



Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών



Εργαστήριο Φωτοχημείας και

Χημικής Κινητικής – Τμήμα Χημείας

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

Μελέτη της Ατμοσφαιρικής Επίδρασης του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a) και των Προϊόντων Αποικοδόμησής του, μέσω της Αντίδρασής του με Άτομα Cl.

Καλούδης Νικόλαος (Α.Μ.: 142)

Ηράκλειο Κρήτης, 2018



University of Crete

Department of Materials Science and Technology



**Laboratory of Photochemistry and Chemical
Kinetics – Department of Chemistry**

–

Master of Science

Investigation of the Atmospheric Impact of $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a) and its Degradation Products by Reaction with Cl.

Kaloudis Nikolaos (R.N.: 142)

Heraklion Crete, 2018

Επιστημονικά Υπεύθυνη

Επικ. Καθ. Κέλλυ Βελώνια

Επίκουρος Καθηγήτρια Οργανικής Χημείας, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας
Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιστημονικά Επιβλέπων

Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

Ε.ΔΙ.Π. Τομέα Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιτροπή Αξιολόγησης

1. Επικ. Καθ. Κέλλυ Βελώνια

Επίκουρος Καθηγήτρια Οργανικής Χημείας, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας
Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης

2. Καθ. Δημήτριος Άγγλος

Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

3. Καθ. Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας και Περιβαλλοντικών Διεργασιών, Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Κρήτης

4. Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

Ε.ΔΙ.Π. Τομέα Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω τη μεταπτυχιακή μου διατριβή καθώς και το τμήμα Χημείας για τη δυνατότητα που μου έδωσε να εκπονήσω μία διατμηματική διατριβή. Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ σε τρεις αξιόλογους καθηγητές, την κα. Κέλλυ Βελώνια, επίκουρο καθηγήτρια του τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών και υπεύθυνη για τη διπλωματική μου εργασία, καθώς και τους κ. Δημήτρη Άγγλο και κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο, καθηγητές του τμήματος Χημείας, οι οποίοι δέχθηκαν να συμμετέχουν στην αξιολόγηση της παρούσας εργασίας.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ ανήκει στον επιβλέπων και φίλο Δρ. Βασίλη Παπαδημητρίου, για την πολύτιμη βοήθεια και γνώσεις που μου προσέφερε, τη συνεχή ηθική υποστήριξη του καθώς και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την υλοποίηση της παρούσας εργασίας. Η υπομονή του απέναντι σε απορίες μου πάνω στο αντικείμενο της διατριβής, κυρίως με απαντήσεις που μου έδιναν συνεχή τροφή για σκέψη, αποτέλεσε το σημαντικότερο κίνητρο για την περάτωση της παρούσας έρευνας.

Επίσης θα ήθελα να εκφράσω θερμές ευχαριστίες μου στην οικογένεια του Larkin και ειδικότερα στη μεταπτυχιακή φοιτήτρια Τζίνα Αντωνοπούλου και την υποψήφια διδάκτορα Μαρία Αγγελάκη, οι οποίες είτε σιωπηρά είτε ηχηρά, ήταν δίπλα μου στις κρίσιμότερες στιγμές του μεταπτυχιακού μου και δε δίστασαν να ξοδέψουν πολλά μερόνυχτα στο πλευρό μου. Ωστόσο δε θα μπορούσα να ξεχάσω τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, Ζωή Φωτούλη, Μάριο Τσίκο, Γιάννη Σαρρή, Ειρήνη Μαλεγιαννάκη, Εύη Δρουγκάκη, Βασίλη Βασιλείου, Ειρήνη Δημουλιά, Αντωνία Ιντζέ, Έμμη Χριστάκη, Φωτεινή Αρβανίτη και Εύα Κωνσταντάκη οι οποίοι δημιουργούσαν συνεχώς ένα πανέμορφο κλίμα.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω το Κοινωνικό Ίδρυμα Αλέξανδρος Σ. Ωνάσης για την οικονομική στήριξη που μου προσέφερε κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016-2017, διευκολύνοντας την ολοκλήρωση των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 – Ατμόσφαιρα

1.1 Χημική Σύσταση της Ατμόσφαιρας	1
1.2 Χημεία της στοιβάδας του όζοντος	4
1.3 Βασικές Έννοιες Τροποσφαιρικής Χημείας	7
1.3.1 Ρίζες Υδροξυλίου, OH	7
1.3.2 Άτομα Χλωρίου, Cl	8
1.3.3 Οξειδία του αζώτου (NO _x) και Νιτρικές ρίζες (NO ₃)	9
1.4 Υδροφθοράνθρακες (HFC) στην Τροπόσφαιρα	10

Κεφάλαιο 2 – Βασικές Έννοιες Χημικής Κινητικής

2.1 Ταχύτητα Αντίδρασης	13
2.2 Τάξη και Μοριακότητα Αντίδρασης	14
2.3 Νόμος Ταχύτητας - Χρόνος Ζωής	14
2.4 Σύνθετες Αντιδράσεις	15
2.5 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας Αντίδρασης	17
2.6 Προσδιορισμός Απόδοσης Προϊόντων Οξειδωσης	18
2.6.1 Κινητικός Προσδιορισμός Απόδοσης	18
2.6.2 Άμεσος Προσδιορισμός Απόδοσης	20

Κεφάλαιο 3 – Σκοπός Μελέτης

Κεφάλαιο 4 – Πειραματικό Μέρος

4.1 Τεχνική TPCR/FT-IR	26
4.2 Αντιδραστήρας	27
4.3 Nd-YAG Laser	28
4.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματιζόμενη κατά Fourier (FT-IRS)	29
4.5 Φασματοφωτόμετρο IR	31
4.6 Μέτρηση Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας	34

4.7 Ποσοτικοποίηση Τελικών Σταθερών Προϊόντων	35
4.8 Χημικά Αντιδραστήρια	36
4.9 Παραγωγή Ατόμων Cl	37
4.10 Πειράματα Ελέγχου Ετερογενούς Κατανάλωσης Αντιδρώντων	38
4.11 Υπέρυθρη Φασματοσκοπία Διαφορικής Μέτρησης	39
4.12 Τυπικό Πείραμα Μέτρησης Κινητικών Παραμέτρων	41
4.13 Μελέτη Προϊόντων Αντίδρασης	42
4.14 Ανάλυση Σφαλμάτων	43

Κεφάλαιο 5 – Αποτελέσματα

5.1 Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Cl + CF ₃ CH ₂ F	46
5.2 Ταυτοποίηση και Ποσοτικοποίηση Κύριων Τελικών Προϊόντων Οξειδωσης του HFC-134a	54
5.3 Εξάρτηση Μηχανισμού Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησης και Απόδοσης Τελικών Προϊόντων Οξειδωσης του HFC-134a από την Πίεση, Y(P)	57
5.4 Εξάρτηση Απόδοσης Τελικών Προϊόντων Οξειδωσης του HFC-134a από τη Θερμοκρασία, Y(T)	61
5.5 Μελέτη της Επίδρασης του O ₂ στο Μηχανισμό Τροποσφαιρικής Οξειδωσης του HFC-134a	66
5.6 Μηχανιστική Διερεύνηση Οξειδωσης του HFC-134a σε Ρυπασμένο Περιβάλλον (παρουσία NO _x)	67
5.7 Μηχανισμός Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησης HFC-134a	70
5.8 Σύγκριση αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία	71

Κεφάλαιο 6 – Συμπεράσματα

78

Περίληψη

Στην παρούσα μεταπτυχιακή έρευνα προσδιορίστηκαν ποιοτικά και ποσοτικά τα τελικά προϊόντα τροποσφαιρικής οξείδωσης του 1,1,1,2 Τετραφθοροαιθανίου ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a) και διερευνήθηκε διεξοδικά ο μηχανισμός της διαδικασίας. Το HFC-134a αποτελεί μέχρι και σήμερα την πιο ευρέως χρησιμοποιημένη ένωση της δεύτερης γενιάς εναλλακτικών των χλωροφθορανθράκων (CFC), ενώσεις με ποικίλες εφαρμογές στη βιομηχανία και στην καθημερινή ζωή. Οι εξαιρετικές φυσικοχημικές ιδιότητες, το αμελητέο δυναμικό καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος (**Ozone Depletion Potential**) και το σημαντικά χαμηλότερο δυναμικό παγκόσμιας θέρμανσης (**Global Warming Potential**) του HFC-134a, σε σχέση με τους CFC οδήγησαν στην ευρεία χρήση του σε ποικίλες εφαρμογές, με σημαντικότερη τη χρήση του ως κυκλοφορητικό σε διάφορα συστήματα ψύξης. Ωστόσο, η διεξοδική αποτίμηση των επιπτώσεων του HFC-134a, στην ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα συμπεριλαμβάνει την ποσοτικοποίηση των προϊόντων που παράγονται, κατά τον Τροποσφαιρικό κύκλο ζωής αυτού (Full Life - Cycle Assessment, FLCA), προκειμένου να αποτιμηθεί συνολικά η συνεισφορά του σε κρίσιμες περιβαλλοντικές διεργασίες, όπως η Κλιματική Αλλαγή και η Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και των υδάτινων πόρων.

Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, αρχικά μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης του HFC-134a με άτομα Cl σε θερμοκρασιακό εύρος 243 – 363 K και συνολική πίεση 700 Torr, ρυθμιζόμενη με μίγμα συνθετικού αέρα (80% N_2 , 20% O_2). Ακολούθως, εκτιμήθηκε η απόδοση των κύριων τελικών προϊόντων οξείδωσης και προσδιορίστηκε η εξάρτησή της από την πίεση, 100 – 700 Torr, και τη θερμοκρασία, 243 – 363 K, χρησιμοποιώντας την τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα (**Thermostated PhotoChemical Reactor, TPCR**) συζευγμένη με μετασχηματιζόμενη κατά Fourier Φασματοσκοπία Υπερύθρου (**Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy FT-IRS**), για την σύγχρονη, in-situ, παρακολούθηση αντιδρώντων και προϊόντων. Επιλεγμένα πειράματα ποσοτικού προσδιορισμού των προϊόντων διεξήχθησαν, επίσης, με τη σύγχρονη προσθήκη οξειδίων του αζώτου

(NO_x), ώστε να προσομοιωθούν ατμοσφαιρικές συνθήκες ρυπασμένων περιοχών. Τα κύρια προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν ήταν η υπερφθοριωμένη ακεταλδεΐδη (CF₃C(O)F), η φθορο- (HC(O)F) και η υπερφθοριωμένη ή διφθορο- (FC(O)F) φορμαλδεΐδη και για την ποσοτικοποίησή τους εφαρμόστηκε ο νόμος των Beer–Lambert. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της απόδοσης της CF₃C(O)F σε ατμοσφαιρικές συνθήκες αποτελεί τον βασικό στόχο της παρούσας διατριβής, καθώς αποτελεί πρόδρομη ένωση της ατμοσφαιρικής παραγωγής του, απροσδιόριστης ακόμα περιβαλλοντικής επίδρασης, τριφθορο-οξικού οξέος (CF₃C(O)OH, TFA). Τα πειράματα που διεξήχθησαν συναρτήσκει της πίεσης κατέδειξαν ότι η εκατοστιαία απόδοση των προϊόντων, στο εύρος πιέσεων 300 - 700 Torr παρουσιάζει αμελητέα εξάρτηση από την παρουσία τρίτου σώματος, ενώ ιδιαίτερη έμφαση στην παρούσα εργασία δόθηκε στη μελέτη εξάρτησης της απόδοσης των κύριων τελικών σταθερών προϊόντων από τη συγκέντρωση O₂ και τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης κατέδειξαν την ύπαρξη δύο ανεξάρτητων, παράλληλων καναλιών παραγωγής προϊόντων. Όπως προσδιορίστηκε, η απόδοση παραγωγής του CF₃C(O)F αυξάνει με μείωση της θερμοκρασίας και με αύξηση των επιπέδων O₂. Αντίθετα, το κανάλι παραγωγής που φέρεται να συνδέεται με την παραγωγή των HC(O)F και FC(O)F φαίνεται να έχει θετική θερμοκρασιακή εξάρτηση και αντίστροφη εξάρτηση από τη συγκέντρωση O₂. Τέλος, η παρουσία NO_x, όπως προέκυψε από τα πειραματικά δεδομένα φαίνεται να επηρεάζει άμεσα το κανάλι παραγωγής των HC(O)F και FC(O)F, οδηγώντας σε σημαντική αύξηση της απόδοσής τους, στο εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκε, μειώνοντας συγχρόνως την απόδοση παραγωγής CF₃C(O)F.

Abstract

Tropospheric end-oxidation-products of 1,1,1,2-tetrafluoroethane ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a) were qualitatively and quantitatively determined and the degradation mechanism was thoroughly investigated, in this work. HFC-134a belongs to the second generation of chlorofluorocarbon alternatives (CFCs) and it is, even today, one of the most widely used compounds in industry and everyday life. Its exceptional physicochemical properties, the negligible ozone depletion potential (ODP) and the substantially lower global warming potential (GWP) compared to CFCs have led to its widespread use in a variety of applications, with the most well-known one its use in Mobile Air-Conditioning (MAC) units. However, HFC-134a atmospheric implications evaluation and the effect on Air-Quality, Climate and water resources requires both qualitative and quantitative determination of end-oxidation-products, once released in the Atmosphere, so as to globally estimate and predict its impact during its atmospheric lifetime (Full Life - Cycle Assessment, FLCA).

Within this context, the kinetics for the reaction of Cl atoms with HFC-134a were studied in the temperature range 243 - 363 K and 700 Torr total pressure (synthetic air, 80% N_2 , 20% O_2), in the gas phase. Next, quantum yields of the major end-oxidation-products were determined as a function of temperature and pressure, between 243 - 363 K and 100 - 700 Torr, respectively. Experiments were carried out using the Thermostated PhotoChemical Reactor technique (TPCR) coupled with Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy (FT-IRS), allowing the in-line monitoring of all the stable reactants and products. Polluted environment case was also simulated by conducting product-yield measurements in the presence of nitrogen oxides (NO_x). The major products that were identified using Infrared spectroscopy were perfluorinated acetaldehyde ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$), fluoro- ($\text{HC}(\text{O})\text{F}$) and perfluorinated or difluoro- ($\text{FC}(\text{O})\text{F}$) formaldehyde. Further, Beer-Lambert law was employed to quantitatively measure reactants consumption and products formation and to look into the oxidation mechanism of HFC-134a. The focus of the present thesis was mainly to quantitatively determine the $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ product-yield, since it is one of the mostly well-known trifluoroacetic acid ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$, TFA) precursors, of which the

environmental impact is currently debatable. The pressure dependent product-yield measurements shown there is no significant variation between 300 and 700 Torr, demonstrating the minor role of the third body interactions in this region. However, product-yields were sensitive at different molecular oxygen (O_2) concentrations. Therefore, O_2 role was thoroughly studied, as a function of O_2 number density and temperature, at infinite pressure limit and the results from this study demonstrated that oxidation proceeds via two parallel mechanistic channels that lead to a. $CF_3C(O)F$ and b. $HC(O)F$ and $FC(O)F$. $CF_3C(O)F$ product yield showed an increase at higher O_2 concentrations and decreased temperatures. On the contrary, $HC(O)F$ and $FC(O)F$ production channel obeys a positive temperature and inversed O_2 partial pressure dependence, respectively. Finally, experiments in the presence of NO_x , showed that in polluted areas the product yields for $HC(O)F$ and $FC(O)F$ increase further, while the corresponding ones for $CF_3C(O)F$ formation were decreased.

Κεφάλαιο 1: *Ατμόσφαιρα*

1. Χημική Σύσταση της Ατμόσφαιρας

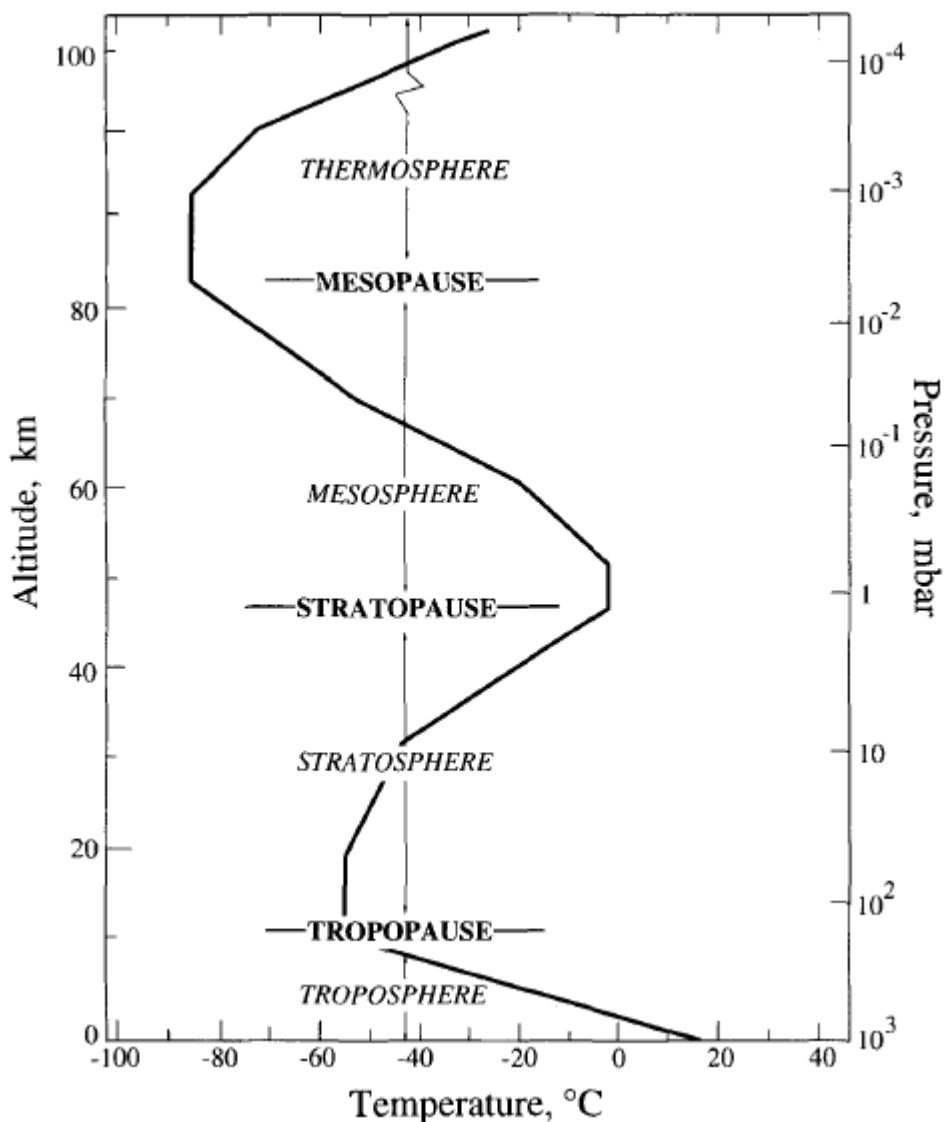
Η γενικότερη θεώρηση για το ηλιακό σύστημα είναι πως πρόκειται για προϊόν συμπύκνωσης ενός διαστρικού νέφους αερίων και σκόνης, που αναφέρεται ως “αρχέγονο ηλιακό νεφέλωμα”, και η απαρχή του χρονολογείται, περίπου, 4.6 δισεκατομμύρια χρόνια πριν. Η αρχική ατμόσφαιρα της Γης καθώς και άλλων πλανητών με αντίστοιχα χαρακτηριστικά, όπως η Αφροδίτη και ο Άρης, θεωρείται πως έχει σχηματιστεί ως αποτέλεσμα της απελευθέρωσης παγιδευμένων πτητικών ενώσεων, από το εσωτερικό των ίδιων των πλανητών.¹

Βάσει των όσων είναι γνωστά για την προβιοτική ατμόσφαιρα της γης αποτελείτο από ένα μείγμα διοξειδίου του άνθρακα (CO_2), μοριακού αζώτου (N_2) και υδρατμών (H_2O), με ίχνη μοριακού υδρογόνου (H_2) και ένα μείγμα παρόμοιο με αυτό που εκπέμπεται από τα σημερινά ηφαίστεια. Όπως γίνεται αντιληπτό, η σύσταση της σημερινής ατμόσφαιρας εμφανίζει ελάχιστη ομοιότητα σε σχέση με αυτή της προβιοτικής περιόδου. Το μεγαλύτερο ποσοστό του υδρατμών που εκλύθηκε από το εσωτερικό της Γης, συμπυκνώθηκε από την ατμόσφαιρα για να σχηματίσει τους ωκεανούς. Η πλειονότητα του CO_2 που εκλύθηκε μετασχηματίστηκε σε ιζηματογενείς ανθρακικούς βράχους. Εκτιμάται ότι για κάθε μόριο CO_2 που βρίσκεται σήμερα στην ατμόσφαιρα υπάρχουν περίπου 105 μόρια CO_2 ενσωματωμένα ως ανθρακικά άλατα, σε ιζηματογενή πετρώματα. Καθόσον το N_2 είναι χημικώς αδρανές, μη υδατοδιαλυτό και μη συμπυκνώσιμο, σε συνήθεις ατμοσφαιρικές συνθήκες, το μεγαλύτερο μέρος του εκλυόμενου από το εσωτερικό της Γης αζώτου, συσσωρεύτηκε στην ατμόσφαιρα με την πάροδο του χρόνου, για να φτάσει μέχρι και σήμερα να είναι το συστατικό της ατμόσφαιρας με τη μεγαλύτερη αφθονία. Άξιο αναφοράς επίσης είναι το γεγονός ότι η πρώιμη ατμόσφαιρα ήταν ένα ελαφρώς αναγωγικό χημικό μείγμα, ενώ η σημερινή ατμόσφαιρα είναι ισχυρά οξειδωτική. Γεωχημικές ενδείξεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η συγκέντρωση του ατμοσφαιρικού O_2 αυξήθηκε δραματικά περίπου 2.3 δισεκατομμύρια χρόνια πριν. Παρά το γεγονός ότι ο χρονικός ορίζοντας της αρχικής αύξησης O_2 είναι καλά καθορισμένος, αυτό που προκάλεσε την αύξηση εξακολουθεί να παραμένει άγνωστο. Υπάρχει μια γενική συμφωνία ότι το O_2 παρήχθη αρχικά από κυανοβακτήρια, τους μόνους προκαρυωτικούς οργανισμούς που είναι ικανοί να παράγουν οξυγόνο μέσω φωτοσύνθεσης. Αυτά τα βακτήρια εμφανίστηκαν περίπου 2.7 δισεκατομμύρια χρόνια πριν. Το χάσμα των 400 εκατομμυρίων ετών μεταξύ της

εμφάνισής των και της ανόδου του ατμοσφαιρικού O_2 εξακολουθεί να αποτελεί θέμα συζήτησης. Η ατμόσφαιρα πριν από 3 έως 2.3 δισεκατομμύρια χρόνια ήταν πλούσια σε αναγωγικά αέρια όπως υδρογόνο (H_2) και μεθάνιο (CH_4). Το υδρογόνο, ως πολύ ελαφρύ μόριο, έχει τη δυνατότητα διαφυγής στο διάστημα από μια τέτοια ατμόσφαιρα. Δεδομένου ότι η πλειονότητα του υδρογόνου της Γης ήταν στη μορφή νερού, η διαφυγή H_2 θα οδηγούσε σε συσσώρευση O_2 . Μια πιθανότητα είναι ότι το O_2 που άφησε πίσω του το διαφεύγον υδρογόνο, καταναλώθηκε σε μεγάλο βαθμό από την οξειδωση του ηπειρωτικού φλοιού. Τα σημερινά επίπεδα οξυγόνου διατηρούνται από την ισορροπία μεταξύ παραγόμενου από τη φωτοσύνθεση O_2 και καταναλισκόμενου μέσω της αναπνοής και της αποσύνθεσης οργανικών ενώσεων. Εάν το οξυγόνο δεν αναπληρώνονταν μέσω της διεργασίας της φωτοσύνθεσης, η αποθήκη του οργανικού άνθρακα θα είχε οξειδωθεί πλήρως σε περίπου 20 χρόνια, οπότε και η ποσότητα του O_2 στην ατμόσφαιρα θα είχε μειωθεί κατά λιγότερο από 1%.¹

Η ατμόσφαιρα της Γης αποτελείται κυρίως από τα αέρια N_2 (78%), O_2 (21%) και Ar (~1%), των οποίων οι αφθονίες ελέγχονται κυρίως από την πρόσληψη και την απελευθέρωση αερίων από το φλοιό, και την έκλυση αερίων (degas) από το εσωτερικό. Οι υδρατμοί (H_2O) συνιστούν το επόμενο πιο άφθονο συστατικό. Εντοπίζονται στην κατώτερη ατμόσφαιρα και η συγκέντρωσή τους είναι ιδιαίτερα μεταβλητή, αγγίζοντας έως και το 3%. Οι διεργασίες που ελέγχουν την αφθονία τους είναι η εξάτμιση και η βροχόπτωση. Τα υπόλοιπα αέρια συστατικά, αναφέρονται ως ίχνη αερίων (trace gases), καθώς αντιπροσωπεύουν λιγότερο από το 1% της ατμόσφαιρας. Τα ίχνη αερίων, αν και είναι σε πολύ μικρό ποσοστό, διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της Γης και στις χημικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας. Οι αφθονίες των έχουν αλλάξει ραγδαία τους τελευταίους δύο αιώνες.¹

Η ατμόσφαιρα είναι ένας γιγαντιαίος ανομοιογενής φωτοχημικός αντιδραστήρας στον οποίο η θερμοκρασία, η πίεση, η ροή ακτινοβολίας και η σύσταση ποικίλλουν ευρέως. Για τη διευκόλυνση της μελέτης της ατμόσφαιρας, η επιστημονική κοινότητα έχει χωρίσει την ατμόσφαιρα σε πέντε περιοχές (στοιβάδες): α) Τροπόσφαιρα, β) Στρατόσφαιρα, γ) Μεσόσφαιρα, δ) Θερμόσφαιρα και ε) Εξώσφαιρα, βάσει της θερμοκρασιακής τάσης, που ποικίλλει από στοιβάδα σε στοιβάδα. Στο σχήμα Σ.-1.1.1 που ακολουθεί φαίνεται η διακύμανση θερμοκρασίας και πίεσης στην ατμόσφαιρα:



Σ.-1.1.1 Σχηματική αναπαράσταση των στοιβάδων της Ατμόσφαιρας¹. Στον αριστερό κατακόρυφο άξονα αναπαρίσταται το υψόμετρο, στον δεξι κατακόρυφο άξονα δίνεται η πίεση σε mbar και στον οριζόντιο άξονα δίνεται η θερμοκρασία σε °C

Στην τροπόσφαιρα, που αποτελεί την πλησιέστερη στον άνθρωπο στοιβάδα της ατμόσφαιρας, η θερμοκρασία μειώνεται με το υψόμετρο, ως αποτέλεσμα απομάκρυνσης από την κύρια θερμική πηγή, που την αποτελεί η επιφάνεια της Γης. Η τροπόσφαιρα εκτείνεται μέχρι την τροπόπαυση, σε ύψος περίπου 8-18 km. Το υψόμετρο που εντοπίζεται η τροπόπαυση εξαρτάται από τα γεωτοπολογικά χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής και από την εποχή του χρόνου (18 km πάνω από τον ισημερινό, 8 km στους πόλους). Παρά το γεγονός ότι η τροπόσφαιρα αποτελεί ένα πολύ μικρό τμήμα της συνολικής ατμόσφαιρας, περιλαμβάνει περίπου το 80% της συνολικής μάζας της ατμόσφαιρας και σχεδόν όλους τους υδρατμούς. Η

στρατόσφαιρα εκτείνεται από την τροπόπαυση μέχρι την στρατόπαυση (~ 45-55 km) και στην περιοχή αυτή η θερμοκρασία αυξάνει με το υψόμετρο. Η μεσόσφαιρα εκτείνεται μέχρι και τη μεσόπαυση (~80-90 km), η οποία είναι και το ψυχρότερο στρώμα στην ατμόσφαιρα. Μετά τη μεσόπαυση ακολουθεί η θερμόσφαιρα που χαρακτηρίζεται από υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της απορρόφησης ακτινοβολίας μικρού μήκους κύματος από τα μόρια N₂ και O₂. Τέλος, η εξώσφαιρα (>500 km) είναι το τελευταίο στρώμα της ατμόσφαιρας, και δίνεται η δυνατότητα σε μόρια με επαρκή ενέργεια να διαφύγουν από το βαρυτικό ελκτικό πεδίο της Γης, στο διάστημα.¹

1.2 Χημεία της στοιβάδας όζοντος (O₃)

Η στρατόσφαιρα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως η “ασπίδα” της γης από την επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία (280-315 nm). Ο χαρακτηρισμός αυτός οφείλεται στη βασικότερη χημική ένωση που υπάρχει σε αυτό το στρώμα της ατμόσφαιρας, το όζον (O₃). Το μεγαλύτερο μέρος του όζοντος που υπάρχει στην ατμόσφαιρα (~90%) βρίσκεται στη στρατόσφαιρα. Αν και είναι συνηθισμένο η στρατόσφαιρα συχνά να αναφέρεται ως “στοιβάδα του όζοντος”, στην πραγματικότητα η συγκέντρωση του O₃ δεν υπερβαίνει τα λίγα ppm (parts per million).

Ο επικρατέστερος μέχρι και σήμερα μηχανισμός παραγωγής και κατανάλωσης του O₃ στην στρατόσφαιρα προτάθηκε το 1930 από τον S. Chapman.² Σύμφωνα με τον Βρετανό επιστήμονα, που με τα λιγοστά διαθέσιμα μέσα επέτυχε να προβλέψει με το μοντέλο του την ύπαρξη ενός “εργοστασίου” παραγωγής όζοντος, σε συγκεκριμένο υψόμετρο, το μοριακό οξυγόνο της στρατόσφαιρας αρχικά φωτολύεται προς την παραγωγή ατομικού οξυγόνου ηλεκτρονικά διεγερμένης O(¹D) και μη O(³P) κατάστασης:



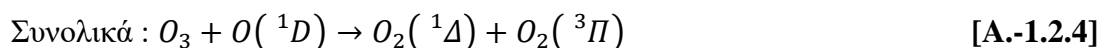
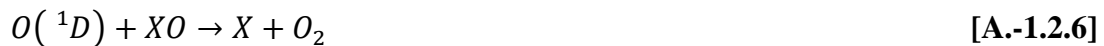
Στη συνέχεια, τα άτομα οξυγόνου θεμελιώδους ηλεκτρονιακής κατάστασης O(³P) συνδυάζονται γρήγορα με μοριακό οξυγόνο για να σχηματιστεί όζον, μια διαδικασία που απαιτεί την παρουσία ενός τρίτου σώματος (M) προκειμένου να απαχθεί η περίσσεια ενέργειας.



Οι βασικές διεργασίες κατανάλωσης του στρατοσφαιρικού όζοντος είναι είτε η φωτοδιάσπασή του με ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, είτε η αντίδρασή του με το ηλεκτρονικά διεγερμένο άτομο οξυγόνου $O(^1D)$:

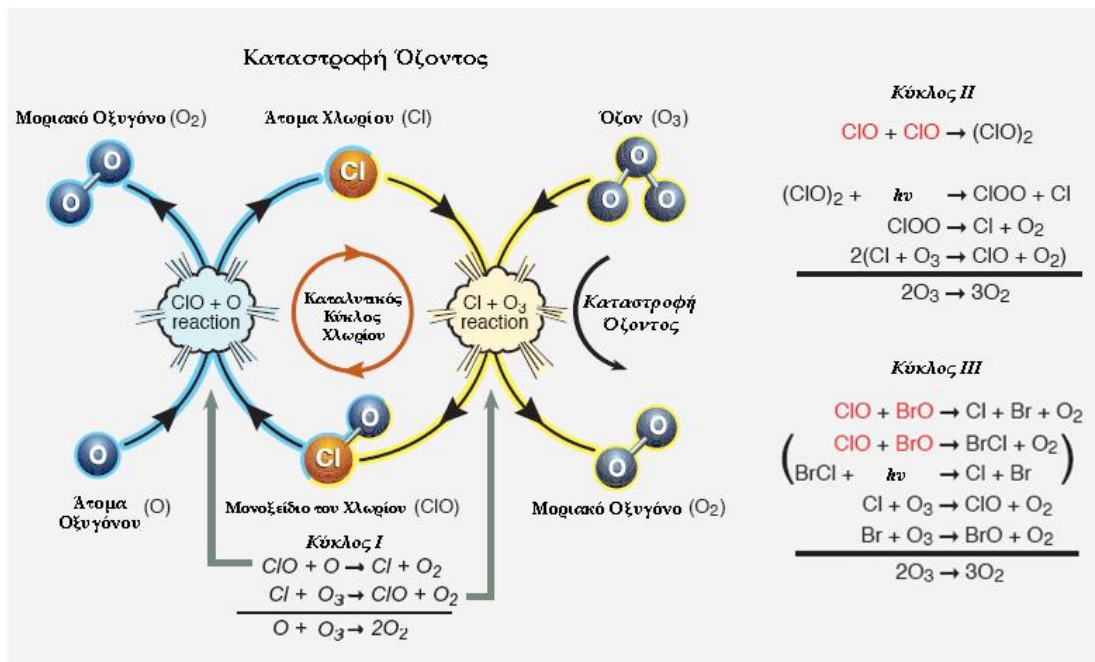


Μεταγενέστερη έρευνα, μέσω χρήσης στρατοσφαιρικών μπαλονιών, που προσέβλεπε στην ποσοτικοποίηση του όζοντος στη στρατόσφαιρα έδειξε σχεδόν υποδιπλάσιες συγκεντρώσεις O_3 από τις εκτιμώμενες, μέσω του μοντέλου του Chapman. Η μικρές ταχύτητες αντίδρασης του O_3 με τα βασικά συστατικά της ατμόσφαιρας απέκλεισαν την εμπλοκή αυτών στον κύκλο κατανάλωσης και παραγωγής. Είκοσι χρόνια μετά, η απάντηση δόθηκε από τους Bates και Nicolet και προτάθηκε ο ακόλουθος μηχανισμός³:



Με το X να είναι κάποιο δραστικό ίχνος αερίου, που επηρεάζει καταλυτικά τους κύκλους παραγωγής και κατανάλωσης του όζοντος.

