

**Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας**

**Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής**

**Πτυχιακή Εργασία**

“Θερμοκρασιακή Εξάρτηση του  
Συντελεστή Ταχύτητας της  
Αντίδρασης Αέριας Φάσης Ατόμων  
Cl με  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ”

---

**Μάριος Α. Τσίκος**

**Ηράκλειο, 2017**

## Περίληψη

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντίδρασης αέριας φάσης ατόμων χλωρίου (Cl) με το προπυλένιο ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ), στο όριο μηδενικής πίεσης,  $\sim 2$  mTorr. Πιο συγκεκριμένα, διεξήχθησαν πειράματα σε τέσσερις θερμοκρασίες: 273, 303, 333 και 353 K. Τα πειραματικά αποτελέσματα αναπαρίστανται ικανοποιητικά από μία τύπου Arrhenius έκφραση,  $k(T, 2 \text{ mTorr}) = (2.62 \pm 1.55) \times 10^{-11} \times \exp[(210 \pm 180)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k(303 \text{ K}, 2 \text{ mTorr}) = ((6.08 \pm 0.46) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$ . Όπως φαίνεται η συμπεριφορά του συντελεστή ταχύτητας συναρτήσει της θερμοκρασίας αποκλίνει από την απλή εφαρμογή της έκφρασης Arrhenius καταδεικνύοντας ότι πρόκειται για σύνθετη αντίδραση που συνίσταται από διαδοχικές ή/και παράλληλες στοιχειώδεις διεργασίες. Η αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης που προσδιορίστηκε είναι συνεπής με μηχανισμό σχηματισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (Intermediate Adduct), που αναμένεται να σταθεροποιείται αποτελεσματικότερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω χαμηλότερου ενεργειακού περιεχομένου και ως εκ τούτου να αυξάνει ο συντελεστής ταχύτητας με σύγχρονη μείωση της θερμοκρασίας. Τα πειράματα, διεξήχθησαν με τη μέθοδο προσδιορισμού του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας (Absolute Rate Method) χρησιμοποιώντας την τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (Very Low Pressure Reactor, VLPR). Αντιδρώντα και σταθερά προϊόντα καταγράφονται ποσοτικά διαρκώς με χρήση τετραπολικής φασματομετρίας μαζών. Η συγκεκριμένη μελέτη αποτελεί την πρώτη μέτρηση στο όριο μηδενικής πίεσης, παράμετρος εξαιρετικά κρίσιμη για την περιγραφή της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση σε εύρος συνθηκών που απαντώνται στην ατμόσφαιρα, καθώς επίσης την πρώτη μέτρηση με χρήση Absolute Rate μεθόδου. Τέλος, η συστηματική μελέτη απλών ακόρεστων υδρογονανθράκων αναμένεται να αποτελέσει σημείο αναφοράς για τη διερεύνηση της ατμοσφαιρικής δραστηριότητας και τη συσχέτιση δομής – δραστηριότητας πιο σύνθετων, φθοροϋποκατεστημένων υδρογονανθράκων, που αποτελούν τα πλέον πρόσφατα προτεινόμενα εναλλακτικά των χλωροφθορανθράκων (CFC) και τα δεδομένα του μηχανισμού τροποσφαιρικής αποικοδόμησης και δραστηριότητας είναι εξαιρετικά ελλιπή.

## Περιεχόμενα

Εισαγωγή .....	3
Σκοπός εργασίας .....	7
Η Τεχνική του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (VLPR) .....	12
Οργανολογία της Τεχνικής VLPR .....	15
Πειραματική Διαδικασία .....	20
Αποτελέσματα .....	35
Συμπεράσματα .....	46
Βιβλιογραφία .....	48

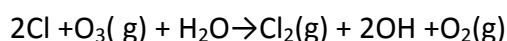
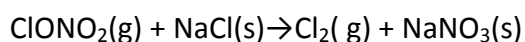
## Εισαγωγή

Όπως είναι παγκοσμίως αποδεδειγμένο τα CFCs, εκτός από εξαιρετικά τεχνολογικά ευρήματα λόγω της χρησιμότητάς τους σε πλήθος εφαρμογών, αποτέλεσαν την πρωταρχική αιτία της αραιώσης της στιβάδας του Όζοντος. Επίσης, είναι πλέον γνωστό ότι επιτείνουν την υπερθέρμανση του πλανήτη. Για τον λόγο αυτό, οι βιομηχανίες οδηγήθηκαν στην σύνθεση της πρώτης γενιάς εναλλακτικών των CFCs, τα HCFCs, τα οποία παρότι είχαν μικρότερο χρόνο ζωής, λόγω του υδρογόνου της ένωσης, εξακολουθούσαν να έχουν ικανή παραμονή στην Τροπόσφαιρα, ώστε να μεταφερθούν στη Στρατόσφαιρα και ελευθερώνοντας χλώριο, να είναι επιβλαβείς ενώσεις για το όζον. Η δεύτερη γενιά εναλλακτικών, τα HFCs, ελλείπει ατόμων χλωρίου στο μόριο τους, δεν επιφέρουν αραιώση στο στρώμα του Όζοντος της στρατόσφαιρας. Εν τούτοις αποτελούν ισχυρά θερμοκηπιακά αέρια και είναι πλέον παγκόσμια αναγνωρισμένο ότι η ευρύτητα παραγωγής τους, η παρουσία δεσμών C-F στο μόριό τους και οι σχετικά μεγάλοι χρόνοι ζωής, συνδράμουν σημαντικά στην εν εξελίξει Κλιματική Αλλαγή. Η βελτίωση των προτεινόμενων εναλλακτικών των CFC εστιάστηκε στη μείωση του χρόνου ζωής μέσω αύξησης της χημικής τους δραστηριότητας. Η τρίτη γενιά εναλλακτικών εισήγαγε ετεροάτομο οξυγόνου στα προτεινόμενα εναλλακτικά, υδροφθοροεθερες και υδροφθοροαλκοολες, με αποτέλεσμα να μειωθεί σημαντικά ο χρόνος ζωής τους και συγχρόνως το δυναμικό ακτινοβολήσής τους. Η διαρκώς αυξανόμενη ένταση του φαινομένου της υπερθέρμανσης του Πλανήτη, οδήγησε σε πιο δραστικές λύσεις και συγκεκριμένα στην σχεδίαση της τέταρτης γενιάς εναλλακτικών, της φθορο-ολεφίνες. Ο διπλός δεσμός των ολεφινών, τους δίνει τη δυνατότητα να αλληλεπιδράσουν ταχύτερα με τα “απορρυπαντικά” της ατμόσφαιρας, OH, Cl, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub>. Η σύνθεση νέων φθοριωμένων ενώσεων ολεφινών προϋποθέτει την εις βάθος μελέτη των πιο απλών αλκενίων, που θα αποτελέσουν οδηγό για τη σωστή, προληπτική σχεδίαση των εν λόγω εναλλακτικών.

Το δεύτερο απλούστερο αλκένιο είναι το προπυλένιο. Οι εκπομπές προπυλενίου αγγίζουν  $1.13 \times 10^{10} \text{ molecules}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Επίσης, πρόκειται για ένα μόριο, στα

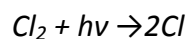
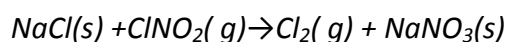
χαρακτηριστικά του οποίου, και σε σύγκριση με παρόμοια μόρια (αιθυλένιο), θα μπορούσε να βασιστεί η σύνθεση πολύπλοκων φθοριωμένων μορίων, που η θέση και ο βαθμός φθορίωσης θα τους προσδώσει τις επιθυμητές ιδιότητες και θα είναι κατά το δυνατόν λιγότερο επιβλαβή για την Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα. Συνεπώς, η κινητική μελέτη της αντίδρασης του προπυλενίου με τις δραστικές ατμοσφαιρικές ενώσεις, καθώς και ο προσδιορισμός του μηχανισμού αποικοδόμησής τους είναι κρίσιμης σημασίας, για τις μετέπειτα ατμοσφαιρικές διεργασίες.

Όσον αφορά στα άτομα χλωρίου, η μέση συγκέντρωση των ατόμων Cl κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-3} - 10^{-4}$  (atoms  $\text{cm}^{-3}$ ), ενώ οι αντιδράσεις που εκκινούν είναι εξαιρετικά γρήγορες. Ωστόσο, όπως έχει αποδειχθεί από πειραματικά αποτελέσματα κινητικών μελετών που έχουν διεξαχθεί για ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των ακόρεστων φθοριωμένων υδρογονανθράκων, η χημεία των ατόμων Cl είναι ικανή να συνεισφέρει και σε ορισμένες περιπτώσεις να κυριαρχήσει στην τροποσφαιρική οξειδωτική χημεία, (Ref) λόγω των ιδιαίτερα αυξημένων επιπέδων των συγκέντρωσεών τους, κοντά σε παράκτιες περιοχές (έως  $10^{-5}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ ), όπου αναμένονται οι μεγαλύτερες σε ποσότητες εκπομπές τους. Η παρατηρούμενη αύξηση των επιπέδων Cl σε παράκτιες περιοχές οφείλεται κυρίως σε ετερογενείς διαδικασίες που συμβαίνουν επί αερολυμάτων θαλασσίου αλατιού, NaCl, παρουσία πεντοξειδίου του αζώτου,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , κατά το σχήμα:



Όπως φαίνεται, η ετερογενής αλληλεπίδραση  $\text{N}_2\text{O}_5$  με NaCl επιφέρει την απελευθέρωση  $\text{ClONO}_2$ , το οποίο φωτολυόμενο σε ακτινικά μήκη κύματος παράγει άτομα Cl. Επίσης σημαντική πηγή ατόμων Cl, αποτελεί η αντίδραση των

αερολυμάτων που σχηματίζει το NaCl με το Cl<sub>2</sub>, του οποίου οι συγκεντρώσεις είναι υψηλές σε θαλάσσιες περιοχές:



Το θεωρητικό υπόβαθρο της μελέτης αυτής βασίστηκε στις βασικές έννοιες της χημικής κινητικής. Η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $k$ . Ο  $k$  είναι ανεξάρτητος των συγκεντρώσεων των μορίων που συμμετέχουν στο αντιδρόν μίγμα και αφορά στα εγγενή χαρακτηριστικά των μελετούμενων αντιδράσεων, καθώς επίσης και από τις συνθήκες της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, όπως έχει προκύψει από πειραματικά αποτελέσματα, ο συντελεστής ταχύτητας δύναται να εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Ο Σουηδός χημικός Svante Arrhenius, το 1889, προσδιόρισε πειραματικά τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας και απέδειξε ότι περιγράφεται από την εμπειρική έκφραση:

$$(1) k(T) = A \exp(-E_a/RT)$$

Σημαντική επίσης είναι η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση, όταν μελετούνται σύνθετες αντιδράσεις που συντελούνται μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης. Η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από την πίεση παρατηρείται μόνο όταν, είτε το σύστημα χρειάζεται ενέργεια, είτε πρέπει να του απαχθεί η περίσσεια ενέργειας προκειμένου να οδηγήσει σε προϊόντα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της δεύτερης περίπτωσης αποτελούν οι αντιδράσεις προσθήκης, που οι κρούσεις με το τρίτο σώμα (πίεση) μπορεί να απάγουν την δονητικοπεριστροφική περίσσεια της ενέργειάς τους και να σταθεροποιήσουν το ενδιάμεσο. Στην παρούσα εργασία, προσδιορίστηκε ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με προπυλένιο στο όριο μηδενικής πίεσης, ώστε να αποσβεστεί κατά το δυνατόν το κανάλι προσθήκης και να αποτιμηθεί η συνδρομή του μηχανισμού απαγωγής στις σύνθετες αυτές διεργασίες που για πρώτη φορά εκκινεί μία γενιά εναλλακτικών CFC στην

ατμόσφαιρα. Επίσης μελετήθηκε η θερμοκρασιακή εξάρτηση σε εύρος 273- 353 Κ χρησιμοποιώντας την τεχνική απόλυτης ταχύτητας του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (VLPR). Η πλήρης κινητική μελέτη μιας χημικής αντίδρασης απαιτεί: α) τον προσδιορισμό της μεταβολής των συγκεντρώσεων αντιδρώντων ή προϊόντων συναρτήσει του χρόνου, β) την εξάρτηση των παραγόμενων κινητικών παραμέτρων του χημικού συστήματος από τη θερμοκρασία και την πίεση και γ) τον προσδιορισμό των τελικών παραγόμενων προϊόντων και των σχετικών αποδόσεών τους.

Στο βέλτιστο της γνώσης της βιβλιογραφίας, το σύνολο των μελετών της συγκεκριμένης αντίδρασης έχουν γίνει σε σχετικά υψηλές πιέσεις. Συγκεκριμένα οι R. Atkinson και S.Aschman,[1] χρησιμοποίησαν μέθοδο σχετικής ταχύτητας και προσδιόρισαν το συντελεστή ταχύτητας σε πίεση 1 Atm και θερμοκρασία 296 K,  $k(296 \text{ K}, 1 \text{ Atm}) = 2.44 \pm 0.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Οι J.Albaldejo και A.Notario, [2] χρησιμοποιώντας τεχνική απόλυτης μέτρησης (PLP-RF), προσδιόρισαν το συντελεστή ταχύτητας στους 298 K και σε εύρος πιέσεων 20-200 Torr. Στο συγκεκριμένο εύρος δεν παρατηρήθηκε σημαντική εξάρτηση από την πίεση και στην ανώτατη πίεση μετρήθηκε  $k(298 \text{ K}, 200 \text{ Torr}) = 1.40 \pm 0.24 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Συνεπώς, η παρούσα μελέτη θα συνδράμει αφενός στον προσδιορισμό ενός κατώτατου όριο εξάρτησης από την πίεση, ώστε να είναι ευχερής η επακόλουθη ακριβής περιγραφή της συμπεριφοράς της, καθώς και στην αποκωδικοποίηση των θεμελιωδών διεργασιών που συμβαίνουν σε αντιδράσεις με σύνθετους μηχανισμούς, πριν εισαχθούν F-υποκαταστάτες και επηρεάσουν τόσο την κινητική, όσο και τη βάση της δομής δραστηριότητας των προτεινόμενων εναλλακτικών.

## Σκοπός εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας διατριβής επικεντρώθηκε στην κινητική και μηχανιστική μελέτη των αντιδράσεων του προπυλενίου  $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$  με τα άτομα  $\text{Cl}$ , προκειμένου να μελετηθεί εκτενώς και διεξοδικά η τροποσφαιρική αποικοδόμηση της εν λόγω ένωσης και να διερευνηθεί η σημαντικότητα της συγκεκριμένης διεργασίας. Επιπλέον, προσδιορίστηκε η εξάρτησή της από τη θερμοκρασία (273 – 353 K), προκειμένου να προκύψουν πληροφορίες για το μηχανισμό της αντίδρασης, κατά τη μελέτη της κινητικής συμπεριφοράς της αντίδρασης.

Η συγκεκριμένη ένωση είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς έχει βρεθεί ότι οι ετήσιες εκπομπές προπυλενίου στην ατμόσφαιρα κυμαίνονται στα 10.000 Kg ετησίως, είναι στην κατηγορία ενώσεων που ονομάζονται πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOC) και έχει χρόνο ζωής 0.8 μέρες[3]. Το προπυλένιο χρησιμοποιείται ευρέως στη χημική βιομηχανία για την παρασκευή πλαστικών, αρωματιών ουσιών, υφασμάτων, ρητινών και μια πλειάδα άλλων παρασκευασμάτων όπως αντιψυκτικά, καλλυντικά και πρόσθετα σε τρόφιμα. Εκπομπή προπυλενίου συμβαίνει κατά κόρων κατά τη διάρκεια βιομηχανικής χρησιμοποίησής του. Ακόμη, απελευθέρωση προπυλενίου παρατηρείται σε ορισμένες διαδικασίες καύσης όπως παραδείγματος χάριν, κατά την καύση απορριμάτων ή εντοπίζεται ακόμα και στα καυσαέρια οχημάτων. Ιχνοποσότητες, επίσης, έχει βρεθεί ότι απελευθερώνονται στον καπνό των τσιγάρων ενώ, σημαντικές ποσότητες έχουν βρεθεί σε δασικές πυρκαγές και λόγω περιστασιακών διαρροών φυσικού αερίου, του οποίου είναι συστατικό. Ανυσηχτικές είναι οι συνέπειες που μπορεί να προκαλέσει στην τροπόσφαιρα και την αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος.[4]

Όπως είναι παγκοσμίως αποδεδειγμένο τα CFCs, εκτός από εξαιρετικά τεχνολογικά ευρήματα λόγω της χρησιμότητάς τους σε πλήθος εφαρμογών, ήταν και ο λόγος της



μείωσης της στιβάδας του Όζοντος,ως αποτέλεσμα της δράσης του χλωρίου των ενώσεων αυτών, όπως επίσης και της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Για τον λόγο αυτό, οι βιομηχανίες οδηγήθηκαν στην σύνθεση της πρώτης γενιάς εναλλακτικών των CFCs, τα HCFCs , τα οποία παρότι είχαν μικρότερο χρόνο ζωής λόγω του υδρογόνου της ένωσης, εξακολουθούσαν να περιέχουν χλώριο, το οποίο έφτανε να καταστρέψει εκατομμύρια μόρια Όζοντος. Έτσι οδηγηθήκαμε στη δεύτερη γενιά εναλλακτικών, τα HFCs. Τα HFCs ,ελλείπει ατόμου χλωρίου στο μόριο τους, δεν προκαλούσαν καταστροφή του στρώματος του Όζοντος της στρατόσφαιρας. Έπειτα από την τρίτη γενιά εναλλακτικών τους υδροφθοροεθερες και τις υδροφθοροαλκοολες ,οι οποίες είχαν αρκετά μικρότερο χρόνο από τους προκατόχους τους λόγω της ύπαρξης ετεροατόμου, οι έρευνες επικεντρώθηκαν στην τέταρτη γενιά εναλλακτικών της ολεφίνες. Ο διπλός δεσμός των ολεφινών ,τους δίνει τη δυνατότητα να αλληλεπιδράσουν ταχύτερα με τα απορρυπαντικά της ατμόσφαιρας. Η σύνθεση νέων φθοριωμένων ενώσεων και συγκεκριμένα ολεφινών, προϋποθέτει την εις βάθος μελέτη των πιο απλών αλκενίων.

