02	3.7±0.05
Reference Reaction: Cl + CH₂Cl₂, k_{ref}=2.39 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
283	725	4.54	2.70	2.70	1.57±0.02	4.44±0.06
283	739	3.79	1.71	1.88	1.6±0.06	4.53±0.17
Reference Reaction: Cl + CH₂Cl₂, k_{ref}=2.83 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
298	750	3.5	2.27	4.54	1.6±0.02	5.71±0.07
298	716	3.11	1.64	1.64	1.66±0.03	5.93±0.07
298	30	3.28	4.21	3.89	1.56±0.02	5.57±0.07
298	712	6.22	6.481	4.54	1.5±0.02	5.36±0.07
298	704	3.01	0.97	2.27	1.44±0.14	5.14±0.5
298	707	2.59	1.3	1.9	1.79±0.06	6.43±0.22
298	696	2.98	0.73	1.94	1.57±0.16	5.6±0.71
298	704	2.33	1.62	1.62	1.87±0.11	6.68±0.43
298	701	3.37	4.86	1.62	1.73±0.08	6.18±0.29
298	677	3.7	1.6	1.6	1.69±0.08	6.03±0.28
298	755	2.6	5.5	1.6	1.67±0.14	5.96±0.05
298	728	2.88	5.19	4.54	1.45±0.02	5.18±0.07
298	685	3.16	1.6	1.6	1.48±0.08	5.28±0.29
298	688	2.98	1.6	1.6	1.47±0.02	5.25±0.07
298	28.5	2.46	1.6	1.6	1.47±0.01	5.25±0.03

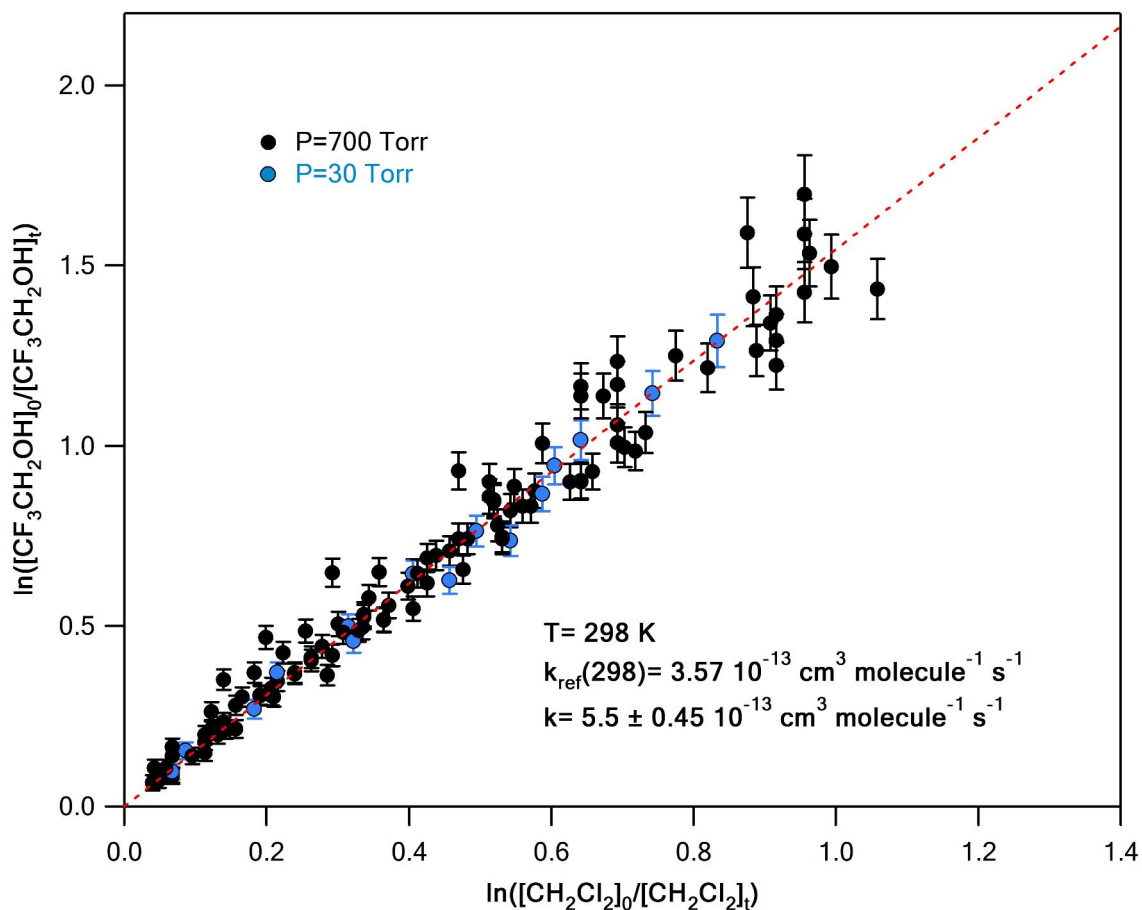
298	686	2.46	1.6	1.6	1.46±0.01	5.21±0.02
298	688	2.2	1.9	1.6	1.38±0.02	4.93±0.07
298	692	1.69	1.6	5.19	1.45±0.04	5.18±0.14
298	738	2.95	1.94	1.94	1.46±0.06	5.21±0.21
Reference Reaction: Cl + CH₂Cl₂, k_{ref}=3.57 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
320	715	3.14	4.54	3.96	1.43±0.02	6.88±0.1
320	698	3.5	1.84	1.55	1.54±0.02	7.41±0.1
320	735	2.63	1.86	1.51	1.44±0.02	6.93±0.1
Reference Reaction: Cl + CH₂Cl₂, k_{ref}=4.81 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
333	725	2.99	5.8	2.32	1.3±0.01	7.33±0.05
333	300	3.29	3.77	3.77	1.36±0.01	7.67±0.02
Reference Reaction: Cl + CH₂Cl₂, k_{ref}=5.64 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
350	23.5	2.21	4.14	2.76	1.33±0.02	9.04±0.14
350	738	2.9	1.38	1.52	1.32±0.02	9.00±0.14
350	738	2.79	1.38	1.28	1.22±0.02	8.32±0.14
Reference Reaction: Cl + CH₂Cl₂, k_{ref}=6.82 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
363	722	4.25	1.86	2.66	1.24±0.02	9.66±0.16
363	723	3.19	4.89	2.66	1.24±0.02	9.66±0.16
363	707	3.19	1.35	1.84	1.17±0.07	9.11±0.62
363	711	2	0.82	1.87	1.29±0.08	10.1±0.62
363	738	2.87	2.3	1.3	1.28±0.08	9.97±0.62
363	729	2.88	1.33	1.86	1.33±0.02	10.4±0.16
363	737	2.9	1.27	1.33	1.34±0.03	10.4±0.23
363	35,3	3.06	1.46	1.27	1.28±0.02	9.97±0.16
Reference Reaction: Cl + CH₂Cl₂, k_{ref}=7.79 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
258	738	4.24	3.74	5.62	6.97±0.2	3.56±0.1
Reference Reaction: Cl + CH₄, k_{ref}=5.11 10⁻¹⁴ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
283	732	3.86	4.1	5.12	5.2±0.2	4.12±0.16
Reference Reaction: Cl + CH₄, k_{ref}=7.93 10⁻¹⁴ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
298	740	2.95	3.24	4.86	5.55±0.24	5.55±0.24
298	729	3.93	4.54	4.86	4.89±0.2	4.89±0.2
Reference Reaction: Cl + CH₄, k_{ref}=1 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						

320	737	3.51	3.32	4.53	4.65±0.22	6.23±0.29
Reference Reaction: Cl + CH₄, k_{ref}=1.34 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
333	780	3.46	3.77	4.35	4.99±0.2	7.78±0.31
Reference Reaction: Cl + CH₄, k_{ref}=1.56 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
350	725	3.35	3.59	4.14	4.89±0.02	9.19±0.04
Reference Reaction: Cl + CH₄, k_{ref}=1.88 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
363	739	3.36	3.46	3.99	3.88±0.22	8.34±0.47
363	729	3.36	5.32	3.99	4.1±0.2	8.82±0.43
Reference Reaction: Cl + CH₄, k_{ref}=2.15 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						

Π.5.1. Συγκεντρωτικός πίνακας του συνόλου των πειραμάτων που διεξήχθησαν κατά την κινητική μελέτη της αντίδρασης Cl + CF₃CH₂OH σε όλες τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. *a:* Οι συγκεντρώσεις σε 10¹⁶ molecule cm⁻³ *b:* Οι συντελεστές ταχύτητας σε 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι τα 2σ της γραμμικής προσαρμογής των πειραματικών σημείων και δεν συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

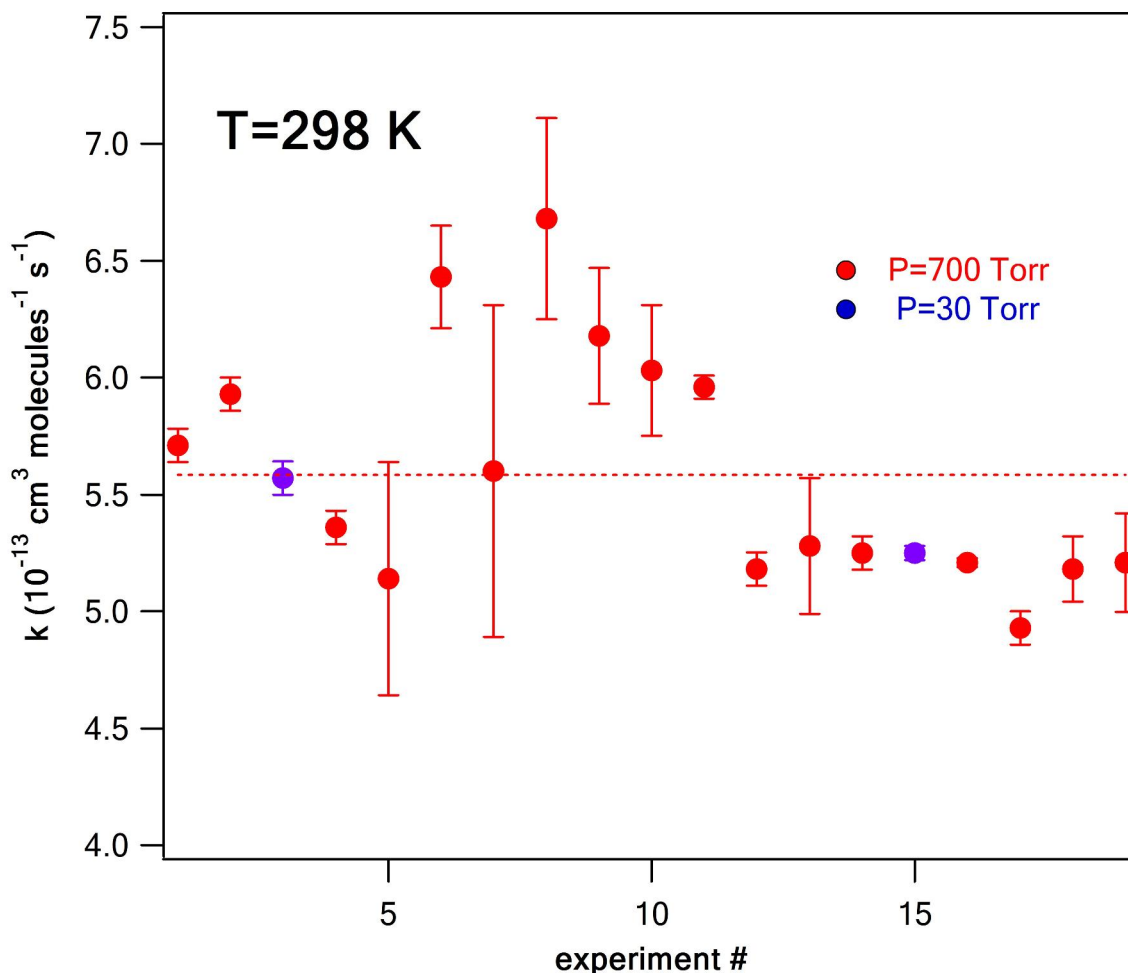
5.1.3.1 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ (k(P,T))

Προκειμένου να διερευνηθεί η ενδεχόμενη συμμετοχή ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης στο μηχανιστικό σχήμα της αντίδρασης, ελέγχθηκε για T =298 K, και τις δύο ακρότατες θερμοκρασίες στις οποίες διεξήχθησαν πειράματα, 258 και 363 K, η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση στο εύρος ~30 – 700 Torr. Στο διάγραμμα Δ-5.3 φαίνεται το σύνολο των πειραματικών σημείων για τις διάφορες συνθήκες πίεσης που διεξήχθησαν πειράματα στους T =298 K, από τα οποία προέκυψε ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται δεν παρατηρείται καμία συστηματική εξάρτηση του *k* από την πίεση στα πλαίσια των ορίων σφάλματος (2σ precision) των μετρήσεων, που να δηλώνει τριμοριακό μηχανισμό.



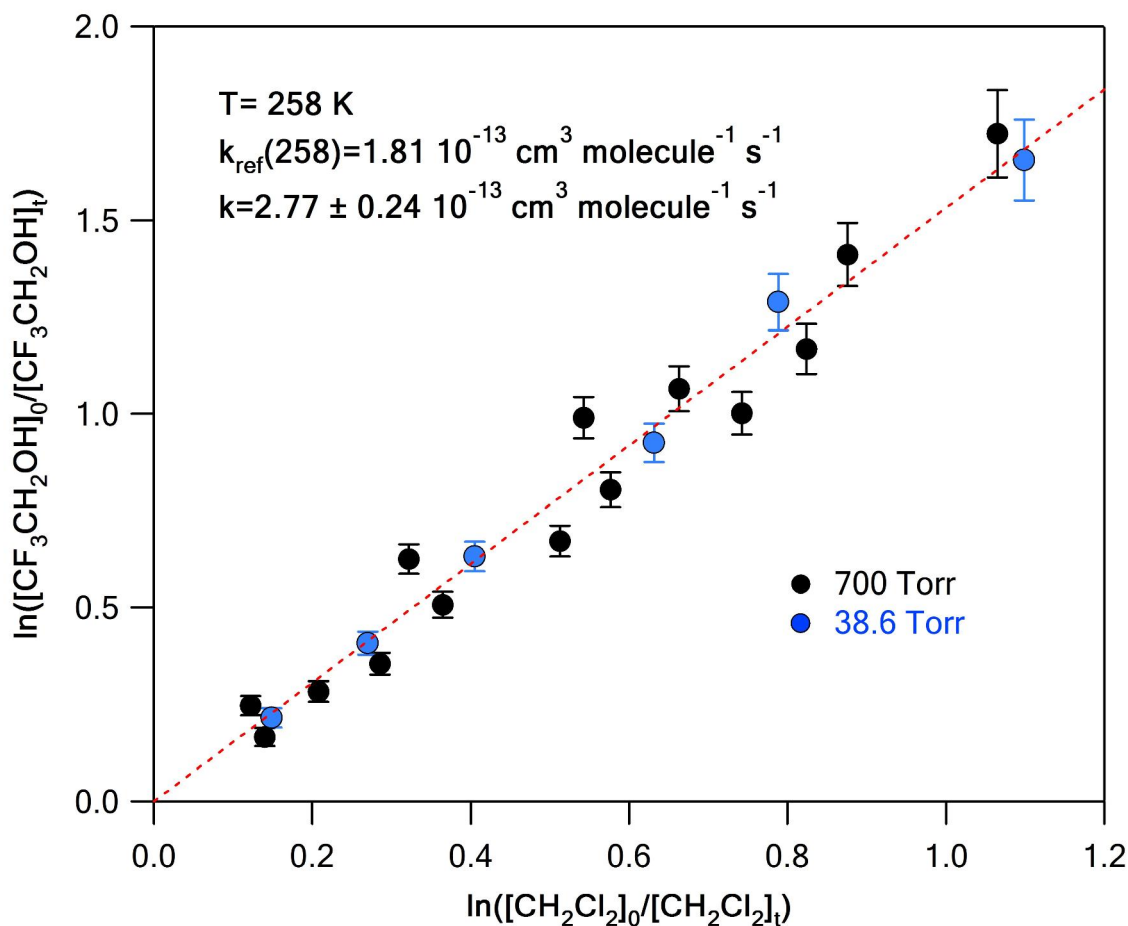
Δ 5.3. Γραφική παράσταση των φυσικών λογαρίθμων των λόγων των συγκεντρώσεων της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και του μορίου αναφοράς CH_2Cl_2 σε θερμοκρασία $T=298\text{K}$. Οι διαφορετικές πιέσεις στις οποίες διεξήχθησαν τα πειράματα επισημαίνονται ένθετα στο διάγραμμα με διαφορετικά χρώματα.

Η συγκεκριμένη τάση απεικονίζεται καλύτερα στο διάγραμμα Δ-5.4, όπου παρατίθενται για απλότητα οι τιμές $k(P, 298 \text{ K})$ ως προς τον αύξοντα αριθμό πειράματος, με τις χαμηλές και υψηλές πιέσεις να επισημαίνονται με διαφορετικά χρώματα.