Η έμμεση σύνδεση του ανωτέρω μηχανισμού με την ευρεία ανθρωπογενή παραγωγή των Χλωροφθορανθράκων (CFC - ChloroFluoroCarbons) επισημάνθηκε το 1974,⁴ και μεταγενέστερα το 1990⁵ από τους Molina και Rowland, οι οποίοι κατέδειξαν ότι η χημική αδράνεια των CFCs, άρα και οι μεγάλοι χρόνοι ζωής στην ατμόσφαιρα, καθιστούν δυνατή τη μεταφορά τους στη στρατόσφαιρα, όπου είτε μέσω φωτόλυσης του δεσμού C-Cl είτε μέσω της αντίδρασης με ηλεκτρικά διεγερμένα άτομα $O(^1D)$, παράγουν Cl και ClO, οντότητες ικανές να επέμβουν στον κύκλο του όζοντος, όπως φαίνεται στο σχήμα Σ.-1.2.1.:



Σ.-1.2.1 Σχηματική αναπαράσταση καταλυτικών κύκλων καταστροφής του όζοντος.²

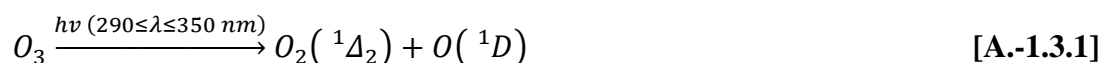
Η παγκόσμια κοινότητα ούσα θορυβημένη από τις προαναφερθείσες έρευνες που κατηγοριοποιούν τους CFC ως εξαιρετικά επιβλαβείς για τα στρατοσφαιρικά επίπεδα του όζοντος προχώρησε το 1987 στην υπογραφή του πρωτοκόλλου του Montreal,⁶ σύμφωνα με το οποίο οι συνυπογράφουσες χώρες όφειλαν πλέον να θέσουν σε αυστηρό έλεγχο την εκπομπή συγκεκριμένων αλογονωμένων, κυρίως χλωριωμένων, πτητικών ενώσεων. Στην απαραίτητη για την Κλιματική Αλλαγή και την Ατμόσφαιρα αυτή κίνηση της επιστημονικής κοινότητας, η βιομηχανική κοινότητα έδειξε να έχει πολύ καλά αντανακλαστικά και η πρώτη γενιά εναλλακτικών των CFC γνωστή και ως Υδροχλωροφθοράνθρακες (HCFC-HydroChloroFluoroCarbons) δεν άργησε να διαδοθεί ευρέως. Η ύπαρξη ατόμων χλωρίου στα μόρια των ενώσεων της πρώτης γενιάς εναλλακτικών, έδωσε πολύ γρήγορα τη δεύτερη γενιά εναλλακτικών των CFC, τους Υδροφθοράνθρακες (HFC, HydroFluoroCarbons), που όντας πλήρως απαλλαγμένοι από άτομα χλωρίου, δεν επέτειναν την αραιώση της προστατευτικής στοιβάδας του όζοντος στη Στρατόσφαιρα. Εκ των εναλλακτικών που χρησιμοποιήθηκαν και εξακολουθούν να καλύπτουν εκτεταμένες βιομηχανικές και καθημερινές ανάγκες μέχρι σήμερα είναι το 1,1,1,2 Τετραφθοροαιθάνιο (CF₃CH₂F, HFC-134a). Η ευρεία όμως χρήση του, συνδυαστικά με την αντίστοιχη των υπολοίπων εναλλακτικών των CFC, δημιούργησε εκ νέου ανησυχίες στην περιβαλλοντική κοινότητα, που αφορούσαν στην επικείμενη

Κλιματική Αλλαγή, λόγω της Υπερθέρμανσης του Πλανήτη και των παραγόμενων προϊόντων της τροποσφαιρικής αποικοδόμησής τους. Συγκεκριμένα, το επίκεντρο της ανησυχίας ήταν η ενίσχυση του Φαινομένου του Θερμοκηπίου (Greenhouse Effect) και η παραγωγή ενδεχόμενων τοξικών για τον Πλανήτη προϊόντων οξείδωσης. Εκτενέστερη αναφορά στην επίδραση των HFC στο χημικό και φωτοχημικό δυναμικό του πλανήτη γίνεται σε μεταγενέστερη ενότητα.

1.3 Βασικές Έννοιες Τροποσφαιρικής Χημείας

1.3.1 Ρίζες Υδροξυλίου, OH

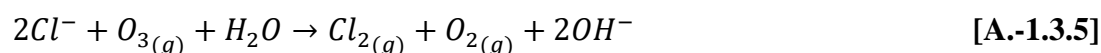
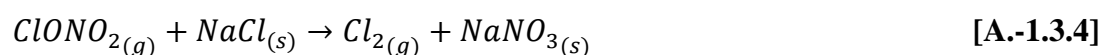
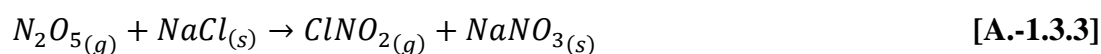
Οι ρίζες υδροξυλίου, OH, αποτελούν το κύριο οξειδωτικό της Τροπόσφαιρας για την πλειονότητα των πτητικών ενώσεων και ως εκ τούτου, το κλειδί της κατανόησης της χημείας της τροπόσφαιρας¹. Η απουσία κάποιας χημικής αλληλεπίδρασης των OH με μόρια οξυγόνου, O₂, επιτρέπει την άμεση αντίδραση των μορίων OH με όλα τα ίχνη αερίων της ατμόσφαιρας. Η κύρια πηγή OH στην τροπόσφαιρα έχει ως αρχικό αντιδρών το τροποσφαιρικό όζον, O₃, που μετά από φωτοχημική διάσπαση δίνει ηλεκτρονικά διεγερμένα άτομα οξυγόνου, O(¹D), τα οποία δύναται να προσβάλουν μόρια νερού της ατμόσφαιρας, προς παραγωγή OH:



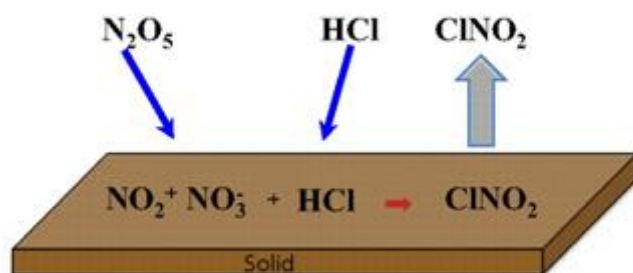
Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι η αντίδραση [A.-1.3.2] είναι η μοναδική αντίδραση αέριας φάσης στην ατμόσφαιρα, ικανή να διασπάσει τον δεσμό O-H του νερού.¹ Η συγκέντρωση των ριζών OH⁷ φτάνει τα 10⁶ –10⁷ molecule cm⁻³, και έτσι καθίσταται εξαιρετικά πιθανή η αντίδρασή του με ίχνη κορεσμένων ενώσεων, κυρίως μέσω αντιδράσεων απόσπασης υδρογόνου.

1.3.2 Άτομα Χλωρίου, Cl

Τα άτομα χλωρίου, δεδομένου του γεγονότος ότι έχουν ένα αδέσμευτο ηλεκτρόνιο, καθίστανται ως εξαιρετικά δραστικοί απορρυπαντές της τροπόσφαιρας, ιδίως σε παράκτιες περιοχές, όπου και εντοπίζονται σε αυξημένη συγκέντρωση ($\sim 10^5$ molecule cm^{-3})⁸. Οι κύριες ετερογενείς διαδικασίες που είναι υπεύθυνες για την ύπαρξη ατόμων χλωρίου, στον μεγαλύτερο όγκο της τροπόσφαιρας, λαμβάνουν χώρα πλησίον της θάλασσας, συμμετέχοντας του κύριου στερεού συστατικού της, NaCl, και παρουσία N₂O₅ ή ClONO₂ και περιγράφονται στο παρακάτω σχήμα:



Οι διεργασίες αυτές οδηγούν στη δημιουργία φωτοαποικοδομήσιμων σε ακτινικά μήκη κύματος (ακτινοβολία που προκαλεί φωτοχημικές αντιδράσεις π.χ. υπεριώδης), πρόδρομων ενώσεων ατομικού χλωρίου. Συνυπεύθυνες διαδικασίες στη βιογενή εκπομπή φωτοευαίσθητων χλωριωμένων χημικών οντοτήτων (ClNO₂), φέρονται να αποτελούν και καταλυτικές αντιδράσεις N₂O₅ με HCl, στην επιφάνεια αιωρούμενων σωματιδίων, σύμφωνα με τον απλοποιημένο προτεινόμενο⁹ μηχανισμό που απεικονίζεται στο σχήμα Σ.-1.3.1:



Σ.-1.3.1 Απλοποιημένος μηχανισμός ετερογενούς αντίδρασης μορίων αέριου N₂O₅ με μόρια αέριου HCl προς παραγωγή ClNO₂.⁹

1.3.3 Οξείδια του αζώτου (NO_x) και Νιτρικές ρίζες(NO₃)

Τα αζωτούχα οξείδια (NO και NO₂), λόγω της συμμετοχής τους σε ποικίλους βιο- και φωτο-χημικούς κύκλους, αποτελούν οντότητες πρόδρομες δραστικών ενώσεων, όπως οι νιτρικές ρίζες, NO₃¹. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, τα NO_x συμμετέχουν σε αδιάκοπους φωτοχημικούς κύκλους σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



Άξιο αναφοράς είναι ότι οι αντιδράσεις A.-1.3.6 και A.-1.3.7 αποτελούν την κύρια ανθρωπογενούς δραστηριότητας πηγή τροποσφαιρικού όζοντος, O₃. Ωστόσο, τις νυχτερινές ώρες, τα μόρια NO₂ δεν φωτοδιασπώνται και οποιαδήποτε εναπομείναντα μόρια NO αντιδρούν με O₃, με συνέπεια η συνολική χημεία των NO_x να καθίσταται πολύ διαφορετική¹:

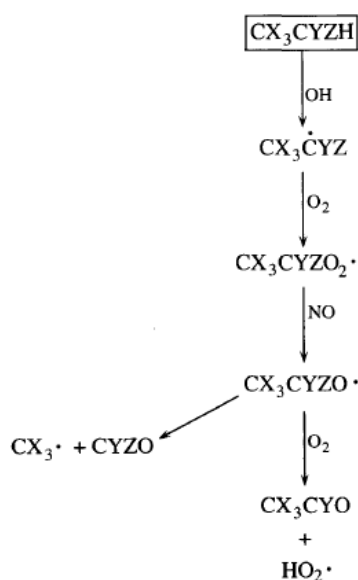


Με την αντίδραση A.-1.3.9 να είναι η μοναδική άμεση πηγή νιτρικών ριζών, NO₃ στην ατμόσφαιρα και την αντίδραση A.-1.3.11 να περιγράφει την θερμική αποικοδόμηση του N₂O₅. Η κύρια διεργασία διάσπασης των νιτρικών ριζών κατά τη διάρκεια της ημέρας αφορά στη φωτόλυσή τους:



1.3.4. Υδροφθοράνθρακες (HFC) στην Τροπόσφαιρα

Με την ολική κατάργηση των CFC, οι υδροφθοράνθρακες (HFC) αποτελούν μέχρι και σήμερα, ευρέως χρησιμοποιούμενες ενώσεις σε ευρύ φάσμα βιομηχανικών και καθημερινών εφαρμογών. Η ανάγκη για εκτενή μελέτη της χημείας των HFC, ανάγεται στην πτητικότητά τους, στην ύπαρξη ενός τουλάχιστον αποσπάσιμου ατόμου υδρογόνου και στην παρουσία των, εξαιρετικά πολωμένων, δεσμών C-F, στις εν λόγω ενώσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο δεσμός C-F απορροφά ισχυρά στο παράθυρο ακτινοβολίας της γης ($800 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) και έτσι η υπέρυθη ακτινοβολία που κανονικά θα διέφευγε στο διάστημα, εγκλωβίζεται στην Ατμόσφαιρα της Γης, επιτείνοντας το φαινόμενο υπερθέρμανσης του πλανήτη. Είναι γενικά αποδεκτό¹⁰ ότι εναρκτήριο στάδιο της συνολικής αποικοδόμησης των HFC είναι η απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου -H από το μόριο, όταν αυτό συναντήσει κάποιο οξειδωτικό της τροπόσφαιρας (OH, Cl, NO₃). Η προκύπτουσα αλογονωμένη άλκυλ-ρίζα αντιδρά ταχέως με O₂, προς παραγωγή αλογονωμένης υπερόξυρίζας η οποία, μέσω της αντίδρασης απόσπασης οξυγόνου με NO ή υδρο-υπεροξυ ρίζες, OH₂, οδηγεί στην παραγωγή αλογονωμένων αλκόξυ-ριζών. Τα δύο βασικά μονοπάτια σταθερών προϊόντων της αντίδρασης της αλκόξυρίζας είναι μέσω της σχάσης του δεσμού C-C και της απόσπασης ατόμου υδρογόνου προς δημιουργία HO₂. Ένα γενικευμένο σχήμα φαίνεται παρακάτω:



Σ.-1.3.2 Απλοποιημένο σχήμα τροποσφαιρικής αποικοδόμησης ενός αλογονομένου αλκανίου. Τα γράμματα X, Y και Z αναπαριστούν είτε άτομα αλογόνων (-Cl, -F, Br) είτε άτομα υδρογόνου -H.

Η ύπαρξη ομάδας CF_3 και αλογόνου προσδεμένου στον α -άνθρακα, στο τελικό προϊόν CX_3CYO , το καθιστά πιθανή πρόδρομη ένωση του τριφθοροοξικού οξέος, $\text{CF}_3\text{CO}(\text{O})\text{H}$ (TriFluoroAceticacid, TFA), μιας ένωσης που προκύπτει από την υδρόλυση φθοριωμένων καρβονυλικών ενώσεων σε σταγόνες ή στα σύννεφα ¹¹. Το TFA είναι ένα ισχυρό οξύ ($\text{pK}_a \sim 0.23$) και η ηλεκτραρνητική φύση των ατόμων F, στους δεσμούς C-F, αποδυναμώνει τον δεσμό O-H, καθιστώντας το εξαιρετικά υδατοδιαλυτό. Συνέπεια των παραπάνω χαρακτηριστικών είναι η βιοσυσσώρευση του καθαρά ανθρωπογενούς προελεύσεως TFA, κυρίως μέσω της βροχής, και η διαταραχή της οξύτητας διαφόρων οικοσυστημάτων σε βαθμό που, μέχρι και σήμερα, παραμένει απροσδιόριστος. Έτσι, ο ποσοτικός προσδιορισμός της έμμεσης χημικής παραγωγής και η εκτίμηση του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής των πρόδρομων του TFA ενώσεων, μπορούν να αποτελέσουν δείκτη πρόβλεψης της κατανομής συγκέντρωσης του TFA στο περιβάλλον. Σημείο εστίασης της παρούσας διατριβής είναι η εκτίμηση της απόδοσης παραγωγής της πρόδρομης του TFA ένωσης, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, ως τελικό σταθερό προϊόν της τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του HFC-134a.

Βιβλιογραφία

1. John H. Seinfeld, S. N. P., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, (2006); Vol. 4th.
2. Chapman, S. A., Theory of Upper–Atmospheric Ozone. In *Memoirs of the Royal Meorological Society*, (1930); Vol 3.
3. N.R. Bates, M. N., *Journal of Geophysical Research* (1950), (55), 301.
4. Molina, M. J. R., F. S., *Nature* (1974), 249, 810.
5. M. J. Molina, F. S. R., Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. *Nature* (1974), 249, 810-812.
6. Benedick, R. E., Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer. (1996), 231-246.
7. (a) H. Berresheim, T. E., N. Mihalopoulos, F. Rohrer., OH in the coastal boundary layer of Crete during MINOS: Measurements and relationship with ozone photolysis. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* (2003), 3, 639-649; (b) C. Arsene, A. B., M. Kanakidou, B. Bonsang, N. Mihalopoulos., Tropospheric OH and Cl levels deduced from non-methane hydrocarbon measurements in a marine site. *Atmos. Chem. Phys.* (2007), 7, 4661–4673.
8. T.E. Graedel, W. C. K., Tropospheric budget of reactive chlorine. *Global Biogeochemical Cycles* (1995), 9, 47-77.
9. Raff J.D., e. a., Chlorine activation indoors and outdoors via surface-mediated reactions of nitrogen oxides with hydrogen chloride. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* (2009), 106, 13647–13654.
10. Ernesto C. Tuazon, R. A., Tropospheric degradation products of CH₂FCF₃ (HFC-134a). *Journal of Atmospheric Chemistry* (1993), 1, 301-312.
11. Boutonnet., J. C., Environmental Risk Assesment of Trifluoroacetic Acid. *Human and Ecological Risk Assesment* (1999), 5, 59-124.

Κεφάλαιο 2:

Βασικές Έννοιες Χημικής Κινητικής

Η Χημική Κινητική είναι ο κλάδος της Φυσικοχημείας που αφορά στη μελέτη της ταχύτητας των χημικών αντιδράσεων καθώς και στην εξαγωγή μηχανιστικών μοντέλων που απεικονίζουν τη συμπεριφορά περίπλοκων χημικών συστημάτων.

2.1 Ταχύτητα αντίδρασης

Ως ταχύτητα αντίδρασης ορίζεται ο ρυθμός με τον οποίο καταναλώνονται τα αντιδρώντα ή παράγονται τα προϊόντα μιας χημικής αντίδρασης, με την πάροδο του χρόνου. Σε ένα σύστημα δύο αντιδρώντων, η χημική μεταβολή που λαμβάνει χώρα, περιγράφεται από τη γενική στοιχειομετρική εξίσωση¹:



όπου οι όροι a , b , c και d αναφέρονται ως στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδρώντων A , B και των προϊόντων C και D , αντίστοιχα. Οι a , b , c και d δηλώνουν τη στοιχειομετρική αναλογία με την οποία τα υπάρχοντα χημικά είδη συμμετέχουν στην αντίδραση. Παρά ταύτα, κατά γενική ομολογία, η απλοποιημένη έκφραση A.-2.1.1 δεν αρκεί για την ακριβή αποτίμηση της πορείας μιας χημικής αντίδρασης, καθώς οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις διεκπεραιώνονται σε περισσότερα του ενός στάδια, γνωστά και ως στοιχειώδεις αντιδράσεις. Η μαθηματική έκφραση του ρυθμού μεταβολής, r , της συγκέντρωσης των χημικών ειδών, για την γενικευμένη στοιχειομετρική εξίσωση, είναι:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad [\text{E.-2.1.1}]$$

Στην έκφραση E.-2.1.1 δεν πρέπει να παραλειφθεί η φυσική σημασία των προσήμων του ρυθμού μεταβολής συγκέντρωσης του κάθε συστατικού του χημικού συστήματος, με το αρνητικό πρόσημο να δείχνει την κατανάλωση των αντιδρώντων κατά τη χρονική διάρκεια της αντίδρασης, και το αντίστοιχο θετικό να δείχνει την παραγωγή των προϊόντων. Οι διαστάσεις του r είναι $[\text{συγκέντρωση}] \times [\text{χρόνος}]^{-1}$ και οι μονάδες μέτρησης στο διεθνές σύστημα (S.I.) των μεγεθών είναι $\text{mole dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Για αντιδράσεις που συντελούνται στην αέρια φάση οι ευρέως χρησιμοποιούμενες μονάδες συγκέντρωσης που είναι molecule cm^{-3} .

2.2 Τάξη και Μοριακότητα Αντίδρασης

Στην απλούστερη μορφή της, η ταχύτητα μιας αντίδρασης δύναται να εκφραστεί ως γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων υψωμένες σε κάποια δύναμη, μέσω ενός συντελεστή αναλογίας k^2 :

$$r = k[A]^m[B]^n \quad [\text{E-2.2.1}]$$

Οι εκθέτες m και n εκφράζουν την τάξη της αντίδρασης, ως προς τα αντιδρώντα A και B αντίστοιχα, ενώ το άθροισμά τους αποτελεί τη συνολική τάξη της αντίδρασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τάξη είναι μια πειραματικά προσδιοριζόμενη ποσότητα, δεδομένου ότι προσδιορίζεται από την πειραματική μέτρηση του νόμου ταχύτητας μιας διεργασίας. Η τάξη μπορεί να λάβει οποιαδήποτε τιμή. Ο συντελεστής αναλογίας, k , καλείται συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης και από τη διαστατική ανάλυση προκύπτει ότι $k = [\text{συγκέντρωση}]^{-(m+n-1)} \times [\text{χρόνος}]^{-1}$. Επιπροσθέτως, όσον αφορά στις στοιχειώδεις αντιδράσεις, δηλαδή στις χημικές διαδικασίες που διεκπεραιώνονται σε ένα και μόνο στάδιο, μπορεί να οριστεί η μοριακότητα της αντίδρασης, μια ποσότητα που δηλώνει το πλήθος των αντιδρώντων μορίων που αλληλεπιδρούν στο εν λόγω στάδιο. Η μοριακότητα, σε αντίθεση με την τάξη, μπορεί να λάβει μόνο θετικές ακέραιες τιμές, με συνηθέστερες 1 και 2, και σπανιότερη την 3. Οι πιθανότητες περισσότερα από 3 άτομα να βρεθούν χωρικά με τον κατάλληλο προσανατολισμό και την απαιτούμενη ενέργεια για $dt \rightarrow 0$, ώστε να οδηγήσουν σε προϊόντα, είναι ουσιαστικά μηδαμινές.

2.3 Νόμος Ταχύτητας – Χρόνος Ζωής

Η κινητική διερεύνηση των χημικών αντιδράσεων έχει τις βάσεις της στον προσδιορισμό της μεταβολής της συγκέντρωσης αντιδρώντων και προϊόντων συναρτήσει του χρόνου. Από τον εκάστοτε νόμο ταχύτητας, δύναται να εξαχθούν οι μαθηματικές εκφράσεις, όπως παρατίθενται στον πίνακα Π.-2.3.1.

Αντίδραση	Τάξη	Μαθηματική Έκφραση
$A \rightarrow P$	1	$\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt$
$A + B \rightarrow P$	2	$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln\left(\frac{[A]_t[B]_0}{[A]_0[B]_t}\right) = kt$
$nA \rightarrow P$	N	$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right)$

Ο ορισμός του χρόνου ζωής εξαρτάται από την εύρεση του απαιτούμενου χρόνου για την ελάττωση της αρχικής συγκέντρωσης $[A_0]$ στο $[A_0]/e$. Αντιστοίχως, η χρονική διάρκεια της αντίδρασης που απαιτείται το $[A_0]$ να ελαττωθεί στο $[A_0]/2$ ονομάζεται χρόνος ημιζωής και η γενικευμένη μαθηματική έκφραση αυτού είναι³:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)[A]_0^{n-1}} \quad [\text{E-2.3.1}]$$

Όταν μελετώνται αντιδράσεις πρώτης τάξης, οι χρόνοι ζωής και ημιζωής φέρονται να μην εξαρτώνται από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος, παρά μόνο από το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης k :

$$t_{1/e} = 1/k \quad [\text{E-2.3.2}]$$

$$t_{1/2} = \ln 2/k \quad [\text{E-2.3.3}]$$

2.4 Σύνθετες Αντιδράσεις

Οι αντιδράσεις που συντελούνται σε παραπάνω από ένα στάδια, ονομάζονται σύνθετες. Για να θεωρηθεί μια αντίδραση στάδιο μια πολύπλοκης χημικής διαδικασίας, πρέπει εξ ορισμού να είναι στοιχειώδης. Οι κύριες κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται οι σύνθετες αντιδράσεις είναι οι εξής:

α. Παράλληλες αντιδράσεις

β. Διαδοχικές αντιδράσεις

γ. Αμφίδρομες αντιδράσεις

Στις παράλληλες αντιδράσεις, το αντιδρών συμμετέχει σε περισσότερες από μία σύγχρονες στοιχειώδεις χημικές διεργασίες, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του αντιδρώντος A δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] = -(k_1 + k_2)[A] \quad [\text{E-2.4.1}]$$

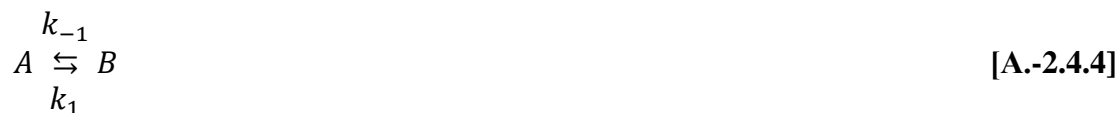
Ως διαδοχικές, ορίζονται οι αντιδράσεις κατά τις οποίες το αρχικό αντιδρών μετατρέπεται σε ένα ενδιάμεσο, ως προς την τελική έκβαση της αντίδρασης, προϊόν, το οποίο με τη σειρά του αποτελεί αντιδρών για το επόμενο χρονικά στοιχειώδες στάδιο. Ένα απλουστευμένο σχήμα διαδοχικής αντίδρασης παρατίθεται παρακάτω:



Με το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης του ενδιαμέσου B να δίνεται από την έκφραση:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad [\text{E-2.4.2}]$$

Τέλος, στις αμφίδρομες αντιδράσεις, που αποτελούν στην πραγματικότητα μια ειδική περίπτωση διαδοχικών αντιδράσεων, το αντιδρών A παράγει το B με ένα συντελεστή ταχύτητας k_1 , και οι ρόλοι αντιδρώντος και προϊόντος αντιστρέφονται, καθώς δύναται το A να επανασχηματιστεί από το B με συντελεστή ταχύτητας k_{-1} :



2.5 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας Αντίδρασης

Σύμφωνα με την τη μαθηματική έκφραση του γενικευμένου νόμου ταχύτητας, το πόσο γρήγορα θα διεκπεραιωθεί μια χημική αντίδραση, εξαρτάται αφενός από τις συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων, μια οποιαδήποτε χρονική στιγμή της αντίδρασης και αφετέρου από το συντελεστή ταχύτητας k . Εξ ορισμού, η θερμοκρασία αποτελεί μέτρο της μέσης κινητικής ενέργειας ενός πληθυσμού μορίων και η κινητική ενέργεια με τη σειρά της είναι άρρηκτα συνυφασμένη με την ταχύτητα. Η λογική αυτή σκέψη οδήγησε το 1889, το Σουηδό Χημικό Svante Arrhenius,⁴ έπειτα από μια σειρά πειραμάτων, να εξαγάγει την σχέση εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας μιας αντίδρασης, k , από την θερμοκρασία ως εξής:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [\text{E-2.5.1}]$$

όπου A , ο προεκθετικός παράγοντας, E_a , η ενέργεια ενεργοποίησης, R , η παγκόσμια σταθερά ιδανικών αερίων και T , η θερμοκρασία. Ο προεκθετικός παράγοντας, που αναφέρεται συχνά ως παράγοντας συχνότητας ή προσανατολισμού, αφορά στη γεωμετρία και στον προσανατολισμό των μορίων, κατά την κρούση, και ουσιαστικά συμπεριλαμβάνει το συνολικό αριθμό κρούσεων και τον προσανατολισμό τους, ώστε αυτές που πληρούν τις γεωμετρικές προϋποθέσεις και ενέχουν το κατάλληλο ενεργειακό περιεχόμενο, E_a , να επιλεγούν και να προσδιορίσουν την πιθανότητα της συλλογής των αντιδρώντων που θα καταλήξουν σε προϊόντα. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι καθοριστικό ρόλο για την έκβαση αλλά και τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του k της αντίδρασης διαδραματίζει η ενέργεια ενεργοποίησης, που ορίζεται ως το ελάχιστο απαιτούμενο ενεργειακό περιεχόμενο που πρέπει να έχουν τα αντιδρώντα για να υπερνικηθούν οι απωστικές αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονιακών τους νεφών και, με κατάλληλο προσανατολισμό, να οδηγηθούν σε προϊόντα. Η ενέργεια ενεργοποίησης αποτελεί ένδειξη της πολυπλοκότητας ή μη μιας χημικής αντίδρασης, καθώς η τιμή της για στοιχειώδεις αντιδράσεις μπορεί να είναι μόνο θετική. Η ενέργεια ενεργοποίησης μιας σύνθετης διαδικασίας είναι το άθροισμα των ενεργειών ενεργοποίησης όλων των επιμέρους στοιχειωδών αντιδράσεων. Σε ένα σύνθετο χημικό σχήμα, εάν η συνολική ενέργεια ενεργοποίησης είναι αρνητική, ο συντελεστής ταχύτητας εμφανίζει αντίστροφη εξάρτηση από τη θερμοκρασία².

2.6 Προσδιορισμός Απόδοσης Προϊόντων Οξειδωσης

2.6.1 Κινητικός Προσδιορισμός Απόδοσης

Η διεξοδική μελέτη σύνθετων χημικών αντιδράσεων και η ικανοποιητική μηχανιστική απεικόνιση φαινομένων, προϋποθέτουν, πέρα από την κατανόηση των κινητικών παραμέτρων, την ποσοτικοποίηση των τελικών σταθερών προϊόντων και τη διερεύνηση των πιο πιθανών “χημικών οδών” που διασχίζουν οι χημικές οντότητες του εκάστοτε συστήματος, μέχρι το πέρας της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, σε σύνθετες χημικές διαδικασίες, τα χημικά είδη που συμμετέχουν μπορούν να διέλθουν από ποικίλα χημικά μονοπάτια και τα ίδια να αποτελέσουν προϊόντα και αντιδρώντα συγχρόνως. Προς άρση της πολυπλοκότητας μιας δαιδαλώδους χημικής διεργασίας, τα επιμέρους στάδια μελετώνται ξεχωριστά και τα τελικά σταθερά προϊόντα ποσοτικοποιούνται, σταδιακά, σε πραγματικό χρόνο, ως προς τα αρχικά αντιδρώντα. Με δεδομένη την αποκλειστικά χημική κατανάλωση του κάθε αρχικού αντιδρώντος και την απουσία οποιουδήποτε φαινομένου συσσώρευσης ή απώλειας με οποιαδήποτε μη χημική διαδικασία, τα χημικά συστήματα δύναται να ταξινομηθούν ως προς την πολυπλοκότητά τους ως εξής:

- Κατανάλωση αντιδρώντος προς ένα κανάλι προϊόντων
- Κατανάλωση αντιδρώντος προς πολλαπλά κανάλια προϊόντων
- Παραγωγή προϊόντων από πολλαπλά κανάλια αντιδρώντων

Μια καλή προσομοίωση της πρώτης περίπτωσης είναι η στοιχειομετρική στοιχειώδης αντίδραση:



με το A να είναι το περιοριστικό αντιδρών και το B να είναι σε περίσσεια. Η σχετική εκατοστιαία απόδοση παραγωγής του προϊόντος C (% Yield(C)) ορίζεται ως ο λόγος του ρυθμού παραγωγής του C στη μονάδα του χρόνου προς το ρυθμό κατανάλωσης του A:

$$\% \text{Yield}(C) = \frac{\text{Παραγόμενο } C}{\text{Καταναλισκόμενο } A} \times 100 \% = \frac{\frac{d[C]}{dt}}{-\frac{d[A]}{dt}} \times 100 \% = \frac{k[A][B]}{k[A][B]} \times 100 \% = 100\% \quad \text{[E-2.6.1.1]}$$

Όσον αφορά στην περίπτωση των πολλαπλών καναλιών προϊόντων, ας θεωρηθεί το σύστημα παράλληλων στοιχειωδών αντιδράσεων:



Εύκολα παρατηρεί κανείς ότι η σχετική απόδοση σχηματισμού έκαστου προϊόντος πάυει να είναι 100% και πλέον ορίζεται ένας ποσοστιαίος λόγος, που έχει ισχυρή εξάρτηση από τους συντελεστές ταχύτητας της κάθε διεργασίας:

$$\% \text{Yield}(A_1) = \frac{\text{Παραγόμενο } A_1}{\text{Καταναλισκόμενο } A} \times 100\% = \frac{\frac{d[A_1]}{dt}}{-\frac{d[A]}{dt}} \times 100\% = \frac{k_1[A]}{-(-k_1[A] - k_2[A][B])} \times$$

$$100\% = \frac{k_1}{k_1 + k_2[B]} \times 100\% \quad [\text{E.-2.6.1}]$$

Η ποσοστιαία απόδοση που εξάγεται ταυτίζεται με τον λόγο διακλάδωσης, α , (branching ratio). Τέλος, όσον αφορά στην περίπτωση των πολλαπλών οδών παραγωγής ενός προϊόντος, αν θεωρηθεί το σχήμα:



η απόδοση του προϊόντος P δεν έχει νόημα να οριστεί ως προς κάποιο αντιδρών, ακόμα και αν αυτό είναι περιοριστικό για την αντίδραση που συμμετέχει. Ωστόσο έχει νόημα ο ορισμός του λόγου διακλάδωσης, α , του κάθε καναλιού:

$$\% \alpha_1(P) = \frac{\text{Παραγόμενο Ρ από το μονοπάτι 1}}{\text{Παραγόμενο Ρ}} \times 100\% = \frac{\left[\frac{d[P]}{dt}\right]_1}{\left[\frac{d[P]}{dt}\right]_1 + \left[\frac{d[P]}{dt}\right]_2} \times 100\% =$$

$$\frac{k_1[A]}{k_1[A] + k_2[B][C]} \times 100\% \quad [\text{E.-2.6.3}]$$

2.6.2. Άμεσος Προσδιορισμός Απόδοσης Προϊόντων

Παρά τις απλοποιημένες εκφράσεις που δύναται να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της απόδοσης προϊόντων και του λόγου διακλάδωσης των καναλιών αντίδρασης, σε ένα χαώδες σύστημα, όπως π.χ. η ατμόσφαιρα, είναι πρακτικά αδύνατο να απομονωθούν όλα τα επιμέρους στάδια μιας χημικής διεργασίας, που οδηγούν στα παρατηρούμενα τελικά προϊόντα. Οι σύνθετες ατμοσφαιρικές χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση, στην πλειονότητά τους, απαρτίζονται από αλυσιδωτές αντιδράσεις και πολλά από τα χημικά είδη που συμμετέχουν σε αυτές (π.χ. ρίζες, άτομα, δραστικές οντότητες), χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μικρούς χρόνους ζωής, με αποτέλεσμα η ποσοτικοποίησή τους, με τις κλασικές αναλυτικές τεχνικές, να καθίσταται πρακτικά αδύνατη. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος να μετράται έμμεσα η απόδοση των προϊόντων ως προς κάποιο αντιδρών είναι με τη μέτρηση μιας ιδιότητας, η οποία σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση. Για χημικά μόρια, τα οποία περιέχουν δεσμούς που όταν απορροφούν φωτόνια διεγείρονται δονητικοπεριστροφικά [C-O, C=O, C-H, H-O, C-X (X: F, Cl, Br), N-O, C-N], η φασματοσκοπία υπερύθρου⁵ (IR) φέρεται να αποτελεί ιδανική αναλυτική τεχνική προσδιορισμού απόδοσης σταθερών τελικών προϊόντων, ως προς τα σταθερά αντιδρώντα. Ο συσχετισμός της συγκέντρωσης του κάθε συμμετέχοντος χημικού είδους την στιγμή t της αντίδρασης γίνεται μέσω του νόμου των Beer και Lambert:

$$A = \sigma \times l \times C \quad [\text{E.-2.6.4}]$$

όπου A η τιμή απορροφητικότητας, σ , η ενεργός διατομή απορροφητικότητας στο υπέρυθρο, που εκφράζει την πιθανότητα ένα είδος να απορροφήσει ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος και έχει συνήθως μονάδες μέτρησης $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$, l , η οπτική διαδρομή του μέσου στο οποίο βρίσκεται το δείγμα σε cm , και C , η αριθμητική πυκνότητα της ένωσης συνήθως εκφρασμένη σε molecule cm^{-3} . Συνεπώς, η απόδοση ενός προϊόντος στο πολύπλοκο σχήμα αντίδρασης



δίνεται από τη σχέση:

$$\% \text{ Yield}(P) = \frac{\text{Παραγόμενο } P}{\text{Καταναλισκόμενο } R} \times 100 \% = \frac{[P]_t}{[R]_0 - [R]_t} \times 100 \% =$$

$$\frac{\frac{A_{P_t}}{\sigma_{P \times l}}}{\frac{A_{R_0} - A_{R_t}}{\sigma_{R \times l}}} \times 100 \% = \frac{\sigma_R}{\sigma_P} \frac{A_{P_t}}{A_{R_0} - A_{R_t}} \times 100 \% \quad [\text{E.-2.6.5}]$$

όπου ο δείκτης, t , δηλώνει τη χρονική στιγμή της αντίδρασης που λήφθηκε η τιμή της απορροφητικότητας. Ως εκ τούτου, η κατάστρωση της γραφικής παράστασης της παραγωγής του P ως προς την κατανάλωση του R θα είναι μια ευθεία που διέρχεται από την αρχή των αξόνων (καθώς πριν αρχίσει η αντίδραση δεν υπάρχει ούτε παραγωγή P, ούτε κατανάλωση R) και η κλίση της ευθείας περιγράφει την απόδοση του προϊόντος P. Οποιαδήποτε σημαντική απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά είναι ένδειξη ύπαρξης περισσότερων καναλιών παραγωγής ή κατανάλωσης. Με αλλαγή παραμέτρων όπως πίεση και θερμοκρασία, κυρίως σε αντιδράσεις στην αέρια φάση, μπορεί να ελεγχθεί άμεσα η επίδραση που είχε η κάθε διαταραχή, στην προβλεπόμενη συμπεριφορά μετατροπής του μετρούμενου προϊόντος, αλλά και να εξαχθούν μηχανιστικές πληροφορίες, μέσω των ταυτοποιημένων τελικών προϊόντων. Τέλος, ως μέτρο εγκυρότητας της ποιοτικής και ποσοτικής ταυτοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί το γενικευμένο ισοζύγιο μάζας μιας χημικής αντίδρασης. Σε ένα γενικό σχήμα αντίδρασης ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης κάποιας π.χ. φθοριωμένης πτητικής οργανικής ένωσης, η συνολική μάζα του φθορίου στην αρχή της αντίδρασης οφείλει να είναι ίση με τη μετρούμενη μάζα φθορίου στο πέρας της αντίδρασης και αυτή να είναι πλήρως κατανεμημένη στα τελικά προϊόντα της αντίδρασης. Η μη ικανοποίηση αυτής της προϋπόθεσης οδηγεί σε επανεξέταση του προτεινόμενου μηχανισμού και δηλώνει την μη παρατήρηση ορισμένων προϊόντων είτε επειδή η τεχνική ανίχνευσης δεν είναι ευαίσθητη στην ανίχνευσή τους, είτε λόγω συμπύκνωσής τους ή ετερογενούς τους κατανάλωσης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.

