

ΕΠΕΑΚ “ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ”

Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

*“Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης των Ατόμων Cl με Οξικό Οξύ
στην Αέρια Φάση”*

ΒΑΓΓΕΛΗΣ Π. ΛΑΖΟΣ

Ηράκλειο, Ιούνιος 2009

Επιστημονικός Υπεύθυνος

Πάνος Παπαγιαννακόπουλος,
Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή

- Πάνος Παπαγιαννακόπουλος
Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Θεοφάνης Κιτσόπουλος
Καθηγητής Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Νίκος Μιχαλόπουλος
Καθηγητής στην Περιβαλλοντική Χημεία, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

EPEAEK "APPLIED MOLECULAR SPECTROSCOPY"

University of Crete – Department of Chemistry

Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics

"Kinetic Study for the Gas Phase Reaction of Cl Atoms with Acetic Acid"

Vaggelis P. Lazos

Heraklion, June 2009

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και το ΕΠΕΑΕΚ «Εφαρμοσμένη Μοριακή Φασματοσκοπία» για τη υποστήριξη τους σε όλη την διάρκεια, τόσο των προπτυχιακών όσο και των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Ευχαριστώ, ιδιαίτερα, τον καθηγητή Πάνο Παπαγιαννακόπουλο, επιστημονικό υπεύθυνο του εργαστηρίου Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, για την επιστημονική και οικονομική βοήθεια που μου παρείχε κατά την διεξαγωγή της παρούσας διατριβής, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε παρέχοντας την υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές Θ. Κιτσόπουλο και Ν. Μιχαλόπουλο που δέχθηκαν να αξιολογήσουν την εργασία αυτή.

Ευχαριστώ, θερμά, τον διδάκτορα Βασίλη Παπαδημητρίου, για την εξαιρετική συνεργασία που έχουμε ακόμα και όταν έλειπε στο εξωτερικό, την σημαντική επιστημονική βοήθεια που μου έδωσε ώστε τελικά να διεκπεραιώσω την ερευνητική αυτή εργασία, καθώς και για την υπέροχη φιλία την οποία έχουμε διαμορφώσει εδώ και αρκετά χρόνια. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συνεργάτες μου, Βασίλη Στεφανόπουλο, Δημήτρη Παπαναστασίου, Μανώλη Ρωμανιά και την Αντωνία Ζόγκα για το ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε σε όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας. Ευχαριστώ, επίσης, τον ερευνητή Ιωάννη Λαζάρου για την επιστημονική του υποστήριξη, ο οποίος έστω και από μακρινή απόσταση ήταν διατεθειμένος, οποιαδήποτε στιγμή, να συνεισφέρει σημαντικά σε αυτή την εργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στους εξαιρετικούς φίλους μου, Χρήστο Ράπτη, Νίκο Δασκαλάκη, Γιώργο Αγγελάκη για τα υπέροχα χρόνια που έχουμε ζήσει μαζί, στην Κρήτη. Επίσης, θα θελα να ευχαριστήσω το φίλο και συγκάτοικο για κάποιες μέρες της εβδομάδας Στέλιο Φανουράκη. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Κωνσταντίνα Καννελοπούλου για την υπέροχη σχέση που έχουμε και την αδιάκοπη συμπαράσταση της σε κάθε δύσκολη στιγμή. Φυσικά, το μεγαλύτερο ευχαριστώ, ανήκει στους γονείς μου, Παύλο και Δέσποινα, για την υποστήριξη και βοήθεια τους σε κάθε στιγμή της ζωής μου. Θέλω το μεγαλύτερο ευχαριστώ να το δώσω στον αδερφό μου Άρη, στον οποίο αφιερώνω και την μεταπτυχιακή μου εργασία, για την στήριξη και την υπομονή που έδειξε όλα αυτά χρόνια που σπούδαζε στην Κρήτη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1- Θεωρία Χημικής Κινητικής

1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Βασικές Έννοιες Χημικής Κινητικής.....	1
1.2.1 Ταχύτητα Αντίδρασης.....	1
1.2.2 Μοριακότητα-Τάξη Αντίδρασης.....	1
1.2.3 Νόμοι Ταχύτητας- Χρόνοι Ημιζωής.....	2
1.2.4 Εξίσωση Arrhenius.....	3
1.3 Κινητική Σύνθετων Αντιδράσεων.....	4
1.3.1 Προσεγγιστικές Μέθοδοι.....	4
1.4 Μοριακή Δυναμική Αντιδράσεων.....	5
1.4.1 Θεωρία των κρούσεων.....	5
1.4.2 Θεωρία Ενεργοποιημένου Συμπλόκου.....	6
1.4.3 Μοριακή δυναμική αντιδράσεων.....	7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2- Χημεία Ατμόσφαιρας

2.1 Εισαγωγή.....	11
2.2 Διαστρωμάτωση Ατμόσφαιρας.....	11
2.3 Πηγές Οξειδωτικών της Τροπόσφαιρας.....	12
2.4 Αποικοδόμηση Οργανικών Πτητικών Ενώσεων.....	13
2.5 Τροποσφαιρική Χημεία.....	16
2.5.1 Τροποσφαιρικό όζον.....	16
2.6 Στρατοσφαιρική χημεία.....	17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3-Σκοπός

3.1	
Εισαγωγή.....	22

3.2 Καρβοξυλικά Οξέα Στην Τροπόσφαιρα.....	23
3.3 Πηγές Καρβοξυλικών Οξέων στην Ατμόσφαιρα.....	23
3.4 Σκοπός Διατριβής.....	24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4- Πειραματική Τεχνική

4.1 Εισαγωγή.....	27
4.2 Αρχές λειτουργία της τεχνικής VLPR-MS.....	27
4.3 Οργανολογία Διάταξης VLPR-MS.....	28
4.3.1 Σύστημα Ροής.....	29
4.3.2 Αντιδραστήρας.....	30
4.3.3 Φασματογράφος Μάζας-Σύστημα Εκκένωσης.....	31
4.4 Μαθηματική Περιγραφή της Τεχνικής VLPR-MS.....	33
4.4.1 Ροή Αντιδρώντων.....	33
4.4.2 Διαφυγή Αντιδρώντων.....	36
4.4.3 Βαθμονόμηση Έντασης-Συγκέντρωσης.....	38
4.5 Ατομικό Χλώριο.....	40
4.5.1 Μικροκυματική Εκκένωση.....	40
4.5.2 Συντελεστής Βαθμονόμησης Ατομικού Χλωρίου.....	41
4.6 Μέτρηση Κινητικών Παραμέτρων.....	43
4.6.1 Πειραματική Διαδικασία.....	43
4.6.2 Προσδιορισμός Συντελεστή Ταχύτητας.....	44
4.6.3 Δευτερογενείς- Ετερογενείς Αντιδράσεις.....	46
4.7 Πειραματική Διάταξη TPCR-FT/IR.....	48
4.7.1 Nd:Yag laser.....	48
4.7.2 Αντιδραστήρας.....	50
4.7.3 Φασματοσκοπία FT-IR.....	50
4.8 Μέτρηση Κινητικών Παραμέτρων στην TPCR-FT/IR.....	51
4.8.1 Προσδιορισμός συντελεστή ταχύτητας.....	51

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5- Αποτελέσματα

5.1 Περιπλοκές μελέτης του αντιδρώντος συστήματος.....	56
5.2 Κινητική μελέτη της αντίδρασης $Cl + CH_3C(O)OH$	57
5.2.1 Χημικά Αντιδραστήρια.....	57

5.2.2 Μέτρηση Συντελεστή Απόλυτης Ταχύτητας (VLPR-MS).....	59
5.2.3 Μέτρηση Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας (TPCR/FT-IR).....	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6- Αποτίμηση αποτελεσμάτων – συμπεράσματα

6.1 Σχολιασμός συντελεστών ταχύτητας και μηχανισμού της αντίδρασης.....	74
6.2 Σημασιολογία αντιστροφής τάσης $k_{OH} - k_{Cl}$	79
6.3 Επίδραση $CH_3C(O)OH$ στην ατμόσφαιρα.....	80

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α – Μηχανισμοί Αποικοδόμησης του $CH_3C(O)OH$ στην αέρια φάση.


Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η αντίδραση ατόμων χλωρίου (Cl) με οξικό οξύ ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$), στην αέρια φάση, χρησιμοποιώντας δύο ανεξάρτητες πειραματικές διατάξεις. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης συναρτήσει της πίεσης (P : 2×10^{-3} - 700 Torr), για το θερμοκρασιακό εύρος T : 263 – 363 K. Τα πειράματα στο όριο μηδενικής πίεσης (2 mTorr) διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας το σύστημα συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης συζευγμένου με φασματομετρία μαζών (VLPR-MS, μέτρηση συντελεστή απόλυτης ταχύτητας), ενώ για τις μεγαλύτερες πιέσεις χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα εφοδιασμένη με φασματοσκόπια υπερύθρου, ως τεχνική ανάλυσης (TPCR/FT-IR, μέτρηση συντελεστή σχετικής ταχύτητας). Τα πειράματα μέτρησης του συντελεστή σχετικής ταχύτητας (TPCR/FT-IR) πραγματοποιήθηκαν σε περιβάλλον αζώτου (N_2), παρουσία περίσσειας μοριακού οξυγόνου (O_2), ώστε να διασφαλίζεται η ταχεία απομάκρυνση των παραγόμενων άλκυλ-ριζών. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης είναι ανεξάρτητος από την πίεση, ενώ η εξάρτηση του από τη θερμοκρασία περιγράφεται ικανοποιητικά από την έκφραση $k(T) = (2.74 \pm 0.26) \times 10^{-12} \exp(-1395 \pm 209/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k(T = 298 \text{ K}) = (2.18 \pm 0.20) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Οι αναφερόμενες αβεβαιότητες είναι σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95 % (2σ) και συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα. Τα τελικά προϊόντα της αντίδρασης (HCl), που ανιχνεύθηκαν στα δύο συστήματα, σε συνδυασμό με τη μη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από την πίεση και την ικανοποιητική τους περιγραφή από την έκφραση Arrhenius στο θερμοκρασιακό εύρος που διεξήχθησαν πειράματα, υποδεικνύουν ότι η αντίδραση συντελείται μέσω απευθείας απόσπασης ατόμου υδρογόνου. Τέλος, η διαφορά στο μηχανισμό της αντίδρασης $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ με άτομα Cl και ρίζες OH, καθώς και η παρατηρούμενη αντιστροφή, σε σχέση με την πλειοψηφία των οργανικών πτητικών ενώσεων, στη δραστηκότητα του οξικού οξέως έναντι των δυο δραστικών οξειδωτικών της τροπόσφαιρας, σχολιάζεται.


Abstract

Keywords: *Rate Coefficients, Pressure Dependence, Temperature Dependence, Acetic Acid, Chlorine Reactivity, Mass Spectrometry, IR Spectroscopy, Kinetic Techniques, VLPR/QMS, TPCR/FT-IR, Gas Phase Chemistry, Troposphere, Atmospheric Oxidation*

In the present work, the reaction of chlorine atoms (Cl) with acetic acid ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$) was investigated in the gas phase by using two independent experimental setups. In particular, the rate coefficient of the title reaction was determined as a function of pressure (P: 2×10^{-3} – 700 Torr) and temperature (T: 263 – 363 K). The continuous flow system of Very Low Pressure Reactor coupled with quadrupole mass spectrometry detection technique (VLPR-QMS, absolute rate coefficient determination) was employed in order to measure rate coefficients at the zero pressure limits (≈ 2 mTorr). In addition, the static system of Thermostated PhotoChemical Reactor equipped with Fourier Transformed Infrared spectroscopy for chemical mixtures analysis (TPCR-FT/IR, relative rate coefficient determination) was used at higher total pressures. Relative rate measurements performed in the presence of Nitrogen (N_2), as a bath gas and excess of oxygen (O_2), in order to suppress secondary chemistry complications originated by the primarily produced alkyl-radicals. The experimental results showed, that reaction rate coefficients are independent of pressure, and are very well represented by the Arrhenius expression, $k(T) = (2.74 \pm 0.26) \times 10^{-12} \exp(-1395 \pm 209/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k(T=298 \text{ K}) = (2.18 \pm 0.20) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The quoted uncertainties are at 95% confidence level (2σ) and include systematic uncertainties. Final product analysis showed HCl formation in both experimental techniques used. The last observation combined with the non-pressure dependent rate coefficients measured in this work and their well representation by an Arrhenius expression provide with evidence that the reaction mechanism proceed via direct hydrogen abstraction. Finally, the difference in the reaction mechanism of acetic acid with Cl atoms and OH radicals was investigated, as well as the reactivity inversion of acetic acid towards the major atmospheric oxidants (OH and Cl), compared to majority of Volatile Organic Compounds, are discussed.



“Κεφάλαιο 1”



1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Χημική Κινητική αποτελεί σημαντικό κλάδο της χημείας,¹⁻³ που ασχολείται με τη μελέτη και κατανόηση της εξέλιξης διαφόρων χημικών διεργασιών στο χρόνο. Η γνώση της ταχύτητας μιας αντίδρασης και των παραγόντων που την επηρεάζουν (θερμοκρασία, συγκέντρωση, καταλύτης) καθιστά δυνατή την παραμετροποίηση και τον έλεγχο της διεργασίας. Επίσης, με την βοήθεια της χημικής κινητικής μπορεί να διερευνηθεί και να διαλευκανθεί ο μηχανισμός μιας αντίδρασης και να χαρακτηρισθούν τα στοιχειώδη στάδια σύνθετων αντιδράσεων. Ως εκ τούτου, η Χημική Κινητική έχει ένα εξαιρετικά ευρύ πεδίο αναφοράς που εκτείνεται από τη βιομηχανία και τη σύνθεση νέων υλικών μέχρι τη χημεία καύσης σε μηχανές, καθώς και το ατμοφαιρικό και υδάτινο περιβάλλον.

1.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

1.2.1 Ταχύτητα αντίδρασης

Η έννοια της ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης αναφέρεται στο ρυθμό κατανάλωσης των αντιδρώντων και αφορά όλες τις καταστάσεις της ύλης. Ανάλογα με τη φυσική κατάσταση που βρίσκονται τα αντιδρώντα, οι χημικές διεργασίες χαρακτηρίζονται ως ομογενείς (ίδια φάση) και ετερογενείς (διαφορετική φάση). Μια στοιχειώδης αντίδραση με γενική μορφή



όπου οι a, b, c, d αποτελούν του γραμμομοριακού συντελεστές που δείχνουν την αναλογία με την οποία συμμετέχουν στο σχήμα τα αντιδρώντα. Η ταχύτητα για την (E 1.1) ορίζεται ως ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης με τον χρόνο:

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

το αρνητικό πρόσημο έχει φυσική σημασία και είναι συνεπές με την κατανάλωση των αντιδρώντων. Για μία διμοριακή αντίδραση οι μονάδες στο διεθνές σύστημα (S.I.) είναι $\text{mol} \times \text{dm}^{-3} \times \text{sec}^{-1}$. Στην αέρια φάση ωστόσο, προτιμάται η μορφή $\text{molecule} \times \text{cm}^{-3} \times \text{s}^{-1}$.

1.2.2 Μοριακότητα-Τάξη αντίδρασης

Για μια απλή αντίδραση ο νόμος της ταχύτητας είναι ανάλογος προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων. Υπάρχουν, όμως και περιπτώσεις

που οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε περισσότερα του ενός στάδια και ο νόμος της ταχύτητας γίνεται πιο περίπλοκος και εμπεριέχει εξαρτήσεις από τις συγκεντρώσεις των ενδιάμεσων. Στις περισσότερες αντιδράσεις η έκφραση του νόμου της ταχύτητας περιγράφεται από την έκφραση:

$$R = k[A]^m[B]^n \quad (\text{E 1.2})$$

όπου οι εκθέτες δηλώνουν την τάξη της αντίδρασης, ως προς κάθε αντιδρόν, ενώ των άθροισμα των εκθετών εκφράζει την συνολική τάξη της αντίδρασης ($\tau = m + n$). Στην εξίσωση (E 1.2) το k είναι ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης και έχει διαστάσεις $[\text{συγκέντρωση}]^{1-\tau} \times [\text{χρόνο}]^{-1}$.

Μια άλλη έννοια της χημικής κινητικής είναι η μοριακότητα, η οποία τις περισσότερες φορές συγγέεται με την τάξη της αντίδρασης. Μοριακότητα ορίζεται ο αριθμός των μορίων που συμμετέχουν σε μια αντίδραση προς σχηματισμό προϊόντων. Μια αντίδραση της μορφής $A \rightarrow \text{Products}$ καλείται μονομοριακή, ενώ αν αντιδρούν Α και Β, προς παραγωγή προϊόντων τότε πρόκειται για διμοριακή αντίδραση. Η σημαντική διαφορά μεταξύ των εννοιών Μοριακότητα και Τάξη είναι οι τιμές που λαμβάνει η καθεμία. Η τάξη μπορεί να πάρει τιμές μεταξύ $-\infty$ και $+\infty$, με τις πιο συχνές από -2 μέχρι $+3$, ενώ η μοριακότητα μπορεί να πάρει μόνο ακέραιες θετικές τιμές.

1.2.3 Νόμοι ταχύτητας-Χρόνοι ημιζωής

Οι αντιδράσεις μπορεί να είναι απλές ή σύνθετες και η κινητική τους μελέτη πραγματοποιείται καταγράφοντας την μεταβολή των συγκεντρώσεων αντιδρώντων ή/και προϊόντων. Η μαθηματική επίλυση των νόμων ταχύτητας παρέχει πληροφορίες σχετικά με την τάξη και τον συντελεστή ταχύτητας k , της προς μελέτη αντίδρασης. Στον πίνακα (Π 1.1) αναφέρεται επιγραμματικά η τάξη και οι εκφράσεις του νόμου ταχύτητας που δύνανται μαθηματικά να περιγράψουν τα αντίστοιχα σχήματα.

<u>ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ</u>	<u>ΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ</u>	<u>ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΕΚΦΡΑΣΗ</u>
A→Products	1	$[A]_t=[A]_0e^{-kt}$
A+B→Products	2	$\frac{1}{[A]_0-[B]_0} \ln\left(\frac{[B]_0[A]_t}{[A]_0[B]_t}\right)$
nA→Products	n	$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[A]_t^{n-1}}-\frac{1}{[A]_0^{n-1}}\right)$

Π 1.1 Ολοκληρωμένες μορφές νόμων ταχύτητας διαφόρων τύπων αντιδράσεων από μηδενικής έως ν-οστής τάξης.

1.2.4 Εξίσωση *ARRHENIUS*

Όπως προαναφέρθηκε, στην έκφραση του νόμου της ταχύτητας περιέχεται ως συντελεστής αναλογίας της ταχύτητας με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, το k . Είναι έκδηλο ότι ο συντελεστής ταχύτητας k δεν εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, αλλά μόνο από την θερμοκρασία. Έτσι το 1889 ο Σουηδός χημικός Svante Arrhenius διατύπωσε την εξάρτηση του k από την θερμοκρασία μέσω της σχέσης:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (E.1.4)$$

όπου E_a , η ενέργεια ενεργοποίησης, που δηλώνει την ελάχιστη ενέργεια για να είναι μια κρούση μεταξύ των αντιδρώντων αποτελεσματική. Στις περισσότερες περιπτώσεις αντιδράσεων η E_a λαμβάνει θετικές τιμές, γεγονός που δηλώνει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας καθιστά την αντίδραση γρηγορότερη. Υπάρχουν, όμως και αντιδράσεις που η E_a έχει αρνητική ή μηδενική τιμή. Το μη εκθετικό μέρος της έκφρασης E.1.4, A , έχει καθιερωθεί ως προεκθετικός παράγοντας. Ο A περιγράφει τη συνεισφορά των τοπικών ιδιοτήτων (γεωμετρία και προσανατολισμός μορίων) και των ιδιοτήτων μεταφοράς (συχρότητα κρούσεων μεταξύ αντιδρώντων) του εκάστοτε μελετούμενου συστήματος. Συνεπώς, σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα μιας αντίδρασης, εκτός από το κατάλληλο ενεργειακό περιεχόμενο, διαδραματίζει και ο στερεοχημικός (εντροπικός) παράγοντας. Η αναπαράσταση του $\log_{10}k$ συναρτήσει της αντίστροφης θερμοκρασίας ($1/T$) και η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με βάση την εξίσωση (1.4), οδηγεί στον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης, E_a και του εντροπικού παράγοντα, A , της προς μελέτη αντίδρασης.

1.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Πολλές χημικές διεργασίες στη φύση συντελούνται σε περισσότερα από ένα στάδια και χαρακτηρίζονται ως σύνθετες αντιδράσεις. Οι σύνθετες διαδικασίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες.

α) Αμφίδρομες Αντιδράσεις

Περιγράφονται από την αντίδραση με γενικό σχήμα



από την παραπάνω αντίδραση προκύπτει ο νόμος της ταχύτητας και συμπεριλαμβάνει τόσο το ρυθμό κατανάλωσης του A_1 , όσο αλλά και το ρυθμό παραγωγής του, μέσω της έκφρασης:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = k_2[A_2] - k_1[A_1] \quad (\text{E 1.5})$$

β) Διαδοχικές Αντιδράσεις

Μια άλλη κατηγορία αντιδράσεων είναι οι διαδοχικές, δηλαδή αυτές που πραγματοποιούνται μέσω μιας σειράς αλληπάληλων στοιχειωδών και μη αντιστρεπτών διαδικασιών. Το γενικό σχήμα είναι



Ο νόμος της ταχύτητας για ένα τέτοιο σχήμα λαμβάνει τη μορφή:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] \quad (\text{E 1.6})$$

γ) Παράλληλες αντιδράσεις

Υπάρχουν και περιπτώσεις αντιδράσεων που τα στάδια μοιάζουν μεταξύ τους, αφού είτε έχουν τα ίδια αντιδρώντα, είτε ίδια προϊόντα. Μια τέτοια περίπτωση είναι το ίδιο το αντιδρών κατά την αντίδραση να δίνει διαφορετικά προϊόντα.



Ο νόμος της ταχύτητας που περιγράφει παράλληλες διεργασίες αυτής της μορφής λαμβάνει την έκφραση:

$$-\frac{d[A_1]}{dt} = k_2[A_1] + k_3[A_1] + k_4[A_1] = k_T[A_1] \quad (\text{E 1.7})$$

1.3.1 Προσεγγιστικές μέθοδοι

Η επίλυση της έκφρασης του νόμου της ταχύτητας για στοιχειώδεις αντιδράσεις είναι εύκολη διαδικασία. Όταν επιβάλλεται η επίλυση σε πολύπλοκα συστήματα, όμως, τότε είναι απαραίτητη η χρήση προσεγγιστικών μεθόδων.

α) Στάσιμη κατάσταση

Η προσέγγιση στάσιμης κατάστασης προτάθηκε από τον Bodenstein⁵ και αναπτύχθηκε από τον Semenov⁶. Συνήθως εφαρμόζεται σε σύνθετα χημικά συστήματα και βοηθάει στην απλοποίηση των σχέσεων που εκφράζουν τις συγκεντρώσεις των εμπλεκόμενων ενώσεων και κυρίως των ενδιάμεσων. Εφαρμόζοντας τη στάσιμη κατάσταση για το ενδιάμεσο A_2 της σύνθετης αντίδρασης (A 1.3) προκύπτει:

$$\frac{d[A_2]}{dt} \cong 0 \Rightarrow [A_2]_{ss} = \frac{k_1}{k_2}[A_1] \quad (\text{E 1.8})$$

Για να εφαρμοστεί η προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης θα πρέπει για την αντίδραση (A 1.6) η $k_1 \ll k_2$, που δηλώνει ότι το ενδιάμεσο καταναλώνεται πολύ γρηγορότερα από ότι σχηματίζεται. Αυτό διασφαλίζει τη σημαντικότερη προϋπόθεση για την εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης που είναι «τα ενδιάμεσα να διατηρούνται σε χαμηλές και σταθερές συγκεντρώσεις και να μην συσσωρεύονται».

β) Συνθήκη ψευδοπρώτης τάξης

Σε αντιδράσεις δευτέρας τάξης, όπου αντιδρούν A_1 και A_2 , με συντελεστή ταχύτητας k_1 , ο νόμος της ταχύτητας $\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1][A_2]$, μπορεί να απλοποιηθεί με την εφαρμογή της συνθήκης ψευδοπρώτης τάξης. Βάση της συγκεκριμένης συνθήκης είναι η $[A_1]$ να είναι πολύ μεγαλύτερη από την $[A_2]$ ($[A_1] \gg 100[A_2]$). Άμεση συνέπεια αυτού είναι η $[A_1]$ να παραμένει πρακτικά αμετάβλητη κατά την πρόοδο της αντίδρασης. Αν θεωρήσουμε ότι ο όρος $k_1[A_1]$ ισούται με έναν όρο κ ($\kappa = k_1[A_1]$), τότε ο νόμος μετασχηματίζεται στη μορφή $\frac{d[A_2]}{dt} = \kappa[A_2]$.

1.4 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Σε μια αντίδραση, συντελείται ‘συναλλαγή’ ενεργειακών ποσοτήτων, με σύγχρονη αναδιάταξη των ατόμων και των των μορίων που συμμετέχουν στην διαδικασία, ώστε να οδηγήσουν σε προϊόντα. Οι βασικές θεωρίες που έχουν

αναπτυχθεί με στόχο την μαθηματική περιγραφή της κινητικής των αντιδράσεων είναι δύο: α) η θεωρία των κρούσεων και β) η θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου. Επιπρόσθετα επικουρική βοήθεια προσφέρει η μοριακή δυναμική αντιδράσεων.

1.4.1 Θεωρία των κρούσεων

Η θεωρία των κρούσεων για μια διμοριακή αντίδραση αποτελεί βασικό εργαλείο, που με βάση την κινητική θεωρία των αερίων υπολογίζεται ο συντελεστής ταχύτητας μιας αντίδρασης. Από το συνδυασμό της συχνότητας των κρούσεων με το νόμο της ταχύτητας προκύπτει

$$k = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a/RT} \quad (\text{E } 1.9)$$

όπου σ , η ενεργός διατομή της κρούσης. Η ποσότητα E_a' συνδέεται με την ενέργεια ενεργοποίησης μέσω της σχέσης $E_a = E_a' + (1/2)RT$. Επειδή η διαφορά μεταξύ E_a' και του $(1/2)RT$ είναι συνήθως μεγάλη, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της E_a μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα. Συγκρίνοντας τις πειραματικές τιμές του k και της E_a με τις θεωρητικές που εξάγει η θεωρία, διαπιστώνεται ότι αν και σε ορισμένες περιπτώσεις είναι παρόμοιες στις περισσότερες αυτών διαφέρουν σημαντικά. Η διαφορά που παρατηρείται και συγχρόνως η αποτυχία του μοντέλου οφείλεται στην παράβλεψη του στερεοχημικού παράγοντα, δηλαδή της εσωτερικής δομής και του προσανατολισμού των αντιδρώντων από την εξίσωση (E 1.9). Για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση μέσω κρούσεων, πρέπει τα αντιδρώντα να συγκρούονται με κατάλληλο προσανατολισμό, ώστε να είναι η κρούση αποτελεσματική. Έτσι στη θέση του σ μπαίνει η δραστική ενεργός διατομή, σ^* , η οποία συμπεριλαμβάνει και τον στερεοχημικό παράγοντα (P), μέσω της έκφρασης $\sigma^* = \sigma \times P$. Η εκτίμηση του στερεοχημικού παράγοντα γίνεται μέσω σύγκρισης πειραματικών δεδομένων με τα αποτελέσματα του μοντέλου και προφανώς η προβλεψή του είναι δύσκολη.

1.4.2 Θεωρία ενεργοποιημένου συμπλόκου

Η συγκεκριμένη θεωρία χρησιμοποιεί την στατιστική θερμοδυναμική, ώστε να προβλέψει τις παραμέτρους που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης. Το πλεονέκτημα αυτής της θεωρίας σε σχέση με αυτή των κρούσεων είναι ότι περιλαμβάνει και τον στερεοχημικό παράγοντα κατά την εξαγωγή του συντελεστή

ταχύτητας. Σε μια διμοριακή αντίδραση, όπου A και B αντιδρούν, η θεωρία χρησιμοποιεί το μοντέλο της μεταβολής της δυναμικής ενέργειας του συστήματος κατά την εξέλιξη της αντίδρασης. Καθώς το A πλησιάζει το B η δυναμική ενέργεια αυξάνεται λόγω της απωστικής ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης, μέχρι το σημείο εκείνο που παίρνει μια μέγιστη τιμή με την δημιουργία μιας κατάστασης που ονομάζεται ενεργοποιημένο σύμπλοκο ή μεταβατική κατάσταση. Η μεταβατική κατάσταση με μία ταλάντωση οδηγεί σε προϊόντα. Βασική θέση της θεωρίας είναι ότι αντιδρώντα συστήματα που φτάνουν στη μεταβατική κατάσταση, δεν επιστρέφουν στα αρχικά αντιδρώντα. Στο σχήμα (Σ 1.1) φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας κατά την εξέλιξη μιας εξώθερμης αντίδρασης.



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

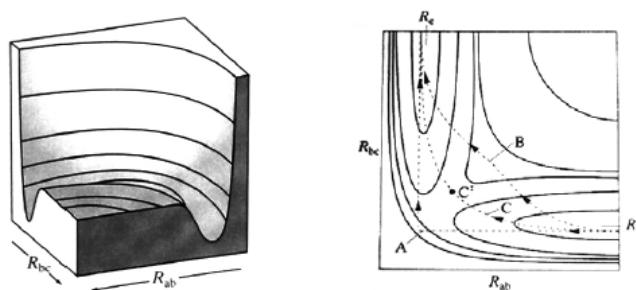
Ο συντελεστής ταχύτητας που εξάγεται για μια διμοριακή αντίδραση, μέσω της θεωρίας του ενεργοποιημένου συμπλόκου δίνεται από την μαθηματική σχέση

$$k = \left(\frac{kT}{h} \right) \left(\frac{RT}{p^\ominus} \right) e^{\Delta S^\ddagger / R} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (\text{E 1.10})$$

όπου ΔH^\ddagger καλείται ενθαλπία ενεργοποίησης και σχετίζεται με την E_a μέσω της σχέσης $\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT$. Η ΔS^\ddagger καλείται εντροπία ενεργοποίησης και αποτελεί παράμετρο με αξιοσημείωτη φυσική σημασία, καθώς περιλαμβάνει τον στερεοχημικό παράγοντα για την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης και δηλώνει την αλλαγή της εντροπίας από αντιδρώντα στην μεταβατική κατάσταση. Μέσω της συγκεκριμένης έκφρασης μπορεί να εξαχθεί ο συντελεστής ταχύτητας μιας αντίδρασης, χρησιμοποιώντας μία ορθότερη θεώρηση, εφόσον συμπεριλαμβάνεται ο στερεοχημικός παράγοντας, που αγνοείται στη θεωρία των κρούσεων.

1.4.3 Μοριακή δυναμική αντιδράσεων

Η μελέτη και η περαιτέρω κινητική ανάλυση μιας αντίδρασης, καθώς και των παραγόντων που την επηρεάζουν κρίνουν απαραίτητη τη χρήση πολύπλοκων αλλά και ικανών τεχνικών. Διατάξεις μοριακών δεσμών δίνουν αποτελέσματα ιδιαίτερα χρήσιμα για τον συντελεστή ταχύτητας μιας αντίδρασης. Η αντίδραση ενός ατόμου H με το μόριο του H₂ χαρακτηρίζεται από μία δυναμική επιφάνεια (Σ 1.2). Δυναμική επιφάνεια καλείται, η δυναμική ενέργεια όλου του χημικού συστήματος σε σχέση με όλες τις γεωμετρικές παραμέτρους. Η δυναμική επιφάνεια της παραπάνω αντίδρασης (Σ 1.2) περιγράφει την δυναμική ενέργεια σε σχέση με τις αποστάσεις R_{AB} και R_{BC} για την γωνία A_{A-B-C} των 180⁰, η οποία πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι είναι η καλύτερη γωνία προσέγγισης για τον σχηματισμό προϊόντων.

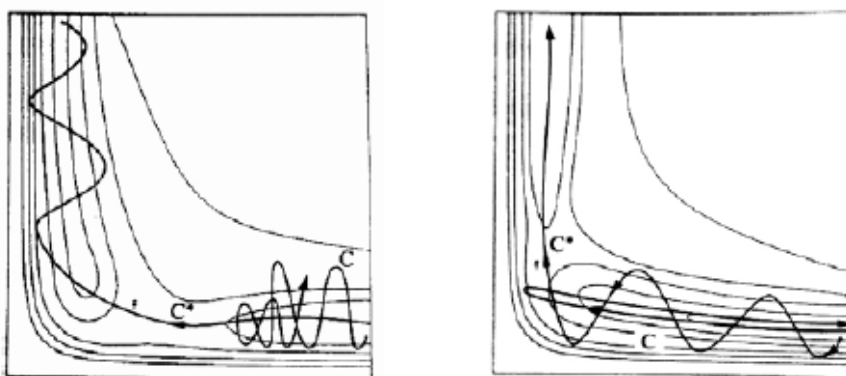


Σ 1.2 Δυναμική ενεργειακή επιφάνεια της αντίδρασης H+H₂ και η ισοδυναμική της μορφή

Όπως παρατηρείται όταν η R_{AB}=∞, η R_{BC} έχει το μήκος του δεσμού H_B-H_C και ουσιαστικά αντικατοπτρίζει τα αντιδρώντα. Η αντίδραση γίνεται μέσω της ελάχιστης διαδρομής (C), και καθώς το H_A πλησιάζει το H_BH_C, η R_{BC} αυξάνεται με ταυτόχρονη αύξηση της δυναμικής ενέργειας, έως το σαγματικό σημείο(C^{*}), όπου περιγράφεται η μεταβατική κατάσταση. Πέραν του σαγματικού σημείου το χημικό σύστημα καταλήγει στα προϊόντα, όπου η R_{AB} είναι η ενδομοριακή απόσταση του μορίου του H₂ και η R_{BC} έχει γίνει άπειρη. Οι διαδρομές A και B που φαίνονται στο σχήμα (Σ 1.2), θεωρούνται ενεργειακά μη ευνοϊκές, αφού αυξάνεται δραματικά η δυναμική ενέργεια του συστήματος.

