

Πανεπιστήμιο Κρήτης - Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής



Διδακτορική Διατριβή

**Ατμοσφαιρική Αποικοδόμηση και Επίδραση στην Ποιότητα
της Ατμόσφαιρας και την Κλιματική Αλλαγή Προϊόντων
Καύσης Βιομάζας με Βάση το Φουράνιο: Κινητική και
Μηχανιστική Διερεύνηση**

Μαρία Ε. Αγγελάκη

**Επιστημονικά Υπεύθυνη: Καθ. Μαρία Κανακίδου
Επιστημονικά Επιβλέπων: Δρ. Βασίλειος Χ. Παπαδημητρίου**

Ηράκλειο, 2021

«Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)»



**Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,
Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση**

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



University of Crete – Department of Chemistry

Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics



Doctoral Thesis

**Atmospheric Degradation and Air-Quality and Climate
Change Impact of Furan-based Biomass Burning Emission
Products: A Kinetic and Mechanistic study**

Maria E. Angelaki

**Scientific Responsible: Prof. Maria Kanakidou
Scientific Supervisor: Dr. Vassileios C. Papadimitriou**

Heraklion, 2021

«This research is co-financed by Greece and the European Union (European Social Fund- ESF) through the Operational Programme «Human Resources Development, Education and Lifelong Learning» in the context of the project “Strengthening Human Resources Research Potential via Doctorate Research” (MIS-5000432), implemented by the State Scholarships Foundation (IKY)»



**Operational Programme
Human Resources Development,
Education and Lifelong Learning**
Co-financed by Greece and the European Union



Επιστημονικά Υπεύθυνη: Καθ. Μαρία Κανακίδου

*Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Κρήτης*

Επιστημονικά Επιβλέπων: Δρ. Βασίλειος Χ. Παπαδημητρίου

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

Εξεταστική Επιτροπή (αλφαβητικά)

Τριμελής Επιτροπή

Καθ. Μαρία Κανακίδου (Ε. Υ.)

*Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Κρήτης*

Καθ. Δημήτριος Άγγλος

Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Καθ. Κωνσταντίνος Μήλιος

Τομέας Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μέλη Επταμελούς Επιτροπής

Καθ. Νικόλαος Μιχαλόπουλος

*Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Κρήτης*

Καθ. Σπύρος Πανδής

*Τομέας Μηχανικής Διεργασιών & Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημικών Μηχανικών,
Πανεπιστήμιο Πάτρας*

Δρ. Βασίλειος Χ. Παπαδημητρίου

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

Αν. Καθ. Απόστολος Σπύρος

*Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας,
Πανεπιστήμιο Κρήτης*



ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΞΕΤΑΣΗ
ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή της Διδακτορικής Διατριβής της κας. Αγγελάκη Μαρίας, η οποία ορίσθηκε στην από 10/12/2021 συνεδρία της Συνέλευσης Τμήματος, συνεδρίασε σήμερα Τρίτη 21 Δεκεμβρίου 2021 να εξετάσει τη διατριβή της υποψήφιας με τίτλο

“Ατμοσφαιρική Αποικοδόμηση και επίδραση στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και την Κλιματική Αλλαγή Προϊόντων Καύσης Βιομάζας με Βάση το Φουράνιο: Κινητική και Μηχανιστική Διερεύνηση”

Τα παρόντα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής εκφράζουν ομόφωνα την πλήρη ικανοποίησή τους για την υψηλή ποιότητα του περιεχομένου και της υποστήριξης της Διατριβής.

Τα Ερευνητικά αποτελέσματα της εργασίας της κας. Αγγελάκη Μαρίας είναι σημαντικά, πρωτότυπα και διευρύνουν το πεδίο της έρευνας στον Τομέα Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας.

Ως εκ τούτου η Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή προτείνει ομόφωνα την απονομή του Διδακτορικού Διπλώματος στην κυρία Αγγελάκη Μαρία.

Τα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής για την Αξιολόγηση της Διδακτορικής Διατριβής της κυρίας Αγγελάκη Μαρίας:

1. Κανακίδου Μαρία (Επιβλέπουσα)

Καθηγήτρια
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

2. Άγγλος Δημήτριος

Καθηγητής
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

3. Μήλιος Κωνσταντίνος

Καθηγητής
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

4. Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Καθηγητής
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

5. Πανδής Σπυριδών

Καθηγητής
Τμήματος Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών

6. Σπύρος Απόστολος

Αναπληρωτής Καθηγητής
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

7. Παπαδημητρίου Βασίλειος

Ε.Δ.Π., Ph.D
Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης Τμήμα Χημείας καθώς και τους ανθρώπους που το αποτελούν για τις γνώσεις και την ευκαιρία που μου προσέφεραν ώστε να διεκπεραιώσω την διδακτορική μου διατριβή. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά την καθ. Μαρία Κανακίδου, τον καθ. Δημήτριο Άγγλο, τον καθ. Κωνσταντίνο Μήλιο, τον καθ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο, τον καθ. Σπύρο Πανδή, τον Δρ. Βασίλειο Παπαδημητρίου και τον καθ. Απόστολο Σπύρο, ως μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής που δέχθηκαν να συμμετέχουν στην αξιολόγηση της διδακτορικής διατριβής.

Το πιο μεγάλο και ιδιαίτερο ευχαριστώ αξίζει στον Δρ. Βασίλειο Παπαδημητρίου για την υποστήριξη που μου παρέχει και την εμπιστοσύνη που μου δείχνει σχεδόν οκτώ χρόνια. Τον ευχαριστώ για την άριστη συνεργασία που είχαμε και για την αμέριστη βοήθειά του σε οποιοδήποτε πρόβλημα και αν παρουσιαζόταν. Ο απεριόριστος χρόνος που διέθεσε, η προθυμία του και οι συμβουλές, που ποτέ δεν δίστασε να μου δώσει, ήταν ο σημαντικότερος πυλώνας για την διαδρομή των σπουδών μου μέχρι σήμερα. Τον ευχαριστώ ως επιβλέποντα, ως φίλο αλλά κυρίως ως Άνθρωπο.

Επίσης, ξεχωριστά θα ήθελα να ευχαριστήσω, την καθ. Μαρία Κανακίδου, τον καθ. Δημήτριο Άγγλο και τον καθ. Κωνσταντίνο Μήλιο, ως μέλη της τριμελούς επιτροπής μου, για την υποστήριξη που μου παρείχαν, τις συμβουλές τους και την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ αξίζει στα μέλη του εργαστηρίου Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής. Θα ξεκινήσω με τη συνεργάτιδα και φίλη μου Τζίνα Αντωνοπούλου για την υπομονή, την στήριξη και τις συμβουλές της μέχρι και σήμερα. Η συμπαράσταση και η απεριόριστη βοήθειά της μου έδιναν συνεχώς την δύναμη να ξεπερνάω τις όποιες δυσκολίες αντιμετώπιζα. Την ευχαριστώ θερμά για όσα έχει κάνει για εμένα. Πάντα θα έχει μια ξεχωριστή θέση στη ζωή μου ως άνθρωπος, ως φίλη, ως οικογένεια. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τα “αιώνια” μέλη της οικογένειας του LAPKIN, Βασίλη Βασιλείου, Νίκο Καλούδη, Μάριο Τσικό, Αγγελική Ελευθερίου, Ζωή Φουτούλη, καθώς και τους Δρ. Θωμάς Τζιώτζη, Αλέξη Χαριτάκη και Βασίλη Τσικό, οι οποίοι με συνοδεύουν από τα πρώτα μου βήματα στον χώρο της επιστήμης. Πάνω από όλα, με τη φιλία τους έκαναν την κάθε μέρα μου πιο όμορφη χαρίζοντάς μου αμέτρητες στιγμές γέλιου. Η συνεχής συμπαράσταση και η ειλικρινής σχέση αγάπης που είχαμε και συνεχίζουμε να έχουμε με τα “λαπκινάκια”, με γέμιζαν ενέργεια και έκαναν ξεχωριστή την κάθε μέρα μου. Την οικογένεια του LAPKIN συμπληρώνουν οι υποψήφιος προς απόκτηση μεταπτυχιακού Μαρία Σπανουδάκη και Παντάνασσα Τέλλιου τις οποίες και ευχαριστώ για τη συνεργασία μας και την υποστήριξή τους.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ ανήκει στον φίλο μου Μπάμπη, που με την παρουσία του, το χιούμορ του, τον ιδιαίτερο τρόπο που αντιμετωπίζει κάθε δυσκολία με ένα χαμόγελο αλλά και την δεξιότητα του στην δημιουργία των γυαλικών, ομόρφαινε τον χώρο του εργαστηρίου. Οι συζητήσεις μας θα μείνουν ανεξίτηλες στην μνήμη μου. Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ηλεκτρονικό Γιώργο Παπαδάκη, για όλη την βοήθεια που παρείχε στο εργαστήριο καθώς και τους ανθρώπους της Γραμματείας του Τμήματος Νίκη Μπουραντά, Άννα Παντελιδάκη και Βασίλη Τσώλη.

Επιπρόσθετα, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Δρ. Μανώλη Ρωμανιά, ο οποίος με δέχτηκε στο εργαστήριο στην Γαλλία και δίπλα του κατάφερα να διευρύνω τους ορίζοντές μου σε ότι αφορά στην διατριβή μου. Τον ευχαριστώ για όλη τη βοήθεια που μου παρείχε και την υποστήριξή του. Ευχαριστώ επίσης τους Vincent Gaudion και Daria Urupina για την υπέροχη συνεργασία τους μαζί μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους υπέροχους φίλους μου, την οικογένεια που επέλεξα να έχω εδώ και έντεκα χρόνια, Τζίνα Καλαφατάκη, Δήμητρα Γκουλούση, Γιώργο Σφακάκη, Έφη Γαϊτάνη, Κωνσταντίνα Κοκκίνη, Ευθύμη Σερπετζόγλου, Μύρωνα Κρασσά, Όλγα Μαρμαρίδη και Ειρήνη Πρίφτη για όλα όσα μου έχουν προσφέρει κατά την διάρκεια των φοιτητικών μου χρόνων, για τις όμορφες και άσχημες στιγμές που ήταν πάντα δίπλα μου και την άμεση υποστήριξή τους σε κάθε μου επιλογή. Είναι όλοι τους αυτοί οι φίλοι που δεν χρειαζόταν να μιλήσω, για να καταλάβουν τι έχω στην ψυχή μου, τι με απασχολεί.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω μέσα από την καρδιά μου τους γονείς μου, Μανώλη και Γωγώ Αγγελάκη, που είναι πάντα δίπλα μου σε κάθε μου βήμα, για τις αξίες και το ήθος που μου έδωσαν και για την υπομονή και επιμονή που έδειχναν στο πρόσωπό μου όλα αυτά τα χρόνια. Ελπίζω να τους κάνω πάντα υπερήφανους.

Βιογραφικό Σημείωμα
Μαρία Ε. Αγγελάκη

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΕΠΩΝΥΜΟ: Αγγελάκη
ΟΝΟΜΑ: Μαρία
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΓΕΝΝΗΣΗΣ: 28.11.1992
ΤΟΠΟΣ ΚΑΤΟΙΚΙΑΣ: Ηράκλειο, Κρήτης
e-mail: mariangelaki@gmail.com
ΤΗΛ: +30 699 861 0549

ΤΙΤΛΟΙ ΣΠΟΥΔΩΝ

Διδακτορική Διατριβή (Υποψήφια Διδάκτωρ)

11.2017 – σήμερα Φορέας: Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο Σχολή /Τμήμα: Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

07.2015 – 09.2017 Τίτλος Σπουδών, Φορέας: Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο

Σχολή /Τμήμα, Βαθμός: Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Βαθμός: 9.33, Άριστα

Πτυχίο

09.2010 – 07.2015 Τίτλος Σπουδών, Φορέας: Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο

Σχολή /Τμήμα, Βαθμός: Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Βαθμός: 6.86, Λίαν Καλώς

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Διδακτορική Διατριβή

11.2017 – σήμερα Τίτλος Διατριβής: “Ατμοσφαιρική Αποικοδόμηση και Επίδραση στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και την Κλιματική Αλλαγή Προϊόντων Καύσης Βιομάζας με Βάση το Φουράνιο: Κινητική και Μηχανιστική Διερεύνηση”

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιστημονικά Επιβλέπων

Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

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

Επιστημονικά Υπεύθυνος

Καθ. Μαρία Κανακίδου

Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

09.2015–09.2017 Τίτλος Διατριβής: “Ατμοσφαιρική Επίδραση (E)-(CF₃)₂CFCH=CHF: Κινητική, k(T, P), και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης με Άτομα Cl και Ταυτοποίηση Τελικών Προϊόντων Τροποσφαιρικής Οξειδωσης”

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιστημονικά Επιβλέπων

Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

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

Επιστημονικά Υπεύθυνος

Καθ. Κωνσταντίνος Μήλιος

Τομέας Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Πτυχιακή Εργασία

09.2014–05.2015 Τίτλος: “Μέτρηση του Λόγου Διακλάδωσης της Αντίδρασης Προσθήκης Ατόμων Cl στο (CF₃)₂C=CH₂ και Χαρακτηρισμός Τελικών Προϊόντων Ατμοσφαιρικής Οξειδωσης”

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Επιστημονικά Επιβλέπων

Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

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

Επιστημονικά Υπεύθυνος

Καθ. Πάνος Παπαγιαννακόπουλος

Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ/ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ ΤΕΧΝΙΚΕΣ:

1. Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

- Υπέρυθρη Φασματοσκοπία (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, FTIR),
- Αντιδραστήρας Πολύ Χαμηλής Πίεσης Συζευγμένος με Τετραπολική Φασματομετρία Μάζων (Very Low Pressure Reactor/Quadrupole Mass Spectrometry, VLPR/QMS)
- Τεχνικές Μέτρησης Συντελεστή Απόλυτης και Σχετικής Ταχύτητας
- Laser Φασματοσκοπία (Nd:YAG και CO₂ laser)
- Τεχνολογία Κενού και Χειρισμός Αερίων
- Φωτοχημική Παραγωγή και Ανίχνευση Ριζών και Δραστικών Οντοτήτων
- Χειρισμός Αυτοματοποιημένων Συστημάτων και Προγραμμάτων Διασύνδεσης Ηλεκτρονικών Συσκευών με Ηλεκτρονικούς Υπολογιστές

2. IMT Lille Douai – CERI Energie et Environment / Unite SAGE (Departement Sciences de l’Atmosphere et Genie de l’Environment), Πρόγραμμα: Make Our Planet Great Again (MOPGA)

- Ατμοσφαιρικός Θάλαμος Προσομοίωσης Ατμόσφαιρας: THERMAL regulated AtMOSpheric Simulation Chamber (THALAMOS)
- Τεχνικές: Ήπιου Χημικού Ιονισμού Φασματομετρία Μάζας (Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry, SIFT-MS)

3. Institut de Combustion, Aérothermie Réactivité et Environnement (ICARE), Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Orléans, France

Eurochamp 2020

– Ατμοσφαιρικός Θάλαμος Προσομοίωσης Ατμόσφαιρας: Photochemical Atmospheric Simulation Chamber, cHambRE de la simuLation atmosphérique a la Irradiation naturel d’Orléans (HELIOS)

4. Προπτυχιακά Εργαστήρια, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης

– Αναλυτικές Τεχνικές (Εκπαίδευση σε Προπτυχιακά Εργαστήρια): Αέρια και Υγρή Χρωματογραφία, Ατομική Απορρόφηση, ICP-MS, Φασματοσκοπία Υπεριώδους- Ορατού (Ultraviolet/Visible Spectroscopy, UV-Vis)

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ

- Κινητική μελέτη αντιδράσεων δραστικών ατμοσφαιρικών οντοτήτων (OH, Cl, NO₃, O₃) με ατμοσφαιρικούς ρυπαντές (CFC και προτεινόμενα εναλλακτικά τους), στην αέρια φάση και αποτίμηση της συνολικής τους επίδρασης στη Χημεία της Ατμόσφαιρας, την Ποιότητά της και το Κλίμα.
- Διερεύνηση οπτικών ιδιοτήτων χημικών ενώσεων, καθώς και μελέτη της επίδρασης τους στην ατμόσφαιρα.
- Ατμοσφαιρική επίδραση εκπεμπόμενων οργανικών ενώσεων χαμηλής πτητικότητας από την Καύση Βιομάζας, και επίδρασή τους στο σωματιδιακό φορτίο της ατμόσφαιρας και τη χημική της σύσταση
- Φωτοκαταλυτική δραστηριότητα νανοδομικών υλικών με βάση οξειδία μετάλλων και τροποποιητών εμπλουτισμού τους
- Σχεδίαση και ανάπτυξη σύγχρονων πειραματικών τεχνικών με προσανατολισμό την εφαρμογή της Φυσικοχημείας στη μελέτη Ατμοσφαιρικών διεργασιών.
- Χημεία καύσης και επίδρασή της σε διεργασίες που επηρεάζουν την ποιότητα της ατμόσφαιρας

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

1. Ομιλήτρια: Συνέδριο European Geosciences Union, EGU2020, Μάιος 2020

Θέμα Ομιλίας: "Atmospheric Degradation and Climate and Air-Quality Impact of Furan-based Biomass Burning Emission Products: A Kinetic and Mechanistic study", Maria E. Angelaki and Vassileios C. Papadimitriou (*Laboratory of photochemistry and kinetics, University of Crete, 71003, Heraklion, Crete, Greece*), Manolis N. Romanias (*IMT Lille Douai, Univ. Lille, SAGE, F-59000 Lille, France*).

2. Ομιλήτρια: 20^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας 25.06.2018 – 27.06.2018, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Βούτες, Ηράκλειο, Κρήτη

Θέμα Ομιλίας: “Ατμοσφαιρική Αποικοδόμηση και Επίδραση στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και την Κλιματική Αλλαγή Προϊόντων Καύσης Βιομάζας με Βάση το Φουράνιο: Κινητική και Μηχανιστική Διερεύνηση”, Επιστημονικά Επιβλέπων, Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

3. Ομιλήτρια στο “19th Postgraduates’ Conference on Chemistry”, 02.05.2017 – 04.05.2017, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Βούτες, Ηράκλειο, Κρήτη

Θέμα Ομιλίας: “Atmospheric Chemistry of (E)-(CF₃)₂CFCH=CHF (R-1438ezy(E)): Temperature and Pressure Dependent Cl Rate Coefficients and Products Yields”

M.E. Angelaki, J.B. Burkholder and V.C. Papadimitriou

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. N. Osseiran, M. N. Romanias, V. Gaudion, M. E. Angelaki, V. C. Papadimitriou, A. Tomas, P. Coddeville, F. Thevenet “Development and validation of a THERMALLY regulated AtMOSpheric simulation chamber (THALAMOS). A versatile tool to simulate atmospheric processes”, J. Environ. Sci., 2020, 95, 141-154

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

1. Υποτροφία Ιδρύματος Κρατικών Υποτροφιών για τη Διδακτορική Διατριβή με τίτλο: “Ατμοσφαιρική Αποικοδόμηση και Επίδραση στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και την Κλιματική Αλλαγή Προϊόντων Καύσης Βιομάζας με Βάση το Φουράνιο: Κινητική και Μηχανιστική Διερεύνηση” (2018-2021)
2. Υποτροφία του κληροδοτήματος “Χρυσάνθου και Αναστασίας Καρύδη” (2011)
Ως επιβράβευση της υψηλής επίδοσης στις πανελλαδικές εξετάσεις εισαγωγής στην τριτοβάθμια εκπαίδευση.
3. Χορηγία Ανεξάρτητου Διαχειριστή Μεταφοράς Ηλεκτρικής Ενέργειας (ΑΔΜΗΕ) (2021)

ΓΛΩΣΣΕΣ

Ελληνικά: Μητρική Γλώσσα

Αγγλικά: Κάτοχος Διπλώματος **Proficiency** της Αγγλικής γλώσσας

Γαλλικά: Κάτοχος Διπλώματος Γαλλικών **Delf B2**

Υπολογιστικές γνώσεις:

Κάτοχος ECDL

Λειτουργικά συστήματα: Windows 2000, XP, 2008, Linux

ΣΥΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΟΛΕΣ

1. Δρ. Βασίλειος Χ. Παπαδημητρίου

Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

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

e-mail: bparadim@uoc.gr, τηλ: +30 2810 54 5093

2. Καθ. Μαρία Κανακίδου

Τομέας Χημείας Περιβάλλοντος και Αναλυτικής Χημείας Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

e-mail: mariak@uoc.gr, τηλ: +30 2810 54 5033

3. Καθ. Κωνσταντίνος Μήλιος

Τομέας Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

e-mail: komil@uoc.gr, τηλ: +30 2810 54 5099

4. Καθ. Δημήτριος Άγγλος

Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

e-mail: anglos@uoc.gr, τηλ: +30 2810 54 5072

Curriculum Vitae

Maria E. Angelaki

Personal Details

Date of Birth: 28 November 1992
Marital status: Unmarried
Place of residence: Heraklion, Crete
Residence address: Ariadni 31
Phone: +30 699 861 0549
e-mail: mariangelaki@gmail.com

Education

Doctor of Philosophy

2017 until today Department of Chemistry, School of Sciences and Engineering,
University of Crete, Heraklion (Greece)

Master of Science Thesis

2015-2017 Direction: Physical Chemistry – Environment, Excellent (9.33)
Department of Chemistry, School of Sciences and Engineering,
University of Crete, Heraklion (Greece)

Diploma of Chemistry

2010-2015 School of Sciences and Engineering, University of Crete, Heraklion
(Greece)
Very Good (6.86)

Research Experience

Doctor of Philosophy

2017 until today Title of Thesis: “Atmospheric Degradation and Air-Quality and Climate
Change Impact of Furan-based Biomass Burning Emission Products: A
Kinetic and Mechanistic study”

Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics, Department of
Chemistry, University of Crete

Scientific Supervisor

Dr. Vassileios Papadimitriou
Lab Teaching staff, Division of Physical Chemistry, Department of
Chemistry, University of Crete, Heraklion (Greece)

Scientific Responsible

Professor Kanakidou Maria
Division of Environmental and Analytical Chemistry, Department of
Chemistry, University of Crete, Heraklion (Greece)

Master of Science Thesis

2015–2017 Title of Thesis: “Atmospheric Impact of (E)-(CF₃)₂CFCH=CHF: Kinetic
k(T, P), and Mechanistic Study for the Reaction with Cl Atoms and
Tropospheric Oxidation End-products”

Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics, Department of Chemistry, University of Crete

Scientific Supervisor

Dr. Vassileios Papadimitriou
Lab Teaching staff, Division of Physical Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion (Greece)

Scientific Responsible

Professor Constantinos Milios
Division of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion (Greece)

Diploma

2014 – 2015

Diploma Thesis: “Branching Ratio Determination for the Association Reaction of Cl Atoms to $(CF_3)_2C=CH_2$ and Atmospheric Oxidation End-Products Characterization”

Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics, Department of Chemistry, University of Crete

Scientific Supervisor:

Professor Panos Papagiannakopoulos

Scientific Responsible

Dr. Vassileios Papadimitriou
Lab Teaching staff, Division of Physical Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Heraklion (Greece)

Experimental/Laboratory Experience Techniques

Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics, Department of Chemistry, University of Crete:

- Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, FTIR
- Very Low Pressure Reactor/Quadrupole Mass Spectrometry, VLPR/QMS)
- Absolute and Relative Rate Methods for the determination of rate coefficient
- Laser Spectroscopy (Nd:YAG και CO₂ laser)
- Vacuum Technology and Air Handling
- Photochemical Production and Detection of Radicals and Reactive Species
- Handling of Automated Systems and automation software suites

IMT Lille Douai – CERI Energie et Environment / Unite SAGE (Departement Sciences de l’Atmosphere et Genie de l’Environment)

Make Our Planet Great Again (MOPGA) program

- THERMAL regulated AtMOSpheric Simulation Chamber (THALAMOS)
- Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS)

Institut de Combustion, Aérothermie Réactivité et Environnement (ICARE), Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Orléans, France

Eurochamp 2020, Photochemical Atmospheric Simulation Chamber, chambre de la simulation atmosphérique à la irradiation naturel d’Orléans (HELIOS)

Undergraduate Labs Training, Department of Chemistry, University of Crete:

– Analytical Techniques: Gas and Liquid Chromatography, Atomic Absorption Spectroscopy, ICP-MS, Ultraviolet/Visible Spectroscopy (UV-Vis)

Research Interests

- Gas phase kinetic study for reactions of reactive atmospheric oxidants (OH, Cl, NO₃, O₃) with atmospheric pollutants (CFC and their alternatives) and assessment of their overall impact on Atmospheric Chemistry, Air-Quality and Climate.
- Investigation of optical properties of chemical compounds, as well as study of their effect on the atmosphere.
- Kinetic study of tropospheric degradation of biomass burning products with low volatility and their impact on atmospheric particles budget and on chemical composition
- Photocatalytic activity of metal-oxide-based nanostructures enriched with organic and inorganic dopants
- Design and development of modern experimental techniques, oriented to the application of Physical Chemistry in the study of atmosphere processes.

Participation in Conferences

1. **Speaker** at: European Geosciences Union Conference, EGU2020,

Topic of Presentation: "Atmospheric Degradation and Climate and Air-Quality Impact of Furan-based Biomass Burning Emission Products: A Kinetic and Mechanistic study", Maria E. Angelaki and Vassileios C. Papadimitriou (*Laboratory of photochemistry and kinetics, University of Crete, 71003, Heraklion, Crete, Greece*), Manolis N. Romanias (*IMT Lille Douai, Univ. Lille, SAGE, F-59000 Lille, France*).

May 2020

2. **Speaker** at "20th Postgraduates' Conference on Chemistry",

Topic of Presentation: "Atmospheric Degradation and Climate and Air-Quality Impact of Furan-based Biomass Burning Emission Products: A Kinetic and Mechanistic study", Campus of the University of Crete, Voutes, Heraklion, Crete, Greece, 25.06.2018–27.06.2018

3. **Speaker** at "19th Postgraduates' Conference on Chemistry",

Topic of Presentation: "Atmospheric Chemistry of (*E*)-(CF₃)₂CFCH=CHF (R-1438ezy(*E*)): Temperature and Pressure Dependent Cl Rate Coefficients and Products Yields" M.E. Angelaki, J.B. Burkholder and V.C. Papadimitriou

Campus of the University of Crete, Voutes, Heraklion, Crete, Greece, 02.05.2017–04.05.2017

Publications

1. N. Osseiran, M. N. Romanias, V. Gaudion, M. E. Angelaki, V. C. Papadimitriou, A. Tomas, P. Coddeville, F. Thevenet "Development and validation of a THERMALLY regulated AtMOSpheric simulation chamber (THALAMOS). A versatile tool to simulate atmospheric processes", *J. Environ. Sci.*, 2020, 95, 141-154

Foreign Languages

English: Certificate of Proficiency holder in English, University of Michigan

French: French Diploma holder, Delf B2

Greek: Mother tongue

Computational knowledge:

ECLD holder

Recommendation Letters

1. Dr. Vassilios Papadimitriou

Division of Physical Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete
e-mail: bpapadim@uoc.gr, tel: +30 2810 54 5093

2. Professor Maria Kanakidou

Division of Environmental and Analytical Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete
e-mail: mariak@uoc.gr, tel: +30 2810 54 5033

3. Professor Constantinos Milios

Division of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete
e-mail: komil@uoc.gr, tel: +30 2810 54 5099

4. Professor Demetrios Anglos

Division of Physical Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete
e-mail: anglos@uoc.gr, tel: +30 2810 54 5072

Στην Τζίνα Α., τον Βασίλη Β.,
την Αγγελική Ε. και τον Νίκο Κ.
που με συνόδευσαν σε όλο αυτό το ταξίδι

Περίληψη

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η τροποσφαιρική αποικοδόμηση επιλεγμένης σειράς φουρανικών ενώσεων, μέσω της κινητικής και μηχανιστικής διερεύνησης των αντιδράσεών τους με δύο από τα σημαντικότερα οξειδωτικά της Τροπόσφαιρας, τις ρίζες υδροξυλίου (OH) και τα άτομα χλωρίου (Cl). Τα φουράνια είναι ετεροκυκλικές, ακόρεστες, οξυγονούχες, οργανικές ενώσεις, συνήθως χαμηλής πτητικότητας, οι οποίες παράγονται στην Ατμόσφαιρα, μέσω καύσης της βιομάζας και η ατμοσφαιρική τους φωτοχημεία, είναι, κατά το παρόν, ανεπαρκώς μελετημένη. Δεδομένης της παρουσίας διπλών δεσμών στο μόριό τους και της χαμηλής τους πτητικότητας, η τροποσφαιρική αποικοδόμηση των φουρανίων αναμένεται να οδηγήσει στην παραγωγή ρυπαντών στην τροπόσφαιρα, όπως το όζον (O_3) και δευτερογενή οργανικά αερολύματα, (Secondary Organic Aerosols, SOA), με σημαντικές επιπτώσεις στο Κλίμα και την παγκόσμια υγεία.

Πιο συγκεκριμένα, στην παρούσα διατριβή μετρήθηκαν οι κινητικές παράμετροι, $k_x(T, P)$ των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl, με το φουράνιο (C_4H_4O , k_1), το 2- (k_2) και 3-μεθυλ-φουράνιο (2 και 3- C_5H_6O , k_3), τη 2-φουραλδεΐδη (φουρφουράλη, 2- $C_5H_4O_2$, k_4) και τη 2,5-φουρανοδιόνη (μαλεϊκός ανυδρίτης, $C_4H_2O_3$, k_5), συναρτήσει της θερμοκρασίας $T = 263 - 363$ K, και της πίεσης, $P = 0.002 - 760$ Torr, στην αέρια φάση. Για τη διεξαγωγή της μελέτης χρησιμοποιήθηκαν τρεις ανεξάρτητες και συμπληρωματικές πειραματικές τεχνικές, των οποίων η συνδυαστική χρήση, είχε ως στόχους τον έλεγχο της αξιοπιστίας των παραγόμενων κινητικών δεδομένων και την διεξοδική μηχανιστική διερεύνηση των προς μελέτη αντιδράσεων με χρήση διαφορετικών τεχνικών ανίχνευσης (FTIR, SIFT-MS, QMS), καθώς επίσης, μέσω συστηματικής μεταβολής θερμοκρασίας και πίεσης – πρώτη κινητική και μηχανιστική μελέτη μέχρι το όριο μηδενικής πίεσης – προκειμένου να διακριθούν τα διακριτά μονοπάτια που συνεισφέρουν στο μηχανισμό των διεργασιών. Όσον αφορά στις πειραματικές διατάξεις, για την πλειονότητα των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η στατική τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα, συζευγμένη με Φασματοσκοπία Υπερύθρου (TPCR/FTIR, UoC), η οποία παρέχει τη δυνατότητα μεταβολής, τόσο της πίεσης, όσο και θερμοκρασίας σε όλο το εύρος συνθηκών της ατμόσφαιρας. Επιπλέον, αντίστοιχα πειράματα διεξήχθησαν σε έναν θερμοστατούμενο θάλαμο προσομοίωσης της ατμόσφαιρας, που παρέχει τη δυνατότητα ευέλικτης σύζευξης του με σειρά τεχνικών ανίχνευσης, όπως FTIR και SIFT-MS, (THALAMOS,

Douai), αλλά ενέχει τον περιορισμό της διεξαγωγής πειραμάτων αποκλειστικά σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Τέλος, ειδικά σχεδιασμένα κινητικά πειράματα διεξήχθησαν στο όριο μηδενικής πίεσης (~2 mTorr), συναρτήσεως της θερμοκρασίας, με την τεχνική συνεχούς ροής, του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης, σε συνδυασμό με τετραπολική φασματομετρία μαζών, ως αναλυτική τεχνική (VLPR/QMS, UoC).

Τα κινητικά δεδομένα που προέκυψαν από την παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής, λαμβάνοντας υπόψη αποκλειστικά τη χημεία των ριζών OH και εν συνεχεία συμπεριλαμβάνοντας τη χημεία των ατόμων χλωρίου, ώστε να αποτιμηθεί η συνεισφορά της κάθε δραστηρικής οντότητας, πέρα από τον χρόνο ζωής τους και στην κατανομή των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξειδωσής τους. Για το σύνολο των φουρανίων οι χρόνοι ζωής ήταν σχετικά μικροί και προσδιορίστηκαν σε εύρος 0.13 – 28 d, βάσει της χημείας των ριζών OH ($[OH]_{avg} = 1 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$), ενώ η χημεία ατόμων Cl οδηγεί σε μείωση του χρόνου ζωής από 4 έως 88 %, ανάλογα με τα τοπικά χαρακτηριστικά των σημείων εκπομπής. Οι χρόνοι ζωής που προσδιορίστηκαν, σε συνδυασμό με τα φάσματα υπέρυθρου των φουρανίων, που μετρήθηκαν στην παρούσα διατριβή, χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό κρίσιμων ατμοσφαιρικών δεικτών, όπως η ικανότητα ακτινοβόλησης (RE) και ο δείκτης παγκόσμιας θέρμανσης (GWP). Τέλος, προσδιορίστηκαν ποιοτικά και ποσοτικά τα τελικά προϊόντα ατμοσφαιρικής οξειδωσής της εκάστοτε φουρανικής ένωσης.

Τα αποτελέσματα της κινητικής και της μηχανιστικής μελέτης ενδεικνύουν ότι οι αντιδράσεις των δύο οξειδωτικών με τις φουρανικές ενώσεις συντελούνται, κυρίως, μέσω ενός περίπλοκου, σύνθετου μηχανισμού αντίδρασης, που περιλαμβάνει το σχηματισμό, σχετικά ασταθών, ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης, που ανάλογα με τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης μπορεί να σταθεροποιηθεί και εν συνεχεία να οξειδωθεί. Επιπλέον, σε πολλές περιπτώσεις, όπως διαπιστώθηκε από τα πειράματα στο όριο μηδενικής πίεσης, συμβαίνουν παράλληλες διεργασίες μετασχηματισμού του ενδιάμεσου, που οδηγούν σε διαφορετικά προϊόντα, ενώ το παράλληλο μονοπάτι της απευθείας απαγωγής υδρογόνου, αν και φαίνεται να έχει μικρή συνεισφορά στη συνολική διεργασία δεν μπορεί να αγνοηθεί. Τέλος, κατά την παρούσα εργασία διαπιστώθηκε, επίσης, η άμεση συσχέτιση της υποκατάστασης του φουρανικού δακτυλίου, με τη δραστηριότητα των ενώσεων, που αναμένεται επίσης να επιδρά στην κατανομή των πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξειδωσής. Πρέπει να

επισημανθεί ότι παρά το γεγονός ότι τα φουράνια αναμένεται να απομακρύνονται ταχέως από την ατμόσφαιρα, η φύση τους (ακόρεστες ενώσεις – χαμηλή πτητικότητα) αναμένεται να οδηγεί σε προϊόντα αποικοδόμησης που αφενός θα επιδρούν στη χημεία αέριας φάσης – δευτερογενής παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος τους, χλωριωμένα προϊόντα – και αφετέρου στην ετερογενή χημεία, μέσω επιβάρυνσης του σωματιδιακού φορτίου της ατμόσφαιρας, μέσω συμπύκνωσης σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια ή μέσω δευτερογενούς παραγωγής αερολυμάτων και πολυμερισμού τους, με σημαντικές, συνολικά, επιπτώσεις στην ποιότητα του αέρα, το κλίμα και την παγκόσμια υγεία.

Abstract

In the present PhD thesis, the kinetic parameters and the mechanism for the reactions of OH radicals and Cl atoms with a series of furans, in the gas phase, were determined and further their tropospheric degradation was investigated. Furans are cyclic oxygenated semi or low volatile organic compounds that are emitted in the atmosphere through biomass burning (BB) processes. As far as their atmospheric degradation is concerned, there is little knowledge in literature. Regarding their low volatility and the double bonds they contain, once they are emitted in the atmosphere, furans are expected to be photochemically converted into secondary pollutants that will eventually lead to increased tropospheric ozone (O₃) levels and secondary organic aerosols (SOA) formation. These secondary pollutants are expected to have an adverse effect in Air-Quality, Climate and Health.

In this study, rate coefficients $k_X(T, P)$ for the gas phase reactions of OH radicals and Cl atoms with furan (C₄H₄O k_1), 2-(k_2) and 3-methyl-furan (2 and 3-C₅H₆O k_3), 2-furaldehyde (2-C₅H₄O₂) and furan-2,5-dione (maleic anhydride, C₄H₂O₃) were determined over the range of temperature and pressure, T = 263 – 363 K and P = 0.002 – 760 Torr, respectively. Kinetic parameters were determined by the combined use of three independent experimental setups and three different detection techniques (FTIR, SIFT-MS, QMS) which aimed both to thoroughly investigate reactions' mechanisms and also to cross validate the kinetic results. In particular rate coefficients $k_X(T, P)$, were measured by systematic variation in temperature and pressure – first kinetic and mechanistic study in low pressure regime –that allowed to map out the several mechanistic pathways that coexist in the total reaction mechanistic scheme.

The majority of the experiments were performed by using the static technique of the Thermostated Photochemical Reactor, coupled with Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (TPCR/FTIR, UoC), that enables to variate both temperature and pressure, in a range that is relevant to the atmosphere. The experiments were also performed in a thermostated atmospheric simulation chamber, that is coupled with a series of detection techniques i.e. FTIR and SIFT-MS, (THALAMOS, Douai), but lacks in the variation of the experimental conditions i.e pressure control. Furthermore, well-designed experiments were conducted at the low pressure regime (~2 mTorr) with the

continuous flow technique of the Very Low Pressure Reactor, in which an effusive molecular beam is analyzed with Quadrupole Mass Spectrometry (VLPR/QMS).

Using the obtained kinetic results, atmospheric lifetime of furans was determined. The determination, firstly was performed, by taking into account exclusively OH chemistry and subsequently, by introducing Cl chemistry in the total lifetime. In this way, it was possible to assess the contribution of each oxidant to both lifetime and atmospheric distribution of the end oxidation products. Measured lifetimes for all furanic compounds were relatively small in the range of 0.13 – 28 d, based solely in OH chemistry ($[\text{OH}]_{\text{avg}} = 1 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$). By combining Cl chemistry, the lifetimes were decreased from 4 up to 88 %, regarding with the local characteristics the emission regions. Both atmospheric lifetime and IR spectra that were also measured in the present thesis, were used to estimate atmospheric metrics i.e. radiative efficiency (RE) and global warming potential (GWP). Finally, end oxidation products for each furanic compound (OH and Cl) were characterized and quantified.

Results deriving from kinetic and mechanistic study, pinpoint that reactions of the two atmospheric oxidants with furans are conducted through a complex reaction mechanism that includes the production of a relatively unstable intermediate (adduct), that under certain conditions can be stabilized and subsequently be oxidized.

Low pressure experiments indicate the contribution of parallel reaction channels to the total mechanistic scheme, in which reaction intermediate can be transformed leading to the formation of different products. Furthermore, the direct Hydrogen atom abstraction pathway, may also occur. Although this pathway seems to have minor contribution to the total mechanism of the reaction, it cannot be ignored. Finally, total results indicate a structure-reactivity relationship and thus the substitution of furanic ring is expected to play a key role in the distribution of the primary and secondary oxidation products.

Although furans are expected to sink rapidly from the atmosphere, due to their physical properties (unsaturated compounds of low volatility), it is expected that their atmospheric oxidation products will impact on gas phase chemistry – secondary production of tropospheric ozone, chlorinated products –. Furthermore, their tropospheric degradation may also affect heterogeneous chemistry via their condensation in particles. Thus furans is expected to have, in total, an adverse effect in Air-Quality, Climate and Human Health.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο Χημικής Κινητικής	
1.1 Κινητική Θεωρία Αερίων – Βασικές Έννοιες	1
1.2 Ορισμός Ταχύτητας Αντίδρασης	4
1.3 Τάξη και Μοριακότητα Αντίδρασης	5
1.4 Νόμος Ταχύτητας και Χρόνος Ζωής	6
1.5 Νόμοι Ταχύτητας Σύνθετων Αντιδράσεων – Προσέγγιση Στάσιμης Κατάστασης	8
1.6 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας	10
1.7 Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας από τη Πίεση	13
Κεφάλαιο 2: Χημεία της Ατμόσφαιρας	
2.1 Διαστρωμάτωση και σύσταση της ατμόσφαιρας	20
2.2 Η χημεία της Τροπόσφαιρας	22
2.2.1 Ρίζες Υδροξυλίου, OH	23
2.2.2 Άτομα χλωρίου, Cl	24
2.2.3 Νιτρικές Ρίζες, NO ₃	25
2.2.4 Όζον, O ₃	26
2.3 Περιβαλλοντικά Προβλήματα	28
2.3.1 Αραίωση στοιβάδας στρατοσφαιρικού όζοντος	28
2.3.2 Ενίσχυση Φαινομένου του Θερμοκηπίου	29
2.3.3 Αερολύματα	31
2.4 Καύση Βιομάζας	33
2.5 Φουρανικές Ενώσεις	35
Κεφάλαιο 3: Σκοπός Διδακτορικής Διατριβής	
	41
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό Μέρος	
4.1 Τεχνική TPCR/FT-IR	50
4.1.2 TPCR/FTIR: Οργανολογία	52
4.1.2.1 Αντιδραστήρας	52
4.1.2.2 Nd:YAG Laser – Παραγωγή Δραστικών Οντοτήτων	54
4.1.2.3 Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου (TPCR/FTIR)	59
4.2 Τεχνική: THALAMOS	64
4.2.1 Αντιδραστήρας – Θερμοστατικό Κελί	65
4.2.2 Λυχνίες UV – Παραγωγή Δραστικών Οντοτήτων	66
4.2.3 THALAMOS: Τεχνικές Ανίχνευσης	68
4.3 Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Φουρανίων σε TPCR και THALAMOS	69
4.3.1 Προσδιορισμός Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας	70
4.3.2 Κριτήρια Επιλογής Μορίων Αναφοράς	72
4.4 Χημικά Αντιδραστήρια	74
4.5 Πειράματα Ελέγχου Δευτερογενούς Κατανάλωσης Αντιδρώντος Μίγματος	75
4.5.1 Φουρανικές Ενώσεις και Ειδικά Πειράματα Ελέγχου	78
4.5.2 Έλεγχος Αλυσιδωτής Κατανάλωσης Αντιδρώντων από τις Παραγόμενες Ρίζες–Προϊόντα, στην TPCR	94
4.6 Διόρθωση Δευτερογενών Διεργασιών στην RR	95
4.7 Τυπικό Πείραμα Προσδιορισμού Συντελεστή Ταχύτητας (k_x)	96
4.8 Τυπικό Πείραμα Προσδιορισμού Ενεργού Διατομής Απορροφητικότητας Υπερύθρου (IR Cross-Section)	99

4.9 Ποιοτικός και Ποσοτικός Προσδιορισμός Προϊόντων	101
4.10 Τεχνική VLPR-QMS	102
4.10.1 Αρχές Λειτουργίας της Τεχνικής VLPR-QMS	102
4.10.2 VLPR-QMS: Οργανολογία	104
4.10.2.1 Σύστημα Αντίδρασης	104
4.10.2.2 Σύστημα Παραγωγής Ατόμων Χλωρίου (Cl)	106
4.10.2.3 Σύστημα Εκκένωσης	108
4.10.2.4 Σύστημα Ανίχνευσης	108
4.10.3 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης των Μορίων στην VLPR-QMS	109
4.10.3.1 Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής	109
4.10.3.2 Προσδιορισμός Συντελεστή Ταχύτητας Διαφυγής	112
4.10.3.3 Βαθμονόμηση Έντασης – Συγκέντρωση	115
4.10.3.3.1 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης Ατόμων Cl	116
4.10.4 Μέτρηση Κινητικών Παραμέτρων με την Τεχνική VLPR-QMS	120
4.10.4.1 Προσδιορισμός Συντελεστών Ταχύτητας k_{Cl} και k_{HCl}	121
4.10.4.2 Τυπικό Πείραμα Προσδιορισμού k_{Cl} και k_{HCl}	125
4.10.5 Έλεγχος Εγκυρότητας της Τεχνικής VLPR-QMS, κατά την Μελέτη Ακόρεστων Ενώσεων	126
4.11 Ανάλυση Σφαλμάτων	132
Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα	
5.1 Προσδιορισμός Κινητικών Παραμέτρων Αντιδράσεων Ριζών OH με Σειρά Φουρανικών Ενώσεων	137
5.1.1 OH + C ₄ H ₄ O, $k_{1,OH}$	139
5.1.2 OH + 2-C ₅ H ₆ O, $k_{2,OH}$	153
5.1.3 OH + 3-C ₅ H ₆ O, $k_{3,OH}$	164
5.1.4 OH + C ₅ H ₄ O ₂ , $k_{4,OH}$	172
5.1.5 OH + C ₄ H ₂ O ₃ , $k_{5,OH}$	180
5.2 Μηχανιστική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH με τις Φουρανικές Ενώσεις	192
5.2.1 OH + C ₄ H ₄ O, $P_{1,OH}$	193
5.3 Προσδιορισμός Κινητικών Παραμέτρων Αντιδράσεων Ατόμων Cl με Σειρά Φουρανικών Ενώσεων	200
5.3.1 Cl + C ₄ H ₄ O, $k_{1,Cl}$	201
5.3.2 Cl + 2-C ₅ H ₆ O, $k_{2,Cl}$	215
5.3.3 Cl + 3-C ₅ H ₆ O, $k_{3,Cl}$	226
5.3.4 Cl + C ₄ H ₂ O ₃ , $k_{5,Cl}$	231
5.4 Μηχανιστική Μελέτη Αντιδράσεων Ατόμων Cl με Σειρά Φουρανικών Ενώσεων	246
5.4.1 Cl + C ₄ H ₄ O, $P_{1,Cl}$	246
5.4.2 Cl + C ₄ H ₂ O ₃ , $P_{5,Cl}$	252
5.5 Συνολική Αποτίμηση Αποτελεσμάτων	260
5.5.1 Αντιδράσεις Ριζών OH με Φουρανικές Ενώσεις	261
5.5.2 Αντιδράσεις Ατόμων Cl με Φουρανικές Ενώσεις	264
5.5.3 Σύγκριση Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl	270
5.5.4 Επίδραση Υποκατάστασης στη Δραστικότητα των Φουρανικών Ενώσεων	271
Κεφάλαιο 6: Ατμοσφαιρική Επίδραση	
Κεφάλαιο 7: Σύνοψη – Συμπεράσματα	
	279
	290

Κεφάλαιο 1

Θεωρητικό Υπόβαθρο Χημικής Κινητικής

Στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε η κινητική μελέτη των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl, με σειρά φουρανικών ενώσεων, στην αέρια φάση. Η Χημική Κινητική, στην αέρια κατάσταση, έχει ως στόχο τη μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ αέριων αντιδρώντων μορίων ή/και ατόμων, συσχετίζοντας τις μικροσκοπικές ιδιότητές τους με τις μακροσκοπικές ιδιότητες των συστημάτων. Πρώτο βήμα, για την κατανόηση των διεργασιών αέρια φάσης, είναι, αρχικά, η κατανόηση των χαρακτηριστικών των αερίων και εν συνεχεία, βασικών εννοιών της Χημικής Κινητικής, η οποία αποτελεί το κύριο αντικείμενο της παρούσας μελέτης.

1.1 Κινητική Θεωρία Αερίων – Βασικές Έννοιες

Η Κινητική Θεωρία των Αερίων (ΚΘΑ) βασίζεται σε τρεις κύριες παραδοχές, οι οποίες δομούν τη βάση του πρότυπου ιδανικού αερίου: i. τα μόρια θεωρούνται αδιάστατες σφαίρες, οι οποίες βρίσκονται σε διαρκή, τυχαία κίνηση, καταλαμβάνοντας μηδενικό όγκο, ii. αντιμετωπίζονται ως “τυφλά”, που πρακτικά σημαίνει ότι δεν αναπτύσσονται μεταξύ τους διαμοριακές δυνάμεις και iii. θεωρούνται “σκληρές” χωρίς δομή σημειακές σφαίρες, που σημαίνει ότι η κρούση τους είναι πλήρως ελαστική. Η ιδανική συμπεριφορά των οντοτήτων στην αέρια κατάσταση περιγράφεται από την Καταστατική Εξίσωση των Αερίων, η οποία συσχετίζει τις μακροσκοπικές ιδιότητες της πίεσης, η οποία ορίζεται ως η δύναμη (F) που ασκούν τα μόρια ενός αερίου ανά μονάδα επιφάνειας (A), $P = \frac{F}{A}$, και του όγκου (V), με τη θερμοκρασία (T), για συγκεκριμένη ποσότητα αερίου (n , mole αερίου):

$$P \times V = n \times R \times T \quad [E - 1.1.1]$$

Η καταστατική εξίσωση αγνοεί τελείως το μέγεθος των μορίων του αερίου και τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Η δύναμη που ασκούν τα μόρια σε μία επιφάνεια, είναι ανάλογη του ρυθμού μεταβολής της ορμής τους και ως εκ τούτου, για δεδομένης μάζας μόρια, εξαρτάται από την ταχύτητά τους. Τα μόρια όμως ενός αερίου, σε μικροσκοπικό επίπεδο δεν κινούνται όλα με την ίδια ταχύτητα. Η συνάρτηση κατανομής των ταχυτήτων των μορίων δίνεται από την εξίσωση Maxwell – Boltzmann:

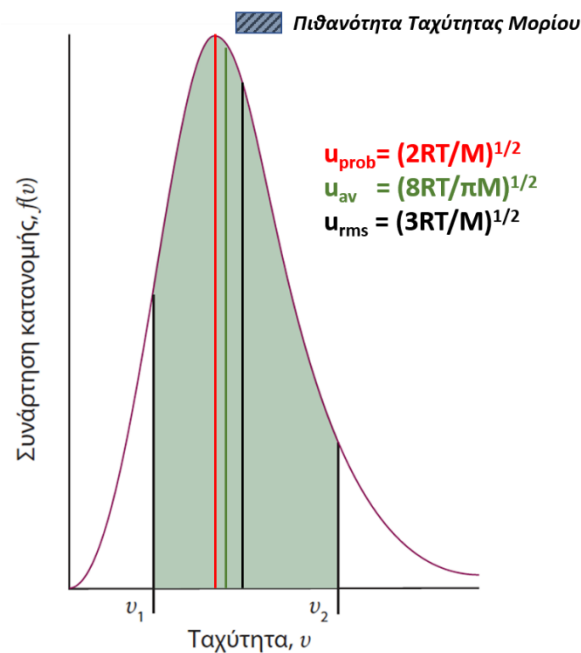
$$f(u_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mu_x^2/2k_B T} \quad [E - 1.1.2]$$

Από την έκφραση αυτή προκύπτουν τρεις χαρακτηριστικές ταχύτητες για τα μόρια: α. η u_{av} , η οποία αποτελεί τη μέση ταχύτητα των μορίων, β. η u_{rms} , η οποία είναι η

τετραγωνική ρίζα της μέσης τιμής του τετραγώνου της ταχύτητας και γ. η u_{prob} , η οποία είναι η πιο πιθανή τιμή της ταχύτητας (Δ – 1.1.1). Επισημαίνεται ότι η ενεργός ταχύτητα, u_{rms} , δεν ταυτίζεται με τη μέση ταχύτητα των μορίων, καθώς $\langle u^2 \rangle \neq \langle u \rangle^2$ και ότι η u_{rms} αποτελεί την ταχύτητα, μέσω της οποίας προσδιορίζεται η κινητική ενέργεια των μορίων, καθώς αγνοεί τη διανυσματική υπόσταση της ιδιότητας.

Από την ολοκλήρωση της εξίσωσης Maxwell – Boltzmann προκύπτει η συνολική κινητική ενέργεια των μορίων:

$$\frac{1}{2} m \langle u^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad [\text{E} - 1.1.3]$$



Δ – 1.1.1: Ενδεικτικό διάγραμμα κατανομής ταχυτήτων Maxwell – Boltzmann.

και αντικαθιστώντας κατάλληλα την καταστατική εξίσωση των αερίων προκύπτει η E – 1.1.4, που συσχετίζει την πίεση (P), που ασκούν τα μόρια ενός αερίου στα τοιχώματα (V) του δοχείου, στο οποίο βρίσκονται, με την κινητική τους ενέργεια.

$$PV = \frac{1}{3} n M u_{\text{rms}}^2 \quad [\text{E} - 1.1.4]$$

όπου N, ο αριθμός των μορίων, M, η γραμμομοριακή μάζα ($N_A \times m$) και u_{rms} , η ενεργός ταχύτητα, $u_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$.