Βιβλιογραφία

1. Atkins., P. W., *Φυσικοχημεία*. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης: Ηράκλειο Κρήτης, (2001).
2. Παπαδημητρίου., Β. Χ. Διδακτορική Διατριβή: Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με Σειρά Φθοριωμένων Αλκοολών, στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση του Μηχανισμού Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησής τους. Πανεπιστήμιο Κρήτης, (2005).
3. M.J. Pilling, P. W. S., *Reaction Kinetics*. Oxford Science Publication.: Oxford., (1997).
4. Arrhenius, S. Z., *Physik. Chem.* (1889), 4, 226.
5. Stewart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley: (2004).

Κεφάλαιο 3: Σκοπός Μελέτης

Κύριο στόχο της παρούσας διατριβής, στο πλαίσιο απόκτησης μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, αποτέλεσε η μηχανιστική διερεύνηση της Τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του 1,1,1,2 τετραφθοροαιθανίου ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a), σε συνθήκες ελεύθερης Τροπόσφαιρας και σε συνθήκες ρυπασμένου Περιβάλλοντος (παρουσία NO_x), προκειμένου να αποτιμηθεί η συνολική του επίδραση στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα. Το HFC-134a είναι ένας κορεσμένος Υδροφθοράνθρακας (HydroFluoroCarbon, HFC), που ανήκει στη δεύτερη γενιά εναλλακτικών των χλωροφθορανθράκων (ChloroFluoroCarbons, CFC), και χρησιμοποιείται ευρέως μέχρι σήμερα, κυρίως σαν συστατικό μειγμάτων, σε συστήματα ψύξης και κατά κόρον σε κλιματιστικές μονάδες αυτοκινήτων. Η επιλογή των HFC ως υποκατάστατα των CFC, βασίστηκε αφενός στη διατήρηση των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων, καθώς περιέχουν δεσμούς C-F (σχετικά χημικά αδρανείς δεσμοί) και αφετέρου στο μηδενικό δυναμικό καταστροφής του όζοντος (Ozone Depletion Potential, ODP) και στο σημαντικά χαμηλότερο δείκτη παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warming Potential, GWP) σε σχέση με αυτό των CFC. Ο τελευταίος, όσον αφορά στο HFC-134a, σύμφωνα με τα όρια που θεσπίστηκαν από την Παγκόσμια Ατμοσφαιρική κοινότητα, δεν πληροί τις απαραίτητες προϋποθέσεις και στο πλαίσιο αυτό, τα τελευταία χρόνια, η παγκόσμια βιομηχανική παραγωγή του HFC-134a τέθηκε υπό αυστηρό έλεγχο.

Ωστόσο, σημαίνουντα ρόλο στη συνολική αποτίμηση της επίδρασης μιας ένωσης στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα (Full Life – Cycle Assessment), ακόμα και αν η βιομηχανική παραγωγή της σταματήσει ολοκληρωτικά, διαδραματίζει η ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής τους οξείδωσης, που εκκινείται από την αντίδρασή της με τα φερόμενα ως “απορρυπαντικά” (OH , Cl , NO_3 και O_3) της Τροπόσφαιρας, καθώς και η αποτίμηση της ατμοσφαιρικής τους επικινδυνότητας.

Κίνητρο για την παρούσα μελέτη αποτέλεσε αφενός η περιορισμένη έρευνα όσον αφορά στα προϊόντα αποικοδόμησης του HFC-134a σε θερμοκρασίες και πιέσεις που αντιστοιχούν στην ατμόσφαιρα, σε ρυπασμένο και μη περιβάλλον, και αφετέρου η άμεση σύνδεση του HFC-134a με την ατμοσφαιρική παραγωγή μιας, καθαρά ανθρωπογενούς προελεύσεως και συγχρόνως αμφιβόλου τοξικότητας, ένωσης, του τριφθοροοξικού οξέος ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$, TFA).^{1,2} Είναι πλέον γνωστό,^{2,3,4,5} ότι σημαντική πρόδρομη ένωση του TFA στην ατμόσφαιρα είναι η υπερφθοριωμένη

ακεταλδεΐδη, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, η οποία αποτελεί ένα από τα κύρια τελικά προϊόντα τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$. Τέλος, να αναφερθεί πως η επικρατέστερη μελέτη μέχρι και σήμερα που αφορά στα προϊόντα έχει γίνει από τους Wallington et al.⁴ και να σημειωθεί πως η εν λόγω ερευνητική ομάδα χρησιμοποίησε κινητικά μοντέλα για την ποσοτικοποίηση των προϊόντων. Αντιθέτως, στην παρούσα έρευνα η σχετική απόδοση παραγωγής των προϊόντων προσδιορίζεται άμεσα κάθε στιγμή της αντίδρασης.

Για την ποσοτικοποίηση της κατανομής της $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ στην Τροπόσφαιρα που προέρχεται από το εν λόγω εναλλακτικό, καθώς επίσης και για τη μελλοντική σχεδίαση ασφαλέστερων εναλλακτικών, απαιτείται η γνώση του μηχανισμού αποικοδόμησης, που στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε μέσω Χημικής Κινητικής και υπέρυθρης Φασματοσκοπίας. Συγκεκριμένα από την τάση που εμφανίζει η τιμή της απόδοσης παραγωγής της $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ συναρτήσει θερμοκρασίας, πίεσης και αφθονίας μοριακού οξυγόνου, προέκυψαν σημαντικά συμπεράσματα που οδήγησαν στο μηχανισμό της διαδικασίας. Η υπέρυθρη φασματοσκοπία παρέχοντας το αποτύπωμα της εσωτερικής δομής των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ταυτοποίησης των τελικών προϊόντων, ενώ η διαφορική εφαρμογή της διαχώρισε το φασματικό χώρο σε αντιδρώντα και προϊόντα, μειώνοντας την πολυπλοκότητα των φασμάτων. Με τη χρήση του νόμου των Beer – Lambert κατέστη εφικτή η ποσοτικοποίηση των προϊόντων και επέτρεψε την εφαρμογή της Χημικής Κινητικής για τη μελέτη των χημικών αντιδράσεων. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δύνανται να εισαχθούν σε Φωτοχημικά Μοντέλα Προσομοίωσης της Ατμόσφαιρας, καθώς παρέχουν δεδομένα για το σύνολο των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας (μεταβολή με υψόμετρο) που συναντώνται στην Τροπόσφαιρα και να προσδιοριστεί με ακρίβεια η κατανομή του $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ και η συνολική συνδρομή του στο αποθεματικό του TFA, σε θάλασσες και ωκεανούς. Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι αντίστοιχες μελέτες μπορούν να διεξαχθούν για τα προτεινόμενα εναλλακτικά του HFC-134a, να προβλεφθεί η επίδρασή τους στην ποιότητα τα Ατμόσφαιρας και το Κλίμα και να χαραχθούν κατάλληλες στρατηγικές σχεδίασης και χρήσης κατάλληλων εναλλακτικών.

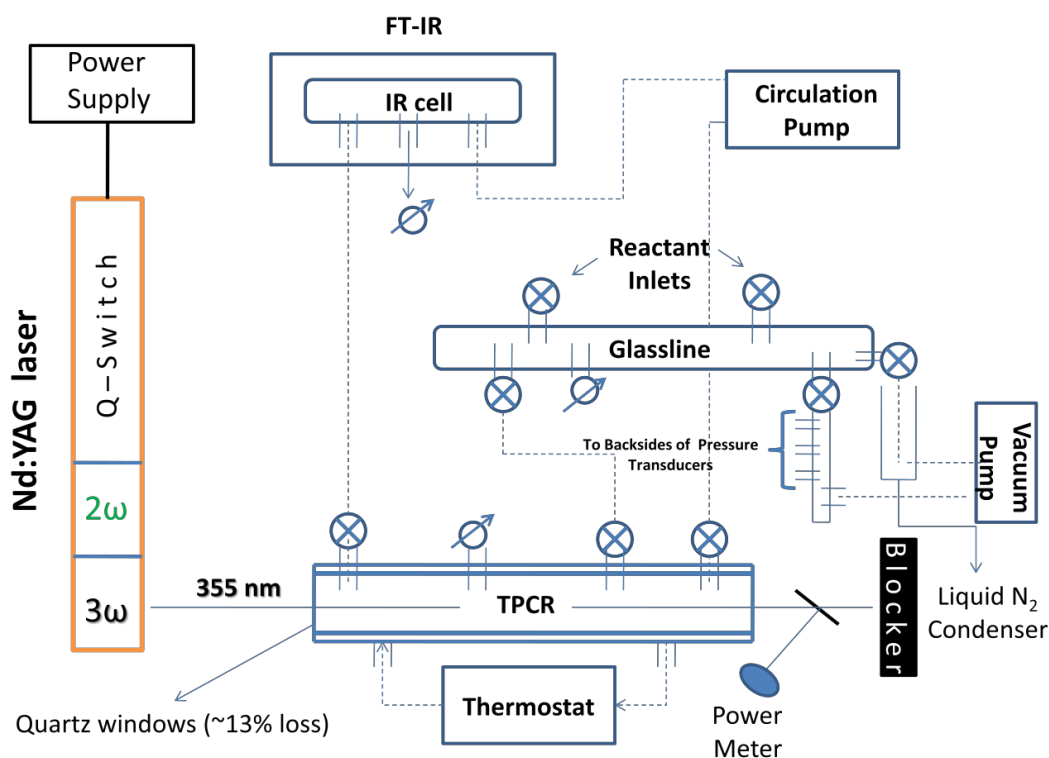
Βιβλιογραφία

1. Boutonnet., J. C., Environmental Risk Assesment of Trifluoroacetic Acid. *Human and Ecological Risk Assesment*. (1999), 5, 59-124.
2. Kanakidou, M., dentener, F.J., Crutzen, P.J., A global three-dimensional study of the fate of HCFCs and HFC-134a in the troposphere. *Journal of Geophysical Research* (1995), 100, 18781–18801.
3. Sehested, J., Wallington, T.J., Atmospheric chemistry of hydrofluorocarbon 134a. Fate of the alkoxy radical CF₃O. *Environmental Science and Techonology* (1993), 27, 146-152.
4. T. J. Wallington and M. D. Hurley, J. M. F., J. J. Orlando, and G. S. Tyndall, J. Sehested and T. E. Møgelberg, O. J. Nielsen, Role of Excited CF₃CFHO Radicals in the Atmospheric Chemistry of HFC-134a. *J. Phys. Chem.* (1996), 100, 18116-18122.
5. Alam S. Hasson, C. M. M., Ian W. M. Smith, The Fluorine Atom Initiated Oxidation of CF₃CFH₂ (HFC - 134a) Studied by FTIR Spectroscopy. *Journal of Chemical Kinetics* (1998).

Κεφάλαιο 4: Πειραματικό Μέρος

4.1 Τεχνική TPCR/FT-IR

Τα πειράματα προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης του HFC 134-a, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, με άτομα χλωρίου, Cl, και τα πειράματα για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων της τροποσφαιρικής οξείδωσής του, διεξήχθησαν με τη στατική τεχνική του θερμοστατούμενου φωτοχημικού αντιδραστήρα (Thermostatted Photochemical Reactor, TPCR) συζευγμένη με φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματιζόμενη κατά Fourier (Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy, FT-IRS). Στο σχήμα Σ.-4.1.1 απεικονίζεται απλουστευμένο διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης:



Σ.-4.1.1 Απλουστευμένο διάγραμμα πειραματικής διάταξης όπως χρησιμοποιήθηκε για την κινητική μελέτη της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{HFC-134a}$ στην αέρια φάση και για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξείδωσης. Μέσω της γραμμής παροχής αερίων (Glassline) γίνεται ελεγχόμενα η παροχή των αντιδραστήριων στον αντιδραστήρα, καθώς και η εκκένωσή του μέσω της αντλίας κενού. Ο αντιδραστήρας (TPCR) αποτελεί το χώρο όπου πραγματοποιείται η αντίδραση ενώ τα οπτικά παράθυρα χαλαζία που διαθέτει (Quartz Windows), επιτρέπουν τη διέλευση υπεριώδους ακτινοβολίας η οποία παρέχεται από ένα παλμικό λέιζερ Nd:YAG με στόχο την παραγωγή των δραστικών ατόμων χλωρίου. Το αντιδρών μίγμα μεταφέρεται στο οπτικό κελί που είναι τοποθετημένο εντός του φασματοφωτομέτρου IR (IR Cell). Η αντλία ανακύκλωσης (Circulation Pump) ομογενοποιεί τη σύσταση στο οπτικό κελί και στον αντιδραστήρα.

Τα βασικά δομικά συστατικά της χρησιμοποιούμενης διάταξης είναι: α. ο διπλότοιχος θερμοστατούμενος κυλινδρικός αντιδραστήρας με προσαρτημένα, στα δύο του άκρα, οπτικά παράθυρα χαλαζία, διαπερατά σε υπεριώδη ακτινοβολία, ώστε να καθίσταται εφικτή η φωτοχημική παραγωγή των δραστικών ατόμων χλωρίου από μίγμα μοριακού χλωρίου σε ήλιο, β. η πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας και συγκεκριμένα η τρίτη αρμονική ενός Nd-YAG Laser ($\lambda = 355 \text{ nm}$) για την παραγωγή ατόμων χλωρίου, γ. κατασκευασμένη από γυαλί γραμμή παροχής αερίων (Glassline), μέσα από την οποία τροφοδοτούνται τα αέρια συστατικά στον αντιδραστήρα δ. το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου, όπου γίνεται η ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση σταθερών αντιδρώντων εντός ειδικά κατασκευασμένου οπτικού κελιού, που είναι σε σειρά συνδεδεμένο με τον αντιδραστήρα και ε. η αντλία ανακύκλωσης, που παρεμβάλλεται μεταξύ οπτικού κελιού και αντιδραστήρα και επισπεύδει την ομοιογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος μεταξύ των χώρων αντίδρασης και ανίχνευσης.

Η καταγραφή της πίεσης στον αντιδραστήρα, στο οπτικό κελί και στη γραμμή τροφοδοσίας, επιτυγχάνεται με τη χρήση διαφραγματικών μεμβρανών μέτρησης διαφορικής μέτρησης, με σημείο αναφοράς το κενό που επιτυγχάνεται μέσω χρήσης μίας περιστροφικής αντλίας. Επιπρόσθετα, η διάταξη είναι εφοδιασμένη με ρυθμιστικές και τύπου on/off βαλβίδες, για να καθίσταται ευχερέστερη η παροχή των αερίων συστατικών, ακόμα και σε πιέσεις που αντιστοιχούν σε υποδιαιρέσεις του 1 Torr.

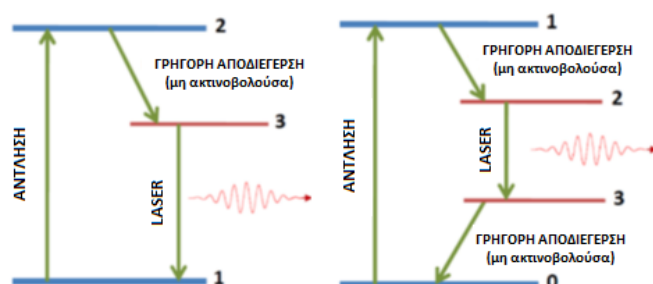
4.2 Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας, ο χώρος όπου συντελούνται οι προς μελέτη χημικές διεργασίες αποτελεί το βασικότερο δομικό στοιχείο της πειραματικής διάταξης. Είναι ένας κυλινδρικός θάλαμος, κατασκευασμένος από διπλότοιχο γυαλί, μήκους $L = 84 \text{ cm}$, εσωτερικής διαμέτρου i.d. = 4 cm και όγκου $V = 4.22 \text{ dm}^3$. Όπως αναφέρθηκε, στα άκρα του έχουν προσαρτηθεί οπτικά παράθυρα χαλαζία (quartz), διαπερατά στην, απαραίτητη για την αντίδραση, υπεριώδη ακτινοβολία. Για τον περιορισμό της χημικής δραστηρότητας των τοιχωμάτων και των φαινομένων ετερογενούς

κατανάλωσης, αναπόφευκτης διεργασίας σε έναν χώρο με σχετικά μεγάλη επιφάνεια (1055.04 cm²), το εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι επιστρωμένο με λεπτό υμένιο φθοροπολυμερούς (Teflon® FEP-121A)¹. Το διάκενο που υπάρχει στη διπλότοιχη κατασκευή, φιλοξενεί κατάλληλα επιλεγμένο κυκλοφορητικό υγρό για τη θερμοστάτηση του χώρου αντίδρασης. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 296 K χρησιμοποιείται για τη θερμοστάτηση καθαρή μεθανόλη (T_b = 64.7 °C, T_m = -97.6 °C)² ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 0 °C χρησιμοποιήθηκε νερό. Τέλος, για τον περιορισμό απώλειας θερμότητας προς το περιβάλλον, ο αντιδραστήρας ήταν καλυμμένος με κατάλληλο θερμομονωτικό υλικό (AF/ARMAFLEX).

4.3 Nd-YAG Laser

Η φωτοχημική εκκίνηση των προς μελέτη αντιδράσεων έγινε με ένα Q-Switched Nd:YAG (Neodymium Yttrium Aluminum Garnet) laser. Τα laser νεοδυμίου είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα laser στερεής κατάστασης, με τα Nd:YAG να κατέχουν τα πρωτεία³. Ο κρύσταλλος YAG είναι ένα οξείδιο με χημικό τύπο Y₃Al₅O₁₂ και το ποσοστό ατόμων νεοδυμίου με τα οποία εμπλουτίζεται είναι περίπου στο 1%. Η επιλογή Nd³⁺, ως ιόντα πρόσμιξης στον κρύσταλλο, έγκειται στο παραπλήσιο μέγεθός τους με τα ιόντα υτρίου και συγχρόνως στις ενεργειακές στάθμες laser που παρέχει στον χημικά τροποποιημένο κρύσταλλο. Το Nd:YAG laser είναι ένα laser τεσσάρων επιπέδων και σε σχέση με ένα laser τριών επιπέδων, εμφανίζει μία επιπλέον μετασταθή ενεργειακή κατάσταση, που καθιστά ιδιαίτερα αποτελεσματικό το φαινόμενο lasing:



Σ.-4.3.1 Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας LASER **α.** τριών (αριστερά) και **β.** τεσσάρων (δεξιά) επιπέδων. **α.** Laser τριών επιπέδων: πρώτο βήμα αποτελεί η διέγερση των ατόμων από τη βασική κατάσταση σε ένα υψηλότερο επίπεδο ενέργειας (1→2). Η κατάσταση αυτή (2) είναι ασταθής και το άτομο αποδιεγείρεται γρήγορα μεταπίπτοντας στο επίπεδο (3) (κόκκινη γραμμή) όπου παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αποτέλεσμα αυτού είναι συσσώρευση στη στάθμη (3) και η επίτευξη αναστροφής πληθυσμών ως προς τη στάθμη (1) οπότε και ευνοείται η εξαναγκασμένη εκπομπή και η παραγωγή δέσμης λέιζερ. **β.** Laser τεσσάρων επιπέδων: η αρχή λειτουργίας για την επίτευξη της αναστροφής πληθυσμών είναι η ίδια με τη διαφορά ότι η μετάπτωση που δημιουργεί το lasing φαινόμενο δεν καταλήγει στη βασική κατάσταση (0) αλλά σε υψηλότερο επίπεδο (3)³⁻⁴

Καθώς το χαμηλότερο ενεργειακά επίπεδο της δράσης λέιζερ δεν είναι η θεμελιώδης ενεργειακή στάθμη, δεν υπάρχει συσσώρευση πληθυσμών και η διαδικασία της αναστροφής πληθυσμών μέσω άντλησης (pumping) είναι ιδιαίτερα αποδοτική, καθώς καθορίζεται αποκλειστικά από το χρόνο ζωής της εν λόγω κατάστασης. Μία επιπλέον ιδιότητα του κατιόντος νεοδυμίου, Nd^{3+} , είναι η διαπλάτυνση των φασματικών γραμμών (line broadening) ακτινοβολούσας αποδιέγερσης ενός υλικού. Η οπτική κοιλότητα που φιλοξενεί τον εμπλουτισμένο κρύσταλλο, φιλοξενεί επίσης δύο κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας, στα 1064 nm. Η άντληση γίνεται από λυχνίες στιγμιαίας έκλαμψης (flashlamps). Σημαντικό τμήμα του ευρέος φάσματος των λυχνιών καλύπτει την ενεργειακή διαφορά μεταξύ της βασικής και των διεγερμένων καταστάσεων. Με τη λειτουργία Q-Switch στην οπτική κοιλότητα, δύναται να παρεμποδιστεί η διαδικασία της ενεργού αποδιέγερσης και να υπάρξει μεγάλη συσσώρευση πληθυσμών στη διεγερμένη κατάσταση. Έπειτα ο πληθυσμός απελευθερώνεται απότομα προς το κατώτερο επίπεδο laser, παράγοντας στην έξοδο ισοενεργειακά φωτόνια με παράλληλες ταχύτητες και χωρικά και χρονικά σύμφωνα. Ακολουθώντας, διερχόμενα από μία αλληλουχία μη γραμμικών κρυστάλλων (δευτεριωμένου δισόξινου φωσφορικού καλίου, KDP) , παράγεται η 2^η και 3^η αρμονική, στα 532 (πράσινο) και 355 nm (υπεριώδες), αντίστοιχα. Η 3^η αρμονική χρησιμοποιείται για τη φωτόλυση του δεσμού Cl-Cl στο μόριο του Cl_2 .^{5,6}

4.4 Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματιζόμενη κατά Fourier (FT-IRS)

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος, έως την περιοχή των μικροκυμάτων, δηλαδή μεταξύ 0.7 και 300 μm , και διακρίνεται σε τρεις περιοχές: i. το εγγύς υπέρυθρο (NIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 0.8 - 2.5 μm (14.000 - 4.000 cm^{-1}), ii) το μέσο υπέρυθρο (MIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 2.5 - 25 μm (4.000 - 400 cm^{-1}) και iii. το άπω υπέρυθρο (FIR) φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ 25 - 300 μm (400 - 10 cm^{-1}). Η περιοχή NIR επιτρέπει τη μελέτη των υπέρτονων (overtones) και των αρμονικών δονήσεων ή δονήσεων συνδυασμού (harmonic or combination vibrations). Στο μέσο υπέρυθρο φάσμα (MIR) παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές στη δόνηση των μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ η άπω υπέρυθρη περιοχή (FIR) παρέχει πληροφορίες για τις μοριακές περιστροφές και τις δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού

πλέγματος (δονήσεις υποκαταστάτη-μετάλλου).⁷

Η μέθοδος της υπέρυθρης φασματοσκοπίας βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Η προέλευση των απορροφήσεων στο υπέρυθρο φάσμα είναι αποτέλεσμα της αλληλοεπίδρασης της ηλεκτρικής συνιστώσας της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το ηλεκτρικό δίπολο ενός μορίου. Βασική απαίτηση της εμφάνισης φάσματος απορρόφησης υπέρυθρου ενός μορίου είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής του, κατά την ταλάντωση. Αξίζει να σημειωθεί ότι όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής κάποιου δεσμού, τόσο αυξάνεται η πιθανότητα μετάβασης και η κορυφή απορρόφησης εμφανίζει υψηλότερη ένταση. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της τεχνικής FT-IR είναι ότι αποτελεί μία μη καταστρεπτική τεχνική, καθώς οι τιμές της ενέργειας των συγκεκριμένων φωτονίων κυμαίνονται μεταξύ 0.1 και 167 kJ mol⁻¹ και είναι σημαντικά χαμηλότερες από την ενέργεια διάσπασης της πλειονότητας των δεσμών στη φύση.⁴

Ένα φάσμα απορρόφησης αναπαριστά στην ουσία το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται από το δείγμα σε μία συγκεκριμένη ενέργεια (η ενέργεια στην οποία εμφανίζεται κάθε κορυφή σε ένα φάσμα απορρόφησης αντιστοιχεί στην ενέργεια μετάβασης από την $u = 0$ στη $u = 1$ και εξαρτάται από τη συχνότητα μίας μοριακής δόνησης), όπου στον άξονα x εμφανίζονται οι τιμές ενέργειας σε μονάδες κυματάρθμων (cm⁻¹), και ο άξονας y εκφράζει την απορροφητικότητα. Τα φάσματα διαπερατότητας (transmission spectra) χρησιμοποιούνται συνήθως για την ερμηνεία των φασματικών χαρακτηριστικών, ενώ τα φάσματα απορρόφησης (absorption spectra) ενδείκνυνται για ποσοτική ανάλυση. Η απορροφητικότητα A ορίζεται ως ο δεκαδικός λογάριθμος του λόγου την έντασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας (I_0) προς την ένταση της εξερχόμενης από το υλικό ακτινοβολίας (I):

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad [\text{E.-4.4.1}]$$

Η διαπερατότητα T δίνεται από την παρακάτω έκφραση:

$$T = \frac{I_f}{I_0} \quad [\text{E.-4.4.2}]$$

και εκφράζεται συνήθως ως επί τοις εκατό διαπερατότητα (%T). Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

$$A = -\log T \quad [\text{E.-4.4.3}]$$

Σύμφωνα με τον νόμο Beer και Lambert η απορροφητικότητα μπορεί να συσχετιστεί με τη συγκέντρωση ενός συστατικού στο προς μελέτη δείγμα ως εξής:

$$A = \sigma \times l \times [C] \quad [\text{E.-2.6.2}]$$

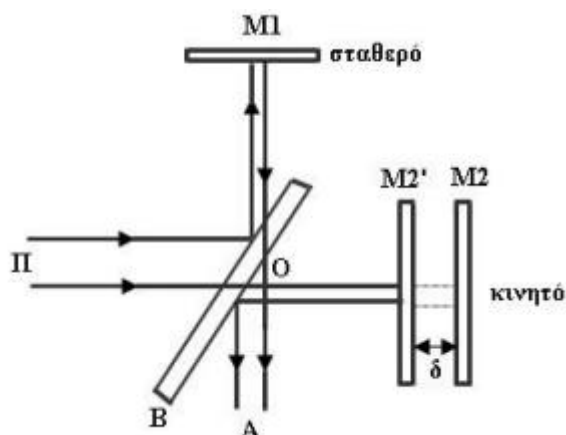
όπου $[C]$, η συγκέντρωση του δείγματος, l , το μήκος της οπτικής διαδρομής, κατά το οποίο το δείγμα αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία και σ , η ενεργός διατομή απορροφητικότητας υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR cross-section), η οποία περιγράφει την πυκνότητα πιθανότητας αλληλεπίδρασης φωτονίων υπέρυθρης ακτινοβολίας με την εκάστοτε ένωση και αποτελεί εγγενή ιδιότητα της ύλης.

4.5 Φασματοφωτόμετρο IR

Τα βασικά επιμέρους τμήματα ενός σύγχρονου φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου είναι: α. μια πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, β. ένα συμβολόμετρο Michelson, γ. ο χώρος εισαγωγής του δείγματος, δ. η μονάδα ανίχνευσης, και ε. το τμήμα ηλεκτρονικής επεξεργασίας.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου JASCO 6300, του οποίου τα τεχνικά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται αναφορικά στον πίνακα Π.-4.5.1. Η πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας της εν λόγω συσκευής είναι ένα κεραμικό υλικό, που εκπέμπει συνεχές φάσμα υψηλής έντασης. Ένα από τα πιο διαδεδομένα και ευρέως χρησιμοποιούμενα συμβολόμετρα είναι το συμβολόμετρο Michelson, το οποίο, όπως φαίνεται στο σχήμα Σ.-4.5.1, αποτελείται από δύο κάτοπτρα M_1 και M_2 , εκ των οποίων το ένα παραμένει σταθερό (fixed mirror), ενώ το άλλο είτε κινείται με σταθερή ταχύτητα είτε σε προκαθορισμένες, ισαπέχουσες θέσεις, στις οποίες παραμένει για μικρά χρονικά διαστήματα (moving mirror). Τα επίπεδα των δύο κάτοπτρων είναι κάθετα μεταξύ τους, ενώ ανάμεσα στο σταθερό και στο κινούμενο κάτοπτρο υπάρχει ένας διαχωριστής δέσμης 50/50 (beam splitter). Ο διαχωριστής δέσμης είναι ένα ημιδιαφανές κάτοπτρο, το οποίο αποτελείται από υλικό που δεν απορροφά στην υπέρυθρη περιοχή, με ανακλαστικότητα και διαπερατότητα 50%. Η υπέρυθρη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή κατευθύνεται στον διαχωριστή δέσμης, όπου διαχωρίζεται σε δύο κάθετα διαδιδόμενα κύματα, εκ των οποίων το ένα προσπίπτει στο σταθερό κάτοπτρο, ενώ το άλλο συναντά το κινητό. Εφόσον ανακλαστούν από τα κάτοπτρα (100 %), επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης, όπου από το σημείο αυτό, τα κύματα που

διαδίδονται προς την ίδια κατεύθυνση και προς τον ανιχνευτή της διάταξης συμβάλλουν, ανάλογα με τη διαφορά φάσης τους. Το αποτέλεσμα είναι ότι περίπου το μισό κάθε δέσμης καταλήγει στον ανιχνευτή, παρόλο που διέσχισαν διαφορετικές διαδρομές. Η διαφορά (δ) των οπτικών διαδρομών (optical path difference) μεταξύ των δύο φωτεινών δεσμών είναι $2(OM_2 - OM_2')$.



Σ.-4.5.1 Σχηματική αναπαράσταση συμβολόμετρου Michelson. Η προσπίπτουσα ακτινοβολία (II) διαχωρίζεται στο διαχωριστή δέσμης 50/50 (B) και προσπίπτει στα δύο κάτοπτρα. Με M1 συμβολίζεται το σταθερό κάτοπτρο ενώ με M2 το κινητό κάτοπτρο, η θέση του οποίου καθορίζει και το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που τελικά φτάνει στον ανιχνευτή δέσμης (A).

Όταν το κινούμενο κάτοπτρο κινείται βηματικά και η διαφορά των δύο οπτικών διαδρομών (δ) είναι μηδέν ή ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος της ακτινοβολίας, $\delta = n\lambda$ όπου $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, τότε παρατηρείται ενισχυτική συμβολή (constructive interference), και το σήμα που φτάνει στον ανιχνευτή λαμβάνει τη μέγιστη τιμή του. Αν όμως η διαφορά των δύο οπτικών διαδρομών είναι $\delta = (n + 1/2)\lambda$ όπου $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, τότε παρατηρείται καταστρεπτική συμβολή (destructive interference), δηλαδή απόσβεση. Στην περίπτωση που το κινούμενο κάτοπτρο κινείται με σταθερή ταχύτητα, τότε το σήμα στον ανιχνευτή μεταβάλλεται ημιτονοειδώς. Στην περίπτωση αυτή, όταν η πηγή εκπέμπει ένα συνεχές φάσμα συχνοτήτων ν , τότε η ένταση του σήματος ως συνάρτηση της καθυστέρησης $I'(\delta)$ δίνεται από την σχέση [E.-4.5.1]:

$$I'(\delta) = 2 \int_0^{\infty} I(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu\delta) d\nu = 2 \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu + 2 \int_0^{\infty} I(\nu)(\cos 2\pi\nu\delta) d\nu \quad [\text{E.-4.5.1}]$$

από όπου φαίνεται ότι η ένταση $I(\delta)$ αποτελείται από έναν σταθερό παράγοντα και έναν μεταβαλλόμενο, $2 \int_0^\infty I(\nu)(\cos 2\pi\nu\delta)d\nu$, ο οποίος είναι υπεύθυνος για την εμφάνιση του συμβολογραφήματος (interferogram). Το συμβολογράφημα αποτελεί ένα φάσμα στον χώρο του χρόνου (time domain spectrum), που απεικονίζει τις μεταβολές της απόκρισης του ανιχνευτή (ένταση) συναρτήσει του χρόνου κατά την κατοπτρική σάρωση, και παρέχει πληροφορίες για όλη την υπέρυθρη φασματική περιοχή στην οποία αποκρίνεται ο ανιχνευτής. Το συμβολογράφημα υπόκειται σε μαθηματική επεξεργασία με τη χρήση του μετασχηματισμού Fourier, όπου τελικά μετατρέπεται στο ληφθέν φάσμα IR, το οποίο αναπαριστά την ένταση συναρτήσει της συχνότητας (frequency domain spectrum)⁸.

Πίνακας Π.-4.5.1 Τεχνικά χαρακτηριστικά JASCO 6300.

Resolution	0.07 cm ⁻¹
Optical System	Single Beam
Interferometer	28° Michelson Interferometer
Mirror Coating	Gold
Light Source	High Intensity Ceramic Source
Measurement Wave Number Range	7800 – 350 cm ⁻¹
Signal – to –Noise Ratio	50000:1
Beam Splitter	Ge/KBr
Detector	DLaTGS
Rapid Scan	20 Hz

Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος του JASCO 6300 ήταν ένα οπτικό κελί μήκους 16.31 cm και είναι εφοδιασμένος με δύο εισόδους/εξόδους αερίων, ώστε να συνδέεται μέσω της κυκλοφορητικής αντλίας με τον αντιδραστήρα, καθώς και μία τρίτη είσοδο στην οποία προσαρτείται ο μετρητής πίεσης για τη συνεχή και διαρκή παρακολούθησή της. Στα δύο άκρα του οπτικού κελιού είναι προσαρτημένα, διαπερατά στην IR ακτινοβολία, παράθυρα KBr.

4.6 Μέτρηση Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας

Οι μετρήσεις σχετικής ταχύτητας χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό των σταθερών ταχύτητας ποικίλων χημικών αντιδράσεων⁹. Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι καταγράφονται σταθερές, κλειστής στοιβάδας οντότητες (όχι ρίζες), με αποτέλεσμα να περιορίζεται σημαντικά η πιθανότητα αντίδρασης με άλλα σταθερά αντιδρώντα ή προϊόντα της αντίδρασης. Συνεπώς, η καθαρότητα των χρησιμοποιούμενων ενώσεων δεν είναι μείζον θέμα στις συγκεκριμένες μετρήσεις, καθώς δεν θα αντιδράσουν με τυχόν προσμίξεις των αντιδρώντων. Τα πειράματα προσδιορισμού συντελεστή σχετικής ταχύτητας οποιασδήποτε αντίδρασης βασίζονται στην σύγχρονη και συναγωνιστική αντίδραση του δραστικού συστατικού R με την προς μελέτη ένωση A και την επιλεγμένη ένωση αναφοράς B, της οποίας ο συντελεστής απόλυτης ταχύτητας με το R είναι γνωστός και ει δυνατόν, με ακρίβεια και μικρή αβεβαιότητα προσδιορισμένος:



Με τους ρυθμούς μεταβολής της συγκέντρωσης να εκφράζονται ως εξής:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_A[A][R] \Rightarrow \frac{d \ln[A]}{dt} = -k_A[R] \quad [\text{E.-4.6.1}]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[B][R] \Rightarrow \frac{d \ln[B]}{dt} = -k_B[R] \quad [\text{E.-4.6.2}]$$

Συνδυάζοντας τις σχέσεις [E.-4.6.1] και [E.-4.6.2], προκύπτει:

$$\frac{d \ln[A]}{-k_A} = \frac{d \ln[B]}{-k_B} \quad [\text{E.-4.6.3}]$$

Δεδομένου ότι τα αντιδρώντα καταναλώνονται αποκλειστικά από το δραστικό συστατικό R. Ολοκληρώνοντας την έκφραση E.-4.6.3:

$$\ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_t} \right) = \frac{k_A}{k_B} \ln \left(\frac{[B]_0}{[B]_t} \right) \quad [\text{E.-4.6.4}]$$

Όπου οι δείκτες 0 και t συμβολίζουν τη χρονική στιγμή 0 και t της αντίδρασης, αντίστοιχα. Συνεπώς, επειδή ο λόγος συγκεντρώσεων για κάθε ένωση αποτελεί και λόγο απορροφητικότητας, από την κλίση του διαγράμματος $\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_t}\right)$ ως προς $\ln\left(\frac{[B]_0}{[B]_t}\right)$, προσδιορίζεται ο λόγος των συντελεστών ταχύτητας των δύο αντιδράσεων.