Οι μοριακές δέσμες μπορούν να απαντήσουν στο ερώτημα που αφορά στο είδος της ενέργειας (κινητική ή δυναμική) που χρειάζεται το χημικό σύστημα για να ξεπεράσει το ενεργειακό φράγμα. Έτσι υπάρχουν δυο περιπτώσεις επιφανειών, η ελκτική και η απωστική (Σ 1.3). Η βασική διαφορά τους είναι το ενεργειακό περιεχόμενο που θα καταστήσει κάθε μία αντίδραση αποτελεσματικότερη. Για την ελκτική επιφάνεια, το σαγματικό σημείο εμφανίζεται νωρίς στη συντεταγμένη της αντίδρασης και η αντίδραση είναι αποτελεσματικότερη, όταν τα αντιδρώντα


συγκρούονται με περίσσεια μεταφορικής ενέργειας, ενώ στην απωστική, που το σαγματικό σημείο εμφανίζεται αργά, για να πραγματοποιηθεί η αντίδραση αποδοτικότερα πρέπει το ενεργειακό περιεχόμενο των αντιδρώντων να εντοπίζεται στους δονητικούς τους βαθμούς ελευθερίας. Τέλος, η μελέτη της δυναμικής επιφάνειας μιας αντίδρασης παρέχει σημαντικές πληροφορίες που αφορούν στον κατάλληλο προσανατολισμό των αντιδρώντων κατά την κρούση, ώστε να είναι αποτελεσματική μία αντίδραση και παρέχουν αξιόλογα στοιχεία για το μηχανισμό της διαδικασίας.




Σ 1.3 Απωστική(αριστερά) και ελκτική(δεξιά) επιφάνεια

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Jeffrey I. Steinfeld; Joseph S. Francisco; William L. Hase, *Chemical Kinetics and dynamics*; second Edition, 1990, Prentice Hal.
2. P. W. Atkins, *Φυσικοχημεία, Τόμος III, 3^η Έκδοση, 2001, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.*
3. Michael O. Pilling and Paul W Seakins; *Reaction Kinetics, 1995, Oxford Science Publications.*
4. A Arrhenius; *Z. Physik. Chem.*; 1889, 4, 226.
5. M. Boadeustein, *Z.Physik. Chem, 1913, 85, 329.*
6. N. N. Semenov, *Zhur. Fiz. Khim.*, 1943, 17, 187.



“Κεφάλαιο 2”



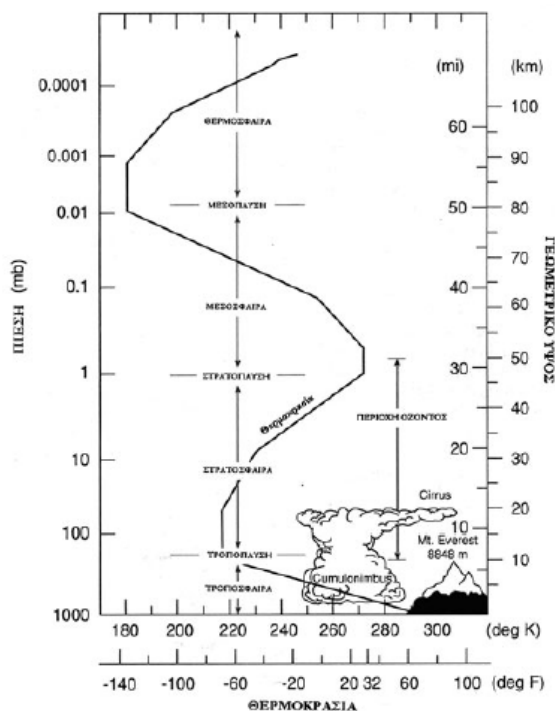
2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ατμόσφαιρα αποτελείται από ένα μείγμα χημικών ενώσεων και αποτελεί ένα δυναμικά, φωτοχημικά, μεταβαλλόμενο σύστημα. Τα βασικά συστατικά^{1,2} της είναι το άζωτο (N₂, 78%) και το οξυγόνο (O₂, 21%), ενώ σε σημαντικά μικρότερο ποσοστό βρίσκονται άλλες χημικές οντότητες, όπως ευγενή αέρια, H₂O, O₃, CO και CO₂. Τόσο το άζωτο και το οξυγόνο, όσο και τα ευγενή αέρια χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλους χρόνους ζωής και είναι ομογενοποιημένα σχεδόν σε όλη την ατμόσφαιρα κάτω των 90 km. Οι υπόλοιπες χημικές ενώσεις, αν και βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο, καθόσον αλληλεπιδρούν ισχυρά με την ηλιακή και τη γήινη ακτινοβολία και η παρουσία τους είναι καθοριστική για τη διαμόρφωση του Κλίματος της Γης.

2.2 ΔΙΑΣΤΡΩΜΑΤΩΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Τα τελευταία χρόνια, οι συντελούμενες κλιματικές μεταβολές και η άμεση, διαπιστωμένη διασύνδεση τους με την ανθρωπογενή δραστηριότητα οδήγησε πολλές ερευνητικές ομάδες να εστιαστούν στα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα. Η πολυπλοκότητα των φυσικών και χημικών διεργασιών που συντελούνται στην ατμόσφαιρα, ωστόσο καθιστούν δύσκολη, αλλά ταυτόχρονα προκλητική τη μελέτη της. Η ανάγκη απλοποίησής της οδήγησε στη νοητή διαμέρισή της σε στοιβάδες, προκειμένου να κατηγοριοποιηθούν ορισμένα από τα χαρακτηριστικά της και να οργανωθεί η διερεύνησή της. Βάση της διαστρωμάτωσης αποτέλεσε η παρατηρούμενη θερμοκρασιακή τάση σε σχέση με το υψόμετρο.(Σ 2.1)

Η πρώτη και εγγύτερη στη γη στοιβάδα είναι η τροπόσφαιρα και εκτείνεται από την επιφάνεια της γης έως τα 8 (στους πόλους) – 12 (στους τροπικούς) km. Η θερμοκρασία σ' αυτή την στοιβάδα αυξάνεται με αύξηση του ύψους. Στη συνέχεια, αυξανόμενου του υψομέτρου, η θερμοκρασία σταθεροποιείται (τροπόπαυση) και ακολούθως η τάση αναστρέφεται μεταβαίνοντας στην περιοχή της στρατόσφαιρας. Η συγκεκριμένη περιοχή εκτείνεται ως την στρατόπαυση στα 50 km και περιέχει το 90% του ατμοσφαιρικού O₃. Η στοιβάδα μεταξύ των 50 και 90 km ονομάζεται μεσόσφαιρα και η θερμοκρασία πάλι μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Στην μεσόσφαιρα εμφανίζεται συχνά δυναμική αστάθεια που χαρακτηρίζεται από ταχεία κατακόρυφη ανάμειξη. Η περιοχή άνω των 90 km ονομάζεται θερμόσφαιρα και η θερμοκρασία αυξάνεται φτάνοντας τις μέγιστες τιμές της που εξαρτώνται από την ισχύ της ηλιακής ακτινοβολίας.



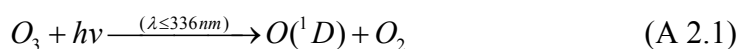
Σ 2.1 Τα στρώματα της ατμόσφαιρας

2.3 ΠΗΓΕΣ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑΣ

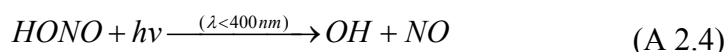
Το δυναμικό οξείδωσης της τροπόσφαιρας ελέγχεται κυρίως από τις ρίζες OH, οι οποίες καθορίζουν την πρωτογενή αποικοδόμηση της πλειοψηφίας των οργανικών πτητικών ενώσεων (VOC). Ωστόσο, ανάλογα με το είδος των προς αναφορά ενώσεων, τη γεωγραφική περιοχή και την ώρα της ημέρας σημαντικές δεξαμενές των VOC μπορεί να είναι οι νιτρικές ρίζες (NO₃, κυρίως τη νύχτα καθώς τις πρωινές ώρες φωτολύεται ταχύτατα) και τα άτομα χλωρίου (Cl), που σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί ακόμα και να κυριαρχούν, ιδιαίτερα σε παράκτιες περιοχές. Τέλος, οι HO₂ ρίζες και το όζον (O₃) συμπληρώνουν τα ‘απορρυπαντικά’ της τροπόσφαιρας και κατά συνθήκη πρέπει να ελέγχεται η συνδρομή τους..

i) Ρίζες OH

Σε ολόκληρη την περιοχή της τροπόσφαιρας η πιο σημαντική πηγή ριζών OH είναι η αντίδραση ηλεκτρονικά διεγερμένων ατόμων οξυγόνου O (¹D) με υδρατμούς. Το O (¹D) παράγεται από τη φωτόλυση O₃ σε κατάλληλα μήκη κύματος.



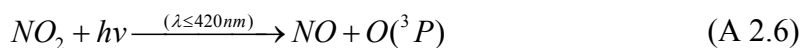
Οι παραπάνω αντιδράσεις είναι αποδοτικότερες σε χαμηλότερα ύψη, όπου η οι υδρατμοί βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία. Σε περιοχές που υπάρχει ανθρώπινη δραστηριότητα και υψηλά ποσοστά ρύπανσης οι ρίζες OH μπορούν να παραχθούν μέσω φωτόλυσης των ενώσεων H_2O_2 και HONO σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Όπως φαίνεται η δραστηριότητα παραγωγής των ριζών OH περιέχει φωτολυτικές αντιδράσεις και συνεπώς η δράση τους είναι εντονότερη κυρίως την ημέρα. Εντούτοις, ρίζες OH παράγονται επίσης τη νύχτα, μέσω αντιδράσεων που συμμετέχουν αλκένια, αλλά και μέσω της θερμικής αποικοδόμησης ενώσεων, όπως το PAN και το HO_2NO_2 . Η μέση συγκέντρωση των ριζών OH στην τροπόσφαιρα είναι 1×10^6 molecules cm^{-3} , ενώ η τιμή τους σε ορισμένες περιοχές, κατά τις μεσημβρινές ώρες έχει φτάνει στο επίπεδο των 2.1×10^7 molecules cm^{-3} .^{3,4}

ii) Όζον (O_3)

Η παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος συνδέεται άμεσα με τα επίπεδα συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου, NO_x , που αποτελούν ενώσεις με ανθρωπογενή κυρίως προέλευση. Αν και η σημαντικότερη διεργασία παραγωγής O_3 εκκινείται από τη φωτόλυση του NO_2 , ο χρόνος ζωής του O_3 είναι ικανός ώστε η χημική του δραστηριότητα να υφίσταται τόσο την ημέρα όσο και την νύχτα. Η συγκέντρωση του O_3 κυμαίνεται από 10-100 ppb, ως συνέπεια της διακύμανσης που παρατηρείται ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος, ενώ η μέση τιμή της στην τροπόσφαιρα είναι 34 ppb⁵.



iii) Νιτρικές ρίζες (NO_3)

Η παραγωγή των νιτρικών ριζών πραγματοποιείται σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Η οξειδωτική δράση των νιτρικών ριζών είναι ιδιαίτερα σημαντική κατά τις νυχτερινές ώρες, καθόσον κατά την διάρκεια της ημέρας φωτολύονται προς παραγωγή NO_2 και NO . Η συγκέντρωση των NO_3 κυμαίνεται μεταξύ 5-450 ppt⁵.

iv) Ρίζες HO_2

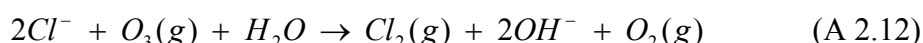
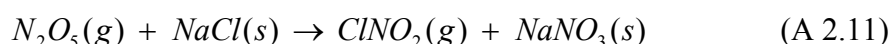
Οι υδροπερόξυ ρίζες παράγονται κυρίως μέσω της αντίδρασης ατόμων H με HCO , ενώσεις που αποτελούν προϊόντα διεργασιών που συμβαίνουν στην τροπόσφαιρα (π.χ. φωτόλυση φορμαλδεΐδης). Το σχήμα παραγωγή τους φαίνεται ακολούθως:



Τέλος, οι υδροπερόξυ ρίζες παράγονται επίσης μέσω θερμικής διάσπασης του HO_2NO_2 . Η μέση συγκέντρωση των ριζών HO_2 είναι περίπου 8ppt¹.

v) Άτομα Χλωρίου (Cl)

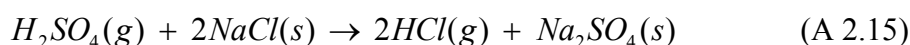
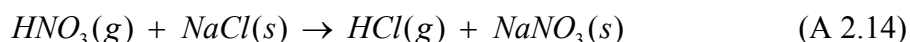
Όπως προαναφέρθηκε, το κυρίαρχο συστατικό της ατμόσφαιρας είναι οι ρίζες OH. Ωστόσο, μετρήσεις πεδίου των τελευταίων ετών προσδιόρισαν ότι οι συγκεντρώσεις των ατόμων Cl κυμαίνονται σε επίπεδα συγκεντρώσεων (10^4 - 10^6 molecule cm^{-3})¹, ικανά ώστε να συνεισφέρουν σημαντικά στο οξειδωτικό δυναμικό της τροποσφαιρικής χημείας. Η παραγωγή των ατόμων Cl στην τροπόσφαιρα εμπλέκει ετερογενείς διεργασίες, κυρίως σε θαλάσσια περιβάλλοντα, κατά το σχήμα:¹



Επιπλέον, τα άτομα Cl παράγονται μέσω της αντίδρασης HCl με OH:



Όπως φαίνεται σημαίνοντα ρόλο για το συγκεκριμένο σχήμα παίζει το HCl. Το υδροχλώριο παράγεται τόσο μέσω διαδικασιών που συμβαίνουν πάνω σε αερολύματα χλωριούχου νατρίου:



όσο και από βιογενείς (εκπομπές ηφαιστειών) και ανθρωπογενείς πηγές. Επίσης υπάρχουν ενδείξεις για την απελευθέρωση επιπλέον χλωριωμένων ενώσεων πέραν

του υδροχλωρίου, όπως το HOCl και Cl₂, οι οποίες βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις, κυρίως σε παράκτιες περιοχές. Τα HOCl και Cl₂ όταν φωτολυθούν παράγουν ατομικό χλώριο:



Η μέση συγκέντρωση ατόμων Cl δεν είναι απόλυτα προσδιορισμένη γεγονός που οφείλεται στη μεγάλη δραστηριότητά του και την ανομοιογενή χωρική κατανομή του. Τα επίπεδά του εκτιμώνται σε $\sim 10^4$ molecule cm⁻³, συγκέντρωση που σε συνδυασμό με τη δραστηριότητά τους αποτελεί όριο, για τη συμπερίληψη του στη φωτοχημεία της ατμόσφαιρας. Εφόσον η φωτοχημεία ατόμων Cl φέρεται σημαντική, στον υπολογισμό των ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής μια ένωσης, θα πρέπει να συμπεριληφθεί η συνδρομή της χημείας του χλωρίου και να αποτιμηθεί η επίδρασή του. Συνεπώς, η έκφραση του δραστικού ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής των VOC λαμβάνει τη μορφή:

$$\frac{1}{\tau_{\text{συνολικός}}} = \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{Cl}} \quad (\text{E 2.18})$$

2.4 ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΟΡΓΑΝΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των οργανικών πτητικών ενώσεων ποικίλει ανάλογα, με την χημική τους αποικοδόμηση, τη συνδρομή των διαφόρων οξειδωτικών της ατμόσφαιρας, καθώς και την ενδεχόμενη φωτόλυση τους. Μαθηματικά, ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής μιάς ένωσης που αποικοδομείται χημικά περιγράφεται από την έκφραση:

$$\tau = \frac{1}{k_x[X]} \quad (\text{E 2.19})$$

όπου [X] είναι η μέση συγκέντρωση του δραστικού οξειδωτικού και k_x ο συντελεστής ταχύτητας της πρωτογενούς αντίδρασης αποικοδόμησης.

Τα αλκάνια αντιδρούν με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας (OH, NO₃, Cl) και ο πιο συνήθης μηχανισμός αντίδρασής τους είναι η απευθείας απαγωγή ατόμων H. Οι αντιδράσεις τους με ρίζες OH είναι ταχείες, ενώ με το NO₃ είναι σχετικά αργές (10^{-16} με 10^{-18} cm³ molecule⁻¹ s⁻¹). Τέλος, οι αντιδράσεις με το Cl είναι κατά κανόνα οι πιο γρήγορες, αλλά η επίδρασή τους στην τροποσφαιρική αποικοδόμηση σχετίζεται άμεσα από τα επίπεδα συγκεντρώσεών τους, τη χωρική κατανομή και τη γεωγραφική περιοχή αναφοράς.

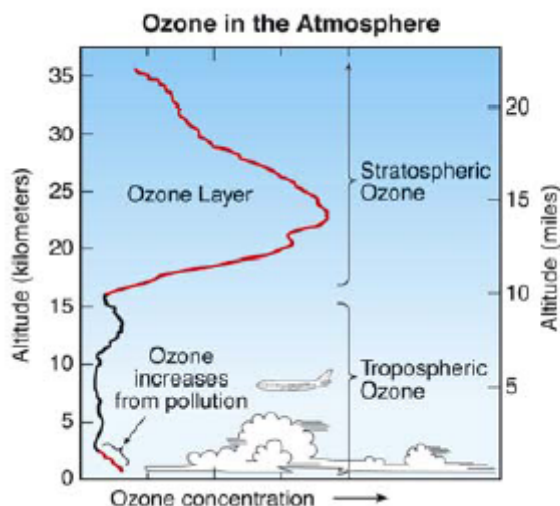
Όσον αφορά στα αλκένια, οι αντιδράσεις τους με τις ρίζες OH είναι συνήθως ταχείες διεργασίες, ενώ συντελούνται, κυρίως, μέσω προσθήκης των ριζών OH στον ακόρεστο δεσμό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο μηχανισμός των συγκεκριμένων διεργασιών συμπεριλαμβάνει το σχηματισμό ενδιάμεσου συμπλόκου προσθήκης (adduct), το οποίο είτε σταθεροποιείται μέσω κρούσεων είτε διασπάται προς τα αρχικά αντιδρώντα, ως συνέπεια της περίσσειας ενέργειας που διαθέτει. Παρόμοιος είναι ο μηχανισμός αντίδρασης των ριζών NO₃, με ακόρεστες ενώσεις. Τέλος, οι αντιδράσεις των αλκενίων με άτομα Cl είναι επίσης ταχείες και σε σύγκριση με τις αντίστοιχες των ριζών OH, αν και πραγματοποιούνται επίσης μέσω προσθήκης στο διπλό δεσμό, το μονοπάτι απαγωγής ατόμου υδρογόνου μπορεί να είναι πιο συναγωνιστικό.

2.5 ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Η παρουσία οξειδωτικών ενώσεων (ρίζες OH, Cl, NO₃, και O₃), στην περιοχή της τροπόσφαιρας, σε συνδυασμό με την παρουσία πτητικών οργανικών ενώσεων, βιογενούς ή ανθρωπογενούς προελεύσεως, οδηγεί σε μια σειρά αντιδράσεων που καθιστούν την χημεία της τροπόσφαιρας ένα ιδιαίτερα δισεπίλυτο πρόβλημα. Γνωστών των πηγών των οξειδωτικών, αλλά και των αντιδράσεων αποικοδόμησης των οργανικών πτητικών ενώσεων, το πολύπλοκο αυτό χημικό σχήμα απλοποιείται. Ωστόσο, ένα μείζον ζήτημα που προκύπτει και είναι σημαίνουσας βαρύτητας είναι η διασύνδεση των συγκεκριμένων ατμοσφαιρικών διεργασιών με την παράγωγή και την καταστροφή του τροποσφαιρικού - “κακού” όζοντος.

2.5.1 Τροποσφαιρικό όζον

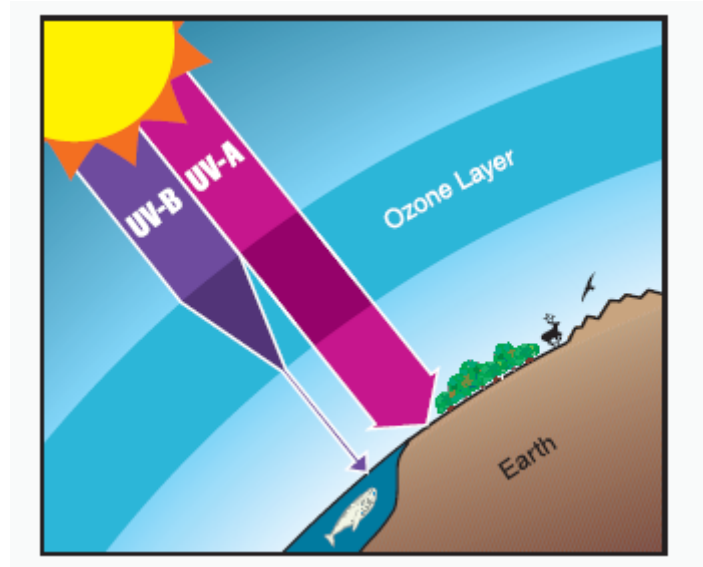
Το όζον που βρίσκεται στην τροπόσφαιρα αποτελεί μόλις το 10% του συνολικού όζοντος που υπάρχει στην ατμόσφαιρα. Η παράγωγή του όζοντος οφείλεται τόσο σε φυσικές όσο και ανθρωπογενούς προέλευσης πηγές.⁶ Οι αυξημένες συγκεντρώσεις όζοντος πλησίον της επιφάνειας της Γης, είναι υπεύθυνες για σημαντικά προβλήματα υγείας, τόσο για τον άνθρωπο και το ζωικό κόσμο, εν γένει, όσο και για τη χλωρίδα του πλανήτη. Επίσης παίζει σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου καθώς κατηγοριοποιείται στα ισχυρά θερμοκηπιακά αέρια λόγω της έντονης απορρόφησής του στη μάντα του υπερύθρου.



Σ 2.2 Συγκέντρωση του O₃ στην τροπόσφαιρα και την στρατόσφαιρα

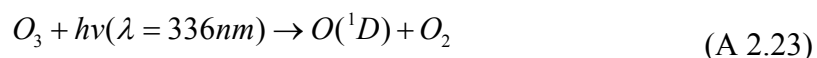
2.6 ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Το μεγαλύτερο ποσοστό του ατμοσφαιρικού όζοντος, 90%, βρίσκεται στην περιοχή της στρατόσφαιρας.¹ Για το λόγο αυτό η συγκεκριμένη στοιβάδα χαρακτηρίζεται επίσης ως στρώμα όζοντος.⁶ Η συγκέντρωση του όζοντος μετρείται σε μονάδες Dobson (DU), όπου 1 Dobson ισούται με 2.69×10^{16} μόρια όζοντος ανά cm^{-2} σε θερμοκρασία $T=273\text{K}$ και πίεση $P=1 \text{ atm}$. Το εύρος των συγκεντρώσεων του όζοντος που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα κυμαίνεται από 200 έως 500 DU και ποικίλει ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος και ύψος, καθώς και με την εποχή στην οποία γίνονται οι μετρήσεις. Οι μεγαλύτερες τιμές συγκεντρώσεων O₃ παρατηρούνται κυρίως το χειμώνα και το φθινόπωρο στους πόλους και στα μεσαία γεωγραφικά πλάτη. Αντίθετα, παρατηρούνται χαμηλά επίπεδα όζοντος, εποχιακά, την άνοιξη και γεωγραφικά στις τροπικές περιοχές. Το στρατοσφαιρικό όζον είναι γνωστό και ως “καλό” όζον^{7,8}, καθώς αποτελεί την ‘ασπίδα’ του πλανήτη μας από την υπεριώδη ακτινοβολία UV-B. Η ακτινοβολία UV-B είναι εξαιρετικά βλαβερή και ευθύνεται μεταξύ άλλων για την δημιουργία καρκινωμάτων στο ανθρώπινο δέρμα, ενώ έχει καταστροφικές επιπτώσεις επίσης, σε μικροοργανισμούς και φυτά.

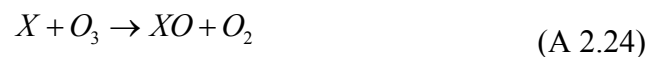


Σ 2.3 Προστασία του στρώματος όζοντος από την UV-B ακτινοβολία

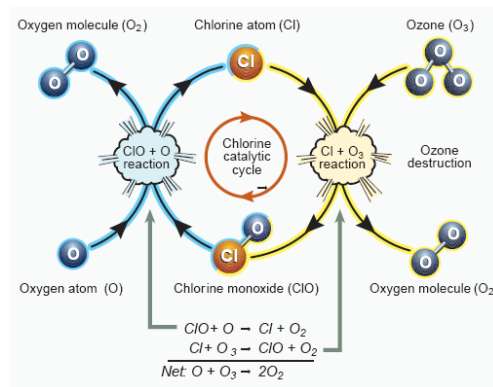
Η αραίωση της στοιβάδας του όζοντος έχει ως συνέπεια, η ηλιακή ακτινοβολία να ρέει προς της τροπόσφαιρα. Ως εκτούτου, φωτολύονται περισσότερα μόρια NO_2 με αποτέλεσμα να παράγεται περισσότερο όζον στην τροπόσφαιρα και να παρατηρούνται αυξημένες συγκεντρώσεις O_3 στην εγγύτερη της επιφανείας της γης περιοχή. Το σχήμα κατανάλωσης και παραγωγής όζοντος προτάθηκε το 1930 από τον Charman⁹ και με βάση αυτό υπολογίζεται η στάσιμη συγκέντρωσή του.



Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις (κύκλος του Charman) η ποσότητα του όζοντος που καταναλώνεται επαναπαράγεται. Το 1970 μετρήσεις πεδίου υπέδειξαν σημαντικές αποκλίσεις της μετρούμενης συγκέντρωσης του O_3 , σε σχέση με αυτή που υπολογίζονταν μέσω του μοντέλου του Charman. Αυτή η παρατήρηση εξηγήθηκε μέσω της καταλυτική δράσης δραστικών ριζών X και $X\text{O}$ οι οποίες εισέρχονται στον κύκλο του όζοντος και επιταχύνουν την καταστροφή του.

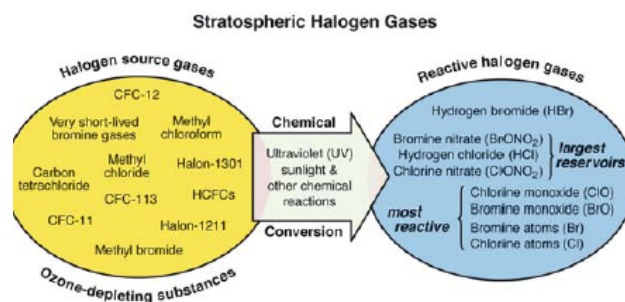


Τη δεκαετία του '80 υποδείχθηκε από την επιστημονική κοινότητα ότι οι χλωροφθοράνθρακες (CFC's) είναι η βασική πηγή δραστικών ενώσεων (Cl) στη στρατόσφαιρα. Πλέον είναι γνωστό ότι ευθύνονται για το 90 % της παρουσίας ατόμων Cl/ClO στην περιοχή. Ο μηχανισμός δράσης τους φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα (Σ 2.4).



Σ 2.4 Κύκλος καταστροφής του O₃

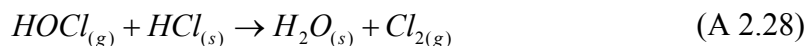
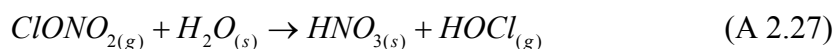
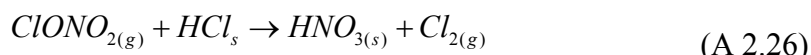
Οι αδρανείς αλογονούχες ενώσεις μετατρέπονται είτε μέσω χημικών αντιδράσεων είτε με φωτόλυση σε δραστικές μορφές που καταλύουν τον κύκλο του όζοντος (Σ 2.5). Οπότε πέρα από τη δημιουργία ομάδων, όπως Cl/ClO, δημιουργούνται επιπλέον αποθήκες δραστικών αλογόνων οι οποίες με την αέρια κυκλοφορία μεταφέρονται στην περιοχή των πόλων.



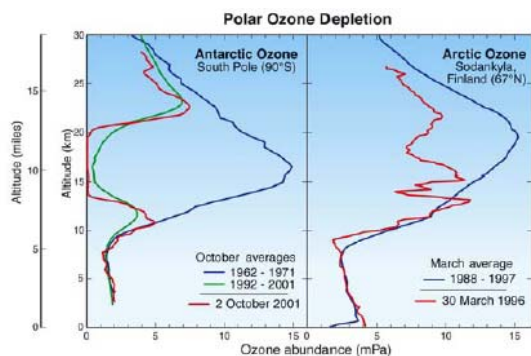
Σ 2.5 Μετατροπή αδρανών αλογονούχων ενώσεων.

Τη δεκαετία των 80's παρατηρήθηκε αισθητή μείωση της συγκέντρωσης στην περιοχή της Ανταρκτικής, η οποία καθιερώθηκε ως 'τρύπα του όζοντος' (Σ 2.6). Διερευνώντας το φαινόμενο αυτό εξάχθηκε το συμπέρασμα ότι στην περιοχή αυτή λόγω των πολύ χαμηλών θερμοκρασιών σχηματίζονται παγοκρυστάλλοι (Πολικά Στατοσφαιρικά Σύννεφα, PSC, T~185K). Τα PSC είναι επιφάνειες πάνω στις οποίες

ενώσεις, όπως το HCl και ClONO_2 εκκινούν ετερογενείς αντιδράσεις και δημιουργούν αποθήκες χλωρίου .




Αυτές οι αντιδράσεις συμβαίνουν το χειμώνα. Κατά την περίοδο της άνοιξης οι ενώσεις αυτές (Cl_2 , HOCl) φωτολύονται και δίνουν ζεύγη δραστικών ομάδων, όπως Cl/ClO , οι οποίες εισέρχονται στον κύκλο και εκκινούν αντιδράσεις καταστροφής του όζοντος. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο στην Ανταρκτική σε σχέση με την Αρκτική, διότι η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη και επιτρέπει τη δημιουργία άφθονών PSC για την μετατροπή αλογονούχων ενώσεων μέσω ετερογενών διαδικασιών(Σ 2.6) .




Σ 2.6 Αραίωση του όζοντος στην περιοχή των πόλων

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts J.N. Jr., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, 2000.
2. Wayne R.P., *Chemistry of atmospheres*, 2nd Edition, 1991, Oxford university press, New York.
3. Hein R., Crutzen P. J., *Global Biogeochemical Cyclew*, 1997, 11, 43.
4. Berresheim H. Plass-Dulmer C. Elste, T. Mihalopoulos, N. and Rohrer, F. J> *Atm. Chem. And Phys.* 2003, 3, 639.
5. <http://www.atmosphere.mpg.de>
6. <http://www.al.noaa.gov>
7. H. B. Singh; *Composition Chemistry and Climate of the Atmosphere*, ITP, 1st Edition, 1995.
8. <http://www.qsfc.nasa.gov/~Understanding> Ozone
9. S. Chapman; *Phil. Mag.*, 1930, 10, 369.



“Κεφάλαιο 3”



3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες, η διερεύνηση του ρόλου των καρβοξυλικών οξέων (RC(O)OH), ως ρυπαντές της τροπόσφαιρας, αλλά και του περιβάλλοντος, εν γένει, έχει αποτελέσει πεδίο μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων. Περισσότερο συγκεκριμένα, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει επικεντρωθεί στα καρβοξυλικά οξέα μικρού μοριακού βάρους, όπως το μυρμηκικό (HC(O)OH) και το οξικό ($\text{CH}_3\text{C(O)OH}$) οξύ. Το εύρος του επιστημονικού ενδιαφέροντος εκτείνεται από την ομογενή χημεία αέριας και υγρής φάσης, στην οποία συμμετέχουν τα καρβοξυλικά οξέα στην ατμόσφαιρα, μέχρι την ετερογενή χημεία και την αλληλεπίδρασή τους με αερολύματα και σωματίδια.^{1,2,3} Όσον αφορά στη χημεία αέριας φάσης, η οποία αποτελεί τη βασική δεξαμενή της πλειοψηφίας των ρυπαντών που εκλύονται στην ατμόσφαιρα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν οι αντιδράσεις τους με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας (OH , Cl , NO_3 και O_3). Οι αντιδράσεις των RC(O)OH με τις ρίζες OH που αποτελούν, κατά το πλείστον το κυρίαρχο οξειδωτικό της ατμόσφαιρας έχουν αποτελέσει πεδίο μελέτης πολλών ερευνητικών ομάδων^{4,5}. Η συστηματική και επί μακρόν μελέτη των συγκεκριμένων αντιδράσεων έχει οδηγήσει πλέον σε έγκυρα με σχετικά μικρή αβεβαιότητα κινητικά δεδομένα, καθώς επίσης και στην αποσαφήνιση του μηχανισμού των αντιδράσεων που εκκινούν. Οι περισσότερες μελέτες αφορούν κυρίως, στο οξικό οξύ. Η διευκρίνιση του ρόλου και της επίδρασης των οργανικών πτητικών ενώσεων στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα προϋποθέτει τη διεξοδική μελέτη των αντιδράσεών τους με το σύνολο των οξειδωτικών της ατμόσφαιρας, που υπό συγκεκριμένες συνθήκες και σε ορισμένες γεωγραφικές περιοχές, η χημεία τους δύναται να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο. Καινούρια δεδομένα από μετρήσεις πεδίου ενδεικνύουν ότι η χημεία του χλωρίου, σε πολλές περιπτώσεις ενδέχεται να είναι σημαντική, ιδιαίτερα σε παράκτιες περιοχές, και θα πρέπει να συμπεριληφθεί κατά τη συνολική αποτίμηση της συνολικής επίδρασης των διαφόρων οργανικών πτητικών ενώσεων στην Ατμόσφαιρα¹. Τα διαθέσιμα στη βιβλιογραφία κινητικά δεδομένα για τις αντιδράσεις ατόμων Cl με καρβοξυλικά οξέα είναι εξαιρετικά περιορισμένα. Η συγκεκριμένη έλλειψη δημιούργησε το κίνητρο για την παρούσα διατριβή, σκοπός της οποίας ήταν η διεξοδική μελέτη της αντίδρασης του οξικού οξέος με τα άτομα χλωρίου, η οποία θα καταλήξει τόσο στην εξαγωγή αξιόπιστων κινητικών δεδομένων, όσο και στην αποκωδικοποίηση του μηχανισμού αποικοδόμησης του συγκεκριμένου οξέος στην τροπόσφαιρα.