Ένα από τα πιο απλά αλκένια είναι και το προπυλένιο. Οι εκπομπές προπυλενίου αγγίζουν  $1.13 \times 10^{10} \text{ molecules}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Ακόμη, πρόκειται για ένα μόριο στα χαρακτηριστικά του οποίου, σε σύγκριση με παρόμοια μόρια (αιθυλένιο), θα μπορούσε να βασιστεί η σύνθεση πολύπλοκων φθοριωμένων μορίων, ως εναλλακτικά των CFC. Όλα τα παραπάνω, αναδεικνύουν τη σημασία της μελέτης της αντίδρασης του προπυλενίου με δραστικές ατμοσφαιρικές ενώσεις, καθώς και του προσδιορισμού του μηχανισμού της.

Όσον αφορά στα άτομα χλωρίου στην ατμόσφαιρα, σχετικές μετρήσεις πεδίου μετρούν και διάφορα φωτοχημικά μοντέλα υπολογίζουν ότι οι συγκεντρώσεις των ατόμων χλωρίου στην τροπόσφαιρα, κυμαίνονται μεταξύ  $10^3 - 10^6 \text{ atoms cm}^{-3}$ , στις παράκτιες περιοχές και εξαρτώνται από παράγοντες, όπως η χρονική στιγμή της μέρας, το κατακόρυφο ύψος αναφοράς, καθώς και η σύσταση της αέριας μάζας. Υπάρχουν, επίσης, σαφείς ενδείξεις ότι η παγκόσμια μέση συγκέντρωση ατόμων χλωρίου φτάνει τα  $10^4 \text{ atoms cm}^{-3}$ , τιμή που αποτελεί όριο, ώστε στη φωτοχημεία της τροπόσφαιρας, να συμπεριληφθούν οι αντιδράσεις ατόμων χλωρίου, καθόσον στην πλειονότητά τους είναι 10 – 1000 φορές πιο γρήγορες από τις αντίστοιχες

αντιδράσεις των ριζών  $OH$ . Σε παρεμφερή συμπεράσματα καταλήγουν και μετρήσεις πεδίου, όπου φαίνεται ότι η αμιγής χημεία υδροξυλίου δεν μπορεί να δικαιολογήσει το σχετικό ρυθμό αποικοδόμησης των VOC στις παράκτιες περιοχές. Αν η φωτοχημεία του χλωρίου είναι πράγματι σημαντική στην τροπόσφαιρα ή ακόμα και τοπικά στις παράκτιες περιοχές, λαμβάνοντας υπόψη ότι οι αντιδράσεις τους γενικά χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερους συντελεστές ταχύτητας σε σχέση με τους αντίστοιχους των ριζών υδροξυλίου συμπεραίνεται ότι δεν θα πρέπει να παραλείπεται, κατά τον υπολογισμό των ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής των ενώσεων, η συνεισφορά τους. Ο συνολικός χρόνος ζωής μια ένωσης στην ατμόσφαιρα υπολογίζεται από την αποικοδόμηση της από ρίζες υδροξυλίου αλλά και από άτομα χλωρίου και δίνεται από την εξίσωση 2.

$$(2) \quad \frac{1}{\tau_{\text{συνολικός}}} = \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{Cl}}$$

Πιο συγκεκριμένα, ο προσδιορισμός του μηχανισμού αντίδρασης του προπυλενίου με τα άτομα Cl χαρακτηρίζεται εξαιρετικά σημαντικός καθώς υπάρχουν δύο πιθανά μονοπάτια αντίδρασης. Το μονοπάτι, όπου συντελείται απαγωγή ενός υδρογόνου από τη ρίζα χλωρίου, καθώς, από τη μία το χλώριο ως ρίζα προσδοκά ένα πρωτόνιο για να συντεθεί υδροχλώριο, το οποίο είναι σημαντικά σταθερότερο μόριο από τη ρίζα, ενώ από την άλλη μεριά το προπυλένιο έχει τρία υδρογόνα ελεύθερα προς απαγωγή στον τρίτο άνθρακα του και έξι συνολικά. Το άλλο μονοπάτι, χαρακτηρίζεται από την προσθήκη τού ατόμου χλωρίου στον διπλό δεσμό του προπυλενίου. Μια αντίδραση, η οποία ευνοείται σημαντικά, λόγω του γεγονότος, ότι η ρίζα χλωρίου είναι εξαιρετικά ηλεκτρονιόφιλη, και έτσι, η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη στον διπλό δεσμό ευνοείται σημαντικά. Μια ακόμη αξιοσημείωτη πτυχή αυτού του μονοπατιού είναι ότι οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων που συντελούνται μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης ή εν γένει ασταθών ενδιάμεσων, εμφανίζουν εξάρτηση από την πίεση, καθώς μέσω κρούσεων μπορεί να απαχθεί η περίσσεια της δονητικοπεριστροφικής ενέργειας του ενδιάμεσου και να σταθεροποιηθεί στη θεμελιώδη του ενεργειακή κατάσταση. Η διαδικασία αυτή είναι αντιστρόφως ανάλογη με την αύξηση της θερμοκρασίας,

διότι όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία, μικρότερο το ενεργειακό περιεχόμενο των αντιδρώντων και συνακόλουθα τόσο μικρότερη η απαίτηση παρουσίας τρίτου σώματος για τη σταθεροποίηση του ενδιάμεσου

Αναμένεται, συνεπώς, σε πίεση 2 mTorr, να υπάρχει ενδεχόμενο εμφάνισης και των δύο μονοπατιών, καθώς οι ολεφίνες περιέχουν διπλό δεσμό, αλλά ιδιαίτερα χαμηλή πίεση που επικρατεί στον αντιδραστήρα είναι αντισταθμιστικός παράγοντας για την αποτελεσματικότητα του εν λόγω καναλιού και ελαττώνει την απόδοση της προσθήκης. Συνεπώς, η συνεισφορά του μηχανισμού απαγωγής υδρογόνου αναμένεται σημαντική, καθώς υπάρχουν διαθέσιμα προς απαγωγή υδρογόνα και συγχρόνος το συγκεκριμένο μονοπάτι αντίδρασης δεν εξαρτάται από την πίεση.

Επιπρόσθετα, η παρούσα μελέτη στοχεύει στην αποτίμηση της σημαντικότητας της χημείας χλωρίου, εκ νέου, καθώς αν και για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες δεν φαίνεται να είναι ιδιαίτερα σημαντική, στην περίπτωση των F-ολεφινών ενδέχεται να είναι κρίσιμη για δύο λόγους: α. Η πολύ μεγάλη διαφορά στο συντελεστή ταχύτητας, μέχρι 100 φορές ταχύτερες οι αντιδράσεις χλωρίου σε σύγκριση με αντιδράσεις υδροξυλίου, αποσβένει τη σχετική αφθονία OH-Cl, ιδιαίτερα σε παράκτιες και ρυπασμένες περιοχές, όπου αναμένονται τα μεγαλύτερα επίπεδα των CFC εναλλακτικών λόγω του γεγονότος ότι οι μεγαλύτερες βιομηχανικές εγκαταστάσεις βρίσκονται σε παράκτιες μεγαλουπόλεις και β. Η ενδεχόμενη παραγωγή χλωριωμένων προϊόντων, μέσω προσθήκης, που τις καθιστά μεταγωγούς του τροποσφαιρικού αποθεματικού του χλωρίου στην Στρατόσφαιρα και εν δυνάμει ενώσεις που έμμεσα καταστρέφουν το όζον της στρατόσφαιρας.[6-8]

Με την μέτρηση και καταγραφή των συντελεστών ταχύτητας παρόμοιων απλών μορίων, καθώς και την τάση είτε αύξησης, είτε μείωσης της του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης τους με τα σημαντικά απορρυπαντικά της ατμόσφαιρας ανάλογα με τις αλλαγές στα χαρακτηριστικά τους, θα δώσει στην επιστημονική κοινότητα και στις βιομηχανίες τη δυνατότητα σχεδιασμένης, ελεγχόμενης σύνθεσης πολύπλοκων φθοριωμένων μορίων, που θα έχουν κατάλληλες

φυσικοχημικές ιδιότητες, ώστε να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά των CFC και συγχρόνως θα χαρακτηρίζονται από μικρότερους χρόνους ζωής στην ατμόσφαιρα και μικρότερο αντίκτυπο στη κλιματική αλλαγή.

Τέλος, σημαίνουσας βαρύτητας στόχο της παρούσας μελέτης αποτελεί η διερεύνηση, μέσω αποκωδικοποίησης του μηχανισμού, των τελικών προϊόντων οξειδωσής των ολεφινών στην ατμόσφαιρα και εν συνεχεία η αποτίμηση της επίδρασής τους στα κρίσιμα, σύγχρονα περιβαλλοντικά ζητήματα της αραίωσης της στοιβάδας του όζοντος, της υπερθέρμανσης του πλανήτη και της Κλιματικής Αλλαγής, καθώς και της Ποιότητας της Ατμόσφαιρας.

## Η Τεχνική του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (VLPR)

Η διάταξη απαρτίζεται από τέσσερα βασικά τμήματα: 1. Το σύστημα ροής, 2. τον αντιδραστήρα, 3. τον αναλυτή και 4. το σύστημα εκκένωσης. Η αρχή λειτουργίας της VLPR βασίζεται στην ανεξάρτητη και υπό σταθερή ροή εισαγωγή αντιδρώντων, μέσω διαφορετικών εισόδων, στο εσωτερικό ενός αντιδραστήρα Knudsen, ώστε να δημιουργούνται συνθήκες στάσιμης κατάστασης, και στην ταχύτατη ανάμιξή τους (χρόνος παραμονής  $\gg$  χρόνος ανάμιξης). Ακολούθως, αντιδρώντα και προϊόντα εκρέουν του αντιδραστήρα από μία κυκλική οπή διαφυγής ( $d = 1 - 5 \text{ mm}$ ), προς τον θάλαμο υψηλού κενού ( $\sim 10^{-7} \text{ Torr}$ ), όπου και ανιχνεύονται με τετραπολικό φασματογράφο μάζας. Με κατάλληλη επεξεργασία των εντάσεων χαρακτηριστικών κορυφών είναι εφικτός ο προσδιορισμός συντελεστών ταχύτητας για διάφορες αντιδράσεις.

Ο ρυθμός παροχής των αντιδρώντων ρυθμίζεται, ώστε η συνολική πίεση στον αντιδραστήρα να διατηρείται χαμηλή ( $< 2 \text{ mTorr}$ ), με αποτέλεσμα η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων να υπερβαίνει τη χαρακτηριστική διάσταση του αντιδραστήρα (οπή διαφυγής), περίπου 10 φορές. Υπό αυτές τις συνθήκες, η συχνότητα των κρούσεων με τα τοιχώματα είναι σημαντικά μεγαλύτερη συγκριτικά με τη συχνότητα των διμοριακών κρούσεων στην αέρια φάση. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζονται οι λεγόμενες “μοριακές συνθήκες” στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, οι οποίες αφενός εξασφαλίζουν την ταχεία ανάμιξη του αντιδρώντος μίγματος και την θερμική ομογενοποίησή του, και αφετέρου, κατά τη διαφυγή του αντιδρώντος μίγματος, αυτό να διαμορφώνεται σε ευρεία μοριακή δέσμη, η οποία θα διατηρεί τη χημική της σύσταση και τις σχετικές συγκεντρώσεις των μορίων που περιέχει, μέχρι την ανίχνευσή της. Η εξασφάλιση των μοριακών συνθηκών ελέγχεται από τον αριθμό Knudsen,  $L$ , ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της μέσης ελεύθερης διαδρομής των μορίων  $\lambda$  (cm), προς τη διατομή της οπής διαφυγής του αντιδραστήρα,  $d$  (cm) και καθορίζει το είδος των συνθηκών ροής:

$$(3) \quad L = \frac{\lambda}{d}$$

Συγκεκριμένα, για μικρές τιμές του αριθμού Knudsen,  $L < 0.01$ , όπως συμβαίνει στην περίπτωση υψηλών πιέσεων, οι διαμοριακές κρούσεις κυριαρχούν των αντίστοιχων μεταξύ μορίων και τοιχωμάτων, με αποτέλεσμα η ροή να εμφανίζει υδροδυναμικά φαινόμενα και να χαρακτηρίζεται ιξώδης. Για μεγάλες τιμές του  $L$ ,  $L > 1$ , το κάθε μόριο κινείται ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα, καθώς κυριαρχούν οι κρούσεις του με τα τοιχώματα του δοχείου και η ροή χαρακτηρίζεται μοριακή. Τέλος, στην περίπτωση όπου οι τιμές του  $L$  κυμαίνονται μεταξύ  $0.01 < L < 1$ , τα χαρακτηριστικά της ροής διαμορφώνονται, τόσο από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, όσο και από τις κρούσεις μεταξύ μορίων και τοιχωμάτων, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται ως μεταβατική ροή και να μην είναι εύκολο να περιγραφεί αναλυτικά.

Ο χρόνος παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα είναι  $30 < t_r < 8000$  ms. Κατόπιν παρόδου του χρονικού διαστήματος  $t_r$ , τα μόρια εξέρχονται του αντιδραστήρα και διαμορφώνονται σε ευρεία μοριακή δέσμη. Ακολουθως, εισέρχονται στον θάλαμο υψηλού κενού ( $P \sim 10^{-7}$  Torr), όπου συναντούν το φασματοόμετρο μαζών, διατηρώντας αμιγή την χημική τους σύσταση, και καταγράφεται το φάσμα μάζας του αντιδρώντος μίγματος. Η συνθήκη σταθερής παροχής και διαφυγής των μορίων (Φυσικές διαδικασίες), απουσία χημικής αντίδρασης, δρουν ανταγωνιστικά, δημιουργώντας σταθερές συγκεντρώσεις αντιδρώντων μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και εφοδιάζουν, συγχρόνως την τεχνική, με το πολυτιμότερο όπλο της, για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων, τη δυνατότητα εφαρμογής της “Προσέγγισης Στάσιμης Κατάστασης”, η οποία μαθηματικά περιγράφεται από την έκφραση:

$$(4) \quad \frac{d[M]}{dt} \approx 0$$

Η συγκεκριμένη συνθήκη καθιστά ικανή την τεχνική VLPR να μετατρέψει τις εντάσεις των επιλεγμένων κορυφών σε κινητικά δεδομένα και δηλώνει ότι ο ρυθμός

παραγωγής των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ισούται με τον ρυθμό κατανάλωσής τους. Στην προκειμένη περίπτωση, ο πρώτος περιγράφεται από την ταχύτητα παροχής ( $F_{in}$ ), ενώ ο δεύτερος από την πρώτης τάξης διαδικασία διαφυγής τους ( $F_{out}$ ):

$$(5) \quad \frac{F_{in}^M}{V} = \frac{F_{out}^M}{V}$$

$$\text{όπου} \quad \frac{F_{out}^M}{V} = \frac{d[M]}{dt} = -k_{esc}^M [M] \quad (6)$$