Οι βασικές προϋποθέσεις ισχύος της παραπάνω μεθόδου^{1,4,9} είναι:

- Η κατανάλωση των αντιδρώντων πρέπει να λαμβάνει χώρα αποκλειστικά μέσω της αντίδρασής τους με την δραστική οντότητα ενδιαφέροντος.
- Κατά την πρόοδο της αντίδρασης να μην επανασχηματίζονται τα αντιδρώντα.
- Όλες οι κορυφές απορρόφησης των προϊόντων και αντιδρώντων να είναι όσο το δυνατόν μονοσήμαντες.
- Οι συντελεστές ταχύτητας των δύο αντιδράσεων να έχουν παρεμφερείς τιμές (ο προς μελέτη μέσω εμπειρικής εκτίμησης ή από βιβλιογραφία), ώστε να διασφαλίζεται η υψηλότερη εφικτή ευαισθησία της μέτρησης.

Στα πειράματα της παρούσας διατριβής, ως προς μελέτη μόριο, A, χρησιμοποιήθηκε το 1,1,1,2 Τετραφθοροαιθάνιο (HFC-134a), ως δραστική οντότητα, R, άτομα χλωρίου και ως μόριο αναφοράς, B, η ένωση 1,1,1,3,3,3-εξάφθορο-2-προπανόλη (HEFPA) με συντελεστή ταχύτητας $k = (1.9 \pm 0.34) 10^{-14} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, στους 296 K.¹⁰

4.7 Ποσοτικοποίηση Τελικών Σταθερών Προϊόντων

Για την ποσοτικοποίηση των τελικών ανιχνεύσιμων, με την χρησιμοποιούμενη μέθοδο, προϊόντων, λόγω της προαναφερθείσας πολυπλοκότητας των ατμοσφαιρικών αντιδράσεων, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος άμεσης μέτρησης συγκέντρωσης προϊόντων με την εφαρμογή του νόμου Beer και Lambert. Συγκεκριμένα, για την αντίδραση:



Με τη χρήση προηγούμενα εξαχθείσας σχέσης E.-2.6.6 τα προϊόντα μπορούν ποσοτικοποιούνται ως εξής:

$$\begin{aligned}
\%Yield(Product) &= \frac{\text{Παραγόμενο Product}}{\text{Καταναλισκόμενο } CF_3CH_2F} \times 100 \% \\
&= \frac{[P]_t}{[CF_3CH_2F]_0 - [CF_3CH_2F]_t} \times 100 \% = \\
\frac{\frac{A_{P_t}}{\sigma_{P \times l}}}{\frac{A_{CF_3CH_2F_0}}{\sigma_{CF_3CH_2F \times l}} - \frac{A_{CF_3CH_2F_t}}{\sigma_{CF_3CH_2F \times l}}} \times 100 \% &= \frac{\sigma_{CF_3CH_2F}}{\sigma_P} \frac{A_{P_t}}{A_{CF_3CH_2F_0} - A_{CF_3CH_2F_t}} \times 100 \% \quad [E.-4.7.1]
\end{aligned}$$

Όπου οι τιμές ενεργού διατομής απορροφητικότητας στο υπέρυθρο αντλούνται βιβλιογραφικά¹¹ για καθένα χημικό είδος είτε προσδιορίζονται πειραματικά, όποτε είναι εφικτό. Αξίζει να σημειωθεί ότι για μεγαλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό η ισχύς εύρους φασματικής απορροφητικότητας (Integrated Band Strength, IBS), όποτε προσδιορίζεται πειραματικά.

4.8 Χημικά Αντιδραστήρια

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

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

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν αυτούσια, με εξαίρεση τη φθοριωμένη αλκοόλη, η οποία υπέστη αλληπάλληλους κύκλους freeze-pump-thaw για την απομάκρυνση του επιδιαλυτωμένου σε αυτή O₂. Το μοριακό χλώριο χρησιμοποιήθηκε σε μείγματα Cl₂/He ~ 4.76 - 5.04%, παρασκευασμένο με τη μέθοδο της τυρβώδους ανάμειξης.

4.9 Παραγωγή Ατόμων Cl

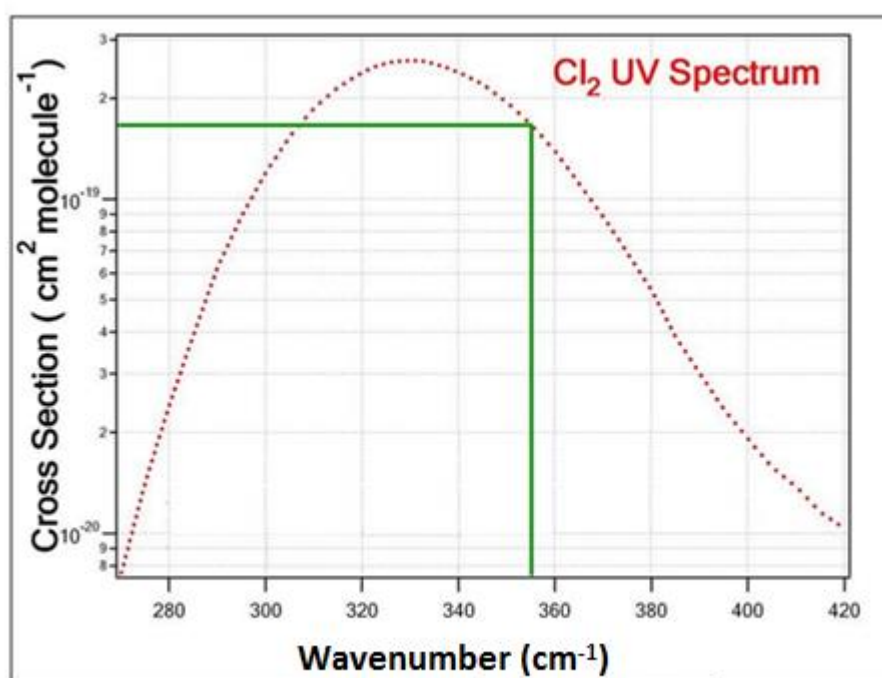
Τα άτομα Cl, όπως προαναφέρθηκε, παράγονται με τη φωτολυτική διάσπαση μοριακού Cl₂, από μονοχρωματική ακτινοβολία υπεριώδους (λ = 355 nm):



Εκτίμηση της αρχικής συγκέντρωσης ατόμων Cl δύναται να γίνει μέσω της σχέσης:

$$[\text{Cl}]_0 = [\text{Cl}_2]_0 \times \sigma_{\text{Cl}_2, \lambda=355 \text{ nm}} \times \Phi_{\text{Cl}} \times F \quad [\text{E.-4.9.1}]$$

όπου [Cl₂]₀ (molecule cm⁻³) η αρχική συγκέντρωση μοριακού χλωρίου, που προσδιορίζεται μανομετρικά για γνωστής περιεκτικότητας μίγματός του σε ήλιο, σ_{Cl₂, λ=355 nm} η ενεργός διατομή απορροφητικότητας UV ακτινοβολίας λ = 355 nm του Cl₂ (Σ.-4.9.1) Φ_{Cl} η κβαντική απόδοση της αντίδρασης A.-4.9.1, Φ_{Cl} = 2 και F η ροή φωτονίων σε mJ cm⁻² pulse⁻¹.⁵⁻⁶

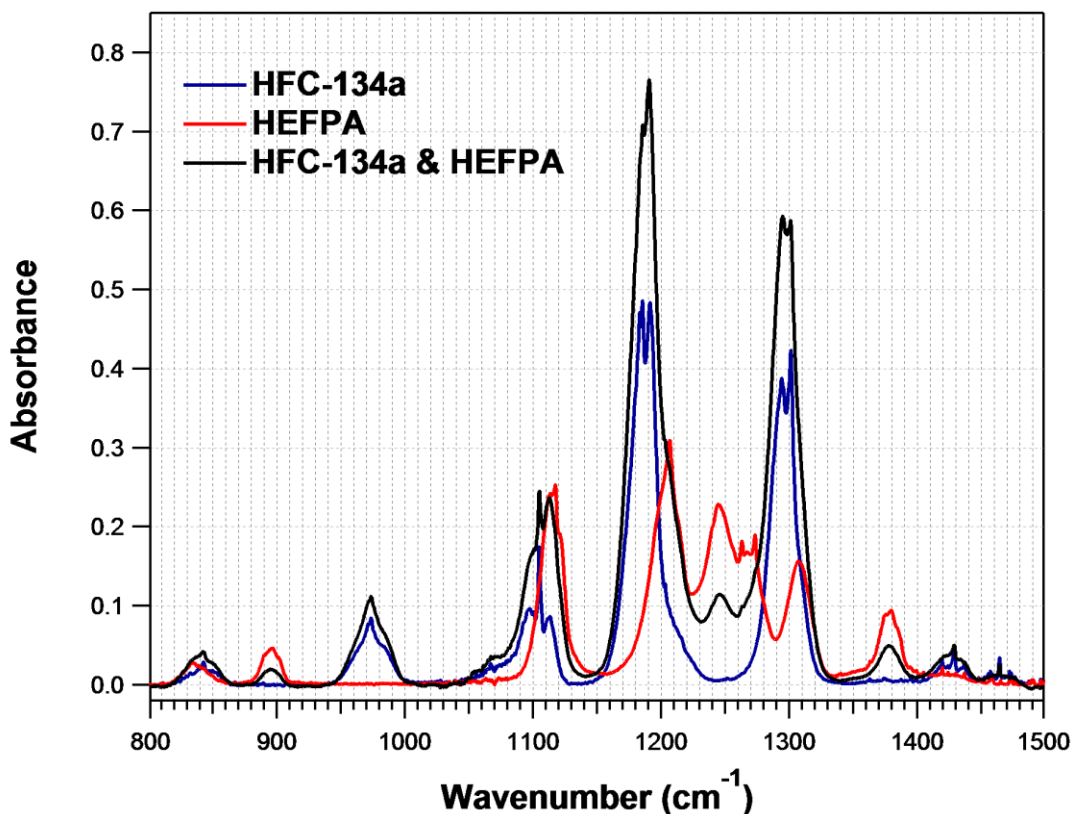


Σ.-4.9.1 Διάγραμμα ενεργού διατομής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας του μοριακού χλωρίου, Cl₂. Με πράσινη γραμμή φαίνεται η ενεργός διατομή απορρόφησης σε μήκος κύματος λ = 355 nm η οποία αντιστοιχεί σε σ = 1.66 × 10⁻¹⁹ cm² molecule⁻¹.

4.10 Πειράματα Ελέγχου Ετερογενούς Κατανάλωσης Αντιδρώντων

Για τον αξιόπιστο προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων μίας αντίδρασης με τη μέθοδο της σχετικής ταχύτητας επιβάλλεται ο έλεγχος της διασφάλισης των προϋποθέσεων που περιγράφονται στην παράγραφο 4.6. Στο πλαίσιο αυτό, αρχικά, ελέγχεται η μονοσήμαντη κατανάλωση των αντιδρώντων και η ενδεχόμενη επίδραση άλλων διεργασιών στις μετρούμενες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, όπως η προσρόφιση στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, η ετερογενής υδρόλυση, η θερμική αστάθεια και η απευθείας φωτόλυση τους από το laser. Ως εκ τούτου, στο πρώτο στάδιο ελέγχου το μίγμα της αντίδρασης εισήχθη στο σύστημα, όπως σε ένα τυπικό πείραμα, και ομοιογενοποιήθηκε στους χώρους αντίδρασης και ανίχνευσης, γεγονός που πειραματικά διαπιστώθηκε από τη μη μεταβολή των κορυφών των ενώσεων στα αλληλάλληλα φάσματα υπερύθρου που καταγράφονταν για περίπου 20 min. Ακολούθως, λαμβάνονταν φάσματα, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, καλύπτοντας τη χρονική διάρκεια ενός τυπικού πειράματος και ελέγχεται ενδεχόμενη προσρόφιση, υδρόλυση ή εν γένει κατανάλωση των αντιδρώντων απουσία ακτινοβόλησης (dark loss). Στη συνέχεια, το αντιδρών μίγμα ακτινοβολείται για χρονικό διάστημα πολλαπλάσιο των τυπικών ακτινοβολήσεων, απουσία χλωρίου και ελέγχεται η πιθανή φωτοδιάσπαση των αντιδρώντων.

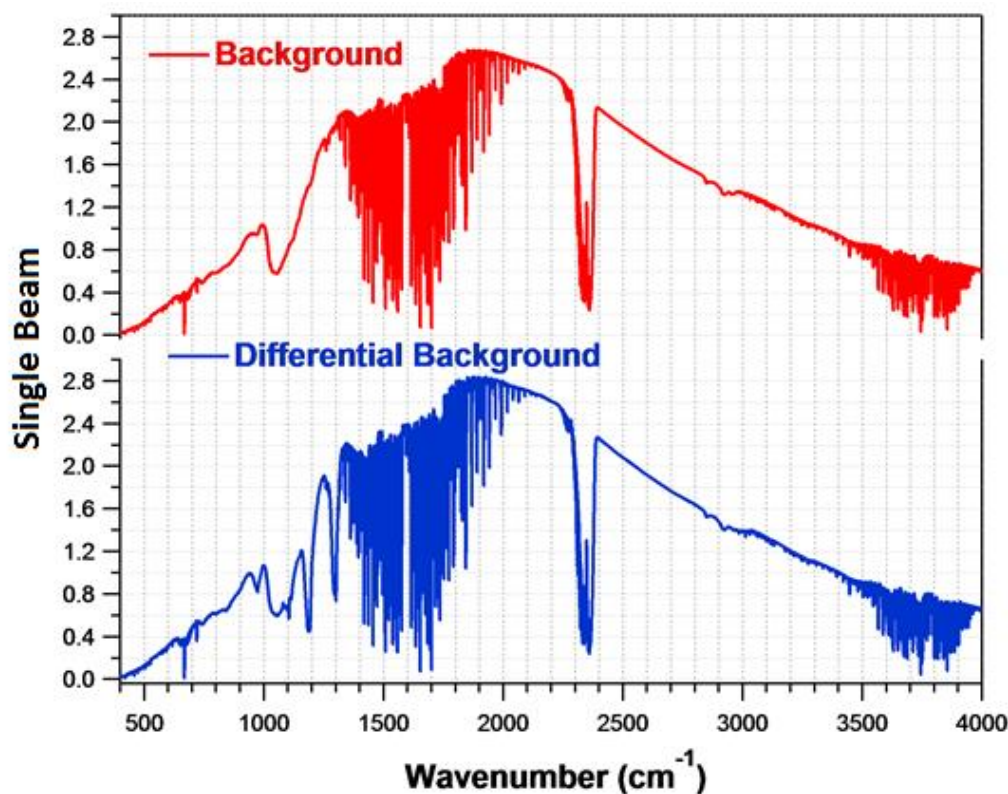
Στο διάγραμμα Σ.-4.10.1 φαίνεται το σύνολο των φασμάτων που προέκυψαν, στο εύρος κυματηρίθμων, όπου συγκεντρώνεται η πλειονότητα των κορυφών των ενώσεων των αντιδρώντων του μίγματος ($800-1500\text{ cm}^{-1}$). Όπως προέκυψε από την ανάλυση των αποτελεσμάτων, τα αντιδρώντα ήταν σταθερά στο όριο εμπιστοσύνης των μετρήσεων ($\pm 2\%$), γεγονός που δηλώνει ότι τα αντιδρώντα που χρησιμοποιούνται είναι σταθερά στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, υπό οιοσδήποτε συνθήκες απουσίας ατόμων Cl. Αντίστοιχα πειράματα ελέγχου πραγματοποιήθηκαν σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που διεξήχθησαν πειράματα.



Σ.-4.10.1 Ενδεικτικό φάσμα απορρόφησης υπερόθρου των αντιδρώντων HFC-134a και HEFPA με μπλε και κόκκινη γραμμή αντίστοιχα. Η μαύρη γραμμή αφορά στο φάσμα που λαμβάνεται όταν και τα δύο μόρια βρίσκονται στον αντιδραστήρα. Όλα τα φάσματα συλλέχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου $T = 296$ K, συνολική πίεση $P = 700$ Torr και διακριτική ικανότητα $R = 1$ cm⁻¹.

4.11 Υπέροθη Φασματοσκοπία Διαφορικής Μέτρησης

Πριν την έναρξη κάθε πειράματος, λαμβάνεται το φάσμα υποβάθρου (background measurement), το οποίο αποτελεί το φάσμα ακτινοβολίας που φτάνει στον ανιχνευτή του φασματοφωτομέτρου, απουσία του αντιδρώντος μίγματος και αποτελεί το I_0 σε όλο το εύρος κυματαρίθμων. Αναγκαία συνθήκη για τη λήψη φασμάτων καλής ποιότητας αποτελεί το φάσμα υποβάθρου να λαμβάνεται στις ίδιες συνθήκες πίεσης που συντελείται το εκάστοτε πείραμα. Για το λόγο αυτό εισάγεται στον αντιδραστήρα αέριο ρύθμισης (N_2/O_2) και λαμβάνεται το φάσμα υποβάθρου στην ίδια πίεση με αυτή του πειράματος, στην ίδια διακριτική ικανότητα και με τον ίδιο αριθμό υπερθέσεων φασμάτων από τα οποία προκύπτει η μέση τιμή τους (αριθμός σαρώσεων). Οι χαρακτηριστικές αρνητικές κορυφές αποδίδονται στους τρόπους δόνησης των υδρατμών και του CO_2 και βρίσκονται στο θάλαμο του οργάνου και το συμβολόμετρο, αλλά εκτός του κελιού ανίχνευσης.

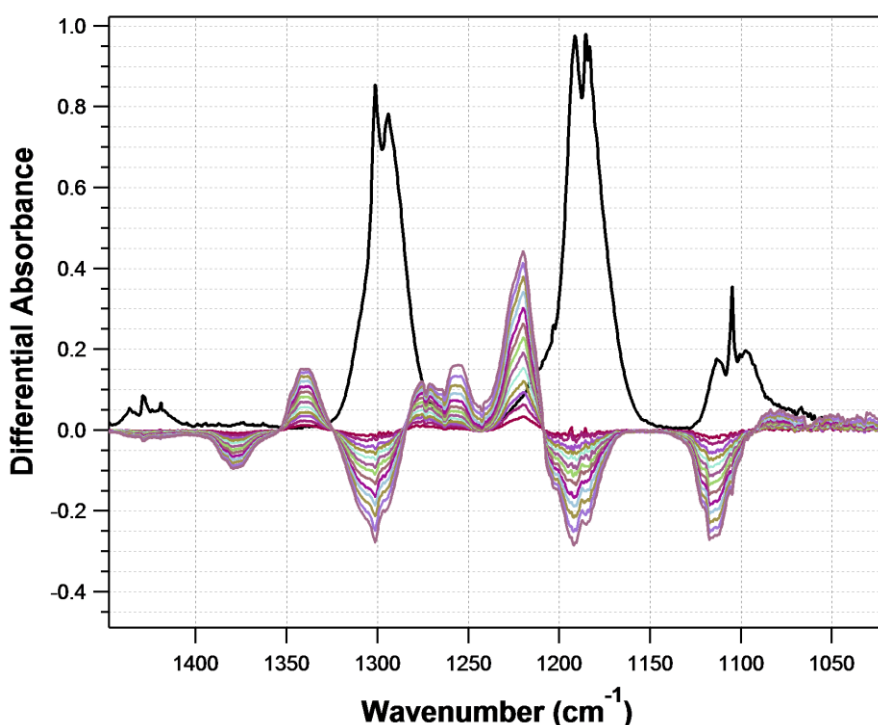


Σ.-4.11.1 Ενδεικτικό συγκεντρωτικό διάγραμμα των φασμάτων υποβάθρου πριν (κόκκινη γραμμή) και μετά (μπλε γραμμή) την εισαγωγή του αντιδρώντος μίγματος στον αντιδραστήρα. Και τα δύο φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία $T = 296\text{ K}$ και διακριτική ικανότητα $R = 1\text{ cm}^{-1}$

Ωστόσο, η ύπαρξη πολλαπλών επικαλύψεων κορυφών στα φάσματα που χρησιμοποιήθηκαν, είτε για την κινητική ανάλυση, είτε για τον προσδιορισμό των προϊόντων, κατέστησε αναγκαία την εφαρμογή της τεχνικής της διαφορικής φασματοσκοπίας υπερύθρου. Η ιδιαιτερότητα αυτής της τροποποίησης έγκειται στη λήψη ενός δεύτερου φάσματος υποβάθρου (differential background), κατόπιν εισαγωγής του αντιδρώντος μίγματος στον αντιδραστήρα. Στο νέο φάσμα υποβάθρου εμφανίζονται πλέον ως διαπερατότητα οι κορυφές των ενεργών στο IR τρόπον δόνησης των αντιδρώντων, του εκάστοτε πειράματος. Ως εκ τούτου, σε ένα φάσμα απορροφητικότητας, οι θετικές κορυφές δηλώνουν παραγωγή προϊόντων και οι αρνητικές την κατανάλωση των αντιδρώντων, επιτυγχάνοντας με τον τρόπο αυτό την αποτελεσματική διάκρισή τους.

4.12 Τυπικό Πείραμα Μέτρησης Κινητικών Παραμέτρων

Για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας με τη μέθοδο RR, εφόσον εισαχθούν στον αντιδραστήρα η ένωση ενδιαφέροντος, η ένωση αναφοράς, η πρόδρομη ένωση της δραστικής οντότητας (άτομα χλωρίου) και το ρυθμιστικό αέριο πίεσης (N_2/O_2), το αντιδρών μίγμα ακτινοβολείται χρησιμοποιώντας την 3^η αρμονική του Nd:YAG laser ($\lambda=355$ nm). Το μίγμα της αντίδρασης ομογενοποιείται συνεχώς μέσω της αντλίας ανακύκλωσης μεταξύ των χώρων αντίδρασης και ανίχνευσης, και λαμβάνονται φάσματα ελέγχου της προόδου της διεργασίας ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Όταν οι συγκεντρώσεις των ενώσεων ενδιαφέροντος ή/και αναφοράς μεταβληθούν ~ 10 %, η ακτινοβολία διακόπτεται και αφού διαπιστωθεί ότι έχει διασφαλιστεί η ομοιογενοποίηση μεταξύ των δύο χώρων, διακόπτεται επίσης η ανακύκλωση του μίγματος και λαμβάνεται φάσμα που περιγράφει την πρόοδο της αντίδρασης. Ακολούθως και για αντίστοιχες μεταβολές των αντιδρώντων λαμβάνονται αλληπάλλληλα φάσματα μέχρι να σημειωθούν σημαντικές μετατροπές των αρχικών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων ≥ 50 % (Σ.-4.12.1).



Σ.-4.12.1 Ενδεικτικό φάσμα διαφορικής μέτρησης απορροφητικότητας υπερόθρου των αντιδρώντων HFC-134a και HEFPA. Η μαύρη γραμμή αφορά στο αρχικό μίγμα αντιδρώντων και οι πολύχρωμες γραμμές αφορούν στην κατανάλωση των αντιδρώντων (αρνητικές κορυφές, $A < 0$) και στην παραγωγή προϊόντων (θετικές κορυφές, $A > 0$) σε συγκεκριμένες χρονικές στιγμές t της αντίδρασης. Όλα τα φάσματα συλλέχθηκαν σε θερμοκρασία $T = 273$ K, συνολική πίεση $P = 700$ Torr και διακριτική ικανότητα $R = 1$ cm⁻¹.

Από τη συναγωνιστική κατανάλωση των δύο αντιδρώντων, που συντελούν στην παράλληλη κατανάλωση ατόμων Cl, προσδιορίζεται ο συντελεστής σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης ενδιαφέροντος προς την αντίστοιχη αναφοράς.

4.13 Μελέτη Προϊόντων Αντίδρασης

Η πλειονότητα των πειραμάτων που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής αφορά στον προσδιορισμό, ποιοτικό και ποσοτικό, των κύριων τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξείδωσης του HFC-134a. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι σχεδόν ταυτόσημη με αυτή της κινητικής μελέτης, με ειδοποιό διαφορά την απουσία του μορίου αναφοράς στο αντιδρών μίγμα.

Έπειτα από φασματική ανάλυση κορυφών με ισχυρές απορροφήσεις και έχοντας μια πρώτη εικόνα του μηχανισμού από παλαιότερες μελέτες για το ίδιο ή για παρόμοια μόρια, τα τρία βασικά προϊόντα ενδιαφέροντος φέρονται να είναι η υπερφθοριωμένη ακεταλδεΰδη ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$), η μονοφθοριωμένη φορμαλδεΰδη ($\text{HC}(\text{O})\text{F}$) και η υπερφθοριωμένη φορμαλδεΰδη ($\text{FC}(\text{O})\text{F}$). Για την αναγωγή των μετρούμενων απορροφητικότητας των προϊόντων σε αριθμητική πυκνότητα αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία^{12,13,14,15} οι τιμές ενεργού διατομής απορρόφησης στο IR του αντιδρώντος και των τριών καρβονυλικών ενώσεων: α. HFC-134a : I.B.S. ($1135\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$) = $9.711 \cdot 10^{-17}\text{ cm molecule}^{-1}$, β. $\text{HC}(\text{O})\text{F}$: $\sigma(1850.0\text{ cm}^{-1}) = 9.50 \times 10^{-19}\text{ cm}^2\text{ molecule}^{-1}$, γ. $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$: $\sigma(1898.1\text{ cm}^{-1}) = 1.02 \cdot 10^{-18}\text{ cm}^2\text{ molecule}^{-1}$ και δ. CF_2O : $\sigma(1955.5\text{ cm}^{-1}) = 2.50 \cdot 10^{-18}\text{ cm}^2\text{ molecule}^{-1}$. Η ποσοτικοποίηση των προϊόντων κατέστη ευχερέστερη με την τοποθέτηση προτύπων φασμάτων γνωστής συγκέντρωσης των προϊόντων, σε κοινό διάγραμμα με τα φάσματα της αντίδρασης, με συνέπεια την αναγωγή της ανάλυσης, σε ανάλυση ποσοστιαίας παραγωγής σε σχέση με τα πρότυπα φάσματα. Τα εν λόγω φάσματα δίνονται στο Κεφάλαιο των αποτελεσμάτων.

4.14 Ανάλυση Σφαλμάτων

Κάθε πειραματική μέτρηση υπόκειται σε πειραματικά σφάλματα, τα οποία περιγράφουν τα όρια εμπιστοσύνης της προσδιοριζόμενης τιμής. Η επαγόμενη αβεβαιότητα μπορεί να οφείλεται είτε σε τυχαία - στατιστικά, είτε σε συστηματικά σφάλματα.

- Συστηματικά σφάλματα είναι αυτά που επηρεάζουν με μονοπρόσημη κατεύθυνση όλες τις μετρήσεις. Τέτοια είναι τα σφάλματα που οφείλονται στη λάθος βαθμονόμηση της μετρητικής συσκευής ή στην μετατόπιση της ένδειξης ενός οργάνου προς μία κατεύθυνση και εμφανίζουν μονοπρόσημη τάση.
- Τα τυχαία σφάλματα, αντιθέτως, επηρεάζουν τις μετρήσεις με τυχαίο τρόπο και δύναται να περιοριστούν με στατιστική ανάλυση, π. χ., επαναληπτικές μετρήσεις, υπό τις ίδιες συνθήκες. Τα τυχαία σφάλματα οφείλονται συχνά στην πεπερασμένη ακρίβεια των μετρητικών οργάνων, σε συνδυασμό με την επίδραση των αισθήσεων μας και είναι αμφιπρόσημα και περιγράφονται στατιστικά από μία gauss κατανομή.

Οι μετρήσεις που υπόκεινται σε σφάλματα αξιολογούνται ως προς την επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα των μετρούμενων τιμών (precision, τυχαία σφάλματα) και την ακρίβειά τους ως προς την αναμενόμενη τιμή (accuracy, συστηματικά σφάλματα). Στην παρούσα διατριβή, τα τυχαία σφάλματα προσδιορίζονται από το σταθερό σφάλμα που παρουσιάζουν οι πειραματικές τιμές, κατά τη γραμμική προσέγγιση, των πειραματικών σημείων με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Λόγω του βασικού μειονεκτήματος της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων, να θεωρεί ισόποσες τις μεταβολές μεταξύ διαδοχικών μετρήσεων της ανεξάρτητης μεταβλητής, x , και της στατιστικής ανάλυσης, το σφάλμα κάθε μέτρησης ξεχωριστά δύναται να αποτιμηθεί με κατασκευή του διαγράμματος υπολειμματικής διασποράς (residual plot). Για γραμμική προσαρμογή πειραματικών δεδομένων με συνάρτηση της μορφής:

$$y = a + bx$$

[E.-4.15.1]

Ως % υπόλειμμα ορίζεται η έκφραση:

$$\%Residual = \frac{\left(\frac{y-a}{x}\right)-b}{x} \times 100 \% \quad [\text{E.-4.15.2}]$$

και αναπαρίσταται συναρτήσει της μεταβλητής x . Κριτήριο καλής προσαρμογής των σημείων στην καμπύλη που επιλέχθηκε, είναι η τιμή του % υπολείμματος να μην υπερβαίνει το 5%. Όταν η συνάρτηση προσαρμογής των πειραματικών σημείων είναι η πολυωνυμική, δεύτερης τάξης:

$$y = a + bx + cx^2 \quad [\text{E.-4.15.3}]$$

το % υπόλειμμα ως προς την παράμετρο ενδιαφέροντος (γραμμικός όρος) τροποποιείται ως εξής:

$$\%Residual = \frac{\left(\frac{y-a-cx^2}{x}\right)-b}{x} \times 100 \% \quad [\text{E.-4.15.4}]$$

Τα εκτιμώμενα τυχαία σφάλματα στις μετρήσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή αφορούν, κυρίως, στο διάστημα εμπιστοσύνης 1σ (~68%) της κανονικής κατανομής μιας μετρούμενης μεταβλητής, εκτός αν έχουν διεξαχθεί 20 ή περισσότερες μετρήσεις για τις ίδιες πειραματικές συνθήκες.

Βιβλιογραφία

1. Σπιτιέρη, Χ. Μ.Δ.Ε, Κινητική Μελέτη αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με το $(CF_3)_2C=CH_2$ στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση της Επίδρασης του στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα. Πανεπιστήμιο Κρήτης, (2014).
2. <https://en.wikipedia.org/wiki/Methanol>.
3. Svelto, O., *Principles of Lasers*. (2010).
4. Αγγελάκη, Μ. Ε. Μ.Δ.Ε.:Ατμοσφαιρική Επίδραση (E)- $(CF_3)_2CFCH=CHF$: Κινητική, $k(T,P)$, και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης με Άτομα Cl και Ταυτοποίηση Τελικών Προϊόντων Τροποσφαιρικής Οξειδωσης Πανεπιστήμιο Κρήτης, (2017).
5. James B. Burkholder, E. J. B., Potential energy parameters and shapes of the vibrational components of the 345-nm system of chlorine. *J. Phys. Chem.* (1983), 11, 1859–1863.
6. Busch G E, M. R. T., Morse R I, Wilson K R, Translational Spectroscopy: Cl_2 Photodissociation. *J. Phys. Chem.* (1969), 51, 449.
7. Κουή Μαρία, Α. Ν., Θεοδωρακέας Παναγιώτης, Χειλάκου Ελένη, Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση. (2010).
8. (a) Theophanides, T., Introduction to Infrared Spectroscopy. (2002); pp. 1-10; (b) Currell, G., *Analytical Instrumentation - Performance, Characteristics and Quality*. John Wiley & sons Ltd: England, (2007).
9. Theo Brauers, B. J. F. P., Analysis of Relative Rate Measurements. *International Journal of Chemical Kinetics* (1997).
10. Garzon, A. M., M.; Notario, A.; Ceacero-Vega, A.A.; Fernandez-Gomez, M.; Albaladejo, J., Atmospheric Reactions of (H)- and (D)-Fluoroalcohols with Chlorine Atoms. *Chem. Phys. Chem* (2010), 11, 442 - 451.
11. Laboratory, P. N. N., Vapor phase infrared spectral library. U.S. Department of Energy.
12. T. J. Wallington and M. D. Hurley, J. M. F., J. J. Orlando, and G. S. Tyndall, J. Sehested and T. E. Møgelberg, O. J. Nielsen, Role of Excited CF_3CFHO Radicals in the Atmospheric Chemistry of HFC-134a. *J. Phys. Chem.* (1996), 100, 18116-18122.
13. Vassileios C. Papadimitriou, Y. G. L., Ranajit K. Talukdar, James B. Burkholder, Atmospheric Chemistry of $CF_3CF=CH_2$ and (Z)- $CF_3CF=CHF$: Cl and NO_3 Rate Coefficients, Cl Reaction Product Yields, and Thermochemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* (2011), 10, 808-820.
14. D. Newnham, J. B., M. Page, Infrared band strengths of HFC-134a vapour. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* (1995), 55, 373-381.
15. Vassileios C. Papadimitriou, J. B. B., OH Radical Reaction Rate Coefficients, Infrared Spectrum, and Global Warming Potential of $(CF_3)_2CFCH=CHF$ (HFO-1438ezy(E)). *J. Phys. Chem. A* (2016).

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα

Στην παρούσα ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων της παρούσας διατριβής και κατηγοριοποιούνται στις ακόλουθες ενότητες: i. Προσδιορισμός του συντελεστή ταχύτητας, k , αντίδρασης ατόμων χλωρίου, Cl, με το 1,1,1,2-τετραφθοροαιθάνιο, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a), στην αέρια φάση, και της εξάρτησής του από τη θερμοκρασία, 243 – 363 K, $k(T)$, μέσω χρήσης της μεθόδου σχετικής ταχύτητας (Relative Rate Method, RR), χρησιμοποιώντας ως μόριο αναφοράς την εξάφθορο-ισοπροπανόλη $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (HEFPA), ii. Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός κύριων τελικών σταθερών προϊόντων Τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης, σε εύρος $T = 243 - 363$ K και $P = 100-700$ Torr, στην ελεύθερη Τροπόσφαιρα και σε ρυπασμένο Περιβάλλον (παρουσία NO_x). Τέλος, βάσει των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης, παρατίθεται ένα απλοποιημένο προτεινόμενο μηχανιστικό σχήμα, που περιγράφει την τροποσφαιρική αποικοδόμηση του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$.