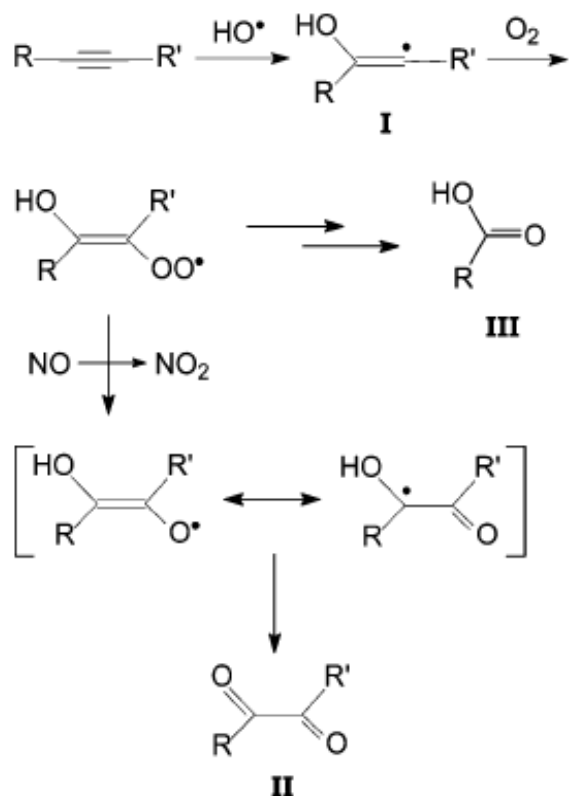
3.2 ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ

Τα καρβοξυλικά οξέα ανήκουν στην κατηγορία των Οξυγονωμένων Οργανικών Πτητικών Ενώσεων (OVOC's) και αποτελούν το 25% των μη μεθανικών υδρογονανθράκων. Τα μικρού μοριακού βάρους καρβοξυλικά οξέα βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στην ατμόσφαιρα, από αυτά μεγαλύτερου μοριακού βάρους. Η συγκέντρωση του οξικού οξέος κυμαίνεται μεταξύ 0.05 και 16 ppbv.² Στην αέρια φάση η συγκέντρωση του $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ είναι δυο τάξεις μεγέθους χαμηλότερη σε μη ρυπασμένες θαλάσσιες περιοχές, όπου οι συγκεντρώσεις μπορεί να είναι περίπου στα 0.05 ppbv, σε σχέση με αντίστοιχα ρυπασμένες περιοχές, που η συγκέντρωση πλησιάζει τα 10 ppbv.

Οι συγκεντρώσεις του οξικού οξέος σε ρυπασμένες περιοχές, όπως στην ατμόσφαιρα του Λος Αντζελες, κυμαίνονται στα υψηλά επίπεδα 4 – 8 ppbv. Αξίζει να αναφερθεί ότι στην μεσο-τροπόςφαιρα (5km από την επιφάνεια της Γης), αλλά και σε μεγαλύτερα τροποσφαιρικά ύψη, η συγκέντρωση του οξικού οξέως έχει εύρος από 0.5-0.6 ppbv.

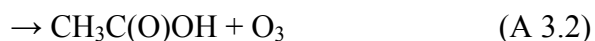
3.3 ΠΗΓΕΣ ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η διαθέσιμη βιβλιογραφία σχετική με πηγές καρβοξυλικών οξέων στην ατμόσφαιρα είναι εξαιρετικά εκτενής. Η παραγωγή τους γίνεται τόσο πρωτογενώς, όσο και δευτερογενώς. Πρωτογενώς μπορεί να προέρχονται είτε από ανθρωπογενείς δράσεις (καύση βιομάζας, εκπομπές εξατμίσεων αυτοκινήτων), είτε από βιογενείς εκπομπές (εκπομπές βακτηριακών μεταβολισμών και σύνθεση στα φυτά¹). Δευτερογενώς, παράγονται από την αποικοδόμηση των υδρογονανθράκων και των προϊόντων τους. Οι κύριοι μηχανισμοί παραγωγής αυτών των οξέων είναι οι αντιδράσεις των ολεφινών με όζον, των υπερόξυ ριζών (RO_2), με ρίζες HO_2 , καθώς και οξειδωση των αλκινίων. Οι ολεφίνες εντοπίζονται κυρίως σε παραθαλάσσιες περιοχές και εκπέμπονται από την επιφάνεια της θάλασσας. Μερικές ολεφίνες που παράγουν οξικό οξύ μέσω του άνωθεν μηχανισμού είναι και το cis και trans βουτένιο. Ο μηχανισμός οξειδωσης (M 3.1) των αλκινίων παρατίθεται στο παρακάτω διάγραμμα².



Μ 3.1 Μηχανισμός παραγωγής καρβοξυλικών με οξείδωση αλκινίων

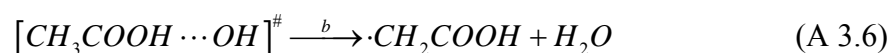
Μια εξίσου σημαντική πηγή οξικού οξέος είναι η αντίδραση των υπεροξυ καρβοξυλο-ριζών με ρίζες HO₂¹.



3.4 ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Οι περισσότερες οργανικές πτητικές ενώσεις αποικοδομούνται στην ατμόσφαιρα, κυρίως, μέσω των αντιδράσεων τους με τα οξειδωτικά της (OH, Cl, O₃, NO₃), της φωτόλυσης τους και της υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Στην αέρια φάση, όπως προαναφέρθηκε, συνήθως, η κύρια διαδικασία αποικοδόμησης τους είναι η αντίδραση τους με τις ρίζες OH σύμφωνα με τον μηχανισμό^{5,8} (A 3.5, 3.6)






Όπως φαίνεται, η συγκεκριμένη αντίδραση συντελείται μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών απόσπασης υδρογόνου. Η προσθήκη στο διπλό δεσμό του καρβονυλίου (C=O), αποτελεί ένα επιπρόσθετο πιθανό μονοπάτι, η συνεισφορά του οποίου, ωστόσο, δεν είναι σημαντική⁶.

Όσον αφορά στην αντίδραση των ατόμων Cl με το CH₃C(O)OH, τα διαθέσιμα κινητικά και μηχανιστικά δεδομένα στη βιβλιογραφία είναι εξαιρετικά ελλιπή. Συγκεκριμένα, υπάρχει μόνο μία κινητική μελέτη από τους Moortgart *et al*⁷, στην οποία έχει προσδιοριστεί ο συντελεστής σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης σε πίεση P: 1 Atm και θερμοκρασία T = 296 K.


Στην παρούσα εργασία προσδιορίζεται, για πρώτη φορά, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων χλωρίου (Cl) με οξικό οξύ (CH₃C(O)OH), με τη χρήση απόλυτων τεχνικών μέτρησης κινητικών παραμέτρων, στην αέρια φάση. Επιπρόσθετα, αποτελεί την πρώτη μέτρηση της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από την πίεση P: $2 \times 10^{-3} - 700$ Torr και τη θερμοκρασία T: 263 – 363 K. Τέλος, η ανάλυση των τελικών προϊόντων και τα προκύπτοντα κινητικά αποτελέσματα χρησιμοποιούνται συνδυαστικά για τη διεξοδική διερεύνηση και διαλεύκανση του μηχανισμού της αντίδρασης και της παρατηρούμενης αντιστροφής της δραστηριότητας του οξικού οξέος έναντι των δραστικών οξειδωτικών οντοτήτων της τροπόσφαιρας, άτομα Cl και ρίζες OH.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. *Carbocyclic acids in the troposphere, occurrence, source and sinks: a review*
A. Chebbi and P. Carlier, *Atmospheric Environment*, Vol 30, No 24, pp. 4233-4249, 1996
2. Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts J.N. Jr., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, 2000
3. Εμμανουήλ Ρωμανιάς, *Διδακτορική Διατριβή*, 2009, Πανεπιστήμιο Κρήτης Τμήμα Χημείας.
4. Singleton, D. L.; Paraskevopoulos G.; Irwin R. S. , *J. AM. Chem. Soc.* 1989, 111, 5248-5251.
5. Butkovskaya, N. I.; Kukui, A.; Pouvesle, N.; Le Bras, G., *J. Phys. Chem. A.*, 2004, 108, 7021-7026
6. *Theoretical and experimental study of the product branching in the reaction of acetic acid with OH radicals* F. De Smedt, X. V. Bui, T.L. Nguyen, J. Peeters and L. Vereecken, *J. Phys. Chem A* 2005, 109, 2401-2409.
7. Koch, S.; Moortgat, G. K.; *Chem. Phys. Letters*, 1990, 173.
8. De Smedt, F.; Bui, X., V.; Nguyen, T., L.; Peeters, J.; Vereecjen, L., *J. Phys. Chem. A*, 2005, 109, 2401-2409



“Κεφάλαιο 4”



4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Παρά το γεγονός ότι οι αντιδράσεις που συμβαίνουν στην αέρια φάση συνιστούν τις απλούστερες διεργασίες ομογενούς και ετερογενούς χημείας, η ποσοτικοποίηση των φαινομένων και η εξαγωγή κινητικών παραμέτρων αποτελούν δύσκολο εγχείρημα. Η δυσκολία έγκειται στον ακριβή προσδιορισμό των συγκεντρώσεων τόσο των αντιδρώντων, όσο και των προϊόντων. Γι' αυτό το λόγο οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν ευαίσθητες τεχνικές, όπως φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis), υπερύθρου (IR) και φασματομετρία μάζας (MS). Πέρα από τις δυσκολίες κατασκευής κατάλληλης πειραματικής διάταξης, υπάρχουν επίσης δυσκολίες που αφορούν στη χημεία του συστήματος. Ένα εκ των βασικών προβλημάτων είναι η παρουσία δευτερογενών ή ετερογενών χημικών διεργασιών που επηρεάζουν τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και συνεπώς τη μέτρηση του συντελεστή της ταχύτητας.

Για να αποφευχθεί το πρόβλημα των δευτερογενών ταχέων αντιδράσεων, το 1965 κατασκευάστηκε από τους Benson et al^{1,2}, η τεχνική VLPP (Very Low Pressure Pyrolysis) η οποία αρχικά χρησιμοποιήθηκε στον προσδιορισμό συντελεστών ταχύτητας μονομοριακών αντιδράσεων πυρόλυσης. Η τεχνική αυτή εξελίχθηκε και το 1978 δημιουργήθηκε η τεχνική VLPR (Very Low Pressure Reactor)^{3,4}, στην οποία είναι εφικτός σχεδόν ο πλήρης έλεγχος δευτερογενών διεργασιών. Η τεχνική είναι συζευγμένη με την ευαίσθητη τεχνική της φασματομετρίας μαζών, μέσω της οποίας ανά πάσα χρονική στιγμή μπορεί να προσδιοριστούν οι στάσιμες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων συμπεριλαμβανομένων και εκείνων που μετέχουν στη δευτερογενή διαδικασία. Η συγκεκριμένη τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί στην μελέτη διμοριακών αντιδράσεων μεταξύ ατόμων ή ριζών και σταθερών μορίων⁵⁻¹³ καθώς και στη μέτρηση απόλυτων συντελεστών ταχύτητας τόσο ταχέων αντιδράσεων ($k \leq 1 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) όσο και αργών αντιδράσεων ($k \geq 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Η τεχνική VLPR έχει χρησιμοποιηθεί από την ερευνητική μας ομάδα και την διεξοδική μελέτη ετερογενών αντιδράσεων¹⁴ δίνοντας αξιόπιστα αποτελέσματα.

4.2 ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ VLPR-MS

Η ικανότητα της τεχνικής να παράγει αξιόπιστους συντελεστές ταχύτητας έγκειται στην ικανοποίηση των βασικών αρχών λειτουργίας της τεχνικής που είναι α) οι μοριακές συνθήκες και β) η επίτευξη συνθηκών στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. ως μοριακή χαρακτηρίζεται η ροή στην οποία ο

αριθμός των κρούσεων με τα τοιχώματα είναι κατά πολύ μεγαλύτερος σε σχέση με τις κρούσεις μεταξύ των μορίων στην αέρια φάση. Αυτό επιτυγχάνεται με τη διασφάλιση της ολικής πίεσης μικρότερης των 10mTorr, χρησιμοποιώντας τριχοειδείς σωλήνες, σε συνδυασμό και με το χρόνο παραμονής μέσα στον αντιδραστήρα που καθορίζεται από την οπή διαφυγής (οπή μεταβλητού διαμετρήματος).

Η δεύτερη βασική αρχή λειτουργίας της VLPR είναι η δημιουργία στάσιμης συγκέντρωσης των μορίων στον αντιδραστήρα. Η στάσιμη συγκέντρωση ουσιαστικά σημαίνει, ότι η παροχή του μορίου ισούται με την κατανάλωση του, τόσο λόγω της διαφυγής του όσο και λόγω της χημικής του αντίδρασης. Η μαθηματική έκφραση δίνεται από την σχέση:

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{\text{αριθμόςμορίωνπουείσερχονται}}{\text{χρόνος} \cdot \text{όγκος}} = u_{\text{reaction}} + u_{\text{escape}} \quad (\text{E 4.1})$$

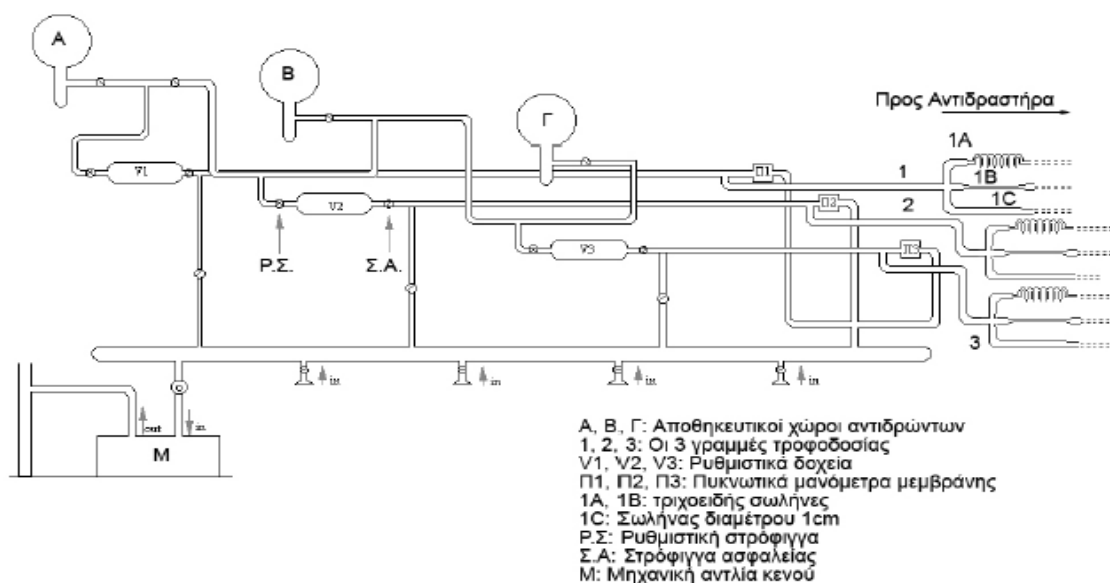
Συνεπώς, για να εξαχθούν αξιόπιστα αποτελέσματα θα πρέπει να μετρηθούν πειραματικά οι δυο φυσικές διαδικασίες, η ροή των αντιδρώντων και η διαφυγή τους από τον αντιδραστήρα, καθώς επίσης και η μέτρηση της στάσιμης συγκέντρωσης τους στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. .

4.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΔΙΑΤΑΞΗΣ VLPR-MS

Η πειραματική διάταξη VLPR-MS αποτελείται από τέσσερα βασικά τμήματα, η σωστή λειτουργία των οποίων δίνει την δυνατότητα για την εξαγωγή των κινητικών αποτελεσμάτων. Το πρώτο τμήμα της διάταξης είναι το *Σύστημα Ροής*, το οποίο περιλαμβάνει τους αποθηκευτικούς χώρους φύλαξης των αντιδρώντων και τις ανεξάρτητες γραμμές τροφοδοσίας του Αντιδραστήρα Knudsen (Σύστημα Αντίδρασης), ο οποίος αποτελεί το δεύτερο κατά σειρά τμήμα της τεχνικής. Ο αντιδραστήρας Knudsen αποτελεί τη καρδιά του συστήματος καθώς στο εσωτερικό του συντελείται η ανάμιξη και αντίδραση των δραστικών συστατικών. Ακολούθως αντιδρώντα και προϊόντα διαφεύγουν από χαρακτηριστική οπή μεταβλητής διαμέτρου και οδηγούνται στο *Σύστημα Ανίχνευσης (QMS)*, το οποίο χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό του μελετούμενου αντιδρώντος συστήματος. Το τέταρτο και τελευταίο τμήμα της διάταξης είναι το *Σύστημα Εκκένωσης* αποτελούμενο από ένα διαφορικά αντλούμενο θάλαμο για την δημιουργία των κατάλληλων συνθηκών για την ορθή λειτουργία του φασματογράφου μαζών.

4.3.1 ΣΥΣΤΗΜΑ ΡΟΗΣ

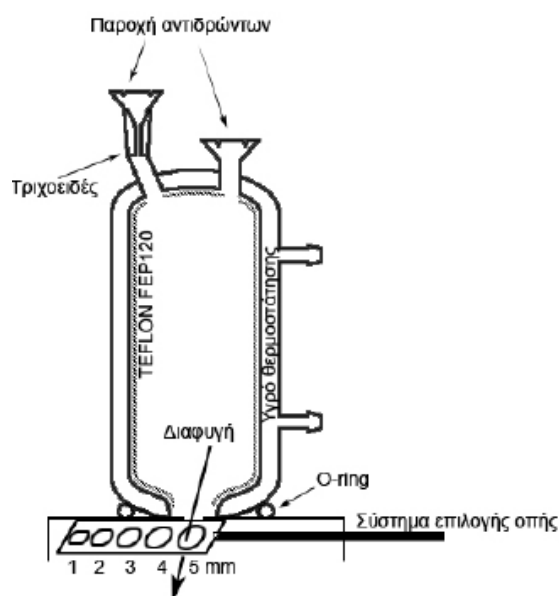
Το σύστημα ροής είναι τμήμα της διάταξης κατασκευασμένο εξολοκλήρου από πυρίμαχο γυαλί (Σ 4.1). Αποτελεί το τμήμα της διάταξης όπου αποθηκεύονται τα αέρια αντιδρώντα, ώστε να είναι δυνατή η τροφοδοσία τους κατά την διάρκεια του πειράματος. Το σύστημα παροχής αερίων διαμερίζεται, με κατάλληλη συνδεσμολογία βαλβίδων ασφαλείας, σε τρία πανομοιότυπα, απομονωμένα τμήματα (1,2,3), ώστε να είναι εφικτή η ανεξάρτητη τροφοδοσία των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα. Η πίεση σε κάθε ένα από αυτά τα τμήματα μετράται με τη χρήση “μεταλλακτών πίεσεων οι οποίοι προσδιορίζουν τη διαφορά πίεσης μεταξύ δύο διαφορετικών μετρητικών θέσεων. Οι συγκεκριμένοι μεταλλάκτες εμπεριέχουν ένα ελαστικό διάφραγμα (μεμβράνη), το οποίο μετατοπίζεται λόγω των διαφορετικών πιέσεων που ασκούνται στις δύο πλευρές του. Η μετατόπιση του διαφράγματος μετράται από έναν άλλο, μεταλλάκτη μετατοπίσεως (*Validyne*), ο οποίος παράγει στην έξοδό του, ένα αναλογικό ηλεκτρικό σήμα. Για το λόγο αυτό, η μία πλευρά των μεμβρανών αντλείται συνεχώς από περιστροφική αντλία ($\sim 1 \times 10^{-2} \text{ Torr}$), δημιουργώντας την πίεση αναφοράς (*Μηδέν*) του μεταλλάκτη. Η άλλη πλευρά της μεμβράνης υπόκειται στην πίεση, που ασκεί το κάθε αέριο, καθώς ρέει από το χώρο τροφοδοσίας προς τον αντιδραστήρα, επιφέροντας τη μετατόπιση στο ελαστικό στοιχείο. Η μέτρηση απόλυτων συντελεστών ταχύτητας απαιτεί την ακριβή μέτρηση της πίεσης των αντιδρώντων αερίων, για το λόγο αυτό, οι μεταλλάκτες πίεσης, βαθμονομούνται καθημερινά, χρησιμοποιώντας ως σημείο αναφοράς μανόμετρο στήλης υδραργύρου και ένα βαθμονομημένο μανόμετρο στήλης λαδιού.



Σ 4.1 Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος ροής όπου παρουσιάζονται τα επιμέρους τμήματα από τα οποία αποτελείται. Είναι κατασκευασμένο από γυαλί και ο ρόλος του είναι να αποθηκεύει και να τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα με τα αντιδρώντα μόρια

4.3.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ

Ένα από τα βασικότερα τμήματα της τεχνικής είναι ο αντιδραστήρας Knudsen (Σ 4.2), οποίος είναι κατασκευασμένος από πυρίμαχο υλικό και έχει κυλινδρικό σχήμα.

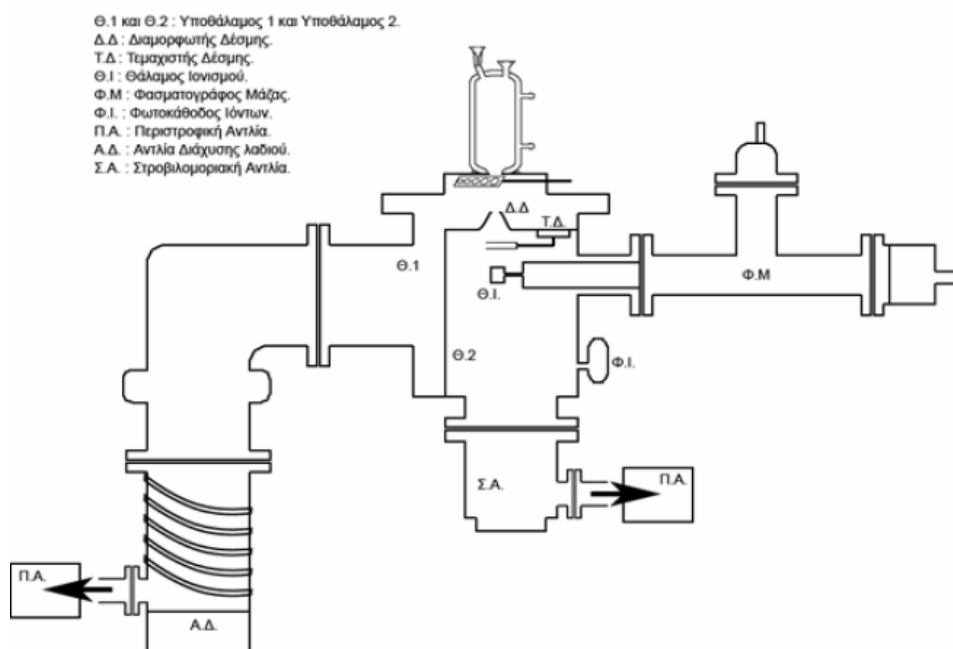


Σ 4.2 Σχηματική αναπαράσταση του κυλινδρικού αντιδραστήρα Knudsen (Συστήματος Αντίδρασης), δύο εισόδων και κατά την αποκλειστική παρακολούθηση και ανίχνευση της σύστασης του αντιδρώντος μίγματος με φασματομετρία μαζών. Η διαφυγή των μορίων από των αντιδραστήρα πραγματοποιείται από χαρακτηριστική οπή διαφυγής μεταβλητής διαμέτρου.

Η παροχή των αντιδρώντων πραγματοποιείται μέσω τριχοειδών εισόδων στο ανώτερο τμήμα του αντιδραστήρα ώστε να αποφευχθεί η ανάστροφη ροή των μορίων. Για την ορθή διεξαγωγή των πειραμάτων απαιτείται η πλήρης απομόνωση του χημικού συστήματος από ετερογενείς αντιδράσεις στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό, τα τοιχώματα του αντιδραστήρα επιστρώνονται με αδρανές πολυφθοριωμένο πολυμερές (121A Teflon, Dupont)¹⁵. Ο αντιδραστήρας τοποθετείται στην μεταλλική επιφάνεια του θαλάμου κενού σε τέτοια θέση, ώστε να συμπίπτει το κέντρο της εξόδου με το κέντρο της οπής διαφυγής. Η οπή διαφυγής είναι πολλαπλού διαμετρήματος (1-5mm), ώστε ανάλογα με την ταχύτητα της αντίδραση και τα φαινόμενα που επιθυμείται να παρακολουθηθούν θα επιλέγεται και η κατάλληλη διάμετρος της οπής.

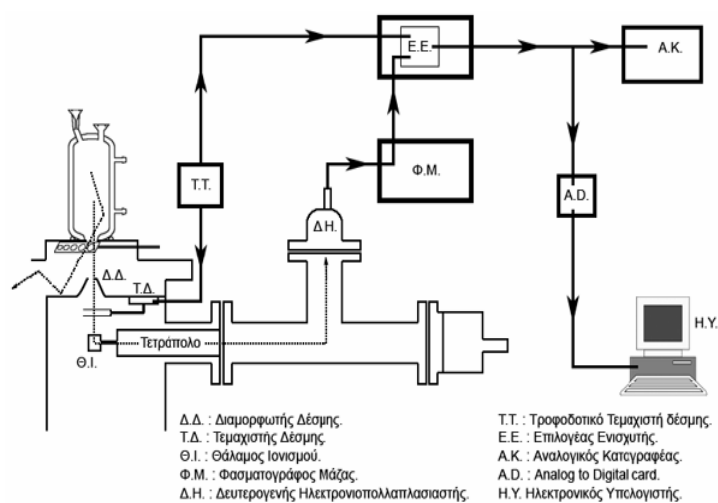
4.3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΑΖΑΣ-ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ

Ο μεταλλικός θάλαμος στον οποίο τοποθετείται ο αντιδραστήρας, αποτελεί το θάλαμο υψηλού κενού ($5 \cdot 10^{-7}$ Torr). Το υψηλό κενό επιτυγχάνεται, διότι ο θάλαμος χωρίζεται σε δυο τμήματα και το ένα εκκενώνεται μέσω της αντλίας διαχύσεως και το άλλο από μια στοβιλομοριακή αντλία. Οι 2 υποθάλαμοι επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω ενός μεταλλικού κώνου, ο οποίος έχει την ικανότητα να σχηματίζει μία μοριακή δέσμη σωματιδίων καθώς αυτά εισέρχονται στον δεύτερο υποθάλαμο(Σ 4.3).



Σ 4.3 Περιγραμμάτικη απεικόνιση του συστήματος εκκένωσης της διάταξης

Καθώς τα μόρια διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα, ένα μικρό ποσοστό περνάει στον δεύτερο υποθάλαμο και μέσω του μεταλλικού κώνου σχηματίζεται σε ευρεία μοριακή δέσμη(Σ 4.4). Στη συνέχεια συναντούν τον τεμαχιστή δέσμη, που πάλλεται με συχνότητα 200Hz και διαμορφώνει τη δέσμη σε πακέτα μορίων, ώστε να διαχωρίζονται τα μόρια που φτάνουν από τον αντιδραστήρα από αυτά που κινούνται ελεύθερα μέσα στον θάλαμο ιονισμού. Στη συνέχεια η διαμορφωμένη μοριακή δέσμη φτάνει στον θάλαμο ιονισμού του φασματογράφου μαζών (*QMG511*)¹⁶ και δημιουργούνται θετικά ιόντα, τα οποία διαχωρίζονται στον τετραπολικό αναλυτή με βάση το λόγο μάζα προς φορτίο(m/z). Τα ιόντα της επιλεγμένης μάζας ανιχνεύονται από τον δευτερογενή πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων και τελικά με τη βοήθεια ενός ευαίσθητου ηλεκτρομέτρου, λαμβάνεται το ανάλογο ηλεκτρικό σήμα στο φασματογράφο μάζας. Τελικά για την λήψη της έντασης του σήματος στο φασματογράφο μάζας, που χαρακτηρίζει το αντιδρών ή το προϊόν είναι απαραίτητη η συνδυαστική χρήση του φασματογράφου μάζας και του τεμαχιστή δέσμης. Το ηλεκτρικό σήμα του ηλεκτρομέτρου, που περιέχει τόσο το διαμορφωμένο σήμα της μοριακής δέσμης (200 Hz), όσο και αυτό του αδιαμόρφωτου θορύβου, φτάνει στην κεντρική κονσόλα του φασματογράφου και από εκεί μεταφέρεται καλωδιακά, στην είσοδο ενός επιλογέα – ενισχυτή (*LI-570 Lock-in Amplifier*). Η συλλογή του επιλεγμένου και ενισχυμένου σήματος γίνεται είτε απευθείας σε έναν αναλογικό καταγραφέα είτε αποθηκεύεται σε κάποιον υπολογιστή, αφού έχει ψηφιοποιηθεί από μια κάρτα μετατροπής αναλογικού σε ψηφιακό σήμα. .



Σ 4.5 Απεικόνιση του συνολικού συστήματος ανάλυσης του αντιδρώντος μίγματος με την προσαρμοσμένη φασματομετρία μαζών και των λειτουργικών “φίλτρων” (Skimmer, Chopper, Lock-in Amplifier), για τη λήψη, ενίσχυση και αποθήκευση των δεδομένων

4.4 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ VLPR-MS

Για την εξαγωγή των κινητικών παραμέτρων απαιτείται ο καθορισμός της στάσιμη συγκέντρωση των αντιδρώντων ή προϊόντων στον αντιδραστήρα. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει:

- α) τον προσδιορισμό της παροχής των αντιδρώντων
- β) τη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής και
- γ) τη συσχέτιση της στάσιμης συγκέντρωσης με ένα άμεσα μετρήσιμο μέγεθος, όπως την ένταση του ηλεκτρικού σήματος στον φασματογράφο μάζας.

Η γνώση των τριών αυτών παραγόντων επιτρέπει την διεξοδική κινητική μελέτη της αντιδράσεως. Ακολουθως, περιγράφονται μαθηματικά οι τρεις διαδικασίες που συμβαίνουν στον αντιδραστήρα.

4.4.1 ΡΟΗ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ

Η παροχή των αντιδρώντων μορίων στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται από τη γραμμή τροφοδοσίας, διαμέσου τριχοειδών σωλήνων και περιγράφεται από την μαθηματική εξίσωση του Poiseuille¹⁷:

$$Q = \frac{\pi a^4}{8nl} P_a (P_f - P_b) \quad (\text{E } 4.2)$$

, όπου, Q ο ρυθμός ροής ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

Στην VLPR τεχνική η πίεση P_b είναι πολύ μεγαλύτερη από την P_f , οπότε η μέση πίεση μπορεί να μετατραπεί σε $P_a = \frac{P_b}{2}$. Επειδή η ροή δίνεται από τη σχέση:

$$F = \frac{dn}{dt} = Q \frac{N_a}{RT} \quad (\text{E } 4.3)$$

Τότε σύμφωνα και με την εξίσωση Poiseuille η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται :

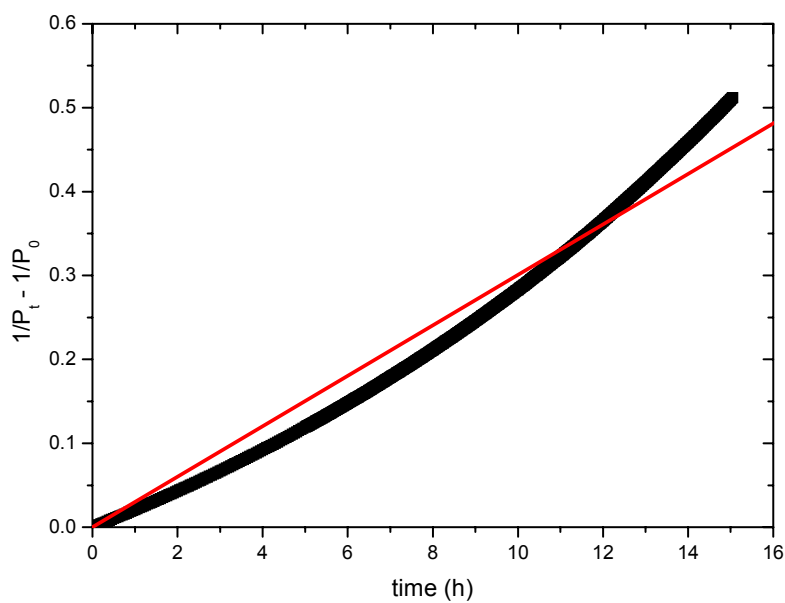
$$F = -\frac{N_a}{RT} \frac{\pi a^4}{16nl} P_b^2 \quad (\text{E } 4.4)$$

Όπου N είναι αριθμός των μορίων του αντιδρώντος. Το αρνητικό πρόσημο δηλώνει ότι ο λόγος $\frac{dN}{dt}$ μειώνεται καθώς μειώνεται η πίεση. Εφόσον από τη καταγραφή της πτώσης της πίεσης με το χρόνο καθορίζεται η παροχή των αντιδρώντων, χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση ($\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{N_a V} \frac{dN}{dt}$) μετατρέπεται ο ρυθμός ροής των μορίων σε ρυθμό πτώσης της πίεσης :

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\pi a^4}{16Vnl} P_b^2 \quad (\text{E 4.5})$$

Από την ολοκλήρωση των όρων της προηγούμενης σχέσης για το χρονικό διάστημα t προκύπτει η έκφραση:

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = qt \quad (\text{E 4.6})$$



Δ 4.1 Διάγραμμα της αντίστροφης πίεσης συναρτήσει του χρόνου για τον προσδιορισμό του q_F , για το $\text{CH}_3\text{CO}(\text{O})\text{H}$ σύμφωνα με την έκφραση $\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = qt$. Τα σημεία του γραφήματος περιγράφουν τη συσχέτιση της μεταβολής της πίεσης με το χρόνο ολοκληρώνοντας σε διακριτά χρονικά διαστήματα 30 δευτερολέπτων. Ωστόσο παρατηρείται απόκλιση από την γραμμική προσαρμογή (κόκκινη συνεχής γραμμή) γεγονός που δηλώνει την εξάρτηση του παράγοντα A_F από τη πίεση.