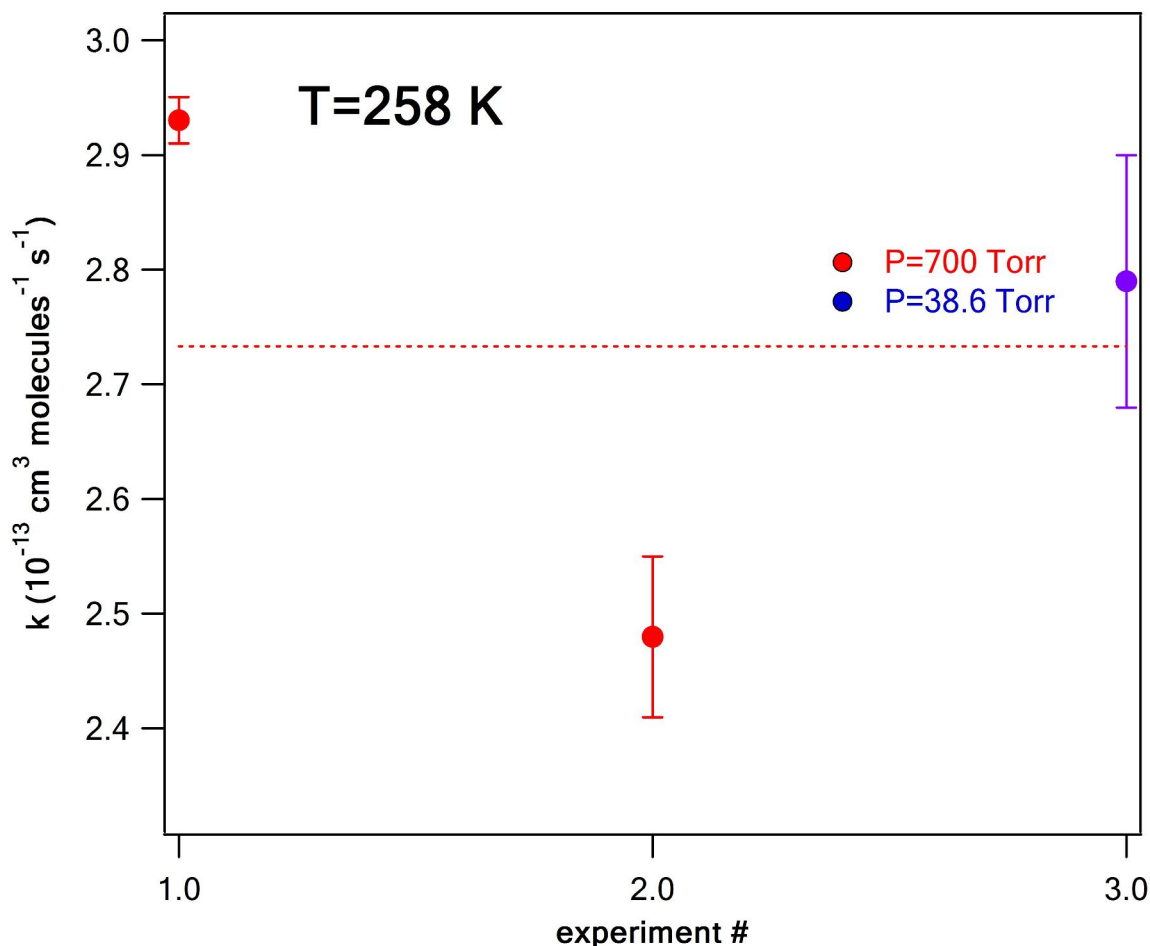
Δ 5.4. Συγκεντρωτικό διάγραμμα των συντελεστών ταχύτητας που μετρήθηκαν σε $T = 298 \text{ K}$ για τις δύο ακρότατες πιέσεις, οι οποίες επισημαίνονται με διαφορετικά χρώματα ένθετα στο διάγραμμα

Η πιθανότερη θερμοκρασία που θα ήταν δυνατόν να παρατηρηθεί η παρουσία ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης στο εύρος των πιέσεων που διεξήχθησαν τα πειράματα είναι αυτή που προσδιορίστηκε ο μικρότερος συντελεστής ταχύτητας και συγκεκριμένα σε $T = 258 \text{ K}$. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η εξάρτηση του μετρούμενου συνολικού k από την πίεση είναι το αποτέλεσμα του ανταγωνισμού της σταθεροποίησης του ενδιάμεσου προσθήκης (adduct) μέσω κρούσεων, με τη διάσπασή του αποδίδοντας τα αρχικά αντιδρώντα. Συνεπώς, όσο ταχύτερη είναι η αντίδραση, τόσο μικρότερη θα είναι η μεταβολή του k σε σχετικά μεγάλες πιέσεις και πιθανώς οι αποκλίσεις που θα αναμένονταν να παρατηρηθούν θα ήταν ενδεχομένως στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ – 5.5, ούτε στην περίπτωση των 258 K παρατηρήθηκε κάποια συστηματική μείωση του k με τη σύγχρονη μείωση της θερμοκρασίας.



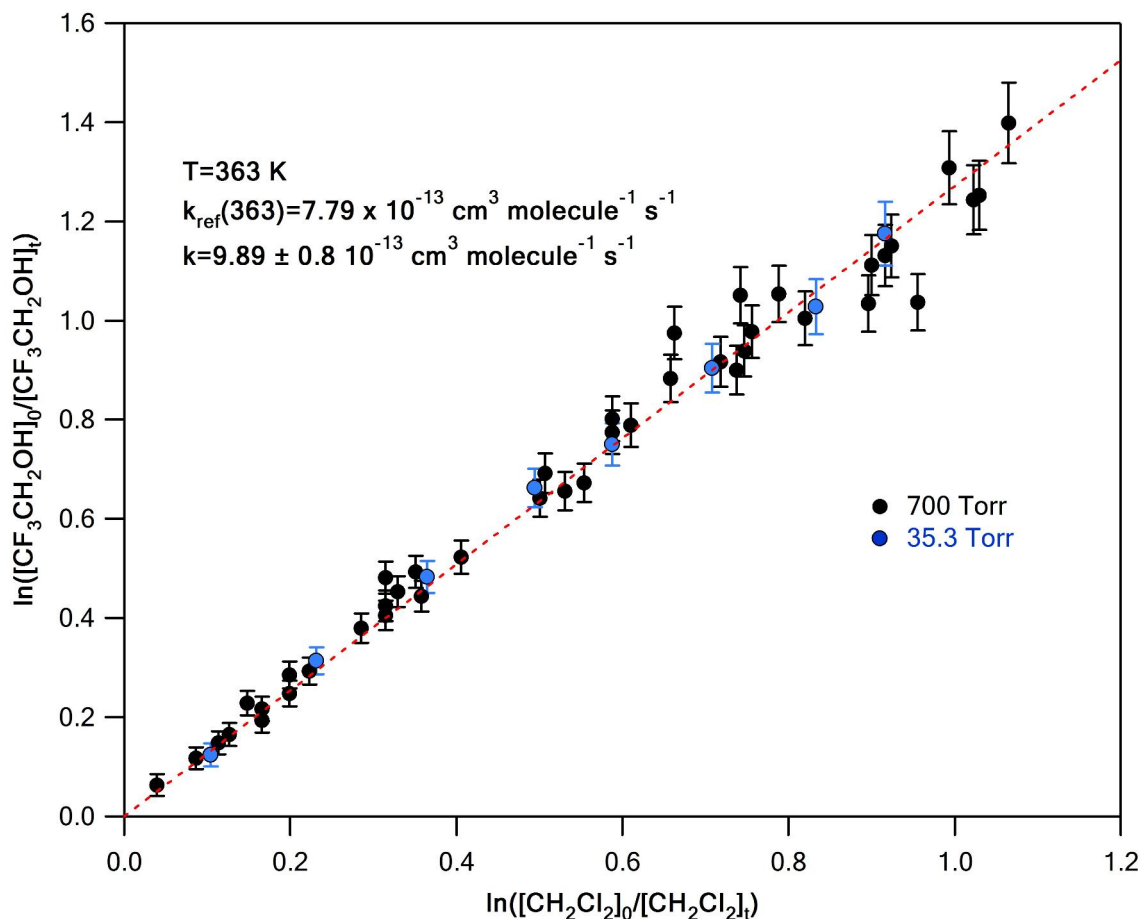
Δ 5.5. Γραφική παράσταση των λόγων των συγκεντρώσεων της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και του μορίου αναφοράς CH_2Cl_2 σε θερμοκρασία $T=258\text{K}$. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της σχέσης (Σ.5.1). Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο λόγος $k_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{ref}}$ και συνεπώς ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης. Παρατίθεται με μπλε χρώμα το πείραμα που διεξήχθη σε χαμηλή συνολική πίεση.

Στο διάγραμμα Δ-5.6, όπου αναπαρίστανται οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης για $T = 258 \text{ K}$ με τον αύξοντα αριθμό των πειραμάτων φαίνεται ότι όλες οι μετρήσεις για τις δύο πιέσεις είναι μεταξύ τους σε συμφωνία λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά τους σφάλματα.



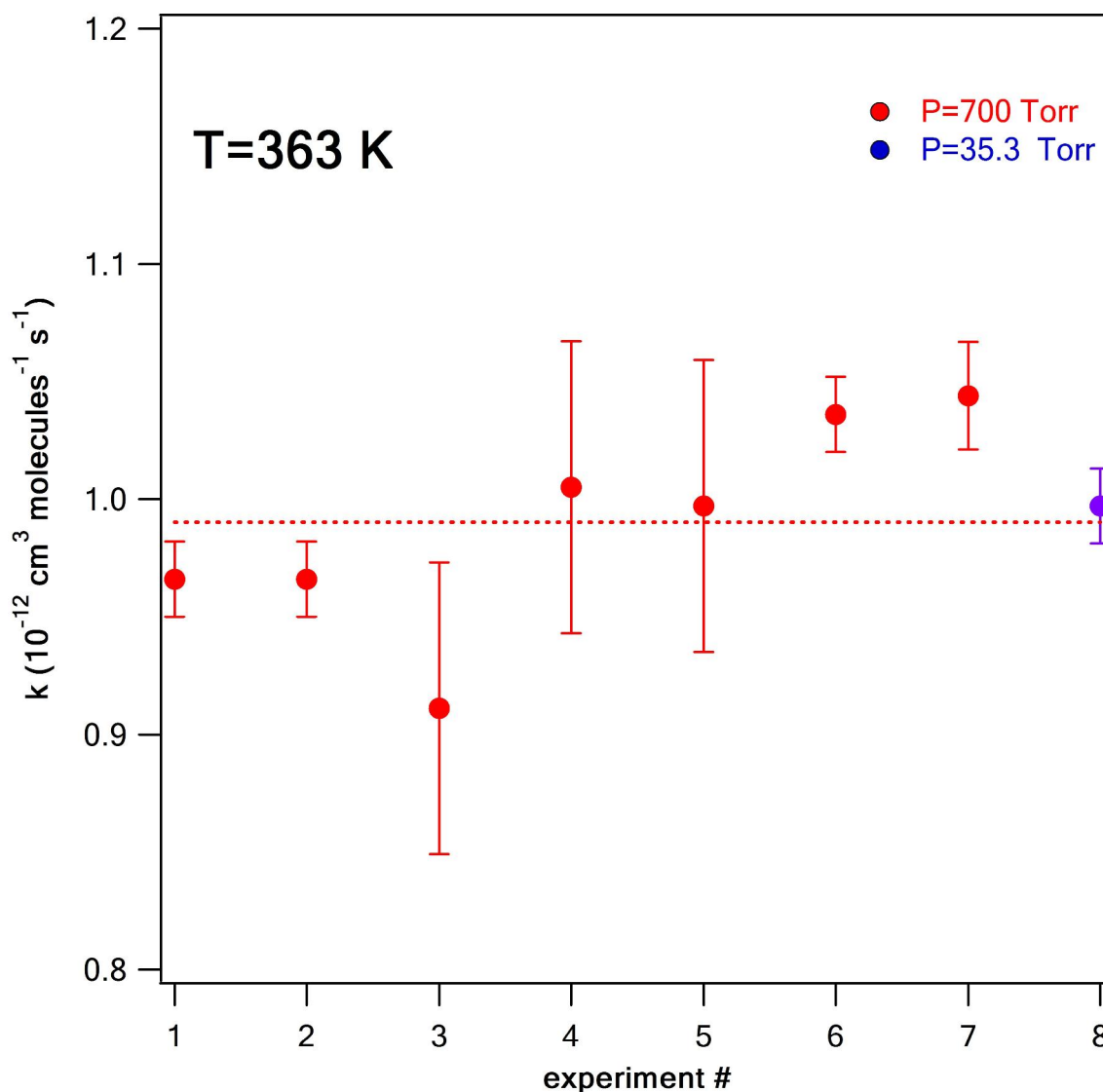
Δ 5.6. Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση για θερμοκρασία $T=258\text{K}$

Τέλος, για τη μέγιστη πειραματική θερμοκρασία, όπου η εξάρτηση του k από την πίεση είναι εντονότερη, αλλά ενδεχομένως εμφανής σε σημαντικά χαμηλότερες πιέσεις, καθώς πρόκειται για τη θερμοκρασία που προσδιορίστηκαν οι μεγαλύτεροι συντελεστές ταχύτητας.. Αξίζει να σημειωθεί ωστόσο, ότι στα πειράματα της ομάδας των Albaladejo *et al.*, προσδιορίστηκε αρνητική εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία και συνεπώς βάσει των μετρήσεών τους η πιθανότερη θερμοκρασία που θα ήταν μετρήσιμη η εξάρτηση του k από την πίεση είναι η μεγαλύτερη. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ – 5.7, εν τούτοις, δεν παρατηρήθηκε καμία συστηματική εξάρτηση του k από την πίεση στο εύρος ~35 – 700 Torr, στα όρια της στατιστικής αβεβαιότητας των μετρήσεων, χωρίς να συμπεριληφθούν τα συστηματικά τους σφάλματα.



Δ 5.7. Γραφική παράσταση των λόγων των συγκεντρώσεων της CF_3CH_2OH και του μορίου αναφοράς CH_2Cl_2 σε θερμοκρασία $T=363K$. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της σχέσης (Σ.5.1). Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο λόγος $k_{CF_3CH_2OH}/k_{ref}$ και συνεπώς ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης. Παρατίθεται με μπλε χρώμα το πείραμα που διεξήχθη σε χαμηλή συνολική πίεση.

Τέλος, στο διάγραμμα Δ-5.8 απεικονίζεται χαρακτηριστικά η εξαιρετική συμφωνία των μετρήσεων του συντελεστή ταχύτητας στις δύο ακραίες πιέσεις, σε θερμοκρασία $T = 363 K$, που διεξήχθησαν οι μετρήσεις, γεγονός που δηλώνει πως ούτε σε αυτή την περίπτωση υπήρξε κάποια ένδειξη για τριμοριακό μηχανιστικό κανάλι στο σχήμα της αντίδρασης.



Δ 5.8. Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση για θερμοκρασία $T=363\text{K}$

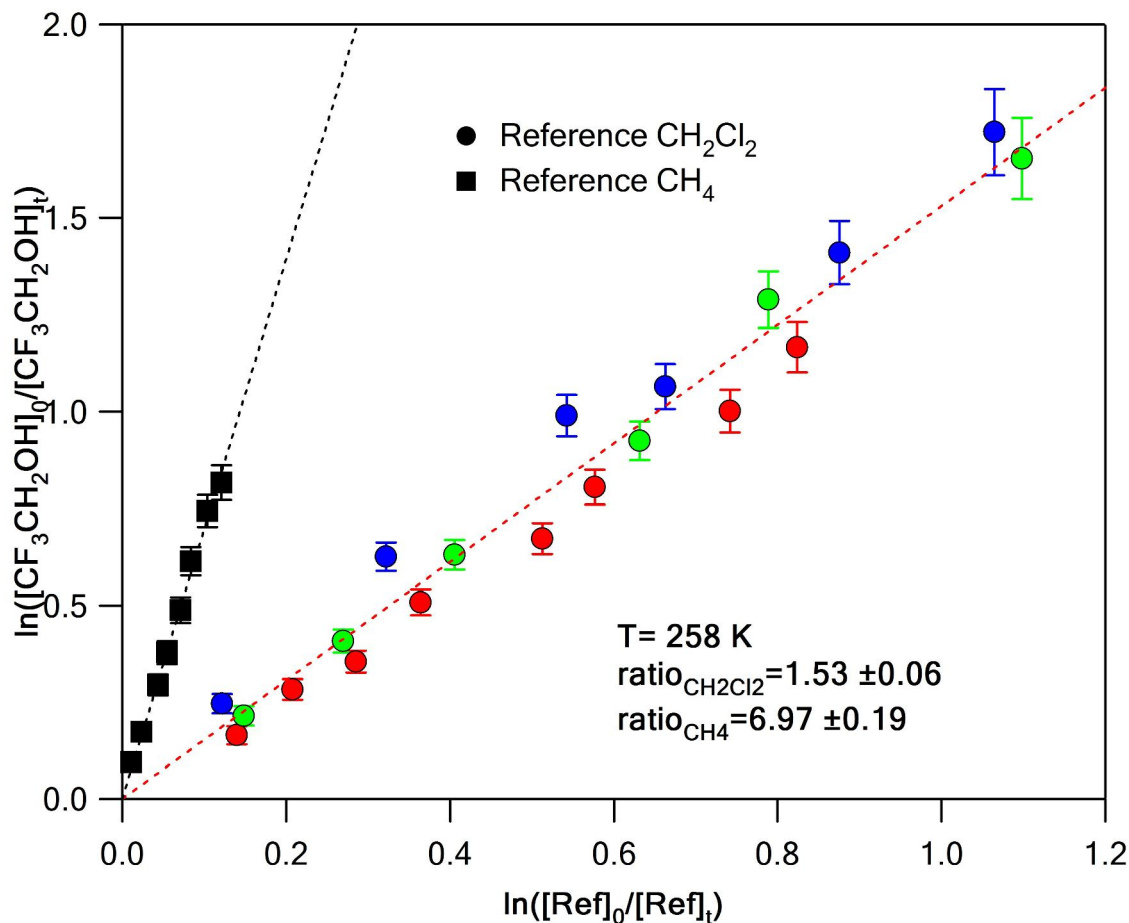
ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όπως προέκυψε από τη διερεύνηση της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με τη $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ από την πίεση στο θερμοκρασιακό εύρος 258 – 363 K και για πιέσεις μεταξύ 30 – 700 Torr δεν παρατηρήθηκε καμία συστηματική τάση υπό όλες τις συνθήκες που διεξήχθησαν τα πειράματα. Το γεγονός αυτό σημαίνει πως δεν υπήρξε καμία ένδειξη για τη συμμετοχή τριμοριακού καναλιού στο μηχανισμό της αντίδρασης, χωρίς ωστόσο αυτό να αποκλείει την παρουσία του σε ακόμα χαμηλότερες πιέσεις. Πρέπει να επισημανθεί ωστόσο ότι η εξαιρετική συμφωνία των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης που