5.1 Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης $\text{Cl} + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$

Η τροποσφαιρική αποικοδόμηση του HFC-134a λαμβάνει χώρα μέσω της οξειδωσης της δραστικής φθοριωμένης αλκυλ-ρίζας, $\text{CF}_3\text{C}(\bullet)\text{HF}$, που δημιουργείται μέσω απόσπασης ατόμου $-\text{H}$, όταν το μόριο προσβληθεί από κάποια οξειδωτική οντότητα της τροπόσφαιρας (OH, Cl, NO_3). Συμπερασματικά, η εν λόγω αλκυλ-ρίζα είναι αυτή που θα καθορίσει τα τελικά σταθερά προϊόντα. Ο βασικός σκοπός της παρούσας έρευνας αφορά, αρχικά, στη δημιουργία της δραστικής αυτής οντότητας σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που αντιστοιχούν στην τροπόσφαιρα. Παρά το γεγονός ότι οι ρίζες υδροξυλίου, OH, είναι το αφθονότερο οξειδωτικό της τροπόσφαιρας και εκκινούν ταχύτερες αντιδράσεις, στα πειράματα της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε το ατομικό χλώριο, ως δραστική οντότητα. Η επιλογή αυτή έγκειται στο γεγονός ότι οι δύο αντιδράσεις συντελούνται μέσω ταυτόσημου μηχανισμού, εφόσον υπάρχει μόνο ένα είδος ατόμων υδρογόνου στο μόριο και η απαγωγή του, ανεξάρτητα από την εκκινούσα δραστική οντότητα θα καταλήξει στην ίδια πρωτογενώς παραγόμενη ρίζα. Επιπλέον, δεδομένου ότι για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιείται ως πηγή ακτινοβολίας η τρίτη αρμονική ενός Nd:YAG laser, $\lambda = 355$ nm, για τη δημιουργία ριζών OH, θα απαιτείτο να χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομη ένωση το CH_3ONO , παρουσία NO ,¹ καθιστώντας τη μελέτη εφικτή αποκλειστικά σε ρυπασμένο περιβάλλον, δηλαδή παρουσία NO_x . Προκειμένου

συνεπώς να μελετηθεί η οξείδωση του HFC-134a, τόσο στην ελεύθερη Ατμόσφαιρα, όσο και σε ρυπασμένο περιβάλλον, υπό πλήρως ελεγχόμενες συνθήκες χρησιμοποιήθηκε για την πρωτογενή παραγωγή της αφυδρογονωμένης ρίζας η αντίδραση με άτομα Cl, που αποτελούν πολύ καθαρή πηγή, με μοναδικό επιπλέον χημικό συστατικό στο αντιδρών σύστημα μοριακό χλώριο, Cl₂:



Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, μετρήθηκε ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης A.-5.1.1 ώστε αφενός να ελεγχθεί η συνέπεια με τις τιμές της βιβλιογραφίας και αφετέρου να ποσοτικοποιηθεί η παραγωγή της σε θερμοκρασιακό εύρος, 243 – 363 K, που διεξήχθη η μηχανιστική διερεύνηση της οξείδωσης του HFC-134a. Αξίζει να επισημανθεί ότι επειδή η αντίδραση συμβαίνει μέσω απευθείας απόσπασης ατόμων υδρογόνου, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης δεν εξαρτάται από την πίεση. Στον συγκεντρωτικό πίνακα Π.-5.1.1 παρατίθενται τα συνολικά αποτελέσματα και οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, που αφορούν στην κινητική μελέτη της αντίδρασης Cl + HFC-134a. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του μορίου αναφοράς (HEFPA) αντλήθηκε από τη βιβλιογραφία², με την αναλυτική έκφραση να δίνεται από την εξίσωση E.- 5.1.1

$$k_{\text{HEFPA}} = (2.2 \pm 0.2)10^{-13} e^{\left(\frac{-740 \pm 12}{T}\right)} \quad [\text{E.-5.1.1}]$$

Η σχετικά μεγάλη αβεβαιότητα στο συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αναφοράς καταδεικνύει ένα εγγενές μειονέκτημα της μεθόδου σχετικής ταχύτητας, ιδιαίτερα για αργές αντιδράσεις, όπου τα βιβλιογραφικά δεδομένα είναι περιορισμένα, όπως και η ακρίβειά τους, καθώς υποφέρουν από δευτερογενείς χημικές διεργασίες, που δύνανται να επηρεάζουν το μετρούμενο συντελεστή ταχύτητας, ακόμα και όταν οι προσμίξεις υπάρχουν σε πολύ μικρά ποσοστά. Η αβεβαιότητα που συνοδεύει τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης της παρούσας διατριβής συμπεριλαμβάνει διάδοση σφάλματος βάσει της έκφρασης E.-5.1.2 και συμπεριλαμβάνει πέρα από την επαναληψιμότητα της γραμμικής προσαρμογής σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68 % (1σ), τα συστηματικά σφάλματα της αντίδρασης αναφοράς.

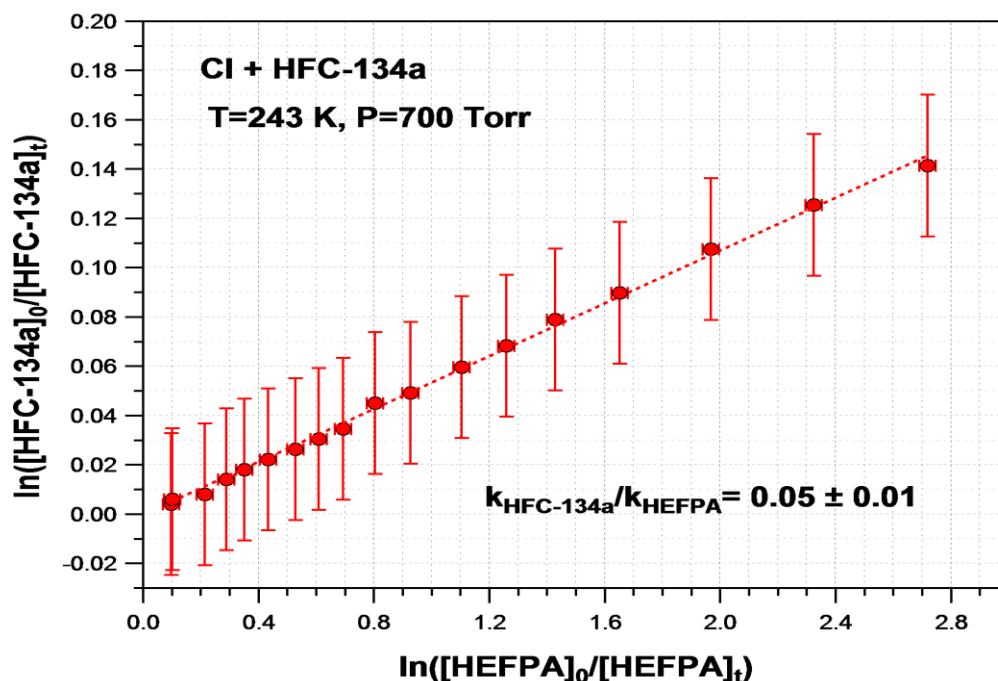
$$dk_{\text{HFC-134a}} = \pm \sqrt{\left(\frac{k_{\text{HFC-134a}}}{k_{\text{HEFPA}}} dk_{\text{HEFPA}}\right)^2 + \left(d \frac{k_{\text{HFC-134a}}}{k_{\text{HEFPA}}} k_{\text{HEFPA}}\right)^2} \quad [\text{E.-5.1.2}]$$

Πίνακας Π.-5.1.1 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων και πειραματικών συνθηκών για την κινητική μελέτη της αντίδρασης $\text{HFC-134a} + \text{Cl}$

T(K)	P(Torr) ^a	ND ^b	[Cl ₂] ^c	[CF ₃ CH ₂ F] ^c	[HEFPA] ^c	k _{compd} /k _{ref} ± 1σ	k _{HFC} ^d ± 1σ
243	^d Αντίδραση αναφοράς: $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, k _{Ref} = (10.5 ± 1.5)						
	701	2.79	8.01	1.68	0.64	0.05 ± 0.01	0.56 ± 0.06
273	^d Αντίδραση αναφοράς: $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, k _{Ref} = (14.9 ± 1.5)						
	701	1.86	7.13	3.01	0.98	0.09 ± 0.04	1.31 ± 0.03
296	^d Αντίδραση αναφοράς: $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, k _{Ref} = (18.7 ± 2.0)						
	696	2.27	7.40	4.27	0.75	0.08 ± 0.01	1.61 ± 0.09
333	^d Αντίδραση αναφοράς: $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, k _{Ref} = (25.2 ± 2.5)						
	698	2.02	7.01	4.12	0.84	0.12 ± 0.01	3.04 ± 0.15
363	^d Αντίδραση αναφοράς: $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, k _{Ref} = (30.7 ± 2.5)						
	702	1.87	5.36	2.96	0.86	0.15 ± 0.02	4.75 ± 0.23

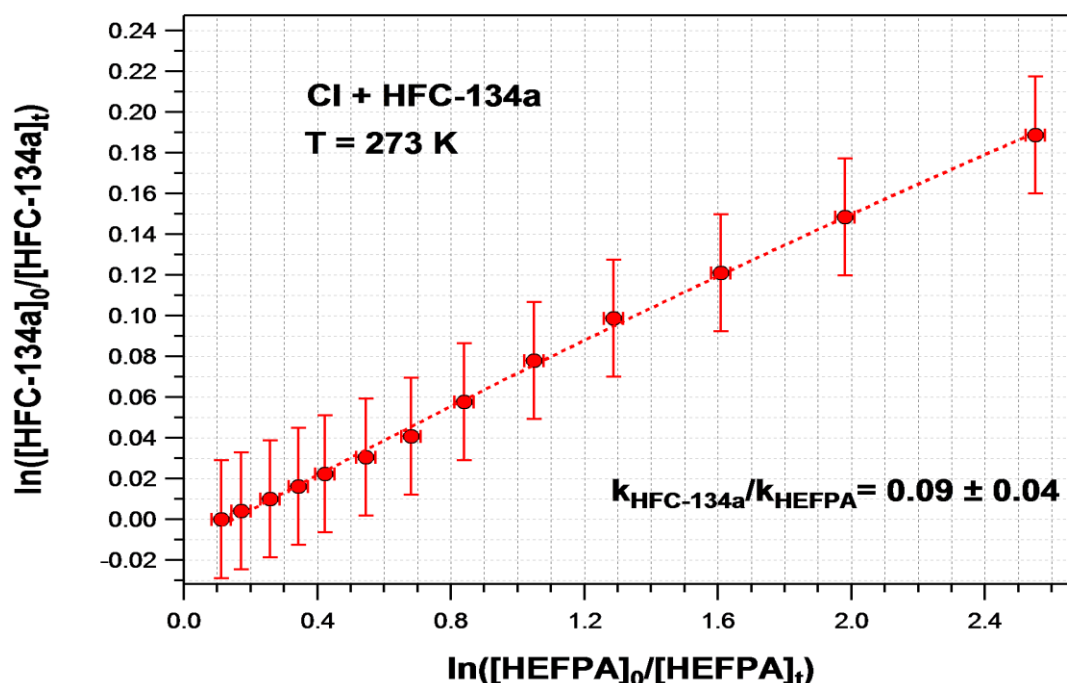
^aΗ συνολική πίεση ρυθμιζόταν με συνθετικού αέρα (79,5/20,5, N₂/O₂), ^bND: Η αριθμητική πυκνότητα δίνεται σε 10¹⁹ molecule cm⁻³, ^cοι συγκεντρώσεις παρουσιάζονται 10¹⁶ molecule cm⁻³, ^dΟι συντελεστές ταχύτητας δίνονται σε μονάδες 10⁻¹⁵ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹.

Στα διαγράμματα Δ.-5.1.1 έως Δ.-5.1.5 παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διαφορική ανάλυση των φασμάτων υπερύθρου.

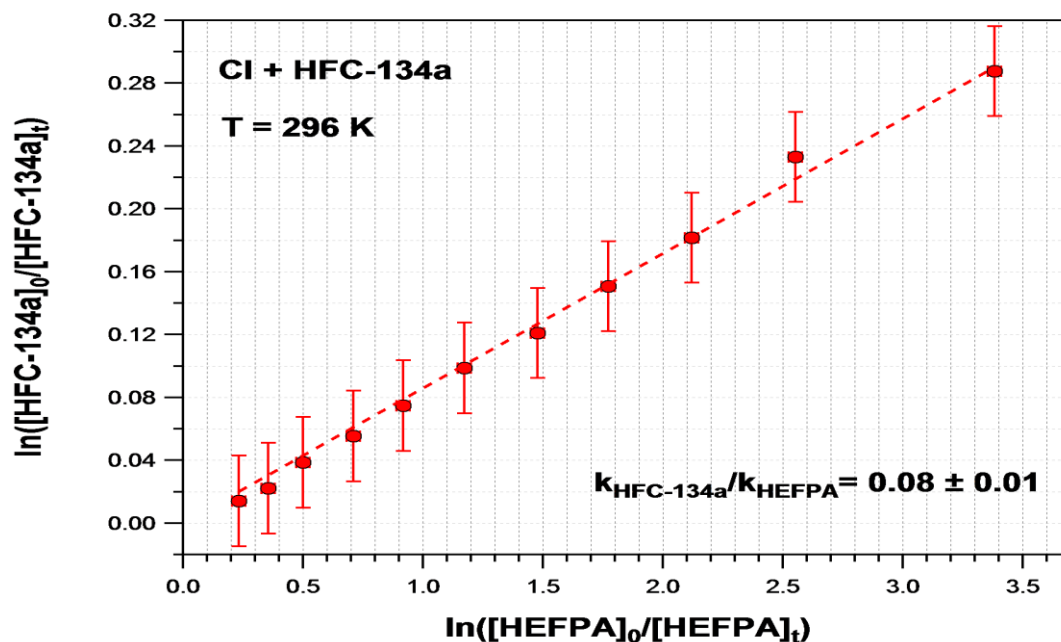


Δ.-5.1.1 Διάγραμμα προσδιορισμού του σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a) με τα άτομα χλωρίου, χρησιμοποιώντας ως αντίδραση αναφοράς την $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (HEFPA), στους 243 K. Για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{HFC-134a}$ προσδιορίζεται η τιμή $k = (0.56 \pm 0.06) 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

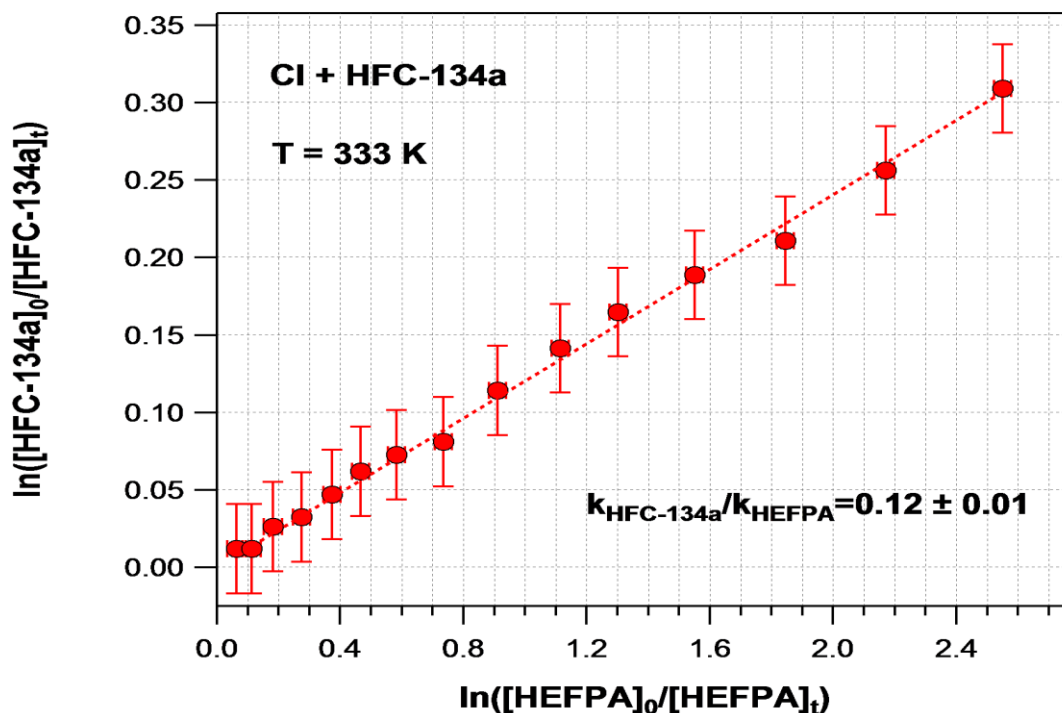
Συγκεκριμένα, ο συντελεστής ταχύτητας για κάθε θερμοκρασία προέκυψε από τη γραμμική προσαρμογή του φυσικού λογαρίθμου του λόγου μεταβολής της συγκέντρωσης του HFC-134a, κατά την πρόοδο της αντίδρασης, σε σχέση με τον αντίστοιχο της ένωσης αναφοράς, HEFPA, με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Ακολούθως, προέκυψε ο συντελεστής σχετικής ταχύτητας, $r = k_{\text{compd}}/k_{\text{ref}}$, για κάθε θερμοκρασία και συνολική πίεση $P = 700 \text{ Torr (N}_2/\text{O}_2)$. Επίσης, ο σχετικός λόγος συντελεστών ταχύτητας, που αποτελεί το προϊόν της παρούσας μελέτης, όπως φαίνεται, προσδιορίζεται με σχετικά μεγάλη ακρίβεια και η καλύτερη γνώση του συντελεστή ταχύτητας στο μέλλον (μικρότερη αβεβαιότητα) μπορεί να μειώσει τη συνολική αβεβαιότητα του συντελεστή ταχύτητας της μελετούμενης αντίδρασης.



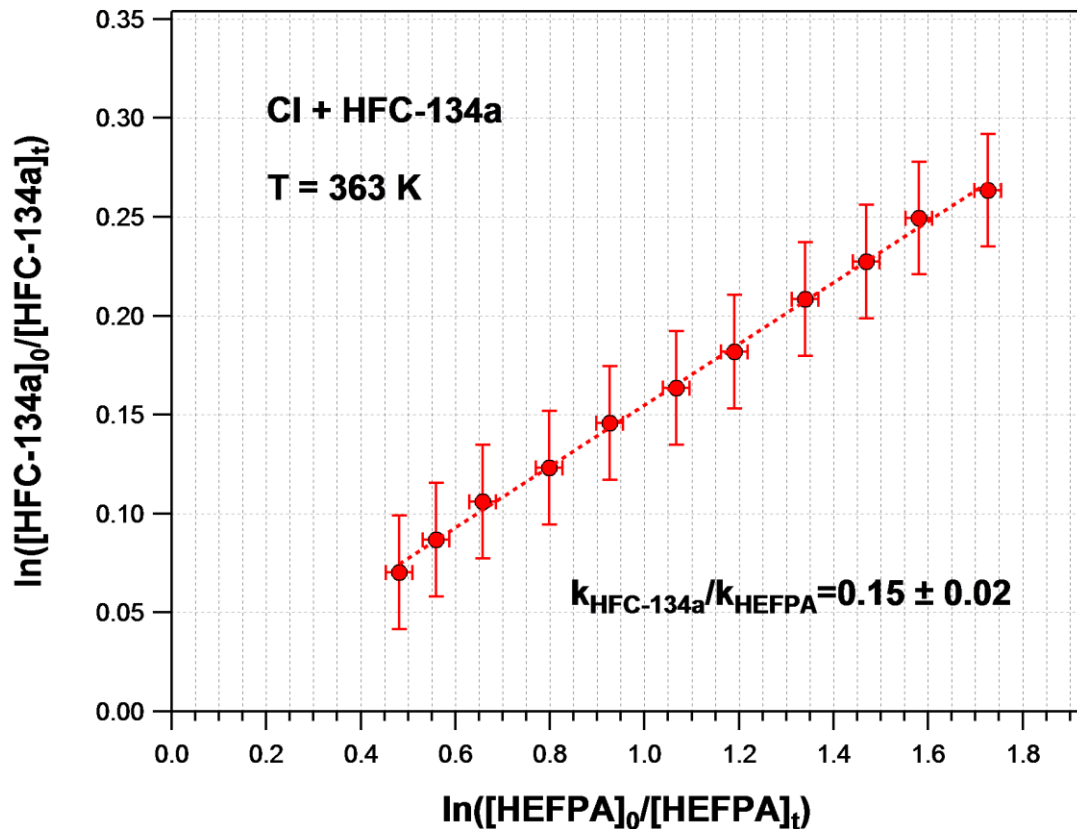
Δ.-5.1.2 Διάγραμμα προσδιορισμού του σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του CF_3CH_2F (HFC-134a) με τα άτομα χλωρίου, χρησιμοποιώντας ως αντίδραση αναφοράς την $Cl + (CF_3)_2CHOH$ (HEFPA) στους 273 K. Για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + HFC-134a$ προσδιορίζεται η τιμή $k = (1.31 \pm 0.03) 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Δ-5.1.3 Διάγραμμα προσδιορισμού του σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a) με τα άτομα χλωρίου, χρησιμοποιώντας ως αντίδραση αναφοράς την $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (HEFPA) στους 296 K. Για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{HFC-134a}$ προσδιορίζεται η τιμή $k = (1.61 \pm 0.09) 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

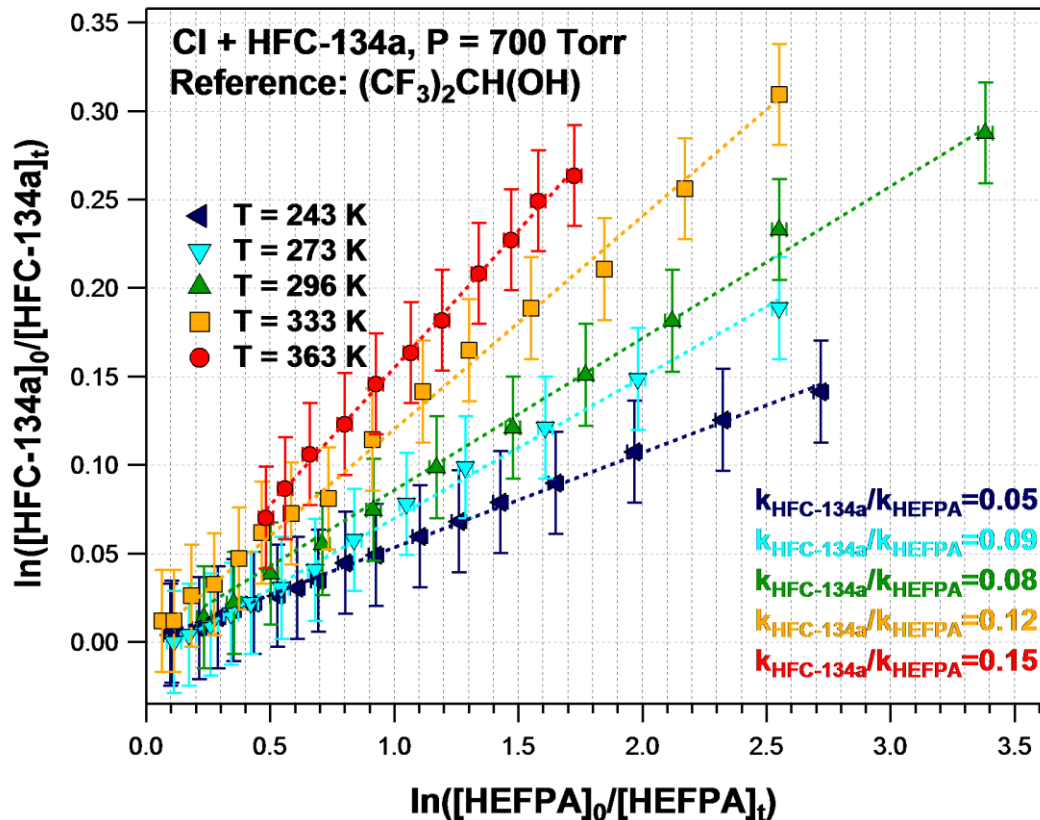


Δ-5.1.4 Διάγραμμα προσδιορισμού του σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a) με τα άτομα χλωρίου, χρησιμοποιώντας ως αντίδραση αναφοράς την $\text{Cl} + (\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ (HEFPA) στους 333 K. Για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{HFC-134a}$ προσδιορίζεται η τιμή $k = (3.04 \pm 0.15) 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$



Δ.-5.1.5 Διάγραμμα προσδιορισμού του σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του CF_3CH_2F (HFC-134a) με τα άτομα χλωρίου, χρησιμοποιώντας ως αντίδραση αναφοράς την $Cl + (CF_3)_2CHOH$ (HEFPA) στους 363 K. Για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + HFC-134a$ προσδιορίζεται η τιμή $k = (4.75 \pm 0.23) 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Τα μεγάλα σφάλματα του φυσικού λογαρίθμου του λόγου των συγκεντρώσεων του HFC-134a στα παραπάνω διαγράμματα αποδίδονται στις πολύ μικρές μεταβολές συγκέντρωσης που μετρήθηκαν, σε σχέση με αυτές της HEFPA, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων. Το διάγραμμα Δ.-5.1.6 αποτελεί ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα των αποτελεσμάτων της κινητικής της μελετώμενης αντίδρασης και δίνει μία καθαρή εικόνα της θερμοκρασιακής τάσης του λόγου των συντελεστών ταχύτητας των δύο αντιδράσεων.



Δ.-5.1.6 Συγκεντρωτικό διάγραμμα σχετικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του CF₃CH₂F (HFC-134a) με τα άτομα χλωρίου, χρησιμοποιώντας ως αντίδραση αναφοράς την Cl + (CF₃)₂CHOH (HEFPA) στο θερμοκρασιακό εύρος T = 243 - 363 K και πίεση P = 700 Torr. Ένθετα στο διάγραμμα με διαφορετικά χρώματα δίνονται οι διαφορετικές θερμοκρασίες που μελετήθηκαν.

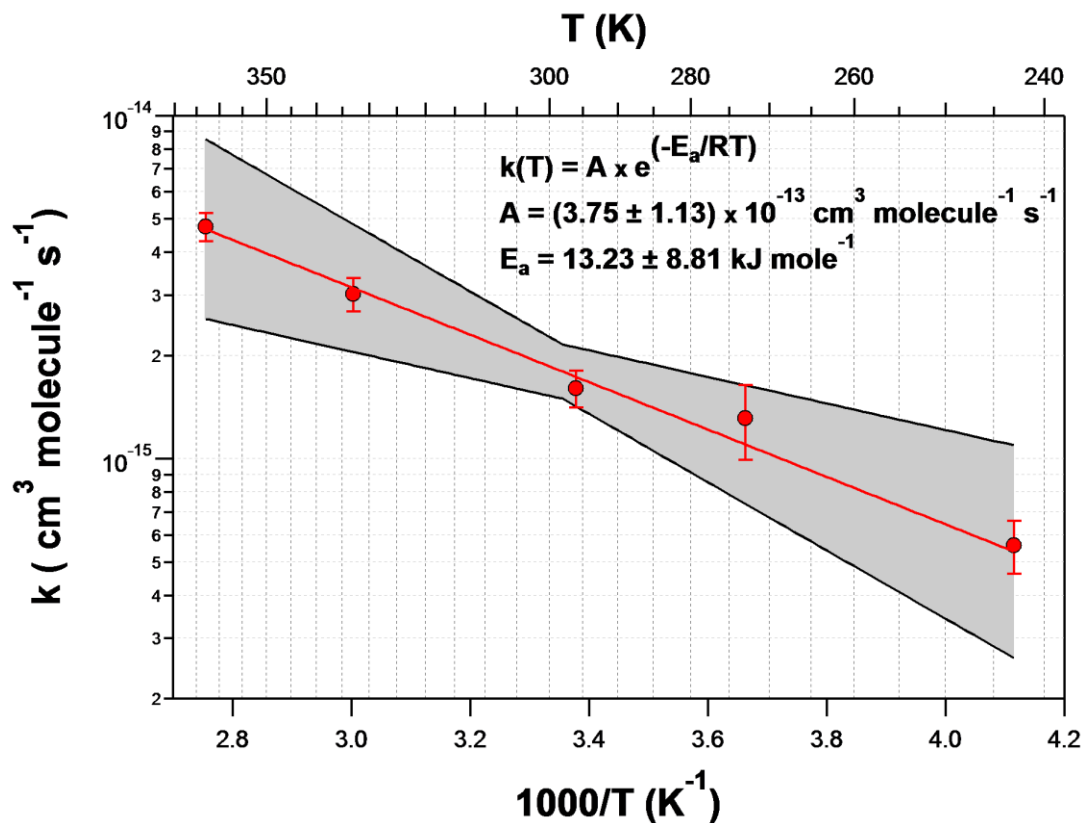
Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της προς μελέτη αντίδρασης αναπαρίσταται στο διάγραμμα Arrhenius Δ-5.1.6. Η προσαρμογή των σημείων έγινε μέσω της έκφρασης Arrhenius, E-2.5.1:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [\text{E-2.5.1}]$$

Για την εκτίμηση της αβεβαιότητας του συντελεστή ταχύτητας, στο εύρος θερμοκρασιών, που μελετήθηκε η αντίδραση, χρησιμοποιήθηκε η έκφραση E.-5.1.3, που προτείνεται από την ομάδα αποτίμησης κινητικών δεδομένων με Ατμοσφαιρικό ενδιαφέρον, NASA/JPL³:

$$f(T) = f(298)e^{\left|g\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right)\right|} \quad [\text{E.-5.1.3}]$$

Όπου το $f(298)$ περιγράφει την αβεβαιότητα στη θερμοκρασία δωματίου που συνήθως διεξάγεται η πλειονότητα των μετρήσεων και τα πειράματα ελέγχου και το g , περιγράφει την αβεβαιότητα σε απομακρυσμένες από τη θερμοκρασία δωματίου περιοχές και εισάγεται στον εκθετικό όρο της έκφρασης Arrhenius.



Δ.-5.1.7 Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{HFC-134a}$ για θερμοκρασίες μεταξύ 243 - 363 K. Στον κάθετο άξονα δίνεται ο συντελεστής ταχύτητας της μελετώμενης αντίδρασης, σε λογαριθμική κλίμακα και στον οριζόντιο άξονα δίνεται ο λόγος $1000/T$ αντί του $1/T$, προς ευχερέστερη ανάγνωση των δεδομένων. Η συνάρτηση προσαρμογής των σημείων γίνεται μέσω της έκφρασης $k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$. Ένθετα παρατίθενται ο προεκθετικός παράγοντας A σε μονάδες $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης σε kJ mole^{-1} . Οι καμπύλες που οριοθετούν τη γραμμοσκιασμένη περιοχή του διαγράμματος περιγράφουν το εύρος εμπιστοσύνης των μετρήσεων, βάσει της έκφρασης των NASA/JPL $f(T) = f(298) e^{\left|g\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right|}$, με $f(298) = 1.2$ και $g = 700$.

Η έκφραση Arrhenius που προέκυψε, για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης σε $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, κατά την παρούσα εργασία είναι:

$$k_{(T,700\text{Torr})} = (3.75 \pm 1.13) 10^{-13} e^{\left(-\frac{1591 \pm 106}{T}\right)} \quad [\text{E.-5.1.4}]$$

Τα πειραματικά δεδομένα αναπαρίστανται, ιδιαίτερα ικανοποιητικά, από την αναμενόμενη κατά Arrhenius συμπεριφορά, γεγονός συνεπές για στοιχειώδεις

διεργασίες απευθείας απόσπασης ατόμων -H. Οι κινητικές παράμετροι που προσδιορίστηκαν από την εκθετική προσαρμογή των σημείων βάσει της έκφρασης E-2.5.1 οδήγησαν σε τιμές $A = (3.75 \pm 1.13)10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $E_a = 13.23 \pm 8.81 \text{ kJ mole}^{-1}$, για τον προεκθετικό παράγοντα Arrhenius και την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, αντίστοιχα και τα σφάλματα εμπεριέχουν τη συστηματική αβεβαιότητα των μετρήσεων, σε επίπεδο 2σ.

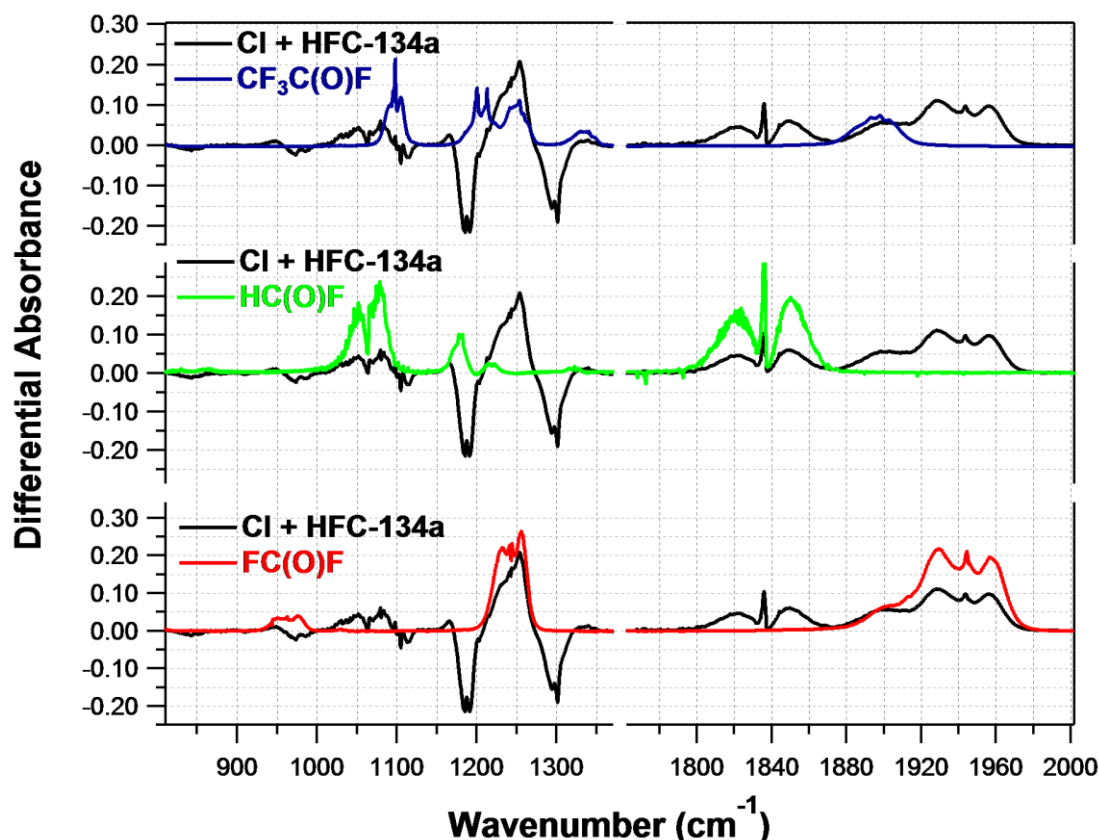
5.2 Ταυτοποίηση και Ποσοτικοποίηση Κύριων Τελικών Προϊόντων Οξείδωσης του HFC-134a

Η πλειονότητα των πειραμάτων ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των τελικών σταθερών προϊόντων Τροποσφαιρικής οξείδωσης του HFC-134a διεξήχθη σε θερμοκρασία δωματίου (296 K), προκειμένου να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων και να αποτελέσει σημείο αναφοράς για την εξαγωγή συμπερασμάτων, όσον αφορά στο μηχανισμό, ακολούθως, για διάφορες θερμοκρασίες. Επίσης, τα αποτελέσματα στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, που είναι πολύ κοντά στη μέση θερμοκρασία της επιφάνειας της γης ($T = 288 \text{ K}$), δύνανται να συγκριθούν με τα αντίστοιχα της βιβλιογραφίας, καθώς οι περισσότερες διαθέσιμες εργασίες έχουν διεξαχθεί σε θερμοκρασία 296 K.

Τα κύρια τελικά προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν και προσδιορίστηκαν ποσοτικά, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.14, είναι: α. η υπερφθοριωμένη ακεταλδεΐδη ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$), β. η (μονο)φθοριωμένη φορμαλεΐδη ($\text{HC}(\text{O})\text{F}$) και γ. η διφθορο- ή υπερφθοριωμένη φορμαλδεΐδη ($\text{FC}(\text{O})\text{F}$). Για την ασφαλή ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση των ανωτέρω προϊόντων αντλήθηκαν τα πρότυπα φάσματά τους απορρόφησης υπερύθρου, από τη βιβλιογραφία.⁴ Στο διάγραμμα Σ.-5.2.1. φαίνονται οι κύριες κορυφές των προϊόντων που εμφανίζονται, καθώς επίσης η κατανάλωση του αντιδρώντος (αρνητικές κορυφές), μετά από 50 λεπτά συνεχούς ακτινοβολήσης του αντιδρώντος μίγματος, ώστε να παραχθούν άτομα Cl και να εκκινηθεί η διαδικασία οξείδωσης του HFC-134a.