Παρά το γεγονός ότι η έκφραση αυτή περιγράφει ιδανικά αέρια, μπορεί να εφαρμοστεί και σε πραγματικά, χωρίς να παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις. Τα πραγματικά

αέρια, στη φύση, αποκλίνουν από την ιδανικότητα, καθώς υπάρχουν μικρές, αλλά σημαντικές αποκλίσεις και από τις τρεις παραδοχές της ΚΘΑ, οι οποίες ορίζουν το πραγματικό αέριο. Συγκεκριμένα, τα μόρια του αερίου έχουν διαστάσεις, αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά σε μεγαλύτερες αποστάσεις, από το άθροισμα των ακτινών τους (διαμοριακές αλληλεπιδράσεις) και κατά την κρούση τους παραμορφώνονται και μέρος της ενέργειας κατανέμεται στους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας των μορίων (εσωτερική ενέργεια). Η συμπεριφορά των πραγματικών αερίων περιγράφεται από διάφορες εξισώσεις, με την απλούστερη, αλλά συγχρόνως περιγραφική για την προέλευση των αποκλίσεων, την εξίσωση Van der Waals² (E – 1.1.5). Οι σταθερές a και b , που τη διαφοροποιούν από την καταστατική εξίσωση, περιγράφουν τις ελκτικές και τις απωστικές αλληλεπιδράσεις, αντίστοιχα, συνεκτιμώντας το μέγεθος, τους δεσμούς και την ηλεκτρονιακή κατανομή των μορίων.:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{v}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad [E - 1.1.5]$$

Τέλος, μια πολύ σημαντική παράμετρος που προκύπτει από την ΚΘΑ είναι η συχνότητα των κρούσεων των μορίων, Z_w (s^{-1}), η οποία εξαρτάται από τη μέση ταχύτητα τους και από την πίεση, σύμφωνα με τη σχέση:

$$Z_w = \sqrt{2} \times \sigma \times \langle u \rangle \times \frac{N}{V} \quad [E - 1.1.6]$$

όπου σ , η ενεργός διατομή κρούσης (m^2), N/V , η αριθμητική πυκνότητα των μορίων και $\langle u \rangle$, η μέση μοριακή τους ταχύτητα. Η σ περιγράφει την επιφάνεια που είναι ενεργά τα μόρια (κύλινδρος κρούσεων κατά την κίνησή τους) και όπως αναμένεται εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των μορίων. Για ένα σύστημα που αποτελείται από μόρια A, ο αριθμός των κρούσεων μεταξύ τους, Z_{AA} , δίνεται από την έκφραση E – 1.1.7, ενώ η ενεργός διατομή των κρούσεων, περιγράφεται από την έκφραση E – 1.1.8. Στην περίπτωση δύο διαφορετικών αερίων A και B, ισχύουν οι μαθηματικές εκφράσεις E – 1.1.9 και E – 1.1.10.

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \times \sigma_A \times \langle u \rangle \times \left(\frac{N_A}{V}\right)^2 \quad [E - 1.1.7]$$

$$\sigma_A = \pi d_A^2 \quad [E - 1.1.8]$$

$$Z_{AB} = \frac{1}{2} \times \sigma_{AB} \times \langle u_r \rangle \times \frac{N_A}{V} \times \frac{N_B}{V} \quad [E - 1.1.9]$$

$$\sigma_{AB} = \pi \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2 \quad [E - 1.1.10]$$

Το $\langle u_r \rangle$ στην εξίσωση E – 1.1.9 περιγράφει τη σχετική ταχύτητα του A ως προς το B, ενώ το d (E – 1.1.8 και E – 1.1.10), τη διάμετρο του εκάστοτε μορίου.

Η ταχύτητα των μορίων και η συχνότητα με την οποία αυτά συγκρούονται, καθορίζει την ελεύθερη διαδρομή τους, λ , η οποία ορίζεται ως η απόσταση που διανύει ένα μόριο μεταξύ δύο διαδοχικών κρούσεων. Η έννοια αυτή θα συζητηθεί αναλυτικά στην περιγραφή των συνθηκών για το VLPR (§4.10), καθώς αποτελεί μία κρίσιμη παράμετρο για τη χρήση της εν λόγω τεχνικής.

$$\lambda = \frac{\langle u \rangle}{Z_W} \quad [E - 1.1.11]$$

1.2 Ορισμός Ταχύτητας Αντίδρασης

Οι χημικές αντιδράσεις συντελούνται μεταξύ χημικών ενώσεων, που βρίσκονται στην αέρια, υγρή ή στερεή φυσική κατάσταση. Ομογενής καλείται η χημική αντίδραση, κατά την οποία τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φυσική κατάσταση, ενώ ετερογενής, στην περίπτωση που τα μόρια είναι σε διαφορετική. Ο όρος ταχύτητα αντίδρασης^{3,4} αναφέρεται στο ρυθμό με τον οποίο καταναλώνονται τα αντιδρώντα ή παράγονται τα προϊόντα, με την πάροδο του χρόνου. Η χημική μεταβολή, που συντελείται σε μια οποιαδήποτε αντίδραση δύο συστατικών, μπορεί να αναπαρασταθεί από τη γενική στοιχειομετρική εξίσωση:



όπου, A και B τα αντιδρώντα, C και D τα προϊόντα και a, b, c και d, οι γραμμομοριακοί συντελεστές με τους οποίους αντιδρώντα και προϊόντα συμμετέχουν στην αντίδραση και δηλώνουν τη στοιχειομετρική αναλογία. Ποιοτική συνθήκη για την πραγματοποίηση μια χημικής αντίδρασης, στην αέρια κατάσταση, είναι η κρούση μεταξύ των μορίων. Ταυτόχρονα, τα αντιδρώντα πρέπει να έχουν κατάλληλο προσανατολισμό, καθώς επίσης και κατάλληλη ενέργεια, η οποία αναφέρεται ως ενέργεια ενεργοποίησης (§1.6), ώστε να υπερνικήσουν τις μεταξύ τους ηλεκτρονιακές απώσεις και να οδηγήσουν τελικά την αντίδραση στο σχηματισμό προϊόντων. Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν σε μία μόνο κρούση – ένα στάδιο ονομάζονται στοιχειώδεις. Ωστόσο, το μεγαλύτερο ποσοστό των αντιδράσεων στη φύση είναι σύνθετες, δηλαδή διεκπεραιώνονται σε περισσότερα από ένα στάδια, καθένα από τα

οποία είναι στοιχειώδες. Η στιγμιαία ταχύτητα ως προς κάθε αντιδρών ή προϊόν για την αντίδραση A – 1.2.1 δύναται να οριστεί για οποιαδήποτε στοιχειώδη ή σύνθετη αντίδραση και λαμβάνοντας υπόψη τη στοιχειομετρική αναλογία με την οποία συμμετέχουν τα συστατικά, καθώς και το αν πρόκειται για αντιδρών ή προϊόν (πρόσημο) προκύπτει η έκφραση E – 1.2.1:

$$u = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad [E - 1.2.1]$$

Τόσο το αρνητικό, όσο και το θετικό πρόσημο έχουν φυσική σημασία και εκφράζουν την κατανάλωση των αντιδρώντων και την παραγωγή των προϊόντων, αντίστοιχα. Οι γενικές διαστάσεις της ταχύτητας των αντιδράσεων είναι {ποσότητα ουσίας} × {όγκος}⁻¹ × {χρόνος}⁻¹ ή {συγκέντρωση} × {χρόνος}⁻¹. Για μία διμοριακή αντίδραση οι μονάδες στο διεθνές σύστημα (S.I.) είναι mol × dm⁻³ × s⁻¹, αλλά στην περίπτωση διεργασιών, στην αέρια φάση, προτιμώνται οι μονάδες molecule × cm⁻³ × s⁻¹.

1.3 Τάξη και Μοριακότητα Αντίδρασης

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης αντιδρώντων και προϊόντων παρέχει τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης και προκύπτει, κάθε χρονική στιγμή, από τις τρέχουσες συγκεντρώσεις τους, [X]_t. Στην απλούστερη μορφή, η ταχύτητα μιας αντίδρασης εκφράζεται ως γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, υψωμένα σε κάποια δύναμη, μέσω ενός συντελεστή αναλογίας *k*:

$$u = k[A]^m[B]^n \quad [E - 1.3.1]$$

Η εξίσωση E – 1.3.1 αποτελεί το Νόμο της Ταχύτητας^{2,5} οποιασδήποτε χημικής διαδικασίας. Οι εκθέτες *m* και *n* εκφράζουν την τάξη της αντίδρασης, ως προς τα αντιδρώντα A και B, αντίστοιχα, ενώ το άθροισμά τους αποτελεί τη συνολική τάξη της αντίδρασης. Η τάξη είναι μια πειραματικά προσδιοριζόμενη ποσότητα, καθώς προκύπτει από τον επίσης πειραματικά μετρούμενο νόμο ταχύτητας και μπορεί να λάβει οποιαδήποτε τιμή, θετική ή αρνητική, ακέραια ή μη.

Ο *συντελεστής αναλογίας k*^{2,5}, καλείται συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης και εκφράζει την πιθανότητα των μορίων που θα συγκρουστούν, να αντιδράσουν και τελικά η χημική αντίδραση να οδηγηθεί στο σχηματισμό προϊόντων. Ο πειραματικά προσδιοριζόμενος συντελεστής ταχύτητας *k* μιας αντίδρασης αποτελεί το άμεσο

κριτήριο για το χαρακτηρισμό της διεργασίας ως ταχεία ή βραδεία. Σε αντίθεση με την ταχύτητα της αντίδρασης, ο συντελεστής k είναι ανεξάρτητος από τις συγκεντρώσεις των μορίων και εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία, $k(T)$ (§ 1.6). Ωστόσο, στην περίπτωση σύνθετων αντιδράσεων, ο νόμος ταχύτητας γίνεται πιο περίπλοκος και ενδέχεται ο δραστικός συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης, k_{eff} , να εμφανίζει εξάρτηση, επιπλέον, από την πίεση, $k(T, P)$ (§ 1.7).

Ο όρος μοριακότητα^{4,6,7} χρησιμοποιείται αποκλειστικά για στοιχειώδεις αντιδράσεις και αντικατοπτρίζει τον αριθμό των αντιδρώντων μορίων, που συμμετέχουν στη χημική διεργασία. Οι τιμές που λαμβάνει η μοριακότητα είναι θετικές και ακέραιες (≥ 1), με τις πιο συνήθεις να είναι 1 και 2. Για παράδειγμα, μια αντίδραση που ξεκινά από ένα αντιδρών A και οδηγεί σε προϊόντα χαρακτηρίζεται ως μονομοριακή, ενώ μια αντίδραση μεταξύ 2 αντιδρώντων A και B , που συντελείται στη διάρκεια μίας κρούσης (στην αέρια φάση) καλείται διμοριακή. Στη φύση συναντώνται μέχρι τριμοριακές στοιχειώδεις διαδικασίες, καθώς είναι σχεδόν απίθανο να βρεθούν παραπάνω από τρεις χημικές οντότητες στο χώρο, με κατάλληλο ενεργειακό περιεχόμενο και συγχρόνως προσανατολισμό, ώστε να αντιδράσουν και να οδηγήσουν στην παραγωγή προϊόντων.

Στις στοιχειώδεις αντιδράσεις και μόνο, ο νόμος ταχύτητας προκύπτει άμεσα από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, χωρίς να είναι απαραίτητος ο πειραματικός προσδιορισμός του και ως εκ τούτου η μοριακότητα και η συνολική τάξη ταυτίζονται.

1.4 Νόμος Ταχύτητας Και Χρόνος Ζωής

Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων γίνεται με την καταγραφή της μεταβολής των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και των προϊόντων, συναρτήσει του χρόνου. Η μαθηματική επίλυση των νόμων ταχύτητας παρέχει πληροφορίες για την εξάρτηση της συγκέντρωσης από το χρόνο. Από το νόμο ταχύτητας εξάγονται πληροφορίες σχετικά με την τάξη της αντίδρασης και το συντελεστή ταχύτητας. Στον πίνακα (Π-1.4.1) παρατίθενται οι γενικές εξισώσεις των αντιδράσεων, η τάξη τους και οι μαθηματικές εκφράσεις που τις περιγράφουν:

Π-1.4.1 Οι γενικές εξισώσεις αντιδράσεων, η τάξη τους και οι εκφράσεις που τις περιγράφουν⁵.

Αντίδραση	Τάξη Αντίδρασης	Μαθηματική Έκφραση
→ Προϊόντα	0	$[A]_t = [A]_0 - kt$
A → Προϊόντα	1	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$
A + B → Προϊόντα	2	$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \left(\frac{[B]_0[A]_t}{[B]_t[A]_0} \right) = kt$
n A → Προϊόντα (n≠1)	n	$\frac{1}{(n-1)} \left(\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = nkt$

Ο χρόνος ζωής των αντιδρώντων ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για την ελάττωση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος A, στο 1/e της αρχικής της τιμής, $[A]_0$. Στην παρούσα εργασία, προσδιορίστηκε ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής της κάθε φουρανικής ένωσης, κατά την αντίδρασή τους με το εκάστοτε οξειδωτικό. Οι αντιδράσεις των τροποσφαιρικών οξειδωτικών X (X: OH ή Cl), με τις φουρανικές ενώσεις, που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, για δεδομένες πειραματικές συνθήκες, ακολουθούν κινητική δεύτερης τάξης.



Επιλύοντας το νόμο ταχύτητας για την φουρανική ένωση προκύπτει:

$$\frac{d[\text{Furan}]}{dt} = -k_X [\text{Furan}][X] \quad [\text{E} - 1.4.1]$$

Καθώς η συγκέντρωση του εκάστοτε οξειδωτικού είναι πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με τις φουρανικές ενώσεις που εκπέμπονται, $[X] \ll [\text{Furan}]$, η συγκέντρωσή του X μπορεί να θεωρηθεί ότι δεν μεταβάλλεται κατά την αντίδραση. Έτσι, για την απλοποίηση της επίλυσης του νόμου ταχύτητας μπορεί να εφαρμοσθεί η Συνθήκη Ψευδο-Πρώτης Τάξης^{2,4,5}, σύμφωνα με την οποία, η $[X]$ θεωρείται σταθερή και υπεισέρχεται στο k_X :

$$k' = k_X \times [X] \quad [\text{E} - 1.4.2]$$

Έτσι, η εξίσωση E - 1.4.1 μετασχηματίζεται και περιγράφεται από την έκφραση E - 1.4.3, της οποίας η ολοκλήρωση για την εύρεση του χρόνου ζωής είναι εξαιρετικά πιο απλή. Τελικά ο χρόνος ζωής δίνεται από την έκφραση E - 1.4.4

$$\frac{d[\text{Furan}]}{dt} = -k'[\text{Furan}] \quad [\text{E} - 1.4.3]$$

$$\tau = \frac{1}{k'} = \frac{1}{k_X \times [X]} \quad [E - 1.4.4]$$

όπου k_x , ο συντελεστής ταχύτητας για αντίδραση που ακολουθεί κινητικής δεύτερης τάξης και $[X]$, η συγκέντρωση του εκάστοτε οξειδωτικού.

Επιπρόσθετα, στην παρούσα διατριβή, μελετήθηκαν αντιδράσεις που ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, όπως για παράδειγμα, η ετερογενής κατανάλωση των φουρανίων και η φωτοαποδόμησή τους (§4.5), αλλά και η διαφυγή τους μέσω οπής συγκεκριμένου διαμετρήματος, που θα αναλυθεί εκτενώς στην ενότητα §4.10. Ο προσδιορισμός του χρόνου ζωής δίνεται από την έκφραση E – 1.4.5 και όπως φαίνεται εξαρτάται αποκλειστικά από τον συντελεστή k της εκάστοτε διεργασίας.

$$\tau = \frac{1}{k} \quad [E - 1.4.5]$$

1.5 Νόμοι Ταχύτητας Σύνθετων Αντιδράσεων – Προσέγγιση Στάσιμης Κατάστασης

Πολλές χημικές αντιδράσεις είναι σύνθετες διαδικασίες, γεγονός που σημαίνει, ότι συντελούνται σε περισσότερα από ένα στοιχειώδη στάδια. Οι σύνθετες αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες^{2,8}: α) Διαδοχικές και β) Παράλληλες αντιδράσεις.

Στις διαδοχικές αντιδράσεις, το αντιδρών A_1 παράγει το A_2 , με ένα συντελεστή ταχύτητας k_1 . Σε χρονική συνέχεια, το προϊόν της πρώτης διεργασίας αντιδρά προς την παραγωγή του A_3 , με ένα συντελεστή ταχύτητας k_2 . Η διαδικασία περιγράφεται από το ακόλουθο σχήμα:



Ο νόμος ταχύτητας που προκύπτει για τις διαδοχικές αντιδράσεις A – 1.5.1, A – 1.5.2 παρουσιάζεται στην έκφραση E – 1.5.1 :

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1] - k_2[A_2] \quad [E - 1.5.1]$$

Οι αντιστρεπτές διεργασίες, αποτελούν μια υποκατηγορία των διαδοχικών αντιδράσεων, δεδομένου ότι προϋποθέτουν το σχηματισμό ενός προϊόντος, το οποίο

στη συνέχεια αποτελεί το αντιδρών της επόμενης διεργασίας. Στην περίπτωση των αντιστρεπτών αντιδράσεων, η αντίδραση του A_2 , οδηγεί στον επανασχηματισμό του A_1 και ο συντελεστής ταχύτητας της διαδικασίας αυτής συμβολίζεται ως k_{-1} . Η διαδικασία περιγράφεται από την A – 1.5.3, ενώ ο νόμος ταχύτητας προκύπτει από την εξίσωση E – 1.5.2.



$$\frac{d[A_1]}{dt} = k_2[A_2] - k_1[A_1] \quad [E - 1.5.2]$$

Τέλος, ως παράλληλες αντιδράσεις καλούνται οι διεργασίες, που εξελίσσονται χρονικά παράλληλα και το αντιδρών καταναλώνεται ταυτόχρονα, σε δύο μηχανιστικά μονοπάτια, συμμετέχοντας σε περισσότερες από μία χημικές διεργασίες. Κάθε διεργασία οδηγεί στην παραγωγή τριών διαφορετικών προϊόντων.



Όπως είναι αναμενόμενο, η επίλυση των νόμων ταχύτητας για σύνθετες αντιδράσεις είναι εξαιρετικά πολύπλοκη διαδικασία. Προκειμένου, λοιπόν, να απλοποιηθεί και να καταστεί εφικτή η κινητική μελέτη σύνθετων αντιδράσεων, χρησιμοποιούνται διάφορες προσεγγιστικές μέθοδοι, όπως η προσέγγιση στάσιμης κατάστασης (Steady State Approximation, SSA) και η συνθήκη ψευδοπρώτης τάξης (Pseudo-First-Order, PFO).

Στα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε εκτενώς η SSA (§4.10), με τη διαφορά ότι στα συγκεκριμένα πειράματα αποτέλεσε συνθήκη, που διαρκώς ελεγχόταν πειραματικά. Η προσέγγιση στάσιμης κατάστασης συνήθως, χρησιμοποιείται όταν κατά τη διάρκεια μιας σύνθετης αντίδρασης παράγεται ένα ή περισσότερα ενδιάμεσα προϊόντα I (Intermediates). Η αντίδραση A – 1.5.7 αποτελεί ένα ενδεικτικό παράδειγμα σύνθετης αντίδρασης:



όπου R, τα αντιδρώντα και P, τα προϊόντα.

Για να είναι δυνατή η εφαρμογή της SSA, πρέπει ο συντελεστής ταχύτητας k_1 να είναι πολύ μικρότερος συγκριτικά με τον k_2 . Αυτό υποδηλώνει το βραδύ σχηματισμό του ενδιάμεσου προϊόντος I και ταυτόχρονα την ταχεία κατανάλωσή του. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, το ενδιάμεσο να μη συσσωρεύεται και η συγκέντρωσή του να είναι μικρή και σταθερή και στο χρονικό διάστημα εφαρμογής της η όποια μεταβολή της να είναι αμελητέα.

Από την εφαρμογή της SSA ισχύει:

$$\frac{d[I]}{dt} = k_1[R] - k_2[P] \cong 0 \quad [E - 1.5.3]$$

$$[I]_{ss} = \frac{k_1}{k_2} [R] \quad [E - 1.5.4]$$

1.6 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας

Ο νόμος ταχύτητας μιας αντίδρασης περιγράφει την εξάρτηση της στιγμιαίας ταχύτητας από τις τρέχουσες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και τον συντελεστή ταχύτητας, k . Ο συντελεστής αναλογίας k είναι ανεξάρτητος από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων μορίων, καθώς και από το χρόνο. Όπως αναφέρθηκε, ο συντελεστής ταχύτητας μιας χημικής αντίδρασης εκφράζει την πιθανότητα να συμβεί η χημική μετατροπή και εξαρτάται από τη θερμοκρασία,^{3,4,9} καθώς αυτή επιδρά στο ενεργειακό περιεχόμενο των μορίων. Η έκφραση που περιγράφει τη συγκεκριμένη εξάρτηση, εξίσωση E – 1.6.1, προτάθηκε για πρώτη φορά από το Φυσικοχημικό Svante Arrhenius:

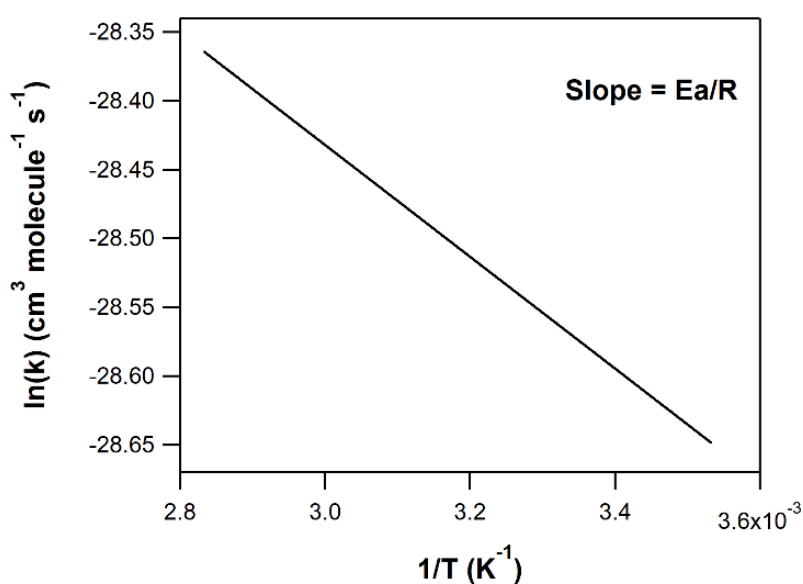
$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad [E - 1.6.1]$$

όπου A , ο προεκθετικός παράγοντας, E_a , η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, R , η παγκόσμια σταθερά αερίων και T , η θερμοκρασία.

Η ενέργεια ενεργοποίησης, E_a , αποτελεί μία κινητική παράμετρο και, στην απλούστερη έκφρασή της, ορίζεται ως το ελάχιστο ποσό ενέργειας που απαιτείται να έχουν τα αντιδρώντα, προκειμένου να υπερνικήσουν τις απωστικές αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονιακών νεφών τους και δεδομένου ότι έχουν τον κατάλληλο προσανατολισμό, να οδηγηθεί το σύστημα στο σχηματισμό προϊόντων. Οι S.I. μονάδες μέτρησης της ενέργειας ενεργοποίησης είναι $J mol^{-1}$, αλλά λόγω του ότι οι συνήθεις τιμές της είναι της τάξης του 10^3 , χρησιμοποιούνται τα $kJ mol^{-1}$.

Ο έτερος σημαντικός όρος της έκφρασης, ο προεκθετικός παράγοντας A ή παράγοντας συχνοτήτων περιγράφει τις προϋποθέσεις που συνδέονται με τη γεωμετρία, και τον προσανατολισμό των μορίων. Συγκεκριμένα, “επιλέγει” ποιες από τις κρούσεις με το κατάλληλο ενεργειακό περιεχόμενο ($E \geq E_a$), διαθέτουν τον κατάλληλο προσανατολισμό, ώστε να διασπαστούν ή/και να δημιουργηθούν χημικοί δεσμοί. Οι μονάδες του A είναι ταυτόσημες με αυτές του συντελεστή ταχύτητας.

Για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης απαιτείται η διεξαγωγή πειραμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και η κατασκευή γραφήματος του φυσικού λογαρίθμου του πειραματικά μετρούμενου συντελεστή ταχύτητας ($\ln k$), συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1/T$). Από την κλίση της ευθείας προκύπτει ο λόγος $\frac{E_a}{R}$, ενώ η τεταγμένη επί τον κάθετο άξονα προσδιορίζει τον προεκθετικό παράγοντα A (Δ-1.6.1).

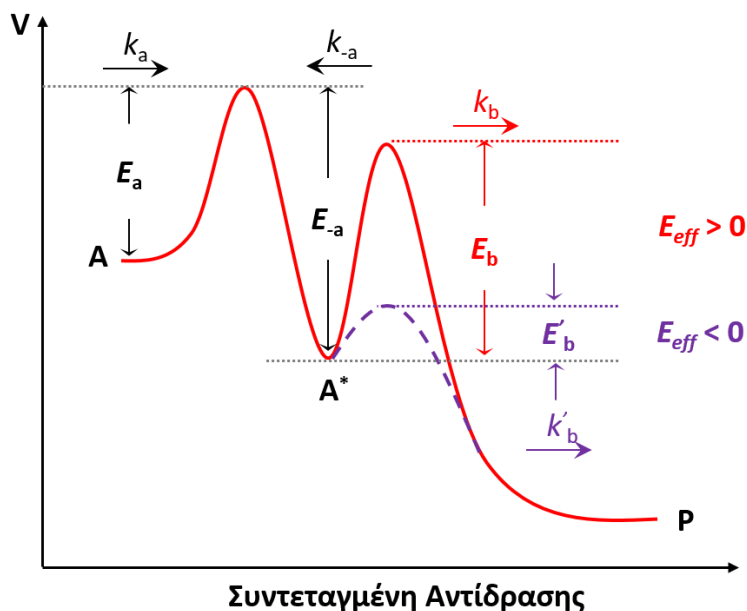


Δ – 1.6.1: Τυπικό διάγραμμα Arrhenius βάσει της αντίστοιχης έκφρασης που περιγράφει την εξάρτηση του k από το αντίστροφο της θερμοκρασίας, μέσω του οποίου προκύπτουν οι όροι A (τεταγμένη) και E_a (κλίση).

Για στοιχειώδεις αντιδράσεις, η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης είναι πάντα θετική και όπως περιγράφεται από την έκφραση Arrhenius, ο συντελεστής ταχύτητας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Arrhenius συμπεριφορά). Αυτό συμβαίνει διότι σε υψηλές θερμοκρασίες, η μέση κινητική ενέργεια των μορίων αυξάνεται, γεγονός και σε συνδυασμό με την αύξηση του αριθμού των κρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων η αντίδραση γίνεται πιο πιθανή. Ωστόσο, αντιδράσεις, οι οποίες ακολουθούν σύνθετο μηχανισμό και περιλαμβάνουν παραπάνω από ένα στάδια

ενδέχεται να χαρακτηρίζονται από αρνητική δραστική ενέργεια ενεργοποίησης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι αντιδράσεις που συντελούνται μέσω σχηματισμού ασταθών ενδιάμεσων προϊόντων (adducts), μία έννοια που θα αναλυθεί εκτενώς στην επόμενη ενότητα.

Η σχηματική αναπαράσταση της ενέργειας ενεργοποίησης για μία σύνθετη αντίδραση¹⁰ $A \leftrightarrow A^* \leftrightarrow P$, μπορεί να γίνει περιγράφοντας τη δυναμική ενέργεια του συστήματος συναρτήσει της συντεταγμένης της αντίδρασης ($\Delta - 1.5.2$). Αναλυτικά, το αντιδρών A , σχηματίζει ένα ασταθές ενδιάμεσο (adduct A^* , k_a), με μία συγκεκριμένη, απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης E_a . Εν συνεχεία, το adduct μπορεί, είτε να σταθεροποιηθεί, οδηγώντας στην παραγωγή προϊόντων, P , (ευθεία πορεία), είτε να επανασηματίσει τα αρχικά αντιδρώντα (αντίστροφη πορεία). Οι δύο διεργασίες, ευθεία πορεία και αντίστροφη, περιγράφονται από τους συντελεστές ταχύτητας και τις ενέργειες ενεργοποίησης, k_b , E_b και k_{-a} , E_{-a} , αντίστοιχα. Κατά τη μελέτη ενός τέτοιου χημικού συστήματος, μετριέται η συνολική-δραστική ενέργεια ενεργοποίησης (E_{eff}), η οποία μπορεί να είναι, είτε θετική, στην περίπτωση που ισχύει $E_a + E_b > E_{-a}$, είτε αρνητική, αν ισχύει $E_a + E_b < E_{-a}$. Επισημαίνεται, ότι το αρνητικό πρόσημο στην ενέργεια ενεργοποίησης δηλώνει πάντα σύνθετη αντίδραση, ενώ όταν η τιμή της είναι θετική, η αντίδραση μπορεί να είναι είτε στοιχειώδης, ή σύνθετη.



$\Delta - 1.6.2$: Δισδιάστατη αναπαράσταση δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας που συνδέει αντιδρώντα με προϊόντα και περιγράφει τη λεπτομερή εξέλιξη της χημικής διεργασίας $A \leftrightarrow A^* \rightarrow P$. Τα στάδια της αντίδρασης είναι: $A \rightarrow A^*$ (k_a , E_a), $A^* \rightarrow P$ (k_b , E_b) και $A^* \rightarrow A$ (k_{-a} , E_{-a}). Η συνολική ενέργεια ενεργοποίησης E_{eff} είναι είτε θετική (κόκκινη γραμμή), είτε αρνητική (μωβ γραμμή) ανάλογα με την τιμή της E_b .

1.7 Εξάρτηση Συντελεστή Ταχύτητας Από Την Πίεση

Ορισμένες αντιδράσεις ακολουθούν σύνθετο μηχανισμό και συντελούνται σε πολλά στάδια, ένα από τα οποία είναι η δημιουργία ενός δονητικο-περιστροφικά διεγερμένου ενδιάμεσου, το οποίο στο εξής θα αναφέρεται ως adduct. Η σταθεροποίηση των adduct αποτελεί προϋπόθεση για να οδηγηθεί η αντίδραση στο σχηματισμό προϊόντων και επιτυγχάνεται μέσω κρούσεων με ένα χημικά αδρανές τρίτο σώμα (N_2 , He, SF_6), που υπάρχει σε αφθονία στο περιβάλλον της αντίδρασης. Η περίσσεια της ενέργειας του adduct μεταφέρεται στο τρίτο σώμα, οδηγώντας στην σταθεροποίηση του, ενώ το ίδιο το τρίτο σώμα “απομακρύνεται” μεταφορικά διεγερμένο. Το πόσο αποτελεσματικά θα γίνει η σταθεροποίηση του adduct, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του τρίτου σώματος, $[M]$. Συνεπώς, σε συνθήκες όπου το τρίτο σώμα βρίσκεται σε αφθονία στο χημικό σύστημα, αυξάνονται οι κρούσεις μεταξύ adduct και M και η σταθεροποίηση του, τελικά, ευνοείται. Αντίθετα, σε συνθήκες χαμηλής συγκέντρωσης M , το adduct διασπάται και η αντίδραση οδηγείται στον επανασχηματισμό των αρχικών αντιδρώντων.

Ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας μιας αντίδρασης, που γίνεται μέσω adduct, περιλαμβάνει τη διαδικασία του σχηματισμού του, της σταθεροποίησής του και της διάσπασής του. Συνεπώς, η τιμή του k , αναμένεται να εμφανίζει εξάρτηση από τη συγκέντρωση του M , η οποία πρακτικά περιγράφει την πίεση, στην οποία λαμβάνει χώρα η διαδικασία. Η ενδεχόμενη παρατηρούμενη εξάρτηση του k από την πίεση, $k(P)$, προκύπτει από το συναγωνισμό της σταθεροποίησης του ενδιάμεσου, προς παραγωγή προϊόντων και της διάσπασής του προς τον επανασχηματισμό των αντιδρώντων. Σε αυτήν τη γενική κατηγορία εντάσσονται και οι αντιδράσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Στις καταχρηστικά αναφερόμενες ως “μονομοριακές” αντιδράσεις, η εξάρτηση της πίεσης περιγράφεται από το μοντέλο Lindemann – Hinshelwood¹⁰, οι οποίοι απέδειξαν, πως ένα σύστημα που αποτελείται από ένα αντιδρών (A) μπορεί να τροποποιηθεί χημικά, μέσω κρούσεών του, με υψηλότερης ενέργειας αδρανείς οντότητες (M). Οι αντιδράσεις που προτάθηκαν είναι οι ακόλουθες:



Στο συγκεκριμένο μηχανιστικό σχήμα, το ενεργειακό περιεχόμενο του αντιδρώντος A δεν επαρκεί, ώστε να μετασχηματιστεί στο προϊόν (B). Τα υψηλής ενέργειας, στην κατανομή Maxwell-Boltzmann, μόρια M, που διαδραματίζουν το ρόλο του τρίτου σώματος, μεταφέρουν μέρος της ενέργειας τους στο A, το διεγείρουν και σχηματίζεται το A*, που εν τέλει μετατρέπεται στο προϊόν B. Δεδομένου ότι είναι γνωστός ο μηχανισμός της διαδικασίας, ο νόμος ταχύτητας για το σχήμα των διαδοχικών αντιδράσεων A – 1.7.3 γράφεται:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[A^*]}{dt} = -k_2[A^*] \quad [E - 1.7.1]$$

Το A* μπορεί να χαρακτηριστεί ως ενδιάμεσο και να εφαρμοστεί η SSA (§1.5), καθώς δεν εμφανίζεται στα αρχικά αντιδρώντα, ούτε στα τελικά προϊόντα, ενώ ταυτόχρονα δεν συσσωρεύεται, καθώς βρίσκεται σε μικρές συγκεντρώσεις:

$$\begin{aligned} \frac{d[A^*]}{dt} = 0 &\Rightarrow k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] = 0 \\ [A^*] &= \frac{k_1[A][M]}{k_2+k_{-1}[M]} \end{aligned} \quad [E - 1.7.2]$$

Με αντικατάσταση της E – 1.7.2 στην εξίσωση E – 1.7.1, προκύπτει:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]} \quad [E - 1.7.3]$$

Όπως φαίνεται από την τελευταία έκφραση, ο νόμος ταχύτητας εξαρτάται από τη συγκέντρωση του τρίτου σώματος και μπορεί να επιλυθεί για τις δύο ακραίες συνθήκες πίεσης. Στο όριο των υψηλών πιέσεων, όπου υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση τρίτου σώματος, ο όρος $k_{-1}[M]$ είναι πολύ μεγαλύτερος του k_2 και με κατάλληλη απλοποίηση, ο νόμος ταχύτητας παίρνει τη μορφή E – 1.7.4, που ανάγει την έκφρασή του σε νόμο ταχύτητας διαδικασίας που ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_{-1}} = k_{\infty}[A] \quad [E - 1.7.4]$$

Αντίθετα, σε πολύ χαμηλές πιέσεις, όπου ισχύει ότι $k_1[M] \ll k_2$, ο νόμος ταχύτητας περιγράφει μια αντίδραση που ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][M] = k_0[A][M] \quad [E - 1.7.5]$$

Η αλλαγή στην τάξη της αντίδρασης, όταν αυξάνεται η πίεση του χημικού συστήματος, έχει ιδιαίτερη φυσική σημασία, καθώς υποδηλώνει ότι το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης είναι η δημιουργία του ηλεκτρονικά διεγερμένου ενδιάμεσου.

Η συνδυαστική εξάρτηση του k από τη θερμοκρασία και την πίεση, όταν δεν περιλαμβάνονται άλλες διαδικασίες στο μηχανιστικό σχήμα, περιγράφεται από την έκφραση του Troe¹¹:

$$k = \frac{k_0 k_\infty [M]}{k_\infty + k_0 [M]} F = k_0 [M] \left(\frac{1}{1 + [M]/[M]_c} \right) F = k_\infty \left(\frac{[M]/[M]_c}{1 + [M]/[M]_c} \right) F \quad [E - 1.7.6]$$

$$\text{όπου } \log F = \frac{\log F_c}{1 + \left[\frac{[M]/[M]_c}{N} \right]^2}$$

Από τη σχέση E – 1.7.6 προκύπτει:

$$k(T, P) = \frac{k_{\infty T} k_{0,T} [M]}{k_{\infty T} + k_{0,T} [M]} F_c \left[1 + \left(\log_{10} \frac{k_{0,T} [M]}{k_{\infty T}} \right)^2 \right]^{-1} \quad [E - 1.7.7]$$

Η σταθερά F_c , ονομάζεται διορθωτικός παράγοντας διεύρυνσης των ενεργειακών καταστάσεων και περιγράφει τη σφοδρότητα μιας κρούσης, καθώς επίσης τη παραμόρφωση και τη μεταφορά ενέργειας, που γίνεται κατά τη διάρκειά της. Συνεπώς, το F_c εξαρτάται από τα εγγενή χαρακτηριστικά του ίδιου του μορίου και συγκεκριμένα από τη δομή και την πολυπλοκότητα του, από την ισχύ των δεσμών του και από τους υποκαταστάτες του. Για αντιδράσεις, που αφορούν σε ατμοσφαιρικές διεργασίες, το F_c λαμβάνει τιμές από 0.6 έως 0.9. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί, ότι οι περισσότερες αντιδράσεις, που εμφανίζουν εξάρτηση από την πίεση, περιγράφονται ικανοποιητικά χρησιμοποιώντας την τιμή 0.6⁶.

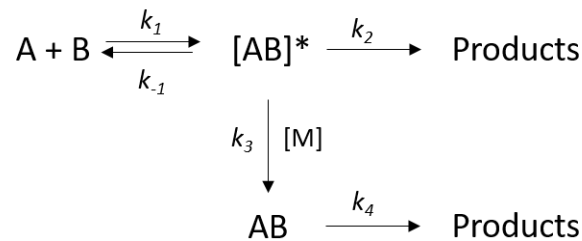
Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας, στα ακρότατα της πίεσης, περιγράφεται από τις σχέσεις E – 1.7.8 και E – 1.7.9, αντίστοιχα:

$$k_{\infty,T} = k_{300} \left(\frac{T}{300} \right)^{-m} \quad [E - 1.7.8]$$

$$k_{0,T} = k_{300} \left(\frac{T}{300} \right)^{-n} \quad [E - 1.7.9]$$

Οι παράμετροι m και n αναφέρονται στο πόσο ισχυρή είναι η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας, στο όριο άπειρης και μηδενικής πίεσης, αντίστοιχα.

Στην πλειονότητα των αντιδράσεων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, συμμετείχαν 2 αντιδρώντα, ένα μόριο κλειστής στιβάδας (A) με μια ρίζα (B), των οποίων το μηχανιστικό σχήμα περιγράφεται ακολούθως:



Σ – 1.7.1: Μηχανιστικό σχήμα αντίδρασης δύο μορίων A και B, που συμβαίνει μέσω σχηματισμού adduct $[AB]^*$.

Η αντίδραση των A και B προκαλεί το σχηματισμό ενός δονητικά διεγερμένου ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, AB^* (adduct). Το adduct αυτό μπορεί, σε πρώτο στάδιο, είτε να σταθεροποιηθεί μέσω κρούσεων με το αδρανές τρίτο σώμα και να οδηγήσει την αντίδραση στο σχηματισμό προϊόντων, είτε να διασπαστεί στα αρχικά αντιδρώντα (αντίστροφη αντίδραση). Οι αντιδράσεις που περιγράφουν αυτές τις διεργασίες είναι οι ακόλουθες:



Σε αυτή την περίπτωση, το ενδιάμεσο προϊόν είναι το AB^* , στο οποίο μπορεί να εφαρμοστεί η προσέγγιση στάσιμης κατάστασης σε αντιστοιχία με τον μηχανισμό Lindemann-Hinshelwood. Συνεπώς ισχύει ότι:

$$\frac{d[[AB]^*]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1[A][B] - k_{-1}[AB]^* - k_3[AB^*][M] = 0$$

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_3[M]} \quad [E - 1.7.10]$$

Ο νόμος ταχύτητας για την αντίδραση A – 1.7.5 έχει τη μορφή:

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B][M]}{k_{-1} + k_3 [M]} \quad [E - 1.7.11]$$

Επιλύοντας την έκφραση E – 1.7.11, για δύο οριακές συνθήκες πίεσης, προκύπτουν οι εκφράσεις E – 1.7.12 και E – 1.7.13, για το όριο άπειρης και μηδενικής πίεσης, αντίστοιχα.

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_{\infty} [A][B] \quad [E - 1.7.12]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_0 [A][B][M] \quad [E - 1.7.13]$$

Σημειώνεται, ότι σε αυτή τη περίπτωση, σε υψηλές πιέσεις, η αντίδραση ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, ενώ σε πολύ χαμηλές πιέσεις, τρίτη. Καταχρηστικά, οι αντιδράσεις αυτές αναφέρονται ως “τριμοριακές” καθώς συμμετέχουν τρία αντιδρώντα (A, B, M), παρά το γεγονός ότι δεν πρόκειται για στοιχειώδεις διαδικασίες.

Όπως φαίνεται στο μηχανιστικό σχήμα Σ – 1.7.1, πέρα από τη σταθεροποίηση και τη διάσπαση, το adduct μπορεί να ακολουθήσει ένα συναγωνιστικό, παράλληλο μονοπάτι αντίδρασης, ως προς τον επανασχηματισμό των αντιδρώντων και τη σταθεροποίηση των adduct, σχηματίζοντας προϊόντα, με συντελεστή ταχύτητας k_2 . Καθώς το ενεργοποιημένο ενδιάμεσο μετασχηματίζεται παράλληλα προς ανεξάρτητα προϊόντα, το συγκεκριμένο σχήμα αναφέρεται ως μηχανισμός χημικής ενεργοποίησης (Chemical Activation Mechanism, CAM)^{6,12,13} και περιλαμβάνει, επιπλέον, ένα μονοπάτι που ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης.

Ο μετρούμενος συνολικός συντελεστής ταχύτητας (k_{eff}) της αντίδρασης προκύπτει ως το άθροισμα των συντελεστών ταχύτητας του συνόλου των μονοπατιών, δηλαδή τόσο αυτών της σταθεροποίησης του adduct και την επαναδιάσπασής του στα αρχικά αντιδρώντα, όσο και αυτού της παράλληλης κατανάλωσης του ενεργοποιημένου adduct προς μία ανεξάρτητη πορεία.

$$k_{eff}(T, M) = k_{ter}(T, M) + k_{bi}(T, M) \quad [E - 1.7.14]$$

Συνολικά, οι συντελεστές ταχύτητας για τα δυο διαφορετικά μονοπάτια, όπως έχουν προσδιοριστεί από τους Troe et al.¹¹, Papadimitriou et al.¹² και Tyndall et al.¹³, δίνονται από τις σχέσεις¹⁴ (E–1.7.15 - E–1.7.17):

$$k_{ter}(T, M) = \frac{k_{\infty T} k_{0,T} [M]}{k_{\infty T} + k_{0,T} [M]} F_c \left\{ 1 + \left[\log_{10} \left(\frac{k_{0,T} [M]}{k_{\infty T}} \right) \right]^2 \right\}^{-1} \quad [E - 1.7.15]$$

$$k_{bi}(T, M) = k_{int}(T) \times \left[1 - \frac{k_{ter}(T, M)}{k_{\infty T}} \right] \quad [E - 1.7.16]$$

όπου $k_{int}(T)$, ο δεύτερης τάξης συντελεστής ταχύτητας που προκύπτει όταν $[M] = 0$

$$k_{int}(T) = A \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad [E - 1.7.17]$$

Στην παρούσα διατριβή, ελέγχθηκε εκτενώς η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις, από την πίεση σε εύρος 0.002 – 760 Torr. Για τις αντιδράσεις, στις οποίες οι συντελεστές k_{Cl} εμφάνισαν εξάρτηση από την πίεση, σε όλο το εύρος συνθηκών που προαναφέρθηκε, κατασκευάστηκαν πολυμεταβλητά διαγράμματα τύπου Troe, τα οποία απεικονίζουν το συντελεστή ταχύτητας δεύτερης τάξης συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας και της θερμοκρασίας. Για την προσαρμογή των σημείων χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο μαθηματικές εκφράσεις (Troe και CAM), με σκοπό να εξαχθούν συμπεράσματα για το μηχανισμό με τον οποίο συμβαίνει η αντίδραση και τη δυνητική συνδρομή και επίδραση του μηχανισμού CAM στο μηχανιστικό σχήμα της ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης των φουρανικών ενώσεων.

Βιβλιογραφία

- (1) McQuarrie, D. A.; Simon, J. D.; Physical Chemistry (A Molecular Approach), *California: University Science Books, Sausalito; 1st Edition, 1997.*
- (2) Atkins, P. W.; Paula, J.D, Φυσικοχημεία, *Ηράκλειο: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Αναθεωρημένη Έκδοση, 2014.*
- (3) Αθανάσιος Φαβρικανός, *Χημική Κινητική*, Αθήνα, **1981**
- (4) Βασίλειος Χ. Παπαδημητρίου, Διδακτορική Διατριβή, “Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με Σειρά Φθοριωμένων Αλκοολών, στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση του Μηχανισμού Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησής τους”, *Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2005*, 63-67.
- (5) Pilling, M. J. and Seakins, P. W.; *Reaction Kinetics*, Oxford: Oxford Science Publication; 3rd Edition **1997**.
- (6) Γεωργία Αντωνοπούλου, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Κινητική και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης Ατόμων Cl, με τις Απλούστερες Φθοριωμένες Ολεφίνες, CH₂=CFX (X: H, F), στην Αέρια Φάση, *Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2019*, 8-10.
- (7) Χριστίνα Σπιτιέρη, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με το (CF₃)₂C=CH₂, στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση της Επίδρασής του στην Ατμόσφαιρα και το Κλίμα, *Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2014*, 12-13.
- (8) Levine, I. N.; Physical Chemistry, *New York: McGraw–Hill International Editions; 4th Edition, 1995.*
- (9) Arrhenius, S.; *Z. Physik. Chem.*, **1889**, 4, 226.
- (10) Lindemann, F. A.; Arrhenius, S.; Langmuir, I.; Dhar, N. R.; Perrin, J.; Lewis, W. C. M., Discussion on “the radiation theory of chemical action, *Trans. Faraday Soc.*, **1922**, 17, 598-606.
- (11) Troe, J., “Predictive Possibilities of Unimolecular Rate Theory”, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 114- 126.
- (12) Papadimitriou, V. C.; Karafas, E. S.; Gierczak, T.; Burkholder, J. B., CH₃CO + O₂ + M (M = He, N₂) Reaction Rate Coefficient Measurements and Implications for the OH Radical Product Yield, *J. Phys. Chem. A.*, **2015**, 119, 7481–7497.
- (13) Tyndall, G. S.; Orlando, J. J.; Wallington, T. J.; Hurley, M. D., Pressure Dependence of the Rate Coefficients and Product Yields for the Reaction of CH₃CO Radicals with O₂, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1997**, 29, 655–663.
- (14) Burkholder, J. B.; Abbatt, J.; Cappa, C.; Dibble, T.S.; Kolb C.E.; Orkin, V. L.; Wilmouth, D. M.; Sander, S. P.; Barker, J. R.; Crouse J.D.; Huie, R. E.; Kurylo, M. J.; Percival C.J.; Wine, P. H., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19, *JPL Publication, JPL Publication 19-5, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena 2020.*

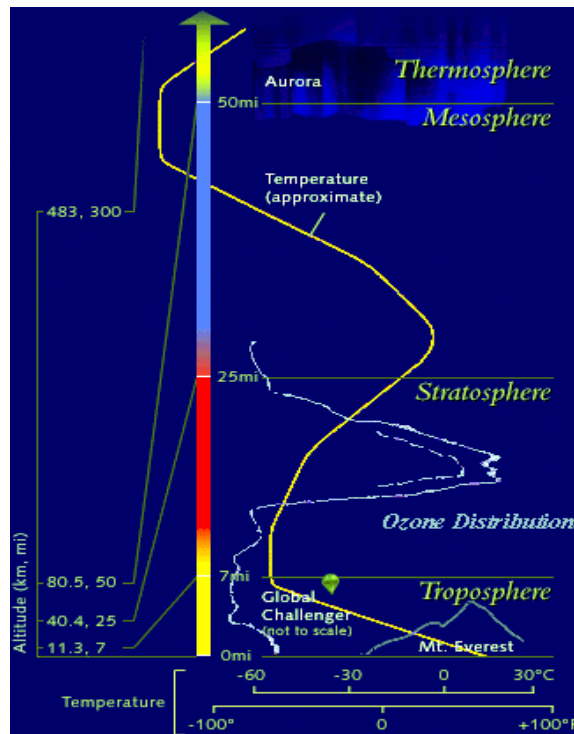
Κεφάλαιο 2

Χημεία της Ατμόσφαιρας

2.1 Διαστρωμάτωση και Σύσταση της Ατμόσφαιρας

Η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας της Γης¹, αποτελείται κυρίως από άζωτο (N₂) ~78%, οξυγόνο (O₂) ~21% και αργό (Ar) ~1%. Το αφθονότερο συστατικό της είναι το N₂, καθώς ο ισχυρός τριπλός δεσμός του ($E \sim 946 \text{ kJ mole}^{-1}$)^{2,3}, το καθιστά χημικά αδρανές. Το O₂ αποτελεί το δεύτερο σε αφθονία συστατικό της ατμόσφαιρας και είναι πολύ σημαντικό, καθώς ψηλά στην ατμόσφαιρα απορροφά την επιβλαβή ηλιακή ακτινοβολία σε μήκη κύματος $\lambda < 240 \text{ nm}$, η οποία μπορεί να καταστρέψει τα διάφορα μακρομόρια, που δομούν τους έμβιους οργανισμούς, ενώ κοντά στο έδαφος είναι αναγκαίο για τη ζωή. Επίσης, στην ατμόσφαιρα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός διαφόρων αερίων, με τα κυριότερα εξ' αυτών το νερό (H₂O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το όζον (O₃) και το μεθάνιο (CH₄). Παρά το γεγονός ότι τα αέρια αυτά βρίσκονται σε μικρές συγκεντρώσεις, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο, καθώς αυτά συμμετέχουν στο φυσικό φαινόμενο του θερμοκηπίου (§ 2.3.2).

Η ατμόσφαιρα διακρίνεται σε πέντε στρώματα: α. Τροπόσφαιρα, β. Στρατόσφαιρα, γ. Μεσόσφαιρα, δ. Θερμόσφαιρα, εντός της οποίας βρίσκεται η Ιονόσφαιρα και ε. Εξώσφαιρα. Ο διαχωρισμός της γίνεται με γνώμονα την τάση που εμφανίζει η θερμοκρασία με την αύξηση του ύψους καθώς η πίεση εμφανίζει μονότονη εκθετική μείωση (Σ – 2.1.1).



Σ – 2.1.1: Ο διαχωρισμός της ατμόσφαιρας με γνώμονα τη θερμοκρασία⁴. Η εικόνα παρουσιάζει επίσης & τη μέση κατανομή του όζοντος με το ύψος.

Τα δύο σημαντικότερα, για τους έμβιους οργανισμούς, ατμοσφαιρικά στρώματα είναι η Τροπόσφαιρα και η Στρατόσφαιρα. Συγκεκριμένα, η Τροπόσφαιρα, είναι το πλησιέστερο στον άνθρωπο ατμοσφαιρικό στρώμα και εκτείνεται έως την τροπόπαυση, η οποία βρίσκεται στα 12 km για τα μέσα γεωγραφικά πλάτη, ενώ στις τροπικές περιοχές και στους πόλους εμφανίζεται στα 16 km και 7 km, αντίστοιχα. Κύριο χαρακτηριστικό της τροπόσφαιρας είναι η μείωση της θερμοκρασίας με το ύψος, λόγω απομάκρυνσης από την επιφάνεια της Γης, η οποία αποτελεί την εγγύτερη θερμική πηγή. Το αμέσως επόμενο στρώμα είναι η Στρατόσφαιρα, η οποία εκτείνεται έως την στρατόπαυση (~55 km). Αντίθετα με την Τροπόσφαιρα, στην Στρατόσφαιρα η θερμοκρασία αυξάνεται με την αύξηση του υψομέτρου. Αυτό συμβαίνει διότι το όζον (O₃), που αποτελεί βασικό συστατικό της, έχει την ικανότητα να απορροφά την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία και να την εγκλωβίζει, θερμαίνοντας, έτσι το στρώμα αυτό. Οι χημικές διεργασίες που συντελούνται στα δύο αυτά ατμοσφαιρικά στρώματα καθορίζουν την ποιότητα του αέρα και το κλίμα.