όπου ο $q = \frac{\pi a^4}{16Vnl}$ είναι μια σταθερή ποσότητα που εξαρτάται μόνο από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του τριχοειδούς και από το ιξώδες του αερίου. Η γραφική αναπαράσταση (Δ.4.1) της διαφοράς των αντίστροφων πιέσεων συναρτήσει του χρόνου πρέπει να παράγει ευθεία γραμμή, της οποίας η κλίση θα ισούται με την μετρήσιμη τιμή του συντελεστή q .

Η ροή σχετίζεται με τον q μέσω της σχέσης:

$$F = -\frac{dN}{dt} = \frac{VN_a}{RT} qP_b^2 \quad \text{όπου, } A_F = \frac{VN_a}{RT} qP_b^2 \quad (\text{E 4.7})$$

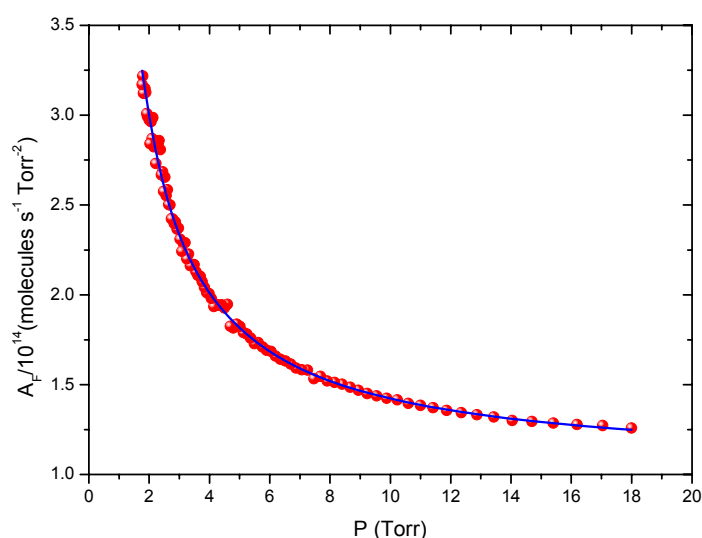
Επομένως, η προηγούμενη σχέση απλοποιείται και μετατρέπεται στην:

$$F = A_F P_b^2$$

Ο συντελεστής A_F καλείται συντελεστής ροής ($\text{molecules Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$) και η μέτρηση του επιτρέπει τον προσδιορισμό παροχής στον αντιδραστήρα. Ωστόσο, παρατηρείται

μια συστηματική απόκλιση του q_F από την ευθεία (Δ.4.1) γεγονός που υποδηλώνει και την εξάρτηση του παράγοντα A_F από την πίεση, επομένως την απόκλιση της ροής των μορίων από την ιδανική συμπεριφορά Poiseuille. Πειραματικά για την μέτρηση του συντελεστή ροής συμπεριλαμβάνεται και η μη γραμμική συμπεριφορά που παρατηρείται στο διάγραμμα (Δ 4.1). Ο συντελεστής ροής πέρα από τα χαρακτηριστικά του αερίου και του τριχοειδούς, εξαρτάται και από την πίεση. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα που η καμπύλη προσαρμόζεται βέλτιστα σε όλες τις περιπτώσεις, εφαρμόζοντας την σχέση

$$A_F = A + \frac{B}{P} \quad (\text{E 4.8})$$



Δ 4.2 Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του παράγοντα A_F ($F = A_F \times P^2$) από την πίεση στο χώρο παροχής των αντιδρώντων, στους 296 K. Τα σημεία του γραφήματος (κόκκινοι κύκλοι) περιγράφουν τη συσχέτιση της μεταβολής της μέσης πίεσης με το χρόνο βάσει της έκφρασης: $dP/dt \propto A_F \times P^2$, ολοκληρώνοντας σε διακριτά χρονικά διαστήματα. Η συνεχής μπλε γραμμή αναπαριστά την προσαρμογή των σημείων με τη σχέση: $A_F = A + (B/P)$. Οι τιμές των παραμέτρων A και B που προσδιορίστηκαν ήταν $A = (1.03 \pm 0.02) \times 10^{14}$ molecule s⁻¹ Torr⁻² και $B = (3.91 \pm 0.05) \times 10^{15}$ molecule s⁻¹ Torr⁻¹.

Επομένως πραγματοποιείται ένα πείραμα, κατά το οποίο μετράται η πτώση της πίεσης ανά τακτά χρονικά διαστήματα και κατόπιν επεξεργασίας υπολογίζεται ο q , εν συνεχεία ο A_F και τέλος κατασκευάζεται το γράφημα του A_F και της πίεσης και υπολογίζεται η ροή F του αερίου στον αντιδραστήρα, μέσω της σχέσης $F = A_F \times P_b^2$.

4.4.2 ΔΙΑΦΥΓΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΩΝ

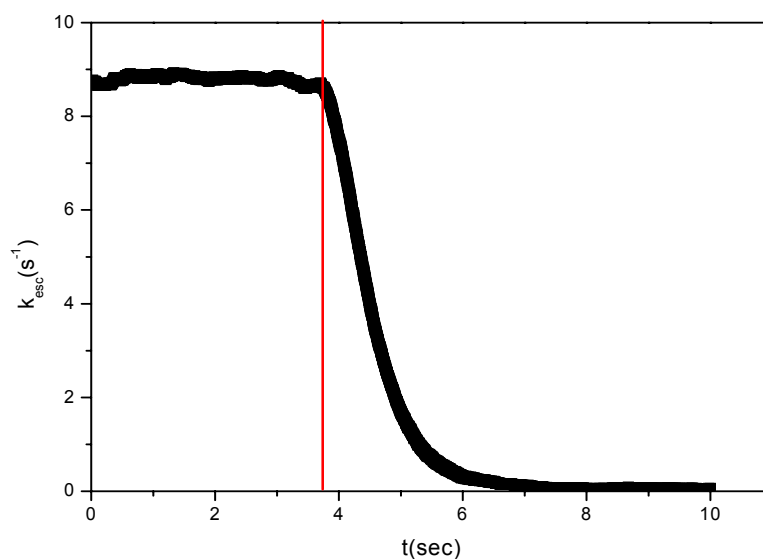
Μια ακόμη παράμετρος που πρέπει να μετρηθεί είναι ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής των μορίων από τον αντιδραστήρα. Ο ρυθμός διαφυγής ενός μορίου M ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και δίνεται από τη σχέση:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{esc}^M \cdot [M] \quad (E 4.9)$$

Βάσει της σχέσης αυτής καθορίζεται ο συντελεστής διαφυγής των μορίων k_{esc} ο οποίος, εξαρτάται αποκλειστικά από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, την μάζα του μορίου και την θερμοκρασία και δίνεται από την σχέση:

$$k_{esc} = 3.637 \cdot 10^3 \frac{A_h}{V} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (E 4.10)$$

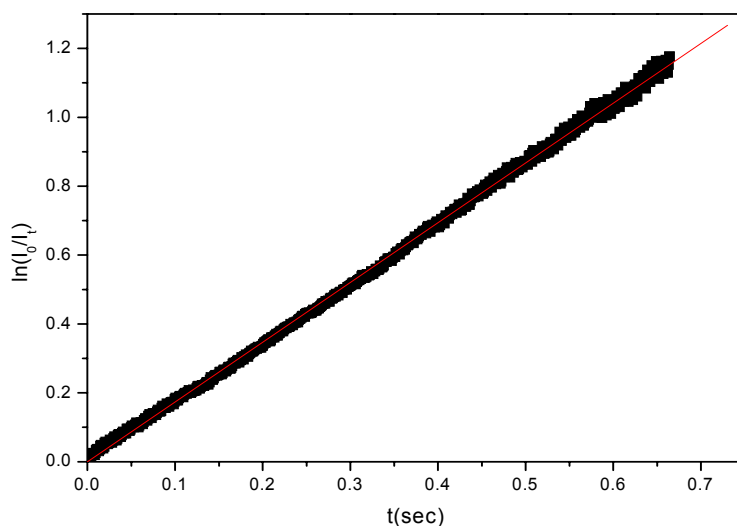
,όπου ο όρος $3.637 \cdot 10^3 \frac{A_h}{V}$ ορίζεται ως σταθερά A_{esc} η οποία όπως φαίνεται εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και μπορεί να υπολογιστεί εφόσον είναι γνωστή η διάμετρος της οπής διαφυγής και ο όγκο του αντιδραστήρα. Ωστόσο προτιμάται η ακριβής μέτρηση του συντελεστή A_{esc} κάθε αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται, στις τρέχουσες πειραματικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, υπό σταθερή ροή μορίου, σταθερή θερμοκρασία του αντιδραστήρα και εφόσον διασφαλιστεί ότι επικρατούν συνθήκες στάσιμης κατάστασης στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, σταθερή ένταση σήματος στο φασματογράφο, διακόπτεται απότομα η ροή του αερίου ($t = 3.8\text{sec}$), και καταγράφεται η πτώση του σήματος της επιλεγμένης έντασης, συναρτήσει του χρόνου ($\Delta 4.3$).



Δ 4.3 Πειραματική μέτρηση της εκθετικής πτώσης της εντάσεως κατά την διαφυγή της αλκοόλης $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, από τον αντιδραστήρα όγκου $V=290\text{cm}^3$ διαμέσου οπής διαμέτρου 5mm.

Επιλύοντας την πρώτου βαθμού διαφορική εξίσωση (E 4.9), με ολοκλήρωση σε όλο το χρονικό διάστημα Η μαθηματική έκφραση που δείχνει την εκθετική μείωση δίνεται από την σχέση:

$$I_t = I_0 \exp(-k_{esc}^M \cdot t) \Rightarrow \ln \frac{I_t}{I_0} = -k_{esc}^M \cdot t \quad (\text{E 4.11})$$

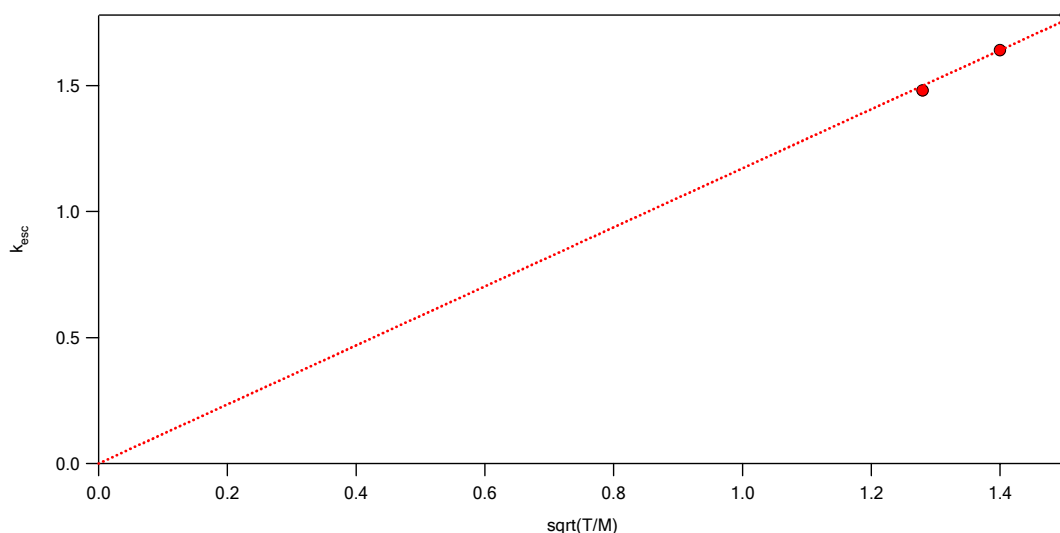


Δ 4.4 Διάγραμμα γραμμικής προσαρμογής του φυσικού λογάριθμου της έντασης συναρτήσει του χρόνου για την περιοχή της εκθετικής μείωσης της έντασης.

Ο συντελεστής k_{esc} μετράται σύμφωνα με την παραπάνω πειραματική διαδικασία για μόρια μεγάλου μοριακού βάρους διότι για μικρού μοριακού βάρους (~40amu) τα μόρια διαφεύγουν ταχύτατα, όπως επίσης επιλέγεται και κατάλληλη χρονική σταθερά στον επιλογέα ενισχυτή για είναι δυνατή η παρακολούθηση του φαινομένου. Τέλος, κατασκευάζεται διάγραμμα(Δ 4.5) του k_{esc}

συναρτήσει του $\sqrt{\frac{T}{M}}$, που από τη γραμμική προσέγγιση των σημείων λαμβάνεται ο

A_{esc} .



Δ 4.5 Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς διαφυγής A_{esc} , για αντιδραστήρα όγκου $V=293\text{cm}^3$ και για την οπή διαφυγής διαμέτρου 5mm, για τρία μόρια διαφορετικού μοριακού βάρους, σε θερμοκρασία $T=298\text{K}$.

Με τον τρόπο αυτό παρασκευάζονται διαγράμματα για οποιοδήποτε αντιδραστήρα της VLPR τεχνικής και μετράται ο ρυθμός διαφυγής των μορίων της προς μελέτη αντίδρασης.

4.4.3 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΤΑΣΗ-ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ

Ο προσδιορισμός της στάσιμης συγκέντρωσης των μορίων στον αντιδραστήρα συντελείται με τη χρήση της φασματομετρίας μαζών, εφόσον αρχικά συσχετισθεί η ένταση του σήματος, που λαμβάνεται τελικώς από τον επιλογέα - ενισχυτή, με τη συγκέντρωση τους στον αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό πραγματοποιείται ξεχωριστό πείραμα στο οποίο συντελούνται μόνο οι δυο φυσικές διαδικασίες, η σταθερή παροχή των μορίων και η σταθερή διαφυγή τους. Η διασφάλιση στάσιμης συγκέντρωσης επιτυγχάνεται, εφόσον υπάρχει σταθερή παροχή και διαφυγή των μορίων από τον αντιδραστήρα. Υπό συνθήκες σταθερής εκκένωσης εξασφαλίζεται και αμετάβλητη ροή και ως προς τον θάλαμο ιονισμού, οπότε η μετρούμενη ένταση θα είναι ανάλογη της ροής και θα δίνεται από τη σχέση:

$$I_M = q_M \cdot F_M \quad (\text{E 4.12})$$

,όπου q_M είναι ο συντελεστής αναλογίας ένταση-ροής. Όμως η ροή σχετίζεται με τη διαδικασία διαφυγής από τον αντιδραστήρα και συνεπώς και με τη στάσιμη συγκέντρωση. Επομένως η σχέση που συνδέει την ένταση με την στάσιμη συγκέντρωση είναι:

$$I_M = A_M \cdot [M]_{ss} \quad (\text{E 4.13})$$

όπου A_M είναι ο συντελεστής αναλογίας ένταση-στάσιμης συγκέντρωσης.

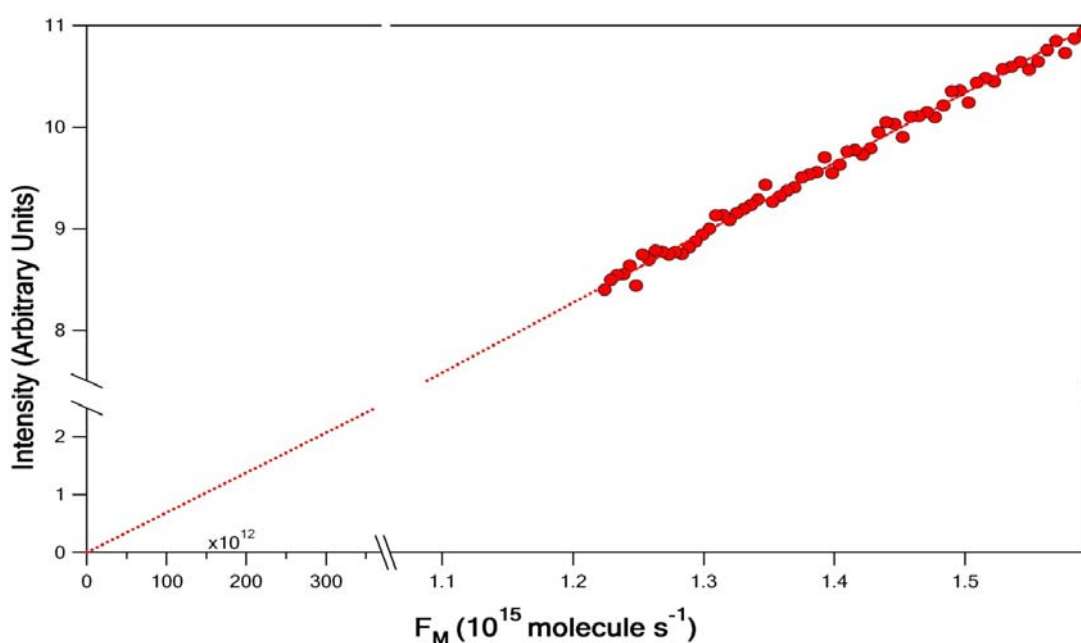
Όταν στον αντιδραστήρα λαμβάνουν χώρα μόνο οι διαδικασίες παροχής και διαφυγής, τότε η ροή εισόδου (F_{in}) και η ροή διαφυγή (F_{out}) θα είναι ίσες.

$$\frac{F_{in}}{V} = \frac{F_{out}}{V} \Rightarrow \frac{F_{in}}{V} = k_{esc}^M \cdot [M]_{ss} \Rightarrow [M]_{ss} = \frac{F_{in}}{V \cdot k_{esc}^M} \quad (E 4.14)$$

Από το τελικό συνδυασμό των εξισώσεων προκύπτει η έκφραση που συσχετίζει δυο μετρήσιμες ποσότητες, την ένταση και την ροή.

$$I_M = a_M \cdot F_{in} \quad (E 4.15)$$

,όπου a_M ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης-ροής. Οπότε από το διάγραμμα της ένταση συναρτήσει της ροής, μπορεί να εξαχθεί ο συντελεστής βαθμονόμησης ο οποίος εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά ροής και διαφοροποιείται ανάλογα με το θραύσμα του μορίου.



Δ 4.6 Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης – ροής του CH_3COOH στην χαρακτηριστική κορυφή με $m/z=60$. Το δυναμικό ιονισμού στο φασματογράφο μαζών QMS 511 είχε ρυθμιστεί στα 19eV και η ένταση του ρεύματος στο 0.2mA. Η συσχέτιση της μετρούμενης έντασης με την ροή των μορίων γίνεται βάσει της έκφρασης $I=am \times F$. Ο συντελεστής βαθμονόμησης προσδιορίζεται από την γραμμική προσαρμογή της μετρούμενης έντασης και της ροής των μορίων η οποία καθορίζεται σύμφωνα με την σχέση $F=A_F \times P^2$.

Η ροή του μορίου και ο συντελεστής βαθμονόμησης δεν αλλάζουν μέρα με τη μέρα αφού το μόριο ρέει από το ίδιο τριχοειδές. Ωστόσο, η ευαισθησία, όμως του φασματογράφου μάζας που αφορά την ανίχνευση των μοριακών ιόντων μεταβάλλεται και συνεπώς κρίνεται απαραίτητη η καθημερινή μέτρηση του συντελεστή βαθμονόμησης. Εφόσον προσδιοριστεί ο συντελεστής βαθμονόμησης, υπάρχει η

δυνατότητα της άμεση μετατροπής των εντάσεων των αντιδρώντων και προϊόντων στις αντίστοιχες στάσιμες συγκεντρώσεις μέσω της σχέσης

$$[M]_{ss} = \frac{I_M}{a_M \cdot k_{esc}^M \cdot V_R} \quad (E 4.16)$$

Με την παραπάνω σχέση μπορούν να υπολογιστούν οποιαδήποτε χρονική στιγμή οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων με ακρίβεια, αφού όλα τα μεγέθη είναι άμεσα μετρήσιμα. Αυτό δείχνει την δυναμική της τεχνικής VLPR-MS.

4.5 ΑΤΟΜΙΚΟ ΧΛΩΡΙΟ

Η αντίδραση του οξικού οξέος με άτομα Cl πραγματοποιήθηκε στην τεχνική VLPR-MS. Τα άτομα Cl που εισέρχονται στον αντιδραστήρα παράγονται εφαρμόζοντας μικροκυματική εκκένωση σε αέριο μίγμα μοριακού χλωρίου. Το μίγμα του μοριακού χλωρίου είναι ποσότητα Cl₂ διαλυμένη σε μεγάλη ποσότητα He.

4.5.1 ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ

Η διαδικασία παραγωγής ατομικού χλωρίου εκκινείται με την ροή του μίγματος του μοριακού χλωρίου, διαμέσου του σωλήνα quartz. Η στιγμιαία ηλεκτρική εκκένωση που προκαλεί ένα πηνίο Tesla, στην αρχή του σωλήνα, δημιουργεί ηλεκτρικούς φορείς ιονίζοντας το μοριακό χλώριο. Η εφαρμογή μικροκυματικής ακτινοβολίας στην κοιλότητα McCarrrol επιταχύνει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, κατά την είσοδο τους στην περιοχή. Τα υψηλής κινητικής ενέργειας ηλεκτρόνια συγκρούονται με μόρια χλωρίου δημιουργώντας ιόντα ατομικού χλωρίου και ηλεκτρόνια. Η παραγωγή ατομικού χλωρίου πραγματοποιείται στην έξοδο της κοιλότητας, και λίγο πάνω από τον αντιδραστήρα, καθώς τα ιόντα χλωρίου συνδυάζονται με τα ηλεκτρόνια, που βρίσκονται σε αφθονία. Η διαδικασία παραγωγής ατομικού χλωρίου είναι αυτοσυντηρούμενη, όσο χρονικό διάστημα εφαρμόζεται η μικροκυματική ακτινοβολία, εφόσον βέβαια δημιουργηθεί αρχικά η απαραίτητη ποσότητα ηλεκτρικών φορέων. Η εφαρμογή της μικροκυματικής ακτινοβολίας και η συνεχής παραγωγή ιόντων και ηλεκτρονίων έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση πλάσματος, έντονου ιώδους χρώματος. Η ανάπτυξη των υψηλών θερμοκρασιών και η ενδεχόμενη διακύμανση στην παραγωγή ατόμων Cl, στην περιοχή του πλάσματος, αντιμετωπίζεται με την ψύξη της κοιλότητας και της περιοχής διάσπασης, με την χρήση πεπιεσμένου αέρα και τη διατήρηση σταθερής, σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας στην περιοχή.

Ωστόσο τα άτομα χλωρίου επανασυνδυάζονται στα τοιχώματα του γαλαζία και δημιουργούν μοριακό χλώριο. Για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο επιστρώνεται ο σωλήνας με στρώμα μίγματος βορικού οξέος (H_3BO_3)-φωσφορικού οξέος (H_3PO_4). Έχει παρατηρηθεί ότι με την διαδικασία της επίστρωσης η διάσπαση ανέρχεται σε ποσοστό 99%, ενώ χωρίς μόλις το 50% διασπάται σε χλώριο. Επίσης έχει παρατηρηθεί ότι με τη πάροδο του χρόνου και τη χρήση το ποσοστό της διάσπασης μειώνεται, που σημαίνει ότι δεν διασπάται το μοριακό χλώριο πλήρως. Η ύπαρξη μοριακού χλωρίου μπορεί να περιπλέξει την μελέτη της αντίδρασης, αφού συμμετέχει σε δευτερογενείς αντιδράσεις. Για την αποφυγή του φαινομένου το επίστρωμα στο quartz ανανεώνεται κάθε περίπου 7 μέρες. Το quartz προσαρμόζεται στον αντιδραστήρα με τριχοειδή σωλήνα, ώστε να αποφεύγεται η ανάστροφη μορίων από τον αντιδραστήρα προ τον σωλήνα quartz.

4.5.2 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ

Η παράγωγή του ατομικού χλωρίου μέσω μικροκυματικής ακτινοβολίας αποτελεί μια ευαίσθητη τεχνική. Η γήρανση του επιστρώματος, η διακύμανση της μικροκυματικής ακτινοβολίας είναι παράγοντες που καθιστούν αρκετά δύσκολο τον προσδιορισμό του συντελεστής βαθμονόμησης και κατ' επέκταση της συγκέντρωση του ατομικού χλωρίου. Η ροή του ατομικού χλωρίου προέρχεται τόσο από την παραγωγή του Cl_2 όσο και από την κατανάλωση του σε HCl .

$$F_{Cl} = 2\Delta F_{Cl_2} - F_{HCl} \quad (E 4.17)$$

Αν συσχετίσουμε τη ροή με την ένταση τότε η παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται

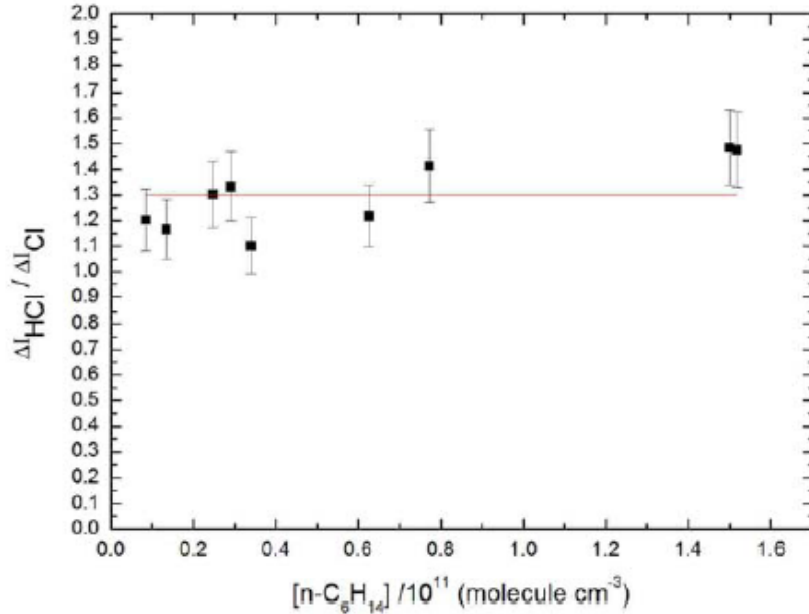
$$F_{Cl} = 2\Delta F_{Cl_2} - \frac{I_{HCl}}{a_{HCl}} \quad (E 4.18)$$

Μέσα στη σχέση υπάρχει το υδροχλώριο, που λόγω της κολλώδης του υφή και οξειδωτικής δράσης είναι δύσκολο να υπολογίζεται καθημερινά ο a_{HCl} γι' αυτό χρησιμοποιείται ένας έμμεσος προσδιορισμός του. Υπολογίζεται ο λόγος $r_{Cl}^{HCl} = \frac{a_{HCl}}{a_{Cl}}$.

Για να υπολογιστεί ο λόγος πραγματοποιείται ανεξάρτητο πείραμα κατά το οποίο το ατομικό χλώριο αντιδρά με οργανικά μόρια με γνωστό συντελεστή ταχύτητας στα οποία ο μηχανισμός της αντίδρασης συντελείται αποκλειστικά μέσω απαγωγής υδρογόνου. Στη παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση του εξανίου $n-C_6H_{14}$ με το ατομικό χλώριο¹⁸. Λαμβάνοντας το ισοζύγιο μάζας για το Cl και HCl ,

$$\Delta[Cl]k_{esc}^{Cl} = \Delta[HCl]k_{esc}^{HCl} \Rightarrow r_{Cl}^{HCl} = \frac{\Delta[HCl]}{\Delta[Cl]} = \frac{\Delta I_{HCl}}{\Delta I_{Cl}} = \frac{a_{HCl}}{a_{Cl}} \quad (E 4.19)$$

δίνετε να μετρηθεί ο λόγος $r_{Cl}^{HCl} = \frac{a_{HCl}}{a_{Cl}}$, εφόσον τα μεγέθη είναι άμεσα μετρήσιμα.



Δ 4.6 Πειραματική μέτρηση του λόγου a_{HCl}/a_{Cl} χρησιμοποιώντας την αντίδραση του $n-C_6H_{14}$ με ατομικό Cl . Τα αναφερόμενα σφάλματα αντιπροσωπεύουν το 2σ σε όριο εμπιστοσύνης 95% και συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

Μετασχηματίζοντας τη σχέση προκύπτει μια τελική εξίσωση από την οποία υπολογίζεται η ροή του ατομικού χλωρίου

$$F_{Cl} = \frac{2\Delta F_{Cl_2}}{1 + \left(\frac{I_{HCl}}{r_{Cl}^{HCl} \cdot I_{Cl}}\right)} \quad (E 4.20)$$

Επομένως, θα πρέπει πρώτα να σταθεροποιηθεί η μικροκύματική διάσπαση του χλωρίου. Στη συνέχεια καταγράφεται στον φασματογράφο μάζας η ένταση των κορυφών Cl , HCl και Cl_2 με λόγους m/z 35, 36 και 70 αντίστοιχα. Για να μετρηθεί η ροή του Cl_2 πρέπει να μετρηθεί ο συντελεστής βαθμονόμησης. Αυτό πραγματοποιείται αν μετρήσουμε την $m/z = 70$ σ' ένα εύρος πιέσεων. Τα προβλήματα που παρατηρούνται είναι η διάσπαση του υδροχλωρίου και την συνεισφορά στην κορυφή $m/z : 35$ του ατομικού χλωρίου. Αυτό εξαλείφεται χρησιμοποιώντας δυναμικό 19eV. Επίσης υπάρχει και συνεισφορά στη κορυφή του Cl , εξαιτίας της θραυσματοποίησης του Cl_2 σε Cl^+ . Αύτη η συνεισφορά έχει μετρηθεί και είναι περίπου στο 9%, όποτε συμπεριλαμβάνεται κατά την επεξεργασία των δεδομένων. Συνεπώς μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια η ροή του ατομικού χλωρίου

και κατασκευάζοντας ένα διάγραμμα έντασης συναρτήσει της ροής του ατομικού χλωρίου υπολογίζεται ο συντελεστής βαθμονόμησης a_{Cl} .

4.6 ΜΕΤΡΗΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

Η πειραματική διάταξη VLPR-MS μπορεί να παράγει αξιόπιστες μετρήσεις για κινητικές παραμέτρους αντιδράσεων στην αέρια φάση, αλλά και την εξάρτηση της ταχύτητας από την θερμοκρασία. Στο *Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής* έχουν πραγματοποιηθεί πληθώρα πειραμάτων με την συγκεκριμένη τεχνική και έχουν εξαχθεί αξιόπιστα αποτελέσματα για την απόλυτη μέτρηση συντελεστών ταχυτήτων αντιδράσεων. Στην παρούσα διατριβή διεξήχθησαν πειράματα απόλυτης μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση του οξικού οξέος με ατομικό χλώριο.

4.6.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η αντίδραση του οξικού οξέος με ατομικό χλώριο πραγματοποιήθηκε με την τεχνική απόλυτης μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είχε όγκο $V=109\text{cm}^3$. Τα αντιδρώντα παρέχονται στον αντιδραστήρα διαμέσου τριχοειδών. Για να μπορέσει να διεξαχθεί σωστά ένα πείραμα και να εξαχθούν αξιόπιστα αποτελέσματα, θα πρέπει να διασφαλιστούν κάποιες συνθήκες. Αρχικά διοχετεύεται Cl_2 , το οποίο διασπάται μικροκύματικά προς παραγωγή ατόμων Cl . Η ισχύς της ακτινοβολίας ρυθμίζεται στα 35 Watt. Η παραγωγή του Cl ελέγχεται με την παρατήρηση τόσο της κορυφής 35(Cl), όσο και της 70(Cl_2). Όταν η σταθεροποιηθεί η παραγωγή του ατομικού χλωρίου, τότε ξεκινάει η διαδικασία συλλογής των μετρούμενων εντάσεων τόσο για τα αντιδρώντα, όσο και για τα προϊόντα. Οι επιλεγμένες κορυφές είναι οι 35,36,70 για το Cl , HCl , Cl_2 αντίστοιχα και για το οξικό οξύ το μητρικό ιόν(m/z : 60). Οι κορυφές που επιλέγονται, πρέπει να είναι καθαρές και να μην υπάρχει συνεισφορά πάνω σε αυτές, γιατί με βάση αυτές θα υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και προϊόντων.

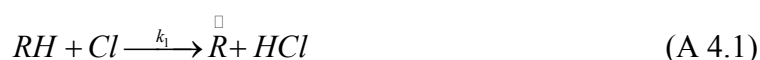
Η διαδικασία συλλογής ξεκινάει με την μέτρηση της έντασης της κορυφής του ατομικού χλωρίου, ώστε να υπολογιστεί η συγκέντρωση του, επίσης καταγράφεται και η ένταση της κορυφής του HCl . Στη συνέχεια παρέχεται το οξικό οξύ και μετράται η ένταση της κορυφής του, αλλά και η πτώση της έντασης του Cl . Ακόμη, καταγράφεται και η ένταση του HCl , ώστε να υπολογιστεί η συγκέντρωση που παράγεται από τον μηχανισμό της μεταφοράς του υδρογόνου. Αυτή διαδικασία

επαναλαμβάνεται για διαφορετικές συγκεντρώσεις του οξικού οξέος. Ενδιάμεσα των μετρήσεων αυτών καταγράφεται η ένταση του Cl, ώστε τυχόν μείωση της να συμπεριληφθεί κατά την επεξεργασία των δεδομένων. Το επόμενο βήμα είναι η μέτρηση της κορυφής του οξικού οξέος απουσία του ατομικού χλωρίου, στο ίδιο εύρος συγκεντρώσεων που πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται για να εξαχθεί ο συντελεστής βαθμονόμησης και κατά συνέπεια η συγκέντρωση του οξικού οξέος. Τέλος, μετράται η ένταση της κορυφής του Cl₂(70), απουσία του οξικού οξέος αλλά και χωρίς μικροκυματική διάσπαση, ώστε να υπολογιστεί ο συντελεστής βαθμονόμησης του Cl₂. Επίσης μετράται και η ένταση του Cl, ώστε να υπολογιστεί το ποσοστό θραυσματοποίησης του μοριακού σε ατομικό χλώριο και να αφαιρεθεί από την ένταση της κορυφής του Cl(I₃₅) που μετράται κατά την διάρκεια του πειράματος.

Πέρα από τις παραπάνω μετρήσεις, διεξάγονται ανεξάρτητα πειράματα μέτρηση της ροής των αντιδρώντων και της διαφυγής του, ώστε να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή του συντελεστή της ταχύτητας. Όλα τα δεδομένα αποθηκεύονται σε υπολογιστή και επεξεργάζονται με ειδικά κατασκευασμένο λογισμικό¹⁹, σύμφωνα με την μαθηματική περιγραφή εξαγωγής του συντελεστή της ταχύτητας.