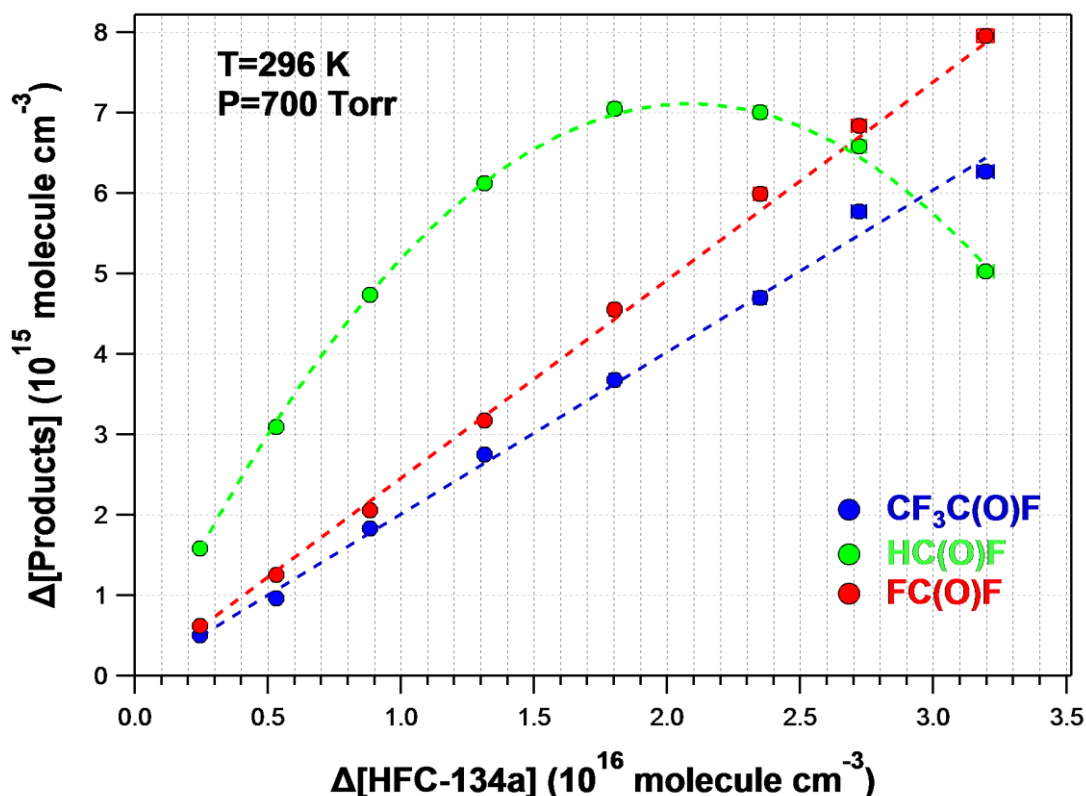
Η ποσοτική ανάλυση του κάθε προϊόντος έγινε μελετώντας ευδιάκριτες, και απαλλαγμένες από ισχυρές συνεισφορές άλλων κορυφών, κορυφές ή κατόπιν ποσοτικής αφαίρεσης (subtraction) από το φάσμα των υπολοίπων γνωστών

αντιδρώντων ή/και προϊόντων. Πιο συγκεκριμένα, σε εύρος κυματαρίθμων 1800 – 1868 cm^{-1} εμφανίζεται η κορυφή, η οποία αντιστοιχεί στη μονοφθοριωμένη φορμαλδεΐδη ($\text{HC}(\text{O})\text{F}$), ενώ στους 1874 – 1915 cm^{-1} και 1917 – 1968 cm^{-1} εμφανίζονται οι κορυφές της υπερφθοριωμένης ακεταλδεΐδης ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$) και της υπερφθοριωμένης φορμαλδεΐδης ($\text{FC}(\text{O})\text{F}$), αντίστοιχα.



Σ.-5.2.1 Συγκεντρωτικό διάγραμμα διαφορικών φασμάτων απορρόφησης του αντιδρώντος μίγματος (($\text{HFC-134a}/\text{Cl}_2/\text{N}_2/\text{O}_2$) έπειτα από 50 mins ακτινοβολήσης με $\lambda = 355 \text{ nm}$. Με μαύρη γραμμή φαίνεται το αντιδρών μίγμα ενώ με πράσινη, κόκκινη και μπλε γραμμή δίνονται τα πρότυπα φάσματα των $\text{HC}(\text{O})\text{F}$, $\text{FC}(\text{O})\text{F}$ και $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, αντίστοιχα.

Η μέθοδος προσδιορισμού της απόδοσης των κύριων τελικών προϊόντων έχει αναλυθεί στην παράγραφο 4.7, ενώ στο διάγραμμα Δ.-5.2.2 παρουσιάζεται η παραγωγή του εκάστοτε προϊόντος συναρτήσει της κατανάλωσης του αντιδρώντος, για διακριτές χρονικές στιγμές προόδου της αντίδρασης, με την κλίση της καμπύλης προσαρμογής να αποτελεί την απόδοση παραγωγής εκάστου προϊόντος.



Δ.-5.2.2 Διάγραμμα αριθμητικής πυκνότητας κύριων τελικών προϊόντων της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{HFC-134a}$ συναρτήσει της κατανάλωσης του HFC-134a , σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$ και πίεση $P = 700 \text{ Torr}$, ρυθμιζόμενη από μίγμα συνθετικού αέρα ($79.5/20.5 \text{ N}_2/\text{O}_2$). Η αρχική αριθμητική πυκνότητα του HFC-134a ήταν $3.69 \cdot 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$.

Η συνάρτηση προσαρμογής των σημείων των FC(O)F και $\text{CF}_3\text{C(O)F}$ φέρεται να είναι γραμμική, με την κλίση αυτής να αντιπροσωπεύει την απόδοση του κάθε προϊόντος. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων φαίνεται πως τα προϊόντα FC(O)F και $\text{CF}_3\text{C(O)F}$ είναι σταθερά και δεν εμφανίζουν κάποια ανιχνεύσιμη, στις συνθήκες των πειραμάτων, δευτερογενή κατανάλωση. Αντιθέτως, μία πολυωνυμική συνάρτηση 2^{ου} βαθμού χρησιμοποιείται για την προσαρμογή των σημείων της HC(O)F και η απόδοση προκύπτει από το συντελεστή του γραμμικού όρου της συνάρτησης, με το συντελεστή του τετραγωνικού όρου να αντιπροσωπεύει την συνολική απώλεια της μονοφθοριωμένης φορμαλδεΐδης, μέσω δευτερογενών διεργασιών (απόκλιση από τη γραμμικότητα). Να σημειωθεί πως κατά τα πειράματα ελέγχου σταθερότητας προϊόντων, δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή στη συγκέντρωση των προϊόντων, μέσω πιθανών δευτερογενών διεργασιών (υδρόλυση, φωτοδιάσπαση, θερμική διάσπαση). Συνεπώς, κύρια διεργασία απώλειας της HC(O)F , σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$ και συνολική πίεση $P = 700 \text{ Torr}$, φέρεται να είναι η αντίδραση με τα άτομα χλωρίου, μέσω απόσπασης $-\text{H}$. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία,⁵ ο συντελεστής ταχύτητας, k , της αντίδρασης μονοφθοριωμένης φορμαλδεΐδης, σε θερμοκρασία

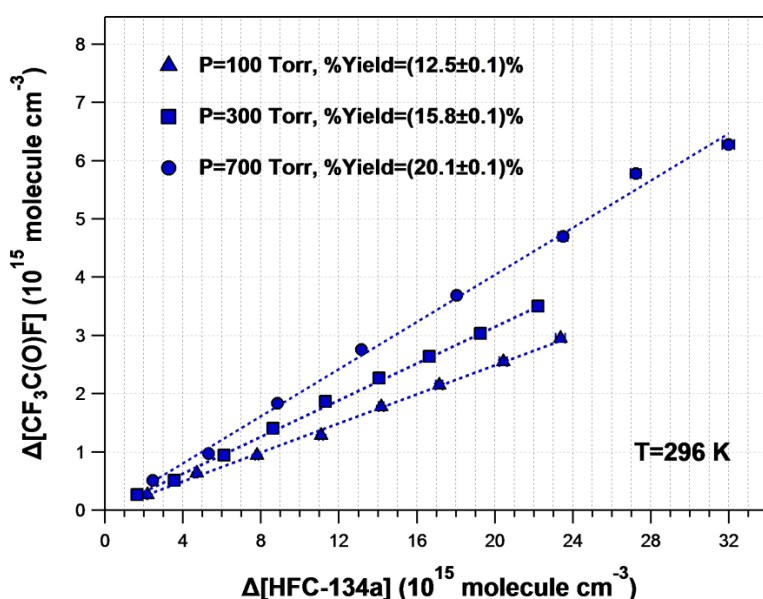
δωματίου και στο όριο άπειρης πίεσης, είναι $k_{Cl+HC(O)F} = 1.25 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα Δ.-5.2.2, η κατανάλωση της $HC(O)F$ αρχίζει να γίνεται εμφανής όταν έχει καταναλωθεί ~50 % της αρχικής ποσότητας του HFC-134a, γεγονός συνεπές με τις παραπλήσιες τιμές συντελεστών ταχύτητας των ανταγωνιστικών διεργασιών κατανάλωσης ατόμων χλωρίου στον αντιδραστήρα. Στον πίνακα Π.-5.2.1. δίνονται οι τιμές απόδοσης του κάθε προϊόντος μαζί με τα εκτιμώμενα τυχαία σφάλματα.

Πίνακας Π.-5.2.1 Απόδοση (Y) των κύριων τελικών προϊόντων της αντίδρασης HFC-134a + Cl

T (K)	P (Torr)	(Y _{CF₃C(O)F} ± 1σ)%	(Y _{FC(O)F} ± 1σ)%	(Y _{HC(O)F} ± 1σ)%
296	700	(20.1 ± 0.1)%	(24.6 ± 0.2)%	(68.1 ± 0.5)%

5.3 Εξάρτηση Μηχανισμού Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησης και Απόδοσης Τελικών Προϊόντων Οξειδωσης του HFC-134a από την Πίεση, Y(P)

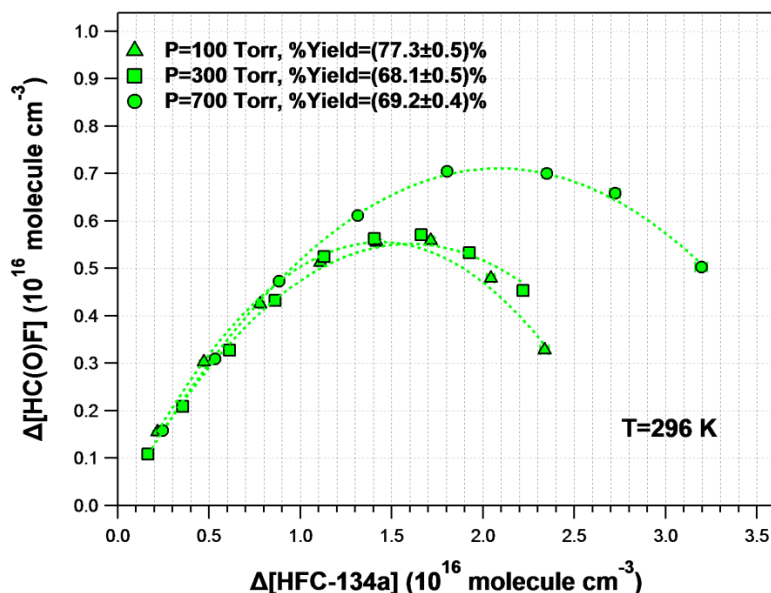
Εφόσον προσδιορίστηκε η απόδοση των κύριων τελικών προϊόντων σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr, ακολούθως, ελέγχθηκε η επίδραση της συνολικής πίεσης του συστήματος στην εκατοστιαία απόδοση των τελικών προϊόντων. Για το σκοπό αυτό διεξήχθησαν πειράματα, σε ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, για πιέσεις 100 έως 700 Torr. Τα αποτελέσματα του συνόλου των πειραμάτων παρατίθενται στα διαγράμματα Δ.-5.3.1 - Δ.-5.3.3.



Δ.-5.3.1 Συγκεντρωτικό διάγραμμα παραγωγής υπερ-φθοριωμένης ακεταλδεϋδης ($CF_3C(O)F$) συναρτήσει της κατανάλωσης του HFC-134a, σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$ και διαφορετική πίεση,

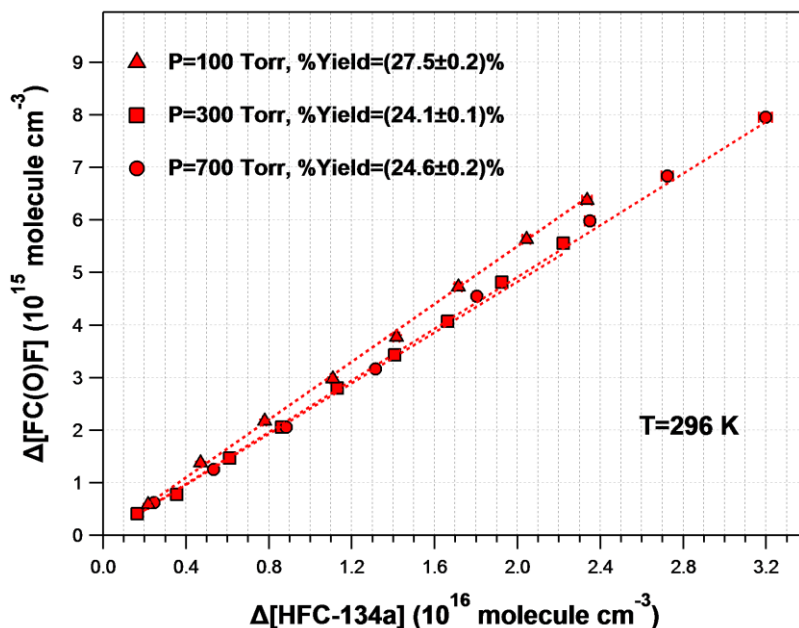
ρυθμιζόμενη από μίγμα συνθετικού αέρα (79.5/20.5, N₂/O₂). Ένθετα στο διάγραμμα δίνονται οι συνθήκες συνολικής πίεσης και η απόδοση που αντιστοιχεί στην κάθε πίεση.

Όπως φαίνεται στο Δ.-5.3.1, η απόδοση της υπερφθοριωμένης ακεταλδεΐδης CF₃C(O)F δείχνει να επηρεάζεται αισθητά από τη μεταβολή της πίεσης, όταν αυτή ρυθμίζεται με μίγμα συνθετικού αέρα.



Δ.-5.3.2 Συγκεντρωτικό διάγραμμα παραγωγής μονο-φθοριωμένης φορμαλδεΐδης (HC(O)F) συναρτήσει της κατανάλωσης του HFC-134a, σε θερμοκρασία $T = 296\text{ K}$ και διαφορετική πίεση, ρυθμιζόμενη από μίγμα συνθετικού αέρα (79.5/20.5, N₂/O₂). Ένθετα στο διάγραμμα δίνονται οι συνθήκες συνολικής πίεσης και η απόδοση που αντιστοιχεί στην κάθε πίεση, μαζί με τα τυχαία σφάλματα, σε διάστημα εμπιστοσύνης 1σ.

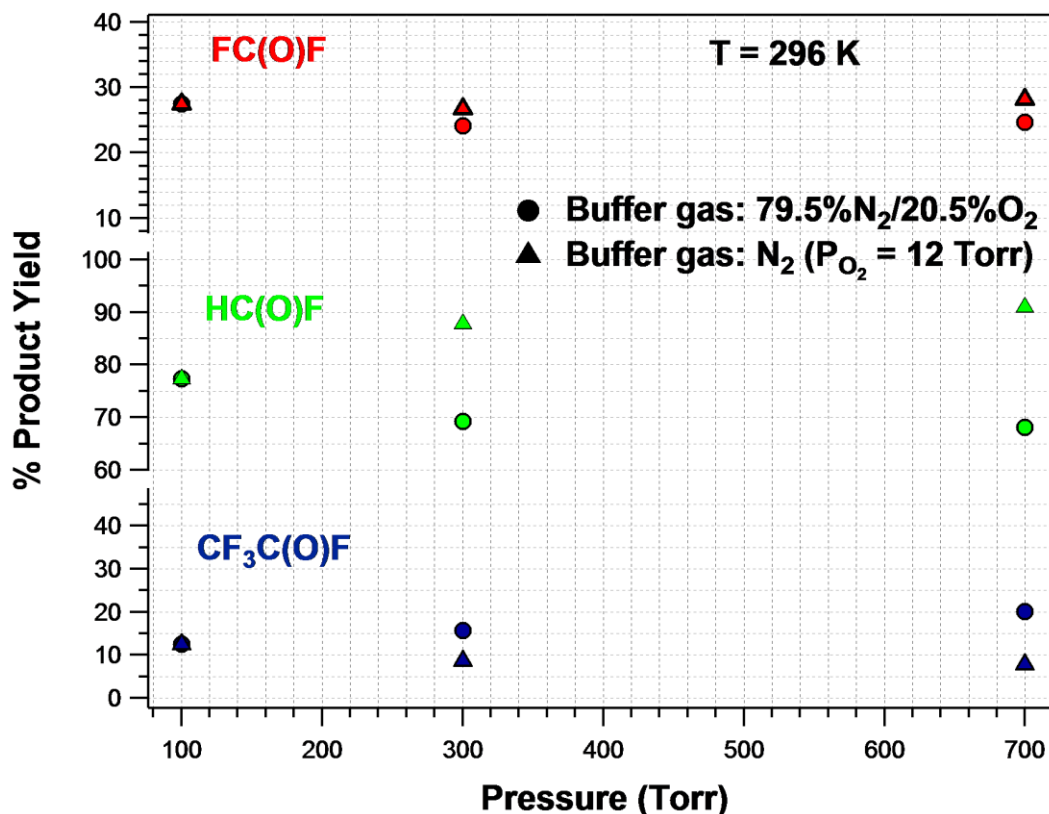
Αντιθέτως, η απόδοση της μονοφθοριωμένης φορμαλδεΐδης (HC(O)F) και της υπερφθοριωμένης φορμαλδεΐδης (FC(O)F), Δ.-5.3.2 και Δ.-5.3.3, δεν επηρεάζονται σημαντικά, εντός της αβεβαιότητας των μετρήσεων, από την συνολική πίεση του συστήματος. Συνεπώς, εξήχθη το συμπέρασμα, ότι η ένταση του φαινομένου που παρατηρείται δεν δύναται να αποδοθεί στην εξάρτηση από την πίεση (φυσική διεργασία απαγωγής ενέργειας διεγερμένων ενδιαμέσων), καθώς θα επηρέαζε αντίστοιχα και τα δύο μονοπάτια της διακλαδιζόμενης αντίδρασης. Καθώς το N₂ είναι χημικά αδρανές, ελέγχθηκε η χημική συμμετοχή του οξυγόνου στο μηχανιστικό σχήμα (χημική διεργασία) απομονώνοντας τη μεταβλητή της πίεσης.



Δ.-5.3.3 Συγκεντρωτικό διάγραμμα παραγωγής υπερ-φθοριωμένης φορμαλδεΐδης (FC(O)F) συναρτήσει της κατανάλωσης του HFC-134a, σε θερμοκρασία $T=296$ K και διαφορετική πίεση, ρυθμιζόμενη από μίγμα συνθετικού αέρα (79.5/20.5, N_2/O_2). Ένθετα στο διάγραμμα δίνονται οι συνθήκες συνολικής πίεσης και η απόδοση που αντιστοιχεί στην κάθε πίεση, μαζί με τα τυχαία σφάλματα, σε διάστημα εμπιστοσύνης 1σ .

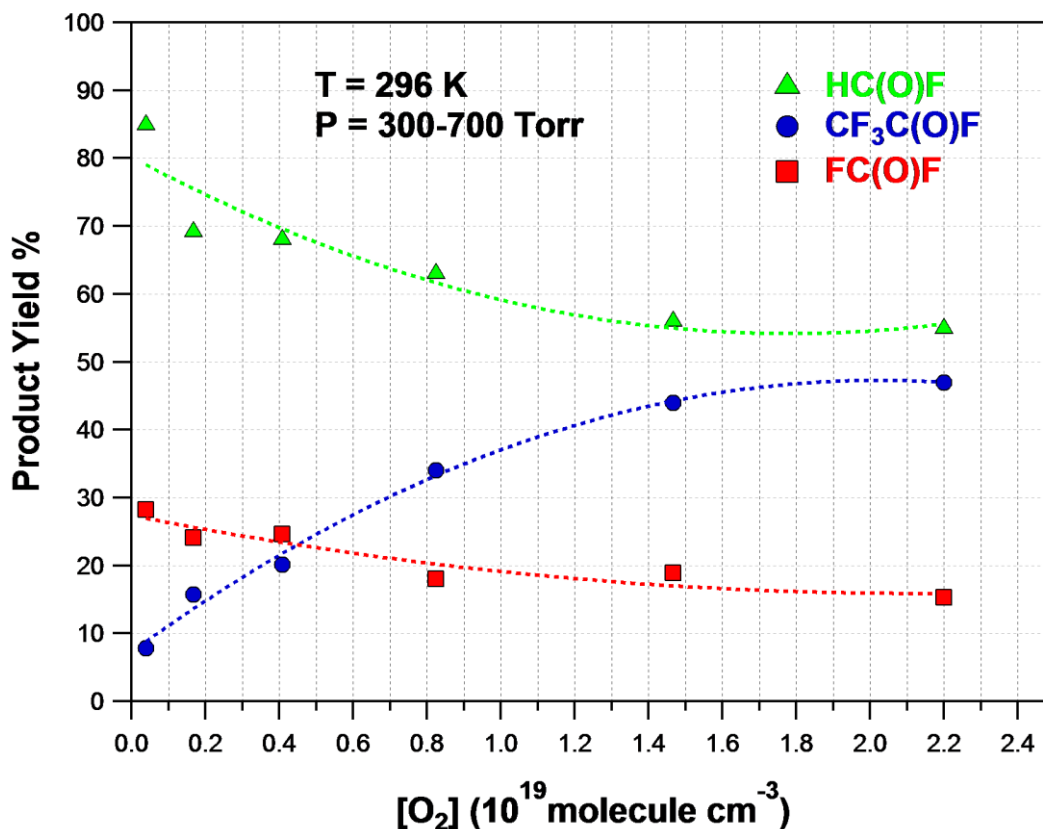
Ως εκ τούτου, ακολούθως, διερευνήθηκε ο ρόλος του O_2 (στο μίγμα συνθετικού αέρα, N_2/O_2 79.5/20.5) στο μηχανισμό και η πιθανότητα δράσης του. Στην περίπτωση που το O_2 , πέρα από απαγωγός περίσσειας ενέργειας κάποιας ασταθούς οντότητας (φυσική διεργασία), λειτουργεί επίσης ως δραστικό συστατικό που συμμετέχει χημικά στην παραγωγή της υπερφθοριωμένης ακεταλδεΐδης $CF_3C(O)F$, θα αναμενόταν η απόδοση παραγωγής της $CF_3C(O)F$ να αυξάνεται με σύγχρονη αύξηση της συγκέντρωσης O_2 . Η συγκεκριμένη μελέτη θα ήταν εφικτό να υλοποιηθεί εμπλουτίζοντας το αντιδρόν μίγμα με O_2 , διατηρώντας την επίδραση της πίεσης σταθερή.

Για το λόγο αυτό εισήχθησαν ανεξάρτητα και πλήρως ελεγχόμενα O_2 και N_2 , στο αντιδρόν μίγμα, με την πίεση του O_2 , όμως, να διατηρείται σταθερή σε όλο το εύρος των πιέσεων, στα 12 Torr. Τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων πειραμάτων παρατίθενται συγκεντρωτικά στο συγκριτικό διάγραμμα Δ.-5.3.4 μαζί με τα αντίστοιχα που προέκυψαν όταν ως αέριο ρύθμισης χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικός αέρας και ανάποδρα σε αυξανόμενες πιέσεις ήταν ποσοστιαία μεγαλύτερη και η συγκέντρωση O_2 .



Δ.-5.3.4 Συγκεντρωτικό διάγραμμα απόδοσης μονοφθοριωμένης φορμαλδεΐδης ($HC(O)F$), υπερφθοριωμένης φορμαλδεΐδης ($FC(O)F$) και υπερφθοριωμένης ακεταλδεΐδης ($CF_3C(O)F$) συναρτήσει της πίεσης, σε θερμοκρασία $T=296\text{ K}$. Τα διαφορετικά σύμβολα αφορούν στην ρύθμιση της συνολικής πίεσης με συνθετικό αέρα (79.5/20.5, N_2/O_2) (●) και με μοριακό N_2 (▲). Ένθετα δίνεται η αντιστοίχιση των χρωμάτων με τα προϊόντα.

Όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα, για πιέσεις $P \geq 300\text{ Torr}$, η απόδοση προϊόντων δεν αλλάζει σε καμία περίπτωση, εντός της αβεβαιότητας των μετρήσεων. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η αφθονία των μορίων είναι πλέον επαρκής και η φυσική διαδικασία απαγωγής της περίσσειας ενέργειας σχετικά ασταθών οντοτήτων (ρόλος τρίτου σώματος) γίνεται αποτελεσματικότερα. Συνεπώς, διατηρώντας την πίεση μεγαλύτερη από 300 Torr (δύναται να ρυθμιστεί με την ανεξάρτητη εισαγωγή N_2), η μεταβλητή της πίεσης εκλείπει και δύναται να διερευνηθεί ο αποκλειστικός ρόλος που διαδραματίζει το O_2 στο μηχανισμό της αντίδρασης. Ως εκ τούτου, διεξήχθησαν πειράματα σε πιέσεις $> 300\text{ Torr}$, μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του O_2 . Στο διάγραμμα Δ.-5.3.5 περιγράφεται η εξάρτηση της απόδοσης των κύριων τελικών προϊόντων από την αριθμητική πυκνότητα O_2 , σε εύρος πιέσεων 300 – 700 Torr και θερμοκρασία 296 K.



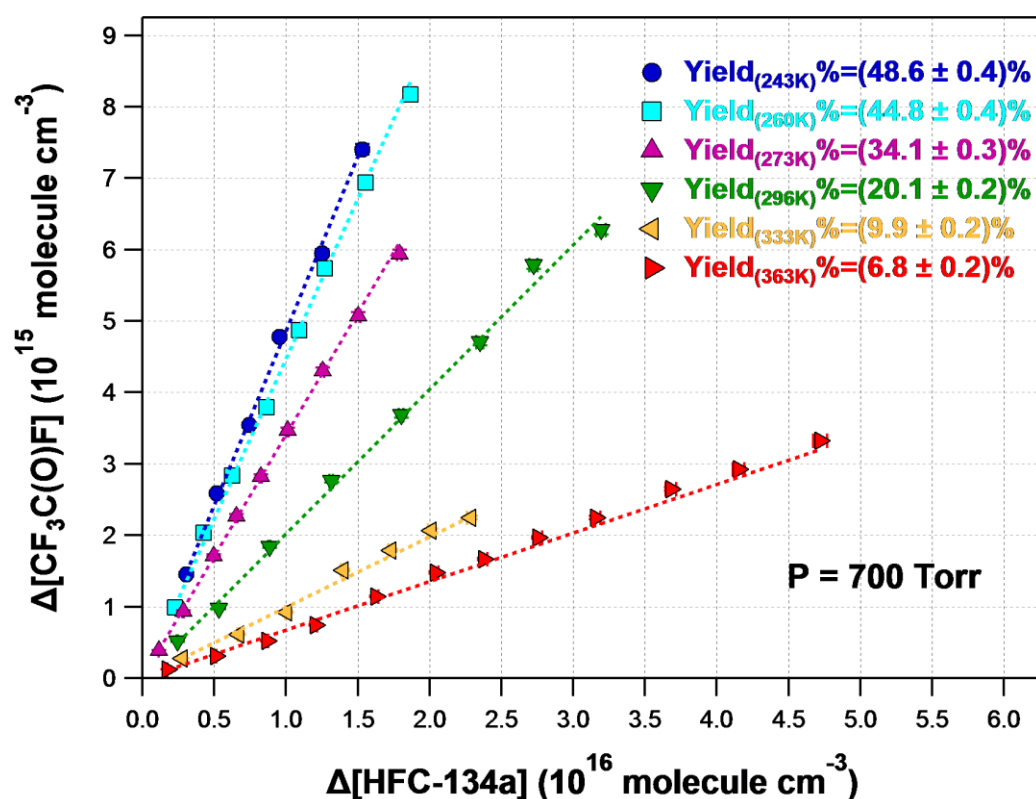
Δ.-5.3.5 Διάγραμμα εκατοστιαίας απόδοσης μονοφθοριωμένης φορμαλδεΐδης ($HC(O)F$), υπερφθοριωμένης φορμαλδεΐδης ($FC(O)F$) και υπερφθοριωμένης ακεταλδεΐδης ($CF_3C(O)F$) συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας του O_2 , σε θερμοκρασία $T = 296\text{ K}$ και εύρος πιέσεων $P = 300 - 700\text{ Torr}$. Ένθετα δίνεται η αντιστοίχιση των χρωμάτων με τα προϊόντα.

Όπως αποτυπώνεται στο διάγραμμα Δ.-5.3.5, για μεγάλες σχετικά πιέσεις όπου πλέον η αριθμητική πυκνότητα των μορίων δεν επιδρά πλέον στο μηχανισμό (απαγωγή περίσσειας ενέργειας – τρίτο σώμα), $T = 296\text{ K}$, η αύξηση της συγκέντρωσης οξυγόνου, O_2 , οδηγεί στην αύξηση της εκατοστιαίας απόδοσης της $CF_3C(O)F$ και τη μείωση της απόδοσης των $HC(O)F$ και $FC(O)F$. Η παρατηρούμενη τάση, παγιώνει το συμπέρασμα της ύπαρξης δύο διαφορετικών καναλιών παραγωγής των προϊόντων και αναδεικνύει τη χημική συμμετοχή του O_2 στο κανάλι παραγωγής της υπερφθοριωμένης ακεταλδεΐδης $CF_3C(O)F$.

5.4 Εξάρτηση Απόδοσης Τελικών Προϊόντων Οξειδωσης του HFC-134a από τη Θερμοκρασία, $Y(T)$

Κατόπιν μελέτης της εξάρτησης της απόδοσης των προϊόντων από την πίεση και την αριθμητική πυκνότητα του οξυγόνου στους 296 K , ελέγχθηκε η επίδραση της

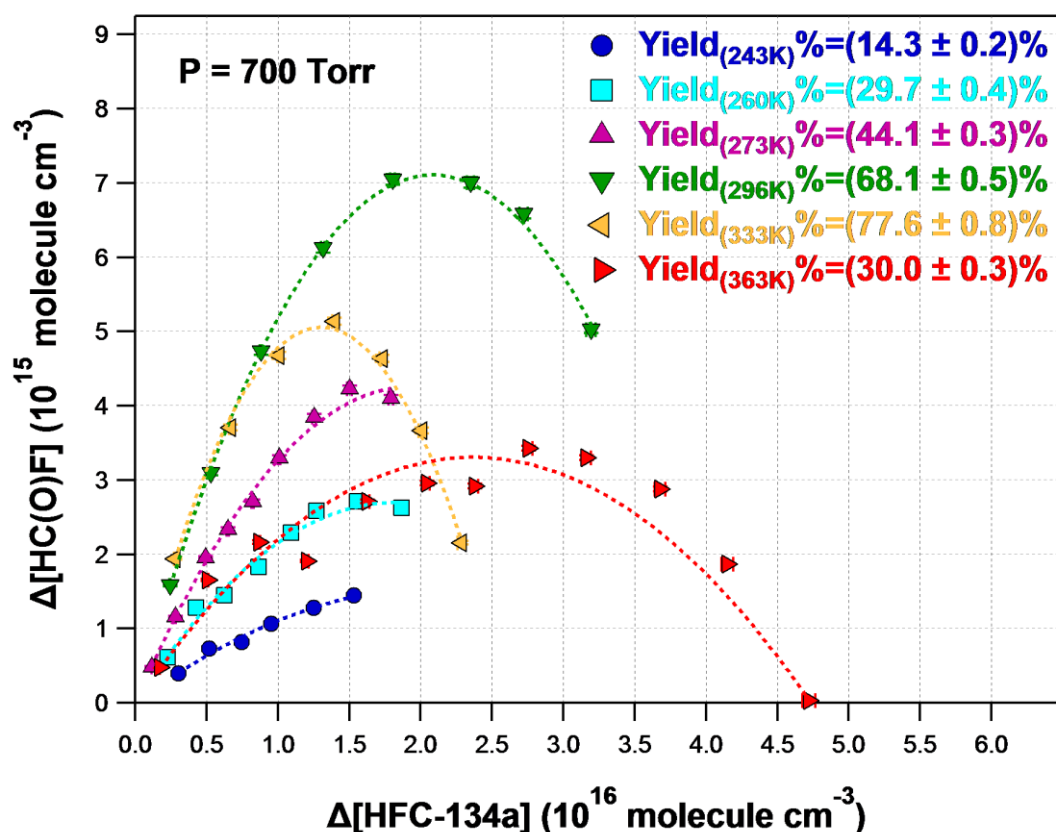
θερμοκρασίας, για δεδομένη πίεση $P = 700$ Torr. Με τα συγκεκριμένα πειράματα δύναται να ταυτοποιηθεί η συμμετοχή στο μηχανιστικό σχήμα ασταθών οντοτήτων, όπως για παράδειγμα δονητικοπεριστροφικά διεγερμένων ενδιάμεσων, καθώς σε αυξημένη θερμοκρασία (αύξηση του ενεργειακού περιεχομένου του αντιδρώντος συστήματος) αναμένεται να γίνονται ακόμα ασταθέστερα, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες (μείωση του ενεργειακού περιεχομένου του αντιδρώντος συστήματος), αναμένεται να καθίστανται σταθερότερα. Ως εκ τούτου, ανάλογα με την παρατηρούμενη τάση θα εξαχθούν πληροφορίες για την πορεία του μηχανισμού και την απόδοση των τελικών προϊόντων, σε διάφορες θερμοκρασίες που συναντώνται στην Ατμόσφαιρα. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος 243 – 343 K και τα αποτελέσματα για την απόδοση παραγωγής των τριών κύριων προϊόντων κατά την πρόοδο της αντίδρασης παρατίθενται στα διαγράμματα Δ.-5.4.1 – Δ.-5.4.3.



Δ.-5.4.1ο Συγκεντρωτικό διάγραμμα παραγωγής υπερφθοριωμένης ακεταλδεΐδης ($CF_3C(O)F$) συναρτήσει της κατανάλωσης του HFC-134a, σε θερμοκρασίες $T = 243 - 363$ K και πίεση 700 Torr, ρυθμιζόμενη μερίγμα συνθετικού αέρα (N_2/O_2 , 79.5/20.5). Ένθετα στο διάγραμμα δίνονται οι συνθήκες θερμοκρασίας, και η εκατοστιαία απόδοση, μαζί με τα τυχαία σφάλματα, σε διάστημα εμπιστοσύνης 1σ.