2.2 Η Χημεία της Τροπόσφαιρας

Στην Τροπόσφαιρα, καθώς είναι το εγγύτερο ως προς τον άνθρωπο ατμοσφαιρικό στρώμα, εκπέμπονται τόσο από βιογενείς όσο και από ανθρωπογενείς διεργασίες πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds – VOC). Παράλληλα, αυτό το ατμοσφαιρικό στρώμα περιέχει διάφορες οξειδωτικές ενώσεις, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (OH), τα άτομα χλωρίου (Cl), οι νιτρικές ρίζες (NO₃) και το όζον (O₃). Οι οξειδωτικές αυτές ενώσεις χαρακτηρίζονται ως “απορρυπαντικά” της ατμόσφαιρας, διότι έχουν την ικανότητα να αντιδρούν με τους επιβλαβείς εκπεμπόμενους ρύπους και να τους αποικοδομούν καθαρίζοντας την ατμόσφαιρα. Οι διαδικασίες παραγωγής και κατανάλωσης των οξειδωτικών στη τροπόσφαιρα (OH, Cl, NO₃, O₃) καθορίζουν τη κατανομή τους στις διάφορες περιοχές της τροπόσφαιρας, όπως στα αστικά κέντρα, στις απομακρυσμένες και παράκτιες περιοχές και στην ελεύθερη τροπόσφαιρα. Με τη σειρά τους οι συγκεντρώσεις θα ρυθμίσουν την αφθονία των διαφόρων ρυπαντών στην ατμόσφαιρα και κατ’ επέκταση το χρόνο ζωής τους, ανάλογα το σενάριο εκπομπής.

Ο χρόνος ζωής μιας ένωσης Y, λόγω αντίδρασής της με ένα οξειδωτικό X, δίνεται από την έκφραση:

$$\tau_X = \frac{1}{k_X[X]} \quad [E - 2.2.1]$$

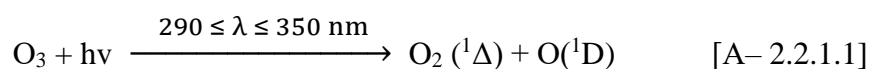
όπου k_X , ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης της ένωσης Y με το οξειδωτικό X και [X], η συγκέντρωση του εκάστοτε οξειδωτικού. Για τον υπολογισμό του συνολικού χρόνου ζωής (τ_{eff}) μιας ένωσης στην ατμόσφαιρα, πρέπει να ληφθούν υπόψη όλες οι πιθανές διεργασίες ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης και συγκεκριμένα η αντίδρασή τους με τα τροποσφαιρικά οξειδωτικά, η φωτόλυσή τους καθώς και άλλες διαδικασίες, όπως π.χ. εναπόθεση σε επιφάνειες. Το τ_{eff} προσδιορίζεται μέσω της έκφρασης E – 2.2.2:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{Cl}} + \frac{1}{\tau_{NO_3}} + \frac{1}{\tau_{O_3}} + \frac{1}{\tau_{hv}} + \frac{1}{\tau_{other}} \quad [E - 2.2.2]$$

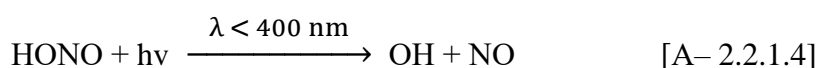
2.2.1 Ρίζες Υδροξυλίου, OH

Οι ρίζες υδροξυλίου (OH), διαδραματίζουν κυρίαρχο ρόλο στη χημεία της Τροπόσφαιρας. Η συγκέντρωσή^{5,6} τους μεγιστοποιείται κατά την διάρκεια της ημέρας και δη το μεσημέρι, οπότε και ανέρχεται στα $10^6 - 10^7$ molecule cm^{-3} . Οι ρίζες OH θεωρούνται ως βασικές υπεύθυνες για την πρωτογενή αποικοδόμηση των VOC, είτε μέσω μηχανισμού απόσπασης υδρογόνου, είτε μέσω προσθήκης τους σε ακόρεστους δεσμούς.

Οι ρίζες OH μπορούν να σχηματιστούν μέσω της φωτοδιάσπασης του τροποσφαιρικού όζοντος ($290 \leq \lambda \leq 350$ nm) προς παραγωγή ηλεκτρονικά διεγερμένου ατομικού οξυγόνου, $\text{O}(^1\text{D})$, το οποίο, εν συνεχεία, αντιδρώντας με τους υδρατμούς που υπάρχουν σε αφθονία στη Τροπόσφαιρα, θα οδηγήσει στην παραγωγή ριζών OH.



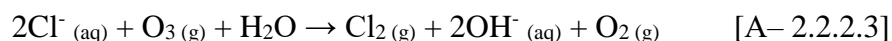
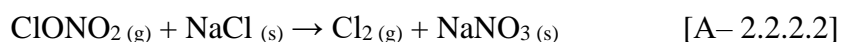
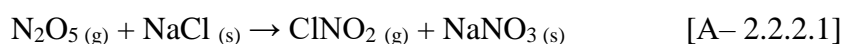
Σε περιοχές με ανθρωπογενή δραστηριότητα και υψηλά ποσοστά ρύπανσης, οι ρίζες OH μπορούν να παραχθούν επίσης μέσω της φωτόλυσης του υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), νιτρώδους οξέος (HONO) και (έμμεσα) της φορμαλδεϋδης (CH_2O):



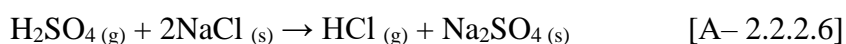
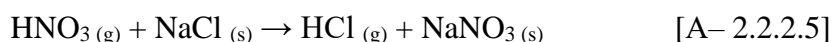
Οι αντιδράσεις αυτές έχουν σημαντική συμμετοχή στην παραγωγή ριζών OH κατά τις πρώτες πρωινές ώρες, όταν δεν έχει ακόμη ξεκινήσει η φωτοδιάσπαση του όζοντος που απαιτεί μικρότερα μήκη κύματος. Ωστόσο, ρίζες OH μπορούν να παραχθούν και μέσω θερμικών αντιδράσεων που δεν χρειάζονται φως όπως αυτές των αλκενίων ή άλλων ακόρεστων υδρογονανθράκων με το O_3 (αντιδράσεις οζονόλυσης).

2.2.2 Άτομα Χλωρίου, Cl

Ένα από τα πιο δραστικά οξειδωτικά της τροπόσφαιρας είναι τα άτομα χλωρίου. Η παραγωγή τους γίνεται είτε μέσω φωτοδιάσπασης των χλωριωμένων οργανικών ενώσεων είτε μέσω ετερογενών διεργασιών, που οδηγούν στο σχηματισμό φωτοευαίσθητων μορφών χλωρίου (ClNO₂ και Cl₂), οι οποίες φωτοδιασπώνται, κατά την αλληλεπίδρασή τους με ακτινικά μήκη κύματος, παράγοντας άτομα Cl. Οι ετερογενείς διεργασίες αυτές συμβαίνουν σε αερολύματα του θαλάσσιου νερού (NaCl), παρουσία N₂O₅ (ή ClONO₂). Υπενθυμίζουμε ότι τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα περιβάλλονται από σωματιδιακό νερό, ποσότητα που διαφέρει ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες και τη χημική σύσταση των σωματιδίων:



Επιπλέον, μια αντίδραση που οδηγεί σε παραγωγή Cl, αλλά δεν συνεισφέρει σημαντικά στο τροποσφαιρικό αποθεματικό του, είναι αυτή των ριζών OH με το υδροχλώριο (HCl), το οποίο παράγεται από διεργασίες που συντελούνται πάνω στις επιφάνειες των αερολυμάτων NaCl:

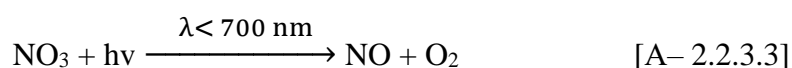
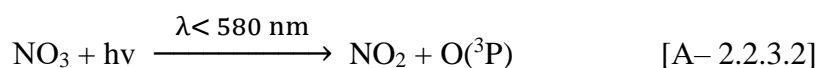


Η μέση συγκέντρωσή^{5,7} των ατόμων Cl στην Τροπόσφαιρα είναι μόλις 10³ – 10⁴ atoms cm⁻³, λόγω της αυξημένης δραστικότητάς τους. Ωστόσο, τα επίπεδά τους στις παράκτιες περιοχές (Marine Boundary Layer – MBL) και στα αστικά κέντρα, όπου οι πηγές τους είναι σημαντικά προσαυξημένες, ανέρχονται σε 10⁵ atoms cm⁻³. Συγκριτικά με τις ρίζες υδροξυλίου, οι αντιδράσεις που εκκινούνται από το ατομικό χλώριο είναι 10 έως 1000 φορές ταχύτερες. Συνεπώς, παρόλο που το Cl αποτελεί το λιγότερο άφθονο οξειδωτικό της Τροπόσφαιρας, μπορεί να μειώσει σημαντικά τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής των VOC, ειδικά σε αστικές και παραθαλάσσιες περιοχές^{8,9}.

Οι αντιδράσεις των ατόμων Cl, με τα ακόρεστα VOC που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, γίνονται μέσω μηχανισμού απόσπασης -H ή/και προσθήκης σε ακόρεστους δεσμούς, με τις τελευταίες να οδηγούν στην παραγωγή χλωριωμένων προϊόντων έχοντας ως επακόλουθο την ενδεχόμενη συμβολή της χημείας Cl στην κατανάλωση του όζοντος.

2.2.3 Νιτρικές Ρίζες, NO₃

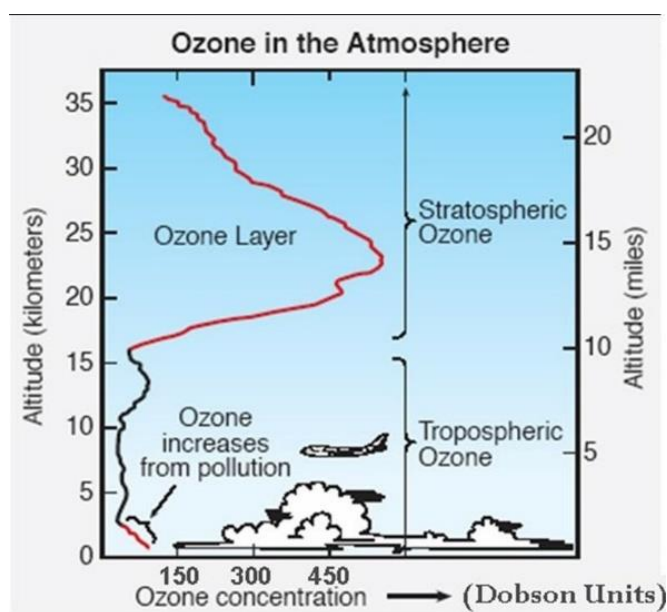
Η παραγωγή των νιτρικών ριζών συντελείται κυρίως μέσω της αντίδρασης του τροποσφαιρικού όζοντος με το διοξείδιο του αζώτου, ενώ δρουν κυρίως τη νύχτα, καθώς τις πρωινές ώρες φωτοδιασπώνται ταχύτατα.



Οι αντιδράσεις ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης κορεσμένων ενώσεων που συντελούνται με τις νιτρικές ρίζες είναι πολύ αργές, με τους συντελεστές ταχύτητας τους να είναι συνήθως $10^{-16} - 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ωστόσο, η χημεία τους έχει πολύ σημαντικό ρόλο σε αντιδράσεις που συντελούνται με ακόρεστες ενώσεις, αλδεΐδες και διμεθυλ-σουφλίδιο, των οποίων οι συντελεστές ταχύτητας¹⁰ μπορεί να φτάνουν έως και $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Αυτό, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι τα επίπεδα των νιτρικών ριζών κατά τη διάρκεια της νύχτας είναι σημαντικά αυξημένα ($10^8 \text{ molecule cm}^{-3}$)¹¹, καθιστά τη χημεία τους εξαιρετικά σημαντική και κρίνεται απαραίτητη η διερεύνηση και η συμπερίληψή της στην ολική αποτίμηση της επίδρασης των ακόρεστων ενώσεων στην Ατμόσφαιρα.

2.2.4 Όζον, O₃

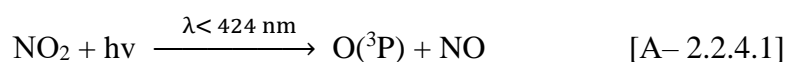
Το όζον^{12,13} αποτελεί το βασικό συστατικό της Στρατόσφαιρας και έχει την ικανότητα να δεσμεύει την υπεριώδη ακτινοβολία (UV-B, 280 – 315 nm). Με αυτό τον τρόπο, εμποδίζει τα επιβλαβή και καρκινογόνα μήκη κύματος να φτάσουν στη Γη, και ως εκ τούτου χαρακτηρίζεται ως “καλό όζον”.



Σ -2.2.4.1: Υψομετρική κατανομή όζοντος στην Ατμόσφαιρα⁴.

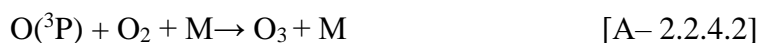
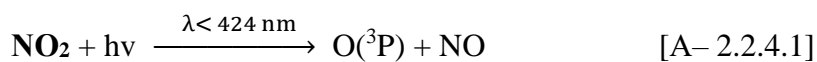
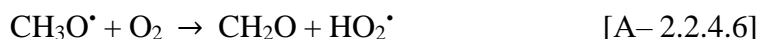
Το τροποσφαιρικό O₃ χαρακτηρίζεται ως “κακό”, καθώς είναι ιδιαίτερα τοξικό, τόσο για τον άνθρωπο, προκαλώντας αναπνευστικά προβλήματα και καρδιοαγγειακές παθήσεις^{14,15}, όσο και για τη βλάστηση, μειώνοντας τη φωτοσυνθετική ικανότητα των φυτών¹⁶. Επιπλέον, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα θερμοκηπιακά αέρια, διότι είναι ισχυρός απορροφητής της υπέρυθρης ακτινοβολίας (§2.3.2). Η παρουσία του τροποσφαιρικού O₃ οφείλεται τόσο σε φυσικές διεργασίες, όπως τη μεταφορά μέρους του στρατοσφαιρικού όζοντος στην Τροπόσφαιρα, μέσω αέριας κυκλοφορίας, όσο και σε χημικές αντιδράσεις στην τροπόσφαιρα παρουσία οξειδίων του αζώτου.

Η παραγωγή του τροποσφαιρικού O₃ απαιτεί την παρουσία ικανών ποσοτήτων διοξειδίων του αζώτου (NO_x=NO+NO₂). Πιο συγκεκριμένα, σε ρυπασμένες περιοχές, το NO₂ φωτολύεται σε μήκος κύματος $\lambda \leq 424$ nm, παράγοντας ατομικό οξυγόνο στη θεμελιώδη του κατάσταση, O(³P), το οποίο μέσω αντίδρασής του με το μοριακό οξυγόνο και με τη συμβολή τρίτου σώματος οδηγεί στην παραγωγή όζοντος.





Επιπλέον, οι εκπομπές NOx λαμβάνουν χώρα κυρίως με τη μορφή NO. Η οξειδωση των VOC από τα τροποσφαιρικά οξειδωτικά (OH, Cl, αλλά και NO₃, O₃) θα οδηγήσει στην παραγωγή υδρο- και αλκυλο-περόξυ ριζών (RO₂), οι οποίες μπορούν να αντιδράσουν με το NO προς σχηματισμό NO₂, δημιουργώντας τελικά εκ νέου τις πρόδρομες ενώσεις του O₃. Ακολούθως, παρατίθεται ενδεικτικά το μηχανιστικό σχήμα¹⁷ της αντίδρασης των ριζών OH με το μεθάνιο (CH₄), που οδηγεί στην παραγωγή O₃ όταν το CH₄ αποικοδομηθεί σε ρυπασμένες περιοχές, που χαρακτηρίζονται από έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα και είναι πλούσιες σε NOx.



Επισημαίνεται ότι σε μη ρυπασμένες περιοχές, όπου τα επίπεδα των NOx είναι χαμηλά, οι ρίζες RO₂ που σχηματίζονται μέσω των αντιδράσεων A- 2.2.4.4 και A- 2.2.4.6, αντιδρούν με το O₃, οδηγώντας τελικά στην καταστροφή του.

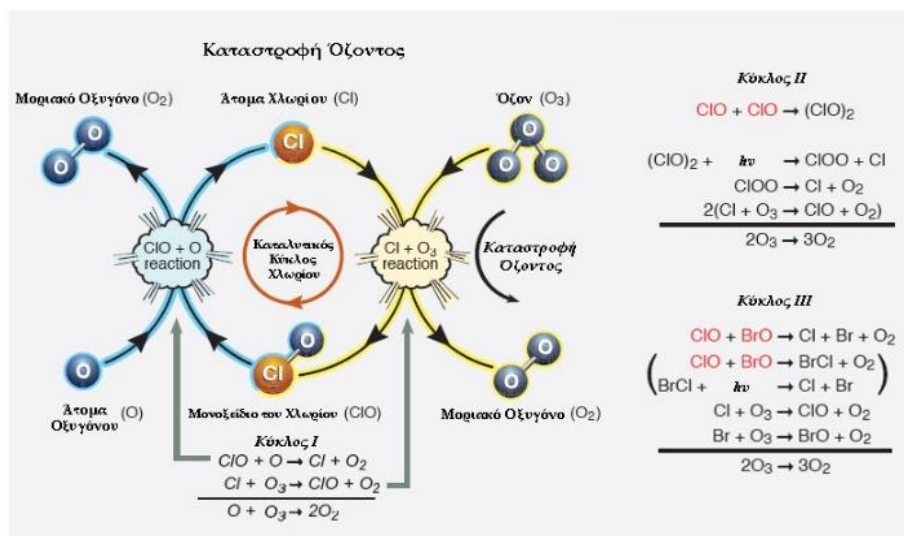
Το όζον αποτελεί το πιο άφθονο οξειδωτικό της Τροπόσφαιρας, με τη συγκέντρωσή του να ανέρχεται στα 10¹² molecule cm⁻³. Έτσι, παρ' όλο που στην πλειοψηφία εκκινεί αργές αντιδράσεις με τις ακόρεστες ενώσεις (10⁻¹⁸-10⁻²¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹), λόγω των αυξημένων επιπέδων του, η χημεία του ενδέχεται να είναι σημαντική, συμβάλλοντας στη μείωση του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής τους και κατ' επέκταση στην απορρύπανση της Ατμόσφαιρας.

2.3 Περιβαλλοντικά Προβλήματα

Οι ανθρωπογενούς και βιογενούς προέλευσης, οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, ενδέχεται να έχουν αρνητικές συνέπειες στην ποιότητά της και στο κλίμα. Τρία από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα, που οφείλονται στις ενώσεις αυτές, είναι: α. η αραίωση της στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος, β. η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου (παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος) και γ. ο σχηματισμός αερολυμάτων, τα οποία μπορούν να προκαλέσουν διαταραχές στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της Γης¹.

2.3.1 Αραίωση Στοιβάδας Στρατοσφαιρικού Όζοντος

Κύριοι υπεύθυνοι για την αραίωση της στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος^{4,18,19} είναι οι χλωροφθοράνθρακες (CFC). Οι ανθρωπογενούς προέλευσης ενώσεις αυτές, χαρακτηρίζονται από μεγάλους ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής, λόγω της εξαιρετικής χημικής τους αδράνειας, με αποτέλεσμα, κατόπιν εκπομπής τους, να μην αποικοδομούνται στην Τροπόσφαιρα και να μεταφέρονται αυτούσιες στη Στρατόσφαιρα. Εκεί, ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος ($\lambda < 315\text{nm}$, UV-C και UV-B), προκαλεί τη φωτοδιάσπασή τους, που οδηγεί στην απελευθέρωση των δραστικών ατόμων χλωρίου. Το χλώριο εισέρχεται στον κύκλο του όζοντος, καταστρέφοντάς το, καταλυτικά (Σ – 2.3.1.1). Εκτιμάται ότι ένα άτομο χλωρίου έχει την ικανότητα να καταστρέψει έως και 100.000 μόρια όζοντος πριν το ίδιο απομακρυνθεί σε μια σταθερή αποθήκη του, όπως το HCl.



Σ - 2.3.1.1: Καταλυτικός κύκλος καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος⁴.

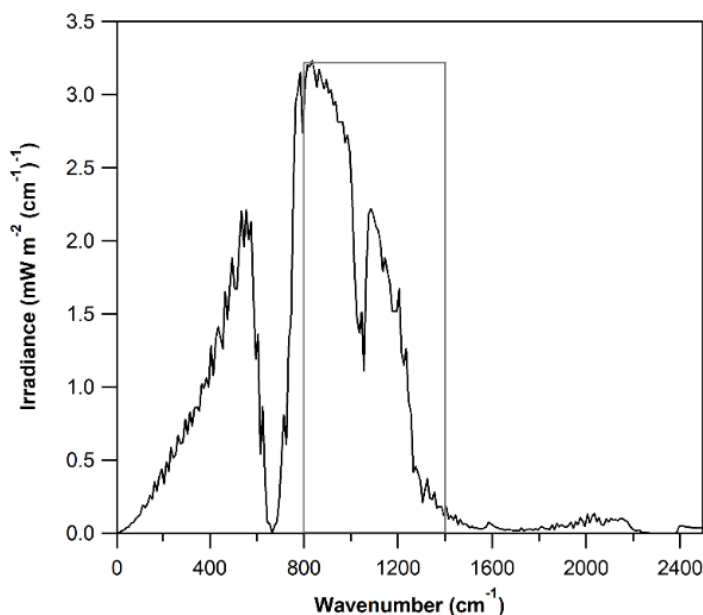
Το πρόβλημα της αραίωσης της στρωμάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος έχει περιοριστεί σημαντικά, έπειτα από την εφαρμογή του Πρωτοκόλλου Montreal²⁰, το οποίο υπαγορεύει την καθολική κατάργηση των CFC. Ωστόσο, οποιαδήποτε, βιογενούς ή ανθρωπογενούς προέλευσης, χλωριωμένη ένωση (πχ. CH₃Cl), η οποία έχει ικανό χρόνο ζωής (ενός χρόνου ή μεγαλύτερο) να μεταβεί στην Στρατόσφαιρα, θα συμβάλει στην καταστροφή του όζοντος. Οι ενώσεις αυτές καλούνται Ozone Depleting Substances (ODS) και ο έλεγχος τους γίνεται μέσω του ατμοσφαιρικού δείκτη που ονομάζεται δυναμικό καταστροφής όζοντος (Ozone Depletion Potential, ODP). Όμως, κατά την τροποσφαιρική αποικοδόμηση ακόρεστων, μη χλωριωμένων ενώσεων (ODP = 0) με το ατομικό Cl, αναμένεται να σχηματίζονται χλωριωμένα προϊόντα, καθώς η αντίδραση τους γίνεται κυρίως μέσω μηχανισμού προσθήκης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, μη χλωριωμένες ενώσεις να συμβάλλουν έμμεσα στην καταστροφή του όζοντος (Indirect ODP ≠ 0) και για τη συνολική αποτίμηση της επίδρασής τους στο περιβάλλον είναι απαραίτητη η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση της απόδοσης παραγωγής των χλωριωμένων προϊόντων, που σχηματίζονται κατά την αντίδρασή τους με τα άτομα Cl, καθώς και ο προσδιορισμός των ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής τους. Σε αυτές τις ενώσεις ανήκουν και τα φουράνια που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, καθώς όπως θα αναλυθεί εκτενώς στην ενότητα των αποτελεσμάτων, η αντίδρασή τους με το ατομικό Cl, οδηγεί κυρίως στην παραγωγή χλωριωμένων προϊόντων.

2.3.2 Ενίσχυση Φαινομένου του Θερμοκηπίου

Το φαινόμενο του θερμοκηπίου αποτελεί ένα φυσικό φαινόμενο και έχει πολύ σημαντικό ρόλο, καθώς καθιστά βιώσιμο τον πλανήτη. Σύμφωνα με το φαινόμενο αυτό, ένα μέρος της ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), που φτάνει στη Γη, απορροφάται από την επιφάνειά της και στη συνέχεια επανεκπέμπεται στο φάσμα του υπέρυθρου (Νόμος του Wien). Ένα μέρος της υπέρυθρης ακτινοβολίας, εγκλωβίζεται στην Ατμόσφαιρα, καθώς απορροφάται από διάφορα αέρια που καλούνται θερμοκηπιακά, με σημαντικότερα τους υδρατμούς (H₂O), το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το υποξείδιο του διαζώτου (N₂O), το μεθάνιο (CH₄) και το όζον (O₃). Η υπέρυθρη ακτινοβολία, που δεν απορροφάται από τα θερμοκηπιακά αέρια, διαφεύγει στο διάστημα ρυθμίζοντας το ισοζύγιο ακτινοβολίας της Ατμόσφαιρας. Με αυτό τον τρόπο διασφαλίζεται η κρίσιμη μέση θερμοκρασία του πλανήτη, T=288 K.

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν αυξήσει σημαντικά τις συγκεντρώσεις των θερμοκηπιακών αερίων²¹, επαυξάνοντας έτσι την ποσότητα της δεσμευόμενης στην ατμόσφαιρα IR ακτινοβολίας. Έτσι, ακτινοβολία, που υπό συνθήκες καθαρής ατμόσφαιρας (π.χ. πριν τη βιομηχανική επανάσταση) θα διέφευγε στο διάστημα, πλέον εγκλωβίζεται, επιφέροντας διαταραχές στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της Γης. Με αυτό τον τρόπο οδηγούμαστε στην ενίσχυση του φυσικού φαινομένου του θερμοκηπίου και τελικά στην αύξηση της θερμοκρασίας της Γης.

Τα VOC, που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα ανθρωπογενώς, ενδέχεται να έχουν δεσμούς που απορροφούν ισχυρά στο παράθυρο ακτινοβολίας της (800 – 1400 cm^{-1}) με αποτέλεσμα να έχουν, και αυτοί οι ατμοσφαιρικοί ρύποι, την ικανότητα να δεσμεύουν την υπέρυθη ακτινοβολία.



Δ – 2.3.2.1: Φάσμα⁴ εκπομπής της γης, όπου φαίνονται οι περιοχές στις οποίες υπάρχουν διαθέσιμα φωτόνια και οι ενόσεις μπορούν να δεσμεύσουν μέρος της εκπεμπόμενης από τη Γη υπέρυθρης ακτινοβολίας, συμβάλλοντας στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Η ικανότητα μιας ένωσης να συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη, σε σχέση με ίση εκπεμπόμενη ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, καθορίζεται από το συγκριτικό δείκτη παγκόσμιας θέρμανσης²² (Global Warming Potential - GWP), ο οποίος περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$GWP = \frac{RF_x}{RF_{CO_2}} \frac{\tau_x}{\tau_{CO_2}} \frac{1 - e^{-TH/\tau_x}}{1 - e^{-TH/\tau_{CO_2}}} \quad \text{ή} \quad GWP_{TH}^x = \frac{\int_0^{TH} RF_x[C_x(t)] dt}{\int_0^{TH} RF_r[C_r(t)] dt} \quad [E- 2.5.2.1]$$

Το RF είναι η ενεργειακή διαταραχή που προκαλεί μία ένωση (Radiative Forcing) και αντιστοιχεί με την αλλαγή στο ισοζύγιο της ακτινοβολίας στο πάνω μέρος της ατμόσφαιρας. Για τα θερμοκηπιακά αέρια η ενεργειακή διαταραχή οφείλεται στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Ο όρος τ της έκφρασης αντιστοιχεί στον τροποσφαιρικό χρόνο ζωής της ένωσης.

2.3.3 Αερολύματα

Η ατμόσφαιρα περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στερεών ή υγρών, τα οποία ονομάζονται αερολύματα¹⁷. Τα αερολύματα μπορεί να είναι, είτε βιογενούς, είτε ανθρωπογενούς προέλευσης και μπορεί να περιέχουν ενώσεις αποτελούμενες από θείο, άζωτο, χλώριο, στοιχειακό και οργανικό άνθρακα, μέταλλα, ενώ όλα τα αερολύματα περιέχουν και σωματιδιακό νερό¹. Ως πρωτογενή αερολύματα χαρακτηρίζονται αυτά που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα από ξερά εδάφη, την επιφάνεια της θάλασσας, καύσεις βιομάζας κ.α.. Τα δευτερογενή αερολύματα (Secondary Aerosols) σχηματίζονται μέσω χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα με αντιδράσεις στην αέρια και σωματιδιακή φάση. Στην αέρια φάση παράγονται χαμηλής πτητικότητας ενώσεις που πυρηνοποιούνται δημιουργώντας νέα σωματίδια ή συμπυκνώνονται πάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια αυξάνοντας το μέγεθός τους και αλλάζοντας τις ιδιότητές τους.

Η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να κυμαίνεται από 10^3 σε απομακρυσμένες περιοχές έως 10^{10} σε βιομηχανικές (σωματίδια cm^{-3}), ενώ το μέγεθός τους μπορεί να είναι μερικά nm έως περίπου 100 μm . Τα σωματίδια που προέρχονται από την καύση (πυρκαγιές, καύσιμα), έχουν μέγεθος μερικά nm έως 1 μm , ενώ σωματίδια σκόνης, γύρης και θαλάσσια σωματίδια είναι κυρίως μεγαλύτερα από 1 μm . Με βάση τη διάμετρό τους, τα σωματίδια διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες¹: α. coarse (χονδρά) σωματίδια με $d > 2.5 \mu\text{m}$ και β. fine (λεπτά) σωματίδια με $d < 2.5 \mu\text{m}$. Με τη σειρά τους, τα fine σωματίδια χωρίζονται σε πυρήνες Aitken και στην τάξη συσσώρευσης (accumulation), με τη διάμετρο τους να είναι $d < 0.1 \mu\text{m}$ και $0.1 < d < 1$

μη, αντίστοιχα. Τα coarse σωματίδια είναι κατά κύριο λόγο βιογενούς προέλευσης και λόγω του αρκετά μεγάλου μεγέθους τους, η απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα γίνεται είτε μέσω καθίζησης ή/και μέσω κατακρήμνισης από τη βροχή. Τα σωματίδια Aitken αποτελούν τη πλειονότητα του συνολικού αριθμού σωματιδίων στην ατμόσφαιρα και δύναται να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης αερίων χαμηλής πτητικότητας. Τέλος, τα σωματίδια της τάξης συσσώρευσης προκύπτουν από τη συμπύκνωση ενώσεων χαμηλής πτητικότητας σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια, αλλά και λόγω συσσωμάτωσης των σωματιδίων Aitken. Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει, τόσο το χρόνο ζωής τους στην ατμόσφαιρα, όσο και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

Η ύπαρξη πρωτογενών και δευτερογενών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα έχει αρνητική επίδραση στην παγκόσμια υγεία, καθώς μπορεί να προκαλέσουν σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα στον άνθρωπο, όπως για παράδειγμα άσθμα. Σημαντικές επιπτώσεις έχουν και στο κλίμα, καθώς η συσσώρευση τους μπορεί να οδηγήσει στη διατάραξη του ισοζυγίου της ακτινοβολίας της Γης¹. Συγκεκριμένα, η αλληλεπίδραση των σωματιδίων με την ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να οδηγήσει είτε σε θέρμανση είτε σε ψύξη της ατμόσφαιρας, αποτέλεσμα που θα εξαρτηθεί από το μέγεθός τους, τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τη σύστασή τους.

Οι φουρανικές ενώσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, είναι, στην πλειονότητά τους, μη πτητικές, ενώ αναμένεται κατά την ατμοσφαιρική τους αποικοδόμηση να παράγουν ενώσεις ακόμα χαμηλότερης πτητικότητας. Συνεπώς, τόσο οι ίδιες όσο και τα προϊόντα τους, ενδέχεται να έχουν την ικανότητα να συμπυκνώνονται σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια της ατμόσφαιρας και να σχηματίζουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα (Secondary Organic Aerosols, SOA)²³⁻²⁶, διαταράσσοντας το ισοζύγιο της ακτινοβολίας. Ο δείκτης της ικανότητας μίας ένωσης να παράγει SOA, ονομάζεται Secondary Organic Aerosols Potential (SOAP).

2.4 Καύση Βιομάζας

Η βιομάζα (biomass) είναι οργανική/βιολογική ύλη, η οποία παράγεται από τα φυτά, μέσω της διαδικασίας της φωτοσύνθεσης. Συγκεκριμένα, τα φυτά δεσμεύουν διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ηλιακή ενέργεια, τα μετατρέπουν σε οργανικά θρεπτικά συστατικά και στη συνέχεια μέσω της τροφικής αλυσίδας, μεταφέρονται σε όλους τους έμβιους οργανισμούς. Ως εκ τούτου, η βιομάζα εμπεριέχεται σε ζωικά υπολείμματα, σε αστικά απόβλητα, καθώς επίσης σε υπολείμματα καλλιεργειών και βιομηχανικά κατάλοιπα.

Η καύση της βιομάζας (Biomass Burning, BB), περιλαμβάνει τις πυρκαγιές – ελεγχόμενες και μη–, την καύση ξηρής βλάστησης, με σκοπό την γρήγορη ανακύκλωση οργανικής ύλης και θρεπτικών συστατικών (απαγορεύεται πλέον στις χώρες της ΕΕ), που θα επιφέρει την αύξηση της γεωργικής παραγωγικότητας και την ανάπτυξη εδάφους υψηλότερης απόδοσης, καθώς επίσης τη χρήση καύσιμων υλών και των εναλλακτικών φυσικών τους προϊόντων (βιοκαύσιμα).

Η βιομάζα θεωρείται μια σημαντική και φιλική προς το περιβάλλον πηγή ενέργειας, η οποία μπορεί να αντικαταστήσει τη χρήση ορυκτών καυσίμων (πετρέλαιο, άνθρακας, φυσικό αέριο). Η βιομάζα, καθώς και άλλες μορφές ενέργειας, όπως η ηλιακή, η αιολική και η υδροηλεκτρική, συγκαταλέγονται στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, οι οποίες, στο σύνολό τους χρησιμοποιούνται εκτενώς για την παραγωγή θερμότητας και ηλεκτρισμού, σε παγκόσμια κλίμακα. Παρά το γεγονός ότι η καύση της βιομάζας είναι μία φιλική προς το περιβάλλον διαδικασία, καθώς την καύσιμη ύλη την αποτελεί ένα καθαρά φυσικό προϊόν, κατά τη διάρκεια της μπορεί να παραχθούν σωματίδια ή/και μεγάλες ποσότητες αέριων ρύπων, οι οποίοι ενδέχεται να έχουν αρνητικές επιπτώσεις, τόσο στο περιβάλλον, όσο και την παγκόσμια υγεία.

Μετρήσεις πεδίου και εργαστηριακές μετρήσεις σε ελεγχόμενο περιβάλλον καύσης²³⁻²⁶, καταδεικνύουν ότι κατά τα επεισόδια καύσης της βιομάζας παράγονται θερμοκηπιακά αέρια (CO₂, CH₄, CO), τα οποία επιτείνουν την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, καθώς επίσης ενώσεις που προκαλούν σημαντικά προβλήματα στην υγεία^{21,24,28} του ανθρώπου. Συγκεκριμένα, κατά την καύση της βιομάζας σχηματίζονται οξυγονούχες ενώσεις (αλδεΐδες, κετόνες), πολυκυκλικό αρωματικοί υδρογονάνθρακες, καθώς επίσης πληθώρα σωματιδίων, που σχετίζονται

με σωρεία παθολογικών παθήσεων, όπως καρκίνο, μεταλλάξεις και με καρδιοαγγειακά και αναπνευστικά προβλήματα. Επιπρόσθετα, από την καύση παράγονται πτητικές, οξυγονούχες και μη, οργανικές ενώσεις, καθώς και ενώσεις χαμηλής πτητικότητας σε εξαιρετικά μεγάλες συγκεντρώσεις. Οι ενώσεις αυτές, σε συνδυασμό με τα αυξημένα επίπεδα NO_x που επίσης παράγονται κατά την καύση, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας, καθώς δύναται να οδηγήσουν στην παραγωγή δευτερογενών ρυπαντών^{23,27} όπως το τροποσφαιρικό O₃ (§2.2.4), ενώ παράλληλα η συμπύκνωσή τους σε σωματίδια αναμένεται να οδηγήσει στο σχηματισμό SOA. Στον πίνακα Π – 2.4.1, που ακολουθεί, παρατίθενται ενδεικτικά ενώσεις (θερμοκηπιακά αέρια, οξυγονωμένα VOC, (O)-VOC, ημιπτητικά και χαμηλής πτητικότητας VOC, S-LVOC) που ανιχνεύθηκαν κατά την εργαστηριακή καύση καύσιμης ύλης, προερχόμενης από τρεις διαφορετικές περιοχές των Ηνωμένων Πολιτειών (Π-2.4.1), σύμφωνα με τους Gilman *et al.*²⁴. Επιπρόσθετα, στον πίνακα δίνονται οι συντελεστές Emission Ratio, ER (ppbv/ppm), που αποτελούν το λόγο της συγκέντρωσης της εκάστοτε ένωσης προς τη συνολική συγκέντρωση CO που παράχθηκε κατά την καύση, μέσω των οποίων γίνεται η ποσοτικοποίηση των εκπομπών τους, καθώς και ο δείκτης SOAP.

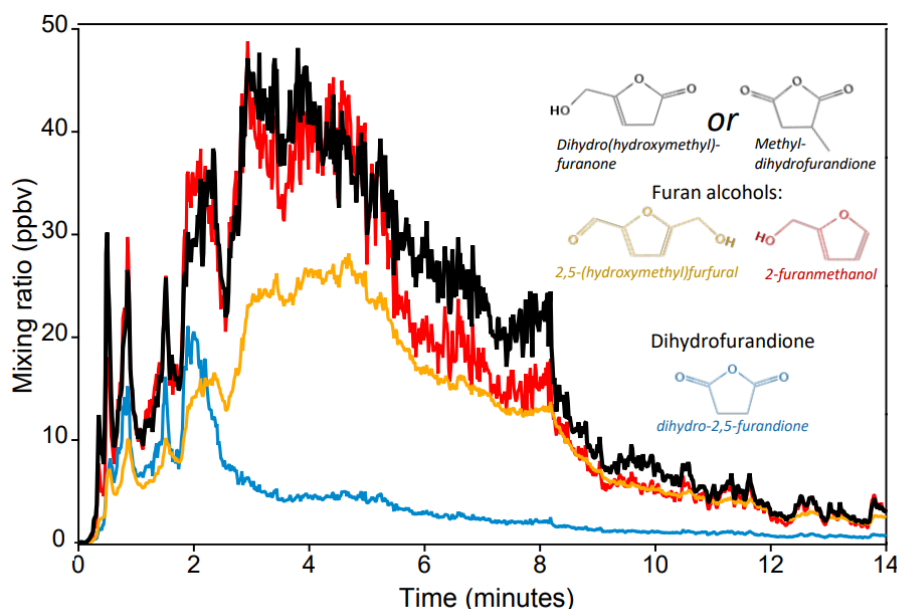
Π – 2.4.1: Ενδεικτικός πίνακας των ενώσεων και των τιμών ER που παράχθηκαν κατά την καύση 18 διαφορετικών καυσίμων υλών που προέρχονται από νοτιοδυτικές (SW), νοτιοανατολικές (SE) και βόρειες (N) περιοχές των Ηνωμένων Πολιτειών²⁴. Στην τελευταία στήλη του πίνακα παρατίθενται οι δείκτες SOAP για κάθε ένωση.

Name	Formula	ER (ppbv/ppm) per Region			SOAP
		SW	SE	N	
Alkanes					
Ethane	C ₂ H ₄	1.8388	4.5311	6.8510	0.1
Propane	C ₃ H ₈	0.6317	1.5957	1.4633	0
iso-Butane	C ₄ H ₁₀	0.0522	0.2984	0.0982	0
n-Butane	C ₄ H ₁₀	0.1038	0.3333	0.4005	0.3
Furans [Heterocyclic O-VOC]					
Furan	C₄H₄O	0.2680	0.7301	1.1090	1
Furan_2-5dihydro	C ₄ H ₆ O	0.0083	0.0154	0.0071	1
2-Furaldehyde	C₅H₄O₂	0.3567	1.5298	1.2999	1
3-Furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂	0.0152	0.0585	0.0687	1
2-Methylfuran	C₅H₆O	0.2847	0.6908	1.2105	1
3-Methylfuran	C ₅ H ₆ O	0.0272	0.0776	0.1758	1
2,5 Dimethylfuran	C ₆ H ₈ O	0.0328	0.0857	0.1808	1
2-Ethylfuran	C ₆ H ₈ O	0.017	0.0387	0.0821	1
Benzofuran	C₈H₆O	0.0902	0.1078	0.2504	90
O-VOC					
Formaldehyde	CH ₂ (O)	5.3939	12.235	17.918	0.7
Formic Acid	HC(O)OH	0.6359	1.6007	1.7538	0.1
Methanol	CH ₃ OH	3.6175	7.7807	13.698	0.3
Acetaldehyde	CH ₃ CH(O)	1.5503	2.8332	5.4742	0.6
Acetic Acid	CH ₃ C(O)OH	5.3926	13.029	9.6068	0.1
Green-House Gases					
Methane	CH ₄	40.911	62.307	96.707	0
Carbon Monoxide	CO	1000	1000	1000	0
Carbon Dioxide	CO ₂	18202	31170	17999	0

Όπως φαίνεται στον πίνακα, μια πολύ σημαντική κατηγορία ενώσεων, που παράγονται σε αρκετά μεγάλη αφθονία κατά την καύση της βιομάζας, είναι τα φουράνια²³⁻²⁴, τα οποία, όπως περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη ενότητα έχουν αρνητική επίδραση στην ποιότητα της ατμόσφαιρας, στο κλίμα και την παγκόσμια υγεία.

2.5 Φουρανικές Ενώσεις

Τα φουράνια είναι κυκλικές, αρωματικές ή μη, οξυγονούχες οργανικές ενώσεις, σχετικά χαμηλής πτητικότητας, με δομική μονάδα το φουρανικό δακτύλιο ($\dots\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}\dots$). Ο φουρανικός δακτύλιος μπορεί να περιέχει διάφορες λειτουργικές ομάδες ($-\text{OH}$, $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $\text{R}: \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ και $n \geq 0$), οι οποίες έχουν υποκαταστήσει υδρογόνα σε μία ή πολλαπλές θέσεις του. Η παραγωγή των φουρανίων μπορεί να γίνει μέσω της τροποσφαιρικής αποικοδόμησης υδρογονανθράκων^{29,30} βιογενούς προέλευσης (1,3 βουταδιένιο και ισοπρένιο) κατά την αντίδρασή τους με τις ρίζες OH , καθώς και κατά τη χημική επεξεργασία του φαγητού³¹. Ωστόσο, η κύρια πηγή τους στην Ατμόσφαιρα είναι η **καύση της βιομάζας**²³⁻²⁶. Ενδεικτικά, στον πίνακα Π – 2.4.1 και το διάγραμμα Δ – 2.5.1 παρατίθενται κάποιες από τις φουρανικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια επεισοδίων καύσης, σύμφωνα με τους Gilman *et. al.*²⁴ και Koss *et. al.*²³, αντίστοιχα.



Δ – 2.5.1: Ενδεικτικό διάγραμμα των λόγων ανάμιξης των φουρανικών ενώσεων που ανιχνεύθηκαν κατά τη διάρκεια μιας καύσης²³.

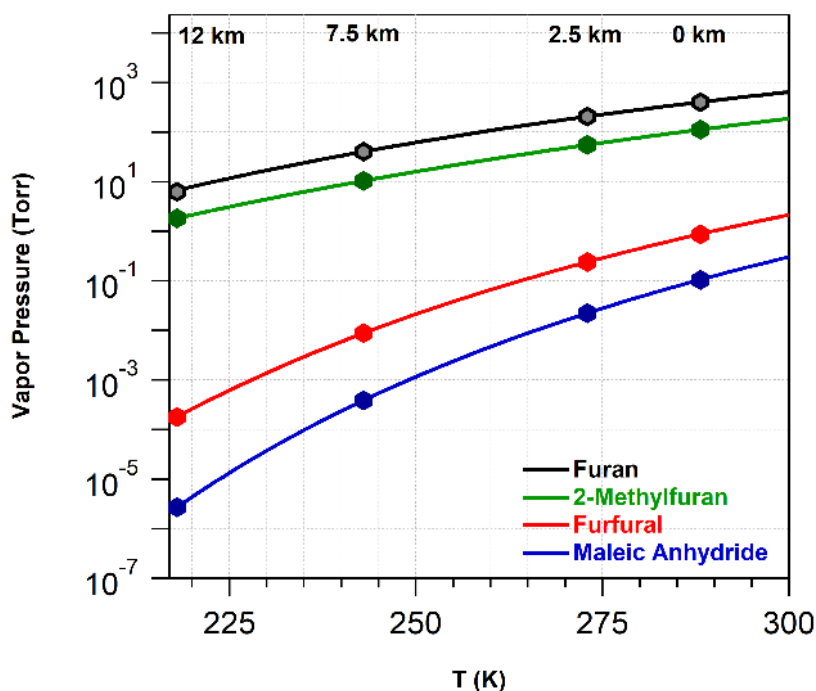
Τα επίπεδα παραγωγής των φουρανίων εξαρτώνται από τον τύπο και τα χαρακτηριστικά της εκάστοτε καύσιμης ύλης (Π – 2.4.1). Αυτό, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι αποικοδομούνται ταχέως^{32,33} στην Τροπόσφαιρα, καθιστά την ανίχνευση και την ποσοτικοποίησή τους να είναι εξαιρετικά δύσκολη. Πρόσφατες μετρήσεις πεδίου, υποδεικνύουν ότι η σχετική αφθονία των ενώσεων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, φουράνιο (C_4H_4O), 2-μεθυλο-φουράνιο (2- C_5H_6O), 3-μεθυλο-φουράνιο (3- C_5H_6O), 2,5-φουρανοδιόνη (μαλεϊκός ανυδρίτης, $C_4H_2O_3$), 2-φουραλδεΐδη (φουρφουράλη, 2- $C_5H_4O_2$) και 2,3-βενζο-φουράνιο (C_8H_6O), ως προς 1 ppmV παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα (CO), ανέρχεται έως 118 ppbV²⁴.

Το σύνολο των φουρανικών ενώσεων που επιλέχθηκαν να μελετηθούν στην παρούσα διατριβή είναι τοξικές και προκαλούν αναπνευστικά προβλήματα (άσθμα) στον άνθρωπο και βλάβες σε ζωικά όργανα, όπως οι πνεύμονες. Επιπρόσθετα, το φουράνιο, ανήκει στην κατηγορία των ενώσεων που θεωρούνται καρκινογόνες και μεταλλαξιγόνες (1B), ενώ για τις υπόλοιπες ενώσεις δεν υπάρχουν επαρκή επιστημονικά δεδομένα. Όπως γίνεται αντιληπτό, η εκπομπή των ενώσεων αυτών σε χαμηλά υψόμετρα της τροπόσφαιρας, θα επηρεάσει άμεσα την υγεία του ανθρώπου. Επιπρόσθετα, κατά την τροποσφαιρική αποικοδόμηση τους, τα φουράνια μπορούν να παράγουν επιβλαβείς ενώσεις, με αρνητικές επιπτώσεις τόσο στην παγκόσμια υγεία όσο και το περιβάλλον. Συγκεκριμένα, κατά την εκπομπή τους, τα φουράνια μπορούν να φωτοδιασπαστούν αλληλεπιδρώντας με τα ακτινικά μήκη κύματος της Τροπόσφαιρας, καθώς και να αποικοδομηθούν μέσω αντίδρασης με τα οξειδωτικά της (OH , Cl , NO_3), παράγοντας δευτερογενείς ρυπαντές, όπως για παράδειγμα τροποσφαιρικό όζον (O_3). Το O_3 ως ισχυρό οξειδωτικό μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα και καρδιοαγγειακές παθήσεις,^{14,15} ενώ ταυτόχρονα μπορεί να συμβάλλει στην υπερθέρμανση του πλανήτη, καθώς απορροφά ισχυρά υπέρυθρη ακτινοβολία στην περιοχή του παράθυρου ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας. Τέλος, τα χαμηλής πτητικότητας φουράνια, δύναται να συμπυκνωθούν στα σωματίδια του αέρα, σχηματίζοντας εκ νέου δευτερογενή οργανικά αερολύματα SOA, προσθέτοντας άλλο ένα μονοπάτι απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα. Τα σωματίδια αυτά σχετίζονται με αναπνευστικά προβλήματα και με διαταραχές του οξειδωτικού στρες, ενώ παράλληλα διαταράσσουν το ισοζύγιο ακτινοβολίας της Γης.

Πρώτο βήμα για την αποτίμηση της δράσης των φουρανίων, ως πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή ατμοσφαιρικών ρυπαντών αλλά και επιβλαβών για την παγκόσμια υγεία προϊόντων, είναι η κατανόηση των διεργασιών της ατμοσφαιρικής τους αποικοδόμησης. Η δομή της εκάστοτε φουρανικής ένωσης και οι φυσικές της ιδιότητες θα καθορίσουν το κυρίαρχο μονοπάτι απομάκρυνσής της από την Τροπόσφαιρα (φωτόλυση, αντίδραση με οξειδωτικά, συμπύκνωση, υδρόλυση κ.α.). Πιο συγκεκριμένα, η ύπαρξη χρωμοφόρων ομάδων στο μόριο των φουρανίων θα ευνοήσει τη φωτοδιάσπασή τους σε ακτινικά μήκη κύματος, ενώ, όπως θα αναλυθεί διεξοδικά στην ενότητα των αποτελεσμάτων, το είδος και η θέση του υποκαταστάτη θα καθορίσει την ταχύτητα της αντίδρασης των ενώσεων με τα τροποσφαιρικά οξειδωτικά. Εστιάζοντας στις φυσικές ιδιότητες των φουρανικών ενώσεων που παρατίθενται στον πίνακα Π – 2.5.1 και συγκεκριμένα στις τιμές των συντελεστών Henry, που δείχνουν την κατανομή της αέριας/υγρής και αέριας/στερεής φάσης τους, γίνεται αντιληπτό, ότι για την πλειονότητα των ενώσεων, η υδρόλυση αναμένεται να αποτελεί ένα σημαντικό μονοπάτι απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα. Τέλος, ιδιαίτερα καθοριστική διεργασία αποικοδόμησης των φουρανίων φαίνεται να είναι και η συμπύκνωσή τους στα σωματίδια του αέρα, λόγω της χαμηλής πτητικότητάς τους. Στο διάγραμμα Δ – 2.5.1, με συμπαγείς γραμμές απεικονίζεται η τάση ατμών (Torr) των φουρανικών ενώσεων, φουράνιο³⁴, 2-μεθυλ-φουράνιο³⁵, φουρφουράλη³⁶ και μαλεϊκός ανυδρίτης³⁷, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα σημεία που παρεμβάλλονται σε κάθε γραμμή, αντιστοιχούν στην τιμή της τάσης ατμών της κάθε ένωσης για τέσσερα διαφορετικά υψόμετρα της Τροπόσφαιρας. Όπως φαίνεται, ακόμα και σε χαμηλά υψόμετρα, που εκεί κυρίως αναμένεται να εμφανίζονται τα φουράνια λόγω της αυξημένης τους δραστηριότητας, η τάση ατμών της φουρφουράλης και του μαλεϊκού ανυδρίτη είναι εξαιρετικά χαμηλή, με αποτέλεσμα να καθιστά τη διαδικασία της συμπύκνωσής τους μη αμελητέα διεργασία.

Π – 2.5.1: Πίνακας των φυσικών ιδιοτήτων³⁸ των ενώσεων φουράνιο, 2 και 3-μεθυλ-φουράνιο, μαλεϊκός ανυδρίτης, φουρφοουράλη και 2,3-βενζοδουράνιο, σύμφωνα με τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Φουρανική Ένωση	Φυσική Κατάσταση T = 296 K	Σημείο Πήξης (K)	Τάση ατμών (Torr) T = 288 K	Συντελεστής Henry mol kg ⁻¹ bar ⁻¹
Φουράνιο (C ₄ H ₄ O)	Υγρό	187	400	0.18
2-μεθυλ-φουράνιο (2-C ₅ H ₆ O)	Υγρό	184	111	-
Μαλεϊκός Ανυδρίτης (C ₄ H ₂ O ₃)	Στερεό	-	0.10	0.83
Φουρφοουράλη (2-C ₅ H ₄ O ₂)	Υγρό	236	0.87	1.20



Δ – 2.5.1: Διάγραμμα της τάσης ατμών των ενώσεων φουράνιο (μαύρο), 2-μεθυλ-φουράνιο (πράσινο), φουρφοουράλη (κόκκινο) και μαλεϊκό ανυδρίτη (μπλε), συναρτήσεως της θερμοκρασίας, σε εύρος αντιπροσωπευτικό για το στρώμα της Τροπόσφαιρας. Τα σημεία απεικονίζουν την τάση ατμών της κάθε ένωσης για τέσσερα διαφορετικά υψόμετρα του στρώματος της Τροπόσφαιρας.