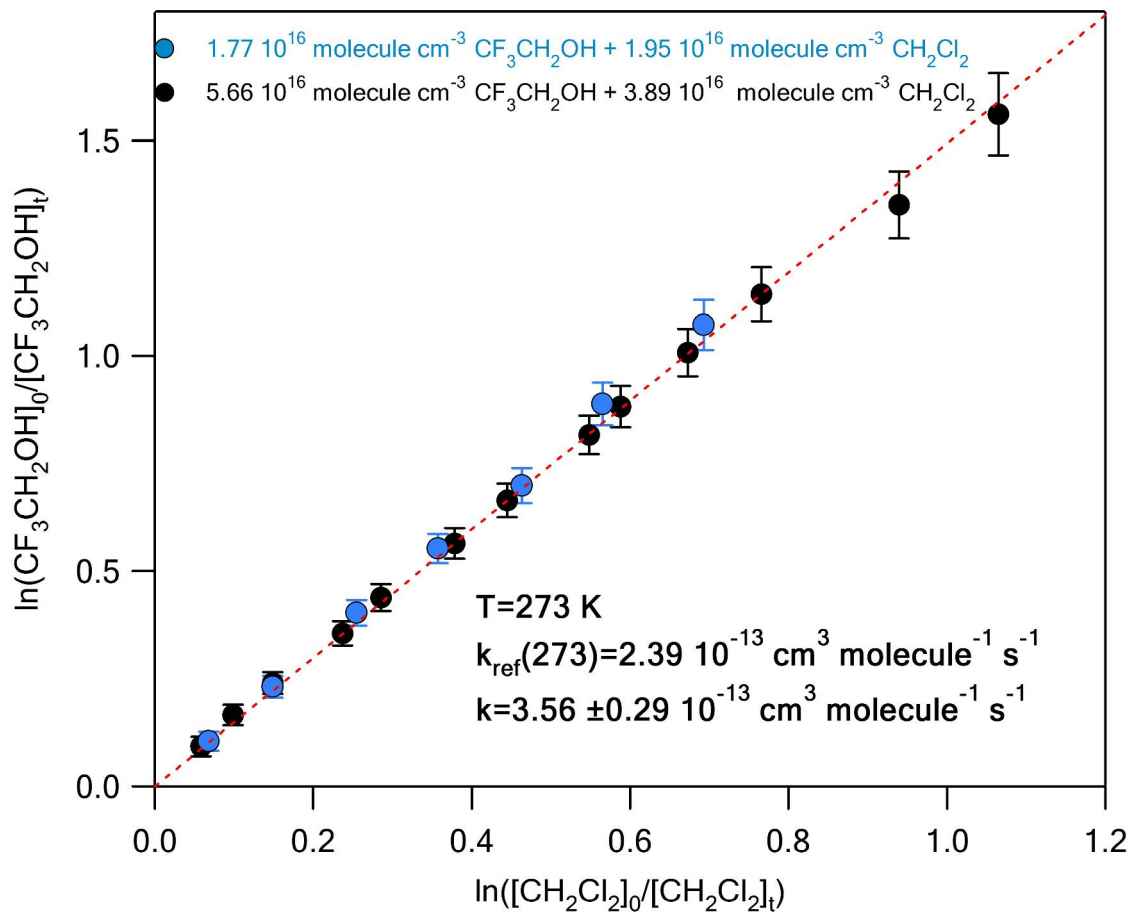
προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή με τους αντίστοιχους που μετρήθηκαν από τους Papadimitriou *et al.*¹, σε παρεμφερείς θερμοκρασιακές συνθήκες στο όριο μηδενικής πίεσης συνιστούν ισχυρή ένδειξη για το γεγονός ότι η αντίδραση ατόμων Cl με τη CF₃CH₂OH, στην αέρια φάση, συντελείται μέσω απευθείας απαγωγής ατόμων υδρογόνου και δεν υπάρχει συνεισφορά τριμοριακού καναλιού στο μηχανισμό της αντίδρασης.

5.1.3.2 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (k(T))

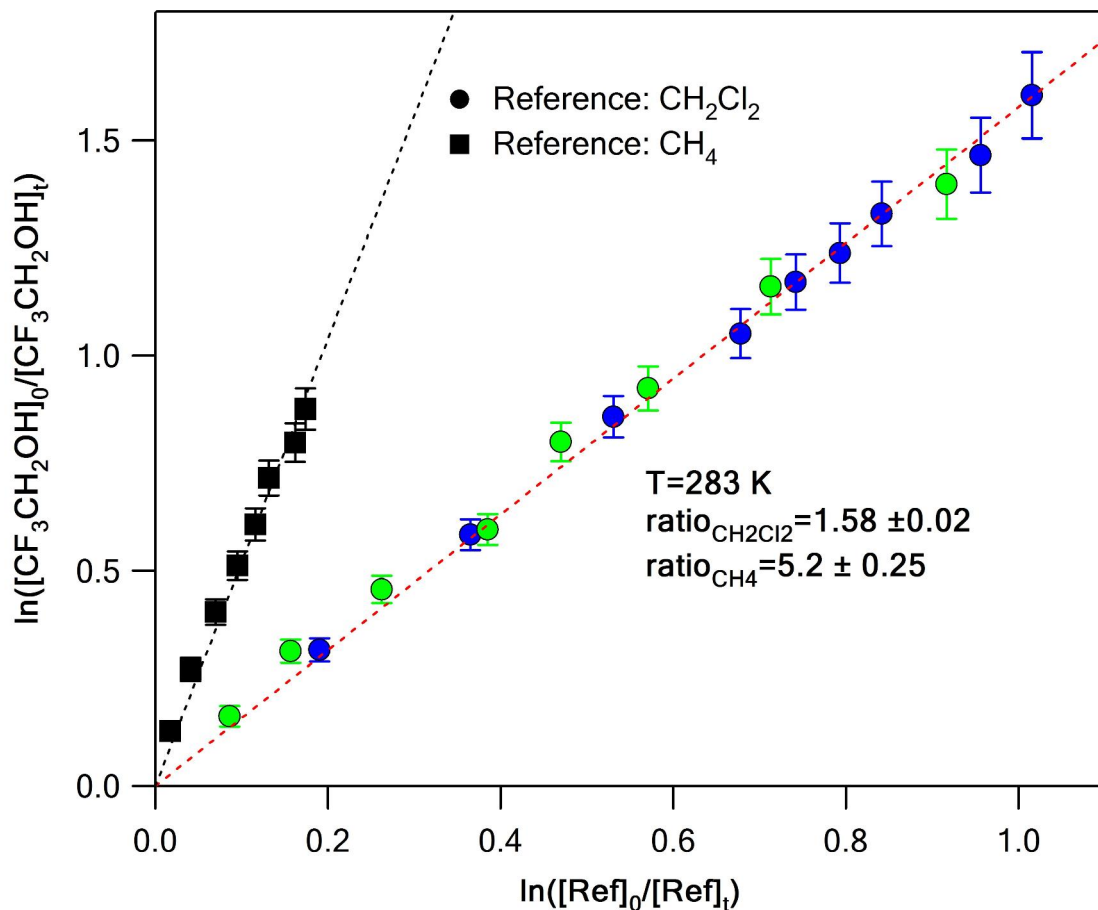
Εφόσον δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CF₃CH₂OH από την πίεση, μελετήθηκε η εξάρτησή του από τη θερμοκρασία σε εύρος 258 – 363 K και πίεση P = 700 Torr, χρησιμοποιώντας ως ένωση αναφοράς το CH₂Cl₂. Επιπρόσθετα, διεξήχθησαν πειράματα σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών χρησιμοποιώντας ως ένωση αναφοράς το CH₄, προκειμένου να ελεγχθούν τα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων και η αξιοπιστία τους. Η συμφωνία για τις δύο ενώσεις αναφοράς στον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της προς μελέτη αντίδρασης ήταν εξαιρετική για όλες τις θερμοκρασίες και η απόκλισή τους δεν υπερέβει σε καμία των περιπτώσεων το 5%. Η επαναληψιμότητα και η αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων ήταν πάντα εντός των ορίων σφαλμάτων των συντελεστών ταχύτητας των πρότυπων αντιδράσεων, χωρίς επίσης να υπερβαίνει τη στατιστική αβεβαιότητα των τυχαίων σφαλμάτων των μετρήσεων. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα Π 5.1, ενώ ακολούθως παρατίθενται το σύνολο των γραφημάτων, Δ 5.9 – 5.17, που κατασκευάστηκαν για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, βάσει της έκφρασης Σ 5.1, για τις 8 θερμοκρασίες που διεξήχθησαν πειράματα (258, 273, 283, 298, 320, 333, 350 και 363 K).



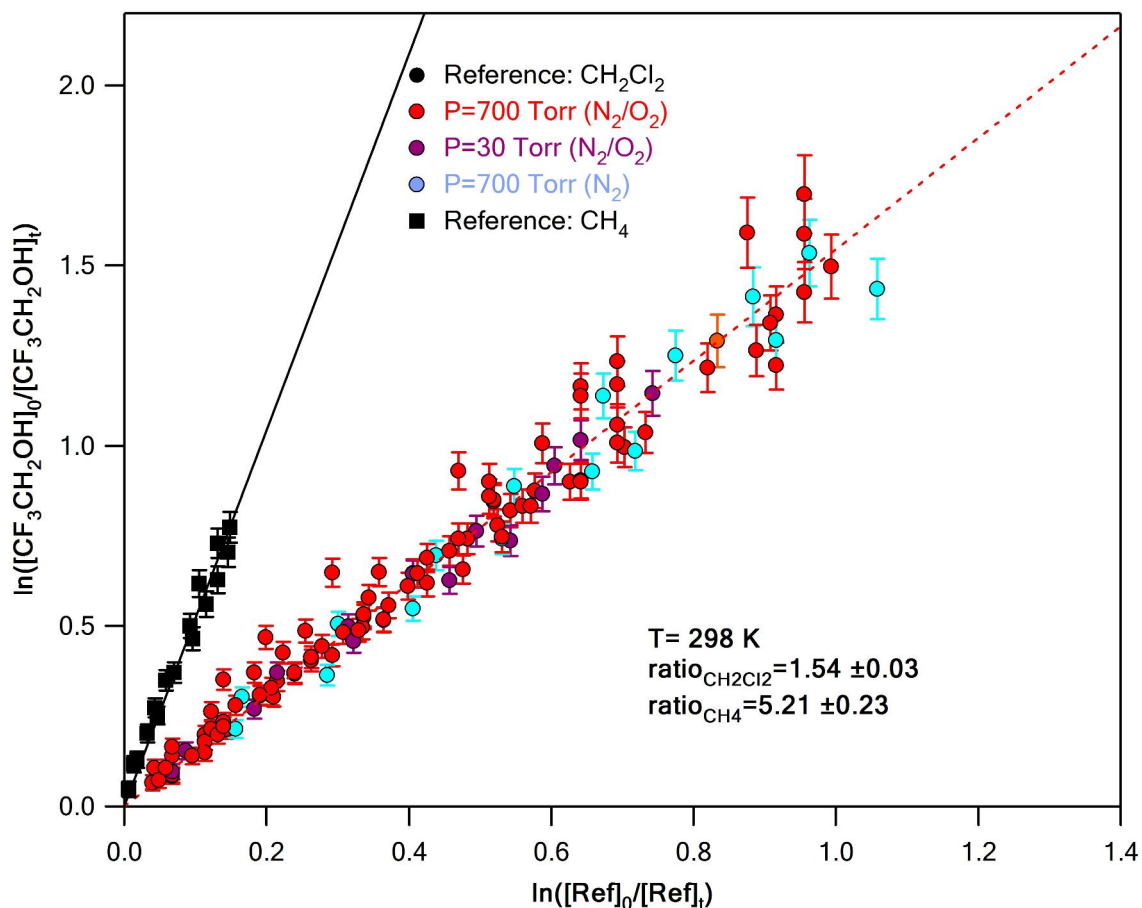
Δ 5.9. Γραφική παράσταση των φυσικών λογαρίθμων των λόγων των συγκεντρώσεων της CF_3CH_2OH και του μορίου αναφοράς που σημειώνεται ένθετα στο διάγραμμα, σε θερμοκρασία $T=258K$, κατά την αντίδρασή τους με άτομα Cl . Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της έκφρασης Σ.5.1. Με διακεκομμένες γραμμές αναπαρίστανται οι γραμμικές προσαρμογές των πειραματικών σημείων από τις οποίες προκύπτουν οι λόγοι των συντελεστών ταχύτητας, $k_{(CF_3CH_2OH)}/k_{ref}$. Με διαφορετικά χρώματα επισημαίνονται τα διαφορετικά πειράματα προσδιορισμού του k , ενώ ένθετα δίνονται οι λόγοι που προέκυψαν για την κάθε ένωση αναφοράς, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μέση τιμή που προέκυψε για το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + CF_3CH_2OH$ ήταν $k(258 K) = (3.17 \pm 0.69) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα είναι το 2σ και συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων.



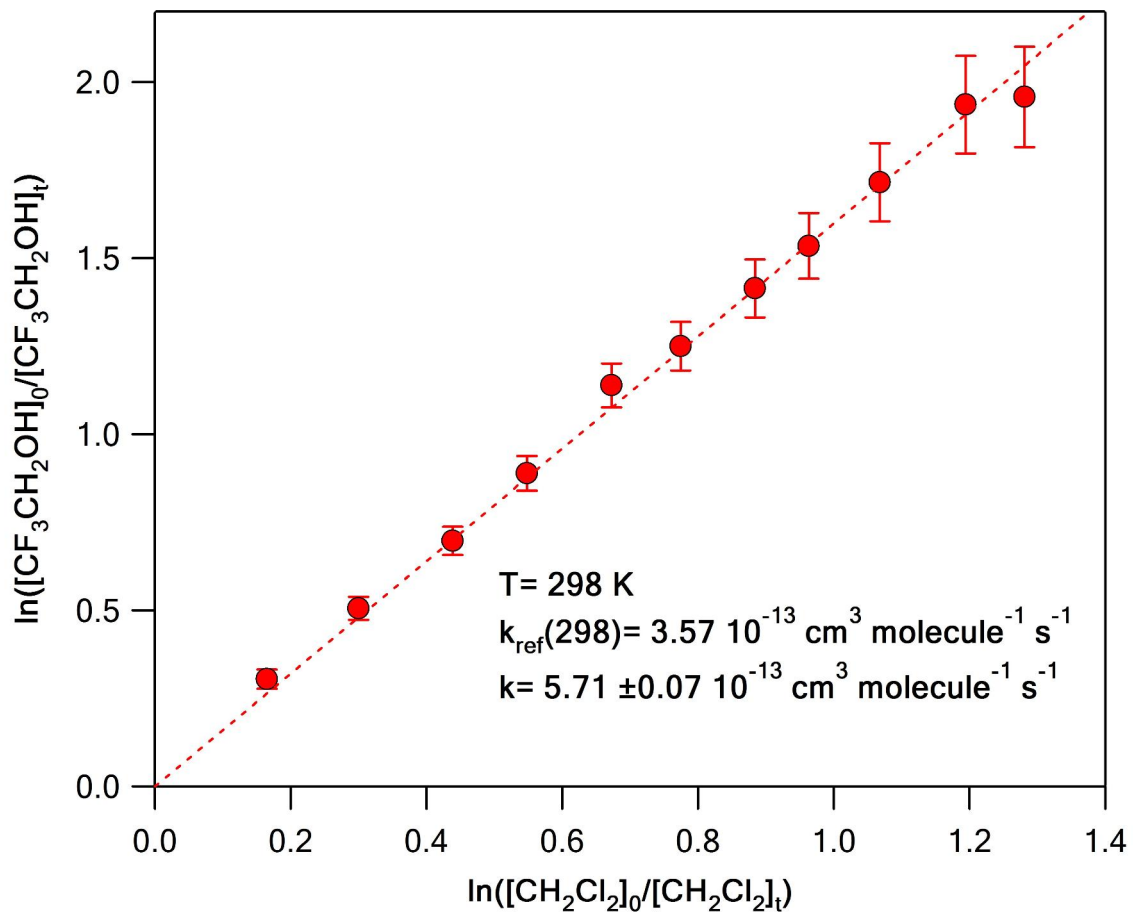
Δ 5.9. Γραφική παράσταση των λόγων των συγκεντρώσεων της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και του μορίου αναφοράς CH_2Cl_2 σε θερμοκρασία $T=273\text{K}$. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της σχέσης (Σ.5.1). Με διακεκομμένες γραμμές αναπαρίσταται η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων από την οποία προκύπτει ο λόγος των συντελεστών ταχύτητας, $k_{(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH})}/k_{\text{ref}}$.