4.6.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Η αντίδραση ενός υδρογονάνθρακα RH με άτομα Cl οδηγεί σε προϊόντα, πιθανότατα μέσω του μηχανισμού απόσπασης υδρογόνου. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι



Η εξαγωγή του συντελεστή ταχύτητας k_1 πραγματοποιείται, μέσω της συσχέτισης των εξισώσεων της στάσιμης συγκέντρωσης για το ατομικό χλώριο, για δυο διαφορετικές περιπτώσεις. Η εφαρμογή της συνθήκης της στάσιμης κατάστασης κατά την παροχή και διαφυγή του ατομικού χλωρίου δίνεται

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_{esc}^{Cl} \cdot [Cl]_0 \quad (\text{E 4.21})$$

,όπου V_R είναι ο όγκο του αντιδραστήρα, F_{Cl} η ροή του χλωρίου, k_{esc}^{Cl} ο συντελεστής διαφυγής του και η $[Cl]_0$ η συγκέντρωση χωρίς αντίδραση. Η επομένη διαδικασία είναι η εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης κατά την αντίδραση με τον RH.

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_1 \cdot [RH]_r \cdot [Cl]_r \quad (E 4.22)$$

,όπου k_1 ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης και $[RH]_r$, $[Cl]_r$ οι στάσιμες συγκεντρώσεις του χλωρίου και του υδρογονάνθρακα κατά την αντίδραση. Εφόσον η παροχή του ατομικού χλωρίου είναι σταθερή στη περιοχή της διάσπασης, τότε τα πρώτα μέλη είναι ίδια. Άρα προκύπτει

$$k_{esc}^{Cl} \cdot [Cl]_0 = k_1 \cdot [RH]_r \cdot [Cl]_r \quad (E 4.23)$$

Με αναδιάταξη της σχέσης προκύπτει

$$\left(\frac{[Cl]_0}{[Cl]_r} - 1 \right) \cdot k_{esc}^{Cl} = k_1 \cdot [RH]_r \quad (E 4.24)$$

Γνωρίζοντας ότι ο λόγος εντάσεων είναι και λόγος συγκεντρώσεων, από τη σχέση

$$([M]_{ss} = \frac{I_M}{a_M \cdot k_{esc}^M \cdot V_R}), \text{ τότε κατασκευάζοντας διάγραμμα του πρώτου όρου με την}$$

συγκέντρωση του υδρογονάνθρακα, από την γραμμική προσέγγιση των σημείων(κλίση ευθείας) θα προκύψει ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης k_1 .

Η τελευταία σχέση μπορεί να γραφεί $(R_{Cl} - 1) \cdot k_{esc}^{Cl} = k_1 \cdot [RH]_r$, όπου το R_{Cl} είναι ο

λόγος των εντάσεων ($R_{Cl} = \frac{I_0^{Cl}}{I_r^{Cl}}$). Επομένως, εξάγεται ο απόλυτος συντελεστής

ταχύτητα με απόλυτη ακρίβεια αφού όλα να μεγέθη που περιλαμβάνει η εξίσωση (E 4.24) είναι άμεσα μετρήσιμα.

Με παρόμοια διαδικασία και εφαρμόζοντας την προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης για τον υδρογονάνθρακα μπορεί να εξαχθεί ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης με βάσει τον υδρογονάνθρακα RH. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις θα προκύψει

$$\left(\frac{[RH]_0}{[RH]_r} - 1 \right) \cdot k_{esc}^{RH} = k_1 [Cl]_r \Rightarrow (R_{RH} - 1) \cdot k_{esc}^{RH} = k_1 [Cl]_r \quad (E 4.25)$$

,όπου το $R_{RH} = \frac{I_0^{RH}}{I_r^{RH}}$ ο λόγος των εντάσεων του RH απουσία και παρουσία Cl

αντίστοιχα. Στην περίπτωση που ο συντελεστής ταχύτητας για μία αντίδραση είναι ο ίδιος και στις δυο περιπτώσεις, αυτό φανερώνει ότι υπάρχει εξαιρετικό ισοζύγιο μάζας και απουσία δευτερογενών ή ετερογενών αντιδράσεων. Ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις που δεν συμβαίνει αυτή η ταύτιση, οπότε η προσέγγιση στάσιμης κατάσταση εφαρμόζεται μόνο για ένα από τα αντιδρώντα.

Εφόσον ο μηχανισμός που πραγματοποιείται είναι η απόσπαση υδρογόνου προς παρασκευή υδροχλωρίου, είναι δυνατόν με διαδικασία παρόμοια με τις προηγούμενες να εξαχθεί συντελεστής ταχύτητας βασιζόμενοι στο προϊόν της αντίδρασης το HCl. Εφόσον η ένταση του υδροχλωρίου είναι σταθερή, εφαρμόζοντας προσέγγιση στάσιμη κατάσταση για το HCl προκύπτει

$$\Delta[HCl] \cdot k_{esc}^{HCl} = k_1[Cl]_r[RH]_r \Rightarrow \frac{\Delta[HCl] \cdot k_{esc}^{HCl}}{[Cl]_r} = k_1[RH]_r \quad (E 4.26)$$

,όπου το $\Delta[HCl]$ είναι η μεταβολή του HCl απουσία αντίδραση και με αντίδραση. Οπότε από την τελευταία σχέση μπορεί να εξαχθεί ο συντελεστής ταχύτητας.

4.6.3 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ-ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Το ατομικό χλώριο παράγεται με μικροκυματική διάσπαση Cl_2 ρέοντας το μέσα από επιστρωμένο σωλήνα, ώστε να επιτυγχάνεται η πλήρη διάσπαση του. Η απόδοση του επιστρώματος αρχίζει να μειώνεται και συνεπώς η συγκέντρωση του Cl_2 αυξάνεται. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία πιθανότατα ταχείας δευτερογενούς αντίδραση του Cl_2 με την αφυδρογονωμένη ρίζα ($\overset{\square}{R}$).



Από την αντίδραση(A 4.2) φαίνεται ότι υπάρχει μια επιπλέον παραγωγή ατομικού χλωρίου. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της I_r του χλωρίου κατά την αντίδραση και κατά συνέπεια μείωση του R_{Cl} . Επομένως ο συντελεστής ταχύτητας που προκύπτει από την εξίσωση(E 4.24) θα είναι υποτιμημένος. Το ποσοστό του σφάλματος του k_1 της πρωτογενούς αντίδρασης εξαρτάται από τον k_2 αλλά και από την στάσιμη συγκέντρωση του Cl_2 . Ο τρόπος εξάλειψης του σφάλματος είναι να συμπεριληφθεί η δευτερογενής παραγωγή του Cl στη στάσιμη συγκέντρωση του ατομικού χλωρίου Cl.

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_1[RH]_r[Cl]_r + k_{esc}^{Cl}[Cl]_r - k_2[\overset{\square}{R}]_r[Cl_2]_r \quad (E 4.27)$$

,όπου $[\overset{\square}{R}]$ και $[Cl_2]_r$ οι στάσιμες συγκεντρώσεις του μοριακού χλωρίου και της αφυδρογονομένης ρίζας. Εφαρμόζοντας τη στάσιμη κατάσταση για το Cl_2 προκύπτει

$$\Delta[Cl_2]k_{esc}^{Cl_2} = k_2[\overset{\square}{R}]_r[Cl_2]_r \quad (E 4.28)$$

Εξισώνοντας τις δυο παραπάνω σχέσεις (E4.27, E4.28) προκύπτει η στάσιμη συγκέντρωση του ατομικού χλωρίου απουσία υδρογονάνθρακα. Τέλος, εξισώνοντας την έκφραση της στάσιμη συγκέντρωσης με την εξίσωση (E 4.24) προκύπτει

$$(R_{Cl} - 1)k_{esc}^{Cl} + \frac{\Delta[Cl_2]k_{esc}^{Cl_2}}{[Cl]_r} = k_1[RH]_r \quad (E 4.30)$$

Από την τελευταία σχέση (E 4.30) αν αναπαρασταθούν γραφικά τα σημεία του πρώτου όρου με το δεύτερο θα προκύψει μια ευθεία, η κλίση της οποίας θα μας δώσει τον διορθωμένο συντελεστή ταχύτητας k_1 .

Εκτός από την πολυπλοκότητα στη μελέτη των αντιδράσεων που επιφέρει μια δευτερογενής αντίδραση, υπάρχει και η πιθανότητα εμφάνιση και ετερογενούς διαδικασίας. Η πιο συνηθισμένη είναι η κατανάλωση του Cl πάνω στα τοιχώματα λόγω κάποιων προσροφημένων ουσιών. Τέτοιες περιπτώσεις εμφανίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (273K) ή σε υψηλές (363K) λόγω εκρόφησης κάποιων ενώσεων από το τοίχωμα. Η μελέτη και η ποσοτικοποίηση του φαινομένου προϋποθέτει ανεξάρτητες μετρήσεις της έντασης του αντιδρώντος που καταναλώνεται ετερογενώς σε δυο διαφορετικούς χρόνους. Αυτό επιτυγχάνεται με μεταβολή της οπής διαφυγής. Θεωρώντας ότι η ετερογενή κατανάλωση του Cl ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης προκύπτει

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_{esc,5mm}^{Cl}[Cl]_{5mm} + k_w^{Cl}[Cl]_{5mm} \quad ,για\ οπή\ διαφυγής\ 5mm \quad (E 4.31)$$

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_{esc,2mm}^{Cl}[Cl]_{2mm} + k_w^{Cl}[Cl]_{2mm} \quad ,για\ οπή\ διαφυγής\ 2mm \quad (E 4.32)$$

Συνδυάζοντας τις δυο τελευταίες σχέσεις προκύπτει η σταθερά ετερογενούς κατανάλωσης.

$$k_w^{Cl} = \frac{(I_{5mm}^{Cl} - I_{2mm}^{Cl}) \cdot k_{esc,5mm}^{Cl} \cdot k_{esc,2mm}^{Cl}}{I_{2mm}^{Cl} \cdot k_{esc,5mm}^{Cl} - I_{5mm}^{Cl} \cdot k_{esc,2mm}^{Cl}} \quad (E 4.33)$$

Επομένως δίνετε να συμπεριληφθεί στην κινητική μελέτη και η σταθερά ετερογενούς κατανάλωσης.

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_{esc}^{Cl}[Cl]_0 + k_w^{Cl}[Cl]_0 \quad (E 4.34)$$

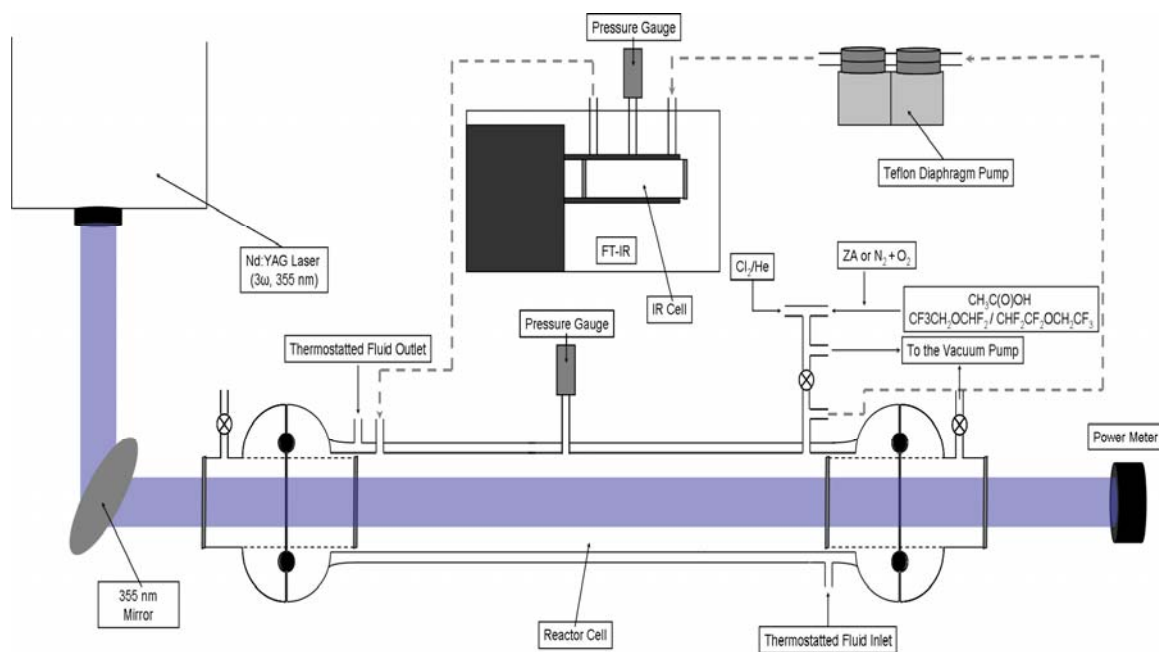
$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_1[Cl]_r[RH]_r + k_{esc}^{Cl}[Cl]_r + k_w^{Cl}[Cl]_r \quad (E 4.35)$$

Συνδυάζοντας τις δυο παραπάνω σχέσεις και εφόσον τα πρώτα μέλη είναι ίσα η έκφραση (E4.24) τροποποιείται καταλλήλως στην ακόλουθη σχέση όπου συμπεριλαμβάνεται πλέον και η ετερογενής κατανάλωση του Cl:

$$(R_{Cl} - 1)(k_{esc}^{Cl} + k_w^{Cl}) = k_1[RH]_r \quad (E 4.36)$$

4.7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ TPCR/FT-IR

Συνδυαστικά με την τεχνική του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης, για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε η στατική τεχνική μέτρησης του συντελεστή σχετικής ταχύτητας του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα (Thermostated PhotoChemical Reactor, TPCR). Στη συγκεκριμένη διάταξη για την ανίχνευση αντιδρώντων και σταθερών προϊόντων ο TPCR συζευγνύεται με μετασχηματισμένη κατά Fourier φασματοσκοπία Υπερύθρου (FT-IR). Τα βασικά τμήματα που δομούν τη διάταξη (Σ 4.6) είναι α) ο αντιδραστήρας, ο οποίος είναι εφοδιασμένος με κατάλληλα οπτικά παράθυρα από χαλαζία (quartz), προκειμένου να είναι δυνατή η έκθεση του αντιδρώντος μίγματος σε ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, β) ένα Nd:YAG laser, του οποίου η τρίτη αρμονική ($\lambda = 355 \text{ nm}$) χρησιμοποιείται για τη δημιουργία των δραστικών ατόμων Cl, γ) Ένα ανιχνευτικό σύστημα FT-IR, μέσω του οποίου παρακολουθούνται οι μεταβολές στη σύσταση του αντιδρώντος μίγματος και δ) μία αντλία ανακύκλωσης (circulating pump), η οποία χρησιμοποιείται για την ταχεία ανάμιξη και ομογενοποίηση του μίγματος στο χώρο αντίδρασης και στο οπτικό κελί που συντελείται η ανίχνευση με φασματοσκοπία FT-IR. Η πίεση στο χώρο αντίδρασης και στο οπτικό κελί ανίχνευσης καταγράφεται διαρκώς με τη χρήση διαφορικών μανομέτρων (διαφορική μέτρηση πίεσης) των οποίων η μία πλευρά βρίσκεται διαρκώς σε συνθήκες κενού 10^{-3} Torr . Η συγκεκριμένη διάταξη περιγράφεται αναλυτικά στη διδακτορική διατριβή του υποψήφιου διδάκτορα Βασίλειου Στεφανόπουλου²⁶, ενώ στην παρούσα διατριβή δίνεται μία σύντομη περιγραφή των επιμέρους τμημάτων της .



Σ 4.6 Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης του Θερμοστατούμενου ΦωτοΧημικού Αντιδραστήρα σε συνδυασμό με φασματοσκοπία Υπερύθρου, ως αναλυτική τεχνική (TPCR/FT-IR). Ένθετα στο σχήμα φαίνονται τα επιμέρους τμήματα της διάταξης, καθώς και οι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται σε ένα τυπικό πείραμα.

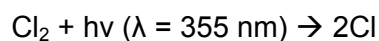
4.7.1 Nd:Yag laser

Για την παραγωγή των τόμων Cl χρησιμοποιείται ένα Q-Switched Nd:Yag laser, το οποίο παρέχει την ακτινοβολία του επιθυμητού μήκους κύματος. Η βασική αρχή οποιουδήποτε laser έχει σαν βάση την αναστροφή των πληθυσμών²⁰. Το Nd:Yag είναι ο πλέον πιο δημοφιλής τύπος laser στερεάς κατάστασης και για το φαινόμενο lasing χρησιμοποιεί ένα σύστημα τεσσάρων επιπέδων που μπορούν να λειτουργούν είτε ως παλμικά, είτε ως συνεχή. Όλα τα laser στερεάς κατάστασης αποτελούνται από τρία δομικά συστατικά: το ενεργό μέσο (κρύσταλλος), το σύστημα οπτικής άντλησης (flash lamps) και την οπτική κοιλότητα (οπτικά και κάτοπτρα επιλεγμένης ανακλαστικότητας). Το ενεργό μέσο του συγκεκριμένου laser είναι ένας πορφυρός ημιδιαφανής κρύσταλλος $Y_3Al_5O_{12}$ (Yttrium Aluminum Garnet, YAG), στον οποίο ορισμένα από τα ιόντα Y^{3+} έχουν αντικατασταθεί από ιόντα Nd^{3+} ^{21,22}.

Η ακτινοβολία που παράγεται κατά την εξαναγκασμένη εκπομπή διατηρεί πλήρως τα χαρακτηριστικά της αρχικής προσπίπτουσας. Χαρακτηρίζεται από την ίδια κατεύθυνση κίνησης (κατευθυντικότητα), ίδιο μήκος κύματος (μονοχρωματικότητα) και βρίσκεται σε χωρική και χρονική συμφωνία, με τα επαγωγικά φωτόνια (χωρική και χρονική συμφωνία). Η οπτική κοιλότητα απαρτίζεται από ένα κάτοπτρο υψηλής ανακλαστικότητας στα 1064 nm, μία κυψελίδα Pockels, έναν κυκλικό πολωτή

(quarter-wave plate, $\lambda/4$) και ένα διηλεκτρικό πολωτή. Η παλμική λειτουργία του Nd:YAG laser επιτυγχάνεται με την τεχνική της Q-μετατροπής (Q-Switching). Ο μετατροπέας Q είναι ένα ηλεκτρο-οπτικό διάφραγμα, που επιτρέπει τη δημιουργία παλμών laser, πολύ μικρής διάρκειας και υψηλής έντασης ισχύος. Η συγκεκριμένη διάταξη του Nd:YAG είναι εφοδιασμένη επιπλέον με δύο KD*P, μη γραμμικούς κρυστάλλους γένεσης της δεύτερης (2ω , 532 nm) και τρίτης αρμονικής (3ω , 355 nm) της θεμελιώδους μετάπτωσης (ω , 1064 nm). Στη συγκεκριμένη περίπτωση έχει επιλεγεί η τρίτη αρμονική (355 nm) όπου απορροφά σε ικανοποιητικά επίπεδα τόσο μοριακό χλώριο (Cl_2) ($\sigma=1.60 \times 10^{-19}$)²³.

Για τα πειράματα της παρούσας διατριβής και την παραγωγή ατόμων Cl χρησιμοποιήθηκε η τρίτη αρμονική (3ω , 355 nm) του Nd:YAG laser, για τη διάσπαση μοριακού χλωρίου (Cl_2), το οποίο τροφοδοτήθηκε στον αντιδραστήρα σε μίγμα του 30 % σε He.



4.7.2 ANTIΔΡΑΣΤΗΡΑΣ

Το βασικότερο τμήμα της διάταξης το αποτελεί ο αντιδραστήρας, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από διπλότοιχο πυρίμαχο γυαλί, με γεωμετρικά χαρακτηριστικά, 84 cm μήκος, 4 cm διάμετρος και 4220 cm^3 όγκο. Εσωτερικά ο αντιδραστήρας είναι επιστρωμένος με λεπτό υμένιο πολυφθοριωμένου πολυμερούς (TEFLON® FEP121A)¹⁵, προκειμένου να διασφαλίζεται η χημική αδράνεια των τοιχωμάτων. Ο αντιδραστήρας είναι συνδεδεμένος με μια περιστροφική αντλία, μέσω της οποίας είναι εφικτή η εκκένωσή του, αλλά και ο ορισμός του σημείου αναφοράς (10^{-3} Torr), για την διαφορική μέτρηση της πίεσης στο εσωτερικό του, με μία διαφραγματική αντλία για την ανακύκλωση και την ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος και με φιάλες τροφοδοσίας αερίων. Η θερμοστάτηση του αντιδραστήρα, διασφαλίζεται με τη χρήση εξωτερικής μονάδας θέρμανσης/ψύξης και την κυκλοφορία επιλεγμένου υγρού (νερό ή μεθανόλη) μεταξύ των τοιχωμάτων του διπλότοιχου αντιδραστήρα. Τέλος, όπως προαναφέρθηκε στις δύο άκρες του αντιδραστήρα έχουν προσαρτηθεί παράθυρα από χαλαζία, ώστε να είναι εφικτή η ακτινοβολία του αντιδρώντος μίγματος και η παραγωγή των δραστικών συστατικών.

4.7.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FT-IR

Η ύπαρξη υπέρυθρου φωτός στο ηλεκτρομαγνητικό φάσμα του φωτός ανακαλύφθηκε το 1800 από τον W. Herschel. Το υπέρυθρο φως διακρίνεται σε τρεις περιοχές, το εγγύς ($12500-4000\text{cm}^{-1}$), το μέσο ($4000-400\text{cm}^{-1}$) και το μακρινό υπέρυθρο ($400-20\text{cm}^{-1}$). Η απορρόφηση στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) επιφέρει ως αποτέλεσμα τη διέγερση των δονητικών βαθμών ελευθερίας των μορίων που χαρακτηρίζονται από μόνιμη διπολική ροπή, ή από διπολική ροπή που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου. Τα φάσματα του υπέρυθρου λαμβάνονται ως η μεταβολή της απορρόφησης (A), ή της διαπερατότητας (T), συναρτήσει της συχνότητα δόνησης ν (cm^{-1})²⁴. Έστω, η ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο δείγμα I_0 και I η ένταση που διαπερνά το δείγμα. Έτσι η διαπερατότητα θα εκφράζεται μέσω της σχέσης του Beer-Lambert²⁵

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$. Η χρήση της απορρόφησης πλεονεκτεί σε σχέση με τη διαπερατότητα, διότι είναι ανάλογη του μήκους l και της συγκέντρωσης c του δείγματος, μέσω της σχέσης, $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$, όπου ε είναι ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης και αποτελεί μέτρο ικανότητας του μορίου να απορροφά ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Ο φασματογράφος FT-IR που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή είναι της εταιρείας JASCO μοντέλο 6300²⁶.

4.8 ΜΕΤΡΗΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΣΤΗΝ TPCR-FT/IR

Στην συγκεκριμένη διάταξη, ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων, και συγκεκριμένα των συντελεστών ταχυτήτων των αντιδράσεων, πραγματοποιείται με την τεχνική της μέτρησης του συντελεστή σχετικής ταχύτητας. Για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας είναι απαραίτητη η σωστή επιλογή του προς αναφορά μορίου, καθώς η αβεβαιότητα της μέτρησης σχετίζεται άμεσα με την αβεβαιότητα αυτής.

4.8.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Ο προσδιορισμός του συντελεστή ταχύτητας βασίζεται στην ανταγωνιστική κατανάλωση του δραστικού αντιδρώντος A μέσω δυο αντιδράσεων



Τα αντιδρώντα X_1 και X_2 εισάγονται στον αντιδραστήρα, όπου αναμιγνύονται με το δραστικό συστατικό A . Η παραγωγή του A γίνεται με φωτολυτικές λυχνίες ή laser κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων, ενώ η ακτινοβολήση εξακολουθεί καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Σε διακριτά χρονικά σημεία λαμβάνονται φάσματα και ποσοτικοποιείται η πρόοδος της αντίδρασης και προσδιορίζεται ο λόγος των συντελεστών ταχύτητας $\frac{k_1}{k_2}$ σύμφωνα με την έκφραση (E 4.40)

$$-\frac{d[X_1]}{dt} = k_1[A][X_1] \Rightarrow -\frac{d \ln[X_1]}{dt} = k_1[A] \quad (\text{E 4.37})$$

$$-\frac{d[X_2]}{dt} = k_2[A][X_2] \Rightarrow -\frac{d \ln[X_2]}{dt} = k_2[A] \quad (\text{E 4.38})$$

Από τις εξισώσεις (E 4.37 και E 4.38), προκύπτει:

$$[A] = -\frac{1}{k_1} \frac{d \ln[X_1]}{dt} = -\frac{1}{k_2} \frac{d \ln[X_2]}{dt} \quad (\text{E 4.39})$$

Ολοκληρώνοντας τις δύο εκφράσεις πάνω από το χρονικό διάστημα εξέλιξης της αντίδρασης και επιλύοντας τα δυο συστήματα προκύπτει η τελικά χρησιμοποιούμενη έκφραση (E 4.40), από την οποία προσδιορίζεται ο συντελεστής ταχύτητας της προς μελέτη αντίδρασης.

$$\ln \frac{[X_1]_0}{[X_1]_t} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[X_2]_0}{[X_2]_t} \quad (\text{E 4.40})$$

Οι τεχνικές μέτρησης του συντελεστή σχετικής ταχύτητας πρέπει να διέπονται από τρεις βασικές προϋποθέσεις, προκειμένου να είναι αξιόπιστα τα προκύπτοντα πειραματικά αποτελέσματα i) η κατανάλωση των αντιδρώντων να οφείλεται αποκλειστικά στην αντίδραση τους με το δραστικό συστατικό και όχι σε άλλες διαδικασίες, ii) να μην συμβαίνει επανασηματισμός των αντιδρώντων, μέσω δευτερογενών διαδικασιών και iii) η μέτρηση των συγκεντρώσεων να γίνεται σε μονοσήμαντες μπάντες που δεν περιέχουν συνεισφορές από προϊόντα ή άλλα αντιδρώντα. Το βασικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η απλοποίηση του κινητικού σχήματος, καθώς μετρώνται μόνο οι συγκεντρώσεις των σταθερών μορίων και τυχόν δευτερογενείς ή ετερογενείς διεργασίες που συμμετέχει το

δραστικό συστατικό δεν επηρεάζουν τη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Ωστόσο, ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται στην επιλογή του κατάλληλου προς αναφορά μορίου καθόσον θα πρέπει ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης του με το δραστικό συστατικό να είναι κατά το δυνατόν ακριβέστερα προσδιορισμένος, καθώς επίσης να κυμαίνεται στο ίδιο εύρος τιμών με τον μετρούμενο, ώστε να υπάρχει καλύτερη ευαισθησία και ακρίβεια. Οι σχετικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον για τη μέτρηση συντελεστών ταχύτητας που κυμαίνονται σε εύρη από $10^{-17} - 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{27,28}. Η πειραματική διαδικασία είναι σχετικά απλή. Εισάγονται στον αντιδραστήρα το προς μελέτη μόριο, το μόριο αναφοράς, το αέριο Cl₂, το χημικά αδρανές αέριο ρύθμισης της πίεσης (N₂) και ανάλογα με το πείραμα περίσσεια O₂. Στη συνέχεια όλα τα μόρια αναμιγνύονται μέσω διαφραγματικής αντλίας ανακύκλωσης, ώστε να ομογενοποιηθεί το αντιδρόν μίγμα. Στη συνέχεια το μίγμα ακτινοβολείται, ώστε να εκκινηθεί η παραγωγή ατόμων χλωρίου και να ξεκινήσει η αντίδραση. Ο αντιδραστήρας είναι συνδεδεμένος μέσω σωλήνων Teflon (Teflon Tubes) με ένα μικρό οπτικό κελί που βρίσκεται εντός του φασματόμετρου IR και στα άκρα του έχουν προσαρτηθεί παράθυρα KBr, ώστε να είναι διάφανα στο υπέρυθρο φως. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται η παρακολούθηση αντιδρώντων και προϊόντων:



Εφαρμόζοντας τον νόμο της ταχύτητας για τις αντιδράσεις (A 4.5, 4.6) προκύπτουν

$$\frac{d[CH_3COOH]}{dt} = -k_{CH_3COOH}[Cl][CH_3COOH] \quad (E\ 4.41)$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -k_{CH_4}[Cl][CH_4] \quad (E\ 4.42)$$

Λογαριθμίζοντας και εξισώνοντας τις σχέσεις (E 4.41 και E 4.42) προκύπτει η μαθηματική έκφραση E 4.43:

$$\ln\left(\frac{[CH_3COOH]_0}{[CH_3COOH]_t}\right) = \frac{k_{CH_3COOH}}{k_{CH_4}} \ln\left(\frac{[CH_4]_0}{[CH_4]_t}\right) \quad (E\ 4.43)$$


Η γραφική παράσταση των λογαριθμικών όρων του πρώτου μέλους με του δεύτερου και η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων, δίνει μια ευθεία η οποία

πρέπει να διέρχεται από την αρχή των αξόνων και η κλίση της να μας δίνει τον λόγο των συντελεστών ταχυτήτων των δυο αντιδράσεων ($\frac{k_{CH_3COOH}}{k_{CH_4}}$).


ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Benson, S. W.; Spokes, G. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 2525.
2. Golden, D. M.; Spokes, G. N.; Benson, S. W.; *Angew. Chemie Int.*, 1973, 12, 534.
3. Benson, S. W.; Baghal-Vayjooee, M. H.; Collusi, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 3214.
4. Collusi, A., J.; Benson, S. W.; *Int. J. Chem. kin.*; 1978, 10, 1091.
5. Kamranis, K. G.; Lazarou, Y. G.; Paragiannakopoulos, P., *Int. J. Chem. Kinet.*, 1995, 27, 343.
6. Kamranis, K. G.; Lazarou, Y. G.; Paragiannakopoulos, P., *J. Phys. Chem. Kinet.*, 1998, 102, 8620
7. Δημήτρης Παπαναστασίου, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, 2005, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.
8. Βασίλης Παπαδημητρίου, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, 2001, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.
9. Κυριάκος Καμπάνης, Διδακτορική Διατριβή, 1998, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
10. Paradimitriou, V. C.; Kamranis, K. G.; Lazarou, Y. G.; Paragiannakopoulos, P., *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, 2666.
11. Paradimitriou, V. C.; Prosmittis, A. V.; Lazarou, Y. G.; Paragiannakopoulos, P., *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, 3733.
12. Paradimitriou, V. C.; Papanastasiou, D. K.; Stefanopoulos, V. G.; Zaras A. M.; Lazarou, Y. G.; Paragiannakopoulos, P., *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 11608.
13. Βασίλης Παπαδημητρίου, Διδακτορική Διατριβή, 2005, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.
14. Εμμανουήλ Ρωμανιάς, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, 2007, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.
15. <http://www.teflon.com>
16. Balzers Quadrupole Mass Spectrometer QMG 511, *Operating Instructions*, 1975.
17. Dushman, S., *Scientific Foundation of vacuum Techniques*, 1962, John Wiley, New York.
18. Hooshiyar, P. A.; Niki, H.; *Int. J. Chem. Kinet.*, 1995, 27, 1197
19. Γιάννης Λαζάρου, Διδακτορική Διατριβή, 1991, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.
20. Svelto, O "Αρχές των Lasers", Μετάφραση: Κουρούκλης, Γ. Α.; Σεραφεντινίδης, Α.Α ΑΘΗΝΑ: Συμμετρία 2^η Έκδοση, 1986
21. Koehner, W.; *Berlin, New York Springer-Verlag*, 1976
22. *Solid-State Laser Engineering*", Springer Series in Optical Science Volume 1, Chapter 2, Section 2.3.

23. Tellinghuisen, "Precise equilibrium constants from spectrophotometric data: BrCl in Br₂/Cl₂," *J. Phys. Chem. A* **107**, 753-757 **2003**.
24. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordinate Compounds*, Wiley, New York **1978**.
25. *J.M. Hollas, Modern Spectroscopy, Wiley, England 1996*
26. Βασίλης Στεφανόπουλος, *Διδακτορική Διατριβή, υπό προετοιμασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.*
27. *Vassileios C. Papadimitriou, R. W. Portmann, David W. Fahey,† Jens Mühle, Ray F. Weiss, and James B. Burkholder, J. Phys. Chem. A 2008, 112, 12657–12666.*
28. *Vassileios C. Papadimitriou,^{ab} Yannis G. Lazarou,^c Ranajit K. Talukdar,^{ab} A. R. Ravishankara^a and James B. Burkholder, J. Phys. Chem. A 2009 submitted.*



“Κεφάλαιο 5”



Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτέλεσε η κινητική μελέτη και η μηχανιστική διερεύνηση της αντίδρασης οξικού οξέος ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$) με άτομα χλωρίου (Cl). Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας (T : 263 – 363 K) και της πίεσης (P : 2×10^{-3} –700 Torr) χρησιμοποιώντας δύο ανεξάρτητες-συμπληρωματικές πειραματικές τεχνικές: α) την τεχνική μέτρησης του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (VLPR-MS) και β) την τεχνική μέτρησης του συντελεστή σχετικής ταχύτητας του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα (Thermostatted PhotoChemical Reactor, TPCR/FT-IR).

5.1 ΠΕΡΙΠΛΟΚΕΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΤΟΥ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Παρά τη μεγάλη σχετική ατμοσφαιρική αφθονία του οξικού οξέως και τη δυναμική κρίσιμότητά του σε μείζονα, σύγχρονα περιβαλλοντικά θέματα, η αντίδρασή του με τα άτομα χλωρίου αποτελεί ένα σύστημα που έχει μελετηθεί ελάχιστα. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως σε δυσκολίες συνυφασμένες με τη φύση του οξικού οξέως. Το $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ανήκει στην ευρεία κατηγορία των καρβοξυλικών οξέων, που λόγω της πολικότητάς τους και των χημικών ομάδων που περιέχουν έχουν την τάση αφενός να διμερίζονται σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου και αφετέρου να προσκολλώνται σε επιφάνειες και σε συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, η μελέτη τους να καθίσταται ιδιαίτερα δυσχερής.