Η διερεύνηση των διαδικασιών απομάκρυνσης των φουρανικών ενώσεων από την ατμόσφαιρα θα συμβάλλει στην κατανόηση της δράσης τους ως πρωτογενείς και δευτερογενείς ρυπαντές και τελικά στην αποτίμηση της επίδρασής τους στην ποιότητα της ατμόσφαιρας, στο κλίμα αλλά και στην παγκόσμια υγεία.

Βιβλιογραφία

- (1) Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Atmospheric Chemistry and Physics, *New York: John Wiley & Sons, Inc*, **1998**.
- (2) Kerr, J.A., Chem. Rev., **1966**, 66, 465.
- (3) Cottrell, T.L., The strengths of Chemical Bonds. 2nd edition, London: Butterworth, **1958**.
- (4) Βασίλειος Χ. Παπαδημητρίου, Διδακτορική Διατριβή, Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με Σειρά Φθοριωμένων Αλκοολών, στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση του Μηχανισμού Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησής τους, *Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης*, **2005**, 63-67.
- (5) Arsene, C., Bougiatioti, Av., Kanakidou, M., Bonsang, B., Mihalopoulos, N., Tropospheric OH and Cl levels deduced from non-methane hydrocarbon measurements in a marine site. *Atmos. Chem. Phys.*, **2007**, **7**, 4661–4673.
- (6) Berresheim H., Plass-Dulmer, C., Elste T., Mihalopoulos N., Rohrer F., OH in the coastal boundary layer of Crete during MINOS: Measurements and relationship with ozone photolysis. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2003**, **3**, 1183-1212.
- (7) Graedel, T.E. and Keene, W. C., Tropospheric budget of reactive Chlorine. *Global Biogeochemical Cycles*, **1995**, **9**, 47-77.
- (8) Μαρία Ε. Αγγελάκη, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Ατμοσφαιρική Επίδραση (E)-(CF₃)₂CFCH=CHF: Κινητική, k(T, P), και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης με Άτομα Cl και Ταυτοποίηση Τελικών Προϊόντων Τροποσφαιρικής Οξειδωση, *Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης*, **2015**, 107-117.
- (9) Γεωργία Αντωνοπούλου, Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Κινητική και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης Ατόμων Cl, με τις Απλούστερες Φθοριωμένες Ολεφίνες, CH₂=CFX (X: H, F), στην Αέρια Φάση, *Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης*, **2019**, 17-19
- (10) Colmenar, I, et al., Atmospheric fate of a series of furanaldehydes by their NO₃ reactions. *Atmospheric Environment*, **2012**, **54**, 177-184.
- (11) Allan, B. J., Plane, J. M. C., Coe, H., Shillito, J., Observations of NO₃ concentration profiles in the troposphere. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 2002, 107.
- (12) Chapman, S.A., Theory of Upper–Atmosphere Ozone, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.*, **1930**, **3**, 103.
- (13) *World Meteorological Organization*. **2001**.
- (14) Lelieveld, J, Clean air in the Anthropocene, *Faraday Discuss.*, **2017**, **200**, 693.
- (15) Lelieveld, J.; Evans, J.S.; Fnais, M.; D. Giannadaki, D.; Pozzer, A. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, *Nature*, **2015**, **525**, 367 – 374.
- (16) Avnery, S.; Mauzerall, D. L.; Liu, J.; and Horowitz, L. W., Global Crop Yield Reductions due to Surface Ozone Exposure: Year 2000 Crop Production Losses and Economic Damage, *Atmos. Environ.*, **2011**, **45**, 2284–2296.
- (17) Μαρία Κανακίδου, Νικόλαος Μχιαλόπουλος, Γεώργιος Κουβαράκης, *Ειδικά Κεφάλαια Περιβαλλοντικής Χημείας*, Ηράκλειο: Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) *Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Κρήτης*, **2015**.
- (18) Farman, J.C., et al., “Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction”. *Nature*, **1985**, **315**, 207-208.
- (19) Rowland, F. S., Molina, M.J., *Rev. Geophys. Space. Phys.*, **1975**, **13**, 1
- (20) Montreal Protocol to Reduce Substances that Deplete the Ozone Layer Report, Final Report (UN Environmental Programme, New York), **1987**.
- (21) Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.), IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, In Press.

- (22) Hodnebrog, O., Etminam, M., Fuglestedt, J. S., Marston, G., Myhre, G., Nielsen, C. J., Shine, K. P., and Wallington, T. J., Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review, *Reviews of Geophysics.*, **2013**, *51*, 300–378.
- (23) Koss, A. R., Sekimoto, K., Gilman, J. B., Selimovic, V., Coggon, M. M., Zarzana, K. J., Yuan, B., Lerner, B. M., Brown, S. S., Jimenez, J. L., Krechmer, J., Roberts, J. M., Warneke, C., Yokelson, R. J. and de Gouw, J. A., Non-methane organic gas emissions from biomass burning: identification, quantification, and emission factors from PTR-ToF during the FIREX 2016 laboratory experiment. *Atmos. Chem. Phys.*, **2018**, *18*, 3299–3319.
- (24) Gilman, J. B., Lerner, B. M., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Warneke, C., Veres, P. R., Roberts, J. M., de Gouw, J. A., Burling, I. R., and Yokelson, R. J., Biomass burning emissions and potential air quality impacts of volatile organic compounds and other trace gases from fuels common in the US, *Atmos. Chem. Phys.*, **2015**, *15*, 13915–13938.
- (25) Crutzen, P.J., and Andreae, M. O., Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles, *Science*, **1990**, *250*, 1669-1678.
- (26) Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M. J., Reid, J. S., Karl, T., Crounse, J. D., and Wennberg, P. O., Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models”, **2011**, *11*, 4039-4072..
- (27) Jaffe, D. A., and Wigder, N. L., Ozone production from wildfires: A critical review, *Atmos. Env.*, **2012**, *51*, 1-10.
- (28) Naeher, L. P., Brauer, M., Lipsett, M., Zelikoff, J. T., Simpson, C. D., Koenig, J. Q., and Smith, K. R., “Woodsmoke Health Effects: A Review”, *Inhal. Toxicol.*, **2007**, *19*, 67-106.
- (29) Atkinson R., Aschmann M. S., Tuazon C. E., Arey J. and Zielinska B., Formation of 3-Methylfuran from the gas-phase reaction of OH radicals with isoprene and the rate constant for its reaction with the OH radical, *International Journal of Chemical Kinetics*, **1989**, *21*, 593-604.
- (30) Otha T., Furan ring formation in OH-initiated photooxidation of 1,3-butadiene and cis-pentadiene, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1984**, *57*, 960.
- (31) Joseph A. Maga & Ira Katz, Furans in foods, *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **1979**, *11:4*, 355-400.
- (32) Bierbach, A., Barnes I., Becker, K.H., Product and Kinetic Study of the OH-Initiated Gas Phase Oxidation of Furan, 2-Methylfuran And Furanaldehydes at ~ 300 K., *Atmospheric Environment*, **1995**, *29*, 2651-2660.
- (33) Cabanas, B., Villanueva, F., Martin, P., Baeza, M.T., Salgado, S., Jimenez, E., Study of reaction processes of furan and some furan derivatives initiated by Cl atoms, *Atmospheric Environment*, **2005**, *39*, 1935–1944.
- (34) Guthrie, G.B., Jr., Scott, D.W., Hubbard, W.N., Katz, C., McCullough, J.P., Gross, M.E., Williamson, K.D., Waddington, G., Thermodynamic properties of furan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 4662-4669.
- (35) Eon, C., Pommier, C., Guiochon, G., Vapor pressures and second virial coefficients of some five-membered heterocyclic derivatives, *J. Chem. Eng. Data*, **1971**, *16*, 4, 408-410.
- (36) Matthews, J.B., Sumner, J.F., Moelwyn-Hughes, E.A., The Vapour Pressures of Certain Liquids, *Trans. Faraday Soc.*, **1950**, *46*, 797-803.
- (37) Stull, Daniel R., Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds, *Ind. Eng. Chem.*, **1947**, *39*, 4, 517-540.
- (38) MSDS from Sigma Aldrich.

Κεφάλαιο 3

Σκοπός Διδακτορικής Διατριβής

Το αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αφορά στη διεξοδική αποτίμηση της επίδρασης σειράς φουρανικών ενώσεων στην ποιότητα της ατμόσφαιρας, το κλίμα και την παγκόσμια υγεία. Στο συγκεκριμένο πλαίσιο μελετήθηκε η ατμοσφαιρική επίδραση του φουρανίου (C_4H_4O), του 2- και 3-μεθυλ-φουρανίου (2- και 3- C_5H_6O), της 2-φουραλδεϋδης (φουρφουράλη, 2- $C_5H_4O_2$) και της 2,5-φουρανοδιόνης (μαλεϊκός ανυδρίτης, $C_4H_2O_3$), μέσω της κινητικής μελέτης των αντιδράσεών τους με δύο από τα κυριότερα οξειδωτικά της Τροπόσφαιρας, τις ρίζες υδροξυλίου (OH) και τα άτομα χλωρίου (Cl), στην αέρια φάση, καθώς επίσης ο μηχανισμός τροποσφαιρικής τους αποικοδόμησης.

Τα φουράνια αποτελούν σημαντικά προϊόντα¹⁻⁴ της καύσης της βιομάζας. Στην Ατμόσφαιρα, οι ενώσεις αυτές μπορούν να εκπεμφθούν από ελεγχόμενες (domestic fires) και μη (wild fires) πυρκαγιές, από την καύση του εδάφους, που σκοπεύει στην αύξηση της γεωργικής παραγωγικότητας, καθώς επίσης από τη χρήση καύσιμων υλών. Οι φουρανικές ενώσεις, κατόπιν εκπομπής τους κατά τη διάρκεια επεισοδίων καύσης, αποικοδομούνται, ταχέως, στην Τροπόσφαιρα, μέσω φωτόλυσης σε ακτινικά μήκη κύματος, καθώς επίσης μέσω αντίδρασής⁵⁻⁸ τους με τα τροποσφαιρικά οξειδωτικά (OH, Cl, NO_3 , O_3). Επιπρόσθετα, καθώς τα φουράνια είναι, στην πλειονότητά τους, ενώσεις χαμηλής πτητικότητας μπορούν να απομακρυνθούν, μέσω συμπύκνωσης στα σωματίδια της ατμόσφαιρας. Το σύνολο των διεργασιών αυτών οδηγεί στην παραγωγή δευτερογενών ρυπαντών,⁹⁻¹² με κυριότερο το σχηματισμό τροποσφαιρικού όζοντος, ο οποίος συμβάλλει στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, όπως επίσης στην παραγωγή δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA), τα οποία δύναται να προκαλέσουν διαταραχές στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της Γης (Earth's Radiative Balance).

Η ανίχνευση και η ποσοτικοποίηση των φουρανίων, ως προϊόντα καύσης βιομάζας, αποτελεί ένα από τα πλέον σύγχρονα πεδία έρευνας της ατμοσφαιρικής κοινότητας, καθώς, μέχρι πρόσφατα, η ανίχνευσή τους σε μετρήσεις πεδίου ήταν εξαιρετικά δυσχερής. Οι δυσκολίες στην ποιοτική αλλά κυρίως στην ποσοτική ανίχνευση φουρανικών ενώσεων οφείλεται στο γεγονός ότι η σύσταση και τα επίπεδά^{3,4} τους εξαρτώνται από τον τύπο και τα χαρακτηριστικά της εκάστοτε διαδικασίας καύσης, ενώ παράλληλα λόγω της γρήγορης απομάκρυνσής τους από την Τροπόσφαιρα, απαιτούνται ταχείες και ευαίσθητες μέθοδοι ανάλυσης. Λόγω αυτών, παρά το γεγονός ότι τα φουράνια αναμένεται να επιφέρουν σημαντικές επιπτώσεις στο περιβάλλον, τα

διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, που αφορούν στην κινητική και μηχανιστική διερεύνηση της τροποσφαιρικής τους αποικοδόμησης, είναι εξαιρετικά ελλιπή. Η κινητική των αντιδράσεων των ριζών OH (κυρίαρχο τροποσφαιρικό οξειδωτικό) με τις φουρανικές ενώσεις, παρά το γεγονός ότι έχει αποτελέσει εγχείρημα διαφόρων επιστημονικών ομάδων,¹³⁻¹⁷ τα κινητικά αποτελέσματα εμφανίζουν σημαντικές αποκλίσεις και ως εκ τούτου, η ενδελεχής και αξιόπιστη μελέτη τους είναι απαραίτητη. Όσον αφορά στα βιβλιογραφικά διαθέσιμα κινητικά δεδομένα για τις αντιδράσεις των ατόμων Cl με τα φουράνια¹⁸, είναι εξαιρετικά περιορισμένα και, για όποιες ενώσεις υφίστανται, έχουν μελετηθεί μόνο σε συνθήκες $T = 296\text{ K}$ και $P = 760\text{ Torr}$. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η χημεία Cl αναμένεται να αποτελεί σημαντική δεξαμενή των φουρανικών ενώσεων, με έντονο τοπικό χαρακτήρα, πλησίον των κύριων σημείων εκπομπής τους, αστικά κέντρα και παράκτιες περιοχές, κρίνεται απαραίτητη η λεπτομερής κινητική μελέτη των εν λόγω αντιδράσεων. Τέλος, όσον αφορά στο μηχανισμό τροποσφαιρικής οξειδωσής τους, έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία¹⁹⁻²¹, πιθανά προϊόντα ορισμένων φουρανικών ενώσεων με τα οξειδωτικά της τροπόσφαιρας, δεδομένα όμως, που πρέπει να επανεκτιμηθούν, κυρίως όσον αφορά στην ποσοτικοποίηση τους, να εμπλουτιστούν και εφόσον προσδιοριστούν με ακρίβεια να προάγουν την συνολική αποτίμηση της επίδρασης των φουρανικών ενώσεων στην ποιότητα της ατμόσφαιρας και το κλίμα.

Η παρούσα διατριβή στοχεύει στη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας, k_x , των αντιδράσεων ατόμων Cl και ριζών OH, συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης, ώστε να προσδιοριστεί με ακρίβεια ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των ενώσεων και η σημαντικότητα των επιμέρους ατμοσφαιρικών δεξαμενών τους, καθώς επίσης στο ποσοτικό προσδιορισμό των τελικών προϊόντων της χημικής αποικοδόμησής τους στην ατμόσφαιρα, ώστε να αποτιμηθεί η συνολική τους επίδραση (Life Cycle Assessment, LCA) στο περιβάλλον και το κλίμα. Κριτήριο επιλογής των ενώσεων αποτέλεσε η σχετική τους αφθονία, όπως μετρήθηκε πρόσφατα μέσω εξαιρετικά προηγμένων και εξειδικευμένων μετρήσεων πεδίου. Συγκεκριμένα, η σχετική αφθονία⁴ της πλειονότητας των ενώσεων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, ανέρχεται έως και 118 ppbV, ως προς 1 ppmV παραγόμενου μονοξειδίου του άνθρακα (CO), γεγονός που τις καθιστά δυνητικά σημαντικούς ατμοσφαιρικούς ρύπους. Επιπλέον κριτήριο και φίλτρο επιλογής τους αποτέλεσαν οι δομικές τους ιδιαιτερότητες και συγκεκριμένα η υποκατάσταση υδρογόνων του φουρανικού δακτυλίου με διάφορες ομάδες, όπως

αλκυλομάδες και καρβονυλομάδες, και η επίδραση της παρουσίας τους στην χημική τους δραστηριότητα, ώστε να βελτιωθεί η κατανόησή μας περί του μηχανισμού τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του συνόλου, ει δυνατόν, των φουρανικών ενώσεων.

Στο πλαίσιο αυτό μελετήθηκε διεξοδικά, για πρώτη φορά, η κινητική των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl, με τις πέντε επιλεγμένες φουρανικές ενώσεις, σε εύρος πίεσης 0.002 – 760 Torr και θερμοκρασίας 273 – 363 K, καλύπτοντας το συνολικό εύρος των σχετικών με την ατμόσφαιρα συνθηκών, ενώ επιπλέον η κινητική μελέτη στο όριο μηδενικής πίεσης μπορεί να παράγει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό της χημικής απομάκρυνσής τους από την Τροπόσφαιρα. Τα κινητικά αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, πέραν από τη διασύνδεσή τους με, και την αρωγή τους στην κατανόηση του μηχανισμού αποικοδόμησης των φουρανικών ενώσεων, χρησιμοποιήθηκαν επίσης στον προσδιορισμό του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής τους και σε συνδυασμό με τα φάσματα υπερύθρου που επίσης μετρήθηκαν πειραματικά, προσδιορίστηκαν κρίσιμοι ατμοσφαιρικοί δείκτες, όπως ικανότητα ακτινοβολήσης (Radiative Efficiency, RE)²² και δυναμικό παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warming Potential, GWP)²². Επιπλέον, για τη μηχανιστική διερεύνηση των διεργασιών, μέσω των οποίων συντελούνται οι μελετώμενες αντιδράσεις, ταυτοποιήθηκαν τα τελικά προϊόντα ατμοσφαιρικής οξειδωσης, ενώ ταυτόχρονα ποσοτικοποιήθηκε η απόδοση παραγωγής τους, όπου αυτό κατέστη δυνατόν. Επιπρόσθετα, η παρούσα μελέτη θα βοηθήσει στη δόμηση της συσχέτισης δομής – δραστηριότητας (Structure Activity Relationship, SAR) του συνόλου των ετεροκυκλικών ενώσεων, για τις οποίες δεν υφίστανται διαθέσιμα δεδομένα.

Τέλος, παρά το γεγονός ότι ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των ιδιαίτερα δραστικών φουρανικών ενώσεων αναμένεται να είναι μικρός και η άμεση επίδραση τους στο περιβάλλον όχι ιδιαίτερα σημαντική, η έμμεση συνεισφορά τους σε κρίσιμα ατμοσφαιρικά προβλήματα τις καθιστά ενώσεις με καίρια σημασία για την ποιότητα της ατμόσφαιρας και το κλίμα. Η εκπομπή και αποικοδόμησή τους σε ρυπασμένο περιβάλλον (πλησίον αστικών κέντρων), μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την τροποσφαιρική παραγωγή όζοντος, που αποτελεί σημαντικό θερμοκηπιακό αέριο (indirect GWP) και συγχρόνως αίτιο σωρείας προβλημάτων που συνδέονται με αναπνευστικά προβλήματα έμβιων οργανισμών. Επιπλέον, τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής θα συνδράμουν σημαντικά στην κατανόηση της δράσης των φουρανίων ως πρόδρομες ενώσεις δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (Secondary

Organic Aerosols, SOA), διαδικασία που αναμένεται να είναι μείζονος σημασίας, καθώς η αποικοδόμηση των χαμηλής πτητικότητας φουρανίων αναμένεται να οδηγήσει στην παραγωγή προϊόντων ακόμα χαμηλότερης πτητικότητας (αύξηση μοριακού βάρους), κατά τη συμπύκνωσή τους στα σωματίδια και την επικείμενη υδρόλυση ή τον πολυμερισμό τους. Εστιάζοντας στη χημεία Cl, η διερεύνηση του κυρίαρχου μηχανισμού και η ταυτοποίηση των προϊόντων δύναται να παρέχει σημαντικές πληροφορίες για τον ενδεχόμενο σχηματισμό χλωριωμένων προϊόντων (μηχανισμός προσθήκης) και την ενδεχόμενη έμμεση επίδραση των φουρανικών ενώσεων στην αραίωση της στρατοσφαιρικής στοιβάδας του όζοντος (indirect ODP, i-ODP).

Συνεπώς, το σύνολο των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής αναμένεται να συνδράμει στην κατανόηση της δράσης των φουρανικών ενώσεων, τόσο ως πρωτογενείς όσο και ως δευτερογενείς πρόδρομες ενώσεις παραγωγής SOA και Τροποσφαιρικού O₃ και τελικά στη συνολική αποτίμηση των επιπτώσεών τους στην ποιότητα της ατμόσφαιρας, το κλίμα και την παγκόσμια υγεία.

Βιβλιογραφία

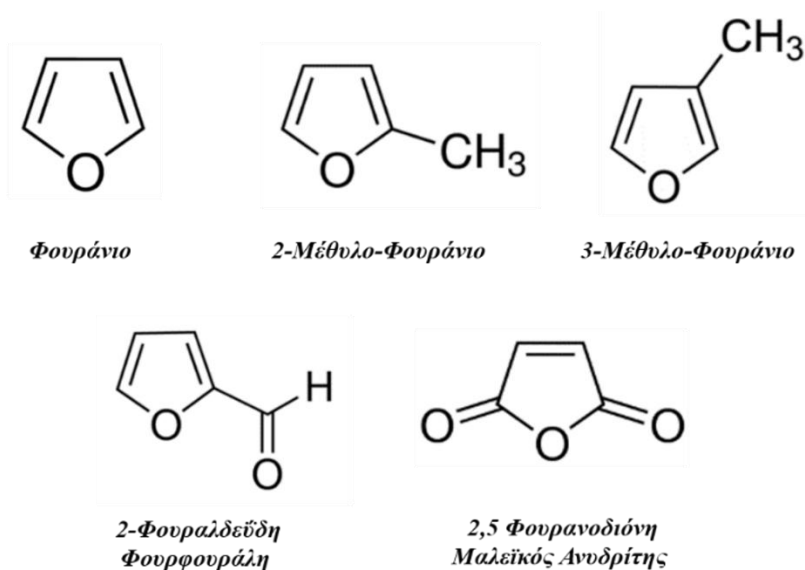
- (1) Crutzen, P.J., and Andreae, M. O., Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles, *Science*, **1990**, *250*, 1669-1678.
- (2) Akagi, S. K., Yokelson, R. J., Wiedinmyer, C., Alvarado, M. J., Reid, J. S., Karl, T., Crouse, J. D., and Wennberg, P. O., Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models, **2011**, *11*, 4039-4072.
- (3) Koss, A. R., Sekimoto, K., Gilman, J. B., Selimovic, V., Coggon, M. M., Zarzana, K. J., Yuan, B., Lerner, B. M., Brown, S. S., Jimenez, J. L., Krechmer, J., Roberts, J. M., Warneke, C., Yokelson, R. J. and de Gouw, J. A., Non-methane organic gas emissions from biomass burning: identification, quantification, and emission factors from PTR-ToF during the FIREX 2016 laboratory experiments *Atmos. Chem. Phys.*, **2018**, *18*, 3299–3319.
- (4) Gilman, J. B., Lerner, B. M., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Warneke, C., Veres, P. R., Roberts, J. M., de Gouw, J. A., Burling, I. R., and Yokelson, R. J., Biomass burning emissions and potential air quality impacts of volatile organic compounds and other trace gases from fuels common in the US, *Atmos. Chem. Phys.*, **2015**, *15*, 13915–13938.
- (5) Aschmann, S.M, Nishino, N., Arey, J., Atkinson, R., Kinetics of the Reactions of OH Radicals with 2- and 3-Methylfuran, 2,3- and 2,5-Dimethylfuran, and E- and Z-3-Hexene-2,5-dione, and Products of OH + 2,5-Dimethylfuran, *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, *45*, 1859–1865.
- (6) Cabanas, B., Villanueva, F., Martín, P., Baeza, M.T., Salgado, S., Jimenez, E., Study of reaction processes of furan and some furan derivatives initiated by Cl atoms”, *Atmospheric Environment*, **2005**, *39*, 1935–1944.
- (7) Colmenar, I, et al., Atmospheric fate of a series of furanaldehydes by their NO₃ reactions. *Atmospheric Environment*, **2012**, *54*, 177-184.
- (8) Newland, M. J., Ren, Y., McGillen, M. R., Michelat, L., Daële, V., and Mellouki, A.: NO₃ Chemistry of Wildfire Emissions: A Kinetic Study of the Gas-Phase Reactions of Furans With The NO₃ Radical, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* [preprint]
- (9) Alvarado, M. J., Wang, C., and Prinn, R. G., Formation of ozone and growth of aerosols in young smoke plumes from biomass burning: 2. Three-dimensional Eulerian studies, *J. Geophys. Res.*, **2009**, *114*.
- (10) Jaffe, D. A., and Wigder, N. L., Ozone production from wildfires: A critical review, *Atmos. Env.*, **2012**, *51*, 1-10.
- (11) Grieshop, A. P., et al., Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, **2009**, *9*, 1263-1277.
- (12) Müller, M., et al., In situ measurements and modeling of reactive trace gases in a small biomass burning plume, *Atmos. Chem. Phys.*, , **2016**, *16*, 3813-3824.
- (13) Wine, P.H. and Thomson, R.J., Kinetics of OH Reactions with Furan, Thiophene, and Tetrahydrothiophene, *International Journal of Chemical Kinetics*, **1984**, *16*, 867-878.
- (14) Tuazon, E.C., Atkinson, R., Winer, A.M., Pitts, Jr., J.N, A Study of the Atmospheric Reactions of 1,3-Dichloropropene and Other Selected Organochlorine Compounds, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **1984**, *13*,691-700.
- (15) Arwld Blerbach, A., Barnes, I., Becker, K.H., Wlesen, E., Atmospheric Chemistry of Unsaturated Carbonyls: Butenedial, 4-Oxo-2-pentenal, 3-Hexene-2,5-dione, Maleic Anhydride, 3/fFuran-2-one, and 5-Methyl-3H-furan-2-one, *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, *28*, 715-729
- (16) Chattopadhyay, A., Papadimitriou, V.C., Marshall, P., Burkholder, J.B., Temperature-Dependent Rate Coefficients for the Gas-Phase OH + Furan-2,5-Dione (C₄H₂O₃, Maleic Anhydride) Reaction , *Int J Chem Kinet.*, **2020**, 1–9.
- (17) Charlotte A. Whelan C.A., Eble, J., Mir, Z.S., Blitz, M.A., Seakins, P.W., Olzmann, M., Stone, D., Kinetics of the Reactions of Hydroxyl Radicals with Furan and Its Alkylated Derivatives 2-Methyl Furan and 2,5-Dimethyl Furan *J. Phys. Chem. A.*, **2020**, *124*, 7416–7426
- (18) Cabanas, B., Tapia, A., Villanueva, F., Salgado, S., Modenero E., Martín, P., Kinetic Study of 2-Furanaldehyde, 3-Furanaldehyde, and 5-Methyl-2-furanaldehyde Reactions Initiated by Cl Atoms, *International Journal of Chemical Kinetics*, **2008**.

- (19) Aschmann, S. M.; Nishino, N.; Arey, J.; Atkinson, R. Products of the OH Radical-Initiated Reactions of Furan, 2- and 3-Methylfuran, and 2,3- and 2,5-Dimethylfuran in the Presence of NO. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 457–466. Alvarez, E. G.; Borrás, E.; Viidanoja, J.; Hjorth, J. Unsaturated Dicarbonyl Products from the OH-Initiated Photo-Oxidation of Furan, 2-Methylfuran and 3-Methylfuran. *Atmospheric Environment* **2009**, *43* 1603 - 1612.
- (20) Bierbach, A.; Barnes, I.; Becker, K. H. Product and Kinetic Study of the OH-Initiated Gas-Phase Oxidation of Furan, 2-Methylfuran and Furanaldehydes at ~ 300 K. *Atmospheric Environment* **1995**, *29*, 2651-2660.
- (21) Villanueva, F.; Barnes, I.; Monedero, E.; Salgado, S.; Gomez, V.; Martin, P. Primary product distribution from the Cl-atom initiated atmospheric degradation of furan: Environmental implications. *Atmospheric Environment* **2010**, *41*, 8796–8810.
- (22) Hodnebrog, O., *et al.*, and Wallington, T. J., Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review, *Reviews of Geophysics.*, **2013**, *51*, 300–378.

Κεφάλαιο 4

Πειραματικό Μέρος

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται, αναλυτικά, οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διατριβής. Αντικείμενο της διδακτορικής εργασίας αποτελεί η κινητική και μηχανιστική μελέτη των αντιδράσεων αέριας φάσης, των ριζών OH και των ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις, φουράνιο (C_4H_4O), 2- και 3-μεθυλ-φουράνιο (2- και 3- C_5H_6O), 2-φουραλδεΐδη (φουρφουράλη, 2- $C_5H_4O_2$) και 2,5-φουρανοδιόνη (μαλεϊκός ανυδρίτης, $C_4H_2O_3$).



E-4.1: Δομή των φουρανικών ενώσεων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Η κινητική μελέτη αντιδράσεων αέριας φάσης προϋποθέτει τον *in-situ* σχηματισμό των δραστικών οντοτήτων, ρίζες OH ή άτομα Cl και την ευαίσθητη ανίχνευση αντιδρώντων ή/και προϊόντων. Ως εκ τούτου, οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για την κινητική ανάλυση των προς μελέτη αντιδράσεων, χαρακτηρίζονται από εγγενείς περιορισμούς, ενώ συχνά απαιτείται η συνδυαστική χρήση τεχνικών ανίχνευσης, προκειμένου να ποσοτικοποιούνται, ευαίσθητα, τα διάφορα αντιδρώντα και προϊόντα. Στην παρούσα διατριβή, για τη διεξοδική και, κατά το δυνατόν, εγκυρότερη και ακριβέστερη διερεύνηση των μελετώμενων αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικά τρεις ανεξάρτητες και συμπληρωματικές πειραματικές τεχνικές, που επέτρεψαν α. την κινητική και μηχανιστική διερεύνηση των αντιδράσεων, σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων που επικρατούν στην ατμόσφαιρα και β. τον έλεγχο της αναπαραγωγισιμότητας των κινητικών δεδομένων και τον χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής

οξειδωσης των προς μελέτη ενώσεων. Συγκεκριμένα οι τρεις διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

A. Η στατική τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα συζευγμένη με Φασματοσκοπία Υπερύθρου (Thermostated PhotoChemical Reactor/Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, TPCR/FTIR), στην οποία χρησιμοποιείται η μέθοδος σχετικής ταχύτητας (Relative Rate Method, RR), για την εξαγωγή κινητικών δεδομένων^{1,2}, (Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης),

B. Ο ατμοσφαιρικός θάλαμος προσομοίωσης της ατμόσφαιρας, με το όνομα THALAMOS³, (ThermALLY regulated AtMOSpheric simulation chamber) που επίσης χρησιμοποιεί την μέθοδο RR, (IMT Lille Douai Institute, CERI Energie et Environment / Unite SAGE – Department Sciences de l’Atmosphere et Genie de l’Environment) και

Γ. Η τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης συζευγμένου με Τετραπολική Φασματομετρία Μαζών^{4,5,6} (Very Low Pressure Reactor/Quadrupole Mass Spectrometry), στην οποία μετρίεται ο απόλυτος συντελεστής ταχύτητας των αντιδράσεων σε πιέσεις μερικών mTorr, αλλά, με κατάλληλη τροποποίηση, μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης η μέθοδος RR (Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης).

Κατά την κινητική μελέτη των αντιδράσεων των ριζών OH και των ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ταχύτητας, $k_{OH+Furan}(T,P)$ και $k_{Cl+Furan}(T,P)$, συναρτήσεως της θερμοκρασίας και της πίεσης. Συγκεκριμένα, οι συντελεστές $k_{OH+Furan}$ μετρήθηκαν σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασιακό εύρος 273 – 363 K, με τις τεχνικές TPCR και THALAMOS, χρησιμοποιώντας υπέρυθη φασματοσκοπία ως τεχνική ανίχνευσης και στις δύο περιπτώσεις, ενώ στη διάταξη THALAMOS χρησιμοποιήθηκε, επιπλέον, η ήπιου χημικού ιονισμού φασματομετρία μαζών. Για τη μελέτη της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων που εκκινούνται από τα άτομα Cl, από την πίεση και την θερμοκρασία σε εύρος, 35 – 760 Torr, και 273 – 363 K, αντίστοιχα, χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά η τεχνική TPCR, καθώς πρόκειται για τη μοναδική, μεταξύ των τριών τεχνικών που παρέχει τη δυνατότητα ρύθμισης της πίεσης στο χώρο αντίδρασης. Επισημαίνεται ότι το εύρος πιέσεων που συναντιούνται στην Τροπόσφαιρα κυμαίνεται μεταξύ ~100 – 760 Torr και συνεπώς καλύπτεται, πλήρως, το εύρος των συνθηκών που λαμβάνουν χώρα οι προς

μελέτη αντιδράσεις, γεγονός που αποτελεί και το μεγάλο πλεονέκτημα της διάταξης. Η συνδυαστική χρήση των τεχνικών TPCR και THALAMOS έχει διττό σκοπό: i. καθίσταται εφικτός ο έλεγχος της αναπαραγωγιμότητας (συνιστώσα τυχαίων σφαλμάτων των μετρήσεων) των κινητικών δεδομένων και ii. συνεισφέρει στην εξαγωγή συμπερασμάτων για το μηχανισμό αντίδρασης των δύο κύριων τροποσφαιρικών οξειδωτικών, ρίζες OH και άτομα Cl, με τις φουρανικές ενώσεις, καθώς για την ανίχνευση των τελικών προϊόντων οξείδωσης χρησιμοποιούνται διαφορετικές, κατάλληλα επιλεγμένες, τεχνικές ανίχνευσης. Με τον τρόπο αυτό και τον κατάλληλο σχεδιασμό των πειραμάτων δύναται να ανιχνευθούν προϊόντα στα οποία ορισμένες τεχνικές δεν είναι ευαίσθητες και με ρύθμιση των αρχικών συνθηκών (π.χ. αρχικές συγκεντρώσεις), εφόσον ταυτοποιηθούν τα τελικά προϊόντα οξείδωσης, είναι δυνατός ο χαρακτηρισμός τους, ως πρωτογενή ή δευτερογενή, ανάλογα με το χρονικό τους αποτύπωμα (temporal profile). Όσον αφορά στην κινητική μελέτη των αντιδράσεων των φουρανίων εκκινούμενες από άτομα Cl, πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας σε συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής πίεσης, $P < 10 \text{ mTorr}$, σε θερμοκρασιακό εύρος 253 – 363 K, με την τεχνική VLPR. Η κινητική μελέτη χημικών αντιδράσεων, στο όριο μηδενικής πίεσης (VLPR/QMS), που εξελίσσονται μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης ή/και παράλληλες διεργασίες, όπως αυτά που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, παρέχει κρίσιμες πληροφορίες για το μηχανισμό με τον οποίον συμβαίνουν οι διεργασίες. Επίσης παρέχει τη δυνατότητα αποτίμησης της σημαντικότητας του εκάστοτε μονοπατιού αντίδρασης, μέσω ποσοτικοποίησής τους, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αξίζει να επισημανθεί ότι η τεχνική VLPR/QMS είναι μία από τις ελάχιστες τεχνικές σε Παγκόσμια κλίμακα που παρέχουν τη συγκεκριμένη δυνατότητα, ενώ σε αντίστοιχες μελέτες, για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας στο όριο μηδενικής πίεσης, χρησιμοποιείται, συνήθως, εξωτερική προσαρμογή των κινητικών δεδομένων (extrapolation), μέσω των εκφράσεων που προσαρμόζουν τον κατά περίπτωση προτεινόμενο μηχανισμό των διεργασιών. Τέλος, η μηχανιστική διερεύνηση των μελετώμενων αντιδράσεων, που περιλαμβάνει την ταυτοποίηση των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξείδωσης, αλλά και την ποσοτικοποίηση της απόδοσης παραγωγής τους, έγινε με τη συνδυαστική χρήση των πειραματικών διατάξεων TPCR και THALAMOS. Η χρήση και των δύο διατάξεων κρίθηκε απαραίτητη, καθώς, όπως προαναφέρθηκε, η κάθε μία από αυτές τις τεχνικές είναι συζευγμένη με διαφορετικές

τεχνικές ανίχνευσης και μπορούν να παρέχουν διαφορετικές πληροφορίες σχετικά με τα τελικά προϊόντα ατμοσφαιρικής οξειδωσης, των προς μελέτη φουρανικών ενώσεων.

Ακολούθως, περιγράφονται λεπτομερώς οι τρεις προαναφερθείσες διατάξεις. Συγκεκριμένα, αναλύονται τα κύρια μέρη και η αρχή λειτουργία τους, οι κρίσιμες παράμετροι των συστημάτων, καθώς επίσης οι βασικές αρχές λειτουργίας των συσκευών και των τεχνικών ανίχνευσης, που χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον, περιγράφονται οι πειραματικές διαδικασίες και οι μέθοδοι ανάλυσης που εφαρμόστηκαν σε κάθε διάταξη, για την κινητική και τη μηχανιστική μελέτη των αντιδράσεων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Τέλος, αναλύονται τα τυχαία και τα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων και περιγράφεται η μεθοδολογία συμπερίληψής τους στις μετρήσεις.

4.1 Τεχνική TPCR/FT-IR

Η πειραματική διάταξη TPCR/FTIR αποτελείται από πέντε κύρια μέρη, που απεικονίζονται σχηματικά στο Σ – 4.1.1:

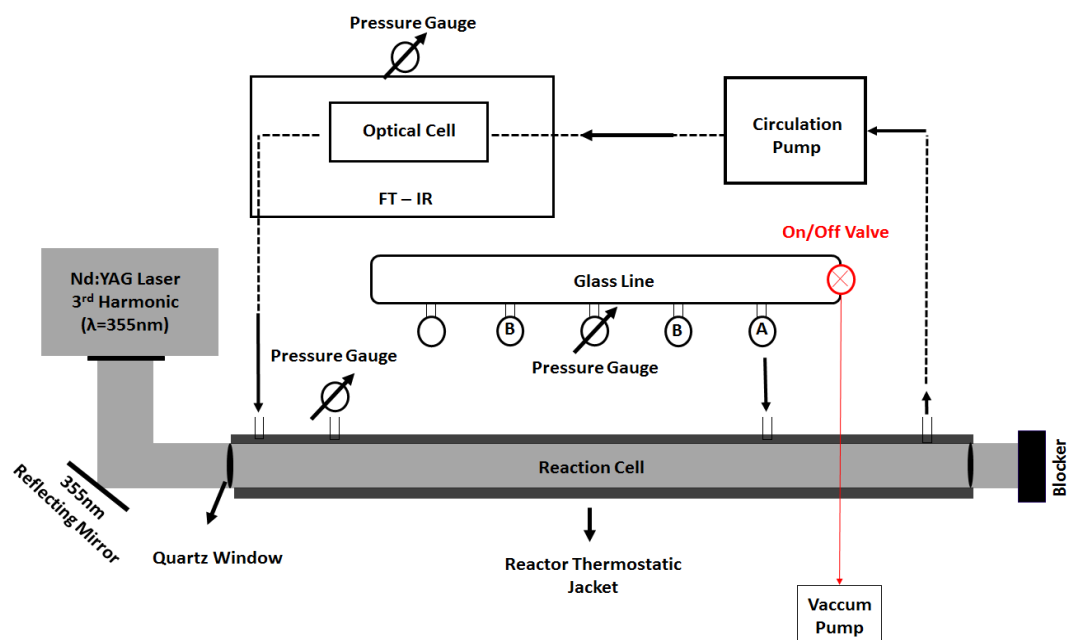
α. ένα κυλινδρικό αντιδραστήρα, μήκους 84 cm, στο εσωτερικό του οποίου συντελείται η εκάστοτε, προς μελέτη, διεργασία. Εξωτερικά ο αντιδραστήρας περιβάλλεται από ένα δεύτερο όγκο (jacket), που επιτρέπει τη θερμοστάτηση του χώρου αντίδρασης, με την κυκλοφορία κατάλληλου υγρού, από δεξαμενή ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας. Στα άκρα του αντιδραστήρα είναι προσαρτημένα οπτικά παράθυρα χαλαζία, ώστε να επιτρέπεται η είσοδος υπεριώδους ακτινοβολίας στο εσωτερικό του και από κατάλληλα επιλεγμένες πρόδρομες ενώσεις να παράγονται φωτολυτικά (άτομα Cl) ή φωτοχημικά (ρίζες OH) οι δραστικές οντότητες του μελετούμενου χημικού συστήματος. Τέλος, ο αντιδραστήρας είναι εφοδιασμένος με απομονώσιμες εισόδους/εξόδους (on/off valves), για την είσοδο/κυκλοφορία/απομάκρυνση των αέριων ενώσεων και σε μία εξ αυτών, στο κέντρο του αντιδραστήρα, προσαρμόζεται ο μετρητής πίεσης, ώστε να ρυθμίζεται και να προσδιορίζεται η πίεση στο εσωτερικό του,

β. το σύστημα προετοιμασίας και χειρισμού των αερίων, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή αέριων μιγμάτων, την ελεγχόμενη παροχή τους στον αντιδραστήρα και στο οπτικό κελί ανίχνευσης, καθώς επίσης, για την εκκένωσή τους,

γ. ένα Nd-Yag Laser, του οποίου χρησιμοποιείται η τρίτη αρμονική ($\lambda=355$ nm, 1–10 Hz) για τη φωτολυτική ή φωτοχημική παραγωγή των δραστικών οντοτήτων, από τις πρόδρομες ενώσεις τους,

δ. ένα φασματοφωτόμετρο υπερύθρου (FTIR), που φιλοξενεί το οπτικό κελί, εντός του οποίου μεταφέρεται το ομογενοποιημένο αντιδρών μίγμα και συντελείται η ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση σταθερών αντιδρώντων και προϊόντων και

ε. μία αντλία ανακύκλωσης (circulation Teflon – pump), που διασυνδέει τον αντιδραστήρα με το οπτικό κελί, σε ένα κλειστό κύκλωμα, και ομογενοποιεί τη σύσταση μεταξύ των δύο χώρων (αντίδρασης – ανίχνευσης).



Σ-4.1.1: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης TPCR/FT-IR όπως χρησιμοποιήθηκε για την κινητική μελέτη των αντιδράσεων αέριας φάσης των ριζών OH και των ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις και για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξείδωσης. Στο σχήμα απεικονίζονται τα κύρια μέρη της διάταξης και συγκεκριμένα α. ο αντιδραστήρας, β. η γραμμή παροχής και εκκένωσης των αερίων, γ. το Nd:YAG laser, δ. το οπτικό κελί, τοποθετημένο εντός του φασματοφωτομέτρου IR και ε. η αντλία ανακύκλωσης.

Όλα τα κύρια τμήματα της διάταξης TPCR διαθέτουν ρυθμιστικές και on/off βαλβίδες, ώστε να ελέγχεται η ασφαλής παροχή αερίων και να είναι δυνατή η απομόνωσή τους. Η διασύνδεση των όγκων που απαρτίζουν την διάταξη TPCR/FTIR συντελείται μέσω χρήσης Teflon tubes (1/4”), ενώ η διάταξη είναι σχεδιασμένη, ώστε όλα τα τμήματα να μπορούν να εκκενώνονται ανεξάρτητα, μέσω κατάλληλα σχεδιασμένων συστοιχιών βαλβίδων παράκαμψης (bypass). Τα προς εκκένωση αέρια καταλήγουν σε μία

περιστροφική αντλία (ALCATEL Pascal 2005SD), η οποία δημιουργεί κενό της τάξης 10^{-3} Torr. Επισημαίνεται, ότι πριν την αντλία κενού έχει προσαρτηθεί παγίδα υγρού αζώτου, όπου συμπυκνώνονται, μεταξύ άλλων, διαβρωτικά και τοξικά αέρια ελαχιστοποιώντας την καταπόνηση της αντλίας κενού. Τέλος, όπως φαίνεται στο σχήμα Σ-4.1.1, κάθε τμήμα της διάταξης είναι εφοδιασμένο με βαθμονομημένους μετρητές πίεσης, κατάλληλου εύρους απόκρισης, οι οποίοι αφενός εξυπηρετούν τον ασφαλή χειρισμό των αερίων και συγχρόνως χρησιμοποιούνται για την ακριβή μέτρηση της πίεσης στο χώρο αντίδρασης και ανίχνευσης. Ο τρόπος μέτρησης της πίεσης περιγράφεται αναλυτικά στο παράρτημα Π.1.

4.1.2 TPCR/FTIR: Οργανολογία

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται αναλυτικά τα κύρια μέρη της διάταξης TPCR/FTIR και η λειτουργία τους, καθώς επίσης, αναφέρονται οι κρίσιμες παράμετροι του συστήματος και οι βασικές αρχές λειτουργίας των συσκευών.

4.1.2.1 Αντιδραστήρας

Την “καρδιά” του συστήματος την αποτελεί ο αντιδραστήρας, καθώς αποτελεί το χώρο εντός του οποίου συμβαίνουν οι προς μελέτη φωτοχημικές διεργασίες. Πρόκειται για μία κυλινδρική διπλότοιχη κατασκευή, μήκους $L = 84$ cm, εσωτερικής διαμέτρου i.d. $= 4$ cm και όγκου $V_R = 1.06$ dm³. Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από πυράντοχο γυαλί και στα άκρα του είναι προσαρτημένα οπτικά παράθυρα χαλαζία (quartz), διαπερατά στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV, Ultra Violet Radiation). Το υπεριώδες φως χρησιμοποιείται για την *in-situ* παραγωγή των δραστικών οντοτήτων στο χώρο αντίδρασης, μέσω φωτολυτικής διάσπασης κατάλληλα επιλεγμένων πρόδρομων ενώσεων. Το εσωτερικό του αντιδραστήρα είναι επιστρωμένο με λεπτό υμένιο φθοροπολυμερούς (Teflon® FEP-121A), προκειμένου να περιοριστούν οι ετερογενείς διεργασίες επί των τοιχωμάτων του (προσρόφηση, υδρόλυση, πολυμερισμός). Αξίζει να σημειωθεί ότι η ενδεχόμενη ετερογενής κατανάλωση των αντιδρώντων ελέγχεται πειραματικά, σε κάθε μέτρηση. Στο διάκενο του διπλότοιχου αντιδραστήρα (υποθάλαμος θερμοστάτησης), κυκλοφορεί κατάλληλα επιλεγμένο υγρό με τη βοήθεια εξωτερικής θερμοστατικής μονάδας (Circulation Pump – Haake D8), παρέχοντας τη δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας του χώρου αντίδρασης. Κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων σε θερμοκρασίες ≤ 0 °C, χρησιμοποιήθηκε, επιπλέον,

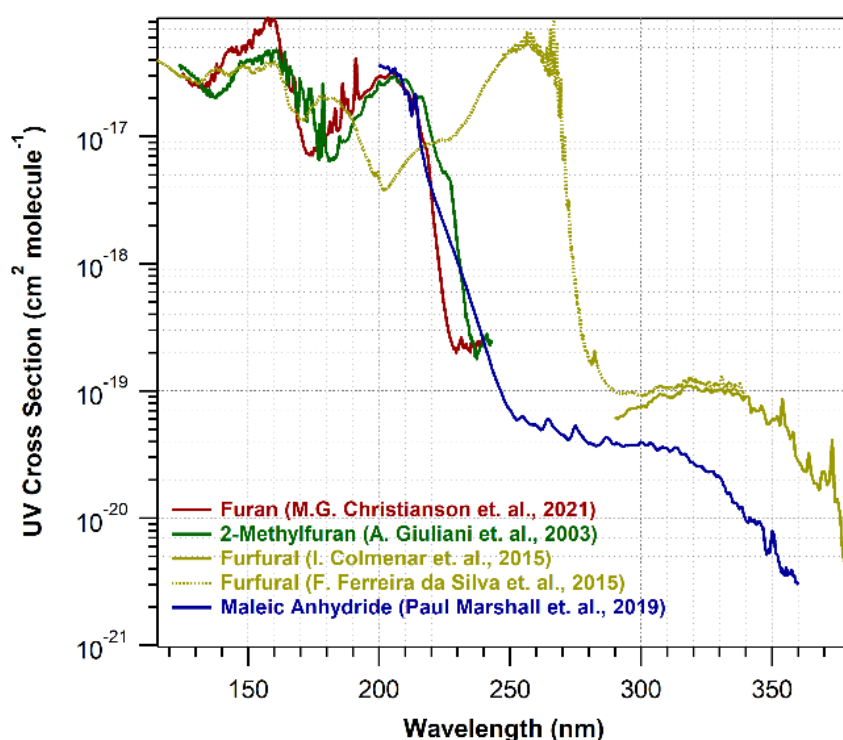
κατάλληλη ψυκτική μονάδα (Haake EK90), που δύναται να ρυθμίσει τη θερμοκρασία του λουτρού θερμοστάτησης μεταξύ 183 και 293 K. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 296 K, χρησιμοποιήθηκε νερό (H₂O), ως κυκλοφορητικό υγρό, ενώ στις χαμηλότερες, μεθανόλη (CH₃OH). Η επιλογή των δύο αυτών υγρών/ρευστών έγινε με κριτήριο τις φυσικές τους ιδιότητες (σημείο βρασμού, σημείο τήξης, ιξώδες), και επιτρέπουν τη θερμοστάτηση του αντιδραστήρα, σε εύρος θερμοκρασιών αντίστοιχο με αυτό της τροπόσφαιρας και της στρατόσφαιρας (243 – 363 K), στο οποίο διεξήχθησαν τα πειράματα. Ο αντιδραστήρας είναι καλυμμένος με θερμομονωτικό υλικό (AF/ARMAFLEX), ώστε να μειώνονται, όσο γίνεται αποτελεσματικότερα, οι θερμικές απώλειες, λόγω της διαφορετικής θερμοκρασίας μεταξύ του χώρου αντίδρασης και του περιβάλλοντος και τελικά η θερμοκρασία του αντιδραστήρα να είναι παραπλήσια, με αυτή του λουτρού θερμοστάτησης (± 2 K, στις ακραίες θερμοκρασίες και ± 1 K σε θερμοκρασίες πλησίον της θερμοκρασίας δωματίου). Η κύρια αιτία απόκλισης της θερμοκρασίας μεταξύ λουτρού και αντιδραστήρα είναι η ανακύκλωση του θερμοστατικού ρευστού, μέσω θερμομονωμένων tygon® tubes, μεταξύ των δύο χώρων, που όπως αναφέρθηκε και αναμένεται ήταν εντονότερη σε θερμοκρασίες μακριά από αυτή του δωματίου.

Στο ανώτερο μέρος του αντιδραστήρα είναι προσαρτημένες τέσσερις είσοδοι. Μία εξ αυτών χρησιμοποιείται για την εισαγωγή του αντιδρώντος μίγματος στο χώρο αντίδρασης, καθώς και την εκκένωσή του από αυτόν, ενώ άλλη μία, στο κέντρο του αντιδραστήρα, για τη μέτρηση της πίεσης στο εσωτερικό του. Οι δύο είσοδοι που έχουν προσαρτηθεί στα άκρα του, πλησίον των οπτικών παραθύρων, χρησιμοποιούνται για τη διασύνδεση του αντιδραστήρα με την αντλία ανακύκλωσης και το χώρο ανίχνευσης (οπτικό κελί IR), σχηματίζοντας ένα κλειστό κύκλωμα κυκλοφορίας του αερίου μίγματος. Η αντλία ανακύκλωσης (KNF-N820.3FT.40.18) έχει ρυθμό άντλησης 20 L min⁻¹ και επιτρέπει την ταχεία μεταφορά του αντιδρώντος μίγματος από το χώρο αντίδρασης στο χώρο ανίχνευσης και την ομογενοποίησή του, μεταξύ των δύο όγκων, σε χρονικό διάστημα μικρότερο από 20 λεπτά, όπως ελέγχεται, πειραματικά, μέσω συλλογής διαδοχικών φασμάτων IR.

4.1.2.2 Nd:YAG Laser – Παραγωγή Δραστικών Οντοτήτων

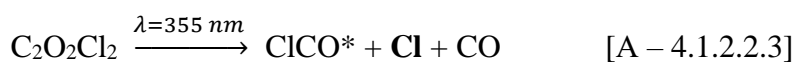
Η παραγωγή των δραστικών οντοτήτων, ρίζες OH και άτομα Cl, εκκινήθηκε μέσω φωτολυτικής διάσπασης κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων, κατά την έκθεσή τους σε υπεριώδη ακτινοβολία. Τα κριτήρια επιλογής του μήκους κύματος ακτινοβολίας και των πρόδρομων ενώσεων είναι: α. Η πρόδρομη ένωση να απορροφάει σχετικά έντονα στο επιλεγμένο μήκος κύματος ακτινοβολίας και η κβαντική απόδοση διάσπασης να είναι υψηλή, β. να μην επάγει, κατά το δυνατόν, τη φωτοδιάσπαση των υπόλοιπων αντιδρώντων και προϊόντων της προς μελέτη αντίδρασης και γ. να μην παράγει διεγερμένες οντότητες που επηρεάζουν τη χημεία της μελετούμενης αντίδρασης.