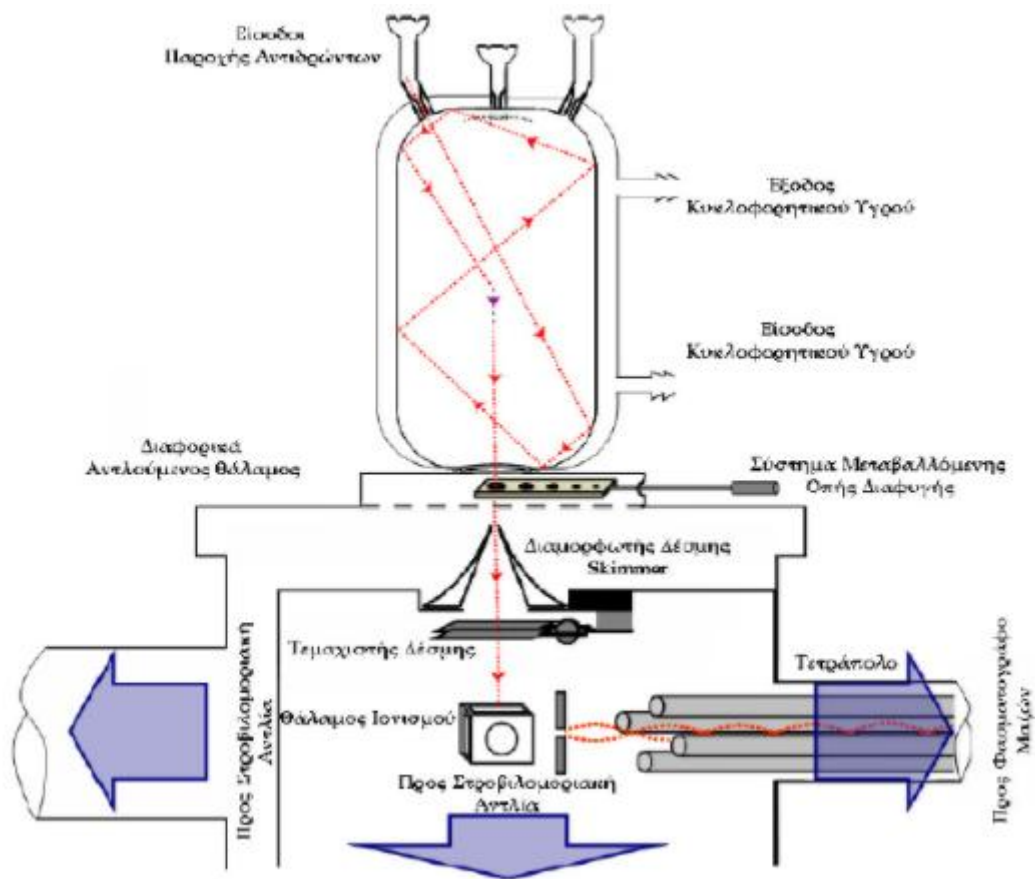
Συνδυάζοντας τις τελευταίες σχέσεις (3,4), η συγκέντρωση στάσιμης κατάστασης των μορίων, παρέχεται από την έκφραση:

$$(7) \quad [M]_{SS} = \frac{F_{in}^M}{Vk_{esc}}$$

## Οργανολογία της Τεχνικής VLPR

Για την εκπόνηση του συνόλου των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική VLPR, συζευγμένη με τετραπολική φασματομετρία μαζών (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS). Η πειραματική διάταξη της τεχνικής αποτελείται από τέσσερα άρρηκτα συνδεδεμένα μεταξύ τους δομικά τμήματα: i) Το σύστημα ροής, το οποίο περιλαμβάνει τους αποθηκευτικούς χώρους των αερίων, καθώς επίσης τις γραμμές τροφοδοσίας τους, ii) Το σύστημα αντίδρασης (Αντιδραστήρας Knudsen), όπου διεξάγεται η αλληλεπίδραση μεταξύ μορίων αέριας φάσης, iii) Το σύστημα ανίχνευσης (QMS), το οποίο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων της εκάστοτε αλληλεπίδρασης και τέλος iv) Το σύστημα εκκένωσης, που περιλαμβάνει δύο θαλάμους όπου συντελείται διαφορική άντληση και την απαιτούμενη οργανολογία τεχνολογίας κενού (Στροβιλομοριακή Αντλία, Αντλία Διαχύσεως Ελαίου, Περιστροφικές Αντλίες, Μετρητές Πίεσης και Κενού). Οι συνθήκες στάσιμης κατάστασης και μοριακής ροής αποτελούν επίσης, την αρχή λειτουργίας της συγκεκριμένης τεχνικής. Η διαδικασία που ακολουθείται για τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων με χρήση της τεχνικής VLPR είναι η εξής: Αρχικά παρέχονται μόρια στην αέρια φάση από το σύστημα ροής στον αντιδραστήρα, με συγκεκριμένη ροή, η οποία ρυθμίζεται χειροκίνητα. Η θερμοκρασία των μορίων πριν εισέλθουν στον αντιδραστήρα Knudsen, διαμέσου συστήματος τριχοειδών σωλήνων ταυτίζεται με αυτή των γυάλινων τροφοδοτικών γραμμών και συνεπώς με την θερμοκρασία δωματίου, λόγω των κρούσεων με την εσωτερική επιφάνεια των γυάλινων σωλήνων. Εφόσον, το κάθε μόριο κάνει αρχικά μερικές κρούσεις με τα τοιχώματα της εισόδου, ακολούθως, θα υπάρξει μία αλληλουχία κρούσεων του με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα και θα αποκτήσουν τη θερμοκρασία των τοιχωμάτων. Η επικρατούσα θερμοκρασία στον αντιδραστήρα, ρυθμίζεται εξωτερικά από θερμοστάτη που συνδέεται με τον διπλότοιχο αντιδραστήρα.





**Σχήμα 1:** Η διαδρομή ενός εισερχόμενου μορίου από την είσοδο στον αντιδραστήρα έως τον τετραπολικό αναλυτή.

Ο αντιδραστήρας σε μία VLPR συσκευή, αποτελεί το κεντρικό τμήμα της πειραματικής διάταξης, καθώς στο εσωτερικό του επιτυγχάνεται η ανάμιξη αντιδρώντων σε περίπτωση αντίδρασης στην αέρια φάση ή η αλληλεπίδραση της στερεής επιφάνειας με το αντιδρόν αέριο, σε περίπτωση ετερογένειας. Για τη μελέτη διεργασιών αέριας φάσης, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας κατασκευασμένος από γυαλί. Η σχεδίαση και η κατασκευή ενός Knudsen αντιδραστήρα απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή, καθώς οι γεωμετρικές διαστάσεις του και το σχήμα του είναι καθοριστικές για τον χρόνο παραμονής των αντιδρώντων στο εσωτερικό του. Ο χρόνος παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα θα καθοριστεί, πέρα από τον όγκο του, από την επιλογή του διαμετρήματος της οπής διαφυγής ( $d = 1 - 5\text{mm}$ ), στο σημείο έδρασης του αντιδραστήρα στο σύστημα εκκένωσης. Ο Θάλαμος όπου εδράζεται ο αντιδραστήρας, στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη εκκενώνεται διαφορικά και η επιλογή της οπής επιτυγχάνεται με την ολίσθηση ενός

στυπιοθλίπτη, που βρίσκεται μεταξύ του συστήματος εκκένωσης και αντίδρασης. Στο ανώτερο μέρος του αντιδραστήρα υπάρχουν τρεις είσοδοι, ανάλογα με τις ανάγκες των πειραμάτων, οι οποίοι τον συνδέουν με τις ανεξάρτητες γραμμές παροχής των αντιδρώντων. Τα ακροφύσια των εισόδων είναι τριχοειδή, ώστε να περιορίζονται τα φαινόμενα αντίστροφης διάχυσης των μορίων από τον αντιδραστήρα στο σύστημα παροχής.

### Σύστημα Ανίχνευσης

Το σύστημα ανίχνευσης αποτελεί τα μάτια του ερευνητή στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η τεχνική ανίχνευσης που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη είναι τετραπολική φασματομετρία μάζας (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS). Η εφαρμογή της τεχνικής αυτής συμπεριλαμβάνει ένα σύνολο μηχανικών και ηλεκτρονικών συσκευών, τα οποία λειτουργούν σε συνθήκες υψηλού κενού, αφενός για την αποφυγή καταπόνησής τους και αφετέρου για τη βελτίωση της ποιότητας του σήματος που λαμβάνεται από τα μόρια που εξέρχονται του αντιδραστήρα.

Τα μόρια στον αντιδραστήρα είτε θα αντιδράσουν μεταξύ τους είτε χωρίς αντίδραση θα διαφύγουν του αντιδραστήρα, από την επιλεγμένη οπή διαφυγής. Έπειτα, θα περάσουν από έναν κόλouro κώνο (skimmer) ,ο οποίος συντάσσει τα μόρια που εξέρχονται σε μια μοριακή δέσμη και έχοντας πλέον παράλληλες ταχύτητες, ώστε να μην αλληλεπιδρούν πλέον μεταξύ τους, καταγράφονται τελικά μόνο οι διεργασίες που συμβαίνουν εντός στον αντιδραστήρα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι ο κόλouρος κώνος διαχωρίζει τους δύο υποθαλάμους με τον ένα να αντλείται πλευρικά από μία αντλία διαχύσεως ελαίου, σε συνεργασία με μια περιστροφική αντλία προ-δημιουργίας κενού και τον άλλον να αντλείται εγκάρσια από μια στροβιλομοριακή αντλία η οποία επίσης υποστηρίζεται από μία περιστροφική αντλία προ-δημιουργίας κενού. Το κενό στους υποθαλάμους μετράται από μια λυχνία βολφραμίου. Υπό συνθήκες πειράματος, το κενό στους υποθαλάμους είναι  $\sim 3-6 \times 10^{-6}$  Torr. Στη συνέχεια, η μοριακή δέσμη διαπερνά τον τεμαχιστή δέσμης, ο οποίος πάλλεται με συχνότητα 200 Hz και ως εκ τούτου διαμορφώνει τη μοριακή δέσμη σε πακέτα των 200 Hz. Προτού τα μόρια φτάσουν

στον τετραπολικό αναλυτή, οδηγούνται στον θάλαμο ιονισμού, όπου ηλεκτρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας (19 eV) που παράγονται από θερμαινόμενα νήματα ρηνίου (Re), ιονίζουν τα μόρια δημιουργώντας θετικά ιόντα και τα οδηγούν στο τετράπολο. Το τετράπολο που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη, αποτελείται από τέσσερις ράβδους μολυβδαινίου (Mb), μήκους 200 mm και ακτίνας 8 mm, οι οποίοι είναι τοποθετημένοι συμμετρικά ως προς τη δέσμη των ιόντων που τους διαπερνά. Μεταξύ των ράβδων εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο περιέχει μία συνεχή και μία εναλλασσόμενη συνιστώσα. Η συνεχής συνιστώσα εξασφαλίζει στα ιόντα κίνηση με σταθερή ταχύτητα, κατά μήκος του τετραπόλου, ενώ η εναλλασσόμενη συνιστώσα προκαλεί ταλάντωση αυτών, υπό την επίδραση μιας περιοδικά μεταβαλλόμενης τάσης. Το μήκος του τετραπόλου θα το διανύσουν μόνο ιόντα με ορισμένο εύρος λόγων ( $m/z$ ). Τα υπόλοιπα ιόντα, όπως προαναφέρθηκε, εφόσον θα αποφορτιστούν προσκρούοντας στις ράβδους Mo, δεν θα ανιχνευθούν. Τα ιόντα που θα διέλθουν από το τετράπολο, θα κατευθυνθούν προς το δευτερογενή ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (Secondary Electron Multiplier, SEM). Εκεί, κάθε ιόν προσκρούει σε μια αλληλουχία 17 δυνόδων. Κατά την πρόσκρουση στην πρώτη δύνοδο απελευθερώνεται ένας μικρός αριθμός ηλεκτρονίων. Η αρχιτεκτονική των δυνόδων υποχρεώνει τα ηλεκτρόνια αυτά να προσκρούσουν στη δεύτερη δύνοδο απελευθερώνοντας ένα μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονίων, συγκριτικά με τα ηλεκτρόνια που προέκυψαν κατά την πρόσκρουση τους στην πρώτη δύνοδο. Αποτέλεσμα του SEM είναι η καταγραφή  $10^4$ - $10^8$  μεγαλύτερου ηλεκτρικού ρεύματος, σε σχέση με το αρχικά επαγόμενο, από τα ιόντα, το οποίο εν τέλει καταγράφεται στο ηλεκτρόμετρο. Το ηλεκτρικό σήμα του ηλεκτρόμετρου, που περιέχει τόσο το διαμορφωμένο σήμα της μοριακής δέσμης (200 Hz), όσο και αυτό του αδιαμόρφωτου θορύβου, φτάνει στην κεντρική κονσόλα του φασματογράφου, που βρίσκεται εκτός συστήματος κενού. Από εκεί μεταφέρεται καλωδιακά στην είσοδο του επιλογέα – ενισχυτή (Lock – In Amplifier), ο οποίος λαμβάνει επίσης το σήμα με τη συχνότητα αναφοράς του τεμαχιστή δέσμης (200 Hz). Ο ρόλος της συσκευής επιλεκτικής ενίσχυσης είναι να απομονώσει από το συνολικό ηλεκτρικό σήμα εξόδου του φασματογράφου μάζας (μοριακής

δέσμης και θόρυβος), μόνο το κομμάτι του σήματος που έχει ληφθεί με συχνότητα 200 Hz και αντιστοιχεί στο σήμα της διαμορφωμένης μοριακής δέσμης.

## Πειραματική Διαδικασία

Αλληλεπίδραση ατόμων χλωρίου (Cl) με προπυλένιο ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ), στην Αέρια Φάση.

Για την υλοποίηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν μίγματα μοριακού χλωρίου ( $\text{Cl}_2$ ) και προπυλενίου ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ ) σε ήλιο (He), περιεκτικότητας 3.8 % και 10,3%, αντίστοιχα. Η αραίωση καθιστά δυνατή την εργασία σε υψηλότερες πιέσεις αερίων, που μετρούνται με μεγαλύτερη ευαισθησία, ενώ συγχρόνως η παροχή τους είναι συνεχής και η ροή τους εύκολα ρυθμιζόμενη. Το  $\text{Cl}_2$  μετά τον τριχοειδή σωλήνα και προτού εισαχθεί στον αντιδραστήρα, διέρχεται μέσω ενός σωλήνα χαλαζία (quartz tube), όπου υποβάλλεται σε μικροκυματική εκκένωση με τη συνδυαστική χρήση πηνίου στιγμιαίας εφαρμογής μικροκυματικού πεδίου υψηλής ισχύος (Microwave Discharge), για την αρχική και στιγμιαία δημιουργία φορτίων (κατιόντα, ανιόντα, ελεύθερα ηλεκτρόνια) και μίας κοιλότητας Evenson, που τροφοδοτείται από μία γεννήτρια μικροκυματικής ισχύος, για την αυτοσυντήρηση του πλάσματος και τη συνεχή παραγωγή ατόμων Cl.

Κατά την τροφοδοσία τους, τα αέρια ελευθερώνονται σε μεγάλους ρυθμιστικούς όγκους (buffer volumes), με τη βοήθεια ρυθμιστικών βαλβίδων και στη συνέχεια οδηγούνται στον αντιδραστήρα, μέσω των τριχοειδών σωλήνων. Ο ρόλος των buffer volumes είναι να διατηρούν σταθερή την παροχή των αερίων, για μεγάλα χρονικά διαστήματα, ώστε να μην είναι αναγκαία η διαρκής προσθήκη και ρύθμιση της πίεσης. Η συγκεκριμένη απαίτηση είναι εξαιρετικά κρίσιμης σημασίας για τη διασφάλιση της στάσιμης κατάστασης στον αντιδραστήρα, στο VLPR. Οι όγκοι που προσδιορίστηκαν για τα buffer volumes είναι:

$$Vb1 = 0.910 \text{ lt}, Vb2 = 0.918 \text{ lt} \text{ και } Vb3 = 0.916 \text{ lt}$$

Εντός του αντιδραστήρα, όταν δεν υπάρχουν δραστικές οντότητες, συντελούνται δύο φυσικές διαδικασίες, οι οποίες προσδιορίζονται πειραματικά. Συγκεκριμένα, πρόκειται για την ταχύτητα παροχής των μορίων στον αντιδραστήρα, η οποία ταυτίζεται με την ταχύτητα ροής  $Q$ , μέσω των τριχοειδών σωλήνων. Η κινητήριος

δύναμη για τη ροή των αερίων από το χώρο τροφοδοσίας στο χώρο αντίδρασης, είναι η μεγάλη διαφορά πίεσης που επικρατούν στο χώρο παροχής και αντίδρασης. Στο σύστημα παροχής η πίεση είναι  $P > 1 \text{ Torr}$  και η ροή ιξώδης, με κυρίαρχα τα υδροδυναμικά φαινόμενα, που καθορίζουν τις ιδιότητες της. Αντίθετα, μετά τους τριχοειδείς σωλήνες η πίεση είναι της τάξεως των mTorr και εμφανίζει χαρακτηριστικά μοριακής ροής. Η ταχύτητα ροής  $Q$ , ορίζεται ως το γινόμενο του ρυθμού μεταβολής του όγκου, κατά μήκος ενός επιπέδου και της μετρούμενης πίεσης:

$$(8) Q = P \cdot \frac{dV}{dt}$$

Οι μονάδες που κατά σύμβαση χρησιμοποιούνται για τη ροή  $Q$  είναι τα mTorr dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Εφαρμόζοντας την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων ( $PV = N k T$ ) προκύπτει:

$$(9) Q = k T \frac{dN}{dt}$$

όπου  $k$ : η σταθερά του Boltzmann ( $k = 1.38066 \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$ : η απόλυτη θερμοκρασία (K) και  $\frac{dN}{dt}$ : ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια διέρχονται του επιπέδου (molecule s<sup>-1</sup>). Συνεπώς, το  $Q$  είναι ευθέως ανάλογο του “μοριακού ρεύματος”.