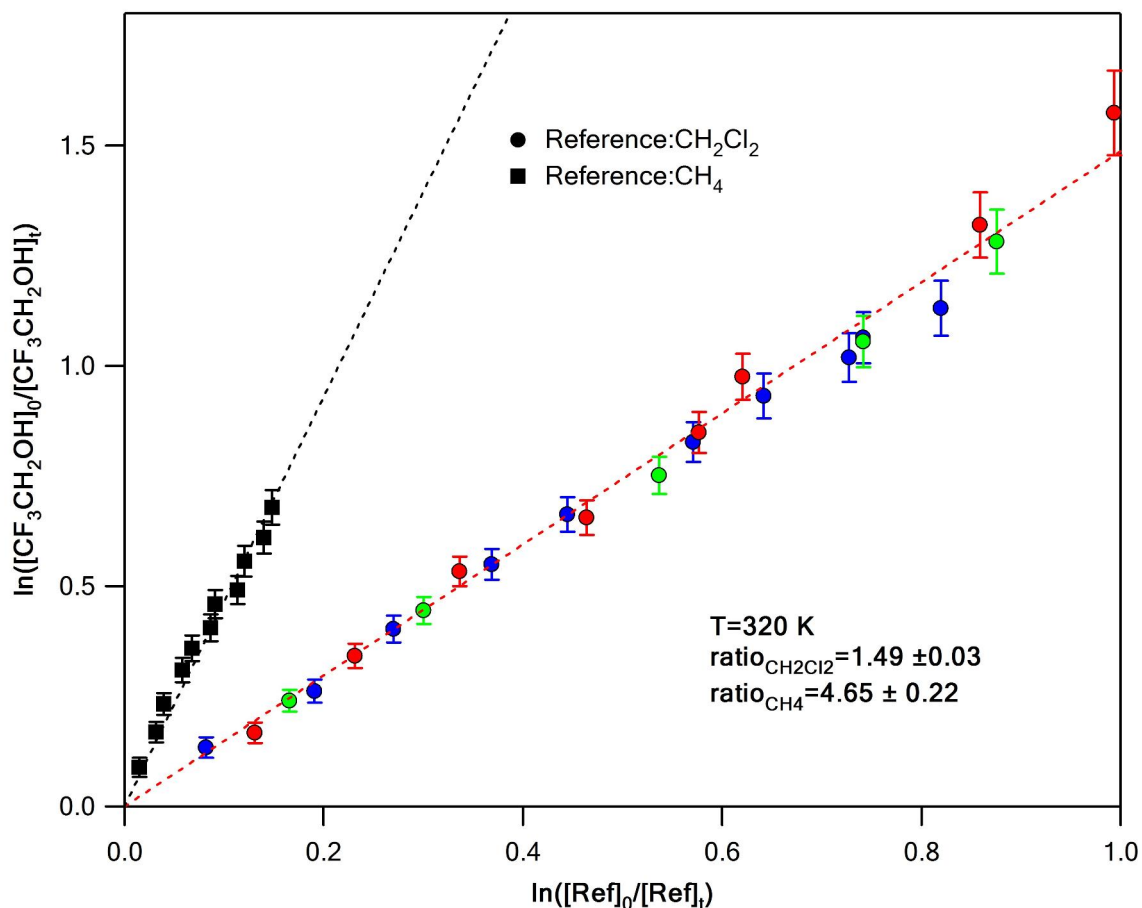
Δ 5.10. Γραφική παράσταση των φυσικών λογαρίθμων των λόγων των συγκεντρώσεων της CF_3CH_2OH και του μορίου αναφοράς που σημειώνεται ένθετα στο διάγραμμα, σε θερμοκρασία $T=283K$, κατά την αντίδρασή τους με άτομα Cl . Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της έκφρασης Σ.5.1. Με διακεκομμένες γραμμές αναπαρίστανται οι γραμμικές προσαρμογές των πειραματικών σημείων από τις οποίες προκύπτουν οι λόγοι των συντελεστών ταχύτητας, $k_{(CF_3CH_2OH)}/k_{ref}$. Με διαφορετικά χρώματα επισημαίνονται τα διαφορετικά πειράματα προσδιορισμού του k , ενώ ένθετα δίνονται οι λόγοι που προέκυψαν για την κάθε ένωση αναφοράς, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μέση τιμή που προέκυψε για το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + CF_3CH_2OH$ ήταν $k(283 K) = (4.3 \pm 0.55) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα είναι το 2σ και συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων.



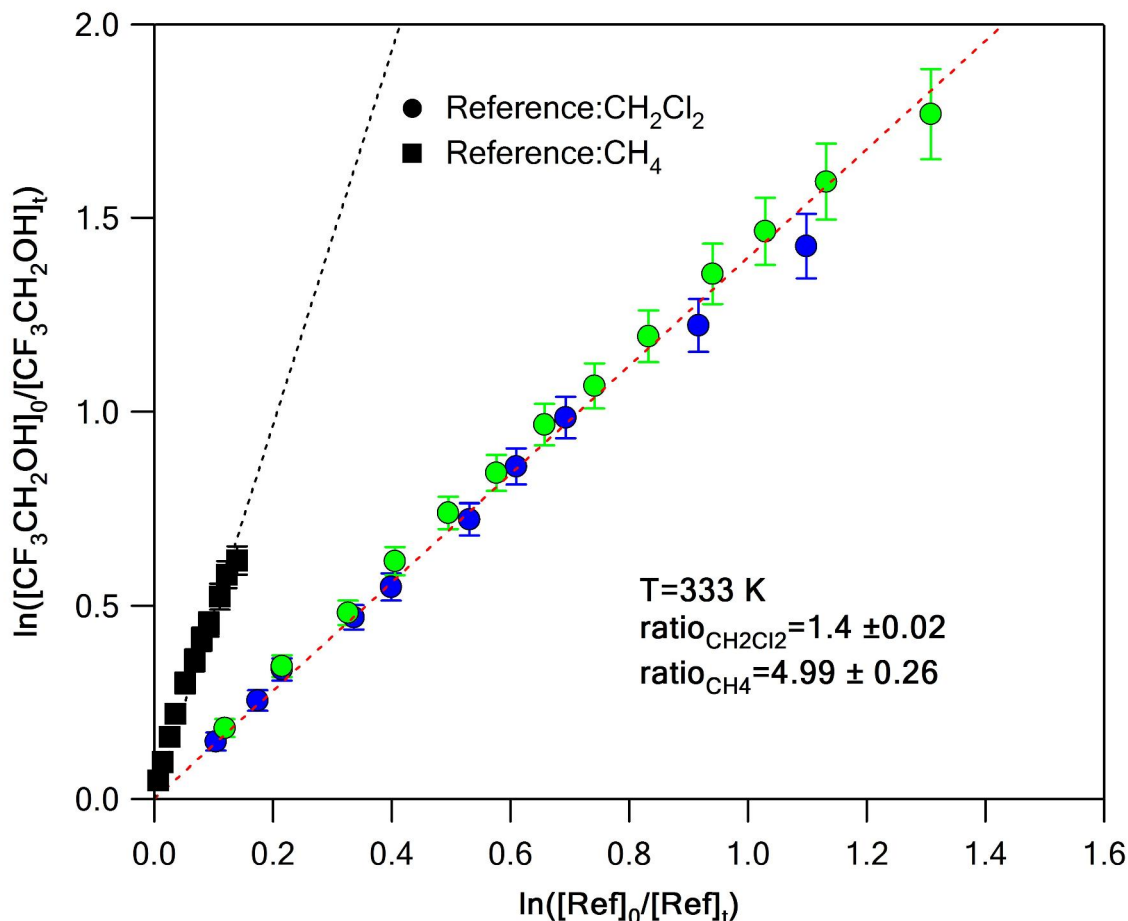
Δ.5.11 . Γραφική παράσταση των φυσικών λογαρίθμων των λόγων των συγκεντρώσεων της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και του μορίου αναφοράς που σημειώνεται ένθετα στο διάγραμμα, σε θερμοκρασία $T=298\text{K}$, κατά την αντίδρασή τους με άτομα Cl . Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της έκφρασης Σ.5.1. Με διακεκομμένες γραμμές αναπαρίστανται οι γραμμικές προσαρμογές των πειραματικών σημείων από τις οποίες προκύπτουν οι λόγοι των συντελεστών ταχύτητας, $k_{(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH})}/k_{\text{ref}}$. Με διαφορετικά χρώματα επισημαίνονται τα διαφορετικά πειράματα προσδιορισμού του k , ενώ ένθετα δίνονται οι λόγοι που προέκυψαν για την κάθε ένωση αναφοράς, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μέση τιμή που προέκυψε για το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ήταν $k(298 \text{ K}) = (5.36 \pm 0.62) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα είναι το 2σ και συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων.



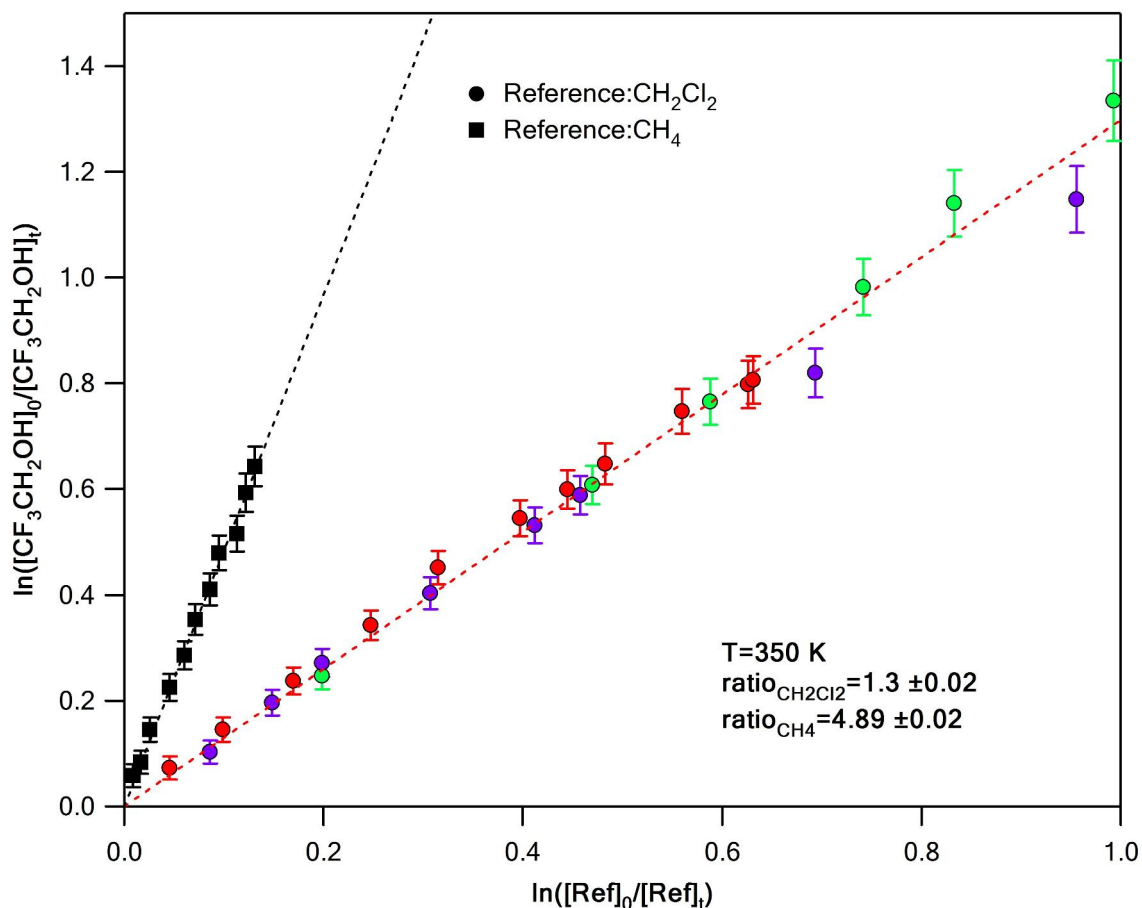
Δ.5.12 . Ενδεικτική γραφική παράσταση των φυσικών λογαρίθμων των λόγων των συγκεντρώσεων της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και του μορίου αναφοράς CH_2Cl_2 σε θερμοκρασία $T=298\text{K}$. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της σχέσης (Σ.5.1). Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο λόγος $\frac{k[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}]}{k_{\text{ref}}}$ και συνεπώς ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης.



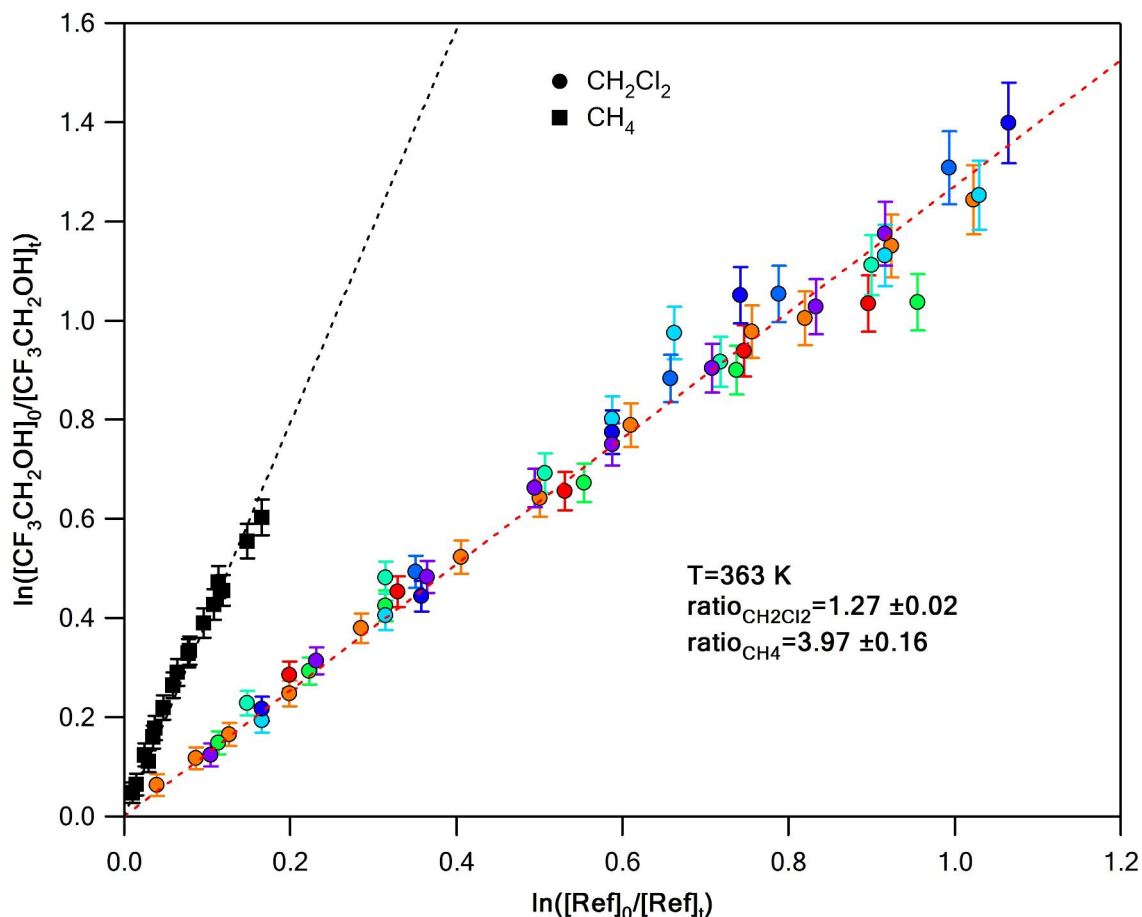
Δ 5.13. Γραφική παράσταση των φυσικών λογαρίθμων των λόγων των συγκεντρώσεων της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και του μορίου αναφοράς που σημειώνεται ένθετα στο διάγραμμα, σε θερμοκρασία $T=320\text{K}$, κατά την αντίδρασή τους με άτομα Cl . Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της έκφρασης Σ.5.1. Με διακεκομμένες γραμμές αναπαρίστανται οι γραμμικές προσαρμογές των πειραματικών σημείων από τις οποίες προκύπτουν οι λόγοι των συντελεστών ταχύτητας, $k_{(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH})}/k_{\text{ref}}$. Με διαφορετικά χρώματα επισημαίνονται τα διαφορετικά πειράματα προσδιορισμού του k , ενώ ένθετα δίνονται οι λόγοι που προέκυψαν για την κάθε ένωση αναφοράς, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μέση τιμή που προέκυψε για το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ήταν $k(320\text{ K}) = (6.7 \pm 1.13) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα είναι το 2σ και συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων.



Δ 5.14. Γραφική παράσταση των φυσικών λογαρίθμων των λόγων των συγκεντρώσεων της CF₃CH₂OH και του μορίου αναφοράς που σημειώνεται ένθετα στο διάγραμμα, σε θερμοκρασία T=333K, κατά την αντίδρασή τους με άτομα Cl. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της έκφρασης Σ.5.1. Με διακεκομμένες γραμμές αναπαρίστανται οι γραμμικές προσαρμογές των πειραματικών σημείων από τις οποίες προκύπτουν οι λόγοι των συντελεστών ταχύτητας, $k_{(CF_3CH_2OH)}/k_{ref}$. Με διαφορετικά χρώματα επισημαίνονται τα διαφορετικά πειράματα προσδιορισμού του k, ενώ ένθετα δίνονται οι λόγοι που προέκυψαν για την κάθε ένωση αναφοράς, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μέση τιμή που προέκυψε για το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CF₃CH₂OH ήταν $k(333\text{ K}) = (7.79 \pm 0.71) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα είναι το 2σ και συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων.

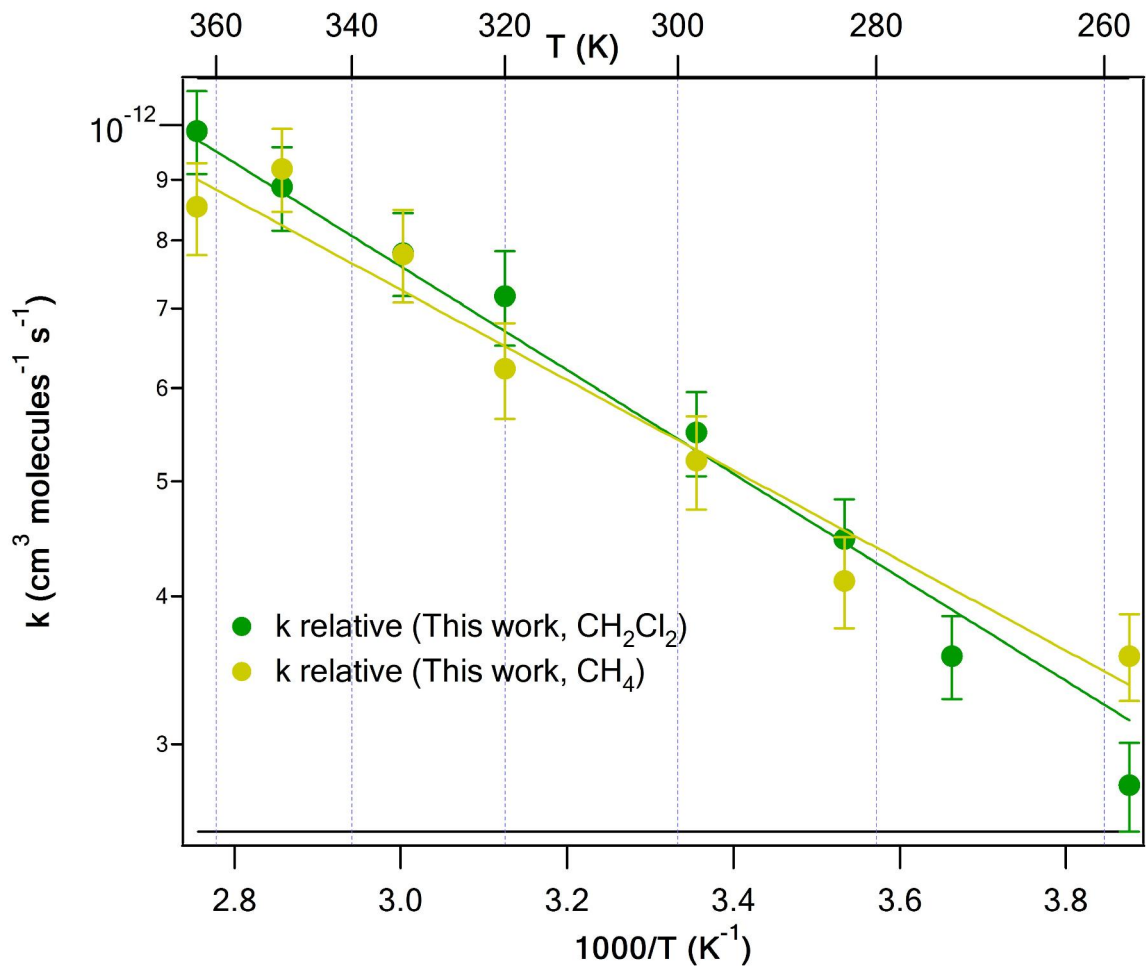


Δ 5.15. Γραφική παράσταση των φυσικών λογαρίθμων των λόγων των συγκεντρώσεων της CF_3CH_2OH και του μορίου αναφοράς που σημειώνεται ένθετα στο διάγραμμα, σε θερμοκρασία $T=350K$, κατά την αντίδρασή τους με άτομα Cl . Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της έκφρασης Σ.5.1. Με διακεκομμένες γραμμές αναπαρίστανται οι γραμμικές προσαρμογές των πειραματικών σημείων από τις οποίες προκύπτουν οι λόγοι των συντελεστών ταχύτητας, $k_{(CF_3CH_2OH)}/k_{ref}$. Με διαφορετικά χρώματα επισημαίνονται τα διαφορετικά πειράματα προσδιορισμού του k , ενώ ένθετα δίνονται οι λόγοι που προέκυψαν για την κάθε ένωση αναφοράς, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μέση τιμή που προέκυψε για το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + CF_3CH_2OH$ ήταν $k(350 K) = (9.03 \pm 0.9) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα είναι το 2σ και συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων.