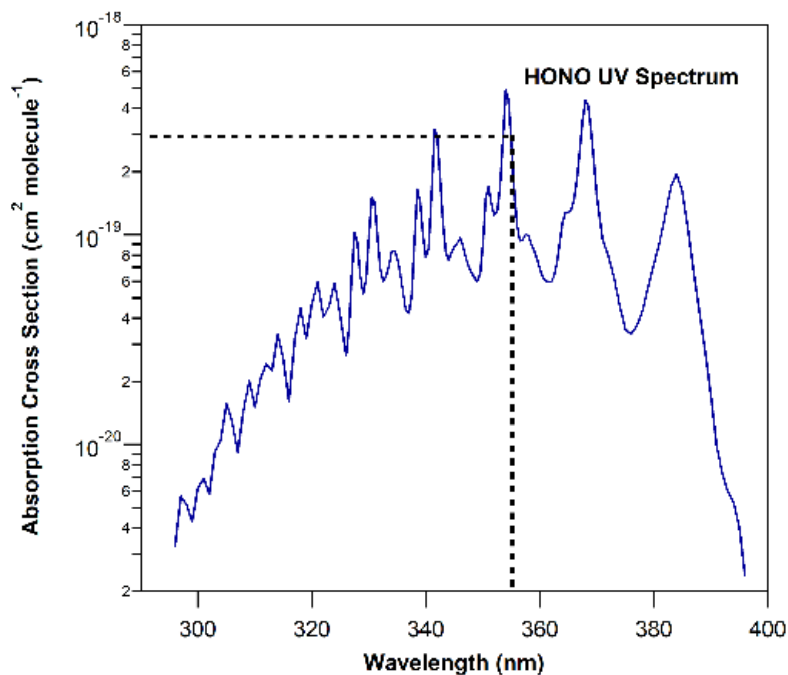
Από τα βιβλιογραφικά δεδομένα φασμάτων υπεριώδους, για τις φουρανικές ενώσεις που μελετήθηκαν⁷⁻¹¹ φαίνεται ότι η απορρόφησή τους εξασθενίζει σε μήκη κύματος μεγαλύτερα των $\lambda = 300$ nm ($\Delta - 4.1.2.2.1$).



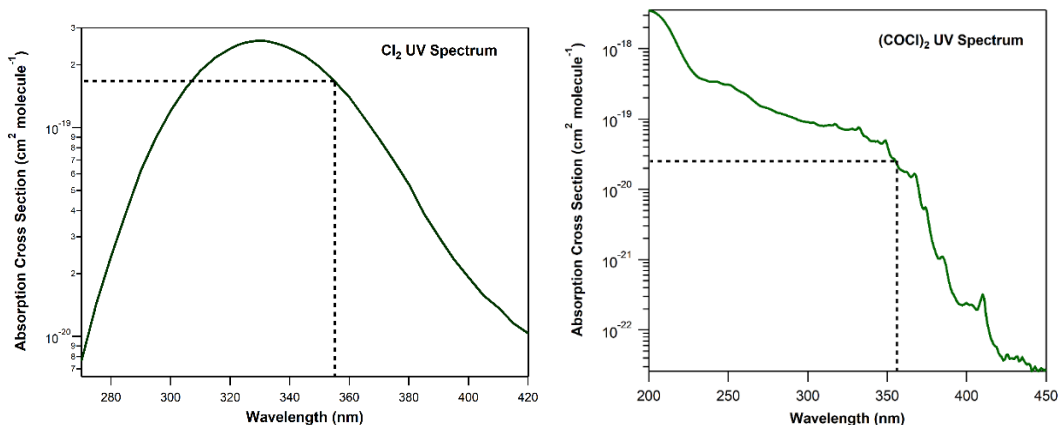
$\Delta - 4.1.2.2.1$: Διάγραμμα ενεργού διατομής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας των φουρανικών ενώσεων, φουράνιο (μπορντό), 2-μεθυλ-φουράνιο (πράσινο), φουρφουράλης (κίτρινο) και μαλεϊκού ανυδρίτη (μπλε). Ένθετα παρατίθενται οι βιβλιογραφικές πηγές των φασμάτων.

Ως εκ τούτου, για τη φωτολυτική/φωτοχημική παραγωγή ατόμων Cl και ριζών OH επιλέχθηκαν ως πηγές ακτινοβολίας, είτε broad-band λυχνίες εκπομπής στο UV-A ($\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$), είτε laser ακτινοβολία, $\lambda = 355 \text{ nm}$. Σε κάθε περίπτωση, η ενδεχόμενη φωτοδιάσπαση των αντιδρώντων και των προϊόντων της αντίδρασης ελέγχθηκε ενδελεχώς και αποτιμήθηκε και συμπεριλήφθηκε η επίδρασή της στη μελέτη της κινητικής των αντιδράσεων ή/και της απόδοσης παραγωγής προϊόντων. Από το σύνολο των ενώσεων που διερευνήθηκαν, ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ριζών OH επιλέχθηκε το νιτρώδες οξύ¹² (HONO), ενώ για την παραγωγή ατόμων Cl, το μοριακό χλώριο^{13,14} (Cl₂). Σε περιπτώσεις που διαπιστώθηκε ότι το Cl₂ δημιουργούσε περιπλοκές στο χημικό σύστημα, χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση παραγωγής ατόμων Cl, το οξαλικό χλώριο¹⁵ (C₂O₂Cl₂). Όπως φαίνεται στα διαγράμματα (Δ – 4.1.2.2.2 – Δ – 4.1.2.2.4), οι τρεις ενώσεις που επιλέχθηκαν ως πρόδρομες των δραστικών οντοτήτων, απορροφούν ισχυρά σε ακτινοβολία μήκους κύματος $\lambda > 300 \text{ nm}$ και η κβαντική απόδοση φωτοδιάσπασής τους, στο εύρος υπεριώδους ακτινοβολίας ενδιαφέροντος είναι ικανοποιητική, ώστε να διασφαλιστεί η αποτελεσματική παραγωγή ριζών OH και ατόμων Cl. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η κβαντική απόδοση ατόμων Cl, από τη φωτοδιάσπαση του Cl₂ και του C₂O₂Cl₂ είναι $\Phi_{355\text{nm}} = 2^{14}$ και $\Phi_{\sim 351\text{nm}} = 1.03 \pm 0.12^{15}$, αντίστοιχα, ενώ η φωτοχημική διάσπαση του HONO, οδηγεί στην παραγωγή ριζών OH με $\Phi_{365\text{nm}} = 0.92 \pm 0.16^{16}$. Οι αντιδράσεις μέσω των οποίων γίνεται η παραγωγή των επιθυμητών οντοτήτων είναι:





Δ – 4.1.2.2.2: Διάγραμμα ενεργού διατομής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας του νιτρώδους οξέος, HONO. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στην τιμή της ενεργού διατομής απορρόφησης σε μήκος κύματος $\lambda=355 \text{ nm}$ $\sigma_{(355\text{nm})} = 2.76 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$.



Δ – 4.1.2.2.3 και Δ – 4.1.2.2.4: Διάγραμμα ενεργού διατομής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας του μοριακού χλωρίου, Cl_2 (αριστερά) και οξάλικου χλωρίου, $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ (δεξιά). Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στην τιμή της ενεργού διατομής απορρόφησης σε μήκος κύματος $\lambda=355 \text{ nm}$, $\sigma_{\text{Cl}_2} = 1.66 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ και $\sigma_{\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2} = 2.58 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$.

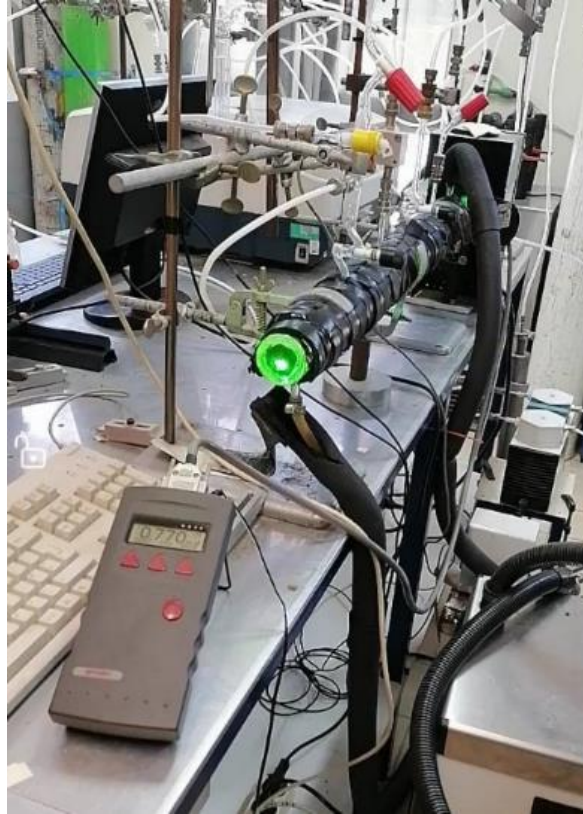
Όσον αφορά στις πηγές ακτινοβολίας που επιλέχθηκαν, στα πειράματα που διεξήχθησαν στο εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής κινητικής, με την πειραματική διάταξη TPCR, χρησιμοποιήθηκε η τρίτη αρμονική (3ω , $\lambda=355 \text{ nm}$) ενός Q-Switched Nd:YAG (Neodymium: Yttrium Aluminium Garnet) Laser. Η χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας laser υπερτερεί συγκριτικά με τις UV-A λυχνίες εκπομπής ευρέως φάσματος, καθώς περιορίζει το ενδεχόμενο φωτοδιάσπασης των φουρανίων σε διαφορετικά μήκη κύματος, από το επιλεγμένο, για τη φωτοεπαγόμενη παραγωγή των

δραστικών οντοτήτων, ενώ συγχρόνως η λαμπρότητά του καθιστά πολύ αποτελεσματική την παραγωγή των επιθυμητών ριζών. Επισημαίνεται ότι η ροή των φωτονίων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα γίνεται να προσαρμοστεί με τη χρήση κατάλληλων οπτικών φίλτρων απόσβεσης (Neutral Density Filters) και με την αλλαγή της συχνότητας ακτινοβολίας του παλμικού laser, όπως συνέβη, όποτε χρειάστηκε.

Συνοπτικά, το Nd:YAG¹⁷ είναι ένα Laser στερεάς κατάστασης και στην επαγόμενη από φως εκπομπή ακτινοβολίας συμμετέχουν τέσσερα ηλεκτρονικά επίπεδα (Παράρτημα Π-2). Το οπτικά ενεργό μέσο είναι η λανθανίδα νεοδύμιο (Nd), που φιλοξενείται, ως μέταλλο εμπλουτισμού, σε έναν πορφυρό, ημιδιαφανή κρύσταλλο $Y_3Al_5O_{12}$ (Yttrium Aluminum Garnet, YAG). Η οπτική κοιλότητα του Nd:YAG laser σχηματίζεται μεταξύ δύο κατόπτρων υψηλής ανακλαστικότητας και η laser ακτινοβολία που παράγεται είναι στα 1064 nm. Αμέσως μετά το δεύτερο κάτοπτρο υπάρχει μία οπτική διάταξη καθυστέρησης (quarter-wave plate, $\lambda/4$), που με συγκεκριμένη, ρυθμιζόμενη συχνότητα επιτρέπει την έξοδο της laser ακτινοβολίας από την οπτική κοιλότητα, όταν η αναστροφή πληθυσμών μεγιστοποιείται, με κριτήριο την πόλωση του φωτός. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η παλμική λειτουργία του Nd:YAG και η τεχνική είναι γνωστή ως Q-Μετατροπή (Q-Switching). Μέσω του μετατροπέα Q, δημιουργούνται παλμοί laser, μικρής διάρκειας και εξαιρετικά υψηλής έντασης. Η ακτινοβολία laser μήκους κύματος $\lambda = 355$ nm, που χρησιμοποιήθηκε στα συγκεκριμένα πειράματα, παράχθηκε με τη χρήση δύο μονάδων κρυστάλλων διπλασιασμού συχνότητας φωσφορικού δι-δευτεριούχου καλίου (KD*P), στις οποίες με κατάλληλο συνδυασμό φωτονίων παράγεται, στον πρώτο κρύσταλλο, η δεύτερη (2ω , $\lambda = 532$ nm) αρμονική της θεμελιώδους μετάπτωσης (ω , $\lambda = 1064$ nm) και στον δεύτερο κρύσταλλο, η τρίτη αρμονική της (3ω , $\lambda = 355$ nm). Η ισχύς της laser ακτινοβολίας μετριέται πριν και μετά τον αντιδραστήρα, για το συγκεκριμένο μήκος κύματος ακτινοβολία και τη συχνότητα παλμών του laser (1 – 10 Hz), με βαθμονομημένο ισχυόμετρο (power meter), στο οποίο προσαρμόζεται διαχωριστής δέσμης, ώστε να μην εκτίθεται το φωτοστοιχείο σε ένταση ακτινοβολίας που μπορεί να το καταστρέψει. Με τον τρόπο αυτό εκτιμάται η ροή φωτονίων (F) στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και είναι δυνατόν, στη συνέχεια, να εκτιμηθεί η αρχική συγκέντρωση των δραστικών οντοτήτων ($[X_0]$) που παράγονται, δεδομένης, επίσης, της ενεργού διατομής απορρόφησης, $\sigma(\lambda, T)$, της πρόδρομης ένωσης, της αρχικής της συγκέντρωσης και της κβαντικής απόδοσης φωτοδιάσπασης, $\Phi(\lambda)$. Επισημαίνεται ότι η αρχική συγκέντρωση των δραστικών οντοτήτων δεν

χρησιμοποιείται σε κανένα στάδιο ανάλυσης και προσδιορίζεται κατ' εκτίμηση, ώστε να είναι εφικτή η ρύθμιση του χρόνου ακτινοβολίας από τον αναλυτή.

$$[X_0] = [\text{Precursor}] \times \sigma_{\lambda=355 \text{ nm}}(\text{precursor}) \times \Phi(\lambda) \times F \quad [\text{E-4.1.2.2.1}]$$

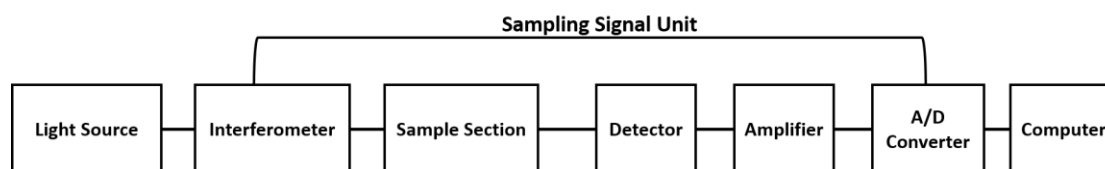


E – 4.1.2.2.1: Δέσμη ακτινοβολίας του Nd:YAG laser, μήκους κύματος 355 nm, κατά την είσοδό της στον αντιδραστήρα της διάταξης TPCR. Η μετρούμενη ένταση από το πυροηλεκτρικό στοιχείο περιγράφει την ισχύ της εισερχόμενης ή εξερχόμενης laser ακτινοβολίας (ανάλογα με το σημείο τοποθέτησης της κεφαλής) και αποτελεί το ~6 % της ισχύος της ακτινοβολίας που προσπίπτει στο διαχωριστή δέσμης, που προστατεύει το φωτοστοιχείο.

4.1.2.3 Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου (TPCR/FTIR)

Ως τεχνική ανίχνευσης της σύστασης του αντιδρώντος μίγματος, σε σύζευξη με την πειραματική διάταξη TPCR χρησιμοποιήθηκε η μετασχηματιζόμενη, κατά Fourier, Υπέρυθρη Φασματοσκοπία. Ακολούθως, περιγράφονται εκτενώς τα κύρια μέρη του φασματοφωτομέτρου υπερύθρου, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή, ενώ στο παράρτημα Π.3 περιγράφονται οι βασικές αρχές που διέπουν την Υπέρυθρη Φασματοσκοπία.

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά¹⁸ του φασματοφωτόμετρου JASCO FTIR που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή συνοψίζονται στον πίνακα Π – 4.1.2.3.1 και στο Σ – 4.1.2.3.1, ενώ τα κύρια μέρη του να είναι: α. η πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, β. το συμβολόμετρο Michelson, γ. ο χώρος εισαγωγής δείγματος, δ. ο φωτοανιχνευτής και ε. η μονάδα ηλεκτρονικής επεξεργασίας.



Σ – 4.1.2.3.1: Δομικά στοιχεία της μονάδας δειγματοληψίας του φασματοφωτομέτρου JASCO 6300¹⁸.

Π – 4.1.2.3.1: Τεχνικά χαρακτηριστικά του FT-IR JASCO/6300¹⁸.

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

Αναλυτικά, το όργανο διαθέτει μια κεραμική λυχνία πυρακτώσεως, υψηλής έντασης, με συνεχές φάσμα εκπομπής μεταξύ $350 - 7800 \text{ cm}^{-1}$, η οποία θερμαινόμενη παράγει την υπέρυθη ακτινοβολία. Η δέσμη της ακτινοβολίας κατευθύνεται στο συμβολόμετρο Michelson, μέσω του οποίου παράγεται το χρονοεξαρτημένο σήμα έντασης της ακτινοβολίας της πηγής $I(t)$, γνωστό ως συμβολογράφημα. Ο οπτικός διαχωρισμός (διαχωριστής δέσμης, ΔΔ) της δέσμης ακτινοβολίας που εισέρχεται στο συμβολόμετρο, σε δύο κάθετες συνιστώσες επιτρέπει, στη συνέχεια, μέσω δύο κατόπτρων (ένα σταθερό και ένα κινητό), τη συμβολή τους, κατόπιν επιστροφής τους στον ΔΔ κατά τη συγγραμμική τους κατεύθυνση προς τον ανιχνευτή. Η δέσμη που προκύπτει από τη συμβολή, πριν φτάσει στον ανιχνευτή, διέρχεται από το οπτικό κελί ανίχνευσης. Η συμβολή των παράλληλων κυμάτων μετά τον ΔΔ καθορίζεται από τη θέση του κινητού κατόπτρου (διαφορά φάσης των δύο κυμάτων) και με τον μετασχηματισμό κατά Fourier, ο χώρος του χρόνου μετατρέπεται σε χώρο συχνοτήτων, ώστε να είναι εφικτό, μέσω κίνησης του κινητού κατόπτρου, σε συγκεκριμένο εύρος και επιλεγμένο βήμα, να παράγεται το φάσμα της έντασης της ακτινοβολίας, $I(\tilde{\nu})$, που διέρχεται από το δείγμα, με συγκεκριμένη διακριτική ικανότητα, $\Delta\tilde{\nu}$. Συγκεκριμένα, στο συμβολόμετρο JASCO 6300, τα δύο κάτοπτρα είναι επιχρυσωμένα, ώστε να διασφαλίζεται η υψηλή ανακλαστικότητά τους και είναι κάθετα τοποθετημένα, σε συγκεκριμένη απόσταση από τον διαχωριστή δέσμης (Ge/KBr Beam Splitter, 50 % ανακλαστικός και 50 % διαπερατός, 45°). Η θέση του κινητού κατόπτρου καταγράφεται κάθε χρονική στιγμή από ένα laser He/Ne και καθορίζει το είδος της συμβολής (ενισχυτική/καταστρεπτική). Στα πειράματα της παρούσας διατριβής, χρησιμοποιήθηκε ένα ειδικά κατασκευασμένο γυάλινο οπτικό κελί ανίχνευσης, μήκους 16.31 cm, στα άκρα του οποίου έχουν προσαρτηθεί οπτικά παράθυρα βρωμιούχου καλίου, KBr, με υψηλή διαπερατότητα στο παράθυρο της υπέρυθρης ακτινοβολίας ενδιαφέροντος. Η χρήση οπτικών παραθύρων KBr επιτρέπει την αποτελεσματική διέλευση φωτός, για $\tilde{\nu} > 350 \text{ cm}^{-1}$ (cut-off) με απώλεια¹⁹ $\sim 4.5 \%$ ανά οπτικό παράθυρο. Ο πυροηλεκτρικός ανιχνευτής (pyroelectric) που χρησιμοποιήθηκε ήταν τύπου DLA-TGS (Deuterated L-Alanine doped TriGlycine Sulphate) και εμφανίζει υψηλής ευαισθησίας απόκριση σε θερμοκρασία δωματίου, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η ψύξη του σε θερμοκρασία υγρού αζώτου, όπως συμβαίνει με άλλου τύπου ανιχνευτές, για παράδειγμα τους ευρέως χρησιμοποιούμενους ανιχνευτές MCT (Mercury Cadmium Telluride), οι οποίοι αποπολώνονται, αυθόρμητα, σε θερμοκρασίες

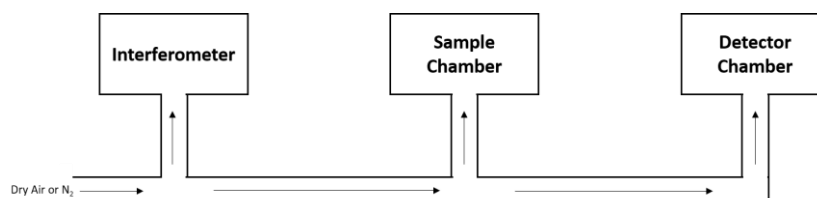
μεγαλύτερες των 214 K (Θερμοκρασία Curie). Το τελευταίο διασφαλίζεται μέσω εμπλουτισμού του TGS με Δευτέριο, ώστε να ανυψωθεί η θερμοκρασία Curie, και L-alanine, προκειμένου να αποτραπεί η μόνιμη αποπόλωση του ανιχνευτή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από τη θερμοκρασία Curie.

Στο σύνολο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με την τεχνική TPCR-FTIR, λήφθηκαν φάσματα εύρους $350 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, όπου ανιχνεύονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των δονητικο-περιστροφικών διεγέρσεων των φουρανικών ενώσεων και των μορίων αναφοράς, οι αρμονικές τους καθώς και οι δονήσεις συνδυασμού. Στην πλειονότητα των πειραμάτων, τα φάσματα υπερύθρου που καταγράφηκαν ήταν το αποτέλεσμα της στατιστικής υπέρθεσης 64 ή 32 σαρώσεων (64 ή 32 co-added scans) και λήφθηκαν με διακριτική ικανότητα $R = 1 \text{ cm}^{-1}$. Η συγκεκριμένη διακριτική ικανότητα επαρκεί για την καταγραφή φασμάτων υψηλής ποιότητας και την πλήρη αποτύπωση της λεπτομερούς δονητικοπεριστροφικής υφής των ενώσεων, που εμπεριέχονται στη μελέτη, ενώ ταυτόχρονα διασφαλίζεται η απαιτούμενη υψηλή ευαισθησία για ποσοτική ανάλυση, χωρίς να πρόκειται για απαγορευτικά χρονοβόρα διαδικασία. Το τελευταίο αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για τα πειράματα της παρούσας διατριβής, καθώς μειώνει το συνολικό το χρόνο διάρκειας του πειράματος και συνεπώς τη συνεισφορά των δευτερογενών διεργασιών. Η συνεισφορά αυτή πρέπει να συμπεριληφθεί αναλυτικά στις κινητικές εκφράσεις και εξαρτάται από τη χρονική διάρκεια του πειράματος, καθώς οι δευτερογενείς διεργασίες συμβαίνουν διαρκώς στο “παρασκήνιο” της πρωτογενούς αντίδρασης (ακόμα και απουσία ακτινοβολήσης). Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων, ακόμα και για τις κορυφές χαμηλής απορροφητικότητας ήταν πάντα μικρότερη του $< 0.5 \%$, σε όλες τις περιπτώσεις. Η λήψη των φασμάτων διεξήχθη με το λογισμικό πρόγραμμα Spectra Manager II, Revision 9E, ενώ για την κινητική ανάλυση και την ανάλυση, κατά τον προσδιορισμό της απόδοσης προϊόντων, χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα σχεδιασμένα προγράμματα εσωτερικής ανάπτυξης του εργαστηρίου LAPKIN, σε εσωτερική γλώσσα προγραμματισμού του προγράμματος Wavemetrics IGOR Pro.

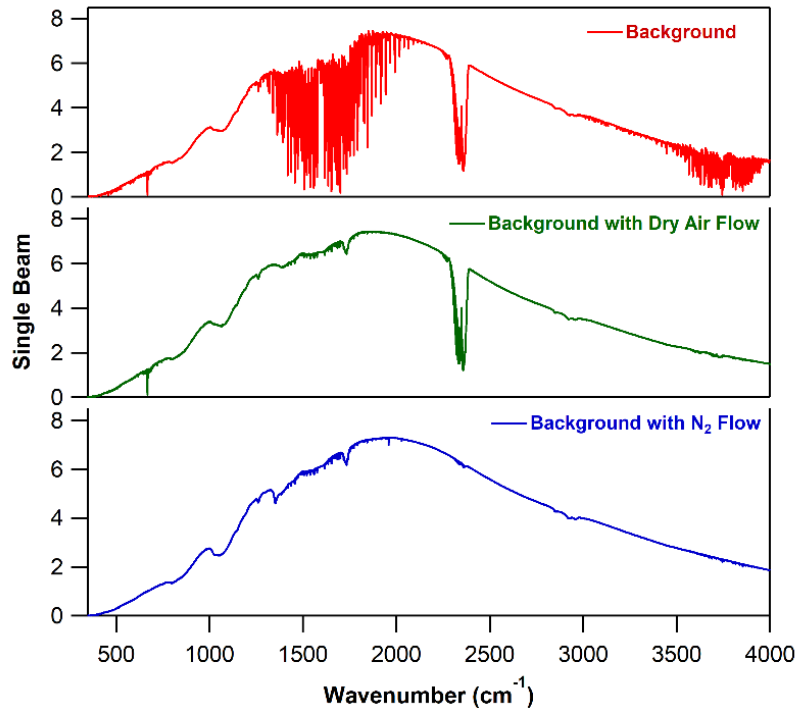
Τέλος, επισημαίνεται, ότι τόσο στο συμβολόμετρο, όσο και στο χώρο δειγματοληψίας και ανίχνευσης ($\Sigma - 4.1.2.3.2$), τροφοδοτείται, υπό συνθήκες συνεχούς ροής, ξηρός αέρας ή άζωτο (purging), ώστε να απομακρύνεται μηχανικά η υγρασία και το διοξείδιο του άνθρακα, καθώς τα επίπεδα αφθονίας τους στον ατμοσφαιρικό αέρα, συνιστούν τις δύο ενώσεις, δύο ισχυρούς απορροφητές υπερύθρου και περιπλέκουν σημαντικά την

ποσοτική ανάλυση, σε πολλές των περιπτώσεων. Για παράδειγμα, ορισμένες φουρανικές ενώσεις, όπως ο μαλεϊκός ανυδρίτης και η φουρφουράλη, περιέχουν καρβονυλικές ομάδες στο μόριό τους και εμφανίζουν χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης στην περιοχή των 1800 cm^{-1} . Η δόνηση κάμψης του H_2O εμφανίζεται σε παραπλήσια περιοχή και επιπρόσθετα, η δονητικοπεριστροφική της υφή, δεν αναλύεται επαρκώς στη διακριτική ικανότητα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, με αποτέλεσμα η παρουσία H_2O , σε όποιο διαμέρισμα του οργάνου, να δυσχεραίνει, σημαντικά, την ανάλυση των δεδομένων. Ιδιαίτερα κρίσιμο ήταν το purging του οργάνου με N_2 υψηλής καθαρότητας στα πειράματα προσδιορισμού απόδοσης προϊόντων, σε πολλές περιπτώσεις, π.χ., του μαλεϊκού ανυδρίτη, όπου ένα εκ των κύριων προϊόντων ήταν το CO_2 και απαιτείται ιδιαίτερα σταθερό και μικρό υπόβαθρο.

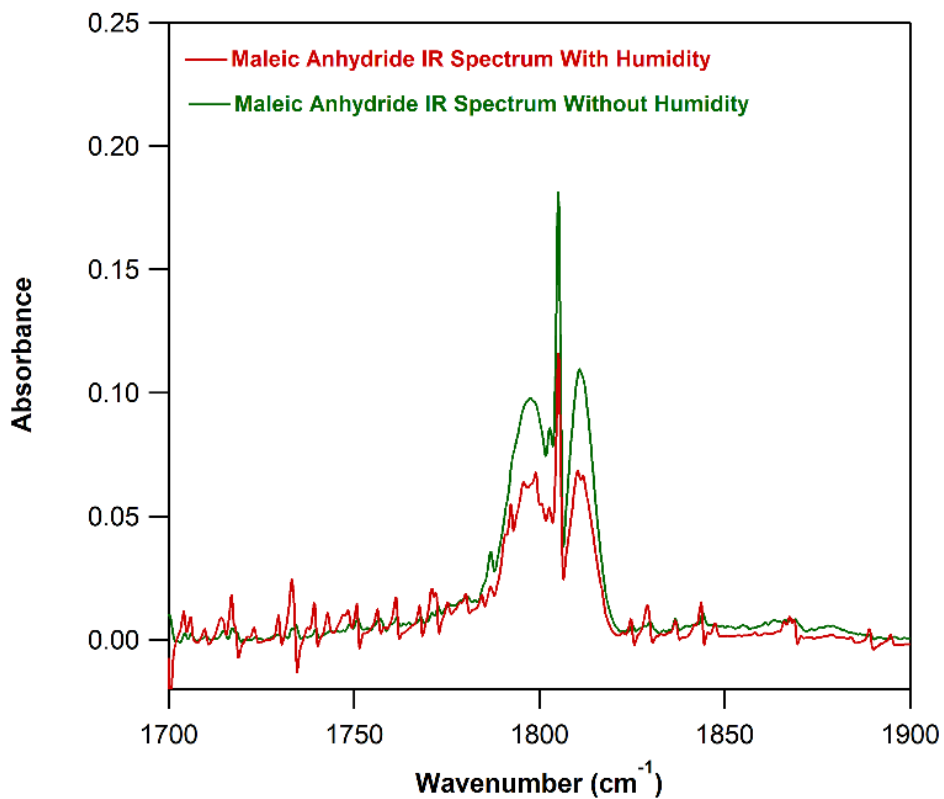
Προκειμένου να απεικονιστεί η σημαντικότητα του purging του οργάνου, στα δύο πρώτα πάνελ του διαγράμματος Δ-4.1.2.3.1 παρατίθενται τα φάσματα υποβάθρου με και χωρίς ροή ξηρού αέρα, όπου διακρίνεται η επίδραση του purging στη μείωση των επιπέδων υγρασίας. Όπως φαίνεται, το επίπεδο του CO_2 , παραμένει σταθερό, καθώς η μονάδα αφύγρανσης του πεπιεσμένου αέρα (Dew Point = 233 K) δεν συμπεριλαμβάνει φίλτρο απομάκρυνσης διοξειδίου του άνθρακα. Όπως αναφέρθηκε, στα πειράματα όπου κρίθηκε απαραίτητη η μείωση των επιπέδων CO_2 , το purging έγινε με UHP N_2 και το φάσμα υποβάθρου παρατίθεται στο τρίτο πάνελ του διαγράμματος Δ-4.1.2.3.1. Τέλος, στο Δ-4.1.2.3.2 απεικονίζεται η χαρακτηριστική κορυφή απορρόφησης του μαλεϊκού ανυδρίτη σε εύρος $1770 - 1820\text{ cm}^{-1}$, με και χωρίς ροή dry air, όπου φαίνεται ευκρινώς η βελτίωση της ποιότητας του πειραματικού φάσματος.



Σ - 4.1.2.3.2: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας εισαγωγής αέρα στο συμβολόμετρο και στο χώρο δειγματοληψίας και ανίχνευσης¹⁸.



Δ – 4.1.2.3.1: Ενδεικτικό διάγραμμα φασμάτων υποβάθρου χωρίς ροή αερίου (κόκκινο), με ροή dry air (πράσινο) και με ροή N₂ (μπλε) εντός του συμβολόμετρου και του χώρου δειγματοληψίας και ανίχνευσης. Και τα τρία φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία $T = 296\text{ K}$ και διακριτική ικανότητα $R = 1\text{ cm}^{-1}$.



Δ – 4.1.2.3.2: Ενδεικτικό φάσμα υπερέθρου του μαλεϊκού ανυδρίτη (C₄H₂O₃) παρουσία (πράσινο) και απουσία (κόκκινο) ροής dry air εντός του συμβολόμετρου και του χώρου δειγματοληψίας και ανίχνευσης. Τα δύο φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία $T = 296\text{ K}$ και διακριτική ικανότητα $R = 1\text{ cm}^{-1}$.

4.2 Τεχνική: THALAMOS

Ο θάλαμος προσομοίωσης της ατμόσφαιρας, THALAMOS³, αποτελείται από τέσσερα κύρια μέρη που απεικονίζονται σχηματικά στο Σ – 4.2.1:

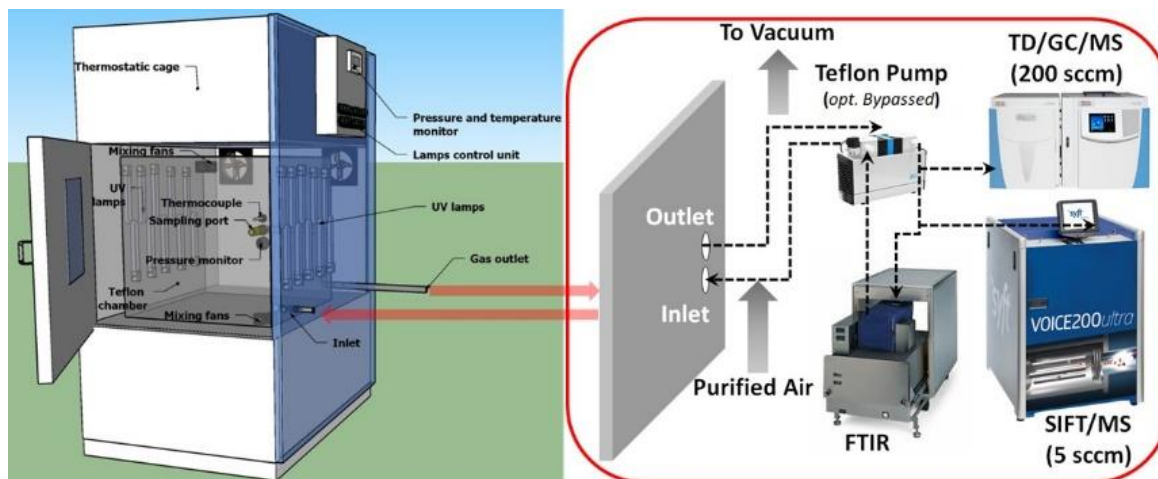
α. έναν αντιδραστήρα κυβικής γεωμετρίας, όγκου 0.6 m³, κατασκευασμένος από Teflon[®], εντός του οποίου συντελούνται οι προς μελέτη χημικές διεργασίες. Στο πολυμερές τοίχωμα έχουν κατάλληλα προσαρτηθεί σωληνώσεις, για την εισαγωγή των αντιδρώντων στο εσωτερικό του, καθώς και μία έξοδος, που επιτρέπει τη μεταφορά του αντιδρώντος μίγματος στο χώρο ανίχνευσης και τον καθαρισμό του θαλάμου, μέσω παροχής ξηρού αέρα, με σύγχρονη εκκένωσή του,

β. έναν θερμοστατικό κλωβό, εντός του οποίου βρίσκεται ο αντιδραστήρας, με δυνατότητα ρύθμισης της θερμοκρασίας, σε εύρος 231 – 453 K. Η ομογενοποίηση της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του κλωβού και του θαλάμου διασφαλίζεται με συνεχή ανάμιξη αέρα και μετριέται με κατάλληλα θερμοζεύγη προσαρτημένα εντός και εκτός του θαλάμου,

γ. λυχνίες εκπομπής ευρέως φάσματος υπεριώδους ακτινοβολίας (UV-A, UV-C), εγκατεστημένες εξωτερικά του θαλάμου, για τη φωτοχημική/φωτολυτική παραγωγή των δραστικών οντοτήτων, από τις πρόδρομες ενώσεις τους,

δ. ένα φασματοφωτόμετρο υπερύθρου (FTIR), εφοδιασμένο με ένα White-cell (multi-pass cell), οπτικής διαδρομής 10 m και ένα φασματογράφο μαζών (SIFT-MS), για την ποιοτική και ποσοτική ανίχνευση σταθερών αντιδρώντων και προϊόντων, και

ε. μία αντλία ανακύκλωσης (circulation Teflon – pump), που διασυνδέει το χώρο αντίδρασης και ανίχνευσης, δημιουργώντας ένα κλειστό κύκλωμα.



Σ – 4.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διάταξης THALAMOS, όπως χρησιμοποιήθηκε για τη κινητική μελέτη των αντιδράσεων αέριας φάσης, των ριζών OH και ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις καθώς και για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξείδωσης. Στο αριστερό τμήμα απεικονίζεται ο αντιδραστήρας εντός του θερμοστατικού κλωβού, καθώς και τα βασικά μέρη που τον αποτελούν. Δεξιά φαίνεται η πορεία του αντιδρώντος μίγματος κατά την εξαγωγή του από το χώρο αντίδρασης προς το χώρο ανίχνευσης.

4.2.1 Αντιδραστήρας – Θερμοστατικό Κελί

Ο αντιδραστήρας έχει όγκο 0.6 m^3 και το σχήμα του είναι κυβικής γεωμετρίας. Είναι κατασκευασμένος από teflon[®], προκειμένου να διασφαλιστεί η χημική αδράνεια των τοιχωμάτων και ο περιορισμός των ετερογενών διεργασιών. Ο θάλαμος αντίδρασης βρίσκεται υπό $P = 760 \text{ Torr}$ και το περιβάλλον του είναι είτε αέρας (zero air), είτε άζωτο, ανάλογα με τις ανάγκες του εκάστοτε πειράματος. Εσωτερικά του αντιδραστήρα είναι εγκαταστημένοι τέσσερις ανεμιστήρες, διαγωνίως τοποθετημένοι, με στόχο την αποτελεσματική ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος σε όλο τον όγκο του. Ο χρόνος ομογενοποίησης των ενώσεων εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της κάθε ένωσης, όπως για παράδειγμα την πτητικότητα της. Επισημαίνεται ότι για τις υψηλής πτητικότητας ενώσεις, ο χρόνος ομογενοποίησης δεν ήταν μεγαλύτερος από δύο λεπτά. Η εισαγωγή των αντιδρώντων στο εσωτερικό του αντιδραστήρα γίνεται μέσω κατάλληλα διαμορφωμένης εξωτερικής γραμμής εισόδου, κυρίως μέσω έγχυσης των ενώσεων (υγρές/αέριες) με τη χρήση σύριγγας. Για την πιο εύκολη και αποτελεσματική εισαγωγή των φουρανικών ενώσεων, κάποιες από τις οποίες είναι ενώσεις χαμηλής πτητικότητας, στη γραμμή εισαγωγής είναι τοποθετημένη θερμοστατική ταινία, ελαχιστοποιώντας, κατά το δυνατόν, την απώλεια τους πάνω στη γραμμή εισόδου. Κεντρικά, στο πίσω μέρος του αντιδραστήρα είναι προσαρτημένη μία γραμμή εξόδου, κατασκευασμένη από ανοξείδωτο ατσάλι και επιστρωμένη με αδρανές

υλικό, που επιτρέπει τη δειγματοληψία από το κέντρο του θαλάμου. Τέλος, το αντιδρών μίγμα μεταφέρεται στο χώρο ανίχνευσης, μέσω μίας αντλίας ανακύκλωσης.

Ο αντιδραστήρας βρίσκεται εντός ενός θερμοστατικού κλωβού, όγκου 1.2 m^3 , με δυνατότητα θερμοστάτησης του θαλάμου, σε θερμοκρασιακό εύρος 231–453 K. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται μέσω ανάμιξη αέρα, που ομογενοποιείται ταχέως σε όλο τον όγκο του κελιού, με τη χρήση δύο ανεμιστήρων. Εσωτερικά και εξωτερικά του αντιδραστήρα, υπάρχουν δύο θερμοζεύγη που επιτρέπουν τη ρύθμιση της επιθυμητής θερμοκρασίας, καθόλη τη διάρκεια του εκάστοτε πειράματος, στο εσωτερικό του θαλάμου. Αξίζει να σημειωθεί ότι το αντιδρών μίγμα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία με το εξωτερικό του αντιδραστήρα, με τη θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ των δύο χώρων να μην υπερβαίνει το ~1%.

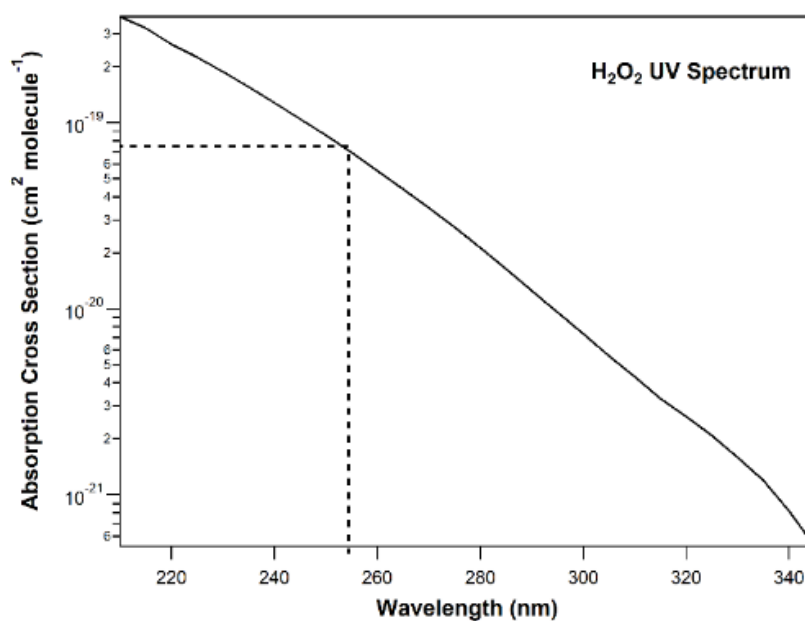
4.2.2 Λυχνίες UV – Παραγωγή Δραστικών Οντοτήτων

Στον ατμοσφαιρικό θάλαμο, η παραγωγή των δραστικών οντοτήτων συντελείται με τη χρήση UV λυχνιών εκπομπής ευρέως φάσματος. Οι συγκεκριμένες λυχνίες είναι εγκατεστημένες εξωτερικά στις δύο απέναντι πλευρές του Θαλάμου, εντός του θερμοστατικού κλωβού σε κατάλληλα διαμορφωμένες θέσεις, ώστε να ακτινοβολείται όλος ο όγκος του θαλάμου.

Σε αντιστοιχία με τα πειράματα που διεξήχθησαν στην TPCR, οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των ριζών OH και των ατόμων Cl, ήταν το HONO και το Cl₂, αντίστοιχα, ενώ, όπως θα αναλυθεί στην ενότητα 4.5, η χρήση του C₂O₂Cl₂ δεν κρίθηκε απαραίτητη. Η φωτόλυσή των πρόδρομων ενώσεων έγινε με UV-A λυχνίες ευρέως φάσματος (Philips PL-L 24W/10/4P), που έχουν μέγιστο εκπομπής σε μήκος κύματος, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$. Καθώς οι λυχνίες αυτές, δεν παράγουν μονοχρωματικό φως, διεξήχθησαν πειράματα ελέγχου φωτοδιάσπασης των ενώσεων και ποσοτικοποιήθηκαν τυχόν δευτερογενείς διεργασίες.

Βάσει των φασμάτων υπεριώδους των φουρανικών ενώσεων (Δ – 4.1.2.2.1), φαίνεται ότι η ικανότητα του φουρανίου και του 2-μεθυλ-φουρανίου να απορροφούν UV ακτινοβολία, εξασθενεί σε $\lambda > 230 \text{ nm}$. Για το λόγο αυτό, κατά την κινητική μελέτη των αντιδράσεων των ριζών OH με τις συγκεκριμένες ενώσεις, ως πρόδρομη ένωση παραγωγής των δραστικών οντοτήτων, χρησιμοποιήθηκε, επιπλέον, το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂). Γενικά, η χρήση του H₂O₂ προτιμάται, διότι αποτελεί μια καθαρή πηγή ριζών OH και η φωτόλυσή του δεν οδηγεί στην παραγωγή NO_x, όπως συμβαίνει

στην περίπτωση του HONO, με αποτέλεσμα να μειώνεται η πολυπλοκότητα του χημικού συστήματος. Η φωτόλυση του H₂O₂ έγινε με λυχνίες υδραργύρου (OSRAM HNS-L 24W 2G11) που εκπέμπουν UV-C ακτινοβολία με μέγιστο εκπομπής σε μήκος κύματος $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$, όπου το H₂O₂ απορροφά ισχυρά²⁰ (Δ – 4.2.2.1), με κβαντική απόδοση φωτοδιάσπασης, $\Phi_{254\text{nm}} = 2$. Αξίζει να επισημανθεί, ότι για την αξιοπιστία των κινητικών παραμέτρων, διεξήχθησαν πειράματα ελέγχου φωτοδιάσπασης των φουρανίων, κατά την έκθεσή τους στη UV-C ακτινοβολία και οι παρατηρούμενες δευτερογενείς διεργασίες συμπεριλήφθησαν στο κινητικό σχήμα της εκάστοτε αντίδρασης, όπου αυτό κρίθηκε απαραίτητο.



Δ – 4.3.2.1: Διάγραμμα της ενεργού διατομής απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας του υπεροξειδίου του υδρογόνου, H₂O₂. Με διακεκομμένη γραμμή φαίνεται η τιμή του σ_{UV} σε μήκος κύματος $\lambda = 254 \text{ nm}$, η οποία αντιστοιχεί σε $\sigma_{254\text{nm}} = 6.92 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$.

4.2.3 THALAMOS: Τεχνικές Ανίχνευσης

Οι κύριες τεχνικές ανίχνευσης που χρησιμοποιήθηκαν στη διάταξη THALAMOS, είτε συνδυαστικά, είτε ανεξάρτητα, είναι η υπέρυθη φασματοσκοπία (Fourier Transformed Infrared Spectrometry, FT-IR) και η Ήπιου Χημικού Ιονισμού Φασματομετρία Μαζών^{21,22} (Soft Ionization Mass Spectrometry, SIFT-MS).

Στα πειράματα που διεξήχθησαν στο THALAMOS χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου Thermo Scientific Antaris IGS, εντός του οποίου βρίσκεται ένα θερμοστατούμενο οπτικό κελί ανίχνευσης τύπου White-cell, οπτικής διαδρομής 10 m και όγκου 2 L. Η μεγάλη οπτική διαδρομή αποτελεί το κύριο πλεονέκτημα των οπτικών κελιών πολλαπλών διαδρομών (multi-pass cell, White-cell), καθώς αυξάνει την ευαισθησία της τεχνικής και βελτιώνει το όριο ανίχνευσής της ($\sim 10^{13}$ molecule cm^{-3}). Στα άκρα του οπτικού κελιού είναι προσαρτημένα οπτικά παράθυρα σεληνιδίου του ψευδαργύρου (ZnSe), διαπερατά στην υπέρυθη ακτινοβολία, για $\tilde{\nu} > 625 \text{ cm}^{-1}$ (cut-off). Η διαπερατότητα των οπτικών παραθύρων¹⁹ είναι $\sim 83 \%$ και ο ανιχνευτής του FTIR είναι ένας MCT, που λειτουργεί υπό διαρκή ψύξη του σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K). Τα φασματικό εύρος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του αντιδρώντος μίγματος ήταν $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, και τα φάσματα λαμβάνονταν με διακριτική ικανότητα $R = 1 \text{ cm}^{-1}$ και ήταν το αποτέλεσμα της στατιστικής υπέρθεσης 64 σαρώσεων (64 co-added scans).

Για την ανίχνευση με την τεχνική SIFT-MS, χρησιμοποιήθηκε το φασματομέτρο μαζών Voice/200 ultra, που έχει ως βάση για τη δημιουργία ιόντων, το χημικό ιονισμό των ενώσεων. Συγκεκριμένα, ο ιονισμός των προς μελέτη μορίων επιτυγχάνεται μέσω αντίδρασής τους με τρία ιόντα H_3O^+ , NO^+ και O_2^+ , και προκύπτουν χαρακτηριστικά ιόντα με διαφορετικό m/z , τα οποία, εν συνεχεία ανιχνεύονται. Η παρακολούθηση της κάθε ένωσης μέσω τριών διαφορετικών τρόπων χημικού ιονισμού, παρέχει τη δυνατότητα εσωτερικού ελέγχου της αξιοπιστίας των μετρήσεων και είναι εφικτή η αποτίμηση τυχόν επικαλύψεων που μπορεί να υπάρχουν στις μετρούμενες κορυφές, από ενώσεις που παράγονται κατά την πρόοδο της αντίδρασης και δημιουργούν, εν δυνάμει, πρόβλημα στην ποσοτικοποίηση του συντελεστή ταχύτητας και της απόδοσης προϊόντων. Επιπλέον, η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων μέσω χρήσης της SIFT-MS, ως τεχνική ανίχνευσης ελέγχθηκε με τη σύγχρονη χρήση της αντίστοιχης FT-IR (cross-

validation) μεθόδου, με τα αποτελέσματα, στην πλειονότητα των πειραμάτων, να είναι σε εξαιρετική συμφωνία, < 4%.

Βασικό πλεονέκτημα της τεχνικής SIFT-MS είναι το εξαιρετικό όριο ανίχνευσης, καθώς μπορούν να ανιχνευθούν σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις ενώσεων, $\sim 10^9 - 10^{10}$ molecule cm^{-3} . Μειονέκτημα, που ωστόσο δεν είχε επίδραση στις μετρήσεις της παρούσας διατριβής, αποτελεί η μη δυνατότητα επανατροφοδοσίας της αναλυόμενης ποσότητας του αντιδρώντος μίγματος στο θάλαμο, καθώς αυτή εκκενώνεται, κατά τη δειγματοληψία. Εν τούτοις οι εξαιρετικά μικρές ποσότητες δειγματοληψίας που απαιτούνται, στα πειράματα της διατριβής ~ 25 mL min^{-1} , καθιστούν τη διόρθωση πρακτικά αμελητέα, δεδομένου του πολύ μεγάλου όγκου αντιδρώντος μίγματος στο θάλαμο. Συγκεκριμένα, καθώς οι περισσότερες αντιδράσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή είναι εξαιρετικά ταχείες ($10^{-11} - 10^{-10}$ cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$) και ως εκ τούτου η διάρκεια των πειραμάτων σχετικά σύντομη ~ 2 h, η μεταβολή του όγκου ήταν της τάξης $\sim < 0.5$ % και δεν απαιτήθηκε κάποια διόρθωση. Ωστόσο, στη μελέτη αργών αντιδράσεων (10^{-13} cm^3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$), ο ρυθμός απώλειας των ενώσεων προσδιορίστηκε ποσοτικά σε κάθε πείραμα και συμπεριλήφθηκε ως διορθωτικός παράγοντας στις εκφράσεις προσδιορισμού των συντελεστών ταχύτητας καθώς επίσης σε αυτές της ποσοτικοποίησης των προϊόντων (Κεφάλαιο 4.5).

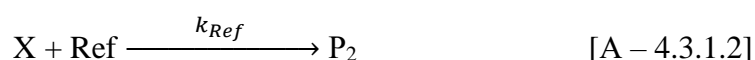
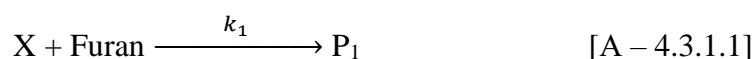
4.3 Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Φουρανίων σε TPCR και THALAMOS

Ο προσδιορισμός των συντελεστών ταχύτητας αντιδράσεων, $k(T)$, αέριας φάσης μπορεί να γίνει είτε με τη μέθοδο μέτρησης σχετικών ταχυτήτων (**RR, Relative Rate measurements**)²³⁻²⁶ ή με μεθόδους που ο συντελεστής ταχύτητας μετριέται άμεσα (**AR, Absolute Rate measurements**). Στην μέθοδο RR καταγράφεται η συγκριτική κατανάλωση δύο αντιδρώντων κλειστής στιβάδας, κατά την αντίδρασή τους με την επιλεγμένη δραστική οντότητα, με την τιμή του $k(T)$ της μίας αντίδρασης να είναι γνωστή (reference reaction). Η μέθοδος AR μπορεί να έχει διαφορετικές εκφάνσεις, όπως για παράδειγμα το $k(T)$ να προκύπτει από την παρακολούθηση μεταβολής αντιδρώντων ή προϊόντων σε πραγματικό χρόνο, με σύγχρονη εφαρμογή ειδικών πειραματικών συνθηκών (συνθήκη ψευδοπρώτης τάξης), για διάφορες συγκεντρώσεις αντιδρώντων. Σε όλες τις διαφορετικές εκφάνσεις, απαιτείται, πάντα, ο ποσοτικός

προσδιορισμός της συγκέντρωσης, τουλάχιστον ενός εκ των αντιδρώντων, γεγονός που καθιστά τη μέθοδο ανεξάρτητη από άλλες μετρήσεις μεν, περισσότερο απαιτητική, δε. Στις πειραματικές διατάξεις TPCR και THALAMOS, που περιεγράφηκαν ανωτέρω, για την κινητική ανάλυση του συνόλου των αντιδράσεων που μελετήθηκαν, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος RR.