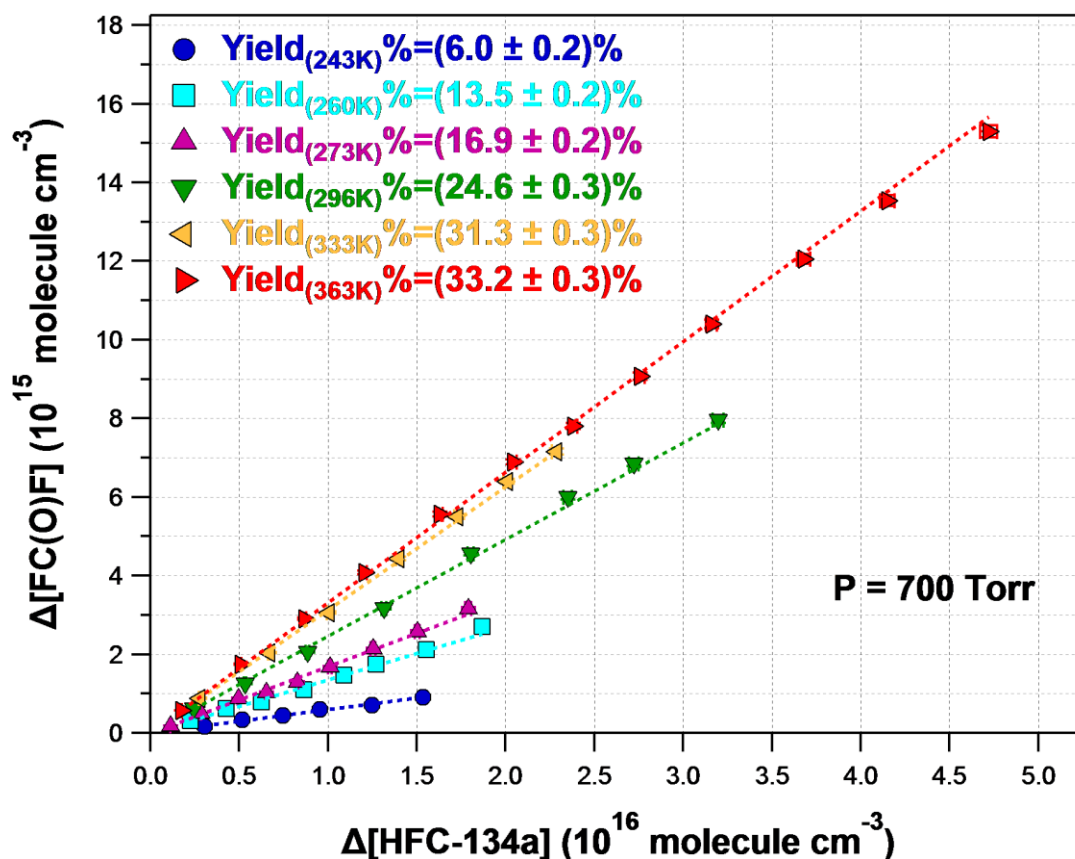
Επισημαίνεται ότι τα πειράματα στις χαμηλές θερμοκρασίες προσομοιώνουν τις ατμοσφαιρικές συνθήκες, ενώ αυτά στις υψηλότερες παρέχουν σημαντικές συμπληρωματικές πληροφορίες για τη διερεύνηση και την κατανόηση του

μηχανισμού αποικοδόμησης του HFC-134a. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρούσα εργασία αποτελεί την πρώτη διεξοδική μελέτη διευκρίνισης του μηχανισμού αποικοδόμησης του HFC-134a στην τροπόσφαιρα και συμπεριλαμβάνει, πέρα από την εξάρτηση του μηχανισμού από την πίεση και τη θερμοκρασία, τη διερεύνηση του ρόλου του O₂ σε όλη την έκταση της Τροπόσφαιρας.



Δ.-5.4.2 Συγκεντρωτικό διάγραμμα παραγωγής μονοφθοριωμένης φορμαλδεΐδης (HC(O)F) συναρτήσει της κατανάλωσης του HFC-134a, σε θερμοκρασίες $T = 243 - 363$ K και πίεση 700 Torr, ρυθμιζόμενη με μίγμα συνθετικού αέρα (N₂/O₂, 79.5/20.5). Ένθετα στο διάγραμμα δίνονται οι συνθήκες θερμοκρασίας, και η εκατοστιαία απόδοση, μαζί με τα τυχαία σφάλματα, σε διάστημα εμπιστοσύνης 1σ.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ.-5.4.1, η απόδοση παραγωγής της υπερφθοριωμένης ακεταλδεΐδης CF₃C(O)F παρουσιάζει αντίστροφη εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Αντίθετα, η απόδοση παραγωγής των HC(O)F και FC(O)F (Δ.-5.4.2 και Δ.-5.4.3) αυξάνεται με σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας. Το γεγονός αυτό δηλώνει την ύπαρξη κάποιας θερμικά ασταθούς οντότητας, που σχετίζεται άμεσα με την παραγωγή της CF₃C(O)F και εντοπίζεται μηχανιστικά πριν την “επιλογή” των δύο μονοπατιών, δηλαδή το σχηματισμό της CF₃C(O)F ή της σχάσης του δεσμού της προς σχηματισμό των HC(O)F και FC(O)F (καθώς στα μόρια αυτά υπάρχει ένα άτομο άνθρακα, -C).

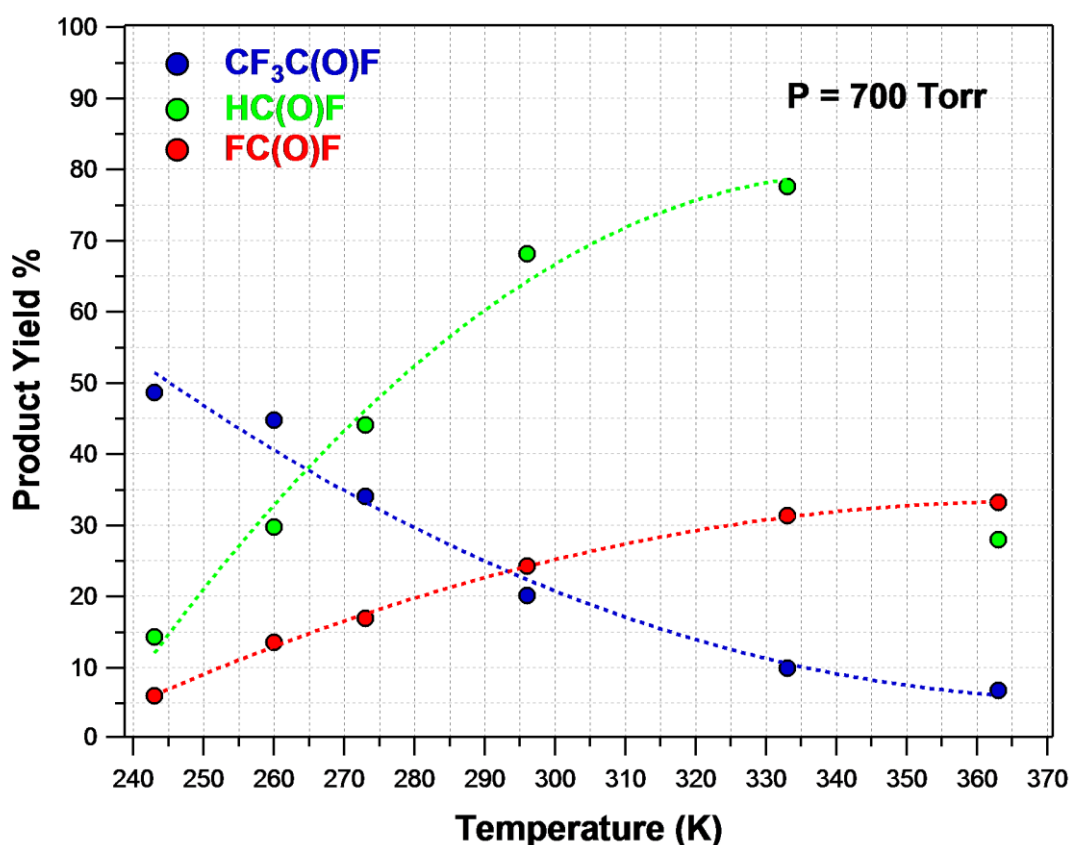


Δ.-5.4.3 Συγκεντρωτικό διάγραμμα παραγωγής υπερφθοριωμένης φορμαλδεΐδης (FC(O)F) συναρτήσει της κατανάλωσης του HFC-134a, σε θερμοκρασίες $T = 243 - 363$ K και πίεση 700 Torr, ρυθμιζόμενη με μίγμα συνθετικού αέρα (N_2/O_2 , 79.5/20.5). Ένθετα στο διάγραμμα δίνονται οι συνθήκες θερμοκρασίας, και η εκατοστιαία απόδοση, μαζί με τα τυχαία σφάλματα, σε διάστημα εμπιστοσύνης 1σ.

Η πολυωνυμική προσαρμογή των σημείων στο διάγραμμα Δ.-5.4.2, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αποδίδεται, κατά κύριο λόγο, στην αντίδραση των ατόμων χλωρίου, Cl, με την μονοφθοριωμένη φορμαλδεΐδη. Αξίζει να αναφερθεί ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, $T < 296$ K, η κατάλυση της HC(O)F μέσω δευτερογενών διεργασιών, δείχνει να είναι σχετικά αμελητέα, σε σχέση με την παραγωγή της, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες, 363 K, η παραγωγή και η κατανάλωση φαίνεται να δρουν ανταγωνιστικά, ανάλογα με τις σχετικές τους συγκεντρώσεις. Η παρατήρηση αυτή είναι συνεπής με την προτεινόμενη, από τους Bednarek *et al.*,⁵ θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων χλωρίου με την HC(O)F:

$$k_{Cl+HC(O)F}(T) = 5.7 \times 10^{-14} e^{\left(-\frac{1130}{T}\right)} \quad [\text{E.-5.4.1}]$$

Οι δύο παράλληλες οδοί κατανάλωσης των ατόμων χλωρίου, Cl, λαμβάνουν χώρα μέσω απόσπασης –H, μία διεργασία με, εν γένει, θετική θερμοκρασιακή εξάρτηση. Η τάση αυτή παρατηρείται έμμεσα από την πτωτική τάση της εκατοστιαίας απόδοσης HC(O)F στη θερμοκρασία 363 K, αντί της αναμενόμενης ανοδικής που παρατηρείται σε θερμοκρασίες $T \leq 333\text{K}$. Στο διάγραμμα Δ.-5.4.4 αναπαρίστανται συγκεντρωτικά οι εκατοστιαίες αποδόσεις των τριών βασικών προϊόντων σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.

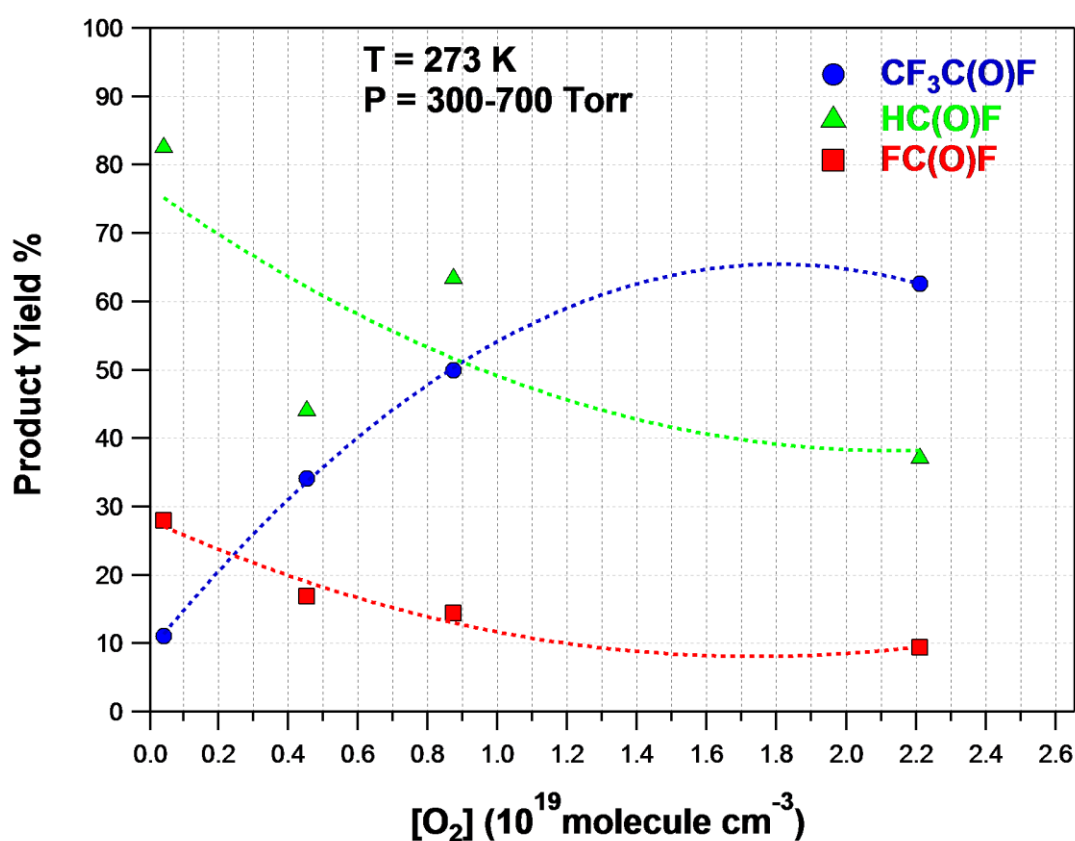


Δ.-5.4.4 Διάγραμμα θερμοκρασιακής εξάρτησης της παραγωγής των κύριων τελικών προϊόντων ως προς την κατανάλωση του HFC-134a, σε συνολική πίεση 700 Torr ρυθμιζόμενη με συνθετικό αέρα (N_2/O_2 79.5/20.5). Ενθετα δίνεται η αντιστοίχιση χρώματος στο κάθε προϊόν.

Όπως φαίνεται στο Δ.-5.4.4, επιβεβαιώνεται αφενός ότι οι φθοριωμένες φορμαλδεΰδες είναι προϊόντα του ίδιου μονοπατιού, ενώ ταυτόχρονα παρέχονται ενδείξεις για το στάδιο του μηχανισμού όπου δημιουργείται το ασταθές ενδιάμεσο προϊόν, δηλαδή πριν την “επιλογή” του μονοπατιού οξείδωσης προς τη $\text{CF}_3\text{C(O)F}$ ή την αρχική του διάσπαση και το σχηματισμό των φθοριωμένων φορμαλδεϋδών με περαιτέρω οξείδωση.

5.5 Μελέτη της Επίδρασης του O₂ στο Μηχανισμό Τροποσφαιρικής Οξειδωσης του HFC-134a

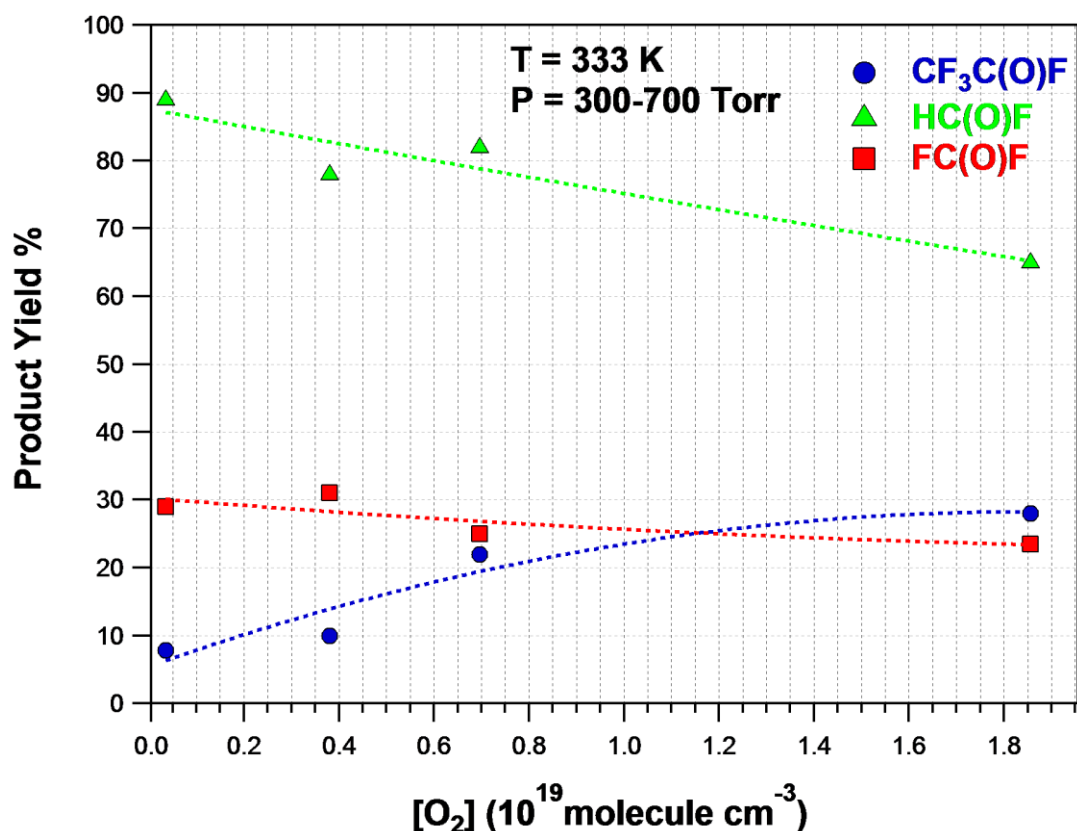
Για τη διερεύνηση του ρόλου του O₂ στο μηχανισμό ατμοσφαιρικής οξειδωσης του HFC-134a διεξήχθησαν πειράματα σε θερμοκρασιακό εύρος 273 – 333 K, μεταβάλλοντας την αριθμητική του πυκνότητα, αλλά διατηρώντας τη συνολική πίεση σε τιμές > 300 Torr (300 – 700 Torr), όπου έχει αποδειχθεί ότι η φυσική διαδικασία απαγωγής ενέργειας έχει φτάσει στο άπειρο όριο επίδρασής της. Στα διαγράμματα Δ.-5.5.1 και Δ.-5.5.2. παρατίθεται η εκατοστιαία απόδοση των τριών κύριων τελικών προϊόντων συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας O₂.



Δ.-5.5.1 Διάγραμμα εκατοστιαίας απόδοσης μονοφθοριωμένης φορμαλδεΰδης (HC(O)F), υπερφθοριωμένης φορμαλδεΰδης (FC(O)F) και υπερφθοριωμένης ακεταλδεΰδης (CF₃C(O)F) συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας του O₂, σε θερμοκρασία T = 273K και εύρος πιέσεων P = 300 - 700 Torr. Ένθετα δίνεται η αντιστοίχιση των χρωμάτων με τα προϊόντα.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα των 273 K η άυξηση της ποσότητας O₂ ευνοεί σημαντικά την παραγωγή CF₃C(O)F, γεγονός που είναι συνεπές επίσης με τη

σταθεροποίηση του ασταθούς ενδιάμεσου και την αποτελεσματικότερη οξείδωσή του προς την υπερφθοριωμένη ακεταλδεΐδη.



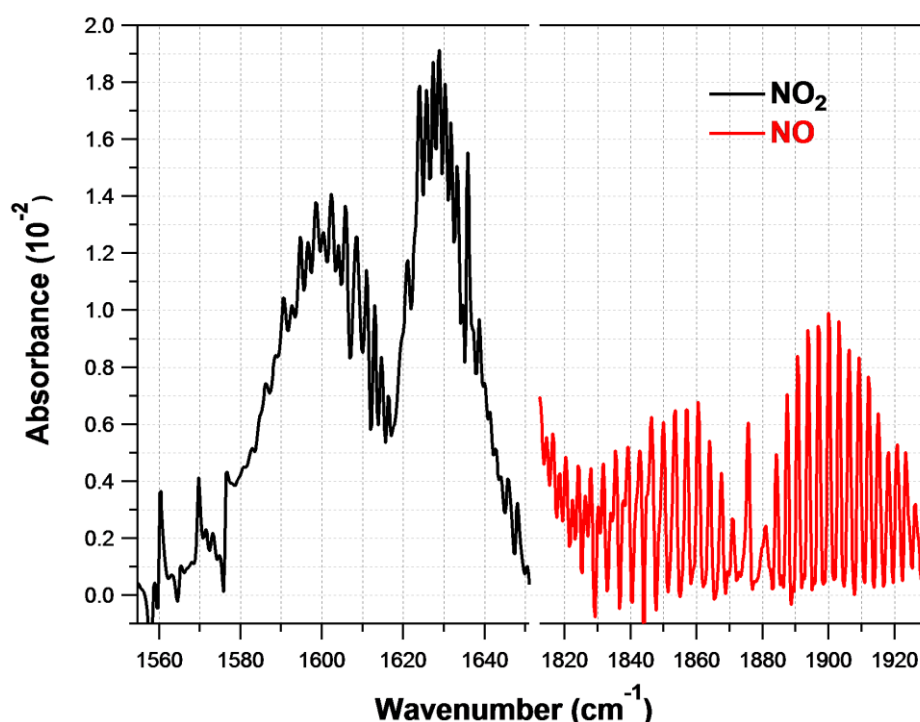
Δ.-5.5.2 Διάγραμμα εκατοστιαίας απόδοσης μονοφθοριωμένης φορμαλδεΐδης ($HC(O)F$), υπερφθοριωμένης φορμαλδεΐδης ($FC(O)F$) και υπερφθοριωμένης ακεταλδεΐδης ($CF_3C(O)F$) συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας του O_2 , σε θερμοκρασία $T = 333\text{ K}$ και εύρους πιέσεων $P = 300 - 700\text{ Torr}$. Ένθετα δίνεται η αντιστοίχιση των χρωμάτων με τα προϊόντα.

Αντίθετα, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, η παραγωγή $CF_3C(O)F$, ενώ ακολουθεί την ίδια τάση, όσον αφορά στην αύξηση της συγκέντρωσης O_2 , σε απόλυτη απόδοση μειώνεται συστηματικά και σημαντικά, γεγονός που καταδεικνύει την ύπαρξη, σε προηγούμενο στάδιο, ασταθούς ενδιάμεσου, από τη σχάση του οποίου θα προκύψουν με περαιτέρω οξείδωση οι φθοριωμένες φορμαλδεΐδες. Η αντίθετη τάση παρατηρείται για τις φορμαλδεΐδες γεγονός που είναι σε πλήρη συνέπεια με ό,τι παρατηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου.

5.6 Μηχανιστική Διερεύνηση Οξείδωσης του HFC-134a σε Ρυπασμένο Περιβάλλον (παρουσία NO_x)

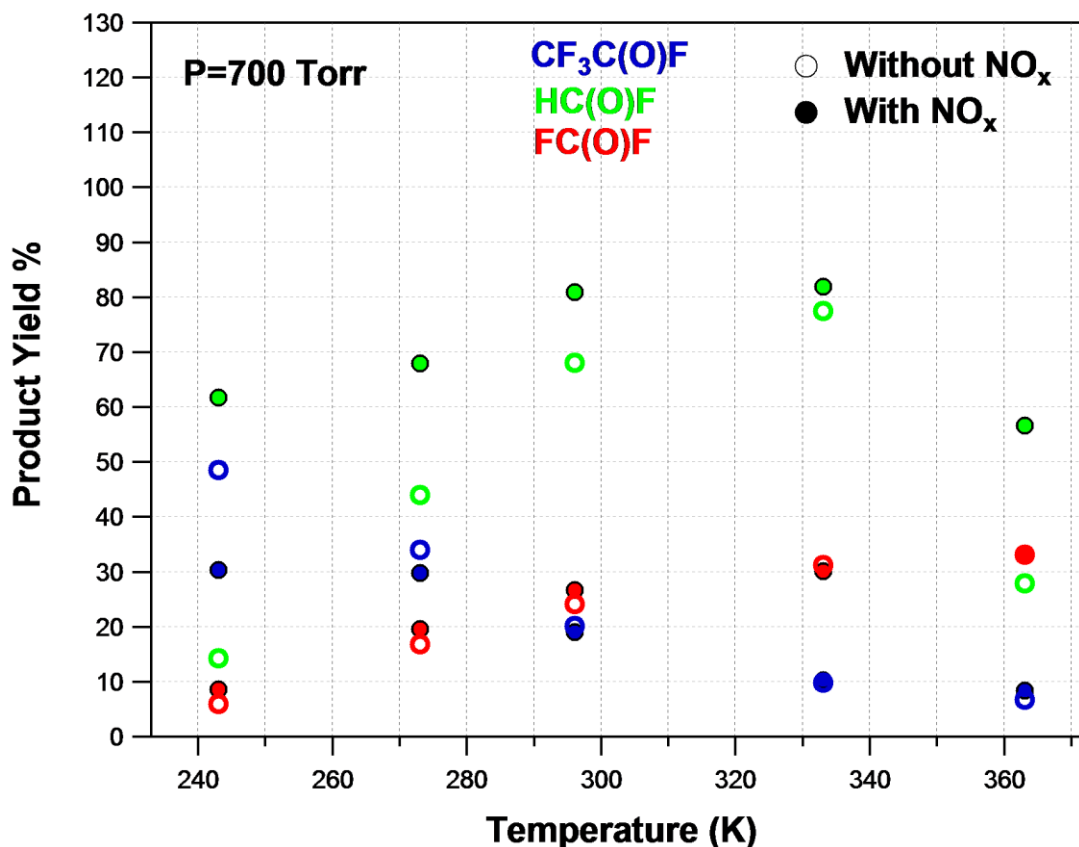
Στο επόμενο στάδιο της μελέτης διερευνήθηκε η Τροποσφαιρική αποικοδόμηση του HFC-134a, παρουσία οξειδίων του αζώτου (NO_x), προσομοιώνοντας το ρυπασμένο

Περιβάλλον. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα ήταν ίδια με το σύνολο των πειραμάτων που έχουν ήδη περιγραφεί για την περίπτωση Ελεύθερης Τροπόσφαιρας, με μόνη διαφορά ότι στη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος (HFC-134a/Cl₂/He/N₂/O₂) προστέθηκε επίσης μίγμα NO_x (NO/NO₂/N₂O/N₂). Το μονοξείδιο του αζώτου, NO, ως ρίζα, είναι η κύρια χημική οντότητα που δύναται να εμπλακεί στο μηχανισμό τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του HFC-134a και παράγεται in-situ στον αντιδραστήρα, μέσω φωτοχημικής διάσπασης του διοξειδίου του αζώτου, NO₂, στα 355 nm, ενώ ταυτόχρονα παράγεται και ατομικό οξυγόνο στη θεμελιώδη του ηλεκτρονική κατάσταση, O(³P). Ωστόσο, σε συνθήκες περίσσειας O₂, συμβαίνει επανασχηματισμός του NO₂. Συνεπώς, η επιλογή αρχικών συγκεντρώσεων είναι ιδιαίτερα κρίσιμη, προκειμένου να δημιουργείται μία στάσιμη κατάσταση NO στον αντιδραστήρα, ικανή να κυριαρχήσει της χημείας στην ελεύθερη Τροπόσφαιρα. Η συγκέντρωση του NO στο σύνολο των πειραμάτων κυμάνθηκε μεταξύ (0.1 – 0.4)10¹⁶ molecule cm⁻³ και ανιχνευόταν διαρκώς με φασματοσκοπία υπερύθρου (Δ.-5.6.1).



Δ.-5.6.2 Χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης υπερύθρου διοξειδίου (μαύρη γραμμή) και μονοξειδίου του αζώτου (κόκκινη γραμμή) έπειτα από φωτόλυση για 20 mins με $\lambda = 355$ nm, αντιδρώντος μίγματος HFC-134a/Cl₂/He/O₂/N₂/NO_x σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr. Οι χαρακτηριστικές κορυφές προϊόντων έχουν αφαιρεθεί (subtraction) προς καλύτερη απεικόνιση των κορυφών NO_x.

Στο διάγραμμα Δ.-5.6.2 αναπαρίστανται και συγκρίνονται οι μετρούμενες αποδόσεις των τριών κύριων αλδεϋδών που ταυτοποιήθηκαν ως τελικά προϊόντα οξείδωσης του HFC-134a, για το σύνολο των πειραμάτων, παρουσία και απουσία NO_x.

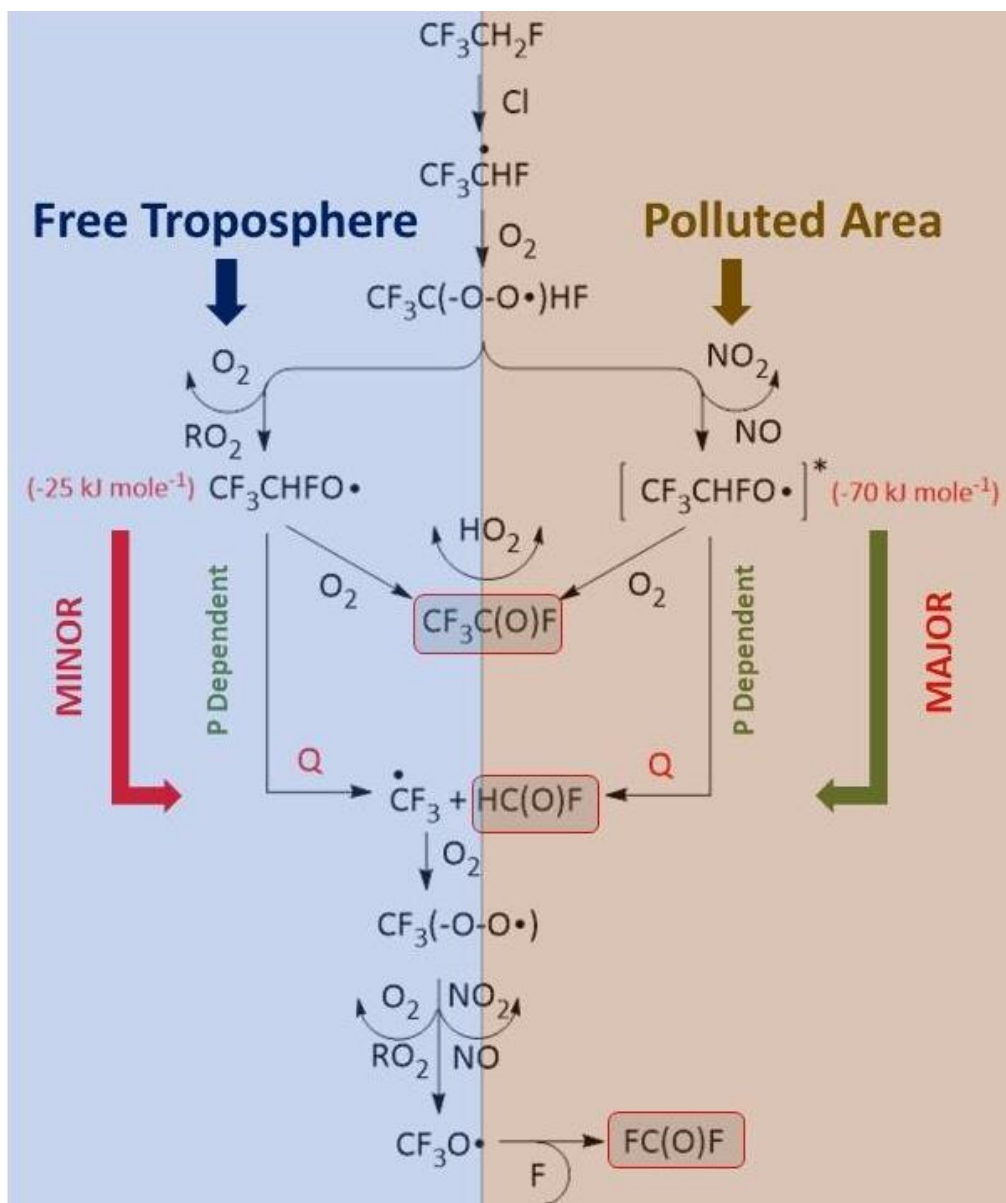


Δ.-5.6.1 Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης της απόδοσης των κύριων τελικών προϊόντων από την θερμοκρασία, σε συνθήκες πίεσης $P = 700 \text{ Torr}$, σε συνθήκες ελεύθερης τροπόσφαιρας (ανοιχτά σύμβολα) και ρυπασμένου περιβάλλοντος (συμπαγή σύμβολα). Η πίεση σε όλα τα πειράματα ρυθμίστηκε με μίγμα συνθετικού αέρα (N_2/O_2 79.5/20.5). Ένθετα δίνεται η αντιστοίχιση χρώματος στο κάθε προϊόν.

Σε συνθήκες ρυπασμένου περιβάλλοντος, παρατηρήθηκε αντίστοιχη θερμοκρασιακή εξάρτηση στην απόδοση των τελικών προϊόντων, με αυτή της ελεύθερης ατμόσφαιρας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η απόδοση της μονοφθοριωμένης φορμαλδεΐδης, HC(O)F, φαίνεται να αυξάνεται σημαντικά παρουσία NO_x, γεγονός που ενδέχεται να δηλώνει ότι το ενδιάμεσο προϊόν που παράγεται πριν την “επιλογή” καναλιών, είναι ακόμα ασταθέστερο όταν εμπλέκεται στο μηχανισμό το μονοξείδιο του αζώτου. Συνεπώς, η ήδη υπάρχουσα υψηλή κατανομή ενέργειας καθιστά τη διάσπαση του δεσμού C–C πιο πιθανή, με αποτέλεσμα το κανάλι παραγωγής των φθοριωμένων φορμαλδεΐδων να ευνοείται.

5.7 Μηχανισμός Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησης HFC-134a

Στην παρούσα υποενότητα προτείνεται το απλοποιημένο μηχανιστικό σχήμα Τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του HFC-134a, όπως αυτός εξάγεται από τις παρατηρήσεις που συνάχθηκαν από στοχευμένα πειράματα εξάρτησης της απόδοσης των τελικών προϊόντων από την πίεση, τη θερμοκρασία και την αριθμητική πυκνότητα του O₂, στην Ελεύθερη Τροπόσφαιρα, καθώς και σε ρυπασμένο (παρουσία NO_x) Περιβάλλον. Η πορεία αποικοδόμησης του CF₃CH₂F, για τις δύο περιπτώσεις, στην τροπόσφαιρα, απεικονίζεται στο σχήμα Σ.-5.7.1, όπου φαίνονται επίσης τα μονοπάτια όπου υπεισέρχεται η επίδραση του O₂ και αυτά τα οποία εξαρτώνται από την πίεση και τη θερμοκρασία της αντίδρασης.



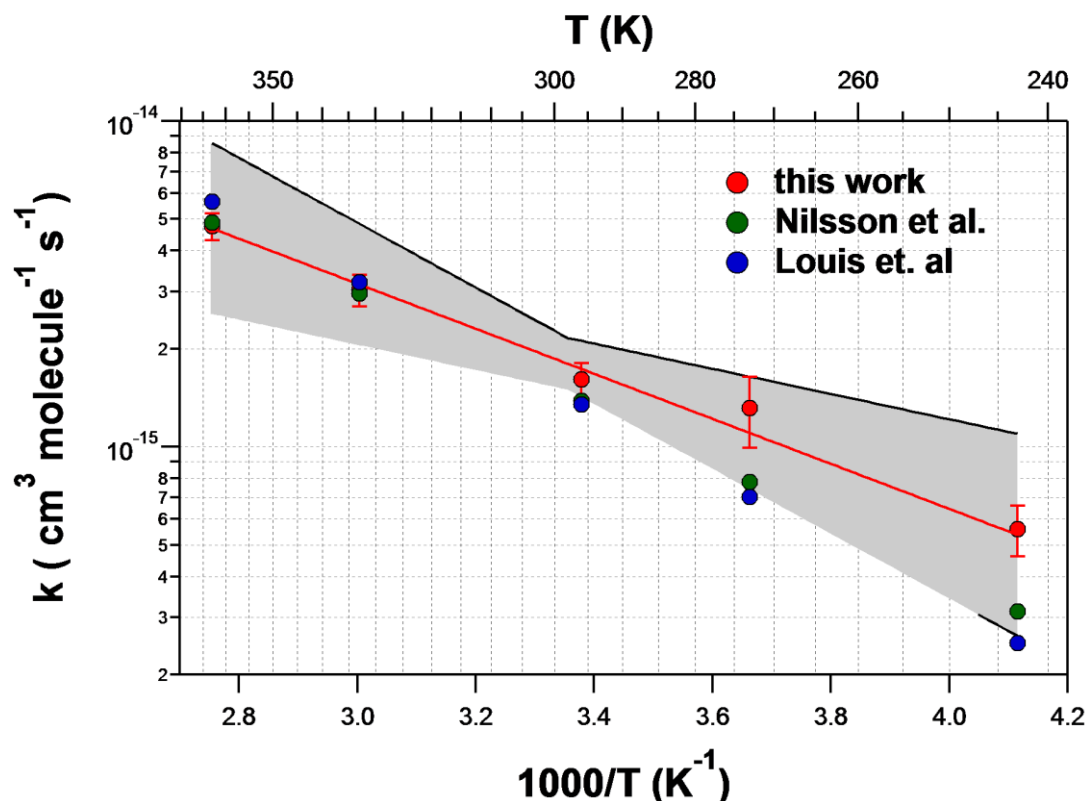
Σ.-5.7.1 Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου απλοποιημένου μηχανιστικού σχήματος τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του HFC-134a. Η παραγόμενη φθοριωμένη άλκυλ-ρίζα CF₃CFH•

οξειδώνεται ταχέως σε συνθήκες περίσσειας οξυγόνου, O_2 , προς τη δημιουργία της φθοριωμένης υπερόξυ-ρίζας $CF_3CFHO_2^\bullet$ η οποία αντιδρά είτε με άλλες ρίζες RO_2 (ελεύθερη Τροπόσφαιρα, ελαφρύ γαλάζιο) είτε με μονοξειδίο του αζώτου, NO , (ρυπασμένο Περιβάλλον, ελαφρύ καφέ). Η προκύπτουσα οξυ-ρίζα καταλήγει σε σταθερά προϊόντα μέσω δύο καναλιών αντίδρασης, αυτό της αποικοδόμησης και αυτό της αντίδρασης με O_2 .