Δ 5.16. Γραφική παράσταση των φυσικών λογαρίθμων των λόγων των συγκεντρώσεων της CF_3CH_2OH και του μορίου αναφοράς που σημειώνεται ένθετα στο διάγραμμα, σε θερμοκρασία $T=363K$, κατά την αντίδρασή τους με άτομα Cl . Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της έκφρασης Σ.5.1. Με διακεκομμένες γραμμές αναπαρίστανται οι γραμμικές προσαρμογές των πειραματικών σημείων από τις οποίες προκύπτουν οι λόγοι των συντελεστών ταχύτητας, $k_{(CF_3CH_2OH)}/k_{ref}$. Με διαφορετικά χρώματα επισημαίνονται τα διαφορετικά πειράματα προσδιορισμού του k , ενώ ένθετα δίνονται οι λόγοι που προέκυψαν για την κάθε ένωση αναφοράς, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η μέση τιμή που προέκυψε για το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + CF_3CH_2OH$ ήταν $k(363 K) = (9.22 \pm 1.48) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα είναι το 2σ και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων.

Από τους συντελεστές ταχύτητας που προέκυψαν για την κάθε θερμοκρασία κατασκευάστηκε συνδυαστικό διάγραμμα εξάρτησης του $k(Cl + CF_3CH_2OH)$ από τη θερμοκρασία, για τις δύο ενώσεις αναφοράς (Δ.5.1), όπου φαίνεται η εξαιρετική τους συμφωνία.



Δ.5.17. Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία, για τις θερμοκρασίες (258, 273, 283, 298, 320, 333, 350, 363) που διεξήχθησαν τα πειράματα. Με πράσινο χρώμα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με μόριο αναφοράς το CH_2Cl_2 , και με κίτρινο χρώμα με μόριο αναφοράς το CH_4 .

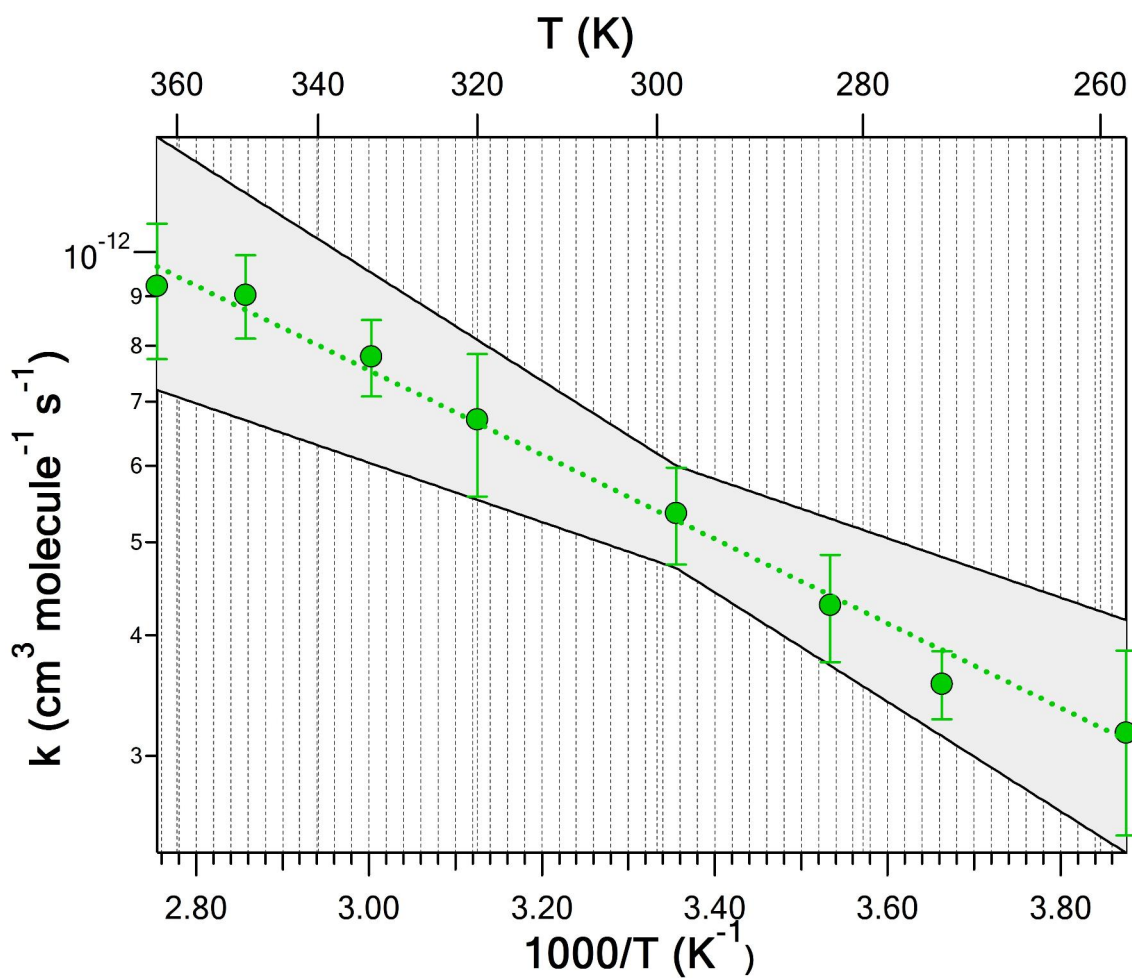
Ακολούθως προσδιορίστηκαν οι κινητικές παράμετροι Arrhenius, προεκθετικός παράγοντας και ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (A και E_a), χρησιμοποιώντας τις μέσες τιμές των k που προσδιορίστηκαν για τις δύο αντιδράσεις αναφοράς και παρατίθενται στον πίνακα Π.5.

T(K)	k ($10^{-13} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)
258	3.17 ± 0.69
273	3.56 ± 0.29

283	4.3 ± 0.55
298	5.36 ± 0.62
320	6.7 ± 1.13
333	7.79 ± 0.71
350	9.03 ± 0.9
363	9.22 ± 1.48

Π.5.2. Πίνακας μέσων συντελεστών ταχύτητας

Στο διάγραμμα Δ.5.18 αναπαρίστανται οι μεσες τιμές των συντελεστών ταχύτητας, της αντίδρασης ατόμων Cl με τη $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, που προσδιορίστηκαν για τις δύο ενώσεις αναφοράς, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Δ.5.18. Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία, για τις θερμοκρασίες (258, 273, 283, 298, 320, 333, 350, 363) που διεξήχθησαν τα πειράματα. Οι σκιασμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν τα όρια εμπιστοσύνης των μετρήσεων για όλο το θερμοκρασιακό εύρος που διεξήχθησαν τα πειράματα, βάσει της έκφρασης που προτείνεται από τους NASA/JPL $f(T)=f(T=298K) \exp(g|(1/T)-(1/298)|)$.

Η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία περιγράφεται ικανοποιητικά από την έκφραση $k(T)=(1.68 \pm 0.47) \times 10^{-11} \exp(-1033.7 \pm 41.6/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και η ενέργεια ενεργοποίησης που προσδιορίστηκε είναι $E_a = 8.59 \pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Οι αβεβαιότητες που παρουσιάζονται είναι το 2σ και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα.

Προκειμένου να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση της ακρίβειας των μετρήσεων με τις αντίστοιχες άλλων ερευνητικών ομάδων τα σφάλματα αναφέρονται επίσης με τη συστηνόμενη μορφή από την ομάδα αποτίμησης κινητικών δεδομένων του NASA/JPL και αναπαρίστανται γραφικά στο διάγραμμα Δ 5.18:

$$f(T)=f(298K) \exp(g|(1/T)-(1/298)|) \quad (\Sigma.5.2)$$

με $f(298 \text{ K})=1.13$, που περιγράφει την αβεβαιότητα της μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης σε $T = 298 \text{ K}$ και $g = 300$, παράγοντας που αποσβένει για αποκλίσεις του εκθετικού όρου σε απομακρυσμένες θερμοκρασίες από αυτή του δωματίου. και αναμένεται να εμπεριέχουν τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα, λόγω κυρίως εγγενών πειραματικών και τεχνικών δυσχεριών.

Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει την μεταβολή του λόγου $k_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}}/k_{\text{ref}}$ των παραπάνω συγκεντρωτικών πειραμάτων συναρτήσει θερμοκρασίας.

T(K)	$\left(\frac{k_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{k_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}}\right) \pm 2\sigma$	$\left(\frac{k_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}}}{k_{\text{CH}_4}}\right) \pm 2\sigma$
258	1.53 ± 0.06	6.97 ± 0.19
273	1.49 ± 0.018	-
283	1.58 ± 0.02	5.2 ± 0.25
298	1.54 ± 0.03	5.21 ± 0.23
320	1.49 ± 0.03	4.65 ± 0.22

333	1.4 ± 0.02	4.99 ± 0.26
350	1.3 ± 0.02	4.89 ± 0.02
363	1.27 ± 0.02	3.97 ± 0.16

Π.5.3. Συγκεντρωτικός συγκριτικός πίνακας $k_{CF_3CH_2OH}/k_{ref}$ συναρτήσει θερμοκρασίας

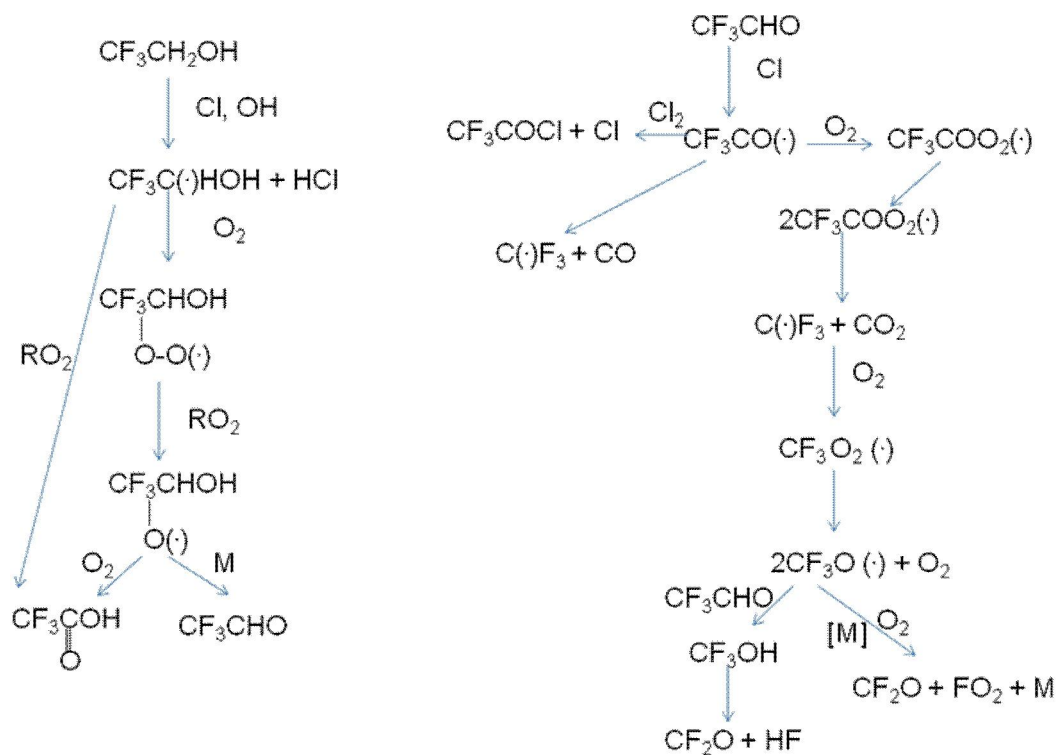
ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όπως προέκυψε από τη μελέτη της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + CF_3CH_2OH$ από τη θερμοκρασία, στο εύρος των 258 – 363 K το $\ln k$ μεταβάλλεται γραμμικά προς το αντίστροφο της θερμοκρασίας και το k αυξάνεται με σύγχρονη αύξηση της T. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης που προσδιορίστηκε στην παρούσα εργασία είναι θετική $E_a = 8.59 \pm 0.7 \text{ kJ mole}^{-1}$ και σε ικανοποιητική συμφωνία με την αντίστοιχη που μετρήθηκε από τους Papadimitriou *et al.*, στο όριο μηδενικής πίεσης, $E_a = 6.59 \pm 0.6 \text{ kJ mole}^{-1(1)}$, λαμβάνοντας υπόψη τα ακρότατα όρια των τυχαίων σφαλμάτων των μετρήσεων (τα αναφερόμενα σφάλματα δεν συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα). Επιπρόσθετα, όπως προαναφέρθηκε δεν παρατηρήθηκε κάποια συστηματική απόκλιση από τη γραμμικότητα ($\ln k$ vs $1000/T$), που να δηλώνει παράλληλο μονοπάτι αντίδρασης ή μηχανισμό μέσω ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης. Το σύνολο των παρατηρήσεων, αλλά και η ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των δύο ομάδων για τη μέτρηση των συντελεστών ταχύτητας σε όλο το κοινό εύρος θερμοκρασιών, στις δύο ακραίες συνθήκες πίεσης, 2×10^{-3} και 700 Torr, δηλώνει ότι οποιοδήποτε φαινόμενο παράλληλου μηχανισμού δεν μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αντίστροφη εξάρτηση του k από την T, που προσδιορίστηκε από την ομάδα των Albaladejo *et al.*. Όσον αφορά στις αποκλίσεις που παρατηρούνται στις κινητικές παραμέτρους που προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες που μετρήθηκαν από την ομάδα των Papadimitriou *et al.* φέρεται να οφείλονται κυρίως σε δύο λόγους 1. στις αβεβαιότητες που εμπεριέχονται στις μετρήσεις των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων αναφοράς σε θερμοκρασίες μακριά από τους $T = 298 \text{ K}$ και 2. στην εκτενή εξωτερική προσαρμογή που απαιτείται, λόγω του σχετικά μικρού θερμοκρασιακού εύρους που διεξήχθησαν οι μετρήσεις, προκειμένου να προσδιοριστεί ο προεκθετικός παράγοντας Arrhenius. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι

προεκθετικοί παράγοντες και οι ενέργειες ενεργοποίησης που προσδιορίστηκαν για την ίδια αντίδραση χρησιμοποιώντας τις δύο διαφορετικές αντιδράσεις αναφοράς διέφεραν >50% και ~20 %, αντίστοιχα, γεγονός που καταδεικνύει την ευαισθησία τους, ιδιαίτερα στις τεχνικές μέτρησης σχετικής ταχύτητας αντιδράσεων. Εν τούτοις, στο στενό θερμοκρασιακό εύρος που διεξήχθησαν οι μετρήσεις η συμφωνία των αποτελεσμάτων των δύο ομάδων τους είναι ικανοποιητική και κατά μέσο όρο, δεν υπερέρχει το 7 %.

5.1.3.3 ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ

Το κύριο προϊόν που ανιχνεύθηκε κατά την αντίδραση ατόμων Cl με τη CF_3CH_2OH , παρουσία O_2 , τόσο με τη φασματοσκοπία υπερύθρου όσο και με την ανάλυση αντιδρώντος δείγματος με φασματομετρία τετραπολικής φασματομετρίας μαζών ήταν το HCl. Η φασματοσκοπία FTIR κατέδειξε επίσης το σχηματισμό COF_2 , CF_3CHO , και CO, με το τελευταίο να προέρχεται πιθανώς από τη θερμική διάσπαση της $HCHO$. Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις είναι συνεπείς με τον προτεινόμενο τροποσφαιρικό μηχανισμό που φαίνεται στο σχήμα Σ.5.1.



Σ.5.1. Μηχανισμός χημικής αποικοδόμησης CF_3CH_2OH στην τροπόσφαιρα

5.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ OH + CF₃CH₂OH

5.2.1 ΧΗΜΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Όπως αναλύθηκε στην παράγραφο §4., για τη δημιουργία των ριζών OH χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση ο μέθυλ-εστέρας του νιτρώδους οξέως (CH₃ONO), ο οποίος συνετέθη εργαστηριακά. Τα αντιδραστήρια και οι αναγραφόμενες καθαρότητες τους που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη σύνθεσή του ήταν: NaNO₂ (Fluka, >98 %), CH₃OH (Sigma-Aldrich, 99.8%) και H₂SO₄ (Merck, 85%).