Παρά ταύτα, είναι προτιμητέο να χρησιμοποιείται ο όρος  $f$  που συμβολίζει την ταχύτητα ροής, ανά μονάδα διαφοράς πίεσης μεταξύ των άκρων τού συστήματος.

$$(10) f = \frac{Q}{(P_2 - P_1)}$$

όπου,  $P_2$ : η πίεση κατά την είσοδο σε ένα κανάλι και  $P_1$ : η πίεση κατά την έξοδο από το κανάλι. Χρησιμοποιώντας την “διάσημη” εξίσωση του Poiseuille :

$$(11) Q = \frac{\pi a^4}{8nl} P_{av} (P_2 - P_1)$$

όπου  $a$ : η ακτίνα του σωλήνα ή του τριχοειδούς (cm),  $l$ : το μήκος του τριχοειδούς (cm),  $n$ : το ιξώδες του ρέοντος αερίου (g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) και  $P_{av}$ : η μέση τιμή των  $P_2$  και  $P_1$ ,

που αντιστοιχούν στις πιέσεις στα άκρα του σωλήνα (mTorr). Με τροποποίηση της έκφρασης Poiseuille, ώστε να παρέχεται η ροή σε περισσότερο εύχρηστες μονάδες ( $\text{molecule s}^{-1}$ ), η ανωτέρω έκφραση τροποποιείται:

$$(12) F = \frac{dN}{dt} = Q \frac{N_A}{RT}$$

όπου F: η ροή σε μονάδες  $\text{molecule s}^{-1}$ ,  $N_A$ : ο αριθμός Avogadro ( $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων ( $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), T: η απόλυτη θερμοκρασία (K) και  $\frac{dN}{dt}$ : ο ρυθμός με τον οποίο ρέουν τα μόρια προς τον αντιδραστήρα ( $\text{molecule s}^{-1}$ ). Αντικαθιστώντας τα  $P_1$  και  $P_2$  με τις πιέσεις στο χώρο υψηλής πίεσης,  $P_b$  και στο χώρο πριν τον αντιδραστήρα,  $P_f$ , αντίστοιχα, προκύπτει:

$$(13) F = \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{\pi \alpha^4}{8nl} P_{av} (P_f - P_b)$$

Στα πειράματα, όμως, του VLPR το  $P_b$  παίρνει τιμές από 1 – 20 Torr, ενώ η  $P_f$  είναι <10 mTorr. Συνεπώς, οι αλγεβρικές προσθέσεις και αφαιρέσεις των δύο μεγεθών δύνανται να απλοποιηθούν ως ακολούθως, με την προσέγγιση να εμπίπτει εντός του τυχαίου πειραματικού σφάλματος:

$$(14) P_f - P_b = - P_b \text{ και } P_{av} = \frac{P_b + P_f}{2} = \frac{P_b}{2}$$

Συνεπώς, βάσει της τελευταίας προσέγγισης και ειδικά στην περίπτωση του VLPR :

$$(15) F = \frac{dN}{dt} = - \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{\pi \alpha^4}{16nl} P_b^2$$

Υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας των τοιχωμάτων, διαμέσω των οποίων ρέουν τα μόρια, ο παράγοντας  $\frac{N_A}{RT} \cdot \frac{\pi \alpha^4}{16nl}$  είναι σταθερός με μονάδες  $\text{molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$  και στο εξής θα αναφέρεται ως συντελεστής ροής,  $A_F$ . Ως εκ τούτου, η έκφραση της ροής (13) μετασχηματίζεται σε:

$$(16) F = (p_x \%) A_F P_b^2$$

όπου  $p_x \%$ : η επί τοις εκατό περιεκτικότητα του μίγματος, στο συστατικό  $x$ .  
Χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των αερίων, σε ρυθμό μεταβολής της πίεσης, προκύπτει:

$$(17) \frac{dP}{dt} = - \underbrace{\frac{1}{V_{buf}} \cdot \frac{\pi \alpha^4}{16nl}}_{q_F} P_b^2$$

Όπου  $V_{buf}$ , οι όγκοι των χώρων τροφοδοσίας των αερίων από τη ρυθμιστική βαλβίδα, μέχρι τα τριχοειδή και συνεπώς η ποσότητα  $q_F$  είναι σταθερός αριθμός και συνδέεται με το  $A_F$ , μέσω της έκφρασης:

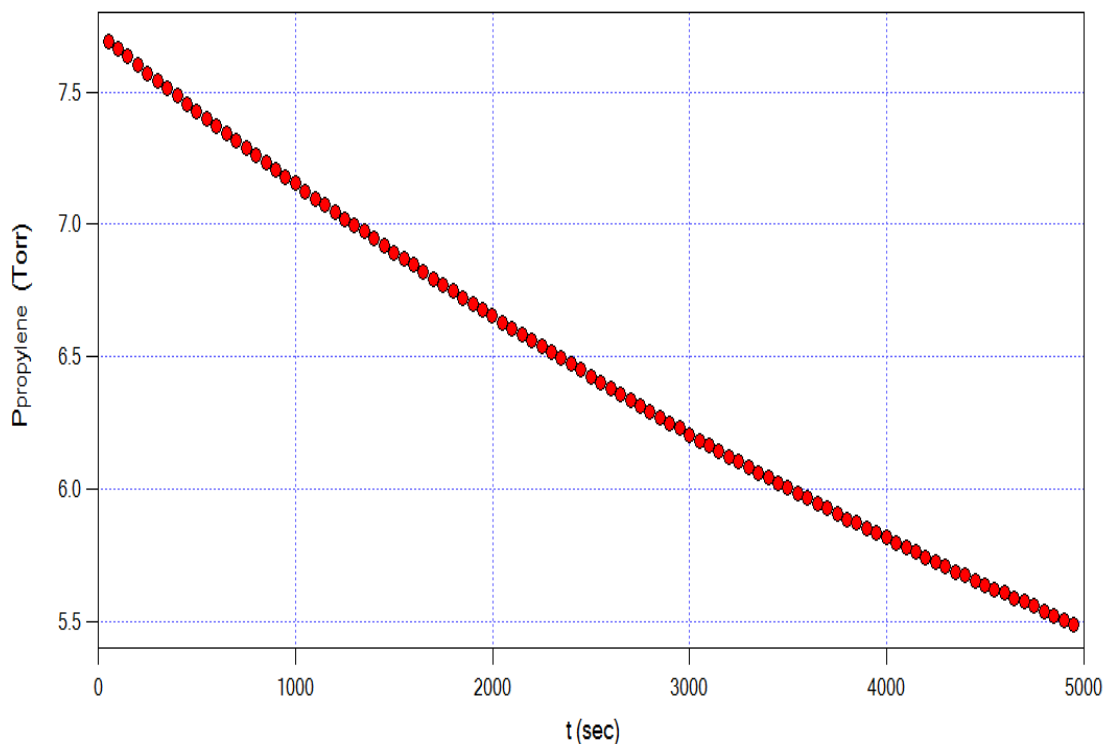
$$(18) A_F = q_F \cdot \frac{N_A V_{buf}}{RT}$$

Επιλύοντας τις δύο τελευταίες εκφράσεις (17,18), προκύπτει η εξής έκφραση:

$$(19) \frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = q_F t$$

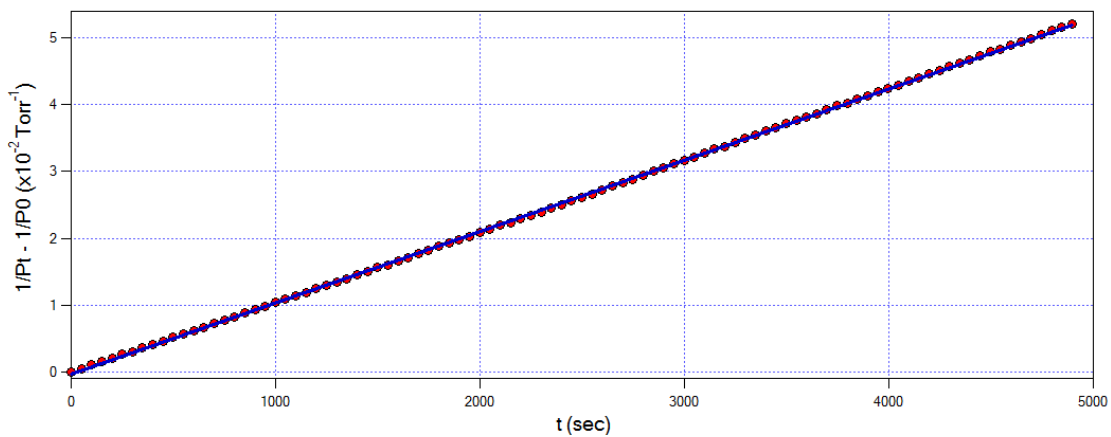
Για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της ροής των παρεχόμενων αντιδρώντων, στην τεχνική *VLPR*, διεξάγεται ανεξάρτητο πείραμα, κατά το οποίο διοχετεύεται αρχικά στη γραμμή τροφοδοσίας, συγκεκριμένη πίεση αερίου. Η πίεση αυτή, συνήθως, συμπίπτει με την ανώτατη του αντιδρώντος στα πειράματα μέτρησης συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης. Εν συνεχεία, το αέριο αφήνεται να ρεύσει, μέσω του επιλεγμένου τριχοειδούς σωλήνα, και καταγράφεται ψηφιακά, η πτώση της πίεσής του, συναρτήσει του χρόνου.





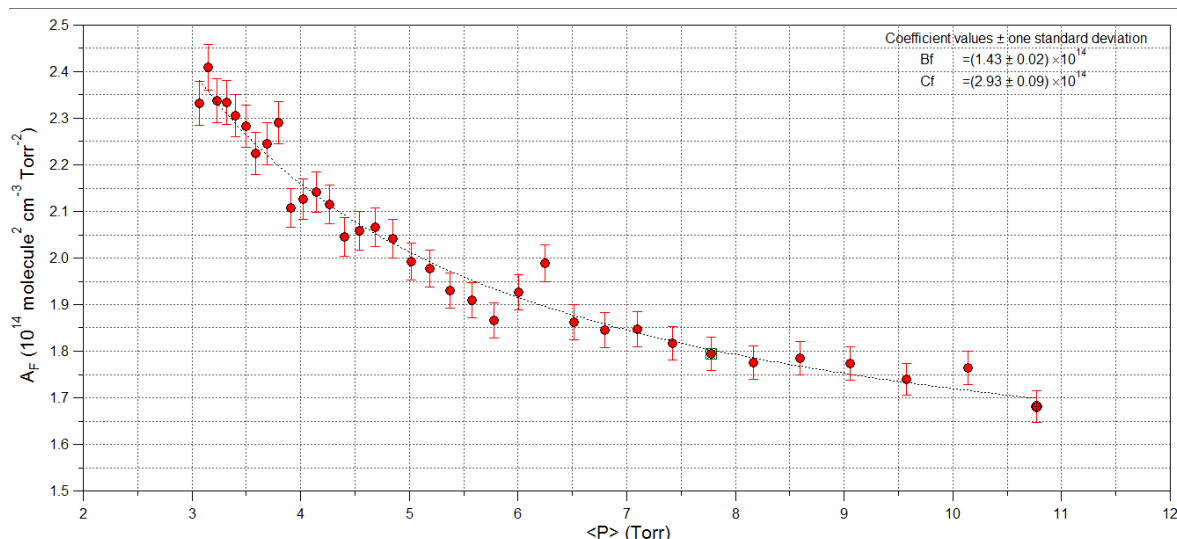
**Διάγραμμα 1:** Πείραμα πτώσης της πίεσης συναρτήσει του χρόνου για το προπυλένιο.

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα (1) της διαφοράς των αντίστροφων πιέσεων, συναρτήσει του χρόνου και προσαρμόζοντας γραμμικά τα σημεία του, προκύπτει ο συντελεστής  $q_F$



**Διάγραμμα 2 :** Σχέση διαφοράς αντίστροφων πιέσεων με τον χρόνο.

Γνωρίζοντας τον συντελεστή  $q_f$ , εν συνεχεία προσδιορίζεται ο συντελεστής  $A_f$ . Πρέπει να επισημανθεί, όμως, ότι ο συντελεστής  $A_f$ , όπως περιγράφεται από την εξίσωση Poiseuille, εξαρτάται αποκλειστικά από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των τριχοειδών, τη θερμοκρασία και τη φύση του ρέοντος αερίου (ιξώδες) και είναι ανεξάρτητος της πίεσης στο χώρο τροφοδοσίας. Παρά ταύτα, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2, παρατηρείται συστηματική απόκλιση από την γραμμική συσχέτιση των δύο ανεξάρτητων μεταβλητών, γεγονός που δηλώνει την εξάρτηση του συντελεστή ροής,  $A_f$ , από την πίεση,  $P_b$ . Η ποσοτικοποίηση της εξάρτησης γίνεται κατασκευάζοντας διάγραμμα του συντελεστή ροής  $A_f$ , συναρτήσεως της πίεσης  $P_b$  και προσαρμόζοντας τα σημεία του, με κατάλληλη συνάρτηση, ώστε να περιγράφεται η παρατηρούμενη εξάρτηση.



**Διάγραμμα 3.** Διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή ροής,  $A_f$ , του προπυλενίου από την πίεση.

Έχει προσδιοριστεί ότι η διόρθωση στο συντελεστή ροής ακολουθεί την έκφραση:

$$(20) \quad A_F^{corr} = B_f + (C_f/P_b)$$

όπου  $B_f$  και  $C_f$ : σταθερές, με μονάδες  $\text{molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-2}$  και  $\text{molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-1}$ , αντίστοιχα.

Οι τιμές των  $B_f$  και  $C_f$  που προσδιορίστηκαν για το προπυλένιο ήταν:

$B_F = (1.43 \pm 0.02) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$  και  $C_F = (2.93 \pm 0.09) \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$  Εφόσον προσδιοριστεί ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια εισέρχονται στον αντιδραστήρα, είναι σημαντικό να ποσοτικοποιηθεί ο ρυθμός με τον οποίο τα μόρια διαφεύγουν, μέσω του συστήματος της μεταβαλλόμενης οπής, προς το σύστημα εκκένωσης. Όπως προβλέπει η Κινητική Θεωρία των Αερίων (ΚΘΑ), η διαφυγή των μορίων, διαμέσου οπής, είναι μία πρώτης τάξης κινητική διαδικασία:

$$(21) \quad u_{esc} = \frac{d[M]}{dt} = -k_{esc}^M [M]$$

Ο συντελεστής διαφυγής  $k_{esc}$  εξαρτάται, τόσο από τη θερμοκρασία του αντιδραστήρα, όσο και από τη μάζα του διαφεύγοντος μορίου, καθώς και από την σταθερά διαφυγής  $A_{esc}$  η οποία είναι χαρακτηριστική των γεωμετρικών ιδιοτήτων του αντιδραστήρα και δίνεται από την εξίσωση:

$$(22) \quad k_{esc}^M = A_{esc} \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2}$$