Όπως διαπιστώθηκε, σε προγενέστερο στάδιο σχηματισμού του συνόλου των φθοριωμένων αλδεϋδών, που ταυτοποιήθηκαν, $HC(O)F$, $FC(O)F$ και $CF_3C(O)F$, σχηματίζεται κάποιο ασταθές ενδιάμεσο, με πλέον πιθανό τη φθοριωμένη αιθόξυ ρίζα. Κατά το βασικό ατμοσφαιρικό μηχανισμό αποικοδόμησης κορεσμένων πτητικών οργανικών ενώσεων, η ρίζα $CF_3CHFO(\bullet)$ παράγεται κατόπιν οξείδωσης της πρωτογενώς παραγομενης αφυδρογονωμένης ρίζας $CF_3C(\bullet)HF$, μέσω επανασύνδεσης των δευτερογενώς παραγόμενων υπερόξυ-ριζών $CF_3CHFOO(\bullet)$ ή αντίδρασης τους με NO , στην περίπτωση ρυπασμένου περιβάλλοντος. Από τη διερεύνηση της θερμοχημείας των δύο αντιδράσεων προέκυψε⁶ ότι στην πρώτη περίπτωση παράγεται η αιθόξυ-ρίζα με ένα μέσο προσαυξημένο ενεργειακό περιεχόμενο $\sim 25 \text{ kJ mole}^{-1}$ (εξώθερμη αντίδραση), ενώ στη δεύτερη περίπτωση το αντίστοιχο πλεόνασμα ενέργειας ανέρχεται σε $\sim 70 \text{ kJ mole}^{-1}$,⁷ που είναι πολύ κοντά στην ενέργεια διάσπασης του δεσμού $C-C$,⁸ στην εν λόγω ρίζα.

5.8 Σύγκριση αποτελεσμάτων με τη βιβλιογραφία

Η κινητική της αντίδρασης $Cl + HFC-134a$ έχει μελετηθεί στο παρελθόν^{3, 9, 10} και στην παρούσα ενότητα γίνεται μια σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με τις αντίστοιχες της βιβλιογραφίας. Για την ευχερέστερη σύγκριση των αποτελεσμάτων της κινητικής, αναπαρίστανται σε κοινό Arrhenius διάγραμμα οι προηγούμενες μελέτες και συγκρίνονται με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.



Δ.-5.8.1 Διαγράμματα Arrhenius της αντίδρασης HFC-134a + Cl. Με κόκκινο χρώμα δίνονται τα σημεία των πειραμάτων της παρούσας διατριβής, με μπλε χρώμα δίνονται τα σημεία των πειραμάτων των Louis et. al³ και με πράσινο χρώμα δίνονται τα σημεία των πειραμάτων των Nilsson et. al⁴. Τα σφάλματα συμπεριλαμβάνονται μόνο για την παρούσα εργασία.

Οι ευθείες προσαρμογής των σημείων της βιβλιογραφίας είναι σε καλή συμφωνία μεταξύ τους και εμπίπτουν οριακά στο διάστημα εμπιστοσύνης που δίνεται για την εξαγωγή της τιμής του συντελεστή ταχύτητας στην παρούσα διατριβή. Η συστηματική απόκλιση των δεδομένων της παρούσας διατριβής από τις βιβλιογραφικές τιμές μπορεί να οφείλεται στην αντίδραση αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη και για την οποία τα πειραματικά δεδομένα είναι εξαιρετικά περιορισμένα. Αξίζει να επισημανθεί ότι για την ακριβέστερη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας θα απαιτείτο η χρήση τουλάχιστον μίας ακόμη αντίδρασης αναφοράς, ει δυνατόν με παρεμφερή συντελεστή ταχύτητας, ώστε να αυξηθεί η ευαισθησία των μετρήσεων. Καθώς όμως η κινητική μελέτη ήταν επικουρική για την παρούσα εργασία, η συμφωνία με τη βιβλιογραφία καθίσταται ικανοποιητική και σε κάθε περίπτωση δηλώνει ότι η χημεία του χλωρίου δεν διαδραματίζει σημαίνοντα ατμοσφαιρικό ρόλο, ώστε να μελετηθεί εκτενέστερα και με μεγαλύτερη ακρίβεια. Είναι χαρακτηριστικό ότι πρόκειται για τη μειονότητα των αντιδράσεων απαγωγής, όπου ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης του HFC-

134a με τις ρίζες OH είναι περίπου 5 φορές μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο με τα άτομα Cl. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τη σημαντικά μεγαλύτερη αφθονία των ριζών OH στην Τροπόσφαιρα, ~100 – 500 φορές, κατά μέση τιμή, καθιστά τη συνδρομή του Cl αμελητέα και τον χρόνο ζωής του HFC-134a να καθορίζεται αποκλειστικά από την αντίδρασή του με τις ρίζες OH (13.4 yrs),¹¹ καθώς το HFC-134a δεν φωτοαποδομείται σε ακτινικά μήκη κύματος, ενώ η υδρόλυσή του στο εσωτερικό των σύννεφων ή σε σταγονίδια νερού είναι πολύ αργή.¹²

Όσον αφορά στη μελέτη των προϊόντων της Τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του HFC-134a, η σύγκριση επικεντρώθηκε στις μετρούμενες αποδόσεις της υπερφθοριωμένης ακεταλδεΰδης ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$), στην ελεύθερη Τροπόσφαιρα, της οποίας η ποσοτικοποίηση είναι και ο βασικός στόχος της παρούσας διατριβής. Η $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ είναι βασική πρόδρομη ένωση παραγωγής του τριφθοροοξικού οξέος (TFA), κατά την αποικοδόμηση φθοριωμένων υδρογονανθράκων και ως εκ τούτου, η ποσοτικοποίησή της αποτελεί αντικείμενο μείζονος ατμοσφαιρικής σημασίας, λαμβανομένου υπόψη ότι ο λόγος ανάμιξης του HFC-134a, στην Τροπόσφαιρα ήταν 47.9 ppt, (μέση τιμή μετρήσεων NOAA και AGAGE, στον πίνακα 1-1 του WMO 2011)¹¹ το 2008. Όπως προέκυψε από την παρούσα εργασία, η απόδοση της $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση, τόσο από τη θερμοκρασία όσο και την αφθονία του O_2 . Στον πίνακα Π.-5.8.1 παρουσιάζονται, συγκριτικά με την παρούσα μελέτη, τα αποτελέσματα άλλων εργασιών, όπου προσδιορίστηκε είτε άμεσα^{13,14} είτε μέσω κάποιας αναλυτικής έκφρασης⁸, σε ίδιες ή παραπλήσιες πιέσεις O_2 . Η πλειονότητα των βιβλιογραφικών μετρήσεων αφορά κυρίως στη θερμοκρασία δωματίου, ενώ δεν υπάρχει καμία συστηματική μελέτη σε θερμοκρασιακό εύρος και εύρος μερικής πίεσης O_2 και συνολικής πίεσης, ώστε να συγκριθούν τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

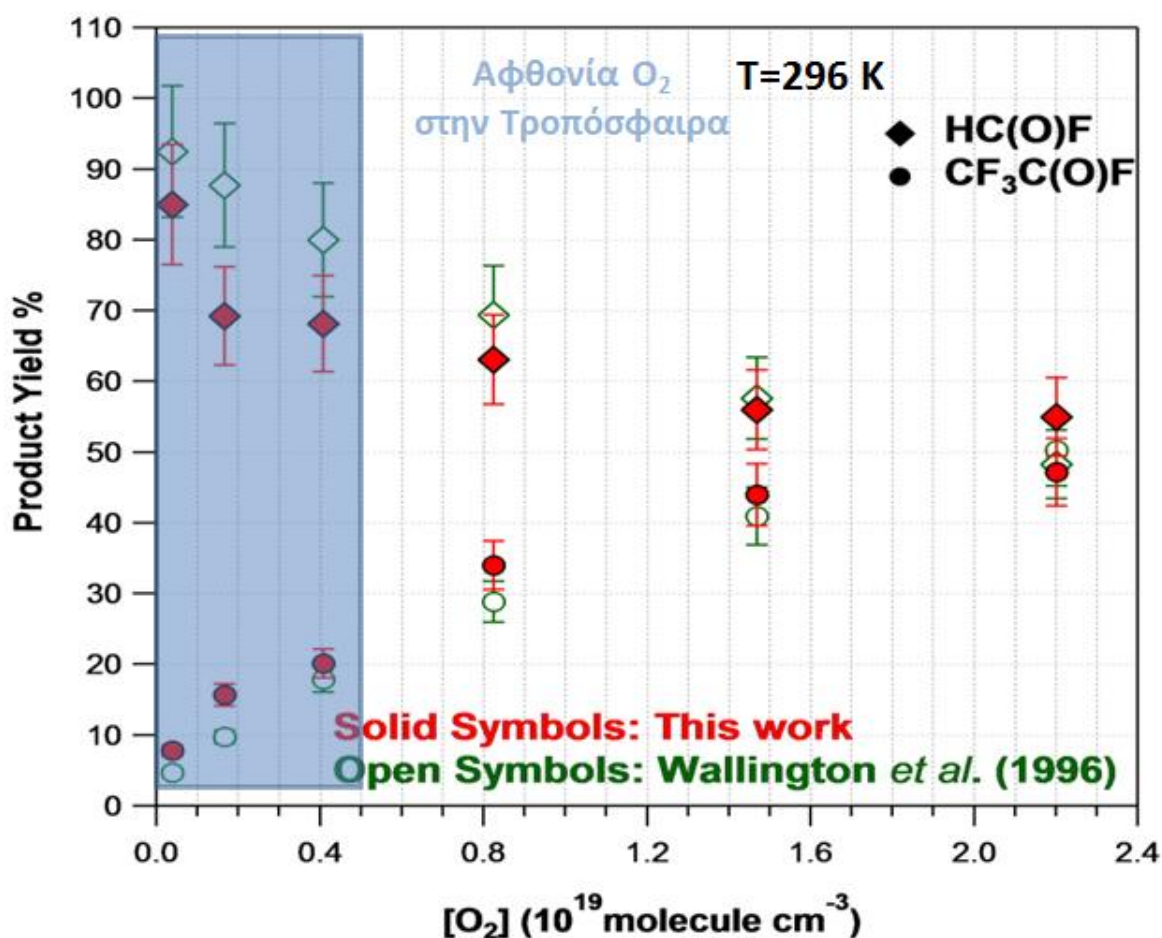
Π.-5.8.1 Πίνακας σύγκρισης τιμών απόδοσης με τη βιβλιογραφία για δεδομένες συνθήκες πίεσης O₂ σε θερμοκρασία T=296 K.

P_{O2} (Torr)	Yield_{CF₃COF}%	ΔY% = [(Y^a-Y^{b,c,d})/Y^a×100]%^e
12	7.8^a	-
	8 ^b	-2.5
	9.6 ^c	-23.1
50	15.7^a	-
	16 ^b	-1.9
	12.5 ^c	+20.4
120-150 ^f	20.1^a	-
	25 ^b	-24.3
	17.7 ^c	+11.2
	24.1 ^d	-19.9
700	47.2^a	-
	49 ^b	-3.8
	41.6 ^c	+11.8
	49.6 ^d	-5.1

^aΠαρούσα διατριβή; ^bHasson et al.¹³; ^cWallington et al.⁸; ^dTuazon et al.¹⁴; ^eΘετικό πρόσημο (+) δηλώνει ότι η απόδοση παραγωγής της CF₃C(O)F που προσδιορίστηκε στην παρούσα διατριβή είναι μεγαλύτερη, ενώ το αρνητικό (-), το αντίστροφο, ^fΔε βρέθηκαν ταυτόσημες βιβλιογραφικές συνθήκες πίεσης O₂ με της παρούσας διατριβής.

Οι τιμές της απόδοσης παραγωγής της CF₃C(O)F σε θερμοκρασία 296 K και στο εύρος πιέσεων O₂ που διεξήχθησαν τα πειράματα της παρούσας μελέτης βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με αυτές που εξήχθησαν από τους Hasson et al., και με την αντίστοιχη των Tuazon et al. στο σε πίεση 1 Atm, όπου ήδη η απόδοση έχει φτάσει την αντίστοιχη, στο όριο άπειρης πίεσης (πλατό).

Στο διάγραμμα Δ.-5.8.2 αντιπαρατίθενται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, με την πληρέστερη διαθέσιμη στη βιβλιογραφία εργασία, σε θερμοκρασία δωματίου, των Wallington et al. (1996). Για λόγους άμεσης σύγκρισης, τα δεδομένα της εργασίας των Wallington et al. έχουν εξαχθεί από την αναλυτική έκφραση της καμπύλης προσαρμογής των πειραματικών σημείων και ως αβεβαιότητα αναπαρίστανται μόνο τα τυχαία σφάλματα των μετρήσεων της εν λόγω μελέτης (~10 %). Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ.-5.8.2, η απόδοση παραγωγής CF₃C(O)F, στην ελεύθερη Ατμόσφαιρα, υποτιμάται συστηματικά από την ομάδα των Wallington et al., με την απόκλιση, όμως που παρατηρείται, να εμπίπτει στα όρια εμπιστοσύνης των μετρήσεων. Ειδικά σε συγκεντρώσεις οξυγόνου που συναντώνται στην Τροπόσφαιρα, η παραγωγή CF₃C(O)F και συνεπώς TFA, κατά την ατμοσφαιρική αποικοδόμηση του HFC-134a υποτιμούνται έως και 100 %, στη μέση και την υψηλότερη Τροπόσφαιρα.



Δ.-5.8.2 Συγκριτικό διάγραμμα εκατοστιαίας απόδοσης υπερφθοριωμένης ακεταλδεΐδης (CF₃C(O)F) και της μονοφθοριωμένης φορμαλδεΐδης (HC(O)F), συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας του O₂, σε θερμοκρασία 296 K, κατά την ατμοσφαιρική οξείδωση HFC-134a, στην ελεύθερη Ατμόσφαιρα. Με συμπαγή σχήματα αναπαρίστανται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, ενώ με ανοιχτά σύμβολα, τα αντίστοιχα της εργασίας των Wallington et al. (1996). Για λόγους σύγκρισης, το σύνολο των σφαλμάτων που χρησιμοποιούνται στο διάγραμμα είναι σε ποσοστιαία βάση, 10 %. Ένθετα στο διάγραμμα περιέχονται πληροφορίες για το χρωματικό κώδικα που χρησιμοποιείται.

Αξίζει να επισημανθεί, πως τα σφάλματα στις μετρήσεις απόδοσης προϊόντων που αναφέρονται από τους Wallington et al. είναι αρκετά μεγάλα για να αποβούν χρήσιμα, κατά τη χρήση τους σε φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της ατμόσφαιρας (> 10 – 30 %). Η αβεβαιότητα των αντίστοιχων μετρήσεων απόδοσης παραγωγής CF₃C(O)F, σε ρυπασμένο περιβάλλον, της ερευνητικής ομάδας των Wallington et al. είναι ακόμα μεγαλύτερη και η απεικονιστική σύγκρισή τους, δεν παρέχει πληροφορίες.

Βιβλιογραφία

1. Σπιτιέρη, Χ. Μ.Δ.Ε, Κινητική Μελέτη αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με το $(CF_3)_2C=CH_2$ στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση της Επίδρασης του στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα. Πανεπιστήμιο Κρήτης, (2014).
2. Garzon, A. M., M.; Notario, A.; Ceacero-Vega, A.A.; Fernandez-Gomez, M.; Albaladejo, J., Atmospheric Reactions of (H)- and (D)-Fluoroalcohols with Chlorine Atoms. *Chem. Phys. Chem* (2010), 11, 442 - 451.
3. J. B. Burkholder, S. P. S., J. P. D. Abbatt, J. R. Barker, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 18. National Aeronautics and Space Administration (NASA) and Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology Pasadena, C., Ed. California, (2015).
4. Johnson T.J., R. S., SW Sharpe,. The PNNL Quantitative Infrared Database for Gas-Phase Sensing: A Spectral Library for Environmental, Hazmat and Public Safety Standoff Detection (2004), 159 - 167.
5. Bednarek, G. B., M.; Hoffmann, A.; Kohlmann, J.P.; Mors, V.; Zellner, R., Rate and mechanism of the atmospheric degradation of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a). *Ber. Bunsenges. Phys. Chem* (1996), 100, 528 - 539.
6. Wu, F. X. C., R. W., *J. Phys. Chem.* (1996), 100, 9352.
7. Molina, M. J. R., F. S., *Nature* (1974), 249, 810.
8. T. J. Wallington and M. D. Hurley, J. M. F., J. J. Orlando, and G. S. Tyndall, J. Sehested and T. E. Møgelberg, O. J. Nielsen, Role of Excited CF_3CFHO Radicals in the Atmospheric Chemistry of HFC-134a. *J. Phys. Chem.* (1996), 100, 18116 - 18122.
9. Louis F., T. A., and Sawerysyn J.P., Rate Coefficients for the Gas Phase Reactions of CF_3CH_2F (HFC-134a) with Chlorine and Fluorine Atoms: Experimental and ab Initio Theoretical Studies. *J. Phys. Chem. A* (1997), 101, 8503 - 8507.
10. E. J. K. Nilsson, M. S. J., O. J. Nielse , E. W. Kaiser, T. J. Wallington, Kinetics of the Gas-Phase Reactions of Chlorine Atoms with CH_2F_2 , CH_3CCl_3 , and CF_3CFH_2 over the Temperature Range 253 – 553 K. *Int. J. Chem. Kinet.* (2009), 41.
11. (WMO), W. M. O., Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 52. Switzerland, (2011).
12. Kanakidou, M., Dentener, F.J., Crutzen, P.J., A global three-dimensional study of the fate of HCFCs and HFC-134a in the troposphere. *Journal of Geophysical Research* (1995), 100, 18781–18801.
13. Alam S. Hasson, C. M. M., Ian W. M. Smith, The Fluorine Atom Initiated Oxidation of CF_3CFH_2 (HFC-134a) Studied by FTIR Spectroscopy. *Journal of Chemical Kinetics* (1998).
14. Ernesto C. Tuazon, R. A., Tropospheric Degradation Products of CH_2FCF_3 (HFC-134a). *Journal of Atmospheric Chemistry* (1993), 16, 301 - 312.

Κεφάλαιο 6: Συμπεράσματα

Συνολικά, στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε διεξοδικά ο μηχανισμός Τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του HFC-134a, προκειμένου να αποτιμηθεί η συνολική του επίδραση στην Ατμόσφαιρα (Full Life - Cycle Assessment, FLCA) και να συγκριθεί με τις εναλλακτικές ενώσεις που προτείνονται να τον αντικαταστήσουν, στα συστήματα ψύξης. Το τελευταίο αποτελεί ρητή οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης,^{1,2} ενώ η επικείμενη ένταξη του Πρωτοκόλλου του Kyoto, σε αυτό του Montreal καθιστά πλέον τους υδροφθοράνθρακες και τους κρίσιμους ατμοσφαιρικούς τους δείκτες, όπως ο χρόνος ζωής, τ , το δυναμικό παγκόσμιας θέρμανσης, GWP, και το δυναμικό φωτοχημικής παραγωγής τροποσφαιρικού όζοντος, POCP, ελεγχόμενους, τόσο ως προς την παραγωγή τους, όσο και ως προς τη χρήση τους. Χαρακτηριστικά, το εκτιμώμενο GWP για το HFC-134a, σε χρονικό ορίζοντα 100 ετών είναι 1430,³ και η μέγιστη επιτρεπτή τιμή του δείκτη για προτεινόμενες, εναλλακτικές των CFC ενώσεις, είναι ~ 10 . Μία επιπλέον πολύ σημαντική παράμετρος είναι το FLCA, που περιλαμβάνει, επιπρόσθετα, τα παραγόμενα προϊόντα και την Ατμοσφαιρική τους επικινδυνότητα.

Αρχικά, διεξήχθη κινητική και μηχανιστική μελέτη της ατμοσφαιρικής οξείδωσης του 1,1,1,2-τετραφθορο-αιθανίου ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a), μέσω αντίδρασής του με άτομα Cl, ενός, εκ των κύριων οξειδωτικών της Τροπόσφαιρας. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας (Relative Rate Method) με τη στατική τεχνική του θερμοστατούμενου φωτοχημικού αντιδραστήρα, συζευγμένου με μετασχηματιζόμενη κατά Fourier φασματοσκοπία υπερύθρου, (Thermostatted PhotoChemical Reactor/Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, TPCR/FTIR). Σκοπός της μελέτης ήταν η μηχανιστική διερεύνηση της Ατμοσφαιρικής οξείδωσης του HFC-134a εφαρμόζοντας βασικές αρχές Φυσικοχημείας και Χημικής Κινητικής, χρησιμοποιώντας ως μέθοδο ανίχνευσης αντιδρώντων και σταθερών προϊόντων διαφορική φασματοσκοπία υπερύθρου. Στο πλαίσιο αυτό, αρχικά προσδιορίστηκε ο διμοριακός συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{HFC-134a}$, που είναι γνωστό ότι οδηγεί στο σχηματισμό της ίδιας πρωτογενώς παραγόμενης αφυδρογονωμένης ρίζας, με αυτή που προκύπτει από την αντίδραση του HFC-134a με τις ρίζες OH και είναι η κυρίαρχη δεξαμενή του. Η κινητική της αντίδρασης μελετήθηκε το ίδιο θερμοκρασιακό εύρος, 243 - 296 K, με αυτό που διεξήχθησαν τα πειράματα της μηχανιστικής διερεύνησης και σε πίεση 700 Torr, καθώς, ως διεργασία απευθείας

απόσπασης ατόμων υδρογόνου, δεν εξαρτάται από την παρουσία τρίτου σώματος. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας, $k(T)$, περιγράφεται ικανοποιητικά από την κατά Arrhenius προβλεπόμενη συμπεριφορά και την έκφραση $k = (3.75 \pm 1.13)10^{-13} e^{-(1519 \pm 106)/T} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Στο σύνολο των πειραμάτων, ως μόριο αναφοράς, χρησιμοποιήθηκε η 1,1,1,3,3,3 εξαφθοροϊσοπροπανόλη (HEFPA).

Ο κεντρικός στόχος, ωστόσο της παρούσας μελέτης, ήταν η μηχανιστική διερεύνηση Ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης του HFC-134a και ειδικότερα, η ποσοτικοποίηση παραγωγής $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, συναρτήσεως πίεσης και θερμοκρασίας, που αποτελεί βασική πρόδρομη ένωση του τριφθοροξικού οξέος (TFA), στην ελεύθερη Τροπόσφαιρα και σε ρυπασμένο Περιβάλλον.

Στο πλαίσιο αυτό, ταυτοποιήθηκαν ως κύρια τελικά προϊόντα: α. υπερφθοριωμένη ακεταλδεΰδη ($\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$), β. η μονοφθοριωμένη φορμαλδεΰδη ($\text{HC}(\text{O})\text{F}$) και γ. η υπερφθοριωμένη φορμαλδεΰδη ($\text{FC}(\text{O})\text{F}$). Στη συνέχεια, ελέγχθηκε η εξάρτηση της απόδοσης των ταυτοποιημένων προϊόντων από την πίεση, σε θερμοκρασία δωματίου και εύρος πιέσεων 100 – 700 Torr. Για τη ρύθμιση της πίεσης χρησιμοποιήθηκε αρχικά μίγμα συνθετικού αέρα (N_2/O_2 , 79.5/20.5), που αποτελεί την κύρια σύσταση αέρα στην Ελεύθερη Τροπόσφαιρα. Η απόδοση των φθοριωμένων φορμαλδεΰδων ($\text{HC}(\text{O})\text{F}$ και $\text{FC}(\text{O})\text{F}$) ήταν ανεξάρτητη από τη συνολική πίεση, σε αντίθεση με την αντίστοιχη της υπερφθοριωμένης ακεταλδεΰδης, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, η οποία αυξήθηκε στο όριο άπειρης πίεσης (700 Torr), κατά ~60 % περισσότερο σε σχέση με τις χαμηλότερες πιέσεις (100 Torr) που διεξήχθησαν πειράματα.

Ωστόσο, σε εύρος πιέσεων 300 - 700 Torr και με την μερική πίεση του O_2 να ρυθμίζεται σε χαμηλά επίπεδα (~12 Torr), όλα τα κύρια τελικά σταθερά προϊόντα παρουσίαζαν αμελητέες ποσοστιαίες μεταβολές, με αποτέλεσμα το συγκεκριμένο εύρος πιέσεων να χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση του ρόλου του O_2 στη συνολική διεργασία. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παραγωγή της $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, σε θερμοκρασία δωματίου και σε εύρος πιέσεων που η πίεση δε διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο, παρουσιάζει ισχυρή θετική εξάρτηση από την αφθονία O_2 στο αντιδρών μίγμα ($Y_{\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}}(296 \text{ K}, 12 \text{ Torr}) = 7.8 \% \ll Y_{\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}}(296 \text{ K}, 675 \text{ Torr}) = 47.6 \%$), ενώ οι εκατοστιαίες αποδόσεις των $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ και $\text{FC}(\text{O})\text{F}$ εμφάνισαν αντίστροφη εξάρτηση. Η παρατηρούμενη τάση, κατέδειξε την ύπαρξη δύο ανεξάρτητων μηχανιστικών καναλιών καταπόνησης της ίδιας ενδιάμεσης φθοριωμένης αιθόξυ-ρίζας,

$\text{CF}_3\text{CFHO}(\bullet)$, όπου στο ένα, μέσω αντίδρασης με O_2 παράγεται $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, ενώ στο άλλο, κατά τη σχάση του δεσμού C-C παράγονται, κατόπιν περαιτέρω οξείδωσης $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ και $\text{FC}(\text{O})\text{F}$.

Η εγκυρότητα της τελευταίας διαπίστωσης ενισχύθηκε από τα αποτελέσματα των πειραμάτων θερμοκρασιακής εξάρτησης του μηχανισμού παραγωγής προϊόντων, στο όριο άπειρης πίεσης και σε θερμοκρασιακό εύρος 243 – 363 K. Συγκεκριμένα, το κανάλι της διάσπασης του C-C δεσμού ευνοείται με τη σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας (αυξημένο ενεργειακό περιεχόμενο), παρατήρηση που είναι συνεπής με τις αντιδράσεις μονομοριακής διάσπασης δονητικοπεριστοφικά διεγερμένων οντοτήτων.

Επιπλέον, σε επιλεγμένες συνθήκες χαμηλής ($T=273$ K) και υψηλής ($T=333$ K) θερμοκρασίας, ελέγχθηκε η τάση της εκατοστιαίας απόδοσης των προϊόντων συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας O_2 . Σε υψηλές θερμοκρασίες, διαπιστώθηκε ότι το ασταθές ενδιάμεσο διασπάται πιο εύκολα οδηγώντας σε μεγαλύτερες απόλυτες αποδόσεις την παραγωγή των φορμαλδευδών, αλλά με μειούμενη τάση, καθώς η αφθονία του O_2 αυξάνεται. Στην περίπτωση των χαμηλών θερμοκρασιών, μειώνεται το ενεργειακό περιεχόμενο του ασταθούς ενδιαμέσου, με αποτέλεσμα να ευνοείται περισσότερο ο σχηματισμός του $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, μέσω αντίδρασης της $\text{CF}_3\text{CFHO}(\bullet)$ ρίζας με το O_2 , παρουσιάζοντας ως εκ τούτου και αυξητική τάση, για αυξημένες συγκεντρώσεις O_2 ($d[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}]/dt = k[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}] \times [\text{O}_2]$). Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα είναι σε απόλυτη συνέπεια με τις πρότερες παρατηρήσεις και οδήγησαν στο προτεινόμενο απλοποιημένο μηχανιστικό σχήμα (Σ.-5.7.1).

Τέλος, υπό το πρίσμα της προσομοίωσης συνθηκών ρυπασμένου Περιβάλλοντος, εισήχθησαν στο αντιδρών μίγμα, πλήρως ελεγχόμενες συγκεντρώσεις οξειδίων του αζώτου (NO_x) και ελέγχθηκε η εξάρτηση της απόδοσης των κύριων τελικών προϊόντων στο θερμοκρασιακό εύρος των πειραμάτων της Τροπόσφαιρας ($T = 243 - 363$ K) και σε σταθερή πίεση 700 Torr. Στις συνθήκες αυτές, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της απόδοσης της $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ με τη θερμοκρασία, ενώ συγχρόνως η απόδοση της $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ μειώθηκε. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην δονητικοπεριστροφικά διεγερμένη φθοριωμένη αιθόξυ-ρίζας, $[\text{CF}_3\text{CFHO}(\bullet)]^*$, όταν αυτή προέρχεται από την αντίδραση της αρχικά σχηματιζόμενης υπερόξυ-ρίζας,

$\text{CF}_3\text{C}(\text{-O-O}(\bullet))\text{HF}$, με μονοξειδίο του αζώτου, NO , που είναι ισχυρά εξώθερμη διεργασία ($\sim -70 \text{ kJ mole}^{-1}$)⁴.

Η παρούσα μελέτη παρέχει, πέρα από τη διευκρίνιση του μηχανισμού, την ποσοτικοποίηση της απόδοσης $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας, καθώς και της σχετικής αφθονίας O_2 , καθιστώντας εφικτή την ακριβή περιγραφή της κατανομής του στην Τροπόσφαιρα για κάθε υψόμετρο. Αξίζει να σημειωθεί, ότι από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας προέκυψε ότι, καθώς το υψόμετρο από την επιφάνεια της Γης αυξάνει, τόσο η πίεση και η σχετική αφθονία O_2 , όσο και θερμοκρασία μειώνονται. Η μείωση της πίεσης δεν αναμένεται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο, καθώς η ελάχιστη πίεση στην Τροπόσφαιρα είναι 100 Torr ($\sim 12 \text{ km}$) και στο εύρος αυτό, όπως προσδιορίστηκε η εξάρτηση της απόδοσης παραγωγής $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$ από την πίεση είναι αμελητέα. Όσον αφορά τη θερμοκρασία, η σταδιακή μείωσή της, κατά την απομάκρυνση από την επιφάνεια της Γης, με έναν ρυθμό $\sim 6 \text{ K km}^{-1}$, θα οδηγήσει σε σχετικά αυξημένη παραγωγή της $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$. Ωστόσο, η σύγχρονη μείωση των ποσοστών O_2 , θα έχει αντίθετα αποτελέσματα, καθιστώντας τις δύο αυτές διεργασίες ανταγωνιστικές.

Οι φθοριωμένες φορμαλδεΐδες που ανιχνεύθηκαν σε μεγάλα ποσοστά, κατά την Ατμοσφαιρική οξείδωση του HFC-134a, είναι γνωστό ότι υδρολύονται τάχιστα (5 – 10 μέρες),⁵ στο εσωτερικό σύννεφων ή σε σταγονίδια νερού προς παραγωγή ιχνοποσοτήτων CO_2 και HF ,⁶ και εν συνεχεία απομακρύνονται μέσω φαινομένων κατακρήμνισης από την Τροπόσφαιρα. Αντίστοιχα γρήγορα υδρολύεται, επίσης, το $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$,⁵ αλλά κατά την υδρόλυσή του μετατρέπεται σε $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (TFA), το οποίο μέσω φαινομένων κατακρήμνισης εισέρχεται στις θάλασσες και τους ωκεανούς, προσανυξάνοντας το τοξικό τους φορτίο. Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι το TFA είναι μια ένωση καθαρά ανθρωπογενούς προελεύσεως.⁷

Συνεπώς, για την ασφαλή πρόγνωση της επίδρασης του HFC-134a, στο αποθεματικό του $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$, σε θάλασσες και ωκεανούς απαιτείται η εισαγωγή των συγκεκριμένων δεδομένων σε κατάλληλα Φωτοχημικά Μοντέλα Προσομοίωσης της Ατμόσφαιρας, που περιέχουν επίσης την περιγραφή σύννεφων και σωματιδίων, καθώς και συντελεστές κατακράτησης και κατανομής Henry, του συγκεκριμένου ασθενούς οξέος, στην επιφάνειά τους. Όλες αυτές οι παράμετροι θα μπορούσαν να

χρησιμοποιηθούν για τη θέσπιση ενός νέου δείκτη (αντίστοιχου των GWP και ODP) επίδρασης κάποιας ένωσης στο αποθεματικό TFA του πλανήτη. Με τον τρόπο αυτό θα είναι εφικτή η παραμετροποίηση και η συγκριτική αποτίμηση του HFC-134a, με το σύνολο των προτεινόμενων εναλλακτικών του ως προς την παραγωγή TFA,⁸ τόσο στην ελεύθερη Τροπόσφαιρα, όσο και σε ρυπασμένο Περιβάλλον.

Βιβλιογραφία

1. Directive 2006/40/EC of the European Parliament and of the council of 17 May 2006 relating to emissions from air-conditioning systems in motor vehicles and amending council directive 70/156/EEC, L 161/12. The European Parliament and the Council of the European Union: **(2006)**.
2. Regulation (EC) No 842/2006 of the European Parliament and of the council of 17 May 2006 on certain fluorinated greenhouse gases, L 161/1. The European Parliament and the Council of the European Union: **(2006)**.
3. (WMO), W. M. O., Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 52. Switzerland, **(2011)**.
4. T. J. Wallington and M. D. Hurley, J. M. F., J. J. Orlando, and G. S. Tyndall, J. Sehested and T. E. Møgelberg, O. J. Nielsen, Role of Excited CF₃CFHO Radicals in the Atmospheric Chemistry of HFC-134a. *J. Phys. Chem.* **(1996)**, *100*, 18116 - 18122.
5. De Bruyn, W. J., Shorter, J.A., Davidovits, P., Worsnop, D.R., Zahniser, M.S., Kolb, C.E., Uptake of haloacetyl and carbonyl halides by water surfaces. *Environmental Science and Technology* **(1995)**, *29*, 1179 - 1185.
6. Sehested, J., Wallington, T.J., Atmospheric chemistry of hydrofluorocarbon 134a. Fate of the alkoxy radical CF₃O. *Environmental Science and Technology* **(1993)**, *27*, 146 - 152.
7. Boutonnet., J. C., Environmental Risk Assessment of Trifluoroacetic Acid. *Human and Ecological Risk Assessment*. **(1999)**, *5.*, 59 - 124.
8. S. Papasavva and W. Moomaw, Comparison between HFC-134a and Alternative Refrigerants in Mobile Air Conditioners using the GREEN-MAC-LCCP© Model. In *15th International Refrigeration and Air Conditioning Conference at Purdue*, **(2014)**.