4.3.1 Προσδιορισμός Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας

Η μέτρηση του συντελεστή σχετικής ταχύτητας βασίζεται στη συναγωνιστική κατανάλωση της δραστικής οντότητας (X), κατά την αντίδρασή της με την προς μελέτη ένωση (Furan) και μία, επιλεγμένη, ένωση αναφοράς (Ref) (A – 4.3.1.1, A – 4.3.1.2). Τα αντιδρώντα Furan, Ref και X συνυπάρχουν συγχρόνως στον αντιδραστήρα, ενώ η παραγωγή του X, γίνεται in-situ, εκκινούμενη από τη φωτοδιάσπαση των πρόδρομων ενώσεών του. Η πρόοδος των δύο αντιδράσεων παρακολουθείται καταγράφοντας τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων, για διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης (στιγμιότυπα). Από τα συγκεκριμένα δεδομένα προσδιορίζεται η σχετική χημική δραστηριότητα των Furan και Ref, έναντι της δραστικής οντότητας, k_1/k_{ref} , και με γνωστή την τιμή του k_{ref} , εξάγεται ο συντελεστής ταχύτητας k_1 . Επισημαίνεται, ότι για τον αξιόπιστο προσδιορισμό του συντελεστή σχετικής ταχύτητας είναι απαραίτητη η καλή γνώση του k_{ref} της αντίδρασης, που χρησιμοποιείται ως πρότυπη.



$$-\frac{d[\text{Furan}]}{dt} = k_1[X][\text{Furan}] \quad [\text{E} - 4.3.1.1]$$

$$-\frac{d[\text{Ref}]}{dt} = k_{Ref}[X][\text{Ref}] \quad [\text{E} - 4.3.1.2]$$

$$-\frac{d \ln[\text{Furan}]}{dt} = k_1[X] \quad [\text{E} - 4.3.1.3]$$

$$-\frac{d \ln[\text{Ref}]}{dt} = k_{Ref}[X] \quad [\text{E} - 4.3.1.4]$$

$$[X] = -\frac{1}{k_1} \frac{d \ln [\text{Furan}]}{dt} = -\frac{1}{k_{Ref}} \frac{d \ln [\text{Ref}]}{dt} \quad [\text{E} - 4.3.1.5]$$

Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση του δραστικού συστατικού X, για κάθε στιγμιότυπο της αντίδρασης, είναι κοινή στις δύο παράλληλες διεργασίες και κατά την επίλυση του κινητικού σχήματος απαλείφεται. Συνεπώς, η κινητική ανάλυση βασίζεται στην παρακολούθηση σταθερών μορίων κλειστής στοιβάδας, που αφενός η μέτρησή τους είναι εφικτή με σειρά φασματοσκοπικών και φασματομετρικών τεχνικών και αφετέρου η χαμηλή δραστηριότητά τους, σε σύγκριση με τις δραστικές ρίζες, καθιστά την επίδραση δευτερογενών διεργασιών λιγότερο πιθανή, που αποτελεί και το μεγάλο πλεονέκτημα της μεθόδου. Η χρονική ολοκλήρωση των νόμων ταχύτητας οδηγεί στην έκφραση:

$$\ln \frac{[Furan]_0}{[Furan]_t} = \frac{k_1}{k_{Ref}} \ln \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \quad [E - 4.3.1.6]$$

Συνεπώς, παρακολουθώντας τη λογαριθμική μεταβολή των λόγων των συγκεντρώσεων των δύο αντιδρώντων, προκύπτει ο λόγος των συντελεστών ταχύτητας k_1/k_{ref} .

Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί ότι η εγκυρότητα των κινητικών αποτελεσμάτων με τη μέθοδο RR, εξαρτάται από την αξιοπιστία της γνώσης του k_{ref} , ενώ στις περιπτώσεις που επιχειρείται ο προσδιορισμός του $k_1(T)$ απαιτείται η γνώση της θερμοκρασιακής του εξάρτησης του συντελεστή $k_{ref}(T)$, σε αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος. Επισημαίνεται ότι το άμεσο αποτέλεσμα της μεθόδου, που είναι ο λόγος των δύο συντελεστών, δεν εξαρτάται από την αντίδραση αναφοράς και ως εκ τούτου, η αξία του προσδιορισμού του δεν μειώνεται, ακόμα και αν αναθεωρηθεί ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης αναφοράς. Για την εφαρμογή της μεθόδου RR και τον περιορισμό της αβεβαιότητας των μετρήσεων, το χημικό σύστημα πρέπει να πληροί τρεις βασικές αρχές:

1. Η κατανάλωση των αντιδρώντων να οφείλεται αποκλειστικά στην αντίδρασή τους με το δραστικό συστατικό.
2. Τα σταθερά αντιδρώντα που καταγράφονται να μην επανασηματίζονται κατά την πρόοδο της αντίδρασης.
3. Οι κορυφές που επιλέγονται για την παρακολούθηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων να είναι μονοσήμαντες και απαλλαγμένες από συνεισφορές άλλων αντιδρώντων ή προϊόντων.

4.3.2 Κριτήρια Επιλογής Μορίων Αναφοράς

Απαραίτητη προϋπόθεση για την αξιοπιστία των κινητικών αποτελεσμάτων, με τη χρήση της μεθόδου RR είναι η επιλογή κατάλληλων μορίων αναφοράς. Αρχικά, ο συντελεστής ταχύτητας του μορίου αναφοράς με τη δραστική οντότητα πρέπει να είναι γνωστός με τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια, ώστε να ελαχιστοποιούνται συστηματικά σφάλματα. Για το λόγο αυτό, προτιμώνται αντιδράσεις που έχουν αξιολογηθεί από panel αποτίμησης κινητικών δεδομένων, όπως το NASA/JPL και το αντίστοιχο της IUPAC. Επίσης, για την αύξηση της ευαισθησίας της μεθόδου, επιλέγονται αντιδράσεις αναφοράς με τιμές k_{ref} , παραπλήσιες με αυτή του προς μέτρηση συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ενδιαφέροντος, ώστε οι μεταβολές στις συγκεντρώσεις των δύο μορίων να είναι παρεμφερείς. Τέλος, στην περίπτωση που οι μελετώμενες ενώσεις συμμετέχουν σε δευτερογενείς διεργασίες, όπως συμβαίνει σε πολλές περιπτώσεις στα φουράνια που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, τα μόρια αναφοράς που επιλέγονται πρέπει να καταναλώνονται αποκλειστικά από τις δραστικές οντότητες, με στόχο την αποφυγή εισαγωγής περαιτέρω σφαλμάτων στις μετρήσεις.

Στον πίνακα Π-4.3.2.1 παρατίθενται οι ενώσεις αναφοράς, που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε αντίδραση που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή, καθώς και οι εκφράσεις Arrhenius, μέσω των οποίων εξάγονται οι τιμές των $k_{ref}(T,P)$

Π-4.3.2.1: Αντιδράσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν, για τον προσδιορισμό των συντελεστών σχετικής ταχύτητας των αντιδράσεων των ριζών OH και των ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις και οι βιβλιογραφικές εκφράσεις Arrhenius (προεκθετικός παράγοντας A και ενέργεια ενεργοποίησης Ea/R).

Φουρανική Ένωση	Δραστική Οντότητα	Μόριο Αναφοράς	A ($10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Ea/R (K)
Φουράνιο (C ₄ H ₄ O)	Cl	1-Προπανόλη (C ₃ H ₇ OH) ²⁷	26.8	172
		Τετραϋδροφουράνιο (C ₄ H ₈ O) ²⁸	38.4	116
		Προπάνιο (C ₃ H ₈) ²³	6.54 8.12	60 -90
	OH	Τετραϋδροφουράνιο (C ₄ H ₈ O) ²⁹	9.70	-177
		Ισοπρένιο (C ₅ H ₈) ²³	3.00	-360
		Τρίφθορο Αιθυλένιο (CHF=CF ₂) ²³	29.6	-300
2-Μεθυλ-φουράνιο (2-C ₅ H ₆ O)	Cl	1-Προπανόλη (C ₃ H ₇ OH) ²⁷	26.8	172
		Τετραϋδροφουράνιο (C ₄ H ₈ O) ²⁸	38.4	116
		Προπάνιο (C ₃ H ₈) ²³	6.54 8.12	60 -90
	OH	Φουράνιο (C ₄ H ₄ O) (<i>This Work</i>)	1.11	-381
		Ισοπρένιο (C ₅ H ₈) ²³	3.00	-360
		Προπένιο (C ₃ H ₆) ²³	48.5	-504
3-Μεθυλ-φουράνιο (3-C ₅ H ₆ O)	Cl	1-Προπανόλη (C ₃ H ₇ OH) ²⁷	26.8	172
		Τετραϋδροφουράνιο (C ₄ H ₈ O) ²⁸	38.4	116
	OH	Φουράνιο (C ₄ H ₄ O) (<i>This Work</i>)	1.11	-381
		Ισοπρένιο (C ₅ H ₈) ²³	3.00	-360
2,5 Φουρανοδιόνη (Μαλεϊκός Ανυδρίτης, C ₄ H ₂ O ₃)	Cl	Αιθάνιο (C ₂ H ₆) ²³	7.20	70
		Φθοροαιθάνιο (C ₂ H ₅ F) ²³	1.82 1.40	330 940
	OH	Αιθάνιο (C ₂ H ₆) ²³	0.77	1020
		Προπάνιο (C ₃ H ₈) ²³	0.92	630
		Μεθανόλη (CH ₃ OH) ²³	0.29	345
		3,3,3- Τρίφθορο- 2(τριφθορομέθυλο)-1-προπυλένιο (CF ₃) ₂ C=CH ₂ , HFIB) ¹	$k(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr})$ $7.82 \pm 0.55 \times 10^{-13}$	
		Ισοπρένιο (C ₅ H ₈) ²³	3.00	-360
2-Φουραλδεΐδη (Φουρφουράλη, C ₅ H ₄ O ₂)	OH	Τετραϋδροφουράνιο (C ₄ H ₈ O) ²⁹	9.70	-177
		*Προπένιο (C ₃ H ₆) ²³	48.5	-504

4.4 Χημικά Αντιδραστήρια

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα της παρούσας διατριβής.

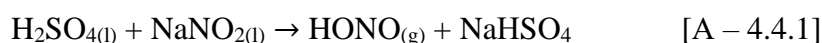
Οι φουρανικές ενώσεις προμηθεύτηκαν, στο σύνολό τους, από την Sigma-Aldrich και ήταν οι ακόλουθες: C₄H₄O (≥ 99 %, BHT 0.025 wt%, ως αναστολέας), 2-C₅H₆O (99%, 200-400 ppm BHT ως σταθεροποιητής), 3-C₅H₆O (99%), C₄H₂O₃ (99 %), C₅H₄O₂ (99 %).

Τα υπόλοιπα αντιδραστήρια και οι καθαρότητες τους ήταν: α) CH₃CH₃ (Linde, 99.5%), β) CH₃CH₂CH₃ (Linde, 99.95%), γ) CH₃OH (Sigma-Aldrich, ≥ 99.9 %), δ) C₄H₈O (Sigma-Aldrich, ≥ 99.9 %), ε) C₅H₈ (Sigma-Aldrich, 99%, περιέχονται <1000 ppm p-tert-butylcatechol ως αναστολέας), στ) CH₃CH₂CH₂OH (Sigma-Aldrich, 99.7 %), ζ) C₃H₆ (Messer 99.95 %), η) CHF=CF₂, θ) (CF₃)₂C=CH₂, HFIB (Dupont, UHP, > 99.8 %), ι) Cl₂ (Merck, >99.0%), ια) C₂Cl₂O₂ (Fluka, ≥ 99.0 %), ιβ) H₂O₂ (Sigma-Aldrich, 29.0 – 32.0 %), ιγ) H₂SO₄ (Fluka, 95 – 97 %), ιδ) NaNO₂ (Fluka), ιε) Συνθετικός αέρας (Messer, 79.5% N₂ / 20.5% O₂, UHP, 99.99%), ιστ) O₂ (Δοξαστάκης Αέρια Κρήτης, >99.5%), ιζ) He (Sol Group, UHP, 99.9996%) και ιη) N₂ (Δοξαστάκης Αέρια Κρήτης, UHP, 99.99%).

Όλα τα αντιδραστήρια χρησιμοποιήθηκαν είτε στην καθαρή τους μορφή, είτε σε μίγματα με He, όπου αυτό κρίθηκε απαραίτητο. Και στις δύο περιπτώσεις, οι ενώσεις υπέστησαν διαδοχικούς κύκλους ψύξης (N₂(l)) – εκκένωσης – επαναφοράς σε θερμοκρασία δωματίου (freeze – pump – thaw cycles) για την απομάκρυνση του διαλελυμένου αέρα και των πτητικών προσμίξεων. Η παρασκευή των μιγμάτων σε He έγινε μανομετρικά, με την μέθοδο της τυρβώδους ανάμιξης. Για τη μέτρηση της πίεσης χρησιμοποιήθηκαν “μεταλλάκτες πίεσης με ελαστικού τύπου στοιχείο” μέσω των οποίων μετριέται η πίεση διαφορικά. Οι συγκεκριμένοι μεταλλάκτες περιέχουν ένα ελαστικό διάφραγμα (μεμβράνη), το οποίο μετατοπίζεται όταν ασκηθεί πίεση (P_{gas}) από τη μία πλευρά του, ενώ η άλλη πλευρά εκκενώνεται συνεχώς (P ≈ 10⁻³ Torr), από μια περιστροφική αντλία. Για την αξιοπιστία στη μέτρηση της πίεσης, κατά την παρασκευή των μιγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν μεμβράνες με εύρος απόκρισης, 0 – 40 Torr, 0 – 135 Torr και 0 – 760 Torr, το οποίο καθορίζεται από τη σκληρότητα και το είδος τους ελαστικού στοιχείου. Οι μεμβράνες βαθμονομήθηκαν συγκρίνοντας τις ενδείξεις τους

με τις αντίστοιχες μανομέτρου στήλης υδραργύρου. Για τη βαθμονόμηση μεμβρανών που αποκρίνονται σε εύρος σχετικά μικρών πιέσεων χρησιμοποιήθηκε μανόμετρο στήλης ελαίου (βαθμονομημένο με το αντίστοιχο υδραργύρου), ώστε η σημαντικά μικρότερη πυκνότητά του να διασφαλίσει τον πιο ευαίσθητο και ακριβή προσδιορισμό τους.

Τέλος, για τη χρήση του HONO, ως πρόδρομη ένωση των ριζών OH απαιτείται η *in-situ* σύνθεσή του, καθώς πρόκειται για εξαιρετικά ασταθή ένωση, μέσω αντίδρασης θειικού οξέος ~20% (H₂SO₄), με νιτρώδες νάτριο 0.1 M (NaNO₂). Συγκεκριμένα, το διάλυμα NaNO₂, εφόσον μεταφερθεί σε προχοΐδα που προσαρτείται στη σφαιρική φιάλη που περιέχει το H₂SO₄, εισάγεται στάγδην και με ήπια ανάδευση, παράγεται το HONO. Η εισαγωγή των ατμών του, εντός του αντιδραστήρα, επετεύχθη με μηχανική μεταφορά τους υπό συνθήκες συνεχούς, χαμηλής ροής συνθετικού αέρα (N₂/O₂) ή αζώτου (N₂).



4.5 Πειράματα ελέγχου δευτερογενούς κατανάλωσης αντιδρώντος μίγματος

Για την αξιοπιστία των κινητικών πειραμάτων, αρχικά, ελέγχθηκε η ενδεχόμενη συμμετοχή των φουρανικών ενώσεων, αλλά και των μορίων αναφοράς σε δευτερογενείς διεργασίες. Η ύπαρξη δευτερογένειας αποτελεί βασικό παράγοντα εισαγωγής σφαλμάτων, τόσο στις κινητικές μετρήσεις, όσο και στην ποσοτικοποίηση των προϊόντων. Για το λόγο αυτό, η διερεύνηση και κατανόηση των δευτερογενών διαδικασιών, καθώς και η ποσοτικοποίησή τους, διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στα πειράματα της παρούσας διατριβής. Τα κύρια δευτερογενή φαινόμενα που μπορεί να συμβαίνουν σε ένα χημικό σύστημα αέριας φάσης και σχετίζονται με τις εγγενείς ιδιότητες των ενώσεων, είναι:

A. Η ετερογενής κατανάλωση των ενώσεων στα τοιχώματα των αντιδραστήρων (προσρόφηση, υδρόλυση, πολυμερισμός).

B. Η κατανάλωσή τους από τις πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των δραστικών οντοτήτων.

Γ. Η φωτοαποδόμησή τους, κατά την έκθεσή τους στη UV ακτινοβολία.

Τα συγκεκριμένα πειράματα ελέγχου πραγματοποιήθηκαν και στις δύο πειραματικές τεχνικές, καθώς μεταξύ τους, διαφέρουν, τόσο ως προς το υλικό κατασκευής τους, όσο και ως προς το λόγο επιφάνειας προς όγκο και την πηγή της UV ακτινοβολίας. Εν συνέχεια, περιγράφεται συνοπτικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για το κάθε πείραμα ελέγχου.

Σε ένα τυπικό πείραμα ελέγχου ετερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων (Dark-Loss Test) στην πειραματική διάταξη TPCR, εισάγεται στον αντιδραστήρα, η φουρανική ένωση, η ένωση αναφοράς, οι πρόδρομες ενώσεις και το αέριο ρύθμισης πίεσης (N_2/O_2). Ακολούθως, ομογενοποιείται η σύσταση του μίγματος, με σύγχρονη λήψη φασμάτων υπερύθρου, και εφόσον πιστοποιηθεί πειραματικά λαμβάνεται το αρχικό φάσμα υπερύθρου του αντιδρώντος μίγματος. Εν συνέχεια, απουσία ακτινοβολίας, λαμβάνονται, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, για περίπου μία ώρα, φάσματα υπερύθρου και ελέγχονται τυχόν μεταβολές στην απορροφητικότητα των χαρακτηριστικών κορυφών των αντιδρώντων. Με τον τρόπο αυτό διερευνάται η κινητική τάξη της διεργασίας και εφόσον διαπιστωθεί ότι η ετερογένεια επιδρά στην κατανάλωση των αντιδρώντων, ποσοτικοποιείται και συμπεριλαμβάνεται στην κινητική ανάλυση. Στο πείραμα αυτό ελέγχεται επίσης η πρωτογενής αιτία της δευτερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων, μέσω εισαγωγής ή όχι, σε ανεξάρτητα πειράματα, των πρόδρομων ενώσεων των δραστικών οντοτήτων, ώστε να αποτιμηθεί η συνδρομή τους στα παρατηρούμενα φαινόμενα. Σημειώνεται ότι τα συγκεκριμένα πειράματα δεν αφορούσαν στο HONO, καθώς διασπάται θερμικά απουσία ακτινοβολίας και παράγονται ρίζες OH. Η ποσοτικοποίηση των δευτερογενών διεργασιών γίνεται μέσω κατασκευής διαγράμματος της λογαριθμικής μεταβολής της συγκέντρωσης της εκάστοτε φουρανικής ένωσης, $[Furan]_t$, συναρτήσεως του χρόνου. Η τάση της μεταβολής συμβάλλει στην κατανόηση των φαινομένων, ενώ από την προσαρμογή τους προκύπτει ο συντελεστής ταχύτητας που περιγράφει την δευτερογενή κατανάλωση και στο εξής θα αναφέρεται ως k_{Loss} . Ακολούθως, ελέγχεται

η ενδεχόμενη φωτοδιάσπαση των αντιδρώντων ενώσεων, κατά την οποία εισάγονται στον αντιδραστήρα όλα τα αντιδρώντα εκτός των πρόδρομων ενώσεων των δραστικών οντοτήτων. Το αντιδρών μίγμα εκτίθεται στην υπεριώδη ακτινοβολία, για αντίστοιχο χρονικό διάστημα, με αυτό της συνολικής ακτινοβολήσης σε ένα πείραμα κινητικής.

Η διαδικασία πειραμάτων ελέγχου που ακολουθήθηκε στη διάταξη του THALAMOS ήταν ίδια με αυτή της αντίστοιχης μεθοδολογίας για το TPCR/FTIR, με μόνη διαφορά, ότι πέρα από τα φάσματα υπέρυθρου, η καταγραφή των συγκεντρώσεων των ενώσεων γινόταν επίσης με την τεχνική SIFT-MS.

Εκτός των τριών φαινομένων που προαναφέρθηκαν, στον ατμοσφαιρικό θάλαμο προσομοίωσης της ατμόσφαιρας μπορεί να συμβαίνουν και άλλες δευτερογενείς διεργασίες, που σχετίζονται είτε με ιδιαιτερότητες της διάταξης, είτε με τη φύση του πειράματος, με το τελευταίο να περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.5.4. Συγκεκριμένα, ο αντιδραστήρας της διάταξης THALAMOS ενδέχεται να παρουσιάζει διαρροές, ειδικότερα μετά από εκτενή χρήση του, με αποτέλεσμα, εφόσον έχει την ίδια πίεση με την ατμόσφαιρα, μέρος της συγκέντρωσης των μορίων να διαφεύγει από τον αντιδραστήρα. Η διαδικασία αυτή, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της συγκέντρωσης των φουρανίων και των ενώσεων αναφοράς, λόγω διαφυγής/διάχυσής τους και τελικά στην εσφαλμένη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας. Για να ελεγχθεί εάν οι παρατηρούμενες καταναλώσεις των μορίων οφείλονται σε ετερογενείς/φωτολυτικές διεργασίες ή σε διαρροές του αντιδραστήρα, προστέθηκε στο αντιδρών μίγμα τετραχλωράνθρακα (CCl_4), ως χημικά αδρανής ένωση (marker), της οποίας καταγράφεται διαρκώς η συγκέντρωση. Όπως αναφέρθηκε, ο CCl_4 είναι μια χημικά αδρανής ένωση, που δε προσροφάται στα τοιχώματα και δεν φωτολύεται κατά την έκθεσή του στην ακτινοβολία που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα της παρούσας διατριβής. Συνεπώς, η παρατηρούμενη κατανάλωσή του, οφείλεται αποκλειστικά στη διάχυσή του, λόγω διαρροών του θαλάμου. Με τον τρόπο αυτό, είναι εφικτός ο έλεγχος συμμετοχής των φουρανίων στο σύνολο των δευτερογενών διεργασιών, αναφορικά ως προς τον τετραχλωράνθρακα, μέσω σύγκρισης των συντελεστών ταχύτητας, k_{Loss_CCl4} και k_{Loss_Furan} . Στην περίπτωση που οι φουρανικές ενώσεις δεν συμμετέχουν σε κάποια δευτερογενή διεργασία, οι πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας είναι ίσοι, ενώ σε αντίθετη περίπτωση ισχύει $k_{Loss_Furan} > k_{Loss_CCl4}$.

Επισημαίνεται ότι τα πειράματα που διεξήχθησαν στην TPCR, έγιναν σε συνθήκες πίεσης μικρότερης της ατμοσφαιρικής, $P = 700 \text{ Torr}$, ώστε, τυχόν διαρροές να αποτρέπουν την έκθεση του ατμοσφαιρικού αέρα σε ενδεχόμενα τοξικές ενώσεις. Οι ενδεχόμενες διαρροές, παρακολουθούνται καταγράφοντας την πίεση σε όλους τους χώρους του στατικού συστήματος. Ακολούθως, παρατίθενται αναλυτικά οι δευτερογενείς διεργασίες στις οποίες συμμετέχει κάθε φουρανική ένωση, ξεχωριστά.

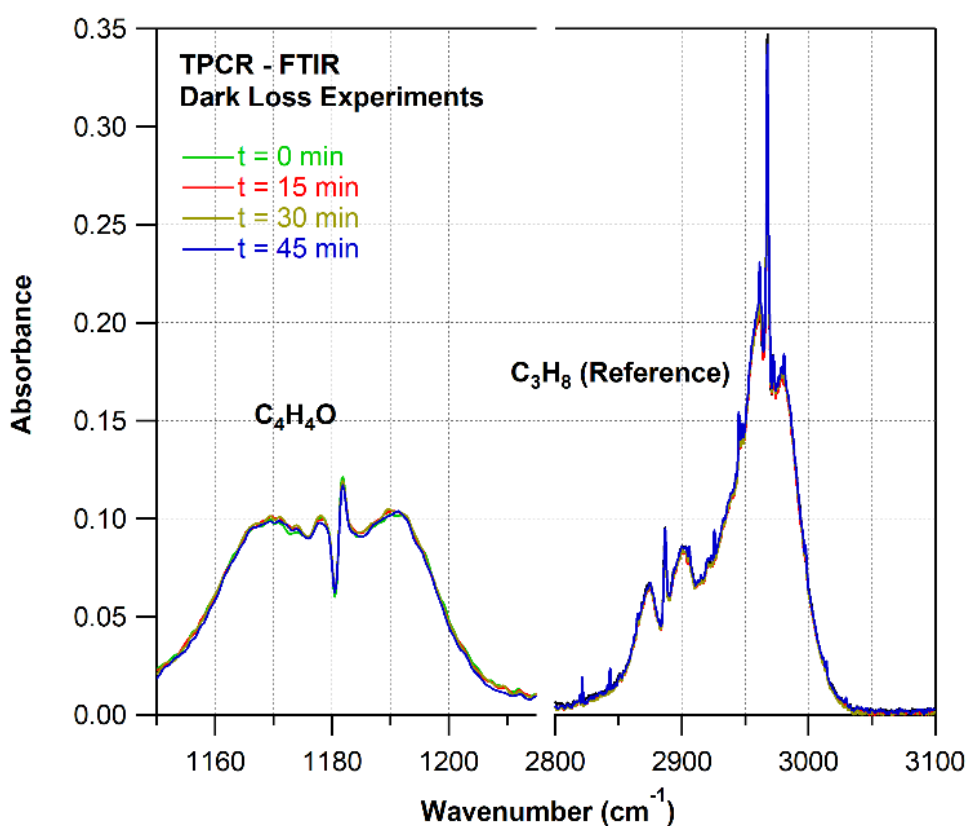
4.5.1 Φουρανικές Ενώσεις και Ειδικά Πειράματα Ελέγχου

Στην παράγραφο αυτή περιγράφονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ελέγχου που πραγματοποιήθηκαν στις πειραματικές διατάξεις TPCR και THALAMOS, για την κάθε φουρανική ένωση που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή. Συγκεκριμένα, τα πειράματα περιλαμβάνουν τον έλεγχο της ετερογενούς κατανάλωσης των ενώσεων καθώς και της φωτοαποδόμησής τους σε μήκος κύματος 365 και 254 nm, ενώ ταυτόχρονα ελέγχθηκε και η δευτερογενής κατανάλωσή τους από τις πρόδρομες για την παραγωγή των δραστικών οντοτήτων, ενώσεις. Βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων ελέγχου, καθορίστηκαν οι συνθήκες που επιλέχθηκαν να διεξαχθούν τα κινητικά πειράματα των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl με την εκάστοτε φουρανική ένωση, οι οποίες παρατίθενται ακολούθως.

Φουράνιο

Το φουράνιο, είναι μία ένωση υψηλής πτητικότητας ($\text{Vapor Pressure}(296 \text{ K}) = 552 \text{ Torr}$), σχετικά χαμηλής διαλυτότητας ($k_{\text{H}}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}) = 0.18 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, k_{H} : σταθερά νόμου του Henry) και συνεπώς δεν αναμένεται να προσκολλάται σημαντικά στα τοιχώματα του αντιδραστήρα ή να υδρολύεται, αντίστοιχα. Επιπρόσθετα, η ένωση δε φέρει χρωμοφόρες ομάδες, που να την καθιστούν ισχυρό απορροφητή στην περιοχή της UV-A ακτινοβολίας και δεν αναμένεται να φωτοδιασπάται στην ακτινοβολία που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των δραστικών οντοτήτων. Τα ανωτέρω διαπιστώθηκαν πειραματικά, με τη λήψη διαδοχικών φασμάτων υπερύθρου ακολουθώντας τη διαδικασία των αντίστοιχων πειραμάτων ελέγχου που περιγράφεται στην παράγραφο 4.5. Στο Δ – 4.5.1.1 παρατίθενται οι χαρακτηριστικές κορυφές του φουρανίου που χρησιμοποιήθηκαν για την ανίχνευση της ένωσης, σε πείραμα ελέγχου ετερογενούς κατανάλωσής της, στην πειραματική διάταξη του TPCR/FTIR. Όπως φαίνεται, η ένωση ήταν σταθερή στον αντιδραστήρα καθόλη τη διάρκεια του

πειράματος. Αντίστοιχες ήταν οι παρατηρήσεις για το πείραμα ελέγχου φωτοδιάσπασής της.

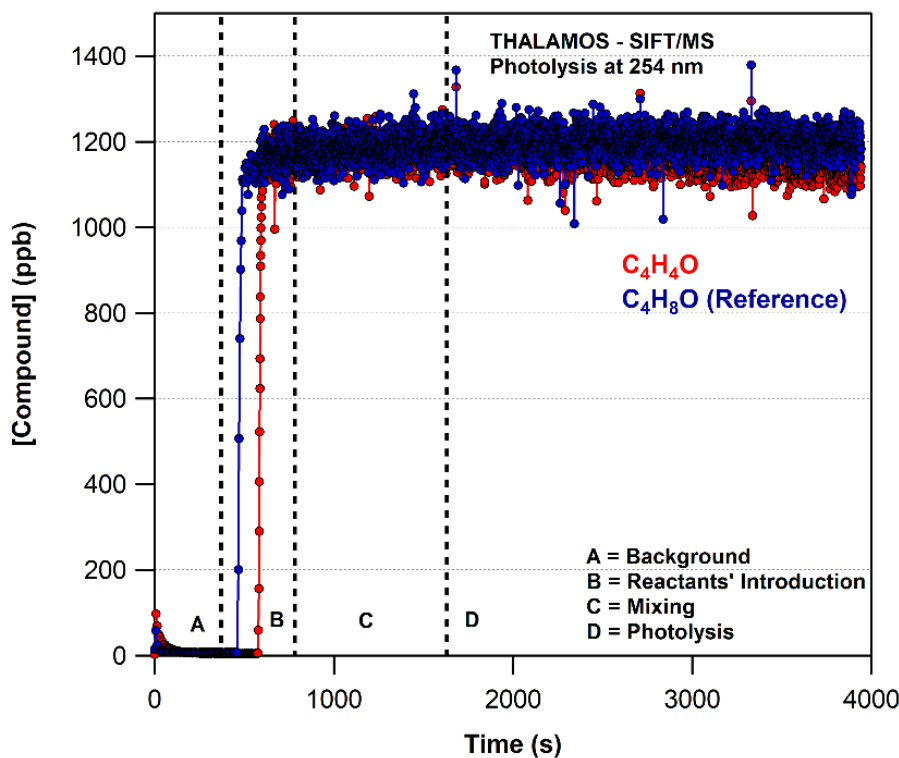


Δ – 4.5.1.1: Φάσματα απορρόφησης υπερύθρου του φουρανίου και του προπανίου, που καταγράφηκαν κατά τη διάρκεια ενός πειράματος ετερογενούς κατανάλωσής τους, στην πειραματική διάταξη TPCR/FT-IR. Με διαφορετικά χρώματα φαίνεται η απορροφητικότητα τους για τέσσερις διαφορετικές χρονικές στιγμές, η οποία παραμένει αμετάβλητη με την πάροδο του χρόνου (45 λεπτά).

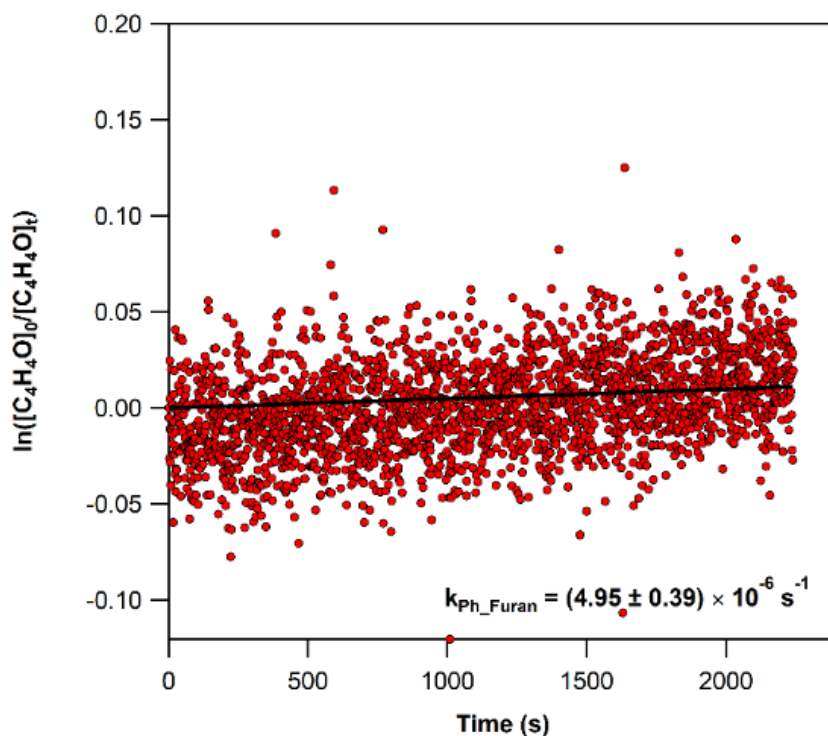
Για τα πειράματα που διεξήχθησαν στον θάλαμο, ελέγχθηκε επίσης, η ενδεχόμενη φωτόλυση του φουρανίου, κατά την έκθεσή του στην UV-C ακτινοβολία ($\lambda_{\max} = 254$ nm), προκειμένου διαπιστωθεί αν το H₂O₂ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ριζών OH. Στο διάγραμμα Δ – 4.5.1.2 παρατίθενται αναλυτικά τα στάδια (A, B, C, και D) διεξαγωγής του πειράματος ελέγχου. Το στάδιο A αφορά στο σήμα υποβάθρου του φασματομέτρου μαζών, απουσία αντιδρώντος μίγματος, σε λόγο μάζας προς φορτίο m/z: 69, [C₄H₅O]⁺, για τη φουρανική ένωση και m/z: 73, [C₄H₈O]⁺, για το τετραυδροφουρανιο (THF, ένωση αναφοράς, που δεν φωτοδιασπάται κατά την έκθεσή της σε UV-C ακτινοβολία), ενώ στο στάδιο B, φαίνεται το αντίστοιχο σήμα που καταγράφεται κατόπιν εισαγωγής των ενώσεων. Το στάδιο C, περιγράφει τη χρονική μεταβολή του σήματος κατά την ομογενοποίησή του,

ενώ το D τη μεταβολή του σήματος κατόπιν έκθεσης του μίγματος σε UV-C ακτινοβολία.

Τα πειράματα ελέγχου έδειξαν ότι, ενώ το σήμα για την ένωση αναφοράς (τετραϋδροφουράνιο) παραμένει σταθερό, όλη τη διάρκεια του πειράματος ελέγχου, η συγκέντρωση του φουρανίου εμφανίζει μια μικρή μείωση, ενδεικτική της φωτοδιάσπασής της. Η μικρή συνεισφορά της διεργασίας της φωτόλυσης στην κατανάλωση του φουρανίου, προσδιορίστηκε πειραματικά ως πρώτης τάξης κινητική διαδικασία και ποσοτικοποιήθηκε αποτυπώνοντας τη χρονική μεταβολή του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του φουρανίου, $\Delta - 4.5.1.3$. Από την κλίση της ευθείας του διαγράμματος $\Delta - 4.5.1.3$ προκύπτει ο συντελεστής ταχύτητας που περιγράφει τη φωτόλυση, k_{ph_Furan} .



$\Delta - 4.5.1.2$: Διάγραμμα της μεταβολής της συγκέντρωσης του φουρανίου (κόκκινο) και του τετραϋδροφουρανίου (μπλε), κατά τη διάρκεια του πειράματος ελέγχου φωτοαποδόμησής τους σε $\lambda_{MAX} = 254$ nm, στη πειραματική διάταξη THALAMOS, με τεχνική ανίχνευσης την SIFT-MS. Ένθετα παρατίθενται τα στάδια του πειράματος, όπου A, η λήψη του υποβάθρου (background), B, η εισαγωγή του αντιδρόντος μίγματος, C, η ομογενοποίησή του και D, η φωτόλυσή του. Η συγκέντρωση της ένωσης αναφοράς παραμένει αμετάβλητη με την πάροδο του χρόνου (37 λεπτά), ενώ αντίθετα η συγκέντρωση του φουρανίου παρουσιάζει μικρή πτώση.



Δ-4.5.1.3: Διάγραμμα της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του φουρανίου, συναρτήσει του χρόνου, κατά τη διάρκεια του πειράματος ελέγχου φωτοαποδόμησής του σε $\lambda = 254$ nm, στην πειραματική διάταξη THALAMOS. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτει οι κινητικής πρώτης τάξης συντελεστής ταχύτητας φωτόλυσης, ο οποίος μετρήθηκε $k_{Ph_Furan} = (4.95 \pm 0.39) \times 10^{-6} s^{-1}$.

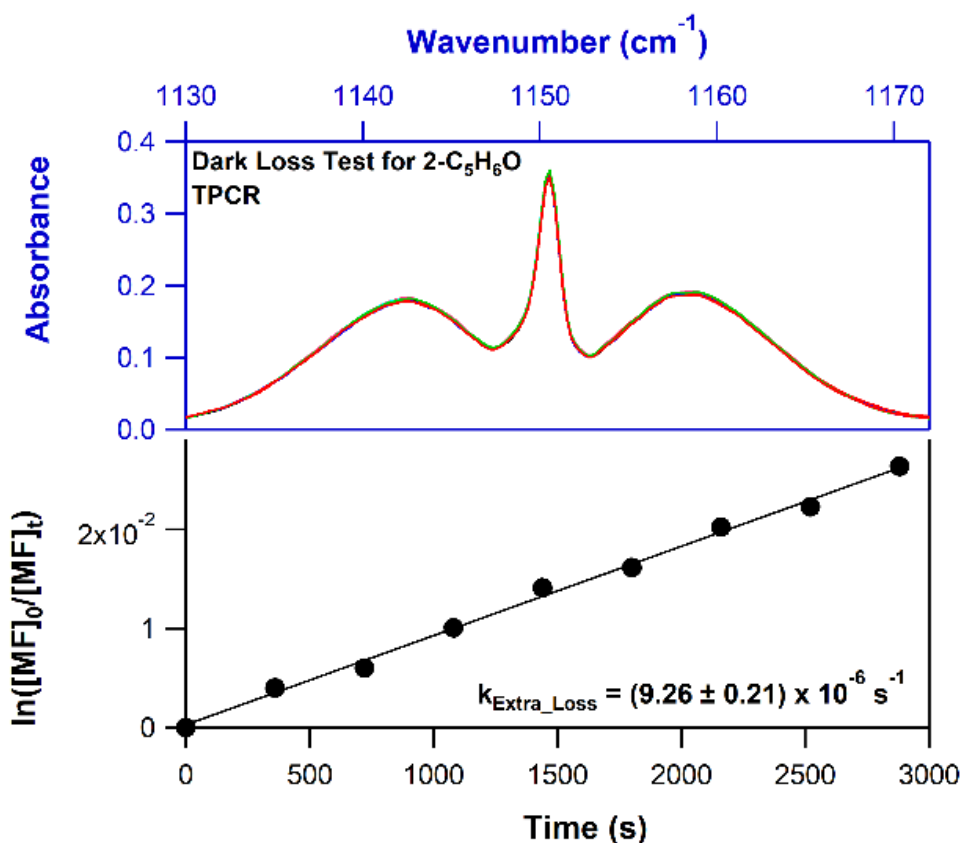
Ο συντελεστής φωτόλυσης του φουρανίου μετρήθηκε ίσος με $k_{Ph_Furan} = (4.95 \pm 0.39) \times 10^{-6} s^{-1}$ και στο σύνολο των πειραμάτων της κινητικής μελέτης της αντίδρασης του φουρανίου με τις ρίζες OH η συνεισφορά του δεν ήταν ποτέ μεγαλύτερη από ~4%.

Επόμενο βήμα των πειραμάτων ελέγχου για το φουράνιο αποτέλεσε ο έλεγχος ύπαρξης δευτερογενών διεργασιών, παρουσία μοριακού χλωρίου (Cl_2) και απουσία ακτινοβολίας. Στα πειράματα που διεξήχθησαν στο THALAMOS, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του φουρανίου παρέμεινε σταθερή παρουσία Cl_2 και συνεπώς η χρήση της συγκεκριμένης πρόδρομης ένωσης κρίθηκε ασφαλής. Αντίθετα, στα αντίστοιχα πειράματα ελέγχου που διεξήχθησαν στην TPCR, η συγκέντρωση του φουρανίου μειώθηκε απότομα, αμέσως μετά την εισαγωγή του Cl_2 , ενώ συγχρόνως παρατηρήθηκε παραγωγή μαύρου ιζήματος, στον αντιδραστήρα, το κελί ανίχνευσης και σε όλους τους επί μέρους όγκους και συνδέσεις της διάταξης. Αντίστοιχη παρατήρηση για την κατανάλωση του φουρανίου παρουσία Cl_2 , έχει σημειωθεί από τους Cabanas *et al.*³⁰. Η αιτία για το συγκεκριμένο γεγονός παραμένει μερικώς αδιευκρίνιστη, αλλά φαίνεται να σχετίζεται με ετερογενείς διεργασίες που εκκινούνται παρουσία Cl_2 και η έντασή τους σχετίζεται με το λόγο όγκου προς επιφάνεια του αντιδραστήρα, καθώς αντίστοιχα

φαινόμενα δεν παρατηρήθηκαν στη διάταξη THALAMOS. Ως εκ τούτου, για τα πειράματα κινητικής ατόμων Cl στη διάταξη TPCR επιλέχθηκε ως πρόδρομη ένωση το οξαλικό χλώριο ($C_2O_2Cl_2$), που όπως αποδείχθηκε πειραματικά δεν εκκινεί δευτερογενείς αντιδράσεις κατανάλωσης του φουρανίου και ταυτόχρονα απορροφά σχετικά ισχυρά σε $\lambda = 355$ nm και διασπάται με κβαντική απόδοση ~ 1 .

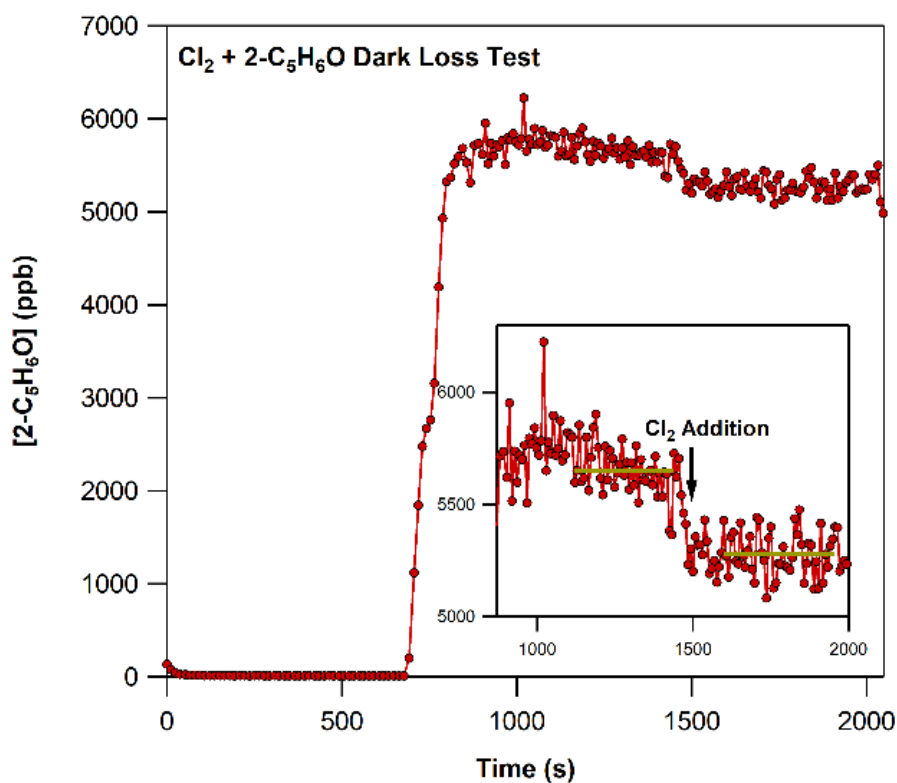
2 – Μεθυλ-φουράνιο

Στην περίπτωση του 2-μεθυλ-φουρανίου, τα πειράματα ελέγχου έδειξαν ότι δεν φωτολύεται, κατά την έκθεσή του ούτε σε UV-A, ούτε σε UV-C ακτινοβολία, ενώ ταυτόχρονα, δε συμμετέχει σε ετερογενείς διεργασίες, εντός του αντιδραστήρα, όσον αφορά στα πειράματα με τη διάταξη THALAMOS. Αντίθετα, στον αντιδραστήρα της TPCR, τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι μέρος της ένωσης προσροφάται στα τοιχώματα, οδηγώντας στην κατανάλωσή της. Τα φάσματα υπερύθρου, που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια των dark loss test, σε $T = 296$ K και $P = 700$ Torr, απεικονίζονται στο πρώτο πάνελ του διαγράμματος Δ – 4.5.1.4, ενώ στο δεύτερο πάνελ δίνεται ο κινητικής πρώτης τάξης συντελεστής ταχύτητας της δευτερογενούς κατανάλωσης της ένωσης. Επισημαίνεται ότι η συνεισφορά του k_{Loss_2MF} , στη διόρθωση του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων που μελετήθηκαν, δεν υπερέρχει σε καμία περίπτωση το 4 %, στα κινητικά πειράματα που διεξήχθησαν στην διάταξη του TPCR.



Δ-4.5.1.4: Πάνω panel: Φάσματα απορρόφησης υπέρυθρου του 2-μεθυλ-φουρανίου, που λήφθησαν κατά τη διάρκεια ενός πειράματος ετερογενούς κατανάλωσής του, με την πειραματική διάταξη TPCR. **Κάτω panel:** Διάγραμμα της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του φουρανίου, συναρτήσει του χρόνου που προκύπτει από την ανάλυση των IR φασμάτων. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτει ο κινητικής πρώτης τάξης συντελεστής ταχύτητας ετερογενούς κατανάλωσης του 2MF, ο οποίο μετρήθηκε $k_{\text{Extra_Loss}} = (9.26 \pm 0.21) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Όσον αφορά στον έλεγχο της δευτερογενούς κατανάλωσης της ένωσης παρουσία Cl₂, σε αντίθεση με την περίπτωση του φουρανίου, παρατηρήθηκε η επίδρασή του φαινομένου και στη διάταξη του THALAMOS, καθώς κατόπιν εισαγωγής του Cl₂, παρατηρήθηκε, αρχικά, μια μικρή απότομη μείωση στη συγκέντρωση της ένωσης. Ωστόσο, η μείωση αυτή δε συνεχίστηκε και τελικά η συγκέντρωση σταθεροποιήθηκε δημιουργώντας μια καινούρια στάσιμη κατάσταση (Δ-4.5.1.5).



Δ – 4.5.1.5: Ενδεικτικό διάγραμμα της μεταβολής της συγκέντρωσης του 2-μεθυλ-φουρανίου (2MF), συναρτήσει του χρόνου, κατά τη διάρκεια του πειράματος ελέγχου δευτερογενούς καταπόνησης του 2MF, παρουσία Cl₂, στην πειραματική διάταξη THALAMOS. Ένθετα, παρατίθεται ευκρινέστερα η μεταβολή της συγκέντρωσης της ένωσης, καθώς και η αποκατάσταση της ισορροπίας.

Για την κινητική μελέτη της αντίδρασης Cl + 2-C₅H₆O, στην TPCR, χρησιμοποιήθηκε το οξαλικό χλώριο, ως πρόδρομη ένωση, για την παραγωγή των δραστικών οντοτήτων, καθώς παρουσία Cl₂, το 2-μεθυλ-φουράνιο καταναλώθηκε³⁰ σε ποσοστό ~70 %, σε χρονικό διάστημα ενός λεπτού. Σε αντίθεση με το φουράνιο, σε αυτή την περίπτωση παράχθηκε κόκκινο ίζημα σε όλους τους όγκους της διάταξης. Μία επισήμανση, για το παρατηρούμενο φαινόμενο, είναι ότι η έντασή του φαίνεται να σχετίζεται με την τάση ατμών της φουρανικής ένωσης (όπως και η διαλυτότητα), γεγονός που ενισχύει την υπόθεση της ετερογένειας.



E – 4.5.1.1: Είσοδος οπτικού κελιού ανίχνευσης της διάταξης TPCR. Το μαύρο ίζημα που έχει σχηματιστεί οφείλεται στην ετερογενή κατανάλωση του 2-μεθυλ-φουρανίου παρουσία Cl_2 .

3-Μεθυλ-φουράνιο

Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl με το 3-μεθυλ-φουράνιο διεξήχθησαν αποκλειστικά στη διάταξη του THALAMOS, με τα αποτελέσματα των πειραμάτων ελέγχου να είναι αντίστοιχα με τις παρατηρήσεις για το 2-μεθυλ-φουράνιο.

Μαλεϊκός Ανυδρίτης

Ο μαλεϊκός ανυδρίτης (MA), σε αντίθεση με το σύνολο των υπόλοιπων φουρανικών ενώσεων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, είναι μια στερεή ένωση (296 K), χαμηλής πτητικότητας (Vapor Pressure(296K) ~ 0.16 Torr), γεγονός που καθιστά δύσκολη την εισαγωγή της σε αέρια κατάσταση στον αντιδραστήρα και εν γένει απαιτεί ειδικό χειρισμό. Τα συγκεκριμένα πειράματα εμφάνισαν αρκετές ιδιαιτερότητες και δυσκολίες, που αφορούσαν κυρίως στην εισαγωγή των ατμών της ένωσης στον αντιδραστήρα, την ευαίσθητη ανίχνευσή του και τη συνθηκοποίηση του συστήματος.

Η εισαγωγή του MA, και στις δύο διατάξεις, έγινε υπό συνεχή ροή φέροντος αερίου (συνθετικός αέρας ή άζωτο, ανάλογα τις ανάγκες του κάθε πειράματος), μέσα από ειδική κατασκευή αποθήκευσης του MA (τύπου bubbler). Η συγκεκριμένη κατασκευή

επιτρέπει τη μηχανική μεταφορά των ατμών του στερεού MA εντός του αντιδραστήρα, χωρίς, εν τούτοις να μεταφέρει στερεά υπολείμματα, που θα αποτελέσουν μία διαρκή, in-situ πηγή MA εντός του αντιδραστήρα. Το τελευταίο θα έχει ως αποτέλεσμα να μην είναι ακριβής η ποσοτικοποίηση της κατανάλωσης του MA που οφείλεται στη χημική αντίδραση, καθώς η τάση ατμών των υπολειμμάτων θα οδηγεί σε υποτίμηση της μεταβολής λόγω αντίδρασης. Επιπλέον, η ποσότητα ένωσης, που πρέπει να μεταφερθεί θα πρέπει να είναι τόση, ώστε να είναι ανιχνεύσιμη, ενώ συγχρόνως να μην συμπυκνώνεται, καθώς θα οδηγούσε σε παρεμφερή προβλήματα με αυτά της μεταφοράς στερεών υπολειμμάτων. Ο bubbler που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα E – 4.5.1.2 και αποτελείται από ένα γυάλινο κυλινδρικό στέλεχος, που φιλοξενεί τη στερεή ένωση. Οι άκρες του, αποτελούν την είσοδο και την έξοδο του φέροντος αερίου, ενώ το εσωτερικό στένωμα επιτρέπει την αποτελεσματική μεταφορά των ατμών του MA, στον αντιδραστήρα δημιουργώντας μία δέσμη ψεκασμού (jet stream). Η χρήση ρυθμιστικών βαλβίδων επέτρεψε τη ρύθμιση της ροής του φέροντος αερίου, ώστε να μεταφερθεί ικανοποιητική συγκέντρωση MA, χωρίς να αυξηθεί ανεξέλεγκτα η πίεση στον αντιδραστήρα της διάταξης TPCR, ενώ στη περίπτωση του θαλάμου η ρύθμιση της ροής έγινε με τη χρήση ενός ελεγκτή πίεσης (flow-controller). Αξίζει να σημειωθεί ότι τόσο στην είσοδο και την έξοδο του bubbler, όσο και στο στένωμα, τοποθετήθηκε πορώδες διάφραγμα, ώστε να αποφευχθεί, όπως προαναφέρθηκε, η μεταφορά στερεής ποσότητας της ένωσης, εντός του αντιδραστήρα.