Το τελικό σήμα εξόδου του φασματογράφου μαζών, είναι ευθέως ανάλογο του αριθμού των μορίων, που φτάνουν σε πακέτα, στο θάλαμο ιονισμού. Αυτά με τη σειρά τους, αποτελούν ένα μικρό, πλην όμως, σταθερό ποσοστό των μορίων που διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα, προς το διαφορικό σύστημα άντλησης του συστήματος και τα οποία αν διαιρεθούν με τον όγκο του αντιδραστήρα, αντιστοιχούν στη συγκέντρωση στάσιμης κατάστασης των αντιδρώντων στο εσωτερικό του. αναμένεται συνεπώς, η συγκέντρωση στάσιμης κατάστασης των μορίων στον αντιδραστήρα να είναι ευθέως ανάλογη του σήματος του φασματογράφου μαζών και κατά επέκταση του τελικού λαμβανόμενου σήματος της εξόδου του. Η ισχύς της συγκεκριμένης υποθέσεως ελέγχεται πειραματικά, εφαρμόζοντας την προσέγγιση στάσιμης κατάστασης, όταν στον αντιδραστήρα συντελούνται μόνο οι δύο φυσικές διαδικασίες (είσοδος – έξοδος μορίων) και για διάφορες πιέσεις του αντιδρώντος, στο χώρο τροφοδοσίας, Pb:

$$(23) \quad \frac{F_M}{V_R} = k_{esc}^M [M]_{ss}$$

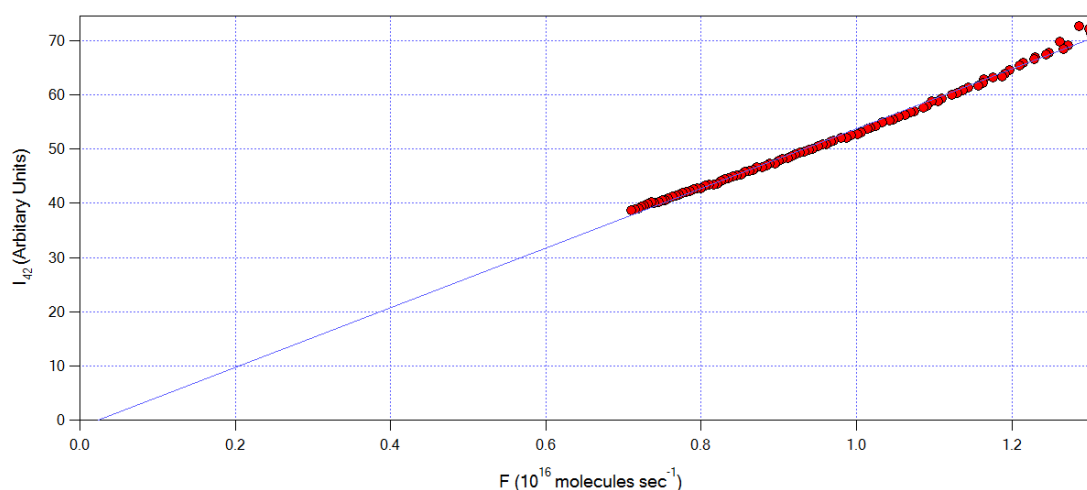
όπου  $F_M = A_F P^2$ : ο ρυθμός παροχής των μορίων στον αντιδραστήρα (ροή, molecule  $s^{-1}$ ),  $V_R$ : ο όγκος του αντιδραστήρα ( $cm^3$ ),  $k_{esc}$ : ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής των μορίων  $M$  από τον αντιδραστήρα ( $s^{-1}$ ) και  $[M]_{ss}$ : η στάσιμη κατάσταση συγκέντρωση των μορίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα (molecule  $cm^{-3}$ )

Το τελικώς μετρούμενο σήμα από τον επιλογέα - ενισχυτή θα πρέπει να είναι γραμμικώς ανάλογο της ροής των μορίων στον αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό, κατά τη διάρκεια πειράματος ροής των αντιδρώντων λαμβάνεται συγχρόνως, το σήμα εξόδου του επιλογέα ενισχυτή. Εφόσον προσδιοριστούν οι παράμετροι ροής τους κατασκευάζεται διάγραμμα της μετρούμενης έντασης συναρτήσει της ροής και όπως φαίνεται από το διάγραμμα και την εξαιρετική γραμμική προσαρμογή των σημείων του, τα δύο μεγέθη είναι ευθέως ανάλογα και συσχετίζονται μεταξύ τους, μέσω της έκφρασης:

$$(24) \quad I_M = a_M F_M$$

όπου  $a_M$ : ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης – ροής και εξαρτάται, πέρα από τη φύση του ίδιου του μορίου, από τη σταθεροποίηση των κατιονικών θραυσμάτων του, κατά τη διαδικασία ιονισμού του στο θάλαμο ιονισμού του φασματογράφου. Το  $a_M$  αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο, μόνο, για το εν λόγω θραύσμα που μετράται, ενώ η μεταβολή οποιασδήποτε παραμέτρου που σχετίζεται με την ευαισθησία της τεχνικής καταργεί κάθε προηγούμενη μέτρηση του  $a_M$ . Επειδή όμως, ο συγκεκριμένος παράγοντας είναι εξαιρετικά κρίσιμος για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μορίων στον αντιδραστήρα είναι επιβεβλημένο να προσδιορίζεται η τιμή του, για κάθε πείραμα που συντελείται. Έχοντας προσδιορίσει τις παραμέτρους ροής των ρεόντων αερίων, τη σταθερά διαφυγής του αντιδραστήρα  $k_{esc}$  και τον παράγοντα  $a_M$ , προκύπτει η άμεση συσχέτιση της στάσιμης συγκέντρωσης των αντιδρώντων με την τρέχουσα μετρήσιμη ένταση:

$$(25) \quad [M]_{ss} = \frac{I_M^{ss}}{a_M V_R k_{esc}^M}$$



**Διάγραμμα 4 :** Σχέση Ροής Ανιδρόντος με Ένταση Ρεύματος

Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι όλα τα μεγέθη της παραπάνω εξίσωσης είναι μετρήσιμα και το σφάλμα δεν ξεπερνά το 5%. Άμεση συνέπεια της συσχέτισης έντασης–συγκέντρωσης αποτελεί το γεγονός ότι κατά την αναφορά στο ίδιο θραύσμα του αυτού μορίου (aM ίδιο), οι λόγοι εντάσεων αντιστοιχούν σε λόγους συγκεντρώσεων. Η τελευταία σχέση, ισχύει για οποιαδήποτε συνθήκη μέσα στον αντιδραστήρα, αρκεί να διασφαλίζεται η ισχύς της στάσιμης κατάστασης και εφοδιάζει την τεχνική με το μοναδικό πλεονέκτημα της άμεσης μετατροπής ηλεκτρικών σημάτων, σε συγκεντρώσεις και συνακόλουθα σε κινητικά δεδομένα.

#### Δημιουργία και Ανίχνευση Ατόμων Χλωρίου

Στα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα πτυχιακή εργασία, η παραγωγή ατόμων χλωρίου (Cl) συντελέσθηκε υποβάλλοντας σε μικροκυματική ακτινοβολία ρέον μίγμα 3.8 % μοριακού χλωρίου σε ήλιο (3.8 % Cl<sub>2</sub> / He). Η διάσπαση του Cl<sub>2</sub> συντελείται στο σύστημα αντίδρασης και ενώ το μίγμα ρέει προς τον αντιδραστήρα, διαμέσω σωλήνα από χαλαζία (quartz), μήκους ~15 cm, που προσαρτείται σε κάποια από τις εισόδους του. Η κατασκευή του σωλήνα από χαλαζία διασφαλίζει την αντοχή του στις υψηλές θερμοκρασίες, που μπορεί να αναπτυχθούν στην περιοχή διάσπασης. Η διαδικασία παραγωγής ατόμων Cl ξεκινάει με την ηλεκτρική

εκκένωση του μίγματος και τη στιγμιαία δημιουργία ηλεκτρικών φορέων (ιόντα και ηλεκτρόνια) στο εσωτερικό του σωλήνα, εφαρμόζοντας, εξωτερικά, μεγάλης έντασης μικροκυματική ακτινοβολία, με τη χρήση μιας γεννήτριας υψίσυχνου ρεύματος (Tesla Coil, Electro–Technic Products BD – 10 A). Η διάσπαση του μοριακού χλωρίου διατηρείται με σταθερή εφαρμογή μικροκυματικής ακτινοβολίας (35 W στα 2.45 GHz), προσαρμόζοντας περιμετρικά του σωλήνα μικροκυματική κοιλότητα τύπου Evenson, 3 – 5 cm πάνω από την είσοδο του αντιδραστήρα. Η απόσταση αυτή είναι απαραίτητη, ώστε να προλαβαίνουν τυχόν ηλεκτρονικά διεγερμένα (spin–orbit coupling) άτομα Cl ( $^2P_{1/2}$ ), να επανέρχονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση ( $^2P_{3/2}$ ), μέσω κρούσεων με τα τοιχώματα του σωλήνα, πριν εισέλθουν στον αντιδραστήρα. Για τη σταθερή παραγωγή της ακτινοβολίας χρησιμοποιείται μία γεννήτρια μικροκυματικής ισχύος (2.45 GHz, EMS Microtron 200 MKIII), που συνδέεται με την κοιλότητα, με μικρού μήκους ομοαξονικό καλώδιο χαμηλού θορύβου (Huber – Suhner, Low Noise Cables) και μπορεί να την τροφοδοτήσει με μέγιστη ισχύ έως 70 Watt (συνήθως χρησιμοποιούνται από 30 – 40 Watt). Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, εξαιτίας της επίδρασης του μικροκυματικού πεδίου επιταχύνονται, και αποκτώντας υψηλές κινητικές ενέργειες, συγκρούονται με τα υπόλοιπα συστατικά του μίγματος, δημιουργώντας, εκ νέου, ηλεκτρικούς φορείς (πλάσμα). Από το σημείο αυτό και ακολούθως, η δημιουργία του πλάσματος είναι αυτοσυντηρούμενη και δεν χρειάζεται πλέον εξωτερική παρέμβαση. Πρέπει να σημειωθεί ότι τα ελαφριά ηλεκτρόνια, κατά τη σύγκρουσή τους με τα σημαντικά βαρύτερα μόρια, δεν είναι σε θέση να τους μεταφέρουν ορμή, με αποτέλεσμα το σύστημα να διατηρείται, μεταφορικά, ψυχρό. Το τελικό πλάσμα συνίσταται από ανιόντα και κατιόντα ατομικού και μοριακού χλωρίου, από ουδέτερα μόρια και από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Τα σχηματιζόμενα ιόντα αλληλεπιδρώντας, λίγο χαμηλότερα από την κοιλότητα, με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια δημιουργούν τελικά ηλεκτρικά ουδέτερα άτομα – ρίζες. Το τελικό πλάσμα συνίσταται από ανιόντα και κατιόντα ατομικού και μοριακού χλωρίου, από ουδέτερα μόρια και από ελεύθερα ηλεκτρόνια. Για να αποφευχθεί η επανασύνδεση των ατόμων Cl και η δημιουργία μοριακού χλωρίου, η εσωτερική επιφάνεια του χαλαζία, επιστρώνεται με μίγμα βορικού οξέως με φωσφωρικό οξύ σε αναλογία 2/1 ( $H_3BO_3 / H_3PO_4$ , ~2:1). Συνεπώς,

ένα μέρος του νεοσυντιθέμενου ατομικού χλωρίου αλληλεπιδρά με τα όξινα υδρογόνα του μείγματος, σχηματίζοντας υδροχλώριο (HCl), αποτρέποντας τον επανασηματισμό μοριακού χλωρίου Cl<sub>2</sub>. Η διάρκεια ζωής του επιστρώματος είναι περίπου 15 μέρες.

Το προπυλένιο CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>3</sub>, που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα ήταν αναγραφόμενης καθαρότητας επί της φιάλης υπερπίεσης 3.5 (99.95 %). Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είχε όγκο V<sub>r</sub> = 107 cm<sup>3</sup> και η σταθερά διαφυγής του συγκεκριμένου αντιδραστήρα είναι A<sub>esc</sub> = 2.881. Για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης εφαρμόστηκε, εφόσον αρχικά ελέγχθηκε πειραματικά, η προσέγγιση στάσιμης κατάστασης, για δύο διαφορετικές συνθήκες στο εσωτερικό του αντιδραστήρα: i) Υπό συνθήκες αποκλειστικής παροχής ατόμων Cl και b) υπό συνθήκες ταυτόχρονης παροχής ατόμων Cl και CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>3</sub>. Στην πρώτη περίπτωση οι μοναδικές ανταγωνιστικές διεργασίες που συντελούνται στον αντιδραστήρα είναι η παροχή και η διαφυγή των ατόμων Cl και η εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για το ατομικό χλώριο, περιγράφεται από την έκφραση:

$$(26) \quad \frac{F_{Cl}}{V_R} = k_{esc\ cl} [Cl]_0$$

Όπου  $F_{Cl}$  : η ροή ατόμων Cl,  $V_R$  : ο όγκος του αντιδραστήρα,  $k_{esc\ cl}$  : ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής για τα άτομα Cl και  $[Cl]_0$  : η στάσιμη συγκέντρωση των ατόμων Cl απουσία κάποιου άλλου αντιδρώντος. Στη δεύτερη περίπτωση, επιπλέον της διαδικασίας διαφυγής, τα άτομα Cl απομακρύνονται από τον αντιδραστήρα και μέσω της αντίδρασής τους με τα μόρια προπυλενίου. Συνεπώς, προκύπτει η έκφραση:

$$(27) \quad \frac{F_{Cl}}{V_R} = k [Cl]_r [CH_3CH=CH_2]_r + k_{esc\ cl} [Cl]_r$$

όπου,  $k$  : ο συντελεστής ταχύτητας της διμοριακής αντίδρασης και  $[Cl]_r$  : η στάσιμη συγκέντρωση των ατόμων Cl, παρουσία δεδομένης συγκέντρωσης προπυλενίου. Διασφαλίζοντας πειραματικά, σταθερή πίεση του μίγματος χλωρίου που οδηγείται

στον αντιδραστήρα στο χώρο τροφοδοσίας, αλλά και σταθερή παραγωγή ατόμων χλωρίου από τη μικροκυμματική κοιλότητα, η ροή του χλωρίου διατηρείται σταθερή και έτσι, η τελευταία εξίσωση μετατρέπεται στην εξής έκφραση :

$$(28) \quad k_{esc\ cl} [Cl]_0 = k[Cl]_r [CH_3CH=CH_2]_r + k_{esc\ cl} [Cl]_r$$

και απομονώνοντας τις συγκεντρώσεις Cl στο ένα μέλος η έκφραση μετασχηματίζεται σε :

$$(29) \quad \left( \frac{[Cl]_0}{[Cl]_r} - 1 \right) k_{esc\ cl} = k [CH_3CH=CH_2]_r$$

Επειδή όμως, οι λόγοι συγκεντρώσεων αντιστοιχούν και σε λόγους εντάσεων του ίδιου μορίου, καταλήγουμε :

$$(30) \quad \left( \frac{I_{Cl}^0}{I_{Cl}^r} - 1 \right) k_{esc\ cl} = k [CH_3CH=CH_2]_r$$

Όπως γίνεται εμφανές, ο διμοριακός συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης προκύπτει ως συντελεστής αναλογίας του όρου  $\left( \frac{I_{Cl}^0}{I_{Cl}^r} - 1 \right) k_{esc\ cl}$  και της συγκέντρωσης προπυλενίου. Συνεπώς με την κατασκευή κατάλληλου διαγράμματος και με γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων, ο συντελεστής ταχύτητας, προκύπτει ως η κλίση της ευθείας. Σε ένα τυπικό πείραμα, αρχικά λαμβάνονται μετρήσεις του φασματογράφου μαζών για την κορυφή του ατόμου χλωρίου ( $m/z : 35$ ) χωρίς να ρέει το προπυλένιο, και καταγράφεται το στάσιμο σήμα του  $[Cl]_0$ . Στη συνέχεια, καταγράφεται το σήμα του φασματογράφου για την ίδια κορυφή, ρέοντας αυτή τη φορά προπυλένιο και εφόσον παρέλθει μικρό χρονικό διάστημα και επιβεβαιωθεί φασματογραφικά η αποκατάσταση της στάσιμης κατάστασης. Ταυτοχρόνως μετρούνται οι κορυφές  $m/z : 42$  ( $[CH_3CH=CH_2]^+$ ),  $m/z : 70$  ( $[Cl_2]^+$ ) και  $m/z : 36$  ( $[HCl]^+$ ). Η επιλογή των κορυφών είναι εξαιρετικής σημασίας, διότι θα πρέπει η εκάστοτε επιλεγμένη κορυφή, από τη μελέτη της οποίας λαμβάνονται πληροφορίες για ένα συγκεκριμένο μόριο, να προέρχεται αποκλειστικά από το εν λόγω μόριο και να μην συνεισφέρει στο συγκεκριμένο  $m/z$  η θραυσματοποίηση κάποιου άλλου αντιδρώντος ή/και προϊόντος. Για τον λόγο αυτό, διεξάγονται πειράματα ελέγχου ασφάλειας χρήσης κορυφής, στα οποία συνήθως



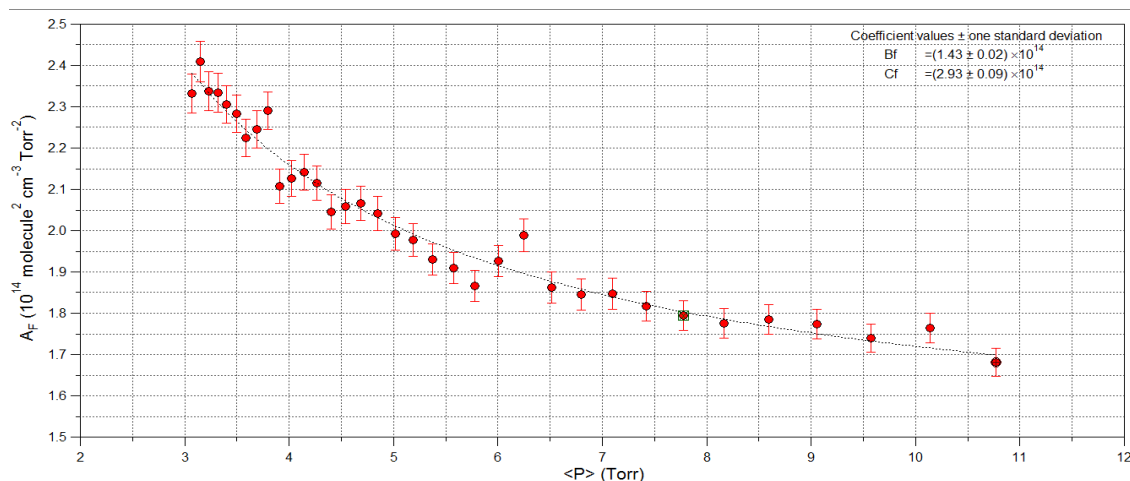
χρησιμοποιείται ο αναλογικός καταγραφέας (X-Y Recorder). Για την κινητική μελέτη, τα δεδομένα συλλέγονται μέσω μίας κάρτας πρόσκτησης και μετατροπής αναλογικών δεδομένων σε ψηφιακά, σε έναν υπολογιστή, όπου συντελείται άμεσα η ανάλυσή τους με προγράμματα εσωτερικής κατασκευής του εργαστηρίου. Για κάθε μέτρηση κορυφής, ο χρόνος παραμονής του φασματογράφου μαζών στο συγκεκριμένο λόγο  $m/z$ , ρυθμίστηκε στα 10 sec και η συχνότητα δειγματοληψίας 1000 Hz. Ως εκ τούτου, συλλέγεται ένα σύνολο 10000 σημείων, από τα οποία προκύπτει η μέση τιμή της μέτρησης. Για δεδομένες συνθήκες πίεσεων του χώρου τροφοδοσίας, λαμβάνονται μετρήσεις για όλες τις κορυφές που απαιτούνται για την κινητική ανάλυση και ακολούθως εφόσον ολοκληρωθεί ένας κύκλος πρόσκτησης δεδομένων αναλύεται άμεσα και παρακολουθείται η εξέλιξη του πειράματος. Σε κάθε κινητική μέτρηση καταγράφονται τουλάχιστον 8 μετρήσεις, σε κάθε πείραμα.