Παρά το γεγονός ότι υπάρχουν αρκετές ερευνητικές ομάδες^{1,2}, που ενασχολήθηκαν με τη μελέτη της αντίδρασης του οξικού οξέως με το κυρίαρχο οξειδωτικό της ατμόσφαιρας, τις ρίζες υδροξυλίου (OH), η αβεβαιότητα των μετρήσεων του συντελεστή ταχύτητας εξακολουθεί ακόμα και σήμερα να αποτελεί αντικείμενο προβληματισμού⁵. Είναι χαρακτηριστικό ότι στις περισσότερες περιπτώσεις αναφέρεται ως ενδεχόμενη περιπλοκή ο σχηματισμός του διμερούς, το οποίο έχει ανιχνευθεί και ταυτοποιηθεί στις περισσότερες μετρήσεις. Συγκεκριμένα, σε χαμηλές θερμοκρασίες και σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$, ο σχηματισμός του διμερούς επηρεάζει σημαντικά τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης.¹⁻³ Επίσης, οι Singleton et al.² αναφέρουν ότι η κολλώδης φύση των καρβοξυλικών οξέων επιφέρει ως αποτέλεσμα να προσκολλώνται σε επιφάνειες, γεγονός που έχει παρατηρηθεί και στην περίπτωση του οξικού οξέος, όταν βρίσκεται σε πιέσεις της τάξης των mTorr. Άμεση συνέπεια αυτού, είναι αφενός

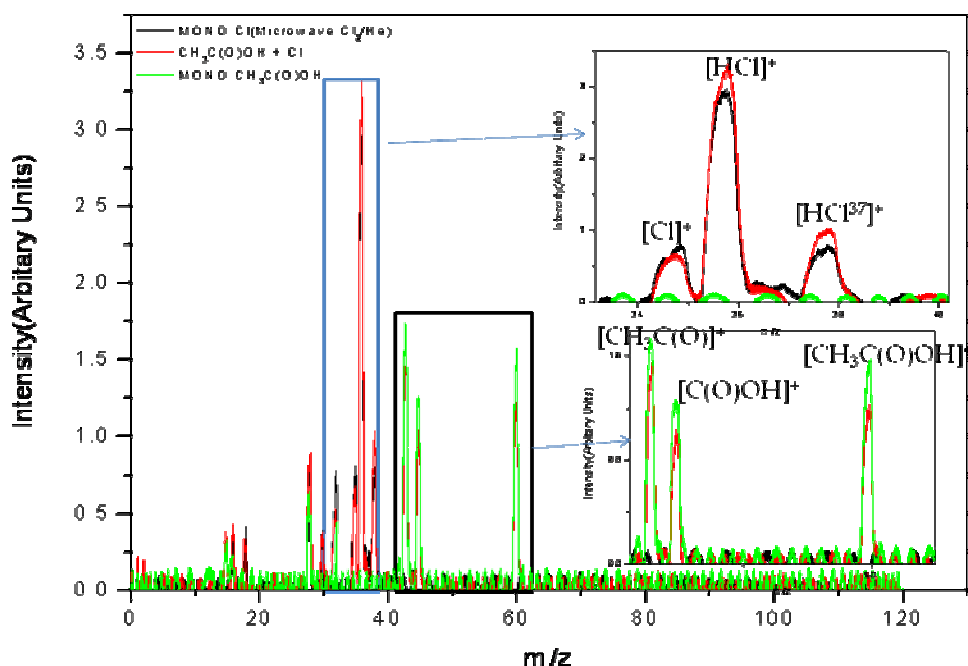
η υποτίμηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέως στην αέρια φάση και αφετέρου η ετερογενής κατανάλωση του δραστικού συστατικού. Αμφότερα τα προβλήματα θα περιπλέξουν τη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης και συνδυαστικά με το διμερισμό του συνιστούν τις αιτίες για τα περιορισμένα κινητικά δεδομένα που υφίστανται στη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, για την αντίδραση των ατόμων Cl με το $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ υπάρχει μόνο μία μέτρηση στη βιβλιογραφία³ χρησιμοποιώντας τεχνικές μέτρησης σχετικής ταχύτητας σε πίεση 700 Torr και θερμοκρασία 298 K. Τέλος δεν υπάρχει καμία μελέτη για την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία και την πίεση.

Η παρούσα διατριβή αποτελεί την πρώτη μέτρηση του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας της αντίδρασης και συγχρόνως την πρώτη μέτρηση της εξάρτησής του από τη θερμοκρασία και την πίεση. Η ύπαρξη των προαναφερθέντων προβλημάτων επέταξε την εξαιρετικά προσεκτική σχεδίαση των πειραμάτων και τη δραστηριοποίηση δύο συμπληρωματικών κινητικών τεχνικών προκειμένου να αντιμετωπιστούν και να μελετηθεί διεξοδικά το συγκεκριμένο αντιδρών σύστημα.

5.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$

5.2.1 Χημικά Αντιδραστήρια

Το οξικό οξύ είναι εμπορικά διαθέσιμο με αναγραφόμενη καθαρότητα 99%. Για τη τροφοδοσία του στον αντιδραστήρα, μεταφέρεται ποσότητα δείγματος από το μπουκάλι σε κατάλληλο φιαλίδιο. Ακολούθως το δείγμα υποβάλλεται σε διαδικασία ψύξης στους 77K, εκκένωσης και επαναφοράς σε θερμοκρασία δωματίου, επαναλαμβανόμενα, ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας που υπάρχει τόσο στο φιαλίδιο, όσο και αυτός που έχει μερικώς διαλυθεί στην υγρή φάση, καθώς επίσης και τυχόν πτητικές προσμίξεις. Ακολούθως, το δείγμα υπόκειται σε κλασματική απόσταξη, ώστε να απομακρυνθούν ενδεχόμενες βαρύτερες προσμίξεις. Η διαδικασία ελέγχου και προσδιορισμού της καθαρότητας του δείγματος του οξικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα, πραγματοποιήθηκε τόσο με φασματομετρία μαζών, όσο και με αέρια χρωματογραφία (GC-MS). Όσον αφορά στη φασματομετρία μαζών λήφθηκε το φάσμα μάζας του κλασματικά απεσταγμένου οξικού οξέος σε δυναμικό ιονισμού 70 eV. Πρέπει να σημειωθεί, ότι στο φάσμα έχει αφαιρεθεί το σήμα του υποβάθρου (υγρασία και αέρας)



Δ 5.1 Ενδεικτικά αλληπάλληλα φάσματα μάζας κατά τη μελέτη της αντίδρασης ατόμων Cl με $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ στην αέρια φάση, που συλλέχθηκαν σε δυναμικό ιονισμού 19 eV και θερμοκρασία $T=298\text{K}$. Με πράσινη γραμμή παρατίθεται το φάσμα μάζας του $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (5 Torr), ενώ με μαύρη γραμμή, το φάσμα μάζας που λήφθηκε κατά την εφαρμογή μικροκυματικής ακτινοβολίας σε μίγμα μοριακού Cl_2/He προς παραγωγή ατόμων Cl. Με κόκκινη γραμμή φαίνεται το φάσμα μάζας κατά την εξέλιξη της αντίδρασης. Στις εστιασμένες περιοχές του φάσματος παρατηρούνται οι μεταβολές των χαρακτηριστικών κορυφών των μορίων που παρακολούθηθηκαν κατά την αντίδραση ($[\text{Cl}]^+$ $m/z:35$, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]^+$ $m/z:60$, $[\text{C}(\text{O})\text{OH}]^+$ $m/z:45$, $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})]^+$ $m/z:43$) και η παραγωγή προϊόντων ($[\text{HCl}]^+$ $m/z:36$).

Όπως φαίνεται στο φάσμα του οξικού οξέος περιέχονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του μητρικού ιόντος ($m/z=60$) και της καρβοξυλομάδας ($m/z=45$). Οι χαρακτηριστικές κορυφές που παρατηρούνται στο φάσμα μάζας, συγκρίνονται με το φάσμα μάζας του οξικού οξέος, που υπάρχει σε γνωστές ηλεκτρονικές βιβλιοθήκες δεδομένων⁴. Αυτό αποτελεί το πρώτο στάδιο ελέγχου πριν τη μελέτη της αντίδρασης του $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ με άτομα Cl, ώστε να αναγνωριστούν οι χαρακτηριστικές κορυφές που θα χρησιμοποιηθούν στην κινητική μελέτη της αντίδρασης. Όσον αφορά την αέρια χρωματογραφία (GC-MS), παρατηρήθηκαν προσμίξεις, οι οποίες δεν πιστοποιήθηκαν, αφού ήταν της τάξης του 1%. Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί διάγραμμα ύπαρξης 1% και 1‰ περιεκτικότητας πρόσμιξης στο δείγμα του οξικού οξέος και κατά πόσο επηρεάζει την μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας στην διάταξη VLPR-MS, όταν αντιδρά με τα άτομα Cl με συντελεστές ταχύτητας της τάξεως από

1×10^{-11} έως 1×10^{-12} $\text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν και τα χημικά αντιδραστήρια, μοριακό οξυγόνο (O₂-ΔΟΞΑΣΤΑΚΗΣ-ΑΕΡΙΑ ΚΡΗΤΗΣ), μοριακό χλώριο (Cl₂-LINDE, 2.8), Ήλιο (He-Messer 4.6), μοριακό άζωτο(N₂-LINDE, 3) και οξικό οξύ (CH₃C(O)OH, glacial-99%).

5.2.2 Μέτρηση Συντελεστή Απόλυτης Ταχύτητας (VLPR-MS)

Για τον προσδιορισμό του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με CH₃C(O)OH, στην αέρια φάση, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική VLPR-MS. Τα πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικούς αντιδραστήρες όγκου V=109 cm³ και V=293 cm³, ενώ ο χρόνος παραμονής του αντιδρώντος μίγματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα ρυθμίστηκε μεταβάλλοντας το διάμετρο της οπής διαφυγής του μεταξύ 2 και 5mm. Η σταθερά διαφυγής του αντιδραστήρα για τα δύο διαφορετικά διαμετρήματα οπών διαφυγής που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας εργασίας προσδιορίστηκαν σε ανεξάρτητο πείραμα (§4.4.2) και ήταν $A_{\text{esc},2\text{mm}}=0.873 \text{ s}^{-1}$ και $A_{\text{esc},5\text{mm}}=2.669 \text{ s}^{-1}$. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι συντελεστές διαφυγής (k_{esc}) και οι χρόνοι παραμονής (τ_M) των αντιδρώντων.

	CH ₃ COOH		Cl	
Διάμετρος οπής διαφυγής	2mm	5mm	2mm	5mm
$k_{\text{esc}} (\text{s}^{-1})$	1.95	5.95	2.55	7.79
τ_M (ms)	513	168	392	128

Π 5.1. Συντελεστής διαφυγής και χρόνοι παραμονής των αντιδρώντων σε θερμοκρασία T=298K και αντιδραστήρα όγκου V=109 cm³ οπή διαφυγής διαμέτρου 2mm, 5mm.

Η παραγωγή ατόμων χλωρίου πραγματοποιείται με μικροκυματική διάσπαση μίγματος Cl₂/He (5%), στο εσωτερικό σωλήνα χαλαζία. Η πειραματική διαδικασία και η παρασκευή του μίγματος του Cl₂ διαλυμένο σε He περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο §4.5. Η πίεση του μίγματος Cl₂/He στο χώρο τροφοδοσίας διατηρούνταν διαρκώς σταθερή στα 20 Torr, ώστε να μην μεταβάλλονται οι συνθήκες στο χώρο διάσπασης και κατ' επέκταση να μην μεταβάλλεται η συγκέντρωση των ατόμων Cl που εισέρχεται στον αντιδραστήρα. Καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων, η διάσπαση του μοριακού Cl₂ ήταν σχεδόν πλήρης, γεγονός που πιστοποιείται από

την πλήρη εξαφάνιση του Cl₂ κατά την εφαρμογή μικροκυματικής ακτινοβολίας στην περιοχή διάσπασης. Η συγκέντρωση των ατόμων χλωρίου στο σύνολο των πειραμάτων κυμάνθηκε μεταξύ (1.0 - 2.2)×10¹² molecule cm⁻³, ανάλογα με το είδος και τη σχεδίαση του κάθε πειράματος. Ενδεικτικά, το αντίστοιχο εύρος πιέσεων του CH₃C(O)OH στο χώρο τροφοδοσίας ήταν μεταξύ 3 και 8 Torr. Πρέπει να επισημανθεί ότι στη σειρά των πειραμάτων της παρούσας εργασίας διεξήχθησαν πειράματα τόσο με καθαρό (CH₃C(O)OH), όσο και με μίγματα (CH₃C(O)OH/He) οξικού οξέως σε διάφορες αναλογίες, ώστε να ελεγχθεί η επίδραση δυνητικής προσκόλλησής του στους τριχοειδείς σωλήνες και εν γένει στις επιφάνειες που έρχεται σε επαφή κατά τη ροή του προς τον αντιδραστήρα. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων ροής τόσο των μιγμάτων όσο και του καθαρού οξικού οξέως έγινε σε ανεξάρτητα πειράματα ροής (§4.4.1) και ενδεικτικά, για την περίπτωση καθαρού οξικού οξέως οι παράμετροι ροής που προσδιορίστηκαν ήταν:

$$A=1.07\pm 0.48\times 10^{14} \text{ molecules s}^{-1}\text{Torr}^{-2} \quad B=1.13\pm 0.24\times 10^{14} \text{ molecules s}^{-1}\text{Torr}^{-2}$$

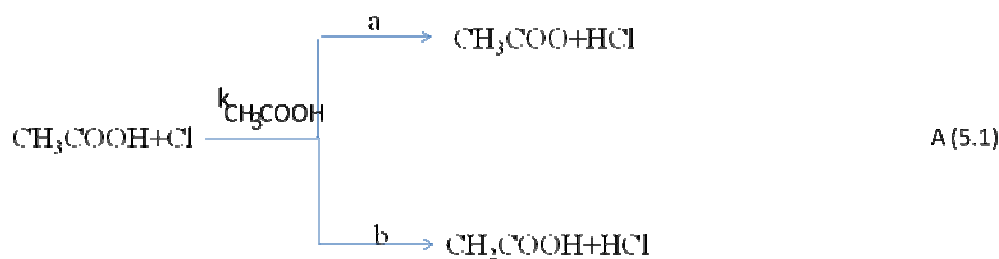
Ακολουθως, προσδιορίζεται ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης-ροής, a_M (§4.4.3), μέσω της σχέσης $I=a_M\times F_M$. Στο σύνολο των πειραμάτων που διεξήχθησαν, για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέως χρησιμοποιήθηκε η κορυφή του μητρικού ιόντος του οξικού οξέως ($[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}]^+$, $m/z=60$) και προσδιορίστηκε

μέσω της έκφρασης $[M]_{ss} = \frac{I_M}{a_M \cdot k_{esc}^M \cdot V_R}$. Επισημαίνεται ότι κατά τη διάρκεια των

πειραμάτων, για τη μέτρηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέως χρησιμοποιήθηκε επίσης, η κορυφή του καρβοξυλικού κατιόντος ($[\text{C}(\text{O})\text{OH}]^+$, $m/z=45$), χωρίς να παρατηρηθούν διαφορές στο προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Το γεγονός αυτό αποτελεί ισχυρή ένδειξη ότι η οιαδήποτε συνεισφορά του διμερούς στο συγκεκριμένο σύστημα είναι αμελητέα, καθόσον η θραυσματοποίησή του στο θάλαμο ιονισμού αναμένεται να έχει διαφορετικό αποτύπωμα και ο λόγος I_{60}/I_{45} να μεταβάλλεται σημαντικά σε σχέση με το μονομερές. Το εύρος των συγκεντρώσεων του CH₃C(O)OH στα πειράματα που διεξήχθησαν κυμάνθηκε μεταξύ 0.5-2.30 ×10¹³ molecule cm⁻³.

Ως μοναδικό προϊόν της αντίδρασης που ανιχνεύθηκε με μεγάλη απόδοση ήταν το HCl. Η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι συνεπής με μηχανισμό απευθείας απόσπασης ατόμων υδρογόνου. Η μετάθεση ατομικού υδρογόνου μπορεί να συμβεί μέσω δύο πιθανών καναλιών αντίδρασης, όπως φαίνεται στη σχέση (A 5.1). Το πρώτο κανάλι (a) πραγματοποιείται μέσω της απαγωγής του υδρογόνου της

καρβοξυλομάδας, ενώ το δεύτερο κανάλι (b) μέσω της απαγωγής του υδρογόνου του μεθυλίου.

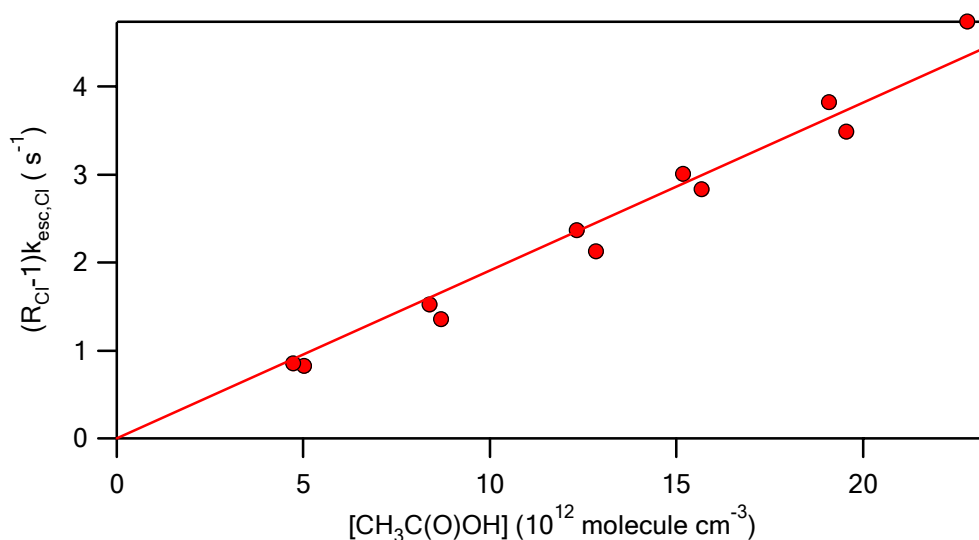


όπου $k_{\text{CH}_3\text{C(O)OH}}$, είναι ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης CH_3COOH με τα άτομα Cl . Ο συντελεστής απόλυτης ταχύτητας της αντίδρασης προσδιορίζεται με την τεχνική VLPR-MS (§4.7.2), εφαρμόζοντας την συνθήκη της στάσιμης κατάστασης για τα άτομα του χλωρίου που περιγράφεται στην έκφραση (E 5.1):

$$(R_{\text{Cl}} - 1) \cdot k_{\text{esc}}^{\text{Cl}} = k_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]_r \quad (\text{E 5.1})$$

όπου $R_{\text{Cl}} = \frac{I_0^{\text{Cl}}}{I_r^{\text{Cl}}}$, ο λόγος της έντασης του Cl απουσία και παρουσία $\text{CH}_3\text{C(O)OH}$.

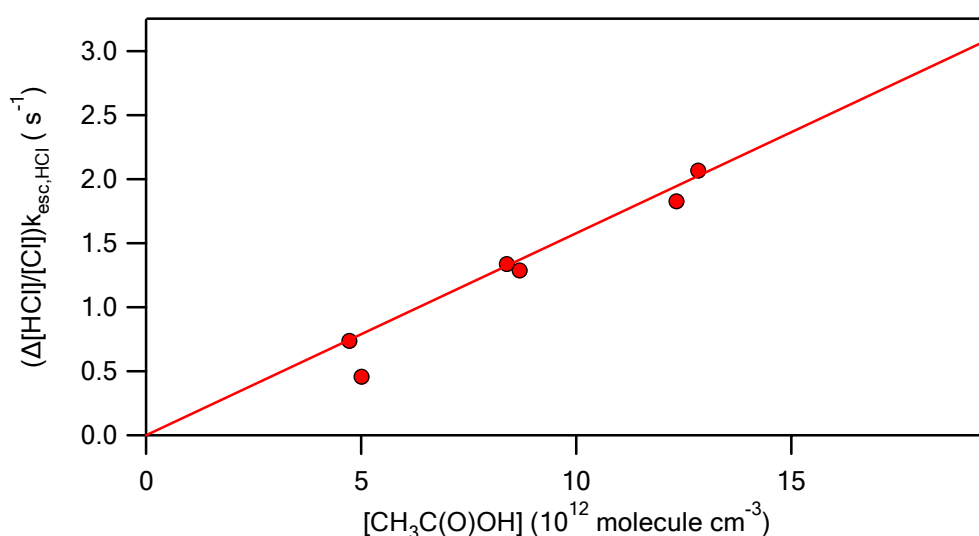
Ακολούθως, παρατίθεται η γραφική παράσταση μέσω της οποίας προσδιορίζεται ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης με βάση την εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για τα άτομα Cl (Δ 5.1), από την κλίση της ευθείας που προσαρμόζει γραμμικά τα πειραματικά σημεία.



Δ 5.2 Γραφική παράσταση για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας, $k_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, της αντίδρασης CH_3COOH με Cl , σε θερμοκρασία 298K με βάση E 5.1.

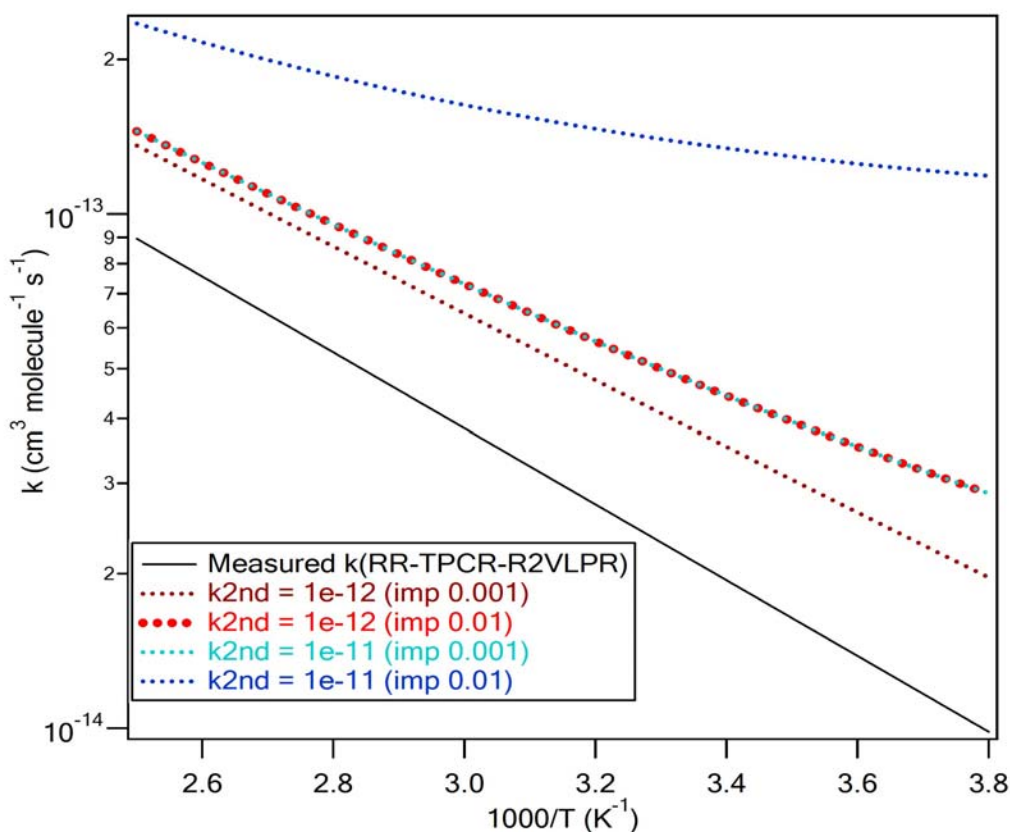
Επιπρόσθετα, προσδιορίστηκε ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης με βάση τη στάσιμη κατάσταση του προϊόντος της αντίδρασης HCl. Η έκφραση που την περιγράφει και μέσω της οποίας προσδιορίζεται το k , παρέχεται από την έκφραση (E 5.2), ενώ ακολούθως παρατίθεται το διάγραμμα προσδιορισμού του k (Δ 5.3).

$$\Delta[HCl] \cdot k_{esc}^{HCl} = k_{CH_3COOH} [Cl]_r [RH]_r \Rightarrow \frac{\Delta[HCl] \cdot k_{esc}^{HCl}}{[Cl]_r} = k_{CH_3COOH} [RH]_r \quad (E 5.2)$$



Δ 5.3 Γραφική παράσταση για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας, k_{CH_3COOH} , της αντίδρασης CH_3COOH με Cl , σε θερμοκρασία 298K με βάση την E 5.2.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δύο διαφορετικές επεξεργασίες των πειραματικών δεδομένων ήταν μεταξύ τους συνεπή. Ωστόσο, πρόκειται για σχετικά αργή αντίδραση και ως εκ τούτου, οι δευτερογενείς διαδικασίες, όπως αναλύεται ακολούθως δύνανται να επιδρούν σημαντικότερα στον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης και πρέπει να ελεγχθούν. Το πρώτο στάδιο ελέγχου το αποτέλεσε ο προσδιορισμός της καθαρότητας του δείγματος του οξικού οξέος. Η ύπαρξη πρόσμιξεων, ακόμα και σε εξαιρετικά μικρές αναλογίες (>1%) μπορεί ανάλογα με τη δραστηρότητά τους να έχει σημαντική επίδραση στο μετρούμενο συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Αντιδράσεις ατόμων Cl με υδρογονάνθρακες (C_xH_y , $x > 1$) της τάξης 10^{-11} - $10^{-12} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ αποτελούν εξαιρετικά συνήθεις περιπτώσεις (Δ 5.4). Συνεπώς η παρουσία τους θα είχε ως συνέπεια, τα άτομα Cl να καταναλώνονται μέσω δύο παράλληλων διεργασιών και τελικά ο συντελεστής ταχύτητας να υπερτιμάται.

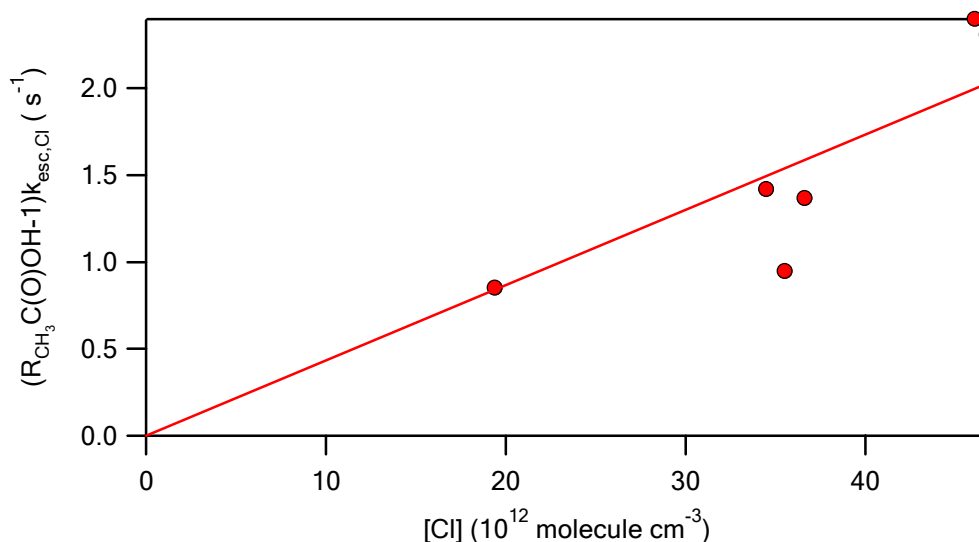


Δ 5.4 Διάγραμμα Arrhenius του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης CH_3COOH με τα άτομα του Cl με το $1000/T$, όταν υπάρχει πρόσμιξη στο δείγμα του οξικού οξέος. Με το μαύρο ο συντελεστής ταχύτητας που προσδιορίζεται χωρίς να επηρεάζεται από προσμίξεις. Με το σκούρο κόκκινο, 1% πρόσμιξη στο δείγμα του οξικού οξέος που αντιδρά με τα άτομα Cl με $k=1 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$. Με το κόκκινο, 1% πρόσμιξη στο δείγμα του οξικού οξέος που αντιδρά με τα άτομα Cl με $k=1 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$. Με το θαλασσί, 1% πρόσμιξη στο δείγμα του οξικού οξέος που αντιδρά με τα άτομα Cl με $k=1 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$. Με το μπλε, 1% πρόσμιξη στο δείγμα του οξικού οξέος που αντιδρά με τα άτομα Cl με $k=1 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Όπως αναφέρθηκε, η χημική ανάλυση του δείγματος δεν ήταν αρκετή για να αποκλειστεί η παρουσία προσμίξεων σε ποσοστό μικρότερο του 1%. Για το λόγο αυτό, το δεύτερο στάδιο ελέγχου το αποτέλεσε ο κινητικός έλεγχος του συστήματος, μέσω της σχετικής μεταβολής των συγκεντρώσεων CH_4 και $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ παρουσία ατόμων Cl. Η επιλογή του CH_4 βασίστηκε στο γεγονός ότι η αντίδρασή του με τα άτομα Cl είναι πιο αργή³ από τη μετρούμενη για το οξικό οξύ και συνεπώς, η μεγαλύτερη μεταβολή του θα υποδείξει ότι η παρατηρούμενη πτώση που μετράται βάσει της στάσιμης κατάστασης του Cl, δεν οφείλεται μόνο στην αντίδρασή του με το οξικό οξύ, αλλά έχει συνεισφορά από δευτερογενείς αντιδράσεις. Πράγματι διαπιστώθηκε ότι για κατάλληλες συγκεντρώσεις ατόμων Cl, ενώ παρατηρήθηκε

μείωση της συγκέντρωσης του CH_4 , η συγκέντρωση του $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ παρέμενε αμετάβλητη. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι η αντίδραση ατόμων Cl με το $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ είναι πιο αργή από την αντίστοιχη με το CH_4 και για το συγκεκριμένο σύστημα, η εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για τα άτομα Cl δεν είναι ασφαλής. Η δε ταύτιση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης που προσδιορίστηκε με εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για το HCl δεν αποτελεί παραδοξότητα, καθώς το HCl είναι το βασικό προϊόν των αντιδράσεων ατόμων Cl με κορεσμένους υδρογονάνθρακες.

Το σύνολο των ανώτερων παρατηρήσεων υπέδειξαν την κατεύθυνση σχεδίασης των πειραμάτων. Προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι διαπιστωμένη πλέον ύπαρξη δευτερογένειας, διεξήχθησαν πειράματα των οποίων η ανάλυση θα βασιζόταν στη μεταβολή της συγκέντρωσης του σταθερού μορίου ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$), που λόγω μειωμένης δραστηριότητας σε σχέση με τα άτομα Cl δεν είναι πιθανό να εμπλέκεται σε δευτερογενείς διεργασίες, για δεδομένες συγκεντρώσεις ατόμων Cl στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Η δυσκολίες των συγκεκριμένων πειραμάτων έγκεινται αφενός στο γεγονός ότι θα πρέπει να διευρυνθεί το εύρος συγκεντρώσεων των ατόμων Cl και αφετέρου ότι θα απαιτούνταν σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις ατόμων χλωρίου, ώστε να παρατηρούνται μετρήσιμες μεταβολές στη συγκέντρωση του $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$. Για τη διεκπεραίωση των συγκεκριμένων πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τρία μίγματα Cl_2/He σε αναλογία 5, 30 και 60 %, ώστε να καλυφθεί το επιθυμητό εύρος συγκεντρώσεων $[\text{Cl}]$. Επίσης, στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκε μίγμα 9% $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}/\text{He}$, προκειμένου να διατηρηθεί η συγκέντρωσή του στον αντιδραστήρα μικρή και να είναι το σύστημά μας πιο ευαίσθητο στις μεταβολές. Η εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για το $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ περιγράφεται στην παράγραφο §4.5 και παρέχεται από την έκφραση:



Δ 5.5 Γραφική παράσταση προσδιορισμού συντελεστή ταχύτητας, k_{CH_3COOH} , για την αντίδραση $CH_3C(O)OH$ με Cl , σε θερμοκρασία 298K, $[CH_3C(O)OH] = (4.46-5.47) \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$, $[Cl] = (1.93-4.67) \times 10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$ με βάση το $CH_3C(O)OH$.

Στα συγκεκριμένα πειράματα, παρά τη χαμηλή ευαισθησία της τεχνικής σε τόσο αργές αντιδράσεις προσδιορίστηκε ότι ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης ήταν σημαντικά μικρότερος από τον αντίστοιχο που προσδιορίστηκε βάσει της στάσιμης κατάστασης του Cl και HCl , γεγονός αναμενόμενο καθόσον τα συγκεκριμένα πειράματα και η ανάλυσή τους δεν επηρεάζονται από την παρουσία δευτερογενών αντιδράσεων.

Το διάγραμμα Δ 5.5 αποτελεί ενδεικτικό γράφημα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης εφαρμόζοντας τη στάσιμη κατάσταση για το $CH_3C(O)OH$. Η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων και η κλίση της ευθείας που προκύπτει παρέχει τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Από το σύνολο των πειραμάτων προσδιορίστηκε ότι σε θερμοκρασία $T = 298 \text{ K}$ η τιμή του ήταν $k_{CH_3COOH} = (3.36 \pm 0.54) \times 10^{-14} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αναφερόμενη αβεβαιότητα είναι το 2σ (όριο εμπιστοσύνης 95%) και συμπεριλαμβάνει τα συστηματικά σφάλματα (9%)⁶

Όπως φαίνεται από το γράφημα (Δ 5.5), ωστόσο η ακρίβεια των μετρήσεων είναι μικρή (μεγάλη σκέδαση) και η αβεβαιότητα της μέτρησης εξαιρετικά μεγάλη. Για το λόγο αυτό, έχοντας πλέον μία καλή ένδειξη για την τιμή του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας της αντίδρασης, διεξήχθησαν συμπληρωματικά πειράματα μέτρησης του συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης χρησιμοποιώντας την

τεχνική TPCR/FT-IR, στοχεύοντας κυρίως, στην καλύτερη ακρίβεια και τη μείωση της αβεβαιότητας των μετρήσεων.