5.2.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ (TPCR/FT-IR)

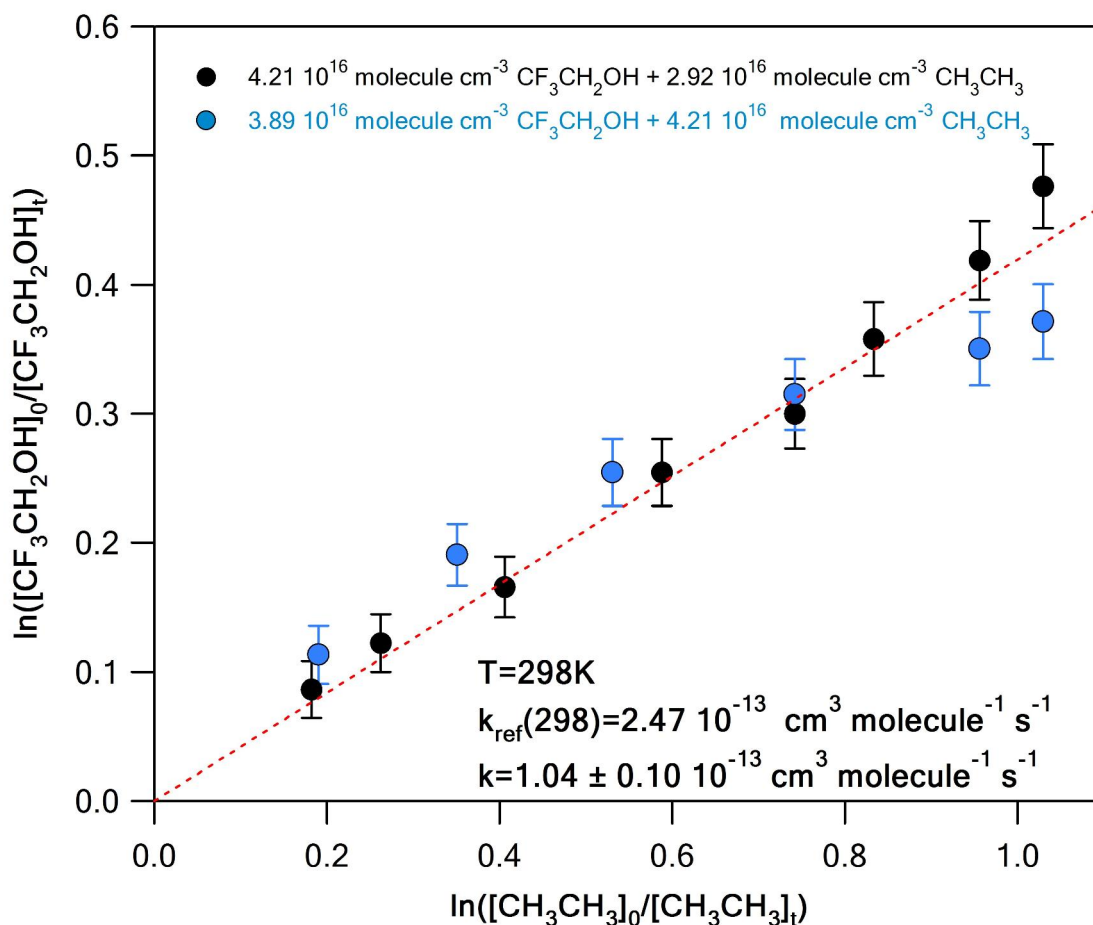
Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής διεξήχθησαν προκαταρκτικά πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης της 2,2,2-Τριφθοροαιθανόλης με το κυρίαρχο οξειδωτικό συστατικό της ατμόσφαιρας, τις ρίζες OH, σε θερμοκρασία T =298 K και πίεση P =700 Torr. Ο σκοπός των συγκεκριμένων μετρήσεων είχε τριπλό χαρακτήρα: a. Η συνθηκοποίηση του συστήματος για την περαιτέρω ενδεδειγμένη μελέτη της αντίδρασης συναρτήσει πίεσης και θερμοκρασίας, ώστε να διερευνηθεί κινητικά ο μηχανισμός της αντίδρασης και η παρουσία τριμοριακού μηχανιστικού καναλιού. Οι ρίζες OH, έχοντας διπολική ροπή (μ=), αλλά και με τη δυνατότητα σχηματισμού υδρογονικού τύπου δεσμού με τις αλκοόλες ενδέχεται να χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη πιθανότητα να εκκινούν μηχανισμούς μέσω ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης. b. Η σύγκριση των k_{OH} (298 K) και k_{Cl} (298 K), από την οποία ενδεχόμενη αναστροφή της συνήθους συμπεριφοράς (k_{Cl}>k_{OH}) θα υποδείκνυε διαφορετικούς μηχανισμούς αντίδρασης και ενδεχομένως κανάλι μέσω ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης και c. Την καλύτερη αποτίμηση του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής της CF₃CH₂OH, που σε συνδυασμό με την ενεργό διατομή απορρόφησης που μετρήθηκε επίσης στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, θα καταστεί εφικτός ο προσδιορισμός του GWP της με την χρήση κατάλληλων μοντέλων. που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί Οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης της CF₃CH₂OH με το OH μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας ως ένωση αναφοράς το CH₃CH₃⁷ και τα αποτελέσματα και οι πειραματικές συνθήκες συνοψίζονται στον πίνακα Π.5.3. .

Temperature (K)	Pressure (Torr)	^a [CH ₃ ONO]	^a [CF ₃ CH ₂ OH]	^a [ref]	r :k ₁ /k _{ref}	^b k ₁ ± 2σ
298	727	35.66	4.21	2.92	0.44±0.15	1.09±0.38
298	727	35.66	3.89	4.21	0.4±0.05	0.99±0.06

Reference Reaction: OH + CH₃CH₃, k_{ref}=2.47 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹

Π.5.4. Συγκεντρωτικός πίνακας του συνόλου των πειραμάτων που διεξήχθησαν κατά την κινητική μελέτη της αντίδρασης OH + CF₃CH₂OH σε όλες τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας a:Οι συγκεντρώσεις σε 10¹⁶ molecule cm⁻³ b: Οι συντελεστές ταχύτητας σε 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι τα 2σ της γραμμικής προσαρμογής των πειραματικών σημείων και δεν συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

Στο διάγραμμα Δ.5.19 αναπαρίστανται ο φυσικός λογάριθμος του λόγου της μεταβολής της συγκέντρωσης της τριφθοροαιθανόλης, ως προς τον αντίστοιχο της ένωσης αναφοράς.



Δ.5.19 Γραφική παράσταση των λόγων των συγκεντρώσεων της CF₃CH₂OH και του μορίου αναφοράς CH₃CH₃ σε θερμοκρασία T=298K. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται βάση της σχέσης (Σ.5.1). Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο λόγος k_{CF₃CH₂OH}/k_{ref} και συνεπώς ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης.

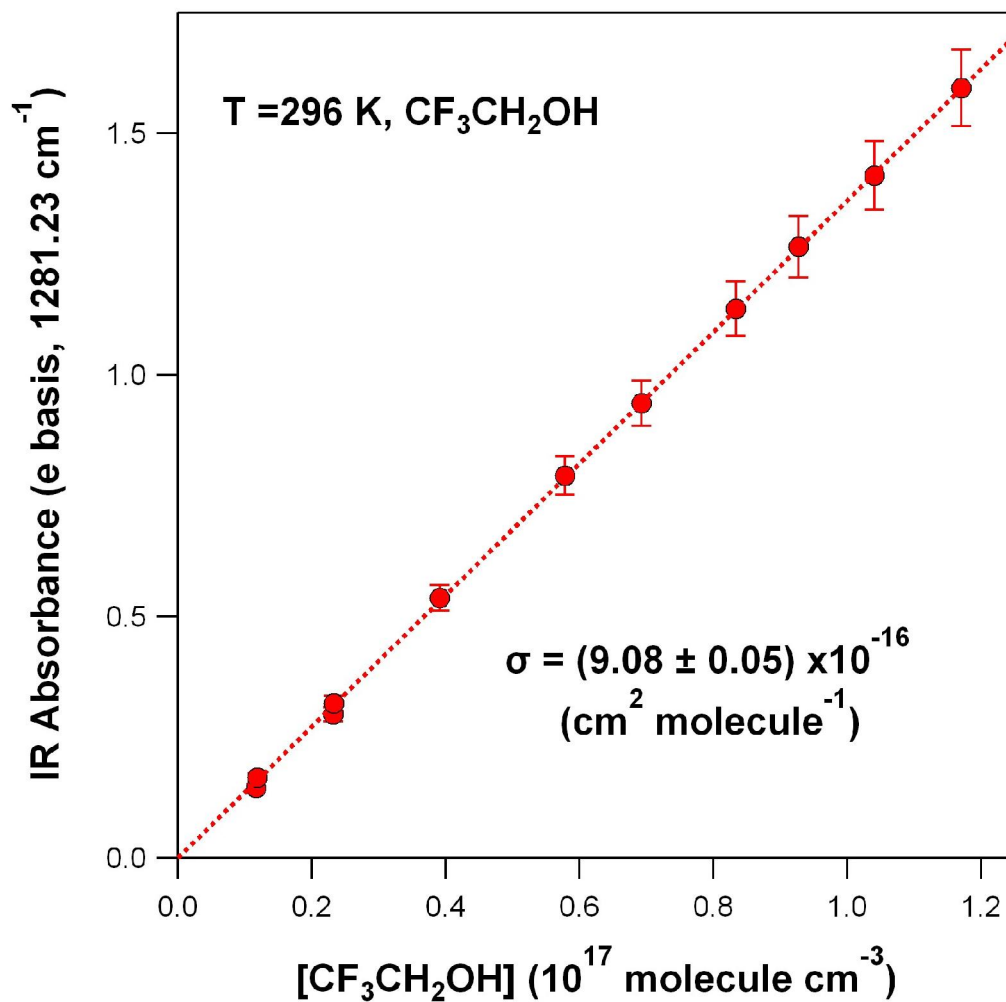
ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τα προκαταρκτικά αποτελέσματα της κινητικής μελέτης της αντίδρασης των ριζών OH είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με την υπάρχουσα βιβλιογραφία ^(5,8,9,10,11). Επίσης, σε πλήρη συνέπεια με την παρατηρούμενη τάση, για τις αντιδράσεις απευθείας απόσπασης ατόμων υδρογόνου, η αντίδραση των ριζών υδροξυλίου είναι ~5 φορές βραδύτερη από την αντίστοιχη που εκκινούν τα άτομα Cl. Το συγκεκριμένο γεγονός, αν και δεν αποκλείει την ύπαρξη μηχανιστικού καναλιού που συντελείται μέσω του σχηματισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, ενδεικνύει ότι το κυρίαρχο κανάλι και στις δύο περιπτώσεις είναι η απόσπαση των ατόμων υδρογόνου, τουλάχιστον, υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Επίσης, αξίζει να σημειωθεί ότι για την ενδελεχέστερη μηχανιστική μελέτη απαιτείται ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων σε όλο το εύρος το ατμοσφαιρικών θερμοκρασιών και πιέσεων και ει δυνατόν η μέτρηση κβαντικών αποδόσεων προϊόντων ώστε να διασαφιστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια ο μηχανισμός της διεργασίας. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι λόγω των ισχυρών και πολλαπλών απορροφήσεων του CH₃ONO στο φάσμα υπερύθρου, η φασματική ανάλυση καθίσταται δυσχερής και ενδεχόμεως, για τη βελτίωση της ακρίβειας μέτρησης των κινητικών παραμέτρων να απαιτείται διαφορετική πηγή ριζών OH, όπως η φωτοχημική δημιουργία τους μέσω της αντίδρασης O(¹D) + H₂O → 2 OH, μέσω φωτόλυσης O₃ σε κατάλληλα μήκη κύματος (π.χ., λ = 248 nm).

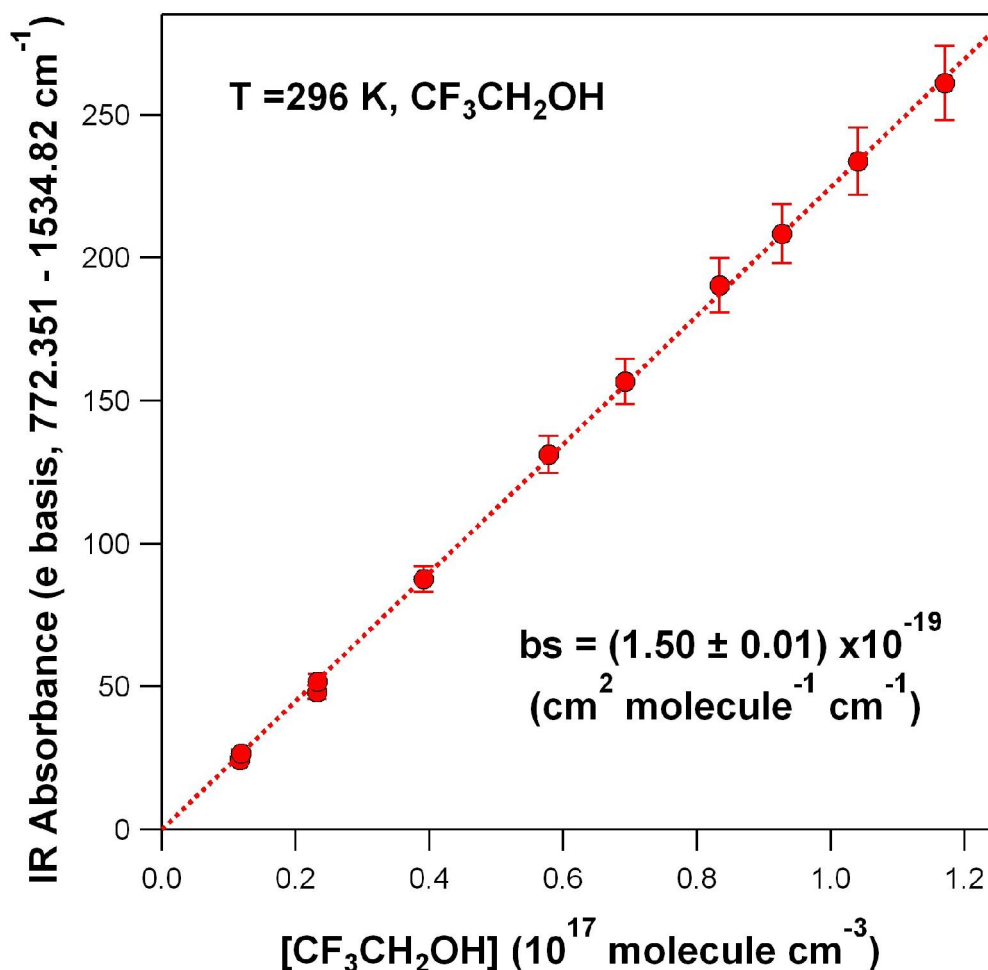
5.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΟΥ ΔΙΑΤΟΜΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΗΣ CF₃CH₂OH ΣΤΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟ

Προκειμένου να αποτιμηθεί συνολικά η επίδραση μιας πτητικής ένωσης στο ενεργειακό ισοζύγιο της Ατμόσφαιρας και κατά επέκταση στις συντελούμενες Κλιματικές Μεταβολές απαιτείται η γνώση της ικανότητάς της να απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπει η Γη. Η συγκεκριμένη γνώση, σε συνδυασμό με το χρονικό παράθυρο αλληλεπίδρασης της ένωσης με την ατμόσφαιρα (τροποσφαιρικός χρόνος ζωής) θα συνθέσουν την πλήρη εικόνα για τη συνδρομή της στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, μέσω προσδιορισμού του

Δυναμικού Παγκόσμιας Θέρμανσης τους (GWP). Για το λόγο αυτό στην παρούσα διατριβή μετρήθηκε η ενεργός διατομή απορρόφησης υπερύθρου της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε οπτικό κελί μήκους $l = 15 \text{ cm}$, στο οποίο είναι δυνατή η τροφοδοσία του με την αέρια ένωση και η ακριβής μέτρηση της συγκέντρωσής της, μέσω κατάλληλα επιλεγμένων μετρητών πίεσης διαφραγματικής μεμβράνης. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων μέτρησης των ενεργών διατομών της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, η συγκέντρωσή της κυμάνθηκε μεταξύ $[\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}]$: $(0.12 - 1.17) \times 10^{17} \text{ molecule cm}^{-3}$ και καταγράφηκε η απορρόφηση A για 11 διαφορετικές συγκεντρώσεις της (*Beer-Lambert* $A = \sigma(\tilde{\nu}) \times l \times n_M$). Τα διαγράμματα Δ.5.20 και Δ.5.21 που ακολουθούν αποτελούν ενδεικτικά γραφήματα προσδιορισμού της ενεργού διατομής απορρόφησης για την συχνότητα ω : 1281.23 cm^{-1} (cross section, σ) και τη φασματική περιοχή (ισχύς μπάντας απορρόφησης, band strength, bs) ω : $772.351 - 1534.82 \text{ cm}^{-1}$, που μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας 7.2% μίγμα $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}/\text{N}_2$ και διακριτική ικανότητα $R = 1 \text{ cm}^{-1}$. Στη συγκεκριμένη διακριτική ικανότητα, οι απορροφήσεις μετρήθηκαν από την υπέρθεση 20 διαδοχικών φασμάτων (20 scans).