Στη συγκεκριμένη αντίδραση, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης προπυλενίου χρησιμοποιείται η μητρική κορυφή του ( $m/z$ : 42). Η συγκεκριμένη κορυφή είναι απαλλαγμένη συνεισφορών και με εξαιρετική ευαισθησία στα 19 eV. Συγχρόνως βέβαια, καταγράφεται η ένταση του μοριακού  $Cl_2$  ( $m/z$ :70), ώστε να αφαιρεθεί η συνεισφορά της θραυσματοποίησής του, η οποία αν και στα 19 eV είναι σταθερή (~6.5 %) μετράται σε κάθε πείραμα, και αφαιρείται αλγοριθμικά, κατά την ανάλυση. Επιπλέον, παρακολουθούνται οι κορυφές με λόγους  $m/z$ :36 που αντιστοιχεί στο υδροχλώριο (HCl) και αποτελεί προϊόν απαγωγής ατόμων -H . Κατά τη διεξαγωγή του πειράματος, εφόσον σταθεροποιηθούν οι συνθήκες παραγωγής ατόμων Cl, λαμβάνονται σημεία για διάφορες συγκεντρώσεις προπυλενίου, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Τα πειραματικά σημεία λαμβάνονται με τυχαία σειρά συγκεντρώσεων, ώστε να αποφευχθούν ενδεχόμενα πειραματικά σφάλματα. Η στάσιμη συγκέντρωση του προπυλενίου προσδιορίζεται από την καταγραφόμενη ένταση ( $I_{42}$ ) βάσει της έκφρασης :

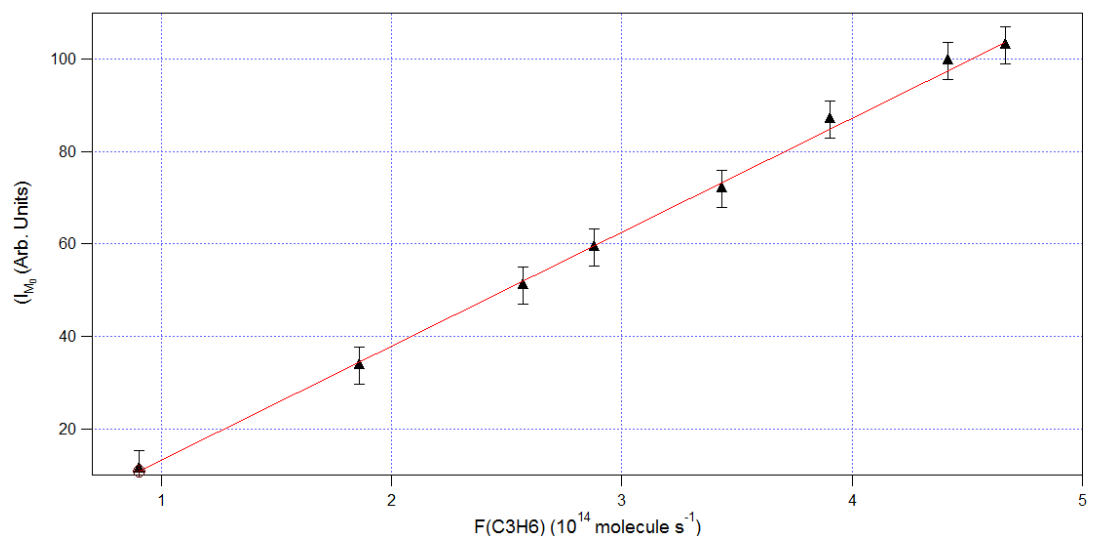
$$(31) \quad [CH_3 - CH = CH_2]_{ss} = \frac{I_{42}}{k_{escCH_3 - CH = CH_2} V_R \alpha_{I_{42}}}$$

όπου  $\alpha_{42}$ , ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης-ροής ( $\alpha_{I_{42}}$ ) για το μετρούμενο θραύσμα. Επειδή η συγκεκριμένη παράμετρος, εκτός των υπολοίπων, εξαρτάται επίσης, από την καθημερινή ευαισθησία του φασματογράφου μαζών, η τιμή της

προσδιορίζεται σε κάθε πείραμα, καταγράφοντας την ένταση της συγκεκριμένης κορυφής και τροφοδοτώντας τον αντιδραστήρα αποκλειστικά με προπυλένιο, στο εύρος των πιέσεων που μελετάται η αντίδραση. Τελευταίο στάδιο του πειράματος αποτελεί η συνολική επεξεργασία των δεδομένων και η διερεύνηση του διαγράμματος από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων του οποίου προσδιορίζεται ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης στη θερμοκρασία που διεξήχθη το πείραμα. Το θερμοκρασιακό εύρος που διεξήχθησαν πειράματα ήταν 273 – 353 K (273, 303, 333 και 353 K), ενώ η συνολική πίεση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα δεν υπερέβην ποτέ τα 2 mTorr. Στα διαγράμματα 5 και 6 φαίνεται ένα πείραμα προσδιορισμού παραμέτρων ροής του προπυλενίου και ακολούθως τη βαθμονόμησης έντασης – ροής, για την επιλεγμένη κορυφή του κατά τη μέτρηση της στάσιμης συγκέντρωσής του,  $I_{42}$ .



**Διάγραμμα 5:** Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού παραμέτρων ροής για το προπυλένιο.



**Διάγραμμα 6:** Τυπικό διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης – ροής για το κατιόν προπυλενίου με  $m/z = 42$ .

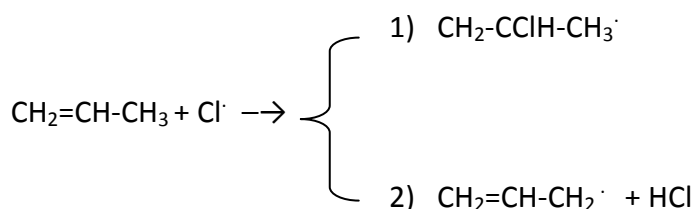
Στο παραπάνω διάγραμμα 6 προσδιορίζεται η τιμή  $\alpha_m$  και με χρήση της έκφρασης

$$[CH_3 - CH = CH_2]_{SS} = \frac{I_{42}}{k_{escCH_3 - CH = CH_2} V_R a_{I_{42}}}, \text{ μετριέται η συγκέντρωση}$$

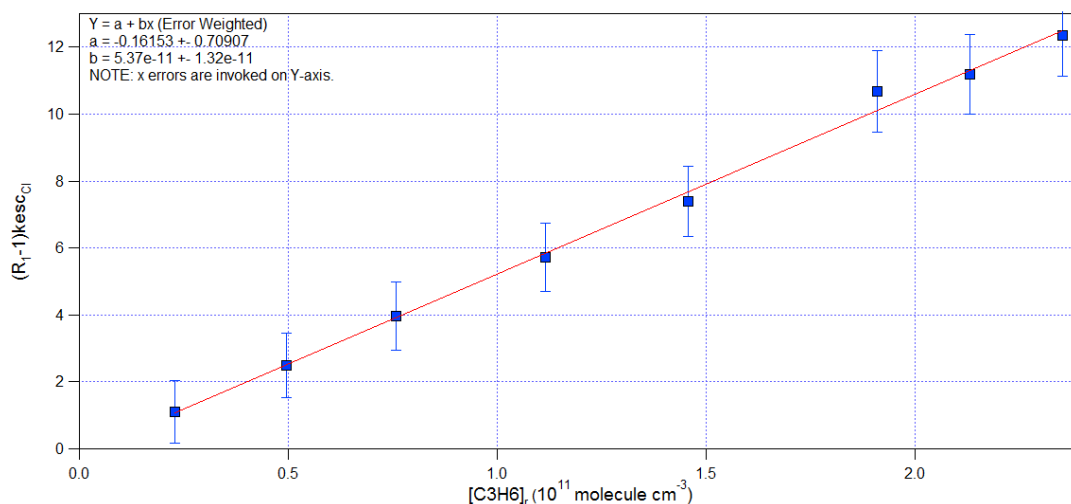
προπυλενίου για οποιοσδήποτε συνθήκες στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Ακολούθως, διεξήχθησαν πειράματα σε κάθε θερμοκρασία (273, 303, 333 και 353) και κατασκευάστηκαν διαγράμματα, από τα οποία προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων και η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία.

## Αποτελέσματα

Στο σκέλος των αποτελεσμάτων, παρουσιάζονται και σχολιάζονται οι μετρήσεις του συνόλου των πειραμάτων, με τους αντίστοιχους πίνακες και τα απαραίτητα γραφήματα. Στη συνέχεια, γίνεται μια αρχική αποτίμηση των αποτελεσμάτων, καθώς, όπως αναφέρθηκε, ο κύριος σκοπός των πειραμάτων είναι η, κατά το δυνατόν, πληρέστερη μελέτη και εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τον μηχανισμό και την συνεισφορά κάθε μονοπατιού είτε απαγωγής υδρογόνου από τα άτομα χλωρίου, είτε προσθήκης τους στον διπλό δεσμό του προπυλενίου, σύμφωνα με το κάτωθι μηχανιστικό σχήμα των δύο παράλληλων διεργασιών .



Στο διάγραμμα 7 φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της προς μελέτη αντίδρασης που διεξήχθη στους 273K.

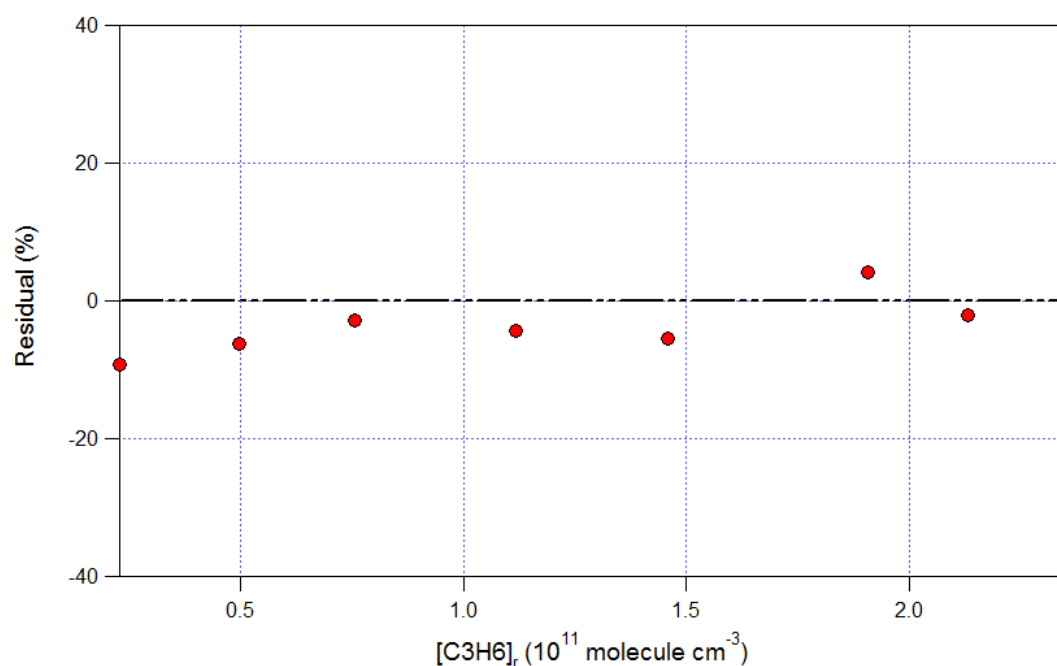


**Διάγραμμα 7:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{C}_3\text{H}_6$  στους 273 K.

Ο συντελεστής ταχύτητας  $k$ , που προσδιορίστηκε για τη θερμοκρασία των  $T = 273 \text{ K}$  προσδιορίστηκε από την γραμμική προσαρμογή των σημείων του διαγράμματος ήταν:

$$k_{273} = (5.37 \pm 1.32) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

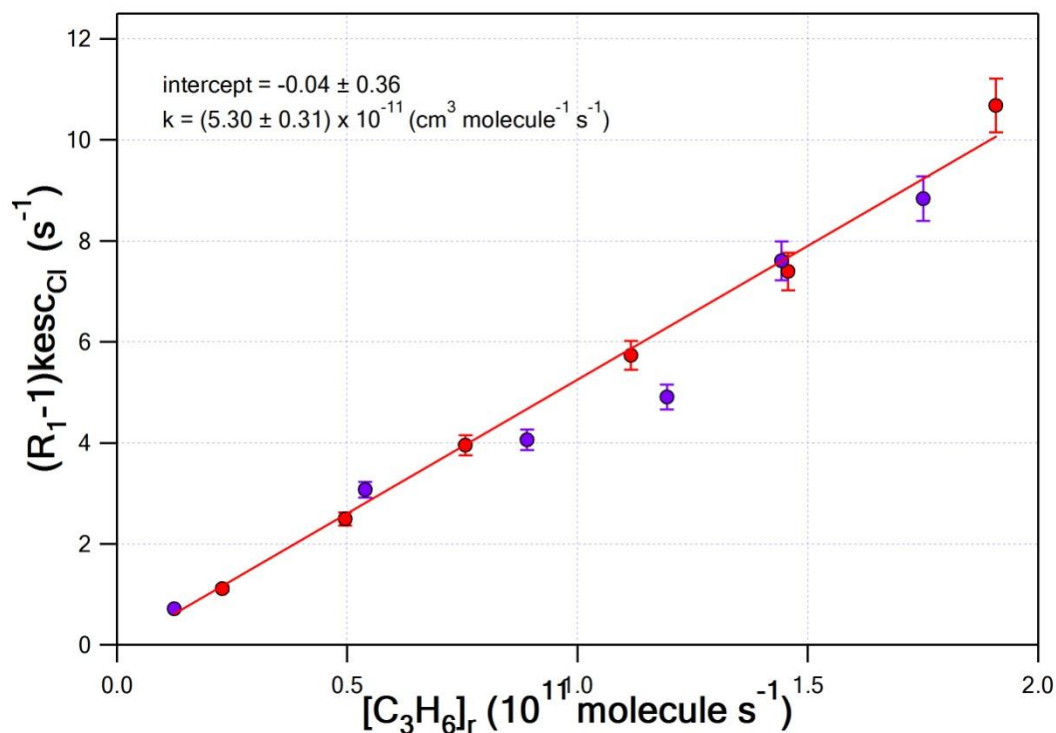
Το αναγραφόμενο σφάλμα στον συντελεστή ταχύτητας αντιπροσωπεύει το  $2\sigma$ , που προκύπτει από την γραμμική προσαρμογή των σημείων και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα. Η συγκέντρωση του προπυλενίου στις μετρήσεις κυμάνθηκε μεταξύ  $0.12 - 2.35 \times 10^{11} \text{ molecule cm}^{-3}$ . Στον πίνακα 1 συνοψίζονται τα αποτελέσματα για το σύνολο των πειραμάτων που διεξήχθησαν στην παρούσα διατριβή, οργανωμένα βάσει αυξανόμενης θερμοκρασίας.