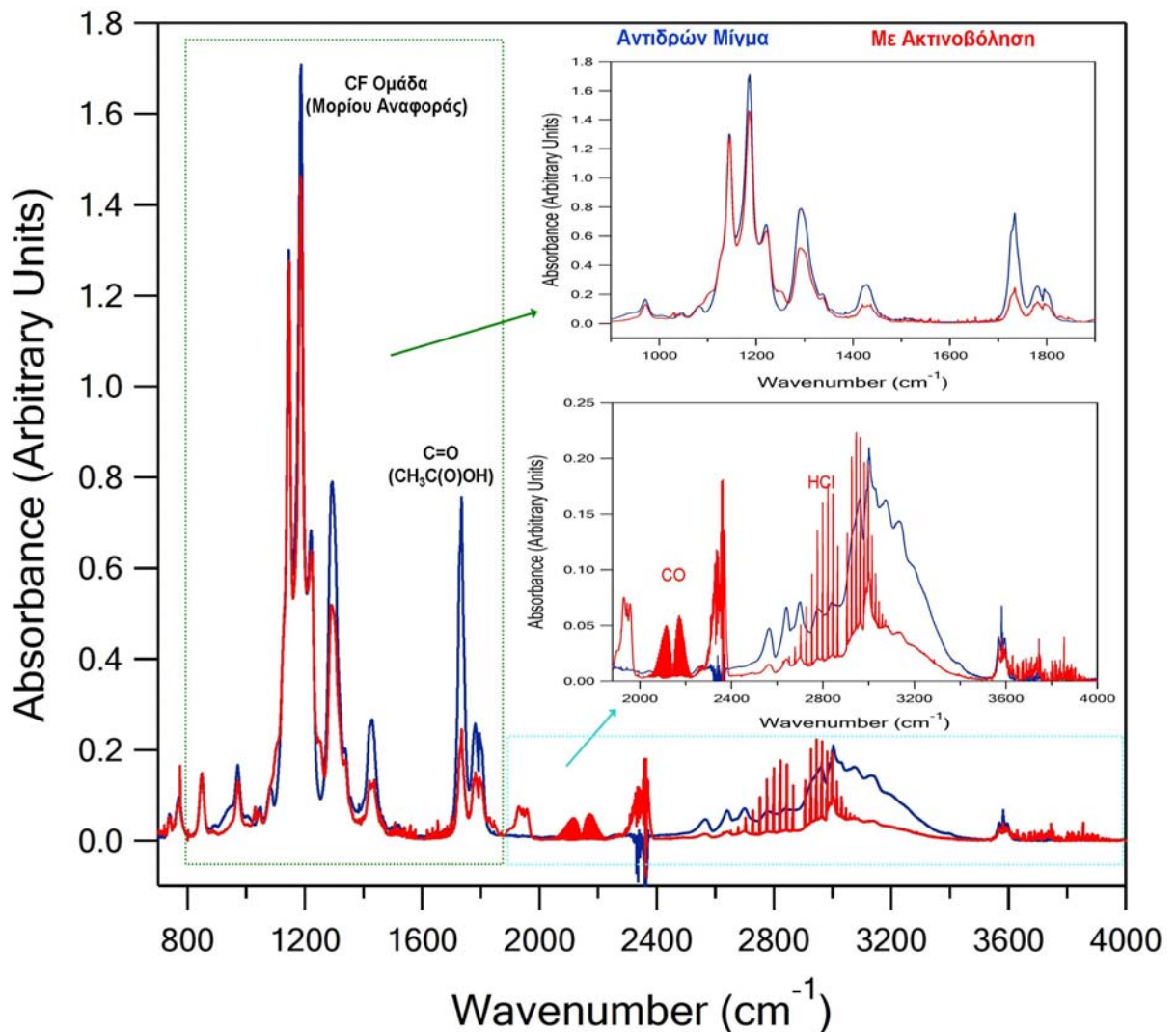
5.2.3 Μέτρηση Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας (TPCR/FT-IR)

Η TPCR/FT-IR τεχνική αποτελεί μία καινούρια διάταξη για το εργαστήριο φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής⁷, η οποία προσδίδει τη δυνατότητα διεξοδικού ελέγχου οποιουδήποτε κινητικού συστήματος μελετάται από την ερευνητική μας ομάδα. Επιπλέον, συμπληρωματικά του VLPR δύναται η διερεύνηση της εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας από τη θερμοκρασία και την πίεση σε όλο το εύρος των ατμοσφαιρικών συνθηκών. Τέλος, η διασταύρωση των αποτελεσμάτων των δύο τεχνικών μειώνει σημαντικά την πιθανότητα εισαγωγής σφαλμάτων που ενυπάρχουν και είναι συνυφασμένα με την εκάστοτε τεχνική.

Δεδομένων όλων των δυσχεριών της παρούσας μελέτης, για τον ενδεδειγμένο έλεγχο της εγκυρότητας των μετρήσεων της παρούσας διατριβής διεξήχθησαν πειράματα χρησιμοποιώντας την τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα, ο οποίος συζευγνύεται με Φασματοσκοπία Υπερύθρου, για την ποσοτική ανάλυση της σύστασης του αντιδρώντος μίγματος (TPCR/FT-IR).

Τα πειράματα διεξήχθησαν σε εύρος θερμοκρασιών T: 263 – 363 K και πιέσεων P: 20 – 700 Torr. Όπως προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης δεν εξαρτάται από την πίεση.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, αντιδρώντα, αδρανή αέρια (N₂), οξυγόνο (O₂, απομάκρυνση παραγόμενων αλκυλικών ριζών) και η πρόδρομη ένωση των ατόμων Cl (μίγμα Cl₂/He) εισάγονται στον αντιδραστήρα. Στα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκαν ως μόρια αναφοράς το CHF₂CF₂OCH₂CF₃ (Fluorochem) και το CF₃CH₂OCHF₂ (Fluorochem) που έχουν παρόμοιους συντελεστές ταχύτητας. Τα άτομα Cl, παράγονται με ακτινοβόληση του μοριακού Cl₂, από την τρίτη αρμονική (3ω, λ = 355 nm) ενός Nd:YAG laser. Κατόπιν ανάμιξης και ομογενοποίησης του αντιδρώντος μίγματος που διαπιστώνεται με λήψη φασμάτων ανά τακτά χρονικά διαστήματα λαμβάνεται το φάσμα αναφοράς για το σύστημα πριν εκκινηθεί η αντίδραση (χωρίς ακτινοβόληση) και κατόπιν ακτινοβόλησης του (Δ 5.5).



Δ 5.6 Φάσμα υπερύθρου (IR) 1.5Τorr $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ σε θερμοκρασία $T=298\text{K}$. Με μπλε γραμμή παρατίθεται το φάσμα του αντιδρώντος μίγματος πριν την ακτινοβόληση (χωρίς αντίδραση). Με κόκκινη γραμμή, το φάσμα αντιδρώντος μίγματος έπειτα από ακτινοβόληση (με αντίδραση). Στις εστιασμένες περιοχές του φάσματος παρατηρούνται οι μεταβολές των χαρακτηριστικών κορυφών των μορίων που παρακολουθήθηκαν κατά την αντίδραση (C-F μορίου αναφοράς(1100-1200 cm^{-1}), C=O αιθανοϊκού οξέος(1700-1750 cm^{-1})) και η παραγωγή προϊόντων (H-Cl(2700-2800 cm^{-1}), C=O(2100-2200 cm^{-1})).

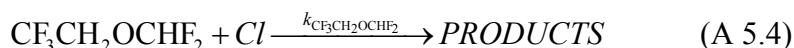
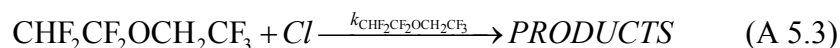
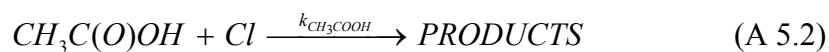
Από τις σχετικές μεταβολές των συγκεντρώσεων του $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ και του προς αναφορά μόριου και βάσει της έκφρασης

$$\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_t}\right) = \frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}} \ln\left(\frac{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_0}{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_t}\right)$$

προσδιορίζεται ο λόγος

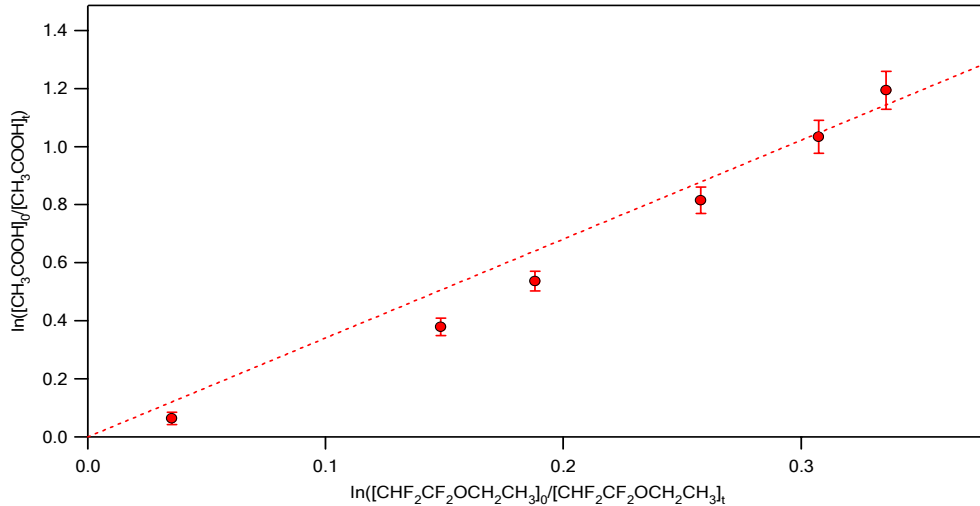
των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων των δύο μορίων με τα άτομα Cl. Όπως φαίνεται η αξιοπιστία των συγκεκριμένων μετρήσεων εξαρτάται από την καλή γνώση του συντελεστή ταχύτητας της προς αναφορά αντίδρασης. Για το λόγο αυτό στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν το $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ και το $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2$,

των οποίων η αντίδραση με άτομα Cl είναι έχει μελετηθεί εκτεταμένα ((T = 298 K) $k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3} = (8.63 \pm 0.90) \times 10^{-15} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ⁷, $k_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2}$ (T = 298 K) = $(1.16 \pm 0.70) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^{4,5} Το σχήμα των αντιδράσεων είναι:



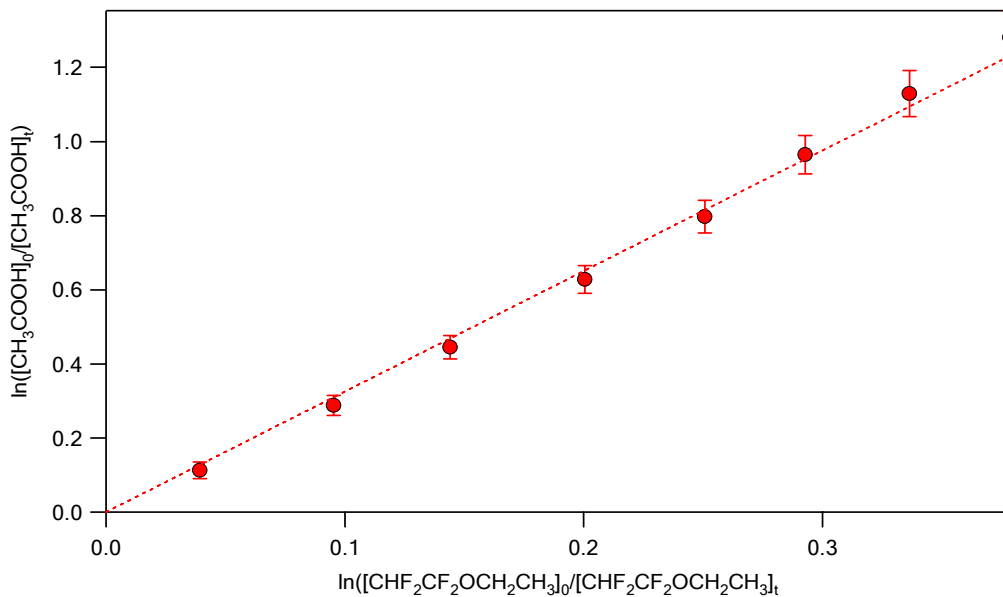
Πειράματα που διεξήχθησαν σε διαφορετικές πιέσεις (25 και 700 Torr), σε συνδυασμό επίσης, με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μέτρηση του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας (VLPR/MS) κατέδειξαν ότι ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης για την αντίδραση A 5.3 δεν εξαρτάται από την πίεση.

Όπως προκύπτει από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των δύο τεχνικών, τα αποτελέσματα βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό προσαυξάνει την αξιοπιστία των μετρήσεων. Ωστόσο, η ακρίβεια των μετρήσεων είναι σημαντικά καλύτερη στα πειράματα που διεξήχθησαν με τη χρήση της TPCR/FT-IR τεχνικής και εφόσον τα αποτελέσματά της είναι σε συμφωνία με τα αντίστοιχα με την τεχνική απόλυτης μέτρησης του k , επιλέχθηκε για τον προσδιορισμό της εξάρτησης του k από τη θερμοκρασία να χρησιμοποιηθεί αυτή η τεχνική. Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, ότι πέραν της θερμοκρασίας δωματίου, πειράματα στο VLPR, με τον τρόπο που αναλύθηκε νωρίτερα διεξήχθησαν και για τη θερμοκρασία των T = 363 K, τα οποία ήταν σε εξαιρετική συμφωνία με τα αντίστοιχα που προέκυψαν από την TPCR τεχνική. Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασιακής εξάρτησης του k χρησιμοποιήθηκε ως μόριο αναφοράς το CH₄. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε πέντε θερμοκρασίες (T: 263, 273, 298, 333 και 363 K) (Δ 5.7 – 5.11).



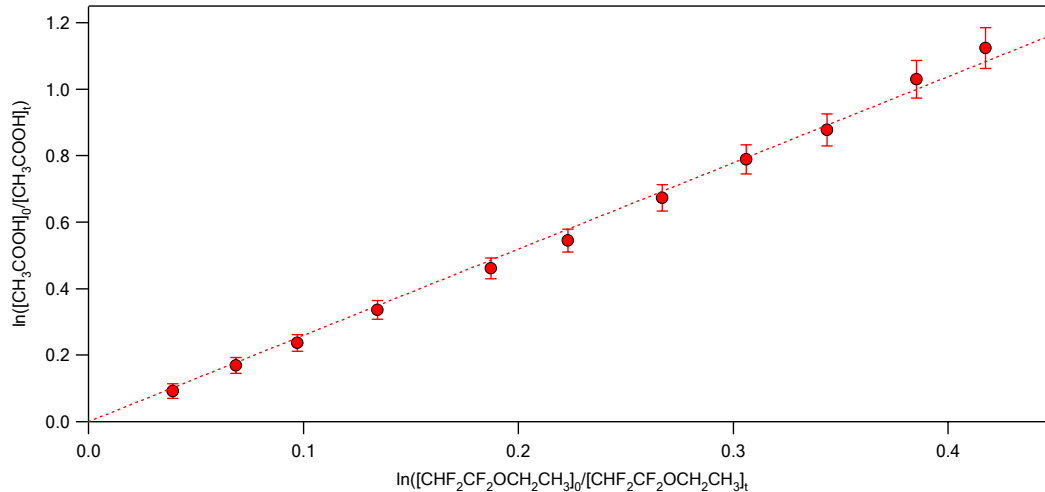
Δ 5.7 Γραφική παράσταση του λογαρίθμου των λόγων των συγκεντρώσεων του CH_3COOH και του μορίου αναφοράς του $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, σε θερμοκρασία $T=263\text{K}$ πίεση $P_{\text{tot}}=5\text{Torr}$. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται με τη σχέση $\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_t}\right) = \frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}} \ln\left(\frac{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_0}{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_t}\right)$. Από την κλίση

της ευθείας υπολογίζεται ο λόγος $\frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}}$ και συνεπώς ο συντελεστής ταχύτητας της $k_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.



Δ 5.8 Γραφική παράσταση του λογαρίθμου των λόγων των συγκεντρώσεων του CH_3COOH και του μορίου αναφοράς του $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, σε θερμοκρασία $T=273\text{K}$, πίεση $P_{\text{tot}}=20\text{Torr}$, $[\text{CH}_3\text{COOH}]_0=3.52 \times 10^{16} \text{molecule/cm}^3$, $[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3]_0=5.28 \times 10^{16} \text{molecule/cm}^3$, $[\text{Cl}_2]_0=31.7 \times 10^{16} \text{molecule/cm}^3$. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται με τη σχέση $\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_t}\right) = \frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}} \ln\left(\frac{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_0}{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_t}\right)$. Από την κλίση

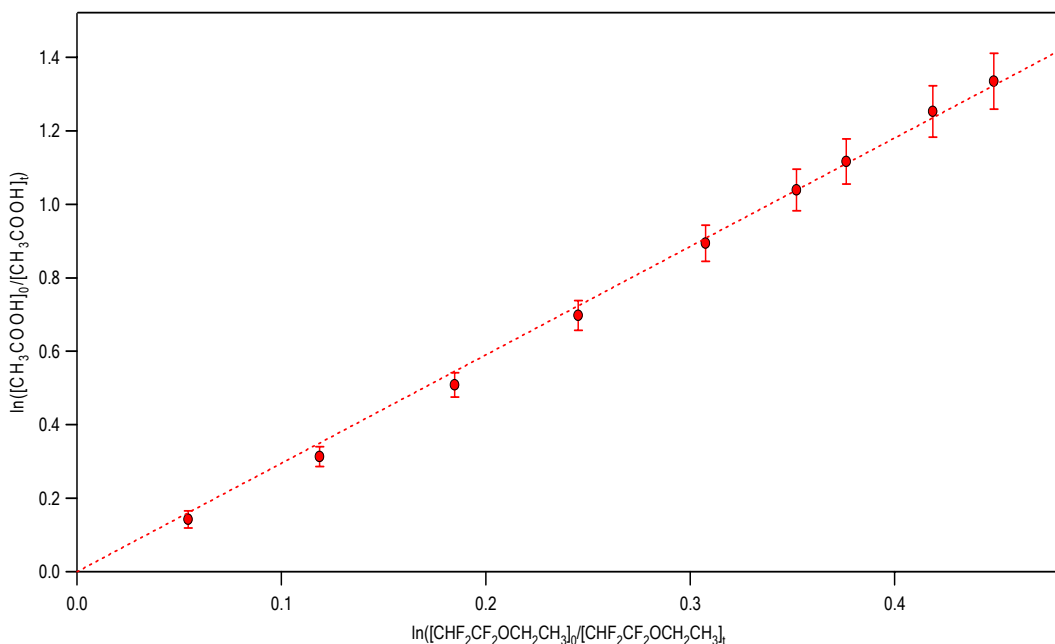
της ευθείας υπολογίζεται ο λόγος $\frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}}$ και συνεπώς ο συντελεστής ταχύτητας της $k_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.



Δ 5.9 Γραφική παράσταση του λογαρίθμου των λόγων των συγκεντρώσεων του CH_3COOH και του μορίου αναφοράς του $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, σε θερμοκρασία $T=298\text{K}$, πίεση $P_{\text{tot}}=700\text{Torr}(\text{N}_2), P=20\text{Torr}(\text{O}_2), [\text{CH}_3\text{COOH}]_0=3.24 \times 10^{16} \text{ molecule/cm}^3$, $[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_0=4.86 \times 10^{16} \text{ molecule/cm}^3, [\text{Cl}_2]_0=29.16 \times 10^{16} \text{ molecule/cm}^3$. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται με τη σχέση $\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_t}\right) = \frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}} \ln\left(\frac{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_0}{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_t}\right)$. Από την κλίση

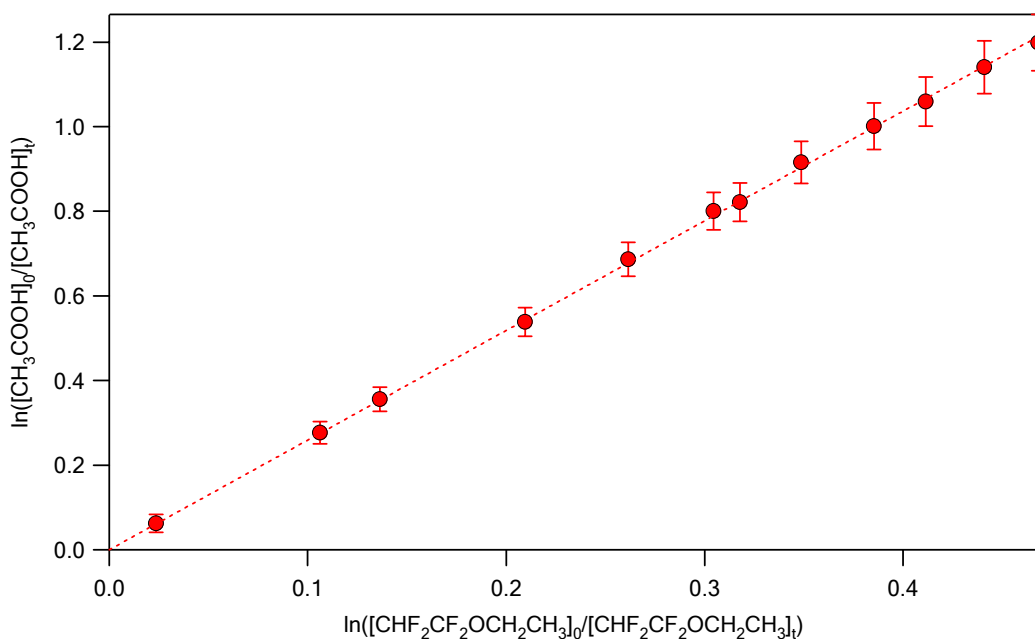
της ευθείας υπολογίζεται ο λόγος $\frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}}$ και συνεπώς ο συντελεστής ταχύτητας της

$k_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.



Δ 5.10 Γραφική παράσταση του λογαρίθμου των λόγων των συγκεντρώσεων του CH_3COOH και του μορίου αναφοράς του $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, σε θερμοκρασία $T=333\text{K}$ πίεση $P_{\text{tot}}=700\text{Torr}(\text{N}_2), P=20\text{Torr}(\text{O}_2)$. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται με τη σχέση $\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_t}\right) = \frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}} \ln\left(\frac{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_0}{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_t}\right)$. Από την κλίση της ευθείας

υπολογίζεται ο λόγος $\frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}}$ και συνεπώς ο συντελεστής ταχύτητας της $k_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.



Δ 5.11 Γραφική παράσταση του λογαρίθμου των λόγων των συγκεντρώσεων του CH_3COOH και του μορίου αναφοράς του $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$, σε θερμοκρασία $T=363\text{K}$ πίεση $P_{\text{tot}}=700\text{Torr}(\text{N}_2), P=20\text{Torr}(\text{O}_2)$. Η προσαρμογή των σημείων γίνεται με τη σχέση $\ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_t}\right) = \frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}} \ln\left(\frac{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_0}{[\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3]_t}\right)$. Από την κλίση της ευθείας

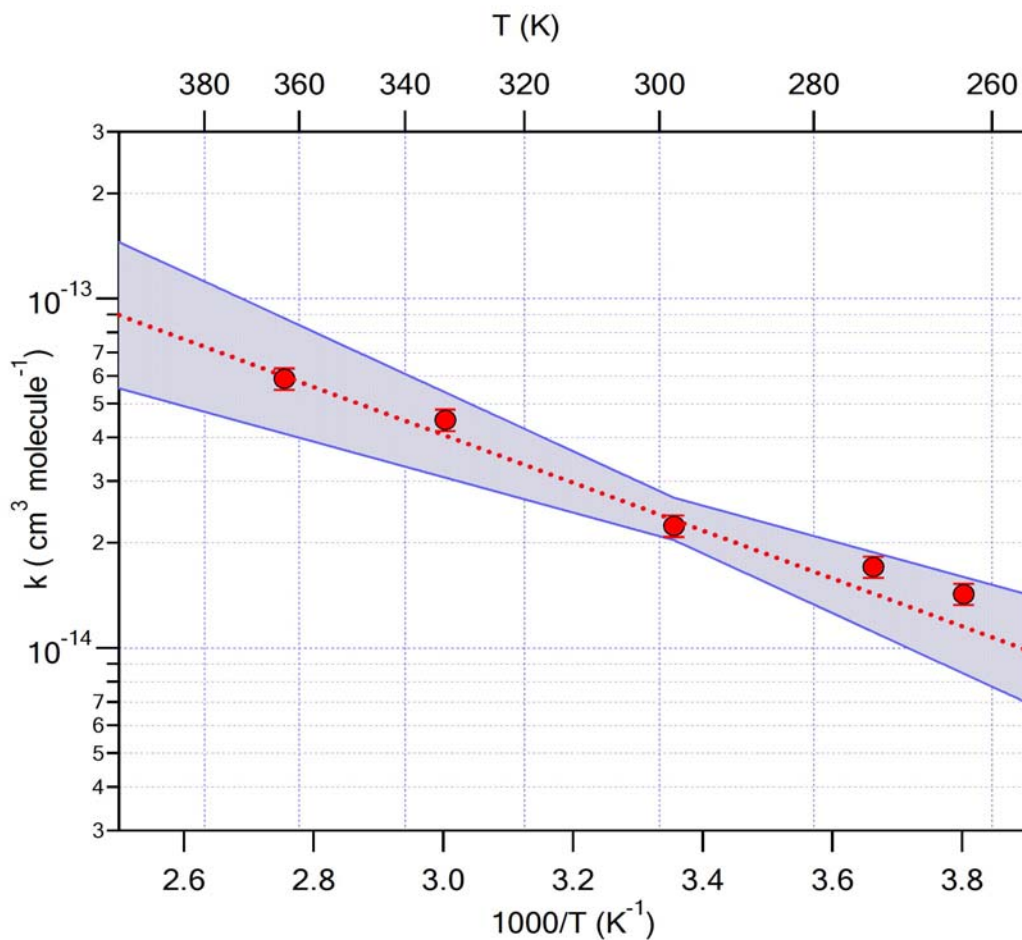
υπολογίζεται ο λόγος $\frac{k_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}}$ και συνεπώς ο συντελεστής ταχύτητας της $k_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

Πρέπει να επισημανθεί ότι για να αποφευχθεί η συμπύκνωση του $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ σε χαμηλές θερμοκρασίες (m.p. = 290 K, P = 1 Atm), και εφόσον διαπιστώθηκε ότι το k είναι ανεξάρτητο της πίεσης, τα πειράματα στο $T = 263$ και 273 K διεξήχθησαν σε πίεση 20 και 5 Torr. Επίσης, η ετερογενής κατανάλωση του οξικού, ο διμερισμός του ή η δυνητική του φωτοαποδόμηση ελέγχθηκαν συστηματικά σε ανεξάρτητα πειράματα. Συγκεκριμένα, καταγράφηκε απουσία ακτινοβόλησης η μεταβολή της συγκέντρωσής του για διάστημα ~2h και δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή της ($\pm 2\%$). Το γεγονός αυτό καθιστά ασήμαντη την επίδραση της ετερογενούς κατανάλωσης του $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ή/και του διμερισμού του στο κινητικό σχήμα της αντίδρασης. Τέλος, εισάγοντας όλα τα συστατικά του αντιδρώντος μίγματος στον αντιδραστήρα πλην του Cl_2 , το μίγμα ακτινοβολήθηκε σε συνθήκες πειράματος και δεν διαπιστώθηκε καμία μεταβολή στη σύστασή του.

Θερμοκρασία (Kelvin)	$r_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}^{\text{CH}_3\text{COOH}} \pm 2\sigma$	$k_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}$ ($10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$r_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2}^{\text{CH}_3\text{COOH}} \pm 2\sigma$	$k_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}$ ($10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
263	3.41 ± 0.26	0.73	-	-
273	3.29 ± 0.08	1.73	-	-
298	2.59 ± 0.06	2.24	1.83 ± 0.02	2.12
333	2.95 ± 0.04	4.81	-	-
363	2.59 ± 0.02	5.57	-	-

Π 5.2 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων του συντελεστή ταχύτητας της αντίδραση του CH_3COOH με άτομα Cl . Τα σφάλματα είναι το 2σ που προκύπτει από την γραμμική προσαρμογή των σημείων στα διαγράμματα (Δ 5.7-5.11). Οι εκφράσεις για τους συντελεστές ταχύτητας των μορίων αναφοράς, $k_{\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3}(\text{T}) = (1.95 \pm 0.72) \times 10^{-12} \times \exp^{-(1616 \pm 202)/\text{T}} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2}(\text{T}) = (5.15 \pm 0.7) \times 10^{-12} \times \exp^{-(1830 \pm 410)/\text{T}} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Ακολούθως κατασκευάστηκε διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία, $k(\text{T})$, από το οποίο προσδιορίστηκε ο προεκθετικός παράγοντας Arrhenius και η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης (Δ 5 12):



Δ 5.12 Γραφική παράσταση εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία(διάγραμμα-Arrhenius) για τις πέντε θερμοκρασίες(263,273,298,333,363) που πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα.

Όπως προσδιορίστηκε η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία περιγράφεται ικανοποιητικά από την έκφραση $k(T) = (2.74 \pm 0.26) \times 10^{-12} \exp(-1395 \pm 209/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης που προσδιορίστηκε είναι $E_a = 11.6 \pm 1.74 \text{ kJ mol}^{-1}$. Τα αναφερόμενα σφάλματα δίνονται σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95 % (2σ) και συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα. Η έκφραση των σφαλμάτων στη μορφή αναφοράς στο JLP είναι: $f(298)=1.15$ και $g=400$.


Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι όσον αφορά το μηχανισμό της διαδικασίας, με τη χρήση και αυτής της τεχνικής ανιχνεύθηκε ως προϊόν HCl, παρατήρηση συνεπής με μηχανισμό μετάθεσης ατόμων υδρογόνου. Οι περαιτέρω πληροφορίες που προκύπτουν από τα πειραματικά αποτελέσματα και αφορούν στο μηχανιστικό σχήμα της διαδικασίας συζητούνται στο τμήμα της Αποτίμησης των Αποτελεσμάτων (§ 6.1).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Singleton, D. L.; Paraskevopoulos G.; Irwin R. S. , *J. AM. Chem. Soc.* 1989, 111, 5248-5251
2. Butkovskaya, N. I.; Kukui, A.; Pouvesle, N.; Le Bras, G., *J. Phys. Chem. A.*, 2004, 108, 7021-7026
3. Koch, S.; Moortgat, G. K.; *Chemical Phys. Letters*, 1990, 173.
4. <http://www.nist.gov>
5. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/index.html>
6. Papadimitriou, V. C.; Papanastasiou D. K.; Stefanopoulos V. G.; Zaras A. M.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos P. J. *Phys. Chem. A* ,2007
7. Papadimitriou, V. C.;Kambanis, K. G.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos P. J. *Phys. Chem. A* ,2004, 108, 2666-2674.



“Κεφάλαιο 6”



Στην παρούσα διατριβή προσδιορίστηκαν οι κινητικές παράμετροι και διερευνήθηκε μηχανιστικά η αντίδραση ατόμων χλωρίου (Cl) με οξικό οξύ ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$), στην αέρια φάση, σαν συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων και τη διεξοδική μελέτη του αντιδρώντος συστήματος χρησιμοποιήθηκαν δυο ανεξάρτητες και συμπληρωματικές κινητικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται στο Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής: α) Η ευρείας μοριακής δέσμης τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (VLPR/MS), μέσω της οποίας προσδιορίζεται ο συντελεστής **απόλυτης** ταχύτητας του προς μελέτη συστήματος και β) η στατική τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα (TPCR/FT-IR), από την οποία εξάγεται ο συντελεστής **σχετικής** ταχύτητας μιας αντίδρασης συγκριτικά με κατάλληλα επιλεγμένο πρότυπο αντιδρόν σύστημα. Η τεχνική VLPR/MS χρησιμοποιείται στο Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής πλέον των 20 ετών και έχουν μελετηθεί η κινητική και ο μηχανισμός περισσότερων από 100 αντιδράσεων καταδεικνύοντας την εξαιρετική της αξιοπιστία.¹⁻⁴ Η τεχνική του TPCR/FT-IR αποτελεί νέα, για το εργαστήριο, διάταξη. Ωστόσο, έχει ήδη μελετηθεί σημαντικό δείγμα αντιδράσεων⁵⁻⁷ και σε συνδυασμό με τη δυνατότητα άμεσης σύγκρισης των αποτελεσμάτων των δύο τεχνικών, έχει αποδειχθεί η εγκυρότητα της. Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι η συνδυαστική χρήση των δύο τεχνικών, πέραν του ότι λειτουργεί ως μέτρο για την αξιοπιστία των πειραματικών αποτελεσμάτων, εφοδιάζει το εργαστήριο με τη δυναμική αφενός της μελέτης αντιδρώντων συστημάτων για τα περισσότερα δραστικά συστατικά (OH, Cl, NO₃, O₃) και υπό όλες τις επικρατούσες συνθήκες (P, T) της ατμόσφαιρας, και αφετέρου της ενδεδειγμένης διερεύνησης του μηχανισμού και της ατμοσφαιρικής οξειδωσης των προς μελέτη χημικών οντοτήτων.