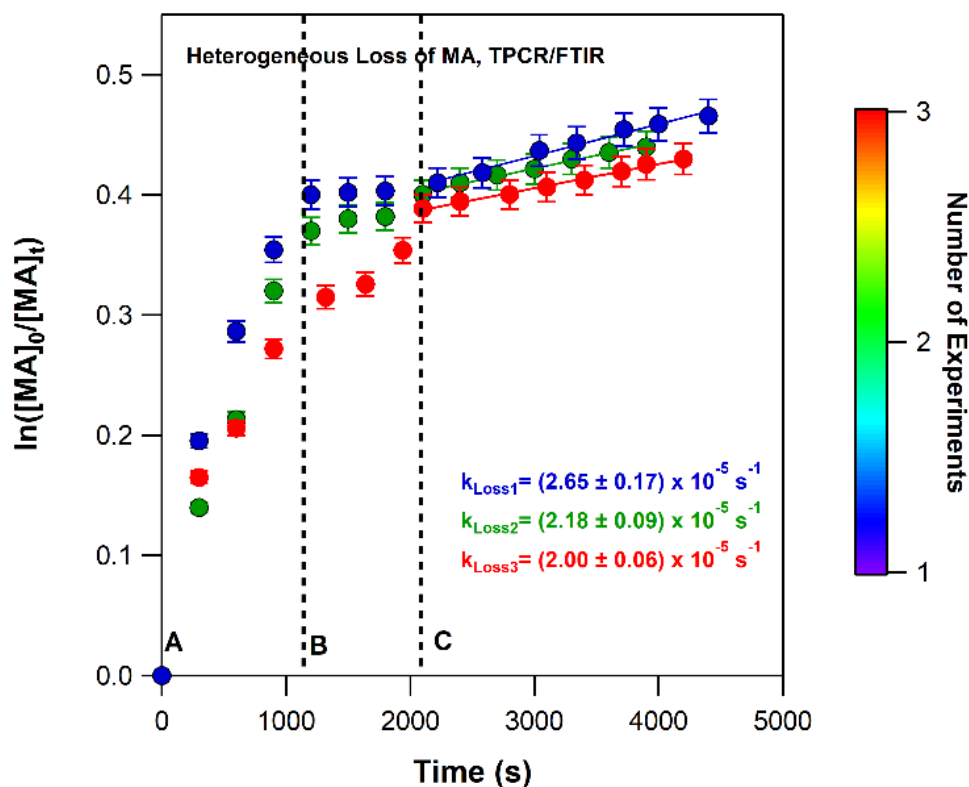


E – 4.5.1.2: Γυάλινο bubbler που χρησιμοποιήθηκε για τη μεταφορά της τάσης ατμών του μαλεϊκού ανυδρίτη (λευκό στερεό) εντός του αντιδραστήρα της διάταξης TPCR.

Πρώτο στάδιο ελέγχου των πειραμάτων με MA αποτέλεσε η ετερογενής κατανάλωση της ένωσης, στα τοιχώματα των αντιδραστήρων. Ο MA, λόγω της χαμηλής του πτητικότητας και της πολικότητάς του, μπορεί να εκκινεί δευτερογενείς διεργασίες, όπως συμπύκνωση, προσρόφηση ή/και υδρόλυση (${}^{11}k_{\text{H}}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3) = 0.83 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$), στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσής του στην αέρια φάση. Ταυτόχρονα, η συμπυκνωμένη ή προσροφημένη ποσότητα του MA μπορεί να έρχεται σε ισορροπία με την τάση ατμών της ή να εκροφάται αποτελώντας μία δευτερογενή πηγή MA στην αέρια φάση και να αντισταθμίζει, εν μέρει, επιφέροντας μία δυναμική ισορροπία στο σύστημα.

Στο διάγραμμα Δ – 4.5.1.6 απεικονίζεται η λογαριθμική μεταβολή της συγκέντρωσης του MA συναρτήσει του χρόνου, για τρία ανεξάρτητα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε $T = 296 \text{ K}$ και πίεση 700 Torr , στην TPCR. Όπως φαίνεται, και στις τρεις περιπτώσεις, αμέσως μετά την εισαγωγή της ένωσης στον αντιδραστήρα, παρατηρήθηκε απότομη κατανάλωσή της, γεγονός που οφείλεται στην έντονη προσρόφηση της στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, τη συμπύκνωση ή/και την υδρόλυσή της, τόσο στους χώρους της διάταξης όσο και στην αντλία ανακύκλωσης. Κατόπιν αρκετού χρόνου ομογενοποίησης, παρατηρήθηκε ότι η κατανάλωση του MA είναι σχεδόν μηδενική, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι έχει δημιουργηθεί μία στάσιμη κατάσταση μεταξύ στερεής και αέριας φάσης της ένωσης. Παρά ταύτα, όπως φαίνεται στην περιοχή Γ του διαγράμματος, η κατανάλωση του MA(g) αρχίζει εκ νέου, πιθανότατα, μέσω αυτοδιευθέτησής του (self-assembling), σχηματίζοντας πολλαπλές στοιβάδες στο ήδη σχηματισμένο, από τη διαδικασία της προσρόφησης, υμένιο MA, με διαφορετικό όμως ρυθμό. Από το σημείο αυτό και ακολούθως, η κατανάλωση του MA ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η ποσοτικοποίησή της. Σημαντική παρατήρηση αποτελεί επίσης το γεγονός ότι, η συνεισφορά των εν λόγω διεργασιών δεν είναι σταθερή για το κάθε πείραμα, καθώς εξαρτάται από τη συγκέντρωση του MA που εισάγεται κάθε φορά στον αντιδραστήρα, όπως επίσης και από την ποσότητα MA που είχε παραμείνει πάνω στα τοιχώματα (memory effects). Για το λόγο αυτό, η ποσοτικοποίηση της δευτερογενούς κατανάλωσης του MA, γινόταν πριν από κάθε κινητικό πείραμα ξεχωριστά, για όλες τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που αυτά διεξήχθησαν. Οι δύο αυτές παράμετροι είναι πολύ σημαντικές, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας, υπό συνθήκες ίδιας πίεσης, αναμένεται η συνεισφορά της προσρόφησης να είναι μικρότερη,

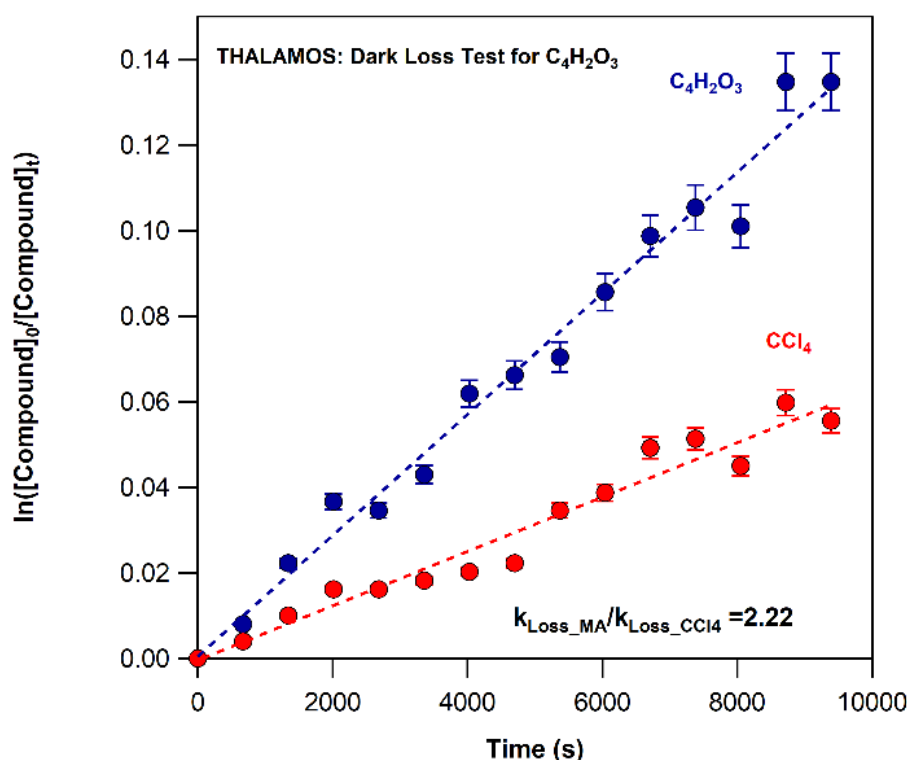
ενώ σε μικρές πιέσεις, το φαινόμενο ενδέχεται να είναι πιο έντονο, λόγω φαινομένων διάχυσης. Επιπλέον αυτών, η τάση ατμών του MA αυξάνεται με τη θερμοκρασία και ως εκ τούτου απαιτείται ο έλεγχος της συνδρομής των ανωτέρω φαινομένων, σε κάθε πείραμα κινητικής, τόσο στην αρχή, όσο και μετά το πέρας της κινητικής μελέτης.



Δ – 4.5.1.6: Ενδεικτικό διάγραμμα της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του MA, συναρτήσει του χρόνου, κατά τη διάρκεια τριών πειραμάτων ελέγχου της ετερογενούς κατανάλωσης του MA, στην πειραματική διάταξη TPCR. Με διακεκομμένες γραμμές, χωρίζονται οι διαδικασίες προσρόφηση (A), ισορροπία αέριας και στερεής φάσης (B) και προσρόφηση-self-assembling (Γ). Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων της περιοχής Γ, προκύπτουν οι κινητικές πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας κατανάλωσής του.

Στα πειράματα που διεξήχθησαν στον ατμοσφαιρικό θάλαμο, η ποσοτικοποίηση της ετερογενούς κατανάλωσης του MA, έγινε συγκριτικά με τον τετραχλωράνθρακα, CCl_4 . Στο διάγραμμα Δ – 4.5.1.7, απεικονίζεται η λογαριθμική μεταβολή της συγκέντρωσης του μαλεϊκού ανυδρίτη και του CCl_4 , συναρτήσει του χρόνου. Από τη σύγκριση είναι εμφανές ότι ο MA καταναλώνεται ετερογενώς, καθώς ο ρυθμός κατανάλωσής του είναι ~ 2.2 φορές μεγαλύτερος, από τον αντίστοιχο της απαλλαγμένης από φαινόμενα ετερογενούς κατανάλωσης ένωσης. Επιπρόσθετα, σε αντίθεση με ό,τι παρατηρήθηκε στην TPCR, η κατανάλωσή του ακολουθεί εξ αρχής, μία πρώτης τάξης κινητική διεργασία, γεγονός που σχετίζεται με τις γεωμετρικές ιδιαιτερότητες των δύο

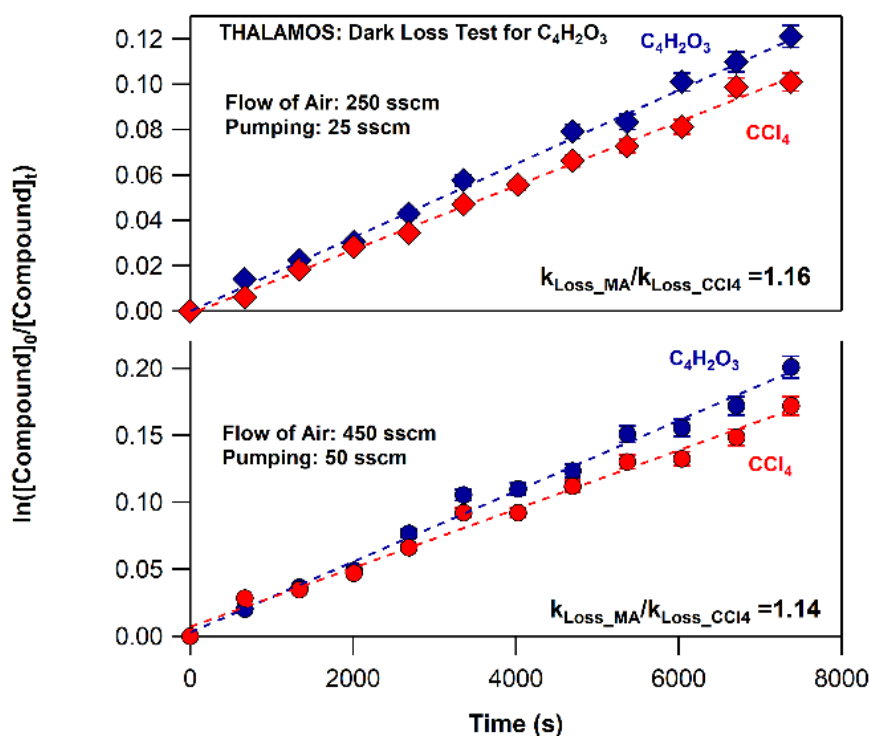
διατάξεων, που δεν επιτρέπουν στην περίπτωση του THALAMOS τη διάκριση των σταδίων προσρόφηση/ισορροπία/self-assembling.



$\Delta - 4.5.1.7$: Ενδεικτικό διάγραμμα της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του MA (μπλε) και του CCl₄ (κόκκινο), συναρτήσει του χρόνου, κατά τη διάρκεια του πειράματος ελέγχου ετερογενούς κατανάλωσης του MA, στην πειραματική διάταξη THALAMOS. Στο συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκε αντλία ανακύκλωσης. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτουν οι κινητικές πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας κατανάλωσής τους, που δίνονται ένθετα στο διάγραμμα, καθώς και ο λόγος τους.

Σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα της πειραματικής διάταξης του TPCR, ούτε σε αυτή την περίπτωση, ο λόγος της ετερογενούς κατανάλωσης MA/CCl₄ δεν ήταν σταθερός και εξαρτάται από τις συνθήκες σε κάθε πείραμα. Για να ελεγχθεί αν η κατανάλωση του MA γίνεται στα τοιχώματα του αντιδραστήρα ή στην αντλία ανακύκλωσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα, στα οποία αυτή δεν χρησιμοποιήθηκε. Στην περίπτωση αυτή, η μεταφορά του αντιδρώντος μίγματος από τον αντιδραστήρα, στο οπτικό κελί ανίχνευσης, έγινε μέσω εισαγωγής αέρα στο θάλαμο και ταυτόχρονη εκκένωση του μίγματος από το κελί, με στόχο την ανανέωσή του (slow-flow πείραμα). Σε αυτή την περίπτωση ο CCl₄ εμφανίζει μία μικρή μείωση που σχετίζεται με την αργή εκκένωσή του. Τα πειράματα αυτά έδειξαν ο λόγος των k_{Loss} (MA/CCl₄) μειώθηκε περίπου στο μισό, 1.14, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο MA χάνεται εντός της αντλίας ανακύκλωσης και η ετερογενής κατανάλωσή του στα τοιχώματα του THALAMOS

έχει, τελικά, μικρότερη συνεισφορά. Επιπρόσθετα, ο λόγος αυτός ήταν σταθερός για το εκάστοτε κινητικό πείραμα και για όλες τις συνθήκες ροής αέρα – εκκένωσης που χρησιμοποιήθηκαν ($\Delta - 4.5.1.8$). Συνεπώς, για την ασφαλή μέτρηση του k_{MA_Loss} και την αποφυγή μέτρησης της κατανάλωσής του καθημερινά, τα πειράματα διεξήχθησαν χωρίς αντλία ανακύκλωσης.



$\Delta - 4.5.1.8$: Ενδεικτικό διάγραμμα της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του MA (μπλε) και του CCl_4 (κόκκινο), συναρτήσει του χρόνου, κατά τη διάρκεια του πειράματος ελέγχου ετερογενούς κατανάλωσης του MA, στην πειραματική διάταξη THALAMOS. Στο συγκεκριμένο πείραμα δεν χρησιμοποιήθηκε αντλία ανακύκλωσης. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτουν οι κινητικές πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας κατανάλωσής τους, για δύο διαφορετικούς ρυθμούς εισαγωγής – εκκένωσης αέρα, που δίνονται ένθετα στο διάγραμμα, καθώς και ο λόγος τους, ο οποίο όπως φαίνεται παραμένει σταθερός.

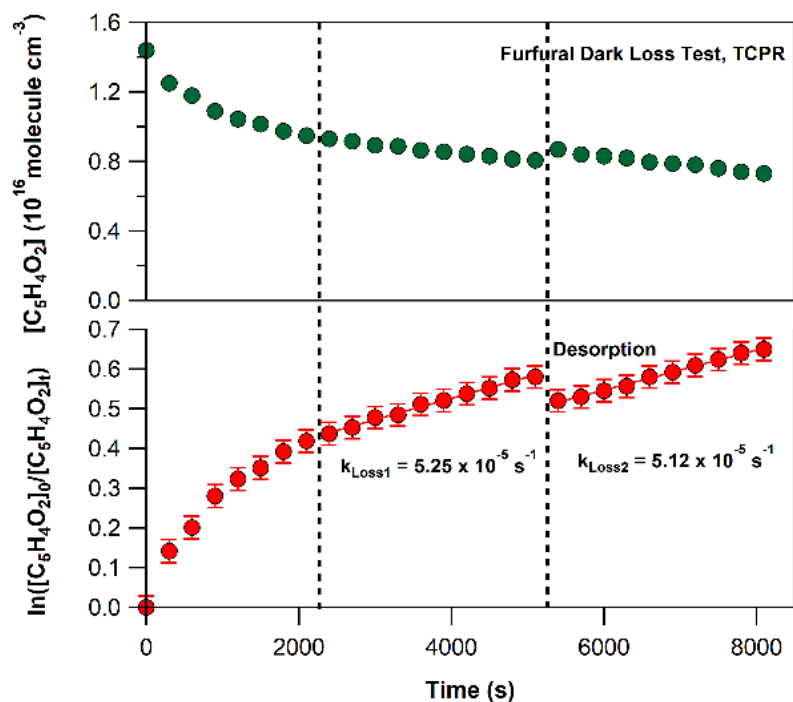
Τα πειράματα ελέγχου φωτοδιάσπασης του μαλεϊκού ανυδρίτη έγιναν αποκλειστικά σε ακτινοβολία μήκους κύματος 355 nm (TPCR) και 365 nm (THALAMOS), καθώς από το φάσμα¹¹ της ενεργού διατομής απορροφητικότητάς του, στο υπεριώδες είναι γνωστό ότι απορροφά ισχυρά σε $\lambda = 254$ nm. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν φωτοδιασπάται, όχι τουλάχιστον σημαντικά, στην ακτινοβολία που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των δραστικών οντοτήτων.

Τέλος, σε αντίθεση με τις ενώσεις φουράνιο και 2- και 3- μεθυλ-φουράνιο, ο μαλεϊκός ανυδρίτης δεν καταναλώνεται δευτερογενώς παρουσία μοριακού χλωρίου και συνεπώς το Cl_2 επιλέχθηκε ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ατομικού Cl.

Φουρφουράλη

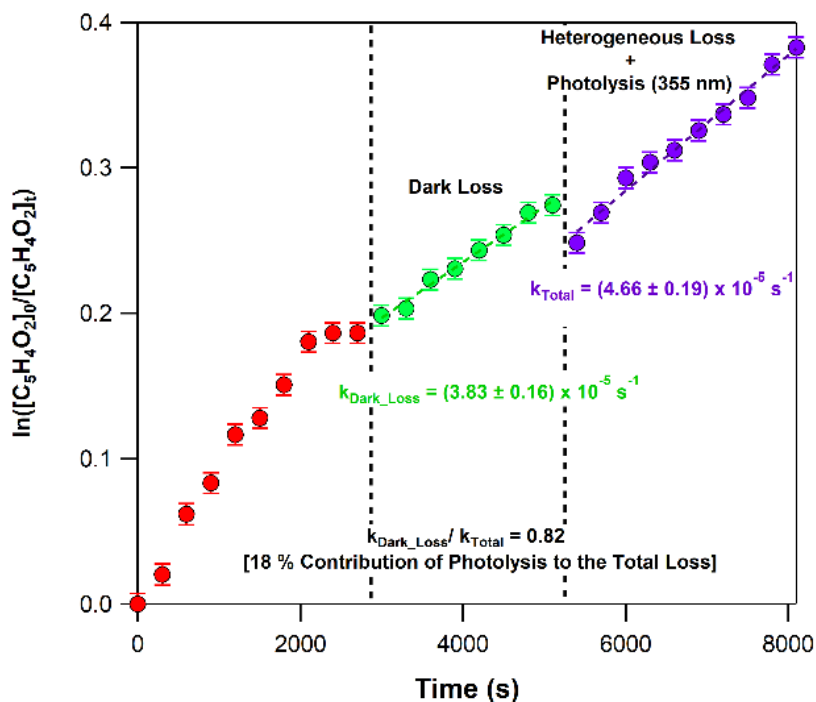
Σε αντιστοιχία με το μαλεϊκό ανυδρίτη, για την εισαγωγή της φουρφουράλης (Vapor Pressure(296K) ~ 1.6 Torr) στον αντιδραστήρα της TPCR, η ένωση τοποθετήθηκε σε bubbler και η μεταφορά των ατμών της, έγινε με τη χρήση φέροντος αερίου. Αντίθετα, στον ατμοσφαιρικό θάλαμο, η εισαγωγή της έγινε μέσω έγχυσης από ογκομετρημένη σύριγγα, καθώς η ένωση είναι υγρή, σε θερμοκρασία δωματίου.

Τα πειράματα ελέγχου ετερογενούς κατανάλωσης είχαν αντίστοιχα αποτελέσματα με αυτά του μαλεϊκού ανυδρίτη και στις δύο πειραματικές τεχνικές. Εστιάζοντας στα πειράματα ελέγχου που διεξήχθησαν στην TPCR, παρατηρήθηκε έντονα το φαινόμενο της εκρόφησης. Αυτό αποτυπώνεται στο πρώτο πάνελ του διαγράμματος Δ – 4.5.1.9, όπου φαίνεται ότι κατά τη διάρκεια της κατανάλωσης της φουρφουράλης στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, στιγμιαία, η συγκέντρωσή της στην αέρια φάση αυξάνεται, λόγω εκρόφησης. Ωστόσο, κατόπιν τούτου, η προσρόφησή της συνεχίζεται και μάλιστα με τον ίδιο ρυθμό. Για να ελεγχθεί αν η συνεισφορά των φαινομένων αυτών που ποσοτικοποιούνται πριν την έναρξη των κινητικών πειραμάτων, παραμένει σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της φουρφουράλης με τις δραστικές οντότητες, σχεδιάστηκαν κατάλληλα πειράματα για τη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας, τα οποία θα περιγραφούν αναλυτικά στο τμήμα των αποτελεσμάτων.



Δ – 4.5.1.9: Ενδεικτικό διάγραμμα της συγκέντρωσης της φουρφουράλης (πάνω) και του αντίστοιχου λογαρίθμου (κάτω), συναρτήσει του χρόνου, σε ένα πείραμα ελέγχου ετερογενούς κατανάλωσής της, στην πειραματική διάταξη TCPR. Οι διακεκομμένες γραμμές ορίζουν τη χρονική στιγμή που ξεκινά η πρώτη τάξης κατανάλωση, με τη δεύτερη να συμβαίνει έπειτα από εκρόφιση μέρους της ένωσης από τα τοιχώματα. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτουν οι κινητικές πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας κατανάλωσής της, οι οποίοι μετρήθηκαν ίσοι, πριν και μετά την εκρόφιση.

Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ελέγχου φωτοδιάσπασης της φουρφουράλης. Η ένωση αυτή απορροφά ισχυρά σε $\lambda = 254 \text{ nm}$ και ασθενέστερα σε $\lambda = 355 \text{ nm}$ (Δ – 4.1.2.2.1). Συνεπώς, ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή των ριζών OH χρησιμοποιήθηκε το HONO και η φωτοδιάσπασή του σε $\lambda = 355 \text{ nm}$. Η φωτόλυση της φουρφουράλης ποσοτικοποιήθηκε σε συνδυασμό με την ετερογενή κατανάλωσή της και ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας που περιγράφει και τις δύο διεργασίες χρησιμοποιήθηκε ως διορθωτικός παράγοντας για την εξαγωγή του k_{OH} και k_{Cl} . Η συνεισφορά της φωτόλυσης στη συνολική απώλεια της ένωσης, μετρήθηκε ~20 %, στη συνολική διάρκεια των κινητικών πειραμάτων. Στο διάγραμμα Δ – 4.5.1.10 παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ελέγχου. Επισημαίνεται ότι και σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός της ετερογενούς κατανάλωσης δεν ήταν σταθερός, και συνεπώς η ποσοτικοποίησή τους γινόταν σε κάθε πείραμα.



Δ – 4.5.1.10: Ενδεικτικό διάγραμμα της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης της φουρφουράλης, συναρτήσει του χρόνου, σε ένα πείραμα ελέγχου ετερογενούς κατανάλωσής της και φωτοαποδόμησής της στην πειραματική διάταξη TPCR. Με κόκκινα σημεία φαίνεται η έντονη προσρόφησή της ένωσης στα τοιχώματα κατόπιν εισαγωγής της. Τα πράσινα σημεία περιγράφουν την πρώτης τάξης ετερογενή κατανάλωσή της, ενώ τα μωβ περιγράφουν τις δύο πρώτης τάξης διεργασίες, ετερογενής κατανάλωση-φωτόλυση κατόπιν έκθεσής της, σε ακτινοβολία $\lambda = 355 \text{ nm}$. Ένθετα, δίνονται οι πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας καθώς και η συνεισφορά της φωτόλυσης στη συνολική κατανάλωση της ένωσης.

4.5.2 Έλεγχος Αλυσιδωτής Κατανάλωσης Αντιδρώντων Από Τις Παραγόμενες Ρίζες–Προϊόντα, στην TPCR

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.3, η RR, ως μέθοδος μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας αντιδράσεων, βασίζεται στην ποσοτικοποίηση της κατανάλωσης των αντιδρώντων αποκλειστικά από τη δραστική οντότητα X (X: Cl ή OH). Τα πρωτογενή προϊόντα, που παράγονται κατά την αντίδραση των φουρανικών ενώσεων και των μορίων αναφοράς, με τη δραστική οντότητα, είναι κυρίως υδρόξυαλκυλο-ρίζες ή χλώροαλκυλο-ρίζες. Οι ρίζες αυτές, ως δραστικές οντότητες, μπορεί να ενισχύσουν την κατανάλωση των αρχικών αντιδρώντων ή να τα παράγουν, μέσω αλυσιδωτών διεργασιών. Για την ταχεία εξάλειψη πρωτογενώς παραγόμενων δραστικών οντοτήτων, R, χρησιμοποιείται μια ένωση απομάκρυνσης των ριζών (radical scavenger), η οποία αντιδράει ταχύτατα με τις πρωτογενώς παραγόμενες ρίζες και τις καταναλώνει σε μια διαδοχική αντίδραση. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε ως radical scavenger το μοριακό οξυγόνο, O₂, το οποίο βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια (~ 10¹⁷ – 10¹⁸ molecule cm⁻³) και αντιδρά ταχέως με τις ρίζες με συντελεστή ταχύτητας της τάξης 10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των ριζών είναι ανάλογη το γινομένου k_{O2} × [O₂] και της σύγκρισής του με το αντίστοιχο γινόμενο k_R × [R]. Η συγκέντρωση [R] είναι της τάξης της [Cl] στη διάρκεια κάθε ακτινοβόλησης και περίπου ίση με το Δ[F], ~10¹⁴ – 10¹⁵ molecule cm⁻³.



Για να ελεγχθεί η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται, ώστε να γίνεται αποτελεσματικά η απενεργοποίηση των παραγόμενων ριζών, διεξήχθησαν πειράματα μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας παρουσίας O₂, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, καθώς και πλήρους απουσίας του. Σημειώνεται ότι αυτά τα πειράματα ελέγχου πραγματοποιήθηκαν μόνο στην διάταξη TPCR, όπου επιτρέπεται η ρύθμιση της πίεσης. Στα πειράματα στη διάταξη THALAMOS η συγκέντρωση του O₂ ήταν πάντα σε μεγάλη περίσσεια και επαρκής.

4.6 Διόρθωση Δευτερογενών Διεργασιών στην RR

Κατόπιν της διερεύνησης και ποσοτικοποίησης του συνόλου των πιθανών δευτερογενών διεργασιών, και στις δύο διατάξεις, από τις οποίες μπορεί να επηρεάζεται η κινητική μελέτη των φουρανικών ενώσεων, επόμενο βήμα αποτέλεσε η συμπερίληψή τους στο κινητικό σχήμα της αντίδρασης.

Οι αντιδράσεις και οι νόμοι ταχύτητας που περιγράφουν την κατανάλωση του εκάστοτε φουρανίου (Furan) και της ένωσης αναφοράς (Ref), τόσο από τη δραστική οντότητα όσο και από τις δευτερογενείς διεργασίες που δύναται να συμμετέχουν περιγράφονται ως εξής:



$$-\frac{d[\text{Furan}]}{dt} = k_x[\text{X}][\text{Furan}] + k_{loss_F}[\text{Furan}] \quad [\text{E} - 4.6.1]$$

$$-\frac{d[\text{Ref}]}{dt} = k_{Ref}[\text{X}][\text{Ref}] + k_{loss_Ref}[\text{Ref}] \quad [\text{E} - 4.6.2]$$

Ολοκληρώνοντας τις εκφράσεις E – 4.6.1 και E – 4.6.2 από χρόνο t_0 (έναρξη αντίδραση $t_0 = 0$) σε χρόνο αντίδρασης t , προκύπτουν:

$$\ln \left(\frac{[\text{Furan}]_0}{[\text{Furan}]_t} \right) = (k_x[\text{X}] + k_{loss_F}) \times (t - t_0) \quad [\text{E} - 4.6.3]$$

$$\ln \left(\frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t} \right) = (k_{Ref}[\text{X}] + k_{loss_Ref}) \times (t - t_0) \quad [\text{E} - 4.6.4]$$

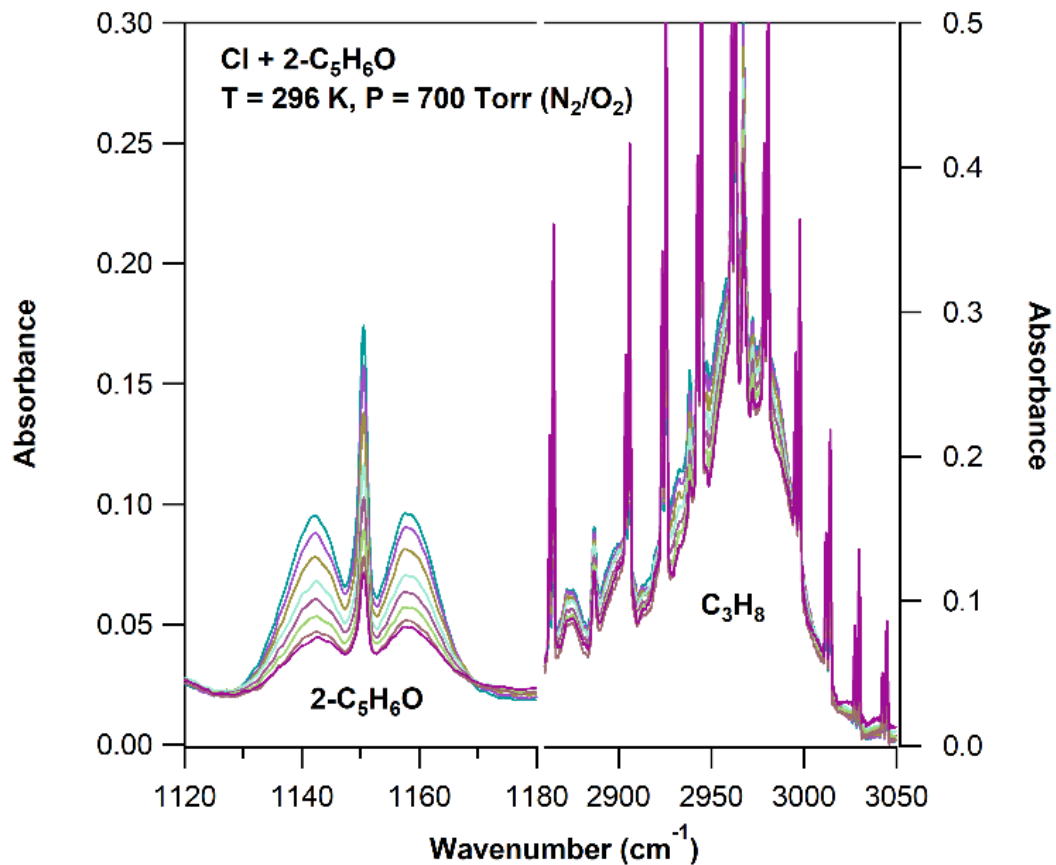
Από την επίλυση των παραπάνω εξισώσεων, ως προς την κοινή δραστική οντότητα X, προκύπτει η τελική διορθωμένη έκφραση προσδιορισμού του k_x .

$$\frac{1}{(t - t_0)} \times \ln \left(\frac{[\text{Furan}]_0}{[\text{Furan}]_t} \right) - k_{loss_F} = \frac{k_x}{k_{Ref}} \times \left(\frac{1}{(t - t_0)} \times \ln \left(\frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t} \right) \right) - k_{loss_Ref} \quad [\text{E} - 4.6.5]$$

4.7 Τυπικό Πείραμα Προσδιορισμού Συντελεστή Ταχύτητας (k_x)

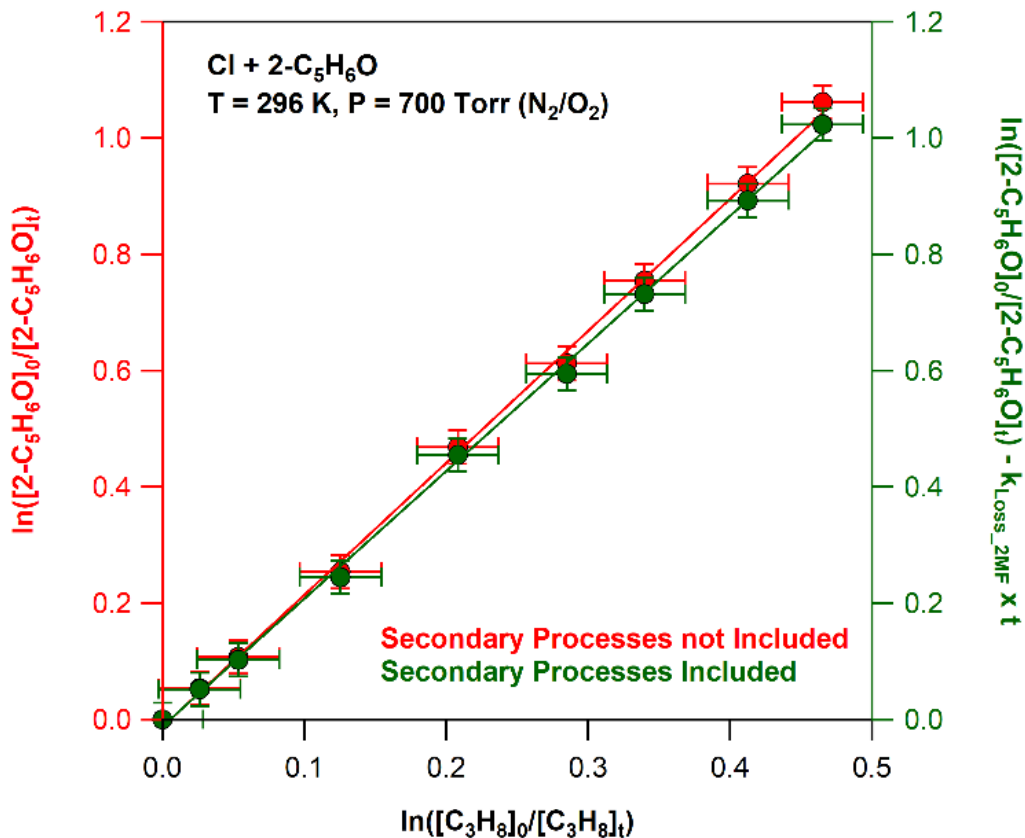
Στη συγκεκριμένη ενότητα περιγράφεται ένα τυπικό πείραμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας μιας αντίδρασης, με την πειραματική τεχνική TPCR/FTIR, κατά την οποία συντελούνται, επίσης, δευτερογενείς διεργασίες.

Πρώτο στάδιο αποτελεί η λήψη υπέρυθρου φάσματος υποβάθρου (background), με το σύστημα να είναι υπό συνθήκες ίδιας πίεσης με το κινητικό πείραμα, ρυθμισμένη με N_2/O_2 ή O_2 , στο εσωτερικό του συστήματος αντιδραστήρα-οπτικό κελί. Η σταθερή πίεση διασφαλίζει την αποτελεσματικότερη αφαίρεση των φασμάτων (subtraction) κατά την κινητική ανάλυση, καθώς η λεπτή υφή του φάσματος του H_2O και του CO_2 εξαρτάται από την πίεση. Το φάσμα που προκύπτει αντιστοιχεί στην ακτινοβολία που διαπερνά το οπτικό κελί και φτάνει στον ανιχνευτή της διάταξης. Κατόπιν εκκένωσης του αντιδραστήρα, γίνεται εισαγωγή του αντιδρώντος μίγματος, το οποίο αποτελείται από τη φουρανική ένωση, το μόριο αναφοράς, την πρόδρομη ένωση για την παραγωγή των δραστικών οντοτήτων και το αέριο ρύθμισης της πίεσης (N_2/O_2 , O_2 , N_2). Ακολούθως, εφόσον το αντιδρών μίγμα ομογενοποιηθεί, μεταξύ του χώρου αντίδρασης και ανίχνευσης, λαμβάνεται το αρχικό φάσμα υπέρυθρου, διασφαλίζοντας ότι οι μπάντες που θα χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση δεν είναι κορεσμένες ($A < 0.5$, base 10). Κατόπιν τούτου, το αντιδρών μίγμα ακτινοβολείται με ταυτόχρονη ανακύκλωσή του, στο κλειστό σύστημα αντιδραστήρα – οπτικό κελί, και λαμβάνεται το φάσμα υπέρυθρου, όπου παρατηρούνται οι μεταβολές των χαρακτηριστικών κορυφών των αντιδρώντων, με σημείο αναφοράς, το αρχικό φάσμα λήφθηκε πριν την εκκίνηση της αντίδρασης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται μέχρι τα δύο μόρια να έχουν καταναλωθεί σε ένα ικανοποιητικό βαθμό, $>70\%$. Η πρόοδος της αντίδρασης ελέγχεται μέσω των φασμάτων που λαμβάνονται μετά από κάθε ακτινοβολία. Ενδεικτικά, στο διάγραμμα Δ – 4.7.1 απεικονίζονται οι φασματικές περιοχές απορρόφησης που επιλέχθηκαν να αναλυθούν, για το προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με το 2-μεθυλ-φουράνιο (C_5H_6O), σε $T = 296\text{ K}$ και $P = 700\text{ Torr}$, χρησιμοποιώντας ως μόριο αναφοράς το προπάνιο (C_3H_8). Η μεταβολή της έντασης των δύο αντιδρώντων αντικατοπτρίζει την πρόοδο της αντίδρασης.



Δ – 4.7.1: Διαδοχικά φάσματα υπερύθρου κατανάλωσης των αντιδρώντων, κατά την αντίδραση των ατόμων Cl με το 2-μεθυλ-φουράνιο (αριστερά), χρησιμοποιώντας ως μόριο αναφοράς το προπάνιο (δεξιά). Η αντίδραση διεξάγεται σε $T = 296\text{ K}$ και $P = 700\text{ Torr}$, στην πειραματική διάταξη TPCR.

Εν συνεχεία, κατασκευάζεται το διάγραμμα Δ – 4.7.2, βάσει των εκφράσεων Ε – 4.6.5 και Ε – 4.3.1.6 και προκύπτει ο λόγος k_v/k_{Ref} , με (πράσινο) και χωρίς (κόκκινο) τη συμπερίληψη των δευτερογενών διεργασιών, αντίστοιχα, από τη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων.



Δ – 4.7.1.2: Ενδεικτικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με το 2-μεθυλφουράνιο (2-C₅H₆O) χρησιμοποιώντας ως μόριο αναφοράς το προπάνιο (C₃H₈). Η κλίση της ευθείας αντικατοπτρίζει το λόγο των συντελεστών ταχύτητας, με (πράσινο) και χωρίς (κόκκινο) τη διόρθωση των δευτερογενών διεργασιών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι μεταβολές και στις δύο περιπτώσεις εμφανίζουν εξαιρετική γραμμικότητα και η βέλτιστη συνάρτηση γραμμικής προσαρμογής διέρχεται από την αρχή των αξόνων, όπως προβλέπεται από τις εκφράσεις E – 4.6.5 και E – 4.3.1.6, οι οποίες είναι της μορφής $y = bx + a$. Αντίστοιχα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για όλες τις φουρανικές ενώσεις, σε όλες τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και τα κινητικά αποτελέσματα παρουσιάζονται λεπτομερώς και σχολιάζονται στην ενότητα των αποτελεσμάτων. Η ίδια πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε επίσης για τον προσδιορισμό των k_x στη διάταξη του THALAMOS.

4.8 Τυπικό Πείραμα Προσδιορισμού Ενεργού Διατομής Απορροφητικότητας Υπερύθρου (IR Cross-Section)

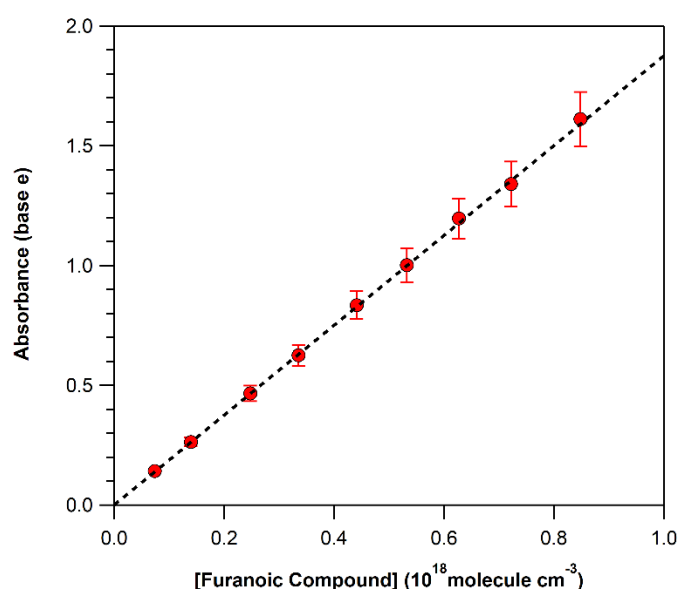
Η ενεργός διατομή απορρόφησης υπερύθρου, $\sigma_{IR}(\lambda, T)$ περιγράφει την ισχύ της αλληλεπίδρασης μιας ένωσης με την υπέρυθη ακτινοβολία και την πιθανότητα της δονητικής μετάβασης. Για την πλήρη αποτίμηση της επίδρασης μιας ένωσης στην ατμόσφαιρα, πέραν της κινητικής και μηχανιστικής μελέτης, είναι απαραίτητη η μέτρηση των IR cross-section, που καθορίζει την ένταση αλληλεπίδρασής της με την ακτινοβολία εκπομπής της Γης. Βάσει αυτών, προσδιορίστηκαν οι κρίσιμοι ατμοσφαιρικοί δείκτες: της ενεργειακής διαταραχής που προκαλεί μία ένωση (Radiative Efficiency, RE) και του Δυναμικού Παγκόσμιας Θέρμανσης (Global Warming Potential, GWP). Επιπρόσθετα, τα πειραματικά αποτελέσματα των ενεργών διατομών απορρόφησης υπερύθρου, χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης αντιδρώντων και τελικών προϊόντων, στα πειράματα προσδιορισμού της απόδοσης προϊόντων, για όλες τις μελετώμενες αντιδράσεις, μέσω του νόμου Beer-Lambert:

$$A = \sigma_{IR}(\lambda, T) \times l \times [M] \quad [E - 4.8.1]$$

όπου A , η απορροφητικότητα της ένωσης, $[M]$, η συγκέντρωση (molecule cm^{-3}) και l , το μήκος της οπτικής διαδρομής (cm).

Σε ένα τυπικό πείραμα μέτρησης της σ_{IR} , παρασκευάζονται μίγματα της εκάστοτε φουρανικής ένωσης σε He ή N₂, ώστε ο μανομετρικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης της ένωσης να είναι πιο ευαίσθητος (μεγαλύτερη ακρίβεια στην μέτρηση της πίεσης). Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης της ένωσης από την πίεση χρησιμοποιείται ο αριθμός Loschmidt, διορθωμένος για τη θερμοκρασία αναφοράς και τις εκάστοτε χρησιμοποιούμενες μονάδες πίεσης ($1 \text{ Torr} = 3.26 \times 10^{16} \text{ molecule cm}^{-3}$ σε $T = 296 \text{ K}$). Η σύσταση του αέριου μίγματος καθορίζεται από την εκτιμώμενη ικανότητα της ένωσης να απορροφά την υπέρυθη ακτινοβολία, σε προκαταρκτικό πείραμα όπου λαμβάνεται το φάσμα υπερύθρου της καθαρής ένωσης και από το μήκος της οπτικής διαδρομής. Κριτήριο για την παρασκευή των μιγμάτων ήταν να καλυφθεί κατά το δυνατόν όλο το εύρος απόκρισης των μετρητών πίεσης (μέγιστη ευαισθησία), χωρίς οι κορυφές απορρόφησης που επιλέγονται να είναι κορεσμένες ή πολύ μικρές ($0.1 < A < 0.5$, base 10). Ο ακριβής προσδιορισμός της σύστασης των μιγμάτων γίνεται

μετρώντας τη πίεση της φουρανικής ένωσης και του He, μανομετρικά. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για τον αξιόπιστο προσδιορισμό του σ_{IR} κάθε ένωσης, παρασκευάστηκαν τουλάχιστον 2 μίγματα, διαφορετικής σύστασης, ώστε να ελαχιστοποιηθούν τυχόν συστηματικά σφάλματα, κατά την παρασκευή των μιγμάτων. Πριν τον προσδιορισμό της σ_{IR} κάθε ένωσης εισάγεται, στο οπτικό κελί του φασματοφωτομέτρου, συνθετικός αέρας σε πίεση παραπλήσια με αυτή της μέτρησης και λαμβάνεται το φάσμα υποβάθρου (background). Κατόπιν πλήρους εκκένωσης του οπτικού κελιού, αυτό πληρώνεται και εκκενώνεται διαδοχικά (flushing) με το προς μελέτη μίγμα, τουλάχιστον τρεις φορές. Έτσι, επιτυγχάνεται η πλήρωση όλων των “νεκρών” όγκων και μέσω μηχανικής, πλήρους απομάκρυνσης του συνθετικού αέρα είναι δυνατή η αποφυγή φαινομένων ανάμιξης/διάχυσης του μίγματος, κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Με αυτό τον τρόπο, διασφαλίζεται ότι η πίεση που καταγράφεται κατά τη μέτρηση, αντιστοιχεί αποκλειστικά στο μίγμα της φουρανικής ένωσης. Στο τελευταίο στάδιο, προστίθεται η αντίστοιχη με τη λήψη του background πίεση μίγματος και λαμβάνεται το φάσμα υπερύθρου. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για τουλάχιστον οκτώ διαφορετικές συγκεντρώσεις ένωσης. Κατασκευάζοντας το διάγραμμα της απορροφητικότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης ($\Delta - 4.8.1$), από την κλίση της ευθείας προκύπτει το γινόμενο $\sigma_{IR} \times l$ και εν τέλει, η τιμή του σ_{IR} .



$\Delta - 4.8.1$: Ενδεικτικό διάγραμμα μέτρησης της ενεργού διατομής απορροφητικότητας μιας φουρανικής ένωσης. Η απορροφητικότητα εκφράζεται σε βάση φυσικού λογαρίθμου (base e, $A = -\ln(T)$) και απεικονίζεται συναρτήσει της συγκέντρωσης της φουρανικής ένωσης. Η κλίση του διαγράμματος αντιστοιχεί στο γινόμενο $\sigma \times l$.

4.9 Ποιοτικός και Ποσοτικός Προσδιορισμός Προϊόντων

Η πλήρης αποτίμηση της επίδρασης των φουρανίων στην ατμόσφαιρα απαιτεί τον ποιοτικό και ποσοτικό χαρακτηρισμό των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξειδωσής τους. Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, χαρακτηρίστηκαν τα προϊόντα και και ποσοτικοποιήθηκε η παραγωγή τους, για όλες τις αντιδράσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Βάσει των τελικών προϊόντων που ταυτοποιήθηκαν, κυρίως με φασματοσκοπία υπερύθρου και φασματομετρία μαζών, προτείνεται ένα απλοποιημένο μηχανιστικό σχήμα που περιγράφει την πορεία οξειδωσης των προς μελέτη φουρανικών ενώσεων στην Τροπόσφαιρα.

Η διαδικασία του πειράματος ποσοτικού προσδιορισμού της απόδοσης προϊόντων είναι ίδια με ένα κινητικό πείραμα, με μόνη διαφορά την απουσία της ένωσης αναφοράς, ώστε το φάσμα να είναι λιγότερο περίπλοκο και να περιοριστούν συνεισφορές από προϊόντα της αντίδρασης αναφοράς. Για τον ποιοτικό προσδιορισμό των προϊόντων, το μίγμα ακτινοβολείται μέχρι πλήρους κατανάλωσης του μορίου και λαμβάνονται τα φάσματα υπερύθρου ή/και μάζας.

Η ταυτοποίηση των προϊόντων στα πειράματα που τα προϊόντα αναλύθηκαν με υπέρυθρη φασματοσκοπία, έγινε κυρίως με τη χρήση πρότυπων φασμάτων προϊόντων, που αναμένεται να παράγονται κατά την ατμοσφαιρική οξειδωση των φουρανικών ενώσεων. Στην περίπτωση που τα πρότυπα φάσματα υπερύθρου δεν ήταν διαθέσιμα, διεξήχθησαν θεωρητικοί υπολογισμοί για την εξαγωγή των θεωρητικών φασμάτων, τα οποία εν συνεχεία συγκρίθηκαν με τα πειραματικά.

Η ποσοτικοποίηση της απόδοσης των προϊόντων, απαιτεί την ακριβή γνώση της συγκέντρωσης αντιδρώντων και προϊόντων. Για λόγους αξιοπιστίας, η ποσοτικοποίηση των προϊόντων έγινε κυρίως με IR φασματοσκοπία, χρησιμοποιώντας το νόμο Beer-Lambert και τιμές ενεργού διατομής απορρόφησης που μετρήθηκαν στην παρούσα διατριβή ή αξιόπιστα βιβλιογραφικά δεδομένα³¹. Από την ανάλυση των διαδοχικών φασμάτων, κατασκευάζεται διάγραμμα της μεταβολής της συγκέντρωσης του κάθε προϊόντος, συναρτήσει της μεταβολής της συγκέντρωσης της φουρανικής ένωσης (E – 4.9.1). Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, βάσει της έκφρασης E – 4.9.1, οδηγεί στον προσδιορισμό της απόδοσης για κάθε προϊόν:

$$Y(\%) = - \frac{\Delta[\text{Product}]}{\Delta[\text{Reactant}]} \times 100 \quad [\text{E} - 4.9.1]$$

4.10 Τεχνική VLPR-QMS

Για την πλήρη κινητική μελέτη των αντιδράσεων ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις και για τη μηχανιστική διερεύνησή τους, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με την τεχνική VLPR-QMS, σε συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης, $P < 10$ mTorr και σε θερμοκρασιακό εύρος 253 – 363 K. Οι συγκεκριμένες μετρήσεις προσβλέπουν στη διάκριση των μονοπατιών προσθήκης ατόμων Cl, στους διπλούς δεσμούς, και του σχηματισμού HCl, καθώς επίσης στην ποσοτικοποίηση του λόγου διακλάδωσης των δύο πιθανών μηχανισμών. Οι αρχές λειτουργίας της τεχνικής, τα κύρια μέρη της διάταξης και οι μέθοδοι προσδιορισμού των συντελεστών $k_{Cl+Furan}(T)$, περιγράφονται αναλυτικά στις επόμενες ενότητες.