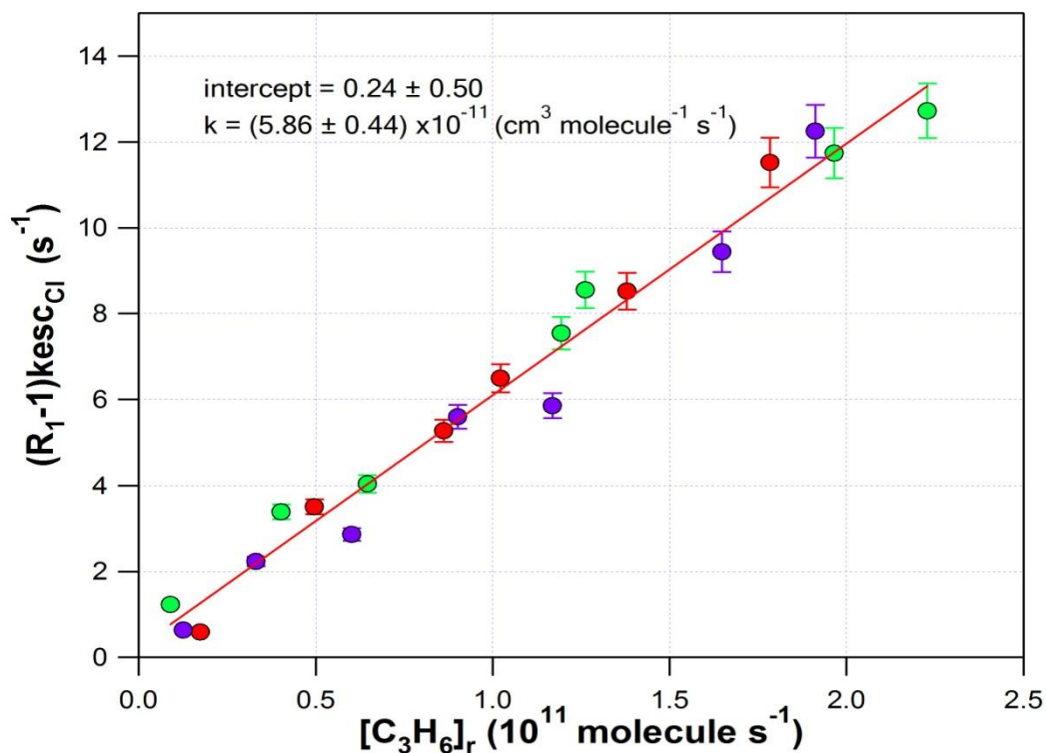
**Διάγραμμα 8 :** Παρουσιάζεται διάγραμμα (residual) διασποράς των σημείων του διαγράμματος 7 από την γραμμική προσαρμογή σε σχέση με τη συγκέντρωση του προπυλενίου.

Με τη μελέτη του συγκεκριμένου διαγράμματος, δίνεται η δυνατότητα να παρατηρηθούν τυχόν πειραματικά σφάλματα, βάσει της τάσης της διασποράς, η ποιότητα αναπαράστασής τους από την επιλεγμένη συνάρτηση προσαρμογής, καθώς και η ακρίβεια των μετρήσεων, σημείο-σημείο, ένδειξη της ευαισθησίας της διάταξης για δεδομένες συνθήκες. Παραδείγματος χάριν, σε περίπτωση που σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση προπυλενίου διακρίνεται απόκλιση του σημείου από τη γραμμική προσαρμογή σε κάθε πείραμα, είτε μια συγκεκριμένη τάση απόκλισης, θα έπρεπε να ελεγχθεί η διαδικασία και να επιλυθεί το σφάλμα. Στο συγκεκριμένο πείραμα, όπως είναι εμφανές στο διάγραμμα 8, η διασπορά των σημείων είναι τυχαία, χωρίς να παρατηρείται κάποια συγκεκριμένη συμπεριφορά της απόκλισης των σημείων. Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε για το σύνολο των πειραμάτων και η διασπορά των σημείων, στα residual, ήταν αντίστοιχη του διαγράμματος 8. Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι δεν υπάρχει κάποιο σημαντικό πειραματικό σφάλμα και στις συνθήκες που διεξήχθησαν τα πειράματα, η ευαισθησία της διάταξης ήταν ικανοποιητικότερη.

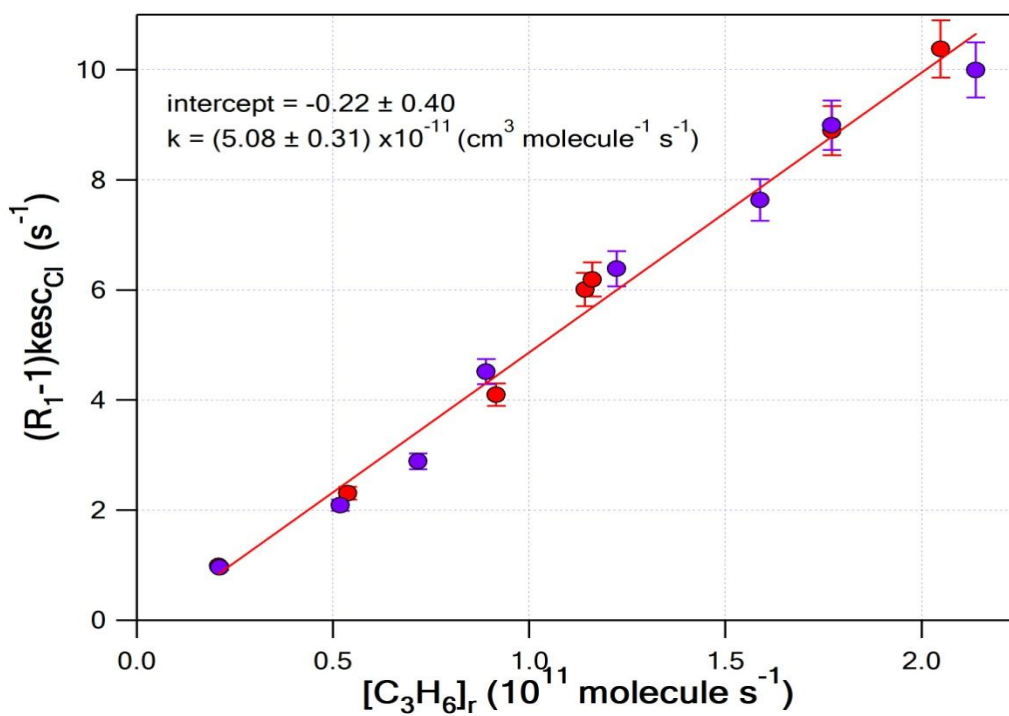
Ακολούθως, παρατίθενται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα προσδιορισμού συντελεστή ταχύτητας, κατά αυξανόμενη θερμοκρασία.



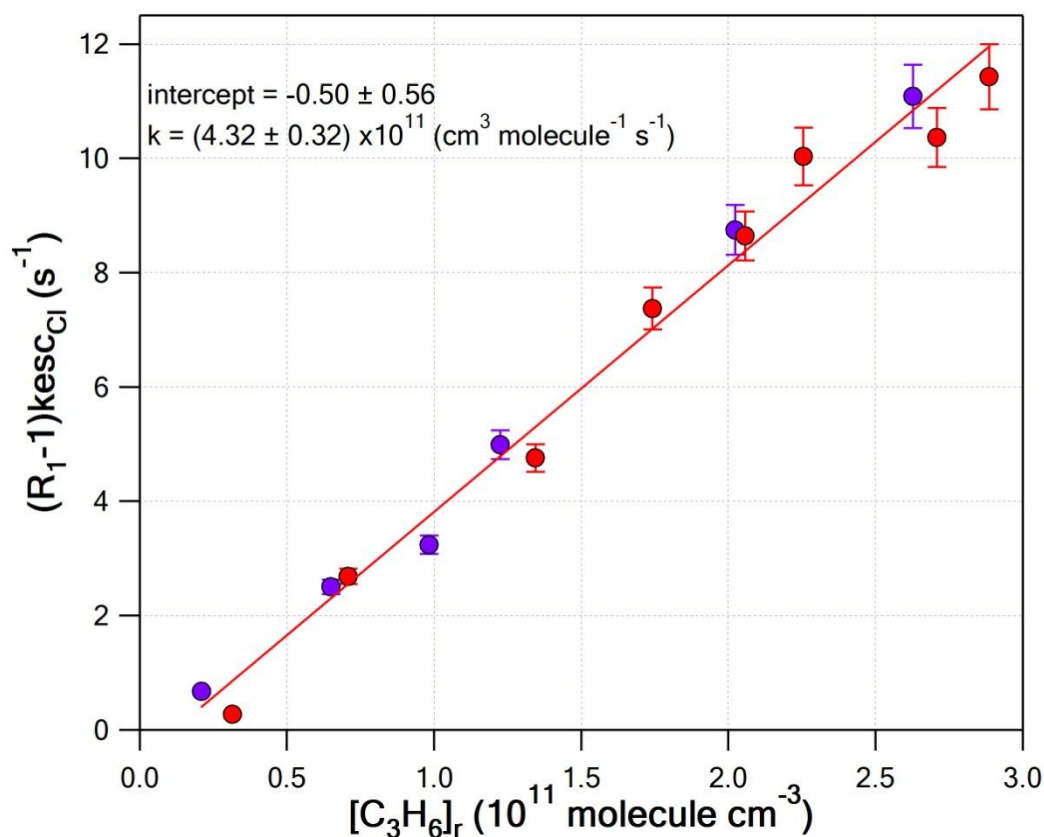
**Διάγραμμα 9 :** Συγκεντρωτικό διαγράμματα πειραμάτων συντελεστή ταχύτητας στους 273 Κ.



**Διάγραμμα 10 :** Συγκεντρωτικό διαγράμματα πειραμάτων συντελεστή ταχύτητας στους 303 Κ.



**Διάγραμμα 11** : Συγκεντρωτικό διαγράμματα πειραμάτων συντελεστή ταχύτητας στους 333 K.



**Διάγραμμα 12** : Συγκεντρωτικό διαγράμματα πειραμάτων συντελεστή ταχύτητας στους 353 K.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι, η γραμμική προσαρμογή των σημείων δεν αναγκάστηκε να διέλθει από την αρχή των αξόνων, αντιθέτως, ακολουθεί τη φυσική επιλογή των πειραματικών αποτελεσμάτων. Το intercept, δηλαδή η απόσταση της γραμμικής προσαρμογής από την αρχή των αξόνων, είναι  $\leq 1\%$  του συνολικού εύρους του άξονα y, που εμπίπτει στο τυχαίο πειραματικό σφάλμα των μετρήσεων και ως εκ τούτου επιβεβαιώνει την καλή ποιότητα των μετρήσεων. Το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων συνοψίζονται στον πίνακα 1.



**Πίνακας 1:** Το σύνολο των μετρούμενων τιμών των συντελεστών ταχύτητας στα πειράματα που διεξήχθησαν σε κάθε επιλεγμένη θερμοκρασία με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις αντιδρώντων.

Experiment name	Temperature	[propylene] <sup>1</sup>	(R <sub>Cl</sub> -1)k <sub>escCl</sub>	K <sub>bi</sub> <sup>2</sup> ±2σ <sup>3</sup>
26a1701	353	0.21 -2.63	0.67-8.91	4.31±1.2
29a1701	353	0.31-2.89	0.28-9.25	4.44±0.4
<k <sub>ntz</sub> >	353			<b>4.32± 0.32</b>
27a1701	333	0.21 -2.14	0.96-9.99	5.02 ±1.4
	333	2.08-20.47	0.99-10.38	5.22±0.4
30a1701				
<k <sub>ntz</sub> >	333			<b>5.08± 0.31</b>
	273	0.12-2.13	0.71-10.94	5.03±1.2
28a1701				
	273	0.23-2.35	1.12-12.35	5.37±1.2
29a1702				
<k <sub>ntz</sub> >	273			<b>5.30± 0.31</b>
	303	0.17-2.20	0.59-19.86	7.61 ±1.16
04y1701				
	303	0.09-2.23	1.23-12.72	5.42±1.4
04y1702				
05y1701	303	0.13-2.31	0.64-15.93	6.32±0.9
<k <sub>ntz</sub> >	303			<b>5.86± 0.44</b>

<sup>1</sup> Concentration in 10<sup>11</sup> ( molecule × sec<sup>-1</sup>)

<sup>2</sup> Rate Coefficient in 10<sup>-11</sup>(cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>)

<sup>3</sup> Random errors at 95%level of confidence

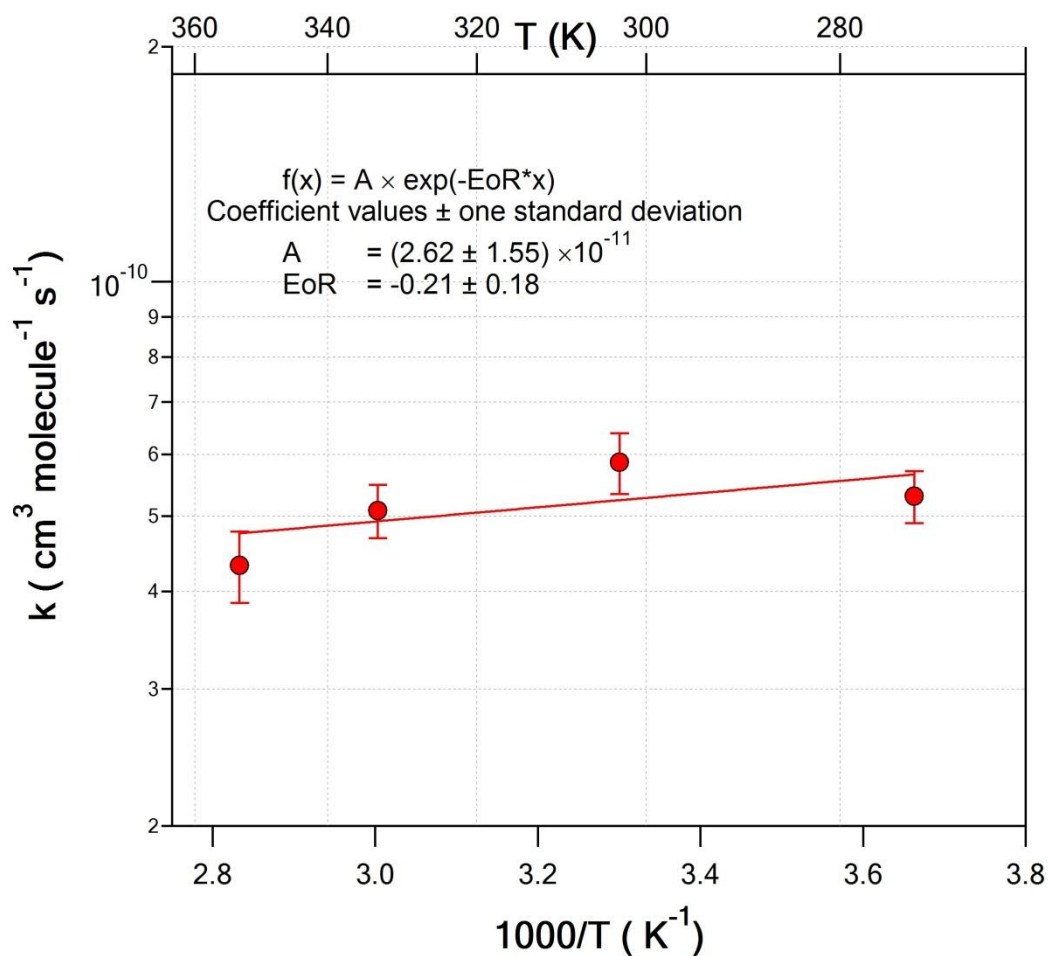
Η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων από τη θερμοκρασία αναπαρίστανται ικανοποιητικά από την έκφραση Arrhenius, αλλά η συμπεριφορά που παρατηρείται δεν δηλώνει στοιχειώδη διεργασία, καθώς όπως φαίνεται, η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μετρήθηκε αρνητική:

$$(31) k(T) = A \exp\left(\frac{-E_{act}}{RT}\right)$$

Η σχέση 31 είναι παγκοσμίως διάσημη με το όνομα του θεμελιωτή της και το γράφημα του  $\ln k$  συναρτήσει του  $1/T$ , έχει καθιερωθεί σαν διάγραμμα Arrhenius. Στην περίπτωση θετικής ενέργειας ενεργοποίησης, ο συντελεστής ταχύτητας,  $k$ , αυξάνει με σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας. Υπάρχουν, όμως αντιδράσεις, όπως η συγκεκριμένη, οι οποίες χαρακτηρίζονται από αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης ( $0 < E_a$ ) και συνεπώς, εμφανίζουν αντίστροφη εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Τέτοιες αντιδράσεις συντελούνται συνήθως, μέσω περίπλοκων μηχανισμών και περιλαμβάνουν το σχηματισμό σχετικά σταθερών ή ασταθών ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αναφοράς αντιδράσεων αποτελεί ο επανασυνδυασμός ατόμων ή ριζών, παρουσία τρίτου σώματος:  $E_a < 0$



Ο ρόλος του τρίτου σώματος είναι να απάγει την περίσσεια ενέργεια του συστήματος, η οποία θα επέφερε εκ νέου τη διάσπαση του δεσμού  $(I-I)^*$ , και τον επανασχηματισμό των αρχικών αντιδρώντων. Η αντίδραση του προπυλενίου με το  $Cl$ , είναι μία αντίστοιχη περίπτωση που ο συνολικός συντελεστής της αντίδρασης εξαρτάται από την παρουσία τρίτου σώματος (πίεση), και επειδή συντελείται μέσω ενός ασταθούς ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης ενδέχεται να έχει αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης.