6.1 ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Όπως έχει αναλυθεί στις παραγράφους § 4.6, 4.8, η κινητική μελέτη της αντίδρασης ατόμων Cl με $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ αποτελεί ένα εξαιρετικά δύσκολο εγχείρημα και αυτό ακριβώς είναι η βασική αιτία για τα περιορισμένα διαθέσιμα κινητικά δεδομένα στη βιβλιογραφία. Πέραν των περιπλοκών που σχετίζονται με τη φύση του $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ (πολικό, κολλώδες, τάση για διμερισμό), μία επιπρόσθετη, αλλά όχι

προφανής δυσκολία του συστήματος είναι ότι πρόκειται για μία σχετικά αργή αντίδραση. Το γεγονός αυτό καθιστά το σύστημα ευάλωτο και ιδιαίτερα ευαίσθητο στην παρουσία δευτερογενών αντιδράσεων που μπορεί να εκκινώνται από προσμίξεις του δείγματος, ακόμα και αν βρίσκονται σε πολύ μικρό ποσοστό (1% - 1%). Η ύπαρξή τους, ανάλογα φυσικά και με τη σχετική δραστηκότητά τους θα οδηγήσει σε υπερτίμηση της μεταβολής της συγκέντρωσης του δραστικού συστατικού (Cl). Συνεπώς, τεχνικές που βασίζονται στην ποσοτικοποίηση του δραστικού συστατικού, όπως συμβαίνει στην πλειοψηφία των τεχνικών μέτρησης του συντελεστή **απόλυτης** ταχύτητας αντιδράσεων, θα οδηγήσουν σε υπερεκτίμηση του συντελεστή ταχύτητας k . Για τον έλεγχο της επίδρασης του φαινομένου στο VLPR-MS, διεξήχθησαν μία σειρά από μετρήσεις-δοκιμές και εν τέλει σχεδιάστηκαν τα κατάλληλα πειράματα, λαμβάνοντας όλα τα απαραίτητα αντίμετρα. Συνοπτικά, ελέγχθηκε η καθαρότητα του δείγματος, χωρίς ωστόσο να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ούτε για το είδος (έλεγχος δραστηκότητας προσμίξεων), ούτε για τον αποκλεισμό της ύπαρξής της σε ποσοστό που μπορεί να επηρεάζει το κινητικό σχήμα της πρωτογενούς αντίδρασης ($>1\%$, Δ 5.4). Στη συνέχεια, διεξήχθησαν πειράματα βάσει της μεταβολής της συγκέντρωσης του Cl και προσδιορίστηκε ο συντελεστής ταχύτητας. Ακολούθως, επιλέχθηκε ένα μόριο με παραπλήσιο k (CH_4), αλλά μικρότερο από το μετρούμενο συντελεστή ταχύτητας και προσδιορίστηκε η σχετική μεταβολή των σταθερών μορίων (CH_4 , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$) συγκριτικά. Στα συγκεκριμένα πειράματα διαπιστώθηκε η έντονη επίδραση της δευτερογένειας, καθώς σε συνθήκες που παρατηρήθηκαν μεταβολές στη συγκέντρωση του CH_4 , το $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ δεν αντιδρούσε με τα άτομα Cl γεγονός που δήλωνε ότι αντιδρούσε πιο αργά. Δεδομένων των αποτελεσμάτων σχεδιάστηκαν πειράματα που βασίστηκαν στην παρατήρηση της μεταβολής του σταθερού μορίου, για τον προσδιορισμό του k . Όπως αναλύθηκε στην παράγραφο §4.6, τα συγκεκριμένα πειράματα εμπεριέχουν σημαντικές τεχνικές δυσκολίες και χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρή ευαισθησία και μεγάλη αβεβαιότητα. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία επιτεύχθηκε η μέτρηση του k , για τόσο αργές αντιδράσεις που αποτελούν όριο για τις περισσότερες **απόλυτες** τεχνικές. Για την αύξηση της ακρίβειας των μετρήσεων και τη μείωση της αβεβαιότητάς τους και εφόσον είχε ήδη προσδιοριστεί ο συντελεστής **απόλυτης** ταχύτητας διεξήχθησαν πειράματα χρησιμοποιώντας τη σχετική τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα (TPCR-FT/IR), η οποία δεν επηρεάζεται από την παρουσία δευτερογενών αντιδράσεων, καθώς παρατηρούνται μεταβολές σε σταθερά μόρια και

όχι σε δραστικά συστατικά. Όπως προέκυψε, τα πειραματικά αποτελέσματα των δύο τεχνικών είναι σε ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ τους (δεδομένης της μεγάλης αβεβαιότητας των πειραμάτων στο VLPR/MS) γεγονός που κατέδειξε την εγκυρότητα και αξιοπιστία της σχετικής τεχνικής και του προς αναφορά συστήματος που επιλέχθηκε. Λόγω της σημαντικά μεγαλύτερης ακρίβειας και ευαισθησίας των πειραματικών δεδομένων με την τεχνική του TPCR/FT-IR τα πειράματα προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία, $k(T)$ (T: 263 – 363 K) διεξήχθησαν στο συγκεκριμένο σύστημα. Επίσης, ελέγχθηκε η εξάρτηση του k από την πίεση και διαπιστώθηκε ότι σε όλο το εύρος των ατμοσφαιρικών πιέσεων το k δεν μεταβάλλεται με την πίεση. Τα πειραματικά αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα Π 6.1 και όπως φαίνεται, δεδομένης της αβεβαιότητας των πειραμάτων στο VLPR/MS και των ορίων εμπιστοσύνης, συμφωνούν μεταξύ τους. Επίσης, η διαφοροποίηση που παρατηρείται συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής με τη μοναδική διαθέσιμη στη βιβλιογραφία μέτρηση, μπορεί να χαρακτηριστεί μικρή αν ληφθούν υπόψη οι δυσκολίες που ενυπάρχουν στο μελετούμενο σύστημα. Πρέπει να επισημανθεί ωστόσο, ότι το πλεονέκτημα της παρούσας εργασίας είναι αφενός η συνδυαστική μέτρηση του k με τη χρήση δυο ανεξάρτητων τεχνικών (η μία εκ των οποίων προσδιορίζει το συντελεστή **απόλυτης ταχύτητας**) και αφετέρου η επιλογή της προς αναφορά αντίδρασης στο TPCR/FT-IR και ο έλεγχος όλων των παραμέτρων και των συνθηκών του συστήματος. Συμπερασματικά, η αυτοσυνέπεια και ο ενδεδειγμένος έλεγχος όλων των παραμέτρων και συνθηκών του αντιδρώντος συστήματος προσαυξάνει σημαντικά την εμπιστοσύνη για τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής συγκριτικά με τα αντίστοιχα από τη μοναδική μέτρηση που υπάρχει στη βιβλιογραφία.

Cl + CH ₃ C(O)OH	$k_{298}^{Cl} \pm 2\sigma$ ($10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	A ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	E_a (kJ mol^{-1})	Τεχνική	Αναφορές
	3.36 ± 0.45	—	—	VLPR-MS	This Work
	2.18 ± 0.20	2.74 ± 0.26	11.6 ± 1.74	TPCR-FT/IR	
	2.81 ± 0.70	—	—	RR-FT/IR	Koch et al.

Π 6.1 Συγκεντρωτικός και συγκριτικός πίνακας των αποτελεσμάτων για την αντίδραση του CH₃COOH με τα άτομα Cl για τις δύο τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και με την ερευνητική ομάδα Koch et al.

Στον πίνακα που ακολουθεί συγκρίνονται οι συντελεστές ταχύτητας για τις αντιδράσεις ατόμων Cl και ριζών OH με τα CH₄, HC(O)OH και CH₃C(O)OH (T = 298 K), ώστε να αποτιμηθεί η επίδραση της παρουσίας της καρβοξυλομάδας (CH₃-H, CH₃-C(O)OH) και της παρουσίας του μεθυλίου (HC(O)OH, CH₃-C(O)OH), στο συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Όπως φαίνεται, ενώ στην περίπτωση των αντιδράσεων των ριζών OH η παρουσία της καρβοξυλομάδας αυξάνει δραστικά το συντελεστή ταχύτητας, στην περίπτωση των αντιδράσεων των ατόμων Cl παρατηρείται μείωση του *k*, καθώς πηγαίνουμε από το CH₃-H, στο CH₃-C(O)OH. Δεδομένου του γεγονότος ότι οι αντιδράσεις των OH και Cl με το μεθάνιο ακολουθούν το ίδιο μηχανιστικό σχήμα (απόσπαση -H), η παρατηρούμενη αναστροφή αποτελεί ισχυρή ένδειξη για το γεγονός ότι τα δύο συστήματα (OH, Cl + CH₃C(O)OH) εξελίσσονται με διαφορετικό μηχανισμό. Συνεπώς με τη συγκεκριμένη θεώρηση είναι και η παρατηρούμενη τάση στην περίπτωση των αντιδράσεων του μεθανοϊκού οξέος με τα άτομα Cl και τις ρίζες OH. Συγκρίνοντας, τη δραστικότητα των δύο οξέων μεταξύ τους, φαίνεται ότι αφενός στην περίπτωση των αντιδράσεών τους με τα άτομα Cl η δραστικότητα του HC(O)OH είναι μεγαλύτερη, ενώ στην αντίστοιχη περίπτωση με τις ρίζες OH το φαινόμενο αντιστρέφεται. Το γεγονός αυτό αυθύπαρκτα επικυρώνει τη θέση περί διαφορετικού μηχανισμού μεταξύ των αντιδράσεων που εκκινούν τα άτομα Cl και οι ρίζες OH με τα καρβοξυλικά οξέα. Ωστόσο, μεμονωμένα στην κάθε περίπτωση (Cl, OH), η παρατηρούμενη τάση μπορεί να ερμηνευτεί ποιοτικά. Παρά το γεγονός ότι αντικαθιστώντας ένα άτομο -H με μία μεθυλομάδα -CH₃ προσ αυξάνεται ο αριθμός των διαθέσιμων προς απαγωγή υδρογόνων, η δραστικότητα μειώνεται, η παρατηρούμενη τάση μπορεί να είναι συνεπής με μηχανισμό απόσπασης υδρογόνου. Συγκεκριμένα, αυτό που φαίνεται να συμβαίνει είναι ότι το ανωμερικό φαινόμενο του οξυγόνου (μερική απόδοση ηλεκτρονιακής πυκνότητας με κατεύθυνση από το οξυγόνο προς τον άνθρακα μέσω p-p επικάλυψης), χαλαρώνει τα -H που βρίσκονται σε α-θέση και τα καθιστά πιο δραστικά. Ο άνθρακας του -CH₃ όντας σε β-θέση προς το οξυγόνο της -OH δεν μπορεί να προσφέρει p-τροχιακά για αποτελεσματική επικάλυψη και συνεπώς το ανωμερικό φαινόμενο δεν επιδρά στα μεθυλικά υδρογόνα. Συνεπώς το μόνο φαινόμενο που φέρεται να επιδρά είναι το -I επαγωγικό της καρβοξυλομάδας (έλξη ηλεκτρονιακής πυκνότητας μέσω σ-δεσμών) που προκαλεί ενίσχυση των δεσμών. Αντίστοιχα, η παρατηρούμενη τάση στις αντιδράσεις των ριζών OH είναι συνεπής με

μηχανισμό σχηματισμού ενδιάμεσου σύμπλοκου προσθήκης (adduct) με δεσμούς υδρογόνου, καθώς η ύπαρξη της μεθυλομάδας (+I επαγωγικό φαινόμενο) θα ενισχύσει το δίπολο O-H της καρβοξυλομάδας και θα ευνοήσει τη δημιουργία ισχυρότερων δεσμών υδρογόνου.

Μόριο	$k_{298}^{\text{Cl}} \pm 2\sigma$ ($10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{298}^{\text{OH}} \pm 2\sigma$ ($10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
CH ₄	1.00 ± 0.12	0.063 ± 0.24
HC(O)OH	1.80 ± 0.30	4.50 ± 0.15
CH ₃ C(O)OH	0.22 ± 0.06	7.30 ± 0.12

Π 6.2 Συγκριτικός πίνακας των συντελεστών ταχυτήτων των αντιδράσεων του Cl, OH με τα μόρια CH₄, HC(O)OH και CH₃C(O)OH σε T=298K.

Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι η ανάλυση των τελικών προϊόντων (HCl ως μοναδικό προϊόν) με τις δύο τεχνικές και η προκύπτουσα μη εξάρτηση του k από την πίεση και τη μορφή της εξάρτησης του k από τη θερμοκρασία υποδεικνύουν ότι η αντίδραση των ατόμων Cl με το οξικό οξύ συντελείται αποκλειστικά μέσω απευθείας μετάθεσης ατόμων υδρογόνου (Παρ. Σχήμα 1.1). Συγκεκριμένα, στην περίπτωση που η αντίδραση θα συντελείτο μέσω ενός ενδιάμεσου συμπλόκου προσθήκης, θα αναμενόταν να παρατηρηθεί εξάρτηση από την πίεση λόγω συναγωνισμού της διάσπασης του συμπλόκου (adduct) (Παρ. Σχήμα 1.2) προς τα αρχικά αντιδρώντα και της θερμικής (μέσω κρούσεων) σταθεροποίησής του. Ιδιαίτερα στην περίπτωση των αντιδράσεων των ατόμων Cl που σχηματίζονται σχετικά ασταθή σύμπλοκα, θα αναμενόταν το φαινόμενο να είναι πιο έντονο. Επίσης, η παρουσία εναλλακτικού μονοπατιού θα μπορούσε να οδηγήσει σε απόκλιση από την προβλεπόμενη κατά Arrhenius συμπεριφορά, καθώς τα δύο διαφορετικά μονοπάτια θα περιγράφονταν από διαφορετικές εκφράσεις εξάρτησης του k από τη θερμοκρασία. Θα έπρεπε συνεπώς να παρατηρηθεί το άθροισμα των εξαρτήσεων, που συνήθως στα διαγράμματα Arrhenius εμφανίζεται με τη μορφή καμπύλωσης. Βέβαια, πρέπει να επισημανθεί ότι το περιορισμένο σε έκταση πειραματικό θερμοκρασιακό εύρος και η ευαισθησία και η ακρίβεια προσδιορισμού του k ενδέχεται να αποκρύπτουν τη συγκεκριμένη τάση και για αυτόν ακριβώς το λόγο η συγκεκριμένη παρατήρηση αποτελεί μόνο μία επιπλέον ένδειξη και όχι απόδειξη. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι σε αντίστοιχα συμπεράσματα κατέληξαν οι Koch et al³, μέσω πειραμάτων με ισοτοπικά

επισημασμένο $\text{CD}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$, όπου παρατήρησαν πρωτοταγές κινητικό ισοτοπικό φαινόμενο.

6.2 ΣΗΜΑΣΙΟΛΟΓΙΑ ΑΝΤΙΣΤΡΟΦΗΣ ΤΑΣΗΣ $k_{\text{OH}} - k_{\text{Cl}}$

Μία επιπρόσθετη ιδιαιτερότητα του συστήματος που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή ήταν η αντιστροφή της συνήθους τάσης στη δραστηριότητα των VOC ως προς τις ρίζες OH και τα άτομα Cl ($k_{\text{Cl}} > k_{\text{OH}}$). Η συγκεκριμένη τάση έχει αποπειραθεί να ερμηνευτεί στο παρελθόν από πολλές ερευνητικές ομάδες, συμπεριλαμβανομένης και της δικής μας, όπου ακολουθήθηκε η θεωρητική προσέγγιση του ζητήματος⁸. Ωστόσο, στην προκειμένη περίπτωση η αντίδραση του οξικού οξέος με τις ρίζες OH είναι ταχύτερη συγκριτικά με την αντίστοιχη με τα άτομα Cl. Το φαινομενικά παράδοξο αυτό αποτέλεσμα δεν παρατηρείται για πρώτη φορά και αποτελεί μία σημαντική επιπρόσθετη ένδειξη για το γεγονός ότι οι δύο διεργασίες συντελούνται μέσω διαφορετικών μηχανισμών. Οι *Smith et al.*⁸ αναφέρουν χαρακτηριστικά ότι η συγκεκριμένη τάση παρατηρείται συχνά σε σχετικά αργές αντιδράσεις απόσπασης υδρογόνου, όπου ο σχηματισμός ενδιάμεσων συμπλόκων προσθήκης γίνεται συναγωνιστικός και το μηχανιστικό σχήμα των διαδικασιών περιπλέκεται. Συστήματα που η αναστροφή της τάσης είναι συχνότερη είναι αυτά που αφορούν σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλων (Cl, OH) με ακόρεστες ενώσεις ή σε αντιδράσεις πολικών δραστικών συστατικών OH με ενώσεις που μπορούν να κάνουν ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου ($-\text{C}(\text{O})\text{OH}$, $-\text{CF}$) και να σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα (adducts). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι σε όλες αυτές τις περιπτώσεις τα διαγράμματα εξάρτησης του k από το T συνήθως αποκλίνουν από τη συμπεριφορά Arrhenius και πολλές φορές καταλήγουν σε αρνητικές ενέργειες ενεργοποίησης, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της αντίδρασης $\text{OH} + \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$.

6.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η χημική τροποσφαιρική αποικοδόμηση των οργανικών πτητικών ενώσεων πραγματοποιείται κυρίως μέσω των αντιδράσεων τους με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας (OH, Cl, NO_3 και O_3). Συνεπώς, για την αποτίμηση της επίδρασης οποιασδήποτε VOC στην ατμόσφαιρα είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της δραστηριότητάς τους προς το σύνολο των δραστικών συστατικών της. Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η επίδραση της χημείας του Cl στην αποικοδόμηση του

CH₃C(O)OH στην τροπόσφαιρα, στην αέρια φάση. Εφόσον μετρήθηκε η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ακολούθως είναι δυνατός ο προσδιορισμός του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής βάσει της χημείας του Cl και η σύγκρισή του με τον αντίστοιχο που προκύπτει για το κυρίαρχο συστατικό της ατμόσφαιρας, τις ρίζες OH. Για το λόγο αυτό, τα κινητικά δεδομένα εισάγονται σε παγκόσμια φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της ατμόσφαιρας με δεδομένες γεωγραφικές κατανομές των δραστικών συστατικών και προσδιορίζονται με ακρίβεια οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής των ενώσεων. Ωστόσο, είναι εφικτή η εκτίμηση του χρονικού παράθυρου επίδρασης του οξικού οξέος στην ατμόσφαιρα, χρησιμοποιώντας μέσες συγκεντρώσεις των δραστικών συστατικών και θεωρώντας την πρώτη τάξης κινητική αποικοδόμηση της προς μελέτης ένωσης. Για την αντίδραση με το Cl επί παραδείγματι, $\tau_{Cl} = \frac{1}{[Cl]k_{Cl}^{273}}$. Ακολούθως, υπολογίζοντας το δραστικό χρόνο ζωής συμπεριλαμβάνοντας τόσο τη χημεία των ατόμων Cl, όσο και τη χημεία των ριζών OH μέσω της έκφρασης :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{Cl}} \quad (E\ 6.1)$$

μπορεί να αξιολογηθεί η σημαντικότητα της χημείας του Cl σε σχέση με την αντίστοιχη της χημείας του OH στην τροποσφαιρική αποικοδόμηση του οξικού οξέος. Η μέση συγκέντρωση ατόμων Cl που χρησιμοποιήθηκε ήταν $[Cl] = 1 \times 10^4$ molecule cm⁻³,¹⁰ ενώ για τις ρίζες OH, $[OH] = 1.16 \times 10^6$ molecule cm⁻³,¹⁰. Οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται σε θερμοκρασία T = 272 K⁹, όπως συστήνουν οι *Spivakovsky et al.* και για το k_{Cl} χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής ενώ για το k_{OH} χρησιμοποιήθηκε η αποδεκτή βιβλιογραφική της τιμή¹¹. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι τροποσφαιρικοί χρόνοι ζωής του οξικού οξέος, λαμβάνοντας υπόψη την αντίδρασή του με άτομα χλωρίου και ρίζες υδροξυλίου.

Μόριο	$k_{273}^{Cl} (10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$\tau_{Cl}(\text{yrs})$	$k_{273}^{OH} (10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$\tau_{OH}(\text{days})$	$\tau_{\text{eff}}(\text{days})$
CH ₃ C(O)OH	0.17	187	10.2	11.3	11.29

Π 6.3 Πίνακας των ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής του CH₃C(O)OH βάσει των χημικών διαδικασιών απομάκρυνσης από την τροπόσφαιρα. Ο συντελεστής ταχύτητα στους T=273K, k_{273}^{Cl} έχει προσδιοριστεί στην παρούσα διατριβή και είναι $k_{273}^{Cl}=0.17 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και η μέση $[Cl]=1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$. Αντίθετα, η βιβλιογραφική τιμή του $k_{273}^{OH}=10.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και η μέση $[OH]=1.16 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$.

Όπως αναμενόταν από τη φαινομενική παραδοξότητα της χαμηλής δραστηριότητας του CH₃C(O)OH προς τα άτομα Cl και όπως απεικονίζεται στον πίνακα Π 6.3, οι ρίζες OH αποτελούν τη βασική δεξαμενή του οξικού οξέος, όσον αφορά τη χημεία αέριας φάσης, στην ατμόσφαιρα, ενώ η χημεία του Cl έχει αμελητέα συνεισφορά στην αποικοδόμησή του (<1%). Πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, ότι η διεξοδική αποτίμηση των δεξαμενών του οξικού οξέος και της επίδρασής του, εν γένει, στην ατμόσφαιρα απαιτεί τη συμπερίληψη στα φωτοχημικά μοντέλα και των ετερογενών διεργασιών στις οποίες εμπλέκεται.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

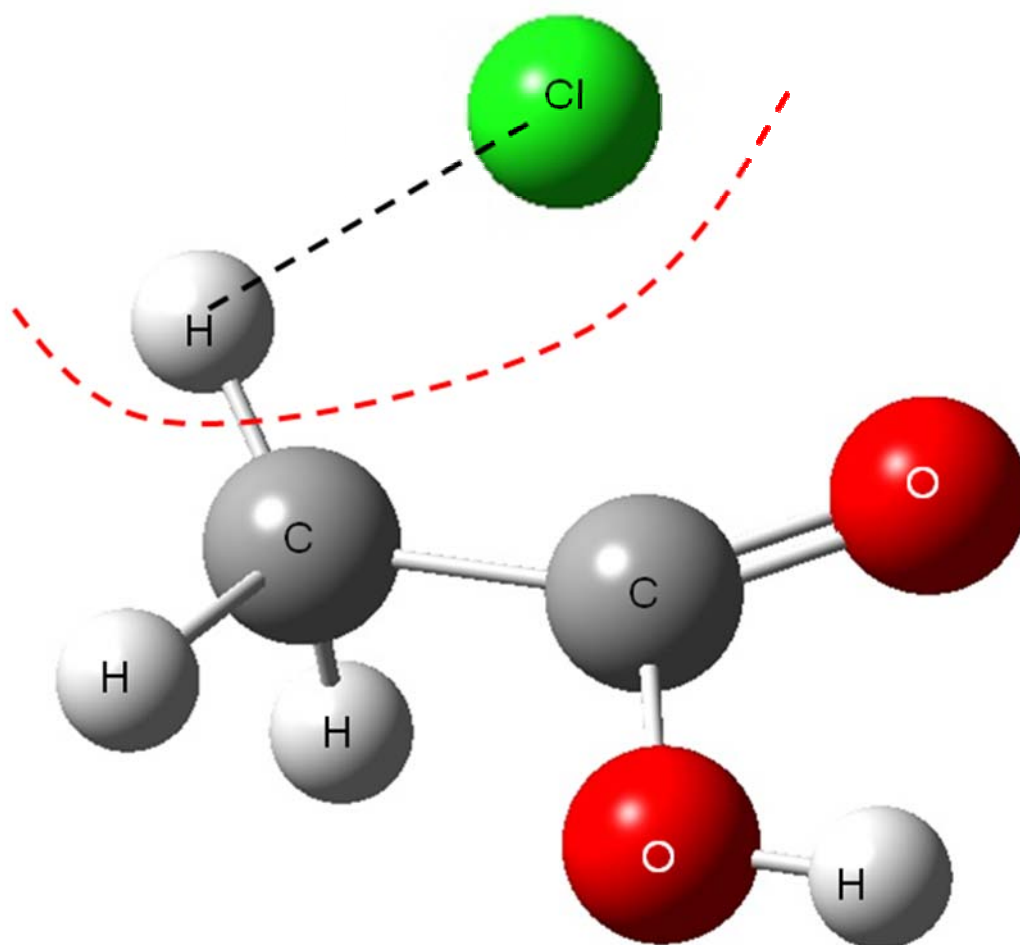
1. Βασίλης Στεφανόπουλος, *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, 2004, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.*
2. Βασίλης Παπαδημητρίου, *Διδακτορική Διατριβή, 2005, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.*
3. Δημήτρης Παπαναστασίου, *Διδακτορική Διατριβή, 2007, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.*
4. Papadimitriou, V. C.; Papanastasiou, D. K.; Stefanopoulos, V. G.; Zaras, A. M.; Lazarou, Y. G.; Paragiannakopoulos, P.; *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 11608.
5. Βασίλης Στεφανόπουλος, *Διδακτορική Διατριβή, υπό προετοιμασία, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.*
6. Vassileios C. Papadimitriou, R. W. Portmann, David W. Fahey,† Jens Mühle, Ray F. Weiss, and James B. Burkholder, *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 12657–12666.
7. Vassileios C. Papadimitriou,^{ab} Yannis G. Lazarou,^c Ranajit K. Talukdar,^{ab} A. R. Ravishankara^a and James B. Burkholder, *J. Phys. Chem. A* 2009 submitted.
8. Ian W. M. Smith, and A.R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106, 4798-4807.
9. Spivakovsky, C. M.; Logan, J. A.; Montzka, S. A.; Balkanski, Y. L.; Foreman-Fowler, M.; Jonew, D. B. A.; Horwitz, L.W.; Fusco, A. C.; brennkmeijer, C. A; Prther, M. J.; Wofsy, S. C.; McElroy, M. B.; *J. Geophys. Res.*; 2000, 105, 8931.
10. Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Dill, M.; Kaiser, E. W.; *Int. J. Chem. Kinet.* 1997, 39, 44-55.
11. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/index.html>



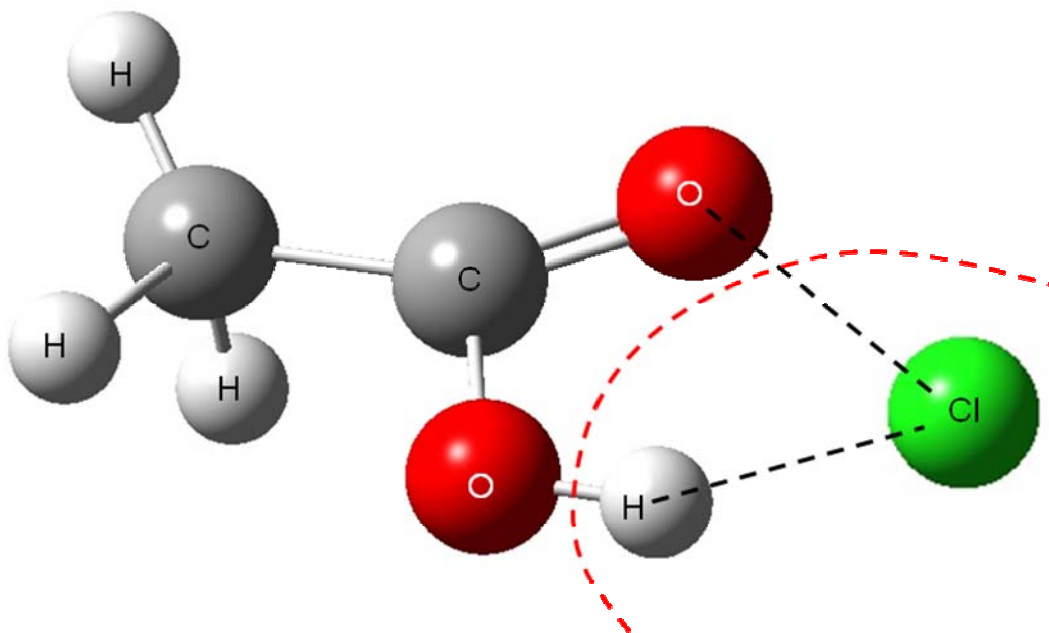
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α



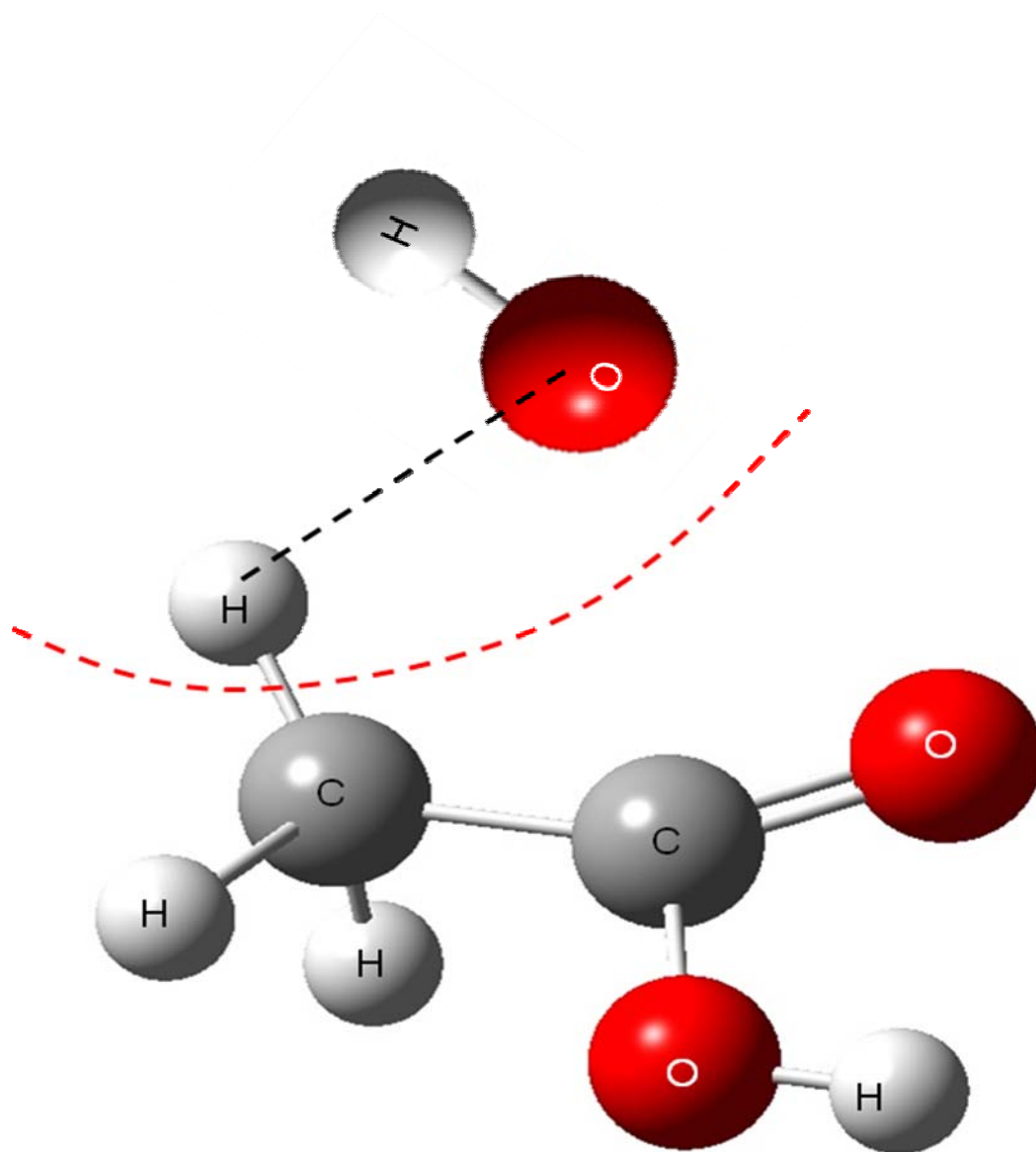
ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ CH₃C(O)OH ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ



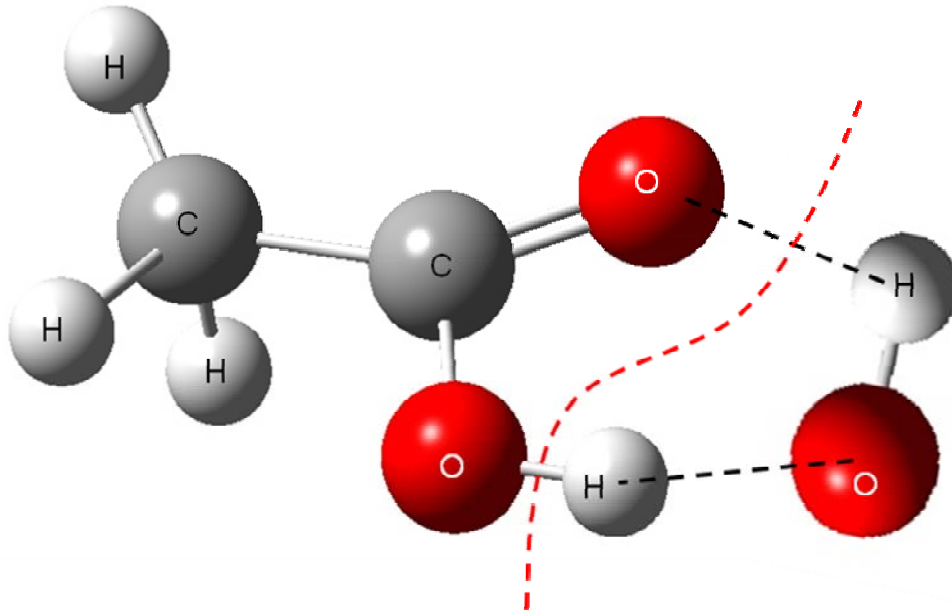
Σχήμα 1.1 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού απευθείας απόσπασης των μεθυλениκών υδρογόνων (-CH₃), κατά την αντίδραση CH₃C(O)OH με τα άτομα Cl, προς παραγωγή HCl. Τα πειραματικά αποτελέσματα της παρούσας μελέτης υποδεικνύουν ότι σε αντίθεση με την αντίστοιχη αντίδραση που εκκινούν οι ρίζες OH, ο συγκεκριμένος μηχανισμός αποτελεί το μοναδικό μονοπάτι της αντίδρασης.



Σχήμα 1.2 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης κατά την αντίδραση $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ με τα άτομα Cl , προς παραγωγή HCl , σε αντιστοιχία με το κύριο μονοπάτι της αντίδρασης που εκκινούν οι ρίζες OH . Τα πειραματικά αποτελέσματα δεν παρέχουν καμία ένδειξη για την εξέλιξη της αντίδρασης μέσω του συγκεκριμένου καναλιού.



Σχήμα 1.3 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού απευθείας απόσπασης υδρογόνου(-H) κατά την αντίδραση $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ με τις ρίζες OH , προς παραγωγή H_2O . Το συγκεκριμένο μονοπάτι είναι δευτερεύον κανάλι για την αποικοδόμηση του οξικού οξέος στην ατμόσφαιρα από τις ρίζες OH .



Σχήμα 1.4 Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης κατά την αντίδραση $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OH}$ με τις ρίζες OH . Ο σχηματισμός H_2O συμβαίνει μέσω απόσπασης πέντε κέντρων, απάγοντας τελικά το υδροξυλικό υδρογόνο και αποτελεί το κύριο κανάλι (64%) για την αποικοδόμηση του οξικού οξέος στην ατμόσφαιρα από τις ρίζες OH . Αντιθέτως ο μηχανισμός που εκκινούν τα άτομα Cl συμβαίνει μέσω απευθείας απόσπασης των μεθυλενικών υδρογόνων.