Δ 5.20 Μέτρηση της ενεργού διατομής απορρόφησης, σ , της CF₃CH₂OH, για $\omega = 1281.23 \text{ cm}^{-1}$

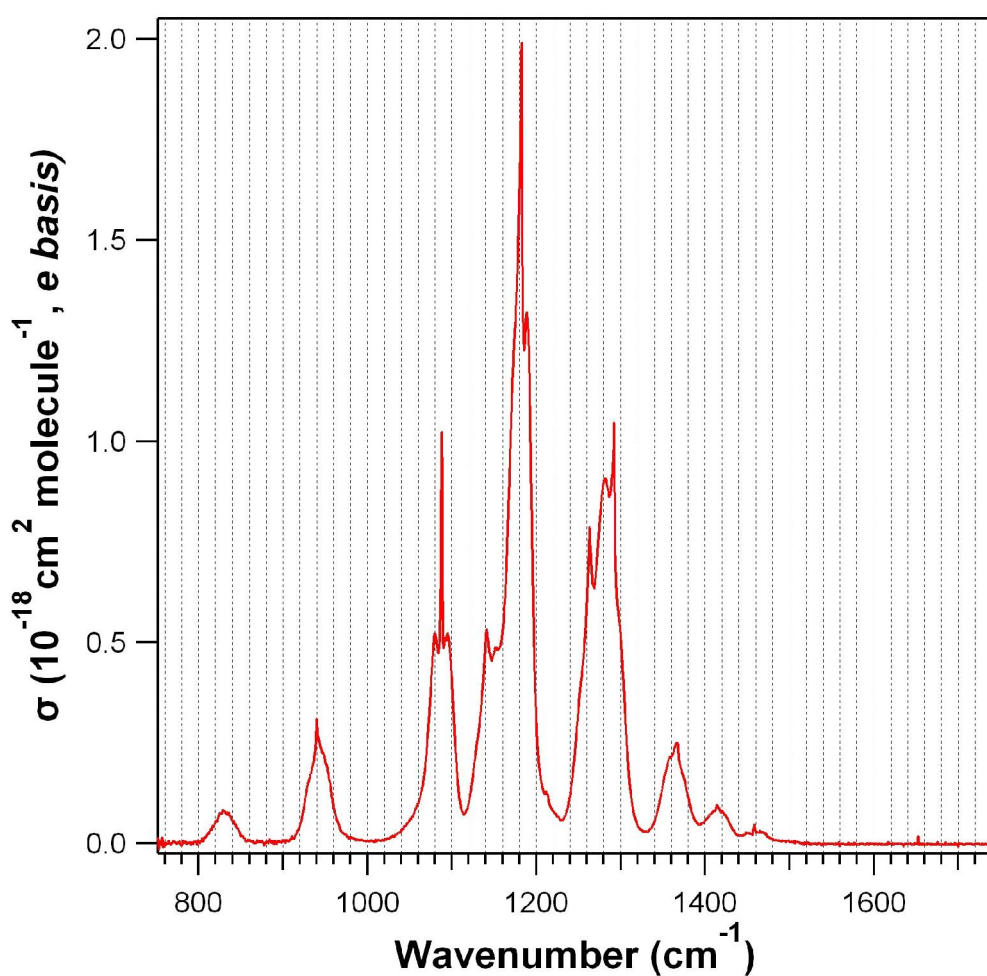


Δ 5.21 Μέτρηση της ισχύος μάντας απορρόφησης, bs , της CF_3CH_2OH , για ω : 772.351 – 1534.82 cm^{-1}

Η ακρίβεια των μετρήσεων σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95 %, από τη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων ήταν εξαιρετική <1% (τυχαία σφάλματα). Επιπλέον, ελέγχθηκε η εξάρτηση της ενεργούς διατομής από την πίεση σε εύρος: P: ~1 – 700 Torr, τόσο εισάγοντας N₂ στο οπτικό κελί από ανεξάρτητη είσοδο, όσο και διεξάγοντας πειράματα προσδιορισμού των σ , με κατάλληλης περιεκτικότητας, μανομετρικά προπαρασκευασμένα μίγματα CF₃CH₂OH σε N₂. Όπως διαπιστώθηκε, η ενεργός διατομή δεν εξαρτάται από την πίεση. Τέλος, διεξήχθησαν πειράματα για διαφορετικές διακριτικές ικανότητες του οργάνου R: 0.5, 1, 2 και 4 cm^{-1} του οργάνου και όπως προσδιορίστηκε η επίδρασή της ήταν πάντα μικρότερη του <0.5 % και εμπίπτει στην ακρίβεια της μέτρησης. Συνεπώς, οι ενεργές διατομές που

προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή είναι άμεσα εφαρμόσιμες σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Στο διάγραμμα Δ.5.22 αναπαρίσταται η ενεργός διατομή απορρόφησης υπέρυθρου που προσδιορίστηκε για την $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, σε θερμοκρασία $T = 298 \text{ K}$, πίεση $P = 50 \text{ Torr}$ και διακριτική ικανότητα $R = 1 \text{ cm}^{-1}$, για την περιοχή κυματαρίθμων με ατμοσφαιρικό ενδιαφέρον. Η αβεβαιότητα των ενεργών διατομών απορρόφησης υπέρυθρου, που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή, εκτιμάται ότι είναι $<5 \%$, συμπεριλαμβάνοντας τα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων.



Δ.5.22. Φάσμα της υπέρυθρης ενεργούς διατομής απορρόφησης της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ που προσδιορίστηκε στη θερμοκρασία $T=298\text{K}$, για την κρίσιμη περιοχή του ατμοσφαιρικού παράθρου ακτινοβολίας

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα Δ.5.22 η $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ απορροφάει ισχυρά ακριβώς στο παράθυρο ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας, γεγονός που την καθιστά ενδεχομένως σημαντικό θερμοκηπικό αέριο. Η μέγιστη απορρόφησή της παρατηρείται στους 1182.6 cm^{-1} με $\sigma = (1.99 \pm 0.02) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$, ενώ στο εύρος των $800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ η ισχύς της μπάντας απορρόφησής της είναι $bs = (1.50 \pm 0.01) \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Η $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, όπως προαναφέρθηκε αποτελεί μία εναλλακτική ένωση των CFC με διαρκώς διευρυνόμενο πεδίο τεχνολογικών και βιομηχανικών ευρείας κλίμακας εφαρμογών. Στη διαφαινόμενη λοιπόν μαζική παραγωγή της, ο προσδιορισμός του GWP, που επίσης προϋποθέτει τη γνώση του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής της και συνεπώς, τον ακριβή προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεών της με τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, είναι επιτακτικός, προκειμένου να ελεγχθεί η συνδρομή της στην υπερθέρμανση του πλανήτη και την Κλιματική Αλλαγή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. V. C. Papadimitriou, A. V. Prosmiris, Y. G. Lazarou, P. Papagiannakopoulos, *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 3733.
2. Andres Garzon, Monica Moral, Alberto Notario, Antonio A. Ceacero-Vega, Manuel Fernandez-Gomez, Jose Albaladejo, *ChemPhysChem* 2010, 11, 442 – 451
3. 2001ATK/BAU1-56
4. NASA, JPL Publication, Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, 2006
5. Tokuhashi, K.; Takahashi, A.; Kaise, M.; Kondo, S.; Sekiya, A.; Fujimoto, E. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 325, 189–195
6. NASA, JPL Publication, Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 14, 2003
7. Atkinson, R., *Atmos. Chem. Phys.* 2003, 3, 2233 – 2307
8. Vladimir L. Orkin, Victor G. Khamaganov, Larissa E. Martynova, and Michael J. Kurylo, *J. Phys. Chem. A* 2011
9. Sellevag, S.R.; Nielsen, C.J.; Sovde, O.A.; Myhre, G.; Sundet, J.K.; Stordal, F.; Isaksen, I.S.A, *Atmos. Environ.* 2004, 38, 6725 - 6735
10. Kovacs, G.; Szasz-Vadasz, T.; Papadimitriou, V.C.; Dobe, S.; Berces, T.; Marta, F. , *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2005, 87, 129 -138
11. Hurley, M.D.; Wallington, T.J.; Andersen, M.P.S.; Ellis, D.A.; Martin, J.W.; Mabury, S.A. , *J. Phys. Chem. A* , 2004, 108, 1973 - 1979

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ – ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στην παρούσα διατριβή προσδιορίστηκαν οι κινητικές παράμετροι, της αντίδρασης της 2,2,2-Τριφθοροαιθανόλης με άτομα χλωρίου (Cl), στην αέρια φάση, σαν συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Επίσης, μετρήθηκε ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ με ρίζες υδροξυλίου (OH), σε θερμοκρασία $T = 298 \text{ K}$ και πίεση $P = 700 \text{ Torr}$. Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η στατική τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα, συζευγμένη με μετασχηματιζόμενη κατά Fourier φασματοσκοπία υπερύθρου (TPCR/FT-IR)^{7,8,9}. Η 2,2,2-Τριφθοροαιθανόλη είναι πολικό και κολλώδες μόριο, γεγονός που δύναται να οδηγήσει σε τεχνικές περιπλοκές που καθιστούν δυσχερή την κινητική του μελέτη και εν μέρει δικαιολογεί τον περιορισμένο αριθμό διαθέσιμων δεδομένων στη βιβλιογραφία.

6.1 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

6.1.1 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Cl}$

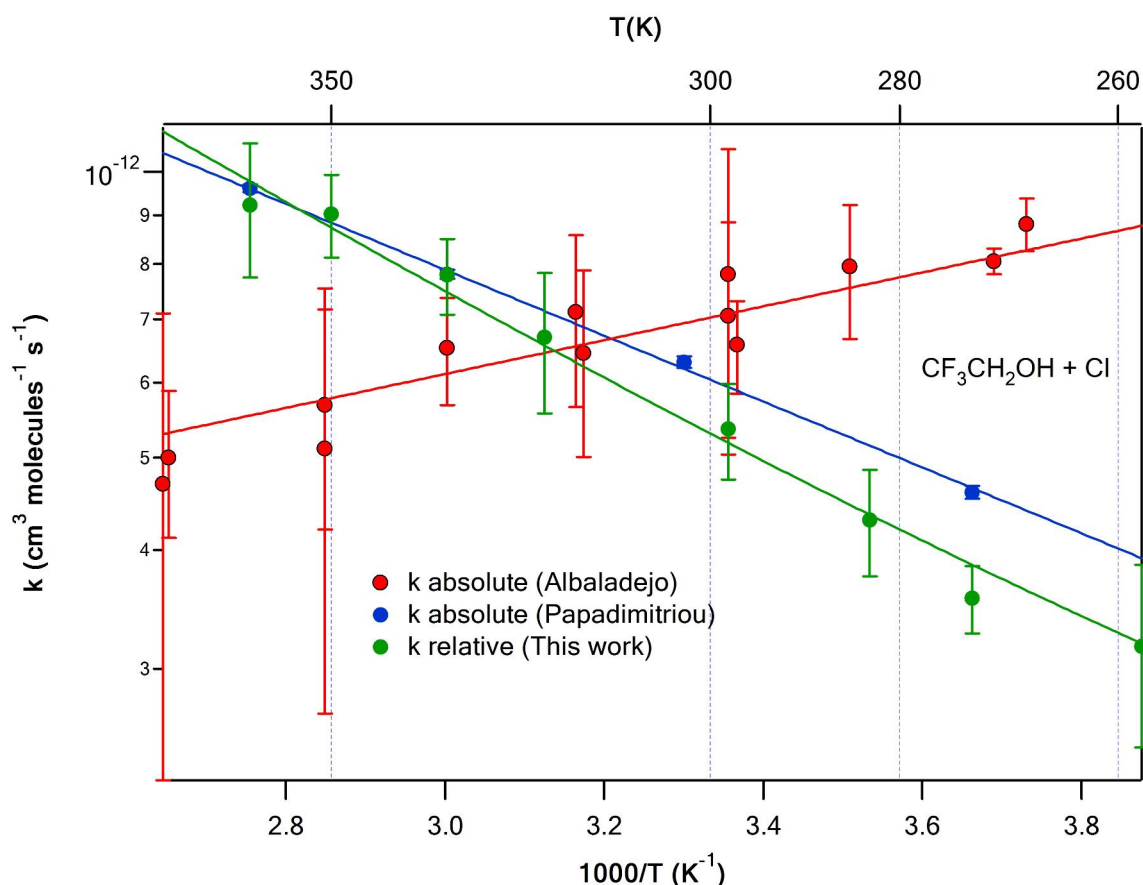
Όπως προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης είναι ανεξάρτητος της πίεσης στο εύρος 30 – 700 Torr. Επιπλέον, συγκρίνοντας τις τιμές των k_{Cl} της παρούσας διατριβής, με τις αντίστοιχες που μετρήθηκαν από τους Papadimitriou *et al.* στο όριο μηδενικής πίεσης ($P = 2 \text{ mTorr}$) φαίνεται ότι δεν παρατηρείται καμία σημαντική ή συστηματική εξάρτηση του k τείνοντας στην ελάχιστη πίεση. Το γεγονός αυτό ενδεικνύει πως είτε σχηματίζεται ένα εξαιρετικά σταθερό ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης (adduct) που ανακατανέμοντας την ενέργειά του στους δονητικοπεριστροφικούς του βαθμούς ελευθερίας σταθεροποιείται (χωρίς κρούσεις), είτε πως η αντίδραση συντελείται μέσω απευθείας απόσπασης ατόμων υδρογόνου. Στην πρώτη περίπτωση, θα αναμενόταν να μην παρατηρηθεί εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση και το k να μεταβάλλεται αντιστροφα προς τη θερμοκρασία, οδηγώντας σε αρνητικά μετρούμενη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Η μελέτη της θερμοκρασιακής εξάρτησης του k στην παρούσα διατριβή κατέδειξε ότι στο εύρος 258 – 363 K ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης αυξάνεται με τη σύγχρονη αύξηση της

θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα η αντίδραση να χαρακτηρίζεται από θετικό και μάλιστα, όχι χαρακτηριστικά μικρό ενεργειακό φράγμα, $E_a = 8.59 \pm 0.7 \text{ kJ mole}^{-1}$. Αντίστοιχη εξάρτηση του k από τη θερμοκρασία παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των κινητικών μετρήσεων των Papadimitriou *et al.* στο όριο μηδενικής πίεσης, οι οποίοι κατέληξαν επίσης σε θετική ενέργεια ενεργοποίησης με τιμή $E_a = 6.59 \pm 0.6 \text{ kJ mole}^{-1}$. Αντίθετα, κατά την κινητική μελέτη της ίδιας αντίδρασης από τους Albaladejo *et al.*, σε παρεμφερείς συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας με την παρούσα εργασία οδήγησε σε αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης προτείνοντας μηχανιστικό σχήμα μέσω ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης. Ab-initio μελέτες που διεξήχθησαν από την ίδια ομάδα προτείνουν το σχηματισμό ενός εξαιρετικά ασθενούς ενδιάμεσου προσθήκης (adduct) $[\text{Cl} \dots \text{O}(\text{H})\text{CH}_2\text{CF}_3]$, που ακολουθείται από μεταβατική κατάσταση συνεπή με μηχανισμό απόσπασης τεσσάρων κέντρων του γειτονικού υδρογόνου. Το αρχικό adduct είναι εξαιρετικά ασταθές και η σταθεροποίησή του μέσω ανακατανομής της ενέργειας στους δονητικοπεριστροφικούς βαθμούς ελευθερίας του θα οδηγούσε σε ταχύτερη διάσπαση του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, που θα καθιστούσε δυνατή την παρατήρηση της εξάρτησης του k από την πίεση σε σχετικά μεγάλες πιέσεις. Συνοψίζοντας, φαίνεται ότι τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής δεν παρέχουν καμία ένδειξη για πρόοδο της αντίδρασης μέσω ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, γεγονός που ενισχύεται από τη θεωρητική μελέτη των Albaladejo *et al.* που προτείνουν το σχηματισμό ενός εξαιρετικά ασθενούς adduct, όπως άλλωστε θα αναμένετο για αλληλεπιδράσεις μεταξύ του άπολου Cl με το οξυγόνο μιας υδροξυλομάδας. Τα διαθέσιμα κινητικά δεδομένα για τη συγκεκριμένη αντίδραση συνοψίζονται στον πίνακα Π.6.1.

$k^{\text{Cl}} \pm 2\sigma$ ($10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	A ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	E_a (kJ mol^{-1})	Τεχνική	Αναφορές
$k_{298} = 7.42 \pm 0.12$			RR-FTIR	Sellevag et al
$k_{298} = 6.3 \pm 0.09$	$8.5 \pm 1.9 \cdot 10^{-12}$	6.59 ± 0.62	VLPR-MS	Papadimitriou et al
$k_{298} = 7.08 \pm 3.66$	$1.79 \pm 0.34 \cdot 10^{-13}$	-3.43 ± 0.88	PLP-RF	Albaladejo et al
$k_{296} = 6.5 \pm 0.5$			DR-FTIR	Wallington et al
$k_{298} = 5.36 \pm 0.62$	$1.68 \pm 0.47 \cdot 10^{-11}$	8.59 ± 0.7	TPCR/FT-IR	This work

Π.6.1. Συγκεντρωτικός συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων για την αντίδραση της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ με άτομα Cl

Στο διάγραμμα Δ 6.1 συγκεντρώνονται οι τρεις διαθέσιμες ερευνητικές μελέτες προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων που έχουν διεξαχθεί συναρτήσει της θερμοκρασίας. Όπως φαίνεται, η παρούσα μελέτη είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με την αντίστοιχη των Papadimitriou *et al.* όσον αφορά τις απόλυτες τιμές του k σε κάθε θερμοκρασία, εμφανίζοντας συγχρόνως όμοια αυξητική τάση, καθώς η θερμοκρασία αυξάνει. Αξιοσημείωτη είναι επίσης η μεγάλη αβεβαιότητα των μετρήσεων των Albaladejo *et al.*, που ωστόσο δεν είναι δυνατόν να υπερκεράσει και να ερμηνεύσει την αντίστροφη εξάρτηση του k από τη θερμοκρασία.



Δ.6.1. Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία, για τις θερμοκρασίες (258, 273, 283, 298, 320, 333, 350, 363) που διεξήχθησαν τα πειράματα. Παρατίθενται, για συγκριτικούς λόγους, αποτελέσματα από μια παλαιότερη μελέτη του εργαστηρίου μας (Papadimitriou *et al.*, μπλε χρώμα) και της ερευνητικής ομάδας Albaladejo *et al.* (κόκκινο χρώμα).