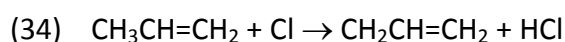
**Διάγραμμα 13:** Arrhenius διάγραμμα προσδιορισμού της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης και του προεκθετικού παράγοντα Arrhenius.

Ο προσδιοριζόμενος προεκθετικός παράγοντας και η ενέργεια ενεργοποίησης είναι :

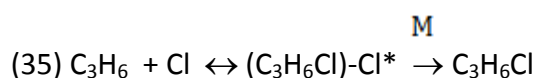
$$A = (2.62 \pm 1.55) \times 10^{-11} \text{ (cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}\text{)} \text{ και } Eo/R = -1.75 \pm 1.50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Πρέπει να επισημανθεί ότι για κάθε θερμοκρασία έχουν διεξαχθεί πολλά επαναληπτικά πειράματα, με τυχαία σειρά στη θερμοκρασιακή κλίμακα και διαφορετικά μίγματα ή μέθοδο ανάλυσης ώστε να περιοριστούν ενδεχόμενα

συστηματικά σφάλματα. Επιπλέον, σε κάθε πειραματικό στάδιο ελέγχεται η επαναληψιμότητα (*repeatability*) των μετρήσεων, ενώ τα πειράματα επαναλήφθηκαν κατόπιν παρόδου μεγάλης χρονικής διάρκειας, ώστε να ελεγχθεί και να διασφαλιστεί επίσης η αναπαραγωγιμότητά (*reproducibility*) τους. Το προπυλένιο είναι η πιο απλή ολεφίνη στη φύση, παρουσία ομάδας μεθυλίου. Η παρουσία διπλού δεσμού είναι ιδιαίτερα σημαντική, και δύναται να αποτελέσει οδηγό για τη μελέτη της ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης φθοριωμένων ολεφινών που πλέον τίθενται σε γραμμή παραγωγής με πλειάδα εφαρμογών σαν εναλλακτικά των CFC. Η παρουσία του διπλού δεσμού στο μόριό τους, τους προδίδει ένα εναλλακτικό μονοπάτι αντίδρασης με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας επιπλέον της απαγωγής υδρογόνου και τις καθιστά δραστικότερες. Η σύγκριση μεταξύ αντιδράσεων χλωρίου σε μονοπάτι μόνο απαγωγής υδρογόνου όπως το C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> και αντιδράσεων με επιπλέον συνεισφορά προσθήκης σε διπλό δεσμό, δείχνει ότι το μονοπάτι προσθήκης είναι αισθητά ταχύτερο και εν δυνάμει, σε κατάλληλες συνθήκες έως και δυο τάξεις μεγέθους ταχύτερο για τα ίδια αντιδρώντα [5, 9]. Επιπλέον, το μονοπάτι απόσπασης υδρογόνου συμβαίνει σε μία κρούση, όπως φαίνεται ακολούθως, δηλαδή πρόκειται για στοιχειώδη διεργασία και αναμένεται να έχει θετική ενέργεια ενεργοποίησης E<sub>α</sub>.



Εν αντιθέσει, το μονοπάτι προσθήκης συμβαίνει σε τρία στάδια, με το ενδιάμεσο προϊόν να προϋποθέτει την παρουσία τρίτου σώματος, το οποίο θα απάγει την περίσσεια ενέργειας και θα σταθεροποιήσει το τελικό προϊόν. Η σύνθετη διεργασία προσθήκης αποτυπώνεται στην αντίδραση (38) και ο συναγωνισμός σταθεροποίησης τελικού προϊόντος και επαναδιάσπασης προς σχηματισμό των αρχικών αντιδρώντων δύναται να οδηγήσει σε αρνητικές τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης της συνολικής διεργασίας.



Συνεπώς, μια αντίδραση με αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης, όπως η αντίδραση της παρούσας έρυνας, δε θα μπορούσε παρά να υποδηλώνει την κατά το ελάχιστο, συνεισφορά του μονοπατιού προσθήκης, στο συνολικά μετρούμενο συντελεστή ταχύτητας, ακόμα και στο όριο μηδενικής πίεσης.

Ένα πολύ ενδιαφέρον γεγονός αποτελεί επίσης η παρατήρηση, ότι σε υψηλές θερμοκρασίες μετράται μικρότερος συντελεστής ταχύτητας, ως αποτέλεσμα της μικρής συνεισφοράς του μονοπατιού της προσθήκης. Όπως έχει αναφερθεί, το ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης (adduct) είναι ασταθέστερο σε υψηλές θερμοκρασίες, όπου έχει μεγάλη περίσσεια ενέργειας και είναι ευκολότερο να επαναδιασπαστεί προς τα αρχικά αντιδρώντα. Συνεπώς όσο μειώνεται η θερμοκρασία αναμένεται να απαιτείται λιγότερο η παρουσία τρίτου σώματος και για δεδομένη πίεση, όπως στα πειράματα της πτυχιακής, ο συντελεστής ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης να γίνεται μεγαλύτερος, καθώς το μονοπάτι προσθήκης συνεισφέρει περισσότερο μέχρι 303 K, ενώ στους 273 K φαίνεται ότι η συνεισφορά κάθε μηχανισμού σταθεροποιείται. Αντίθετα, στις υψηλές θερμοκρασίες κυριαρχεί ο μηχανισμός απαγωγής ατόμων υδρογόνου και ο συντελεστής ταχύτητάς του είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του αιθυλενίου (Μελέτη Τζίνα Αντωνοπούλου, παράλληλα με την παρούσα εργασία στο εργαστήριό μας, υπό τις ίδιες συνθήκες πίεσης) λόγω της παρουσίας της μεθυλικής ομάδας, που προσδίδει μεγαλύτερη αφθονία προς απαγωγή ατόμων υδρογόνου.

Άξια αναφοράς είναι επίσης, η αντίδραση του προπυλενίου με άτομα Cl σε σύγκριση με την αντίστοιχη του προπανίου. Το προπάνιο, ελλείπει διπλού δεσμού αποκοδομείται μόνο μέσω μηχανισμού απαγωγής -H. Τα κινητικά δεδομένα για τη συγκεκριμένη αντίδραση όπως προέρχονται από το panel αποτίμησης φωτοχημικών και κινητικών δεδομένων των NASA/JPL [10] περιγράφονται βάσει της έκφρασης Arrhenius:

$$k = 1,2 \cdot 10^{-10} e^{\frac{40}{T}},$$

ενώ, ο συντελεστής ταχύτητας k στους 298 K είναι:

$$k_{298} = 1.37 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Η ενέργεια ενεργοποίησης που προσδιορίστηκε στην παρούσα μελέτη για την αντίδραση του προπυλενίου με το Cl είναι πέντε φορές πιο αρνητική από την, ελαφρώς και στα όρια του σφάλματος αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης του προπανίου. Αυτό το γεγονός επιβεβαιώνει τη συνεισφορά του παράλληλου μηχανισμού προσθήκης στην αντίδραση του προπυλενίου με το Cl. Ωστόσο, λόγω της πολύ χαμηλής πίεσης του αντιδραστήρα, η συνεισφορά του μηχανισμού είναι σχετικά μικρή, καθόσον πρόκειται για έναν μηχανισμό έντονα εξαρτώμενο και ενισχυόμενο από την αύξηση της πίεσης. Έτσι, η διαφορά που παρατηρείται στους συντελεστές ταχύτητας ( $k_{\text{propylene}} = 5.86 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) των δύο αντιδράσεων είναι δυνατόν να ερμηνευτεί, από τη χαμηλή επικρατούσα πίεση και το λόγω διακλάδωσης των δύο παράλληλων διεργασιών. Από την αλγοριθμική ανάλυση και την περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας είναι δυνατόν να εξαχθεί με ακρίβεια ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης προσθήκης στα 2 mTorr, τη χαμηλότερη πίεση που έχει μετρηθεί ποτέ η εν λόγω αντίδραση, και να ποσοτικοποιηθεί ακολούθως με ακρίβεια η συμπεριφορά της, σε πιέσεις, που συναντώνται στην ατμόσφαιρα.

## Συμπεράσματα

Οι ολεφίνες, και πιο συγκεκριμένα οι φθοροολεφίνες, συνιστούν μια νέα κατηγορία φθοριωμένων ενώσεων που έχουν πρόσφατα προταθεί ως η τελευταίας γενιάς αντικαταστάτες των CFC και των τριών μεταγενέστερων εναλλακτικών τους (υδροχλωροφθοράνθρακες, HCFC, υδροφθοράνθρακες HFC και υδροφθοροαλκοόλες και υδροφθοροαιθέρες HFA-HFE). Η ευρύτητα χρήσης τους στις βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη και καθιστά απαραίτητη την προσεχτική σχεδιάσή τους και της μελέτης της επίδρασής τους στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το κλίμα. Πρωταρχικό κριτήριο για τη σχεδίαση και τον έλεγχο της καταλληλότητας χρήσης των προτεινόμενων υποκαταστατών αποτελεί η μηδενική συνδρομή τους στην αραίωση του στρατοσφαιρικού όζοντος. Οι φθοροολεφίνες δεν περιέχουν άτομα Cl στο μόριό τους και συνεπώς δεν ενέχουν κίνδυνο άμεσης συνδρομής τους στην αραίωση της στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος. Παρά το γεγονός αυτό, λόγω του δεσμού C-F, που τους προσδίδει τις απαραίτητες φυσικοχημικές ιδιότητες, χαρακτηρίζονται από έντονο δυναμικό ακτινοβολίας στο “παράθυρο ακτινοβολίας” της ατμόσφαιρας και ως εκ τούτου επιτείνουν το φαινόμενο του θερμοκηπίου και την υπερθέρμανση του πλανήτη. Για την εκτενέστερη και εις βάθος μελέτη των χαρακτηριστικών των προς παραγωγή ολεφινών, επιβάλλεται η μελέτη, σε πρώτο στάδιο, πιο απλών, χημικά, ολεφινών, όπως είναι το αιθυλένιο και το προπυλένιο. Επιπροσθέτως, είναι σημαντική η πλήρης μελέτη της αποικοδόμησης τους στην ατμόσφαιρα, αφενός γιατί διαφέρουν από τις προγενέστερες εναλλακτικές ενώσεις των CFC στο ότι η αποικοδόμησή τους αναμένεται να κυριαρχείται από αντιδράσεις προσθήκης στο διπλό δεσμό και όχι αποκλειστικά μέσω μετάθεσης ατόμων H, και αφετέρου διότι αναμένεται να έχουν αξιοσημείωτες εκπομπές στην ατμόσφαιρα.

Στη παρούσα έρευνα προσδιορίστηκε η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντίδρασης του προπυλενίου με άτομα Cl, στα όρια μηδενικής πίεσης, ώστε να διερευνηθεί η συνεισφορά του κάθε μηχανιστικού μονοπατιού της αντίδρασης: Απαγωγή -H και

προσθήκη στο διπλό δεσμό, συναρτήσσει της θερμοκρασίας. Τα πειράματα διεξήχθησαν με τη χρήση της τεχνικής συνεχούς ροής του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (*Very Low Pressure Reactor, VLPR*) συζευγμένου με τετραπολική φασματομετρία μαζών. Πλεονέκτημα της τεχνικής αποτελεί η συνεχής και ποσοτική ανάλυση των συστατικών του αντιδρώντος μίγματος διαμορφώνοντας τα μόρια που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα σε μία ευρεία μοριακή δέσμη. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η ποσοτική ανίχνευση ακόμα και δραστικών οντοτήτων, όπως τα άτομα *Cl*, ενώ συγχρόνως παρακολουθούνται ποσοτικά όλα τα σταθερά αντιδρώντα και προϊόντα της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής, υποδεικνύουν, ότι ακόμα και στη χαμηλότερη πίεση που παγκόσμια μελετάται η κινητική αντιδράσεων,  $\sim 2$  mTorr, ο μηχανισμός της προσθήκης, δεν μπορεί να αγνοηθεί και συναγωνίζεται την ανεξάρτητη της πίεσης (τρίτο σώμα) διεργασία της απευθείας απαγωγής ατόμων *H*. Η συνεισφορά, ωστόσο, της προσθήκης *Cl* στο διπλό δεσμό μειωνόταν με αύξηση της θερμοκρασία, καθώς το αυξημένο κινητικό περιεχόμενο του συστήματος απαιτούσε εντονότερα την παρουσία τρίτου σώματος, ως απαγωγό της περίσσειας της ενέργειας και της σταθεροποίησης του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (adduct). Σε σύγκριση με το αυθυλένιο, η ύπαρξη της μεθυλικής ομάδας στο προπυλένιο, καθιστά αποτελεσματικότερη την απαγωγή ατόμων η και συνολικά παρατηρείται ταχύτερη αντίδραση, επιβεβαιώνοντας της συμμετοχή του συγκεκριμένου καναλιού σε όλο των εύρος θερμοκρασιών που διεξήχθησαν πειράματα στην παρούσα εργασία. Σε σύγκριση με τον αντίστοιχο κορεσμένο υδρογονάνθρακα, το προπάνιο, στο όριο της μηδενικής πίεσης, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης του προπυλενίου με το χλώριο, είναι σημαντικά μικρότερος, ( $\sim 0.4$  φορές), γεγονός που οφείλεται στα δύο λιγότερα προς απαγωγή υδρογόνα (6 αντί για οκτώ), καθώς επίσης και στην σχετικά σημαντική αλλά πιο αργή συνεισφορά στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας της προσθήκης στο διπλό δεσμό. Τελικώς, αν και σε συνήθεις ατμοσφαιρικές πιέσεις, οι φθοροολεφίνες αναμένεται να αποικοδομούνται ιδιαίτερα γρήγορα, καθώς το η φθοροϋποκατάσταση δεν αναστέλλει απαραίτητα τη δραστικότητά τους, όπως συμβαίνει στις κορεσμένες ενώσεις, θα πρέπει ανά περίπτωση να ελέγχονται τα προϊόντα αποικοδόμησής τους, καθώς ο ενδεχόμενος σχηματισμός χλωριωμένων



ενώσεων με χρόνους ζωής ικανούς να μεταφερθούν στη στρατόσφαιρα, μπορεί να τις καταστεί ενώσεις, έμμεσα, επιβλαβείς για το στρατοσφαιρικό όζον.

## Βιβλιογραφία

1. Atkinson R., A.S., *Kinetics of the Gas Phase Reaction of C1 Atoms with a Series of Organics at 296 K and Atmospheric Pressure*. Int. J. Chem. Kinet., 1985. **17**: p. 33-41.
2. Albaladejo J., N.A., etc, *A Pulsed Laser Photolysis-Resonance Fluorescence Kinetic Study of the Atmospheric Cl Atom-Initiated Oxidation of Propene and a Series of 3-Halopropenes at Room Temperature*. J. Atmos. Chem., 2003. **45**: p. 35-50.
3. N.C., H., *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere* 1999, United States of America.
4. Goldstein. A.H., F.S.M., etc, *Emissions of ethene, propene, and 1-butene by a midlatitude forest*. J. Geophys. Res, 1996. **101**: p. 9149-9157.
5. Papadimitriou, V.C., *Διδακτορική Διατριβή*, 2005: Ηράκλειο.
6. Baghal-Vayjooee, M.H., A.J. Colussi, and S.W. Benson, *Very low pressure reactor. A new technique for measuring rates and equilibriums of radical-molecule reactions at low temperature. Heat of formation of the methyl radical*. J. Am. Chem. Soc., 1978. **100**: p. 3214–3215.
7. Hoinka, K.P., *Statistics of the Global Tropopause Pressure*. Institut fur Physik der Atmosphere, 1998. **126**: p. 3303-3325.
8. Papadimitriou, V.C., *Kinetic studies for the reactions of OH radicals and Cl atoms with fluorinated alcohols in the gas phase and investigation of their tropospheric degradation mechanism* PhD. Thesis, 2005, Heraklion, Crete, Greece.
9. Stutz J., E.M.J., Ezell A. A., Finlayson-Pitts B. J., *Rate Constants and Kinetic Isotope Effects in the Reactions of Atomic Chlorine with n-Butane and Simple Alkenes at Room Temperature*. J. Phys. Chem., 1998. **102**: p. 8510-8519.
10. Sander, S.P., et al., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 15, Publication 06-22006*, Pasadena, CA: Jet Propulsion Laboratory (JPL), California Institute of Technology.