6.1.2 CF₃CH₂OH + OH

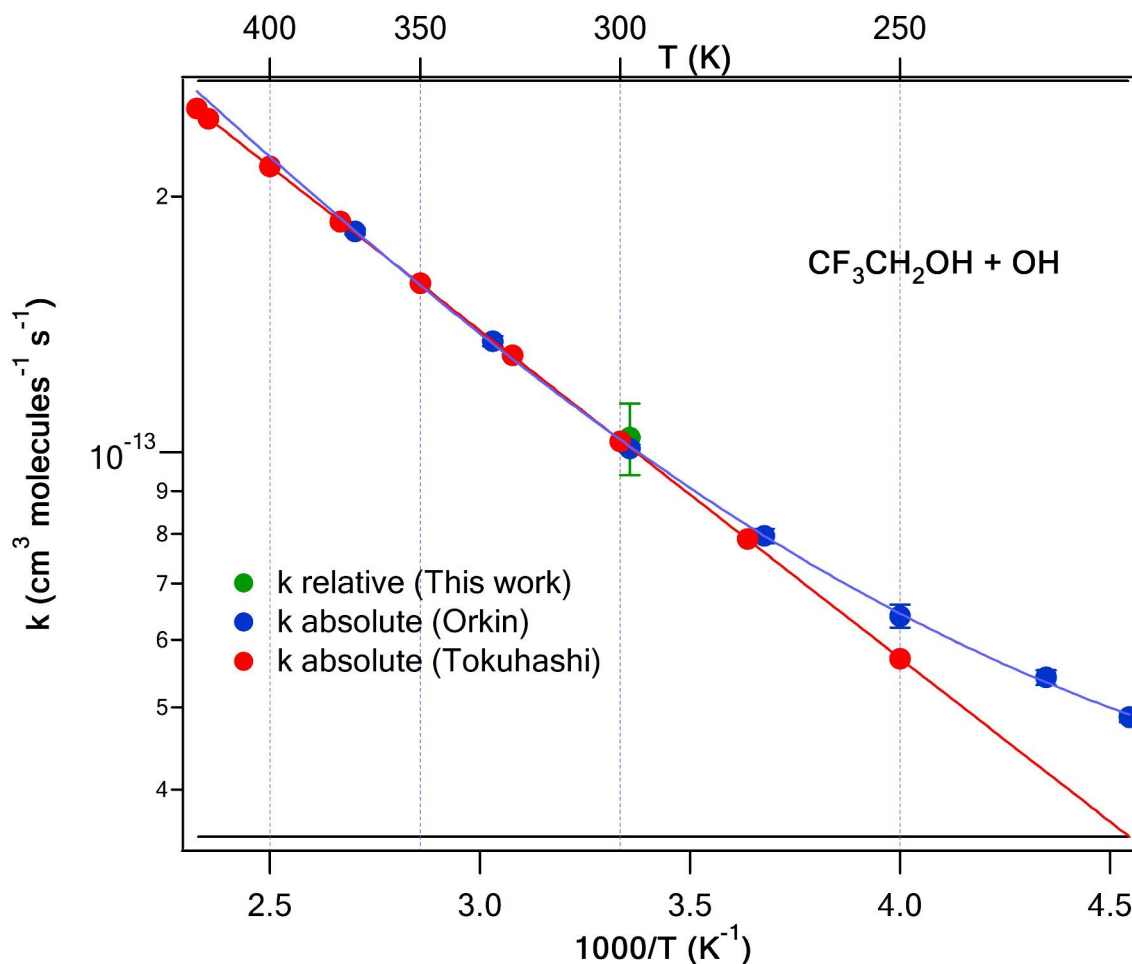
Ο προτεινόμενος μηχανισμός των Albaladejo *et al.* θα αναμενόταν να ήταν πιο πιθανός για την αντίδραση των ριζών OH. Στην περίπτωση αυτή, το δίπολο του OH

θα μπορούσε να σχηματίσει ισχυρότερους υδρογονικού τύπου δεσμούς με το οξυγόνο της υδροξυλομάδας και να ακολουθήσει η τεσσάρων κέντρων απόσπαση προς σχηματισμό H_2O και CF_3CHOH . Με πρωταρχικό κίνητρο την ανωτέρω μεταγενέστερη διερεύνηση, αλλά επίσης τη σύγκριση των $k_{\text{Cl}} - k_{\text{OH}}$ και τον ακριβή προσδιορισμό του χρόνου ζωής της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, συνθηκοποιήθηκε η διάταξη για μετρήσεις ριζών υδροξυλίου και μετρήθηκε ο συντελεστής ταχύτητας της εν λόγω αντίδρασης σε $T = 298 \text{ K}$ και πίεση $P = 700 \text{ Torr}$. Τα προκαταρκτικά αποτελέσματα των συντελεστών ταχύτητας της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι σε εξαιρετική συμφωνία με τα αντίστοιχα των Orkin *et al.* και Tokuhashi *et al.*, οι οποίοι έχουν μελετήσει την εξάρτηση του k σε εύρος $222 - 373 \text{ K}$ και $250 - 570 \text{ K}$, αντίστοιχα (Δ 6.2). Το σύνολο των διαθέσιμων βιβλιογραφικά δεδομένων για τη θερμοκρασία $T = 298 \text{ K}$, με τις οποίες μπορούν να συγκριθούν τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης παρατίθενται στον πίνακα Π 6.2.

$k^{\text{OH}} \pm 2\sigma$ ($10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Τεχνική	Αναφορές
$k_{300} = 1.07 \pm 0.3$	LP/RF	Kovacs et al
$k_{298} = 1.31 \pm 0.05$ (3 σ)	RR/FTIR	Sellevag et al
$k_{298} = 1.02 \pm 0.1$	RR/FTIR	Wallington et al
$k_{298} = 1.00 \pm 0.4$	DF-LIF	Tokuhashi et al
$k_{298} = 0.992 \pm 0.1$	FP-RF	Orkin et al
$k_{298} = 1.04 \pm 0.06$	TPCR/FT-IR	This work

Π.6.2. Συγκεντρωτικός συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων για την αντίδραση της $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ με ρίζες OH

Αξίζει να σημειωθεί, αφενός ότι οι αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου είναι συστηματικά βραδύτερες από τις αντίστοιχες των ατόμων Cl , γεγονός συνεπές με διμοριακό μηχανισμό ή παράλληλους διμοριακό-τριμοριακό μηχανισμό, με κυρίαρχο το διμοριακό. Επίσης, ο συντελεστής ταχύτητας των αντιδράσεων μεταβάλλεται ευθέως προς τη θερμοκρασία και στις δύο μελέτες και χαρακτηρίζεται συνεπώς από θετικά ενεργειακά φράγματα.



Δ.6.2. Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία, στο οποίο παρατίθενται τα αποτελέσματα των ερευνητικών ομάδων των Orkin και Tokuhashi. Τα αποτελέσματα είναι σε εξαιρετική συμφωνία μεταξύ τους και υποδεικνύουν παρόμοια θερμοκρασιακή εξάρτηση με αυτήν της αντίδρασης με άτομα Cl.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι στο διάγραμμα Arrhenius των μετρήσεων των Orkin *et al.* παρατηρείται μικρή καμπυλότητα στις ιδιαίτερα χαμηλές περιοχές της θερμοκρασίας (Ανώτερη Τροπόσφαιρα), που ενδέχεται να δηλώνει σε αυτή την περιοχή την παρουσία κάποιου ασθενούς adduct ή τη συνύπαρξη κάποιου παράλληλου μονοπατιού. Για το λόγο αυτό είναι αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση της αντίδρασης σε εκτενέστερο θερμοκρασιακό εύρος και συναρτήσει της πίεσης.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ CF₃CH₂OH ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Οι αλογονομένες οργανικές πτητικές ενώσεις αποικοδομούνται στην τροπόσφαιρα, κυρίως μέσω των αντιδράσεών τους με τα κύρια οξειδωτικά της (OH, Cl, NO₃, O₃), ενώ λιγότερο σημαντικές είναι η επίδραση της φωτόλυσής τους σε ακτινικά μήκη κύματος και οι διεργασίες ξηρής και υγρής εναπόθεσής. Επομένως, πρωτεύον σταδιο για την κατανόηση της ατμοσφαιρικής συμπεριφοράς των συγκεκριμένων ενώσεων, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της χημικής δραστηρότητάς τους (συντελεστές ταχύτητας αντιδράσεων) έναντι των κυρίαρχων 'οξειδωτικών' της τροπόσφαιρας. Τα κινητικά δεδομένα που προσδιορίζονται, εισάγονται ακολούθως σε παγκόσμιας κλίμακας φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της ατμόσφαιρας και υπολογίζονται οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής για τις υπό μελέτη ενώσεις και οι εν δυνάμει επιπτώσεις τους στο μελλοντικό Κλίμα. Ωστόσο, λαμβάνοντας υπόψη τις μέσες συγκεντρώσεις των δραστικών συστατικών μπορεί να εκτιμηθεί προσεγγιστικά ο χρόνος παραμονής της στην τροπόσφαιρα. Ο χρόνος ζωής αποκλειστικά λόγω της αντίδρασής τους με τα άτομα Cl προκύπτει από την έκφραση:

$$\tau_{Cl} = \frac{1}{[Cl] k_{Cl}^{273}} \quad (E.6.1)$$

ενώ συμπεριλαμβάνοντας επίσης, τη χημεία των ριζών υδροξυλίου, OH, η έκφραση E. 6.1 τροποποιείται στη μορφή:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{Cl}} + \frac{1}{\tau_{OH}} \quad (E.6.2)$$

Χρησιμοποιώντας ως μέση συγκέντρωση ατόμων Cl, [Cl] = 10⁴ molecule cm⁻³,¹⁰ και ριζών υδροξυλίου, OH, [OH]=1.16 × 10⁶ molecule cm⁻³,¹⁰ προκύπτουν οι αντίστοιχες τιμές που παρατίθενται στον πίνακα Π 6.3, συγκριτικά με το CFC-11.

Μόριο	k ₂₇₃ ^{Cl} 10 ⁻¹³ cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	τ _{Cl} (days)	k ₂₇₃ ^{OH} 10 ⁻¹³ cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹	τ _{OH} (days)	τ(days)
CF ₃ CH ₂ OH	3.56	3240	0.8	125	120
CFC-11 ¹¹					16425 (45 yrs)

Π.6.3. Συγκεντρωτικός συγκριτικός πίνακας ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής της CF₃CH₂OH. Ο συντελεστής ταχύτητας για την αντίδραση με άτομα Cl προσδιορίστηκε στην παρούσα διατριβή, ενώ για την αντίδραση με τις ρίζες OH χρησιμοποιήθηκε η τιμή της ερευνητικής ομάδας Tokuhashi et al. Παρατίθεται, για συγκριτικούς λόγους, ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής του CFC₃ (CFC-11).

Ο χρόνος ζωής που υπολογίστηκε προσεγγιστικά για την $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ αποτελεί ένα ανώτατο όριο καθώς παρά το γεγονός ότι η φωτόλυσή της είναι αμελητέα στην τροπόσφαιρα, φαινόμενα κατακρύμνησης και η υγρή εναπόθεση αναμένεται να επιταχύνουν την απομάκρυνσή της από την ατμόσφαιρα. Παρά το γεγονός ότι η παραμονή της τριφθοροαιθανόλης στην ατμόσφαιρα είναι σημαντικά βραχύτερη από την αντίστοιχη του CFC-11, προκειμένου να αποτιμηθεί η κατάλληλότητά της ως υποκατάστατο των CFC, θα πρέπει να προσδιοριστεί ο δείκτης παγκόσμιας θέρμανσής της σε συνδυασμό με τις ενεργές διατομές απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας και να ελεγχθεί βάσει των ορίων που έχουν θεσπιστεί από τις αρμόδιες επιτροπές ελέγχου.

Όσον αφορά τα προϊόντα της ατμοσφαιρικής αποικοδόμησής της, το COF_2 , έχει χρόνο ζωής 15-30 ημέρες, εξαιτίας της υγροσκοπικότητάς του ($k_H = 20 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) και GWP αμελητέο. Η κύρια οδός απομάκρυνσής του από την ατμόσφαιρα είναι η υδρόλυσή του, η οποία συντελείται σε διάστημα λίγων ημερών παράγοντας CO , CO_2 και HF . Τέλος, ο χρόνος ζωής CF_3CHO είναι 0.36 έτη, ενώ χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά χαμηλό δείκτη παγκόσμιας θέρμανσης, $\text{GWP} = 0.0015$. Παρά το γεγονός ότι οι φθοροαλδεΐδες, θεωρούνται, εν γένει, 'φιλικές' προς το περιβάλλον ενώσεις² η CF_3CHO αποτελεί πρόδρομη ένωση του CF_3COOH , του οποίου η τοξικότητα και η επίδραση στο περιβάλλον εξακολουθεί να τελεί υπό αμφισβήτηση.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Rajakumar, B.; Burkholder, J.B.; Portmann, R.W.; Ravishankara, A.R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 2498 - 2505
2. Sellevag, S.R.; Nielsen, C.J.; Sovde, O.A.; Myhre, G.; Sundet, J.K.; Stordal, F.; Isaksen, I.S.A., *Atmos. Environ.* 2004, 38, 6725 - 6735
3. Papadimitriou, V.C.; Prosser, A.V.; Lazarou, Y.G.; Papagiannakopoulos, P., *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 3733 – 3740
4. Tokuhashi, K.; Nagai, H.; Takahashi, A.; Kaise, M.; Kondo, S.; Sekiya, A.; Takahashi, M.; Gotoh, Y.; Suga, A., *J. Phys. Chem. A*, 1999, 103, 2664 – 2672
5. Kovacs, G.; Szasz-Vadasz, T.; Papadimitriou, V.C.; Dobe, S.; Berces, T.; Marta, F., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2005, 87, 129 -138
6. Hurley, M.D.; Wallington, T.J.; Andersen, M.P.S.; Ellis, D.A.; Martin, J.W.; Mabury, S.A., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 1973 - 1979
7. Βασίλης Στεφανόπουλος, Διδακτορική διατριβή, 2005, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας (TPCR)
8. Vassileios C. Papadimitriou, R. W. Portmann, David W. Fahey, Jens Muhle, Ray F. Weiss and James B. Burkholder, *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 12657-12666 (TPCR)
9. Vassileios C. Papadimitriou, Yannis G. Lazarou, Ranajit K. Talukdar, A. R. Ravishankara and James B. Burkholder, *J. Phys. Chem. A* 2009 submitted (TPCR)
10. Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Dill, M.; Kaiser, E. W.; *Int. J. Chem. Kinet.* 1997, 39, 44-55
11. http://www.grida.no/publications/other/ipcc_tar/?src=/climate/ipcc_tar/wg1/130.htm#tab41a

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης ατόμων Cl και ριζών OH με την 2,2,2-Τριφθοροαιθανόλη, στην αέρια φάση χρησιμοποιώντας την τεχνική μέτρησης σχετικών ταχυτήτων του θερμοστατούμενου φωτοχημικού αντιδραστήρα συζευγμένου με μετασχηματιζόμενη κατά Fourier φασματοσκοπία υπερύθρου, (TPCR/FTIR). Συγκεκριμένα, για την αντίδραση εκκινούμενη από άτομα Cl μετρήθηκαν οι συντελεστές ταχύτητάς της συναρτήσει της θερμοκρασίας, 258 – 363 K, και της πίεσης, ~30 – 700 Torr, $k(T, P)$. Τα πειραματικά αποτελέσματα κατέδειξαν ότι το k είναι ανεξάρτητο της πίεσης στο συγκεκριμένο εύρος πιέσεων και εξαρτάται ευθέως από τη θερμοκρασία ακολουθώντας ικανοποιητικά την κατά Arrhenius προβλεπόμενη συμπεριφορά για διμοριακές αντιδράσεις ($E_a = 8.59 \pm 0.7 \text{ kJ mole}^{-1}$). Τα κινητικά δεδομένα είναι συνεπή με μηχανισμό απευθείας απόσπασης ατόμων υδρογόνου, σε συμφωνία με τις μετρήσεις των Papadimitriou *et al* στο όριο μηδενικής πίεσης και σε αντίθεση με τα αντίστοιχα της ερευνητικής ομάδας των Albaladejo *et al* που υποδεικνύουν ότι η αντίδραση συντελείται μέσω μηχανισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης ($E_a < 0$). Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης που εκκινείται από τις ρίζες υδροξυλίου προσδιορίστηκε σε $T = 298 \text{ K}$ και πίεση $P = 700 \text{ Torr}$, προκειμένου να συνθηκοποιηθεί το χημικό σύστημα και να ελεγχθεί η αξιοπιστία της τεχνικής, με μελλοντικό σκοπό τη λεπτομερή κινητική μελέτη της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης. Τα πρώτα αποτελέσματα ήταν σε πλήρη συμφωνία με τις διαθέσιμες βιβλιογραφικές τιμές των k , ενώ συγκριτικά με το συντελεστή ταχύτητας που εκκινούν τα άτομα Cl, το k_{Cl} ήταν ~ 5 φορές μεγαλύτερο από το k_{OH} , τάση που είναι σε συνέπεια για διμοριακές αντιδράσεις με κοινό μηχανισμό την απευθείας απαγωγή ατόμων υδρογόνου. Ο συνδυασμός των κινητικών δεδομένων στα οποία έχει μελετηθεί η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας των ατόμων Cl και των ριζών OH υποδεικνύουν ότι η παρατηρούμενη αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης $Cl + CF_3CH_2OH$, που μετρήθηκε από τους Albaladejo *et al.* αποτελεί πειραματική αστοχία και δεν τεκμηριώνεται από τις πειραματικές και θεωρητικές παρατηρήσεις.

Όσον αφορά στην ατμοσφαιρική επίδραση της CF_3CH_2OH , πρόκειται για μία ένωση που απορροφά ισχυρά τη εκπεμπόμενη από τη Γη υπέρυθη ακτινοβολία, στο κρίσιμο για την ατμόσφαιρα φασματικό εύρος συχνοτήτων, όπως προέκυψε από τη μέτρηση

των ενεργών διατομών απορρόφησης υπερύθρου. Το τελευταίο γεγονός, σε συνδυασμό με τους υπολογίσιμους χρόνους ζωής της στην ατμόσφαιρα, την καθιστά εν δυνάμει σημαντικό θερμοκηπικό αέριο και πριν τη διαφαινόμενη μαζική βιομηχανική παραγωγή της και τεχνολογικής της χρήσης, θα πρέπει να προσδιοριστεί με ακρίβεια το δυναμικό παγκοσμίας θέρμανσης και να αποτιμηθεί βάσει των ορίων που η ευρωπαϊκή κοινότητα έχει θεσπίσει, GWP <150. Τέλος, όσον αφορά στα προϊόντα της ατμοσφαιρικής της αποικοδόμησης που χαρακτηρίστηκαν στην παρούσα μελέτη, COF₂ και CF₃CHO θα πρέπει να αποτιμηθεί η επίδρασή τους στο περιβάλλον και η εισαγωγή τους στον κύκλο του νερού μέσω φαινομένων κατακρήμνισης που μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό του ελεγχόμενης τοξικότητας CF₃C(O)OH.