4.10.1 Αρχές Λειτουργίας της Τεχνικής VLPR-QMS

Το σημαντικότερο τμήμα της τεχνικής συνεχούς ροής του VLPR-QMS είναι ο αντιδραστήρας Knudsen, εντός του οποίου συντελούνται οι χημικές διεργασίες. Κύριο πλεονέκτημα της τεχνικής είναι ο περιορισμός συνδρομής δευτερογενών διεργασιών, καθώς ο μικρός, ρυθμιζόμενος χρόνος παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα, σε συνδυασμό με την ταχεία απομάκρυνσή τους, καθιστά σημαντικά πιθανότερη τη φυσική διαδικασία διαφυγής τους, παρά τη συμμετοχή τους, σε μία διαδοχική χημική αντίδραση. Η παροχή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα συντελείται μέσω ροής τους από τιτλοδοτημένους όγκους, μέσης πίεσης (1 – 30 Torr), με τη χρήση τριχοειδών σωλήνων (capillary tubes), προς το χώρο αντίδρασης. Η πίεση μετά τους τριχοειδείς σωλήνες είναι περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη, $(1 - 10) \times 10^{-3}$ Torr. Η σταθερή παροχή των αντιδρώντων (διατήρηση της πίεσης στο χώρο τροφοδοσίας) και η σταθερή εκκένωση του χώρου αντίδρασης διασφαλίζει μία στάσιμη κατάσταση στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, για το σύνολο αντιδρώντων και προϊόντων. Η ελεγχόμενη μικρή ροή των αντιδρώντων προς, και η σταθερή ταχεία διαφυγή από τον αντιδραστήρα διασφαλίζει τις μοριακές συνθήκες στο εσωτερικό του, που μεταξύ άλλων είναι υποχρεωτικές για τη θερμική ισορροπία και την αποτελεσματική ανάμιξη της συλλογής, καθώς ο αριθμός των κρούσεων μεταξύ των μορίων είναι πολύ μικρότερος, συγκριτικά με τις κρούσεις τους με τα τοιχώματα. Η διασφάλιση των μοριακών συνθηκών ελέγχεται με χρήση του αριθμού Knudsen, L_k , (μοριακές συνθήκες: $L_k > 1$) και ορίζεται ως ο λόγος της μέσης ελεύθερης διαδρομής των μορίων, λ (cm), προς τη διατομή της οπής διαφυγής του αντιδραστήρα, d (cm). Η σύνδεσή του

με την επικρατούσα πίεση του αντιδραστήρα (P σε mTorr) γίνεται μέσω της έκφρασης³²:

$$L_k = \frac{\lambda}{d} \xrightarrow{\lambda = \frac{5.09}{P}} L_k = \frac{5.09}{P d} \quad [\text{E} - 4.10.1.1]$$

Ο χρόνος παραμονής, t_r , ρυθμίζεται μέσω κατάλληλης επιλογής όγκου αντιδραστήρα και συνθηκών ροής (P_b) και διαφυγής (οπή διαφυγής μεταβλητού διαμετρήματος), ώστε να επαρκεί για να μετρηθεί η πρωτογενής, προς μελέτη, αντίδραση, ενώ συγχρόνως να αποτρέπει τη συμμετοχή των προϊόντων σε δευτερογενείς διεργασίες. Η έκφραση για το t_r όπως προκύπτει βάσει της Κινητικής Θεωρίας των Αερίων δίνεται από την έκφραση:

$$t_r = \frac{V}{\bar{c} A_H} \quad [\text{E} - 4.10.1.2]$$

$$\bar{c} = 1.46 \times 10^4 \sqrt{\left(\frac{T}{M}\right)} \quad [\text{E} - 4.10.1.3]$$

όπου, V (cm³) ο όγκος του αντιδραστήρα, A_H (cm²), η επιφάνεια της οπής διαφυγής, \bar{c} , (cm s⁻¹) η μέση μοριακή ταχύτητα, η οποία είναι ανάλογη της θερμοκρασίας (T, K) και της μάζας (M, amu) του μορίου. Ως πρώτη τάξης κινητική διεργασία, το αντίστροφο του χρόνου παραμονής οδηγεί στον συντελεστή ταχύτητας διαφυγής των μορίων από τον αντιδραστήρα, k_{esc} , και περιγράφεται από τη σχέση:

$$k_{esc} = \frac{1}{t_r} = 3.65 \times 10^3 \frac{A_H}{V} \sqrt{\left(\frac{T}{M}\right)} = A_{esc} \sqrt{\left(\frac{T}{M}\right)} \quad [\text{E} - 4.10.1.4]$$

Η κινητική μελέτη αντιδράσεων με την τεχνική VLPR βασίζεται στην πειραματικά ελεγχόμενη στάσιμη συγκέντρωση των μορίων, που προκύπτει ως αποτέλεσμα της συναγωνιστικής δράσης των διεργασιών που αυξάνουν τη συγκέντρωση των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα (φυσική διαδικασία παροχής) και αυτών που την καταναλώνουν (φυσική διαδικασία διαφυγής και χημική κατανάλωση). Η εφαρμογή της “Προσέγγισης Στάσιμης Κατάστασης” (SSA) υπό συνθήκες σταθερής παροχής και διαφυγής (φυσικές διεργασίες) των μορίων (M), οδηγεί στην έκφραση:

$$\frac{d[M]}{dt} \cong 0 \quad [\text{E} - 4.10.1.5]$$

Η παροχή ενός αντιδρώντος M ισούται με τη διαφυγή του, όταν στον αντιδραστήρα δεν συμβαίνει κάποια χημική διεργασία. Συνεπώς, ο ρυθμός παροχής, F_{in} , των μορίων ισούται με το ρυθμό κατανάλωσης τους, F_{out} :

$$\frac{F_{in}^M}{V} = \frac{F_{out}^M}{V} \quad [\text{E} - 4.10.1.6]$$

Με εφαρμογή των νόμων ταχύτητας, ανάλογα με την κινητική που ακολουθούν οι διεργασίες που συμβαίνουν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, στις περιπτώσεις

συμβαίνει ή δεν συμβαίνει χημική αντίδραση, προκύπτει η στάσιμη συγκέντρωση ενός μορίου M και περιγράφονται από τις εκφράσεις E–X.10.1.7 και E–X.10.1.8 και E–X.10.1.9 και E–X.10.1.10, αντίστοιχα.

Παροχή = Διαφυγή	Παροχή = Αντίδραση + Διαφυγή
$\frac{F_{out}^M}{V} = \frac{d[M]}{dt} = -k_{esc}^M[M]$ [E – 4.10.1.7]	$\frac{F_{out}^M}{V} = k_{esc}^M[M] + k_r[M][R]$ [E – 4.10.1.9]
$[M]_{SS} = \frac{F_{in}^M}{V k_{esc}^M}$ [E – 4.10.1.8]	$[M]_{SS} = \frac{F_{in}^M}{V (k_{esc}^M + k_r[R])}$ [E – 4.10.1.10]

4.10.2 VLPR-QMS: Οργανολογία

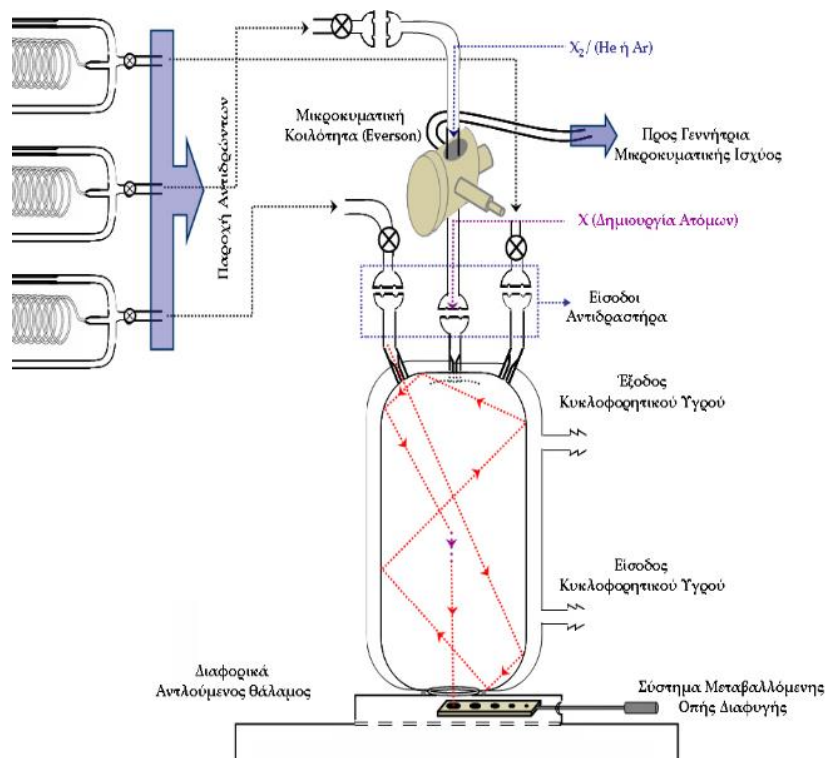
Τα κύρια μέρη της διάταξης VLPR-QMS είναι: α. το σύστημα αντίδρασης, που αποτελείται από τον αντιδραστήρα Knudsen, όπου συμβαίνουν οι προς μελέτη αντιδράσεις, β. το σύστημα παροχής αντιδρώντων, που αποτελείται από τρεις ανεξάρτητες γραμμές παροχής και συμπεριλαμβάνουν ρυθμιστικούς όγκους (Buffer Volumes) και τριχοειδείς σωλήνες, για την ελεγχόμενη και αργή παροχή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα (μοριακές συνθήκες), γ. το σύστημα ανίχνευσης, όπου καταγράφονται οι εντάσεις των χαρακτηριστικών κορυφών αντιδρώντων και προϊόντων, με τη χρήση ενός τετραπολικού φασματομέτρου μαζών (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS) και δ. το σύστημα εκκένωσης, που αποτελείται από ένα διαφορικό σύστημα άντλησης και εξασφαλίζει το απαιτούμενο υψηλό κενό (3×10^{-7} Torr) στο δεύτερο υποθάλαμο, όπου φιλοξενείται το τετραπολικό φασματομέτρο μαζών. Ακολουθώντας, περιγράφονται τα κύρια δομικά στοιχεία της διάταξης, όπως αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση των συντελεστών ταχύτητας των ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις.

4.10.2.1 Σύστημα Αντίδρασης

Ο αντιδραστήρας Knudsen αποτελεί το σημαντικότερο τμήμα της διάταξης, καθώς είναι ο χώρος όπου συντελούνται όλες οι προς μελέτη χημικές διεργασίες. Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από γυαλί και έχει δύο ή τρεις ανεξάρτητες εισόδους, κάθε μία από τις οποίες συνδέεται με το σύστημα ροής. Τα άκρα της κάθε εισόδου του αντιδραστήρα είναι τριχοειδή, ώστε να περιορίζονται φαινόμενα αντίστροφης διάχυσης των μορίων (back-streaming). Εσωτερικά, ο αντιδραστήρας είναι επιστρωμένος με χημικά αδρανές πολυμερές, Teflon®, ώστε να περιορίζονται

φαινόμενα ετερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων. Ο Knudsen αντιδραστήρας εδράζεται στην ανώτερη επιφάνεια του θαλάμου υψηλού κενού, έκκεντρα ως προς την οπή διαφυγής. Το σύστημα της μεταβαλλόμενης οπής διαφυγής διαθέτει πέντε οπές, με διαφορετικά διαμετρήματα, 1 – 5 mm. Όπως αναφέρθηκε, η διάμετρος της οπής καθορίζει το χρόνο παραμονής των μορίων, για συγκεκριμένο όγκο αντιδραστήρα και προσαρμόζεται ανάλογα με τις συνθήκες του κάθε πειράματος.

Για τα πειράματα της παρούσας διατριβής, χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρες όγκου 45, 103.5, 109 και 209 cm³, δύο ή τριών εισόδων, ανάλογα με τις ανάγκες του εκάστοτε πειράματος. Από τη μια είσοδο εισέρχονται τα άτομα Cl, τα οποία παράγονται μερικά εκατοστά ψηλότερα από την είσοδό του στον αντιδραστήρα. Η συγκεκριμένη διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη ενότητα. Για την εισαγωγή των υπόλοιπων απαιτούμενων αντιδρώντων χρησιμοποιούνται οι άλλες δύο εισοδοί. Τέλος, οι αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν όλοι διπλότοιχοι, προκειμένου να είναι εφικτή η θερμοστάτησή τους, μέσω ροής κατάλληλα επιλεγμένου θερμοστατικού υγρού.



Σ – 4.10.2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος αντίδρασης, αποτελούμενο από: α. τον αντιδραστήρα Knudsen τριών εισόδων οι οποίες συνδέονται με τα άκρα των τριχοειδών σωλήνων του συστήματος παροχής, β. το σύστημα θερμοστάτησής του, γ. το σύστημα δημιουργίας δραστικών συστατικών, προσαρτημένο στη μία είσοδό του και δ. το σύστημα μεταβαλλόμενης οπής διαφυγής μέσω του οποίου τα μόρια διαφεύγουν στο χώρο ανίχνευσης και εκκένωσης.

4.10.2.2 Σύστημα Παραγωγής Ατόμων Χλωρίου (Cl)

Το σύστημα παραγωγής ατομικού χλωρίου αποτελείται από έναν μακρόστενο κυλινδρικό σωλήνα χαλαζία (quartz tube με τυπικές διαστάσεις: $l=15$ cm, $d=1$ cm), την κοιλότητα Evenson εντός της οποίας εσωκλείεται μικροκυματικό πεδίο, MW, το πηνίο στιγμιαίας εφαρμογής MW υψηλής ισχύος (Microwave Discharge) και τη γεννήτρια μικροκυματικής ισχύος (Microwave Power Generator). Η παραγωγή των ατόμων Cl συντελείται μέσω μικροκυματικής εκκένωσης ρέοντος μίγματος Cl_2/He (5%, 10% ή 29%), που ρέει από το σύστημα παροχής, προς τον αντιδραστήρα, διαμέσου του σωλήνα χαλαζία που συνδέεται σε μία από τις εισόδους του. Αρχικά, το μίγμα υποβάλλεται σε στιγμιαία μικροκυματική εκκένωση, με τη χρήση ενός πηνίου Tesla και δημιουργούνται ηλεκτρικοί φορείς (ιόντα, Cl^+ , Cl^- και ηλεκτρόνια, e^-). Τα e^- επιταχύνονται στο πεδίο που εφαρμόζεται από την κοιλότητα Evenson (~ 35 W) και διαδίδουν τον ιονισμό του Cl_2 , καθιστώντας, στο εξής, τη διαδικασία αυτοσυντηρούμενη. Το προκύπτον πλάσμα εκτείνεται σε ένα μήκος $\sim 5 - 7$ cm, ενώ λίγο πιο χαμηλά, τα ιόντα χλωρίου, Cl^+ ή Cl^- είτε συνδυαζόμενα με ηλεκτρόνια είτε σταθεροποιούμενα με αποβολή ηλεκτρονίων στα τοιχώματα, παράγουν ουδέτερα άτομα Cl, ($^2P_{3/2}$) και ($^2P_{1/2}$). Η κοιλότητα είναι προσαρτημένη σε κατάλληλη απόσταση από την είσοδο του αντιδραστήρα, ώστε τα ηλεκτρονικά διεγερμένα (spin-orbit coupling) άτομα Cl ($^2P_{1/2}$) να αποδιηγείρονται μέσω κρούσεων με τα τοιχώματα του σωλήνα και να επανέρχονται στη θεμελιώδη ηλεκτρονιακή τους κατάσταση, πριν εισέλθουν στο χώρο αντίδρασης. Ένα μέρος των ατόμων Cl ($^2P_{3/2}$) επανασυνδυάζονται στα τοιχώματα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η αποτελεσματικότητα μετατροπής του μοριακού χλωρίου σε άτομα χλωρίου και τελικά στον αντιδραστήρα να εισέρχεται ένα μίγμα μοριακού και ατομικού χλωρίου. Επισημαίνεται ότι η κοιλότητα ψύχεται διαρκώς, μέσω σταθερής παροχής πεπιεσμένου αέρα, εξασφαλίζοντας σταθερή θερμοκρασία στην περιοχή του πλάσματος και προκειμένου η απόδοση παραγωγής ατόμων Cl να είναι σταθερή.

Τα άτομα Cl που παράγονται, λόγω της μεγάλης χημικής συγγενείας τους με το χαλαζία, δύναται να επανασχηματίσουν εκ νέου Cl_2 πάνω στα τοιχώματα του σωλήνα, το οποίο αν εισαχθεί στο χώρο αντίδρασης, μπορεί να εκκινήσει δευτερογενείς διεργασίες, εισάγοντας σφάλματα στις μετρήσεις (§4.10.4.1). Ένας τρόπος να περιοριστεί ο επανασυνδυασμός των ατόμων Cl, προς σχηματισμό μοριακού χλωρίου

είναι η εσωτερική επίστρωση του quartz-tube με μίγμα βορικού – φωσφορικού οξέος ($\text{H}_3\text{BO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$), σε αναλογία ~3:1, που «προστατεύει» από τον επανασυνδυασμό, καθώς η μετατροπή των ατόμων Cl σε HCl πάνω στην επιφάνεια είναι ταχύτερη από τον επανασυνδυασμό τους. Με τον τρόπο αυτό, το ποσοστό του Cl_2 που εισέρχεται στον αντιδραστήρα είναι σχεδόν μηδενικό και η απόδοση διάσπασης μοριακού Cl_2 ~100%. Η απόδοση της διάσπασης του Cl_2 ελέγχεται καθημερινά, μετρώντας το λόγο $\frac{[\text{Cl}_2]_{\text{off}} - [\text{Cl}_2]_{\text{on}}}{[\text{Cl}_2]_{\text{off}}}$, όπου τα $[\text{Cl}_2]_{\text{off}}$ και $[\text{Cl}_2]_{\text{on}}$ μετριοούνται καταγράφοντας την κορυφή του Cl_2 , με $m/z = 70$ ($[\text{Cl}_2]^+$), όταν το πλάσμα είναι αναμμένο και όταν δεν εφαρμόζεται μικροκυματικό πεδίο, αντίστοιχα. Επιπλέον, το επίστρωμα $\text{B}(\text{OH})_3/(\text{H})\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, βελτιώνει του μοριακού χλωρίου περιγράφεται στο σχήμα:



Επιπρόσθετα, τα άτομα υδρογόνου που παράγονται από τη διάσπαση του φωσφορικού οξέος μετατρέπουν το όποιο εναπομένον μοριακό Cl_2 (ή σχηματιζόμενο μέσω επανασυνδυασμού στην επιφάνεια) σε ατομικό Cl και HCl, όπως διαπιστώνεται επίσης, πειραματικά, από την αύξηση της κορυφής με λόγο, m/z : 36 ($[\text{HCl}]^+$):



Πρέπει να επισημανθεί ωστόσο, ότι κατά την κινητική μελέτη ακόρεστων ενώσεων, όπως οι φουρανικές ενώσεις της παρούσας διατριβής, τα δραστικά άτομα H που παράγονται, ενδέχεται να εκκινούν ταχείες αντιδράσεις προσθήκης και να ενισχύουν την κατανάλωσή τους οδηγώντας σε υπερτίμηση του μετρούμενου συντελεστή ταχύτητας. Για τον έλεγχο της συνεισφοράς της εν λόγω δευτερογενούς διεργασίας, τα πειράματα διεξήχθησαν, επίσης, με τη χρήση μη επιστρωμένου σωλήνα χαλαζία και τροποποιώντας κατάλληλα την κινητική ανάλυση.

4.10.2.3 Σύστημα Εκκένωσης

Το σύστημα εκκένωσης αποτελείται από έναν διαφορετικά αντλούμενο θάλαμο, που διαχωρίζεται εσωτερικά σε δύο υποθάλαμους και δύο διατάξεις αντλιών υψηλού κενού (διαχύσεως ελαίου και στροβιλομοριακής) που υποστηρίζονται από κατάλληλες περιστροφικές αντλίες, ώστε να δημιουργείται το αρχικό κενό. Συγκεκριμένα, ο πρώτος, κατά σειρά, υποθάλαμος αντλείται πλευρικά από μία διαχύσεως ελαίου (Balzers DIF 200 BF/W-Platte Valve), ενώ ο δεύτερος αντλείται κάθετα, από μια στροβιλομοριακή αντλία Alcatel ATP 100. Οι δύο υποθάλαμοι επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω ενός μεταλλικού κόλουρου κώνου, που ονομάζεται διαμορφωτής μοριακής δέσμης (skimmer). Η διαφορετική άντληση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία υψηλού κενού ($\sim 1.5 \times 10^{-7}$ Torr), στο δεύτερο υποθάλαμο, όπου φιλοξενείται το τετραπολικό φασματόμετρο μαζών και είναι απαραίτητο για την ασφαλή λειτουργία του.

4.10.2.4 Σύστημα Ανίχνευσης

Κατά την έξοδο των μορίων από τον αντιδραστήρα, το μεγαλύτερο ποσοστό τους εκκενώνεται πλευρικά και μόνο ένας μικρός αριθμός μορίων κατευθύνεται στο δεύτερο υποθάλαμο, προς ανίχνευση. Τα μόρια, αμέσως μετά την έξοδό τους από τον αντιδραστήρα διέρχονται από τον skimmer, που είναι υπεύθυνος για τη δημιουργία μίας ευρείας μοριακής δέσμης (μόρια με παράλληλες ταχύτητες), ώστε να μην αλληλεπιδρούν μεταξύ τους κατόπιν της διαφυγής τους. Στη συνέχεια, η μοριακή δέσμη, διέρχεται από ένα μηχανικό τεμαχιστή δέσμης (chopper) που τη διαμορφώνει σε “πακέτα” μορίων 200 Hz, που αποτελεί το αποτύπωμα των μορίων που προέρχονται από τον αντιδραστήρα. Ακολούθως, η διαμορφωμένη μοριακή δέσμη φτάνει στο θάλαμο ιονισμού. Ο ιονισμός των μορίων γίνεται με την τεχνική “βομβαρδισμού” ηλεκτρονίων υψηλής κινητικής ενέργειας, σε κάθετη κατεύθυνση με αυτή της μοριακής δέσμης (Cross Beam – Electron Impact, CB – EI). Το δυναμικό ιονισμού, για την παραγωγή των θετικών ιόντων ρυθμίστηκε σε 19 eV (0.2 mA), ώστε να περιοριστεί η διάσπαση του HCl (<0.3 %) και να αποτραπεί η συνεισφορά στο σήμα του μετρούμενου ατομικού χλωρίου. (§4.10.4.3.2).

Έπειτα, τα παραγόμενα ιόντα κατευθύνονται με εφαρμογή κατάλληλων ηλεκτρικών πεδίων στο τετραπολικό φίλτρο μαζών, που αποτελεί τον αναλυτή της διάταξης και διαχωρίζονται με βάση το λόγο μάζας προς φορτίο, m/z. Τα ιόντα που εξέρχονται από το τετράπολο κατευθύνονται σε έναν δευτερογενή ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή

(Secondary Electron Multiplier, SEM), όπου συντελείται ο πολλαπλασιασμός του σήματος, μέσω έκλυσης δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το ενισχυμένο σήμα, που περιέχει τόσο το διαμορφωμένο σήμα της μοριακής δέσμης (200 Hz), όσο και αυτό του αδιαμόρφωτου θορύβου, μετρίεται από ένα ηλεκτρόμετρο και μέσω της κονσόλας ελέγχου του φασματογράφου μαζών (MS), Balzers QMG–511, φτάνει στον επιλογέα-συχνοτήτων/ενισχυτή (Lock-in/Amplifier), όπου διαχωρίζεται και ενισχύεται μόνο το σήμα που έχει τη χαρακτηριστική συχνότητα των 200 Hz (συχνότητα chopper). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η αποκλειστική παρακολούθηση των διεργασιών που συντελούνται εντός του αντιδραστήρα.

4.10.3 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης των Μορίων στην VLPR-QMS

Για τον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας των ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις, με την τεχνική του VLPR εφαρμόζεται η πειραματικά παρατηρούμενη SSA. Η ακριβής μέτρηση της στάσιμης συγκέντρωσης αντιδρώντων και προϊόντων στον αντιδραστήρα αποτελεί κρίσιμη παράμετρο για το σωστό προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας και περιλαμβάνει: α. τον προσδιορισμό του ρυθμού παροχής των αντιδρώντων στο χώρο αντίδρασης (προσδιορισμός παραμέτρων ροής), β. τη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής τους και γ. τη συσχέτιση της συγκέντρωσης τους με την ένταση του φασματομετρικού σήματος, καθώς αυτό αποτελεί το άμεσα μετρήσιμο μέγεθος.

4.10.3.1 Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής

Η παροχή των αντιδρώντων μορίων στον αντιδραστήρα γίνεται από το σύστημα ροής, με τα μόρια να φτάνουν στον αντιδραστήρα διερχόμενα από τους τριχοειδείς σωλήνες. Η ροή αερίων μέσα από σωλήνες ή τριχοειδή περιγράφεται από την εξίσωση Poiseuille³³:

$$Q = \frac{\pi a^4}{8nl} P_a (P_f - P_b) \quad [E - 4.10.3.1.1]$$

όπου Q , ο ρυθμός ροής ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$), a και l , η ακτίνα και το μήκος του τριχοειδούς (cm), αντίστοιχα, n , το ιξώδες του ρέοντος αερίου ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) και P_a , η μέση τιμή των πιέσεων P_b και P_f που αντιστοιχούν στην πίεση του αερίου, πριν και μετά το τριχοειδές, αντίστοιχα. Η εφαρμογή της έκφρασης Poiseuille προϋποθέτει το αέριο να είναι ασυμπίεστο, η ταχύτητα ροής του να είναι σταθερή και ταυτόχρονα μηδενική πάνω στα

τοιχώματα του τριχοειδούς και τέλος, να μην παρατηρούνται φαινόμενα τυρβώδους ροής.

Η ροή (F) ενός αερίου, που περιγράφει το ρυθμό με τον οποίο τα μόρια ρέουν προς τον αντιδραστήρα (dN/dt), προκύπτει από την έκφραση Poiseuille και ισούται με:

$$F = \frac{dN}{dt} = Q \frac{N_A}{RT} \quad [\text{E} - 4.10.3.1.2]$$

Αντικαθιστώντας τον όρο Q , βάσει της εξίσωσης Poiseuille και δεδομένου ότι στην πειραματική διάταξη του VLPR ισχύει $P_b \gg P_f$, το P_f μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο και η έκφραση E – 4.10.3.1.2 απλοποιείται στη μορφή:

$$F = -\frac{N_A}{RT} \frac{\pi \alpha^4}{16nl} P_b^2 \quad [\text{E} - 4.10.3.1.3]$$

Ο όρος $\frac{N_A}{RT} \frac{\pi \alpha^4}{16nl}$, καλείται συντελεστής ροής A_F και έχει μονάδες $\text{molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$.

Με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης, η ροή στην έκφραση E – 4.10.3.1.3 μπορεί να εκφραστεί σε όρους ρυθμού μεταβολής πίεσης:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{V_{buf+cap}} \frac{\pi \alpha^4}{16nl} P_b^2 \quad [\text{E} - 4.10.3.1.4]$$

Το γινόμενο $-\frac{1}{V_{buf+cap}} \frac{\pi \alpha^4}{16nl}$ είναι σταθερό και στο εξής θα συμβολίζεται ως q_F ($\text{Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Το q_F συνδέεται με το A_F μέσω της έκφρασης:

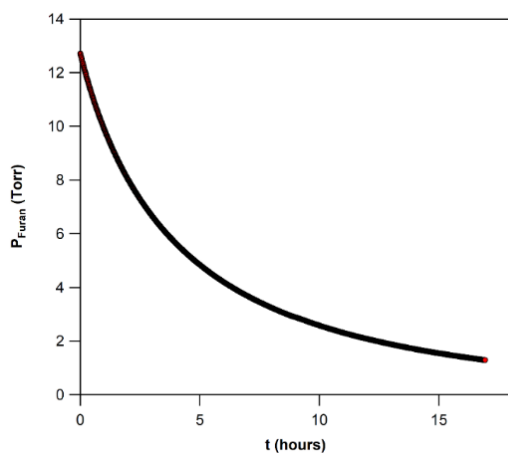
$$A_F = q_F \times \frac{N_A V_{buf+cap}}{RT} \quad [\text{E} - 4.10.3.1.5]$$

Τελικά, ο προσδιορισμός του q_F , προκύπτει από την ολοκλήρωση των όρων της E – 4.10.3.1.4, ως προς το χρόνο ($t_0 \rightarrow t$):

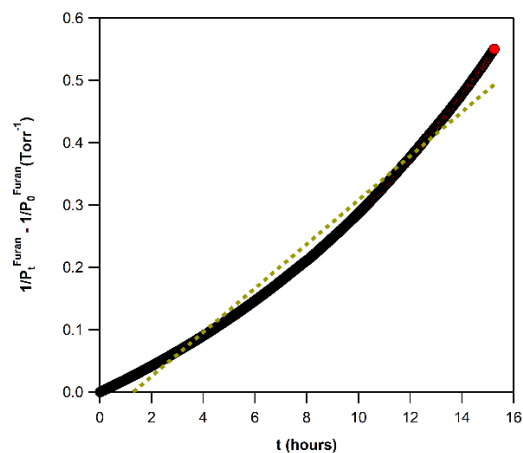
$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = q_F \times t \quad [\text{E} - 4.10.3.1.6]$$

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ροής των αντιδρώντων, διεξάγεται ανεξάρτητο πείραμα, κατά το οποίο ορισμένη πίεση αερίου εισάγεται στο buffer της επιλεγμένης γραμμής παροχής. Στη συνέχεια, το αέριο ρέει, μέσω του τριχοειδούς σωλήνα, προς τον αντιδραστήρα, ενώ ταυτόχρονα καταγράφεται η μείωση της πίεσης με το χρόνο (Δ – 4.10.3.1.1). Βάσει της εξίσωσης E – 4.10.3.1.6, κατασκευάζεται το διάγραμμα Δ – 4.10.3.1.2 και από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτει ο συντελεστής q_F . Ωστόσο, όπως φαίνεται στο γράφημα Δ–4.10.3.1.2, η καμπύλη αποκλίνει από την αναμενόμενη γραμμική συμπεριφορά και εντονότερα στην περιοχή των μικρών

πιέσεων, καθώς υπάρχουν εγγενείς αποκλίσεις από τις προσεγγίσεις της έκφρασης Poiseuille.



Λ-4.10.3.1.1: Πείραμα πτώσης της πίεσης του φουρανίου συναρτήσει του χρόνου, όταν αυτό ρέει από το σύστημα παροχής στον αντιδραστήρα Knudsen.

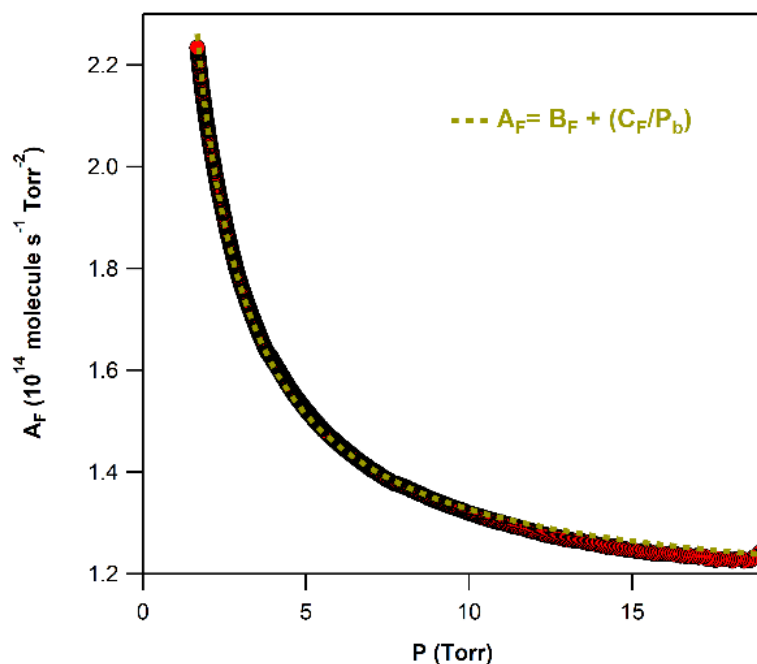


Λ-4.10.3.1.2: Διάγραμμα της διαφοράς των αντίστροφων πιέσεων, συναρτήσει του χρόνου, από το οποίο προκύπτει ο συντελεστής q_F για το φουράνιο.

Η συγκεκριμένη απόκλιση προσδιορίζεται πειραματικά και συμπεριλαμβάνεται η εξάρτηση του A_F από την πίεση μέσω της έκφραση:

$$A_F^{corr} = B_F + \left(\frac{C_F}{P_b} \right) \quad [E - 4.10.3.1.7]$$

όπου B_F και C_F είναι σταθερές και έχουν μονάδες $\text{molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-2}$ και $\text{molecule s}^{-1} \text{Torr}^{-1}$, αντίστοιχα. Η συγκεκριμένη διόρθωση περιγράφει ικανοποιητικά τις αποκλίσεις από τη γραμμικότητα ($\pm 1\%$), για το εύρος πιέσεων που διεξήχθησαν τα πειράματα της παρούσας διατριβής, για το σύνολο των φουρανικών ενώσεων που μελετήθηκαν.



Δ – 4.10.3.1.3: Διάγραμμα προσδιορισμού εξάρτησης του συντελεστή A_F από την πίεση, για το φουράνιο. Η προσαρμογή των σημείων έγινε με βάση την εξίσωση E – 4.10.3.1.7, από την οποία προκύπτουν οι τιμές για τις σταθερές B_F και C_F , $1.1996 \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ και $1.8511 \times 10^{14} \text{ molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$, αντίστοιχα.

4.10.3.2 Προσδιορισμός Συντελεστή Ταχύτητας Διαφυγής

Ο αξιόπιστος προσδιορισμός της συγκέντρωσης (E – 4.10.1.8) και κατ' επέκταση του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων που μελετιούνται με την τεχνική του VLPR απαιτεί την ακριβή μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής (k_{esc}), των μορίων από την επιλεγμένου διαμετρήματος οπή εξόδου τους. Όπως προβλέπεται από την κινητική θεωρία των αερίων, η διαδικασία της διαφυγής ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, με τη συγκέντρωση $[M]$ να μειώνεται εκθετικά με το χρόνο και συνεπώς ο νόμος ταχύτητας που την περιγράφει είναι της μορφής:

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_{esc}^M [M] \quad [\text{E} - 4.10.3.2.1]$$

Για τον προσδιορισμό του k_{esc} μίας ένωσης, ορισμένη ποσότητα αερίου εισάγεται στον αντιδραστήρα, υπό συνθήκες σταθερής ροής (Steady State). Στη συνέχεια, η ροή διακόπτεται απότομα, με τη χρήση on/off βαλβίδας, που προσαρτάται στην είσοδο του αντιδραστήρα από όπου εισάγεται η ένωση. Ρυθμίζοντας κατάλληλα την ταχύτητα παρακολούθησης του σήματος (χρονικό παράθυρο) παρακολουθείται η εκθετική μείωση της συγκέντρωσης των μορίων καθώς αυτά διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα, μέσω της οπής διαφυγής. Από την ολοκλήρωση του νόμου ταχύτητας προκύπτει:

$$[M]_t = -[M]_0 \exp(k_{esc}^M \times t) \Leftrightarrow \ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_{esc}^M \times t \quad [\text{E} - 4.10.3.2.2]$$

Η μέτρηση του φαινομένου γίνεται καταγράφοντας τη μεταβολή της έντασης του σήματος (I), του επιλεγμένου m/z (συνήθως αυτού που μετριέται πιο ευαίσθητα) της ένωσης, με το χρόνο. Ο λόγος συγκεντρώσεων, αντιστοιχεί σε λόγο εντάσεων και έτσι η E – 4.10.3.2.2, μπορεί να γραφεί ως:

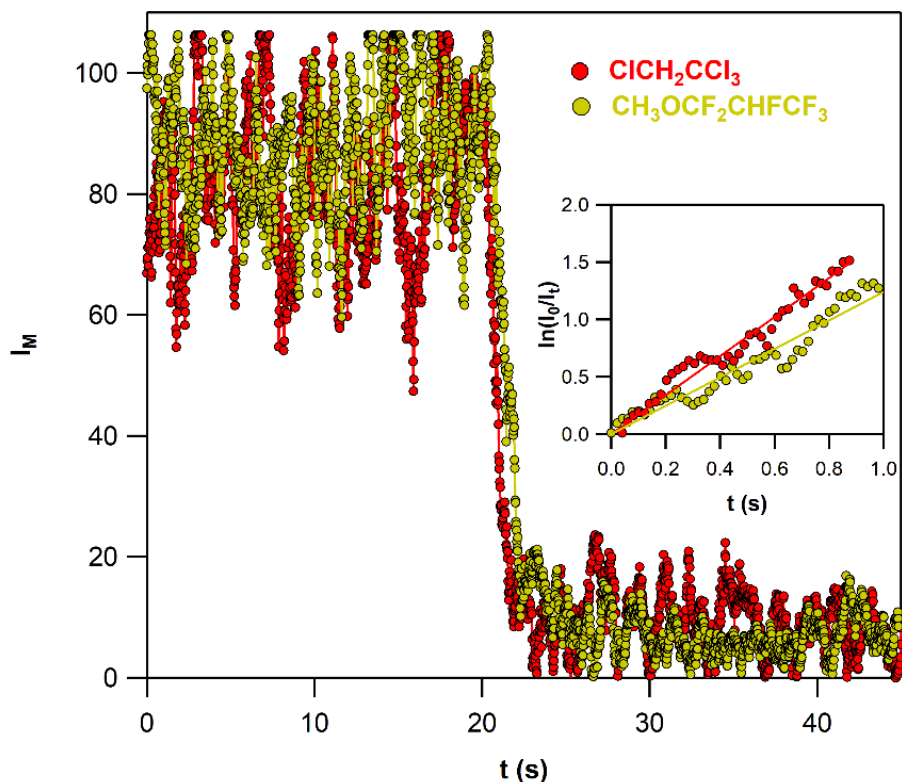
$$I_t = -I_0 \exp(k_{esc}^M \times t) \Leftrightarrow \ln \frac{I_0}{I_t} = k_{esc}^M \times t \quad [E - 4.10.3.2.3]$$

Κατασκευάζοντας το διάγραμμα του λογαρίθμου των καταγραφόμενων εντάσεων, συναρτήσει του χρόνου και μέσω της γραμμικής προσαρμογής των σημείων προκύπτει ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής, k_{esc} . Ενδεικτικά, στο διάγραμμα Δ–4.10.3.2.1 απεικονίζεται η SS και η εκθετική μείωση του σήματος, μετά την απότομη διακοπή της ροής, των ενώσεων $\text{ClCH}_2\text{CCl}_3$ ($M_r = 166$) και $\text{CH}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ ($M_r = 182$), κατά τη διαφυγή τους από αντιδραστήρα, όγκου 45 cm^3 , και οπή διαφυγής διαμετρήματος 2 mm . Ένθετα, παρατίθενται τα αντίστοιχα κινητικά διαγράμματα, μέσω των οποίων προκύπτουν οι συντελεστές k_{esc} .

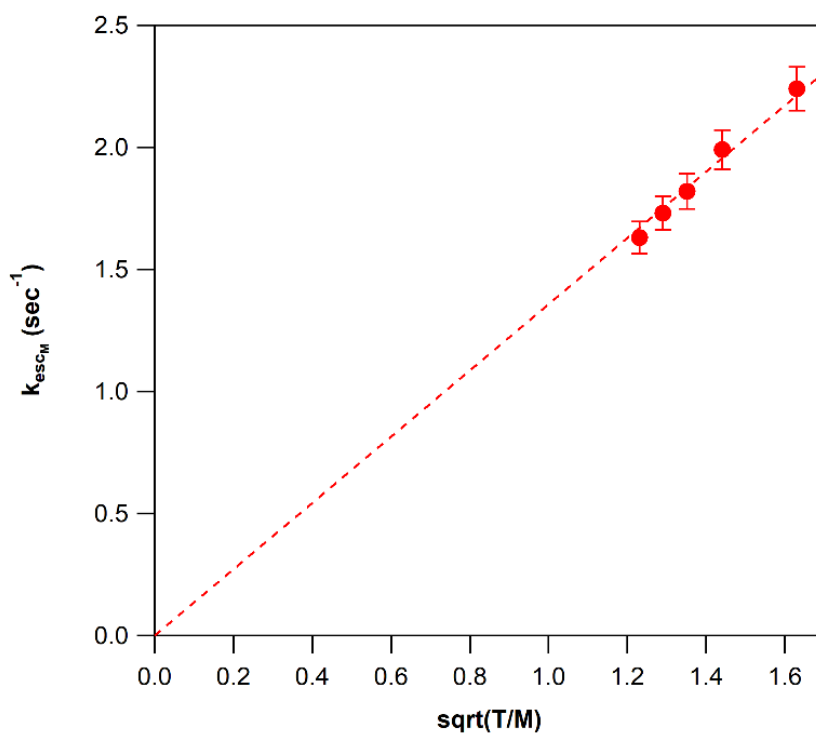
Ωστόσο, η ποσοτικοποίηση του k_{esc} αποτελεί μια δύσκολη διαδικασία, ειδικά σε περιπτώσεις ενώσεων με μικρή μοριακή μάζα, όπως τα Cl και HCl . Αυτό συμβαίνει διότι τα μικρά μόρια διαφεύγουν ταχύτατα από τον αντιδραστήρα, ειδικά σε περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται αντιδραστήρες μικρού όγκου και η επιλογή ενός πολύ μικρού χρονικού παραθύρου για τη μέτρηση του σήματος εισάγει πάρα πολύ θόρυβο στη μέτρηση. Για το λόγο αυτό, ο προσδιορισμός των k_{esc} γίνεται έμμεσα, μέσω της ποσοτικοποίησης του A_{esc} , το οποίο αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά, που εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και την επιλεγμένη οπή διαφυγής. Το A_{esc} προκύπτει ως συντελεστής αναλογίας στην έκφραση:

$$k_{esc} = A_{esc} \sqrt{\left(\frac{T}{M}\right)} \quad [E - 4.10.3.2.4]$$

και επιλέγοντας σειρά ενώσεων, μεγάλου μοριακού βάρους είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός του Δ – 4.10.3.2.2 και εν συνεχεία η μέτρηση του k_{esc} για οποιαδήποτε ένωση ενδιαφέροντος για το δεδομένο ζεύγος αντιδραστήρα/οπής διαφυγής.



$\Delta - 4.10.3.2.1$: Τυπικό πείραμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής των ενώσεων $CICH_2CCl_3$ ($Mr = 166$) και $CH_3OCF_2CHFCF_3$ ($Mr = 182$). Στο κύριο διάγραμμα απεικονίζεται η στάσιμη συγκέντρωση των ενώσεων υπό συνθήκες σταθερής ροής, και η εκθετική πτώση του σήματος κατόπιν διακοπής της παροχής τους. Ένθετα δίνεται το διάγραμμα μέσω του οποίου προκύπτουν οι τιμές των k_{esc} .



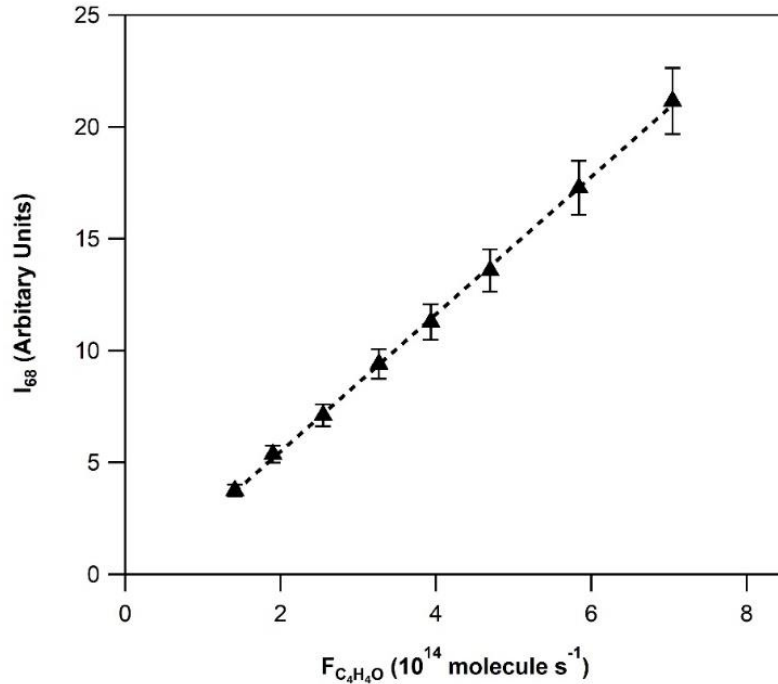
$\Delta - 4.10.3.2.2$: Διάγραμμα προσδιορισμού της σταθεράς A_{esc} , για αντιδραστήρα Knudsen όγκου 45 cm^3 και σπή διαφυγής 2 mm , χρησιμοποιώντας πέντε μόρια διαφορετικού μοριακού βάρους.

4.10.3.3 Βαθμονόμηση Έντασης – Συγκέντρωσης

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των μορίων, $[M]_{SS}$, γίνεται μέσω συσχέτισής της, με την ένταση του σήματος που καταγράφεται στο φασματογράφο μαζών. Η μετρούμενη ένταση του σήματος για κάθε ένωση ενδιαφέροντος, I_M^{SS} , είναι γραμμικά ανάλογη με την ποσότητα των μορίων M , που φτάνουν στο θάλαμο ιονισμού και ιονίζονται. Επίσης, ο αριθμός των μορίων που φτάνουν στο θάλαμο ιονισμού είναι, με τη σειρά του, ανάλογος με τα μόρια που βρίσκονται, σε συνθήκες στάσιμης κατάστασης, στον αντιδραστήρα, καθώς το ποσοστό τους που θα διέλθει στο δεύτερο υποθάλαμο, προς ανίχνευση, είναι σταθερό για δεδομένες συνθήκες άντλησης. Δεδομένου ότι η στάσιμη κατάσταση είναι αποτέλεσμα συναγωνισμού παροχής των μορίων προς, και διαφυγής από τον αντιδραστήρα και ότι η διαφυγή συμβαίνει με σταθερό ρυθμό, προκύπτει ότι είναι ανάλογη και του ρυθμού παροχής των μορίων στον αντιδραστήρα, όπως αποδεικνύεται, επίσης, πειραματικά από την ισχύ της έκφρασης:

$$I_M^{SS} = a_M F_M \quad [E - 4.10.3.3.1]$$

όπου a_M , ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης-ροής ($s \text{ molecule}^{-1}$). Για τον προσδιορισμό του a_M , ορισμένη πίεση του αερίου εισάγεται στον αντιδραστήρα, υπό συνθήκες σταθερής ροής και καταγράφεται η ένταση του σήματος του επιλεγμένου m/z , I_M^{SS} , δεδομένης της ροής του εν λόγω μορίου, για τη συγκεκριμένη πίεση (§4.10.3.1). Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τουλάχιστον για οχτώ διαφορετικές πιέσεις της ένωσης, στο χώρο παροχής και, κατασκευάζεται το διάγραμμα των μετρούμενων εντάσεων, συναρτήσει της ροής. Ο συντελεστής a_M προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων και αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο για το επιλεγμένο m/z που μετριέται. Ωστόσο, η τιμή του a_M , εξαρτάται από τις συνθήκες λειτουργίας του φασματομέτρου μαζών και τυχόν διακυμάνσεις από ημέρα σε ημέρα και για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός του γίνεται σε κάθε κινητικό πείραμα.



Δ – 4.10.3.3.1: Μέτρηση του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης-ροής a_M , για τη μητρική κορυφή m/z 68 του φουρανίου.

Έχοντας λοιπόν προσδιορίσει τις παραμέτρους ροής και τελικά τη ροή των ρεόντων αερίων, F_M , το συντελεστή A_{esc} , μέσω του οποίου προσδιορίζονται τα k_{esc} και το συντελεστή a_M , είναι δυνατή η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης, μέσω εφαρμογής της στάσιμης κατάστασης, υπό οποιεσδήποτε συνθήκες, αντίδρασης ή μη, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα:

$$\frac{F_M}{V_R} = k_{esc}^M [M]_{SS} \quad [E - 4.10.3.3.2]$$

$$[M]_{SS} = \frac{I_M^{SS}}{a_M V_R k_{esc}^M} \quad [E - 4.10.3.3.3]$$

4.10.3.3.1 Προσδιορισμός Συγκέντρωσης Ατόμων Cl

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης ατόμων Cl προϋποθέτει την ποσοτικοποίηση της ροής του (F_{Cl}), καθώς επίσης του συντελεστή βαθμονόμησης (a_{Cl}). Αυτό αποτελεί μια δύσκολη διαδικασία, καθώς η τιμή του a_{Cl} εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως τη γήρανση του επιστρώματος και την αστάθεια της μικροκυματικής ακτινοβολίας. Προκειμένου να μετρηθεί η παράμετρος F_{Cl} , λαμβάνεται υπόψη το ισοζύγιο μάζας όλων των χλωριωμένων ενώσεων, που καταναλώνονται και παράγονται, παρουσία μικροκυματικής ακτινοβολίας:

$$2\Delta F_{Cl_2} = F_{Cl} + F_{HCl} \quad [E - 4.10.3.3.1.1]$$

όπου $2\Delta F_{Cl_2}$, είναι η μεταβολή στη ροή του Cl_2 , με και χωρίς την εφαρμογή μικροκυματικής ακτινοβολίας, ενώ F_{Cl} και F_{HCl} , η ροή Cl και HCl , αντίστοιχα. Από τη συσχέτιση έντασης-ροής για το HCl , βάσει της έκφρασης $E - 4.10.3.3.1$, προκύπτει:

$$2\Delta F_{Cl_2} = F_{Cl} + \frac{I_{HCl}}{a_{HCl}} \quad [E - 4.10.3.3.1.2]$$

Εξ αιτίας του ότι ο καθημερινός προσδιορισμός του a_{HCl} είναι δύσκολος, καθώς το HCl μπορεί να προσκολλάται στην επιφάνεια των γυάλινων όγκων και συνεπώς απαιτείται μεγάλο διάστημα επαναφοράς του συστήματος σε κανονική λειτουργία, η ποσοτικοποίησή του γίνεται έμμεσα, με τον προσδιορισμό του λόγου a_{HCl}/a_{Cl} , σε ανεξάρτητο πείραμα, για τις δεδομένες συνθήκες λειτουργίας του φασματομέτρου μαζών (19 eV και 0.2 mA), ο οποίος δεν εξαρτάται από καμία άλλη παράμετρο.

$$r_{Cl}^{HCl} = \frac{a_{HCl}}{a_{Cl}} \quad [E - 4.10.3.3.1.3]$$

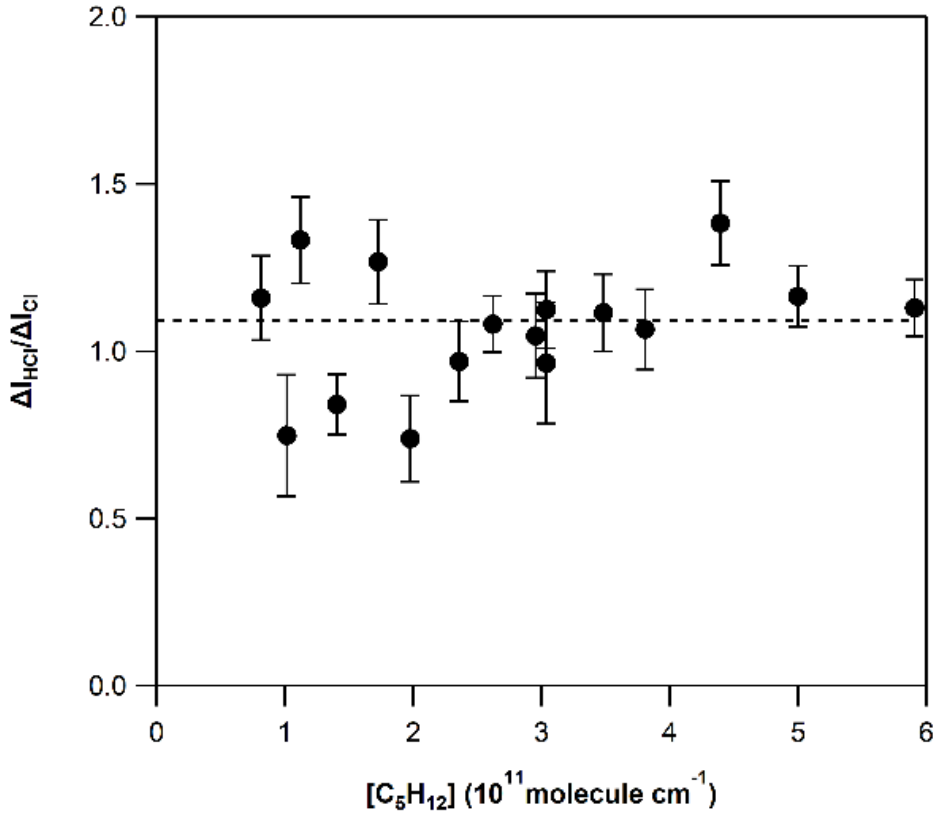
Για τον προσδιορισμό του συγκεκριμένου λόγου διεξάγεται πείραμα, κατά το οποίο τα άτομα χλωρίου αντιδρούν ταχέως με κάποιον κορεσμένο υδρογονάνθρακα (RH), αποκλειστικά μέσω μηχανισμού απόσπασης $-H$ ($RH + Cl \rightarrow R + HCl$). Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση των ατόμων Cl με το 2,2 διμεθυλ προπάνιο ($neo-C_5H_{12}$)²³, για την οποία ο συντελεστής ταχύτητας, σε θερμοκρασία δωματίου, είναι $k(296\text{ K}) = (1.16 \pm 0.10) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Κατά τη διάρκεια του εν λόγω πειράματος, καταγράφονται οι μεταβολές των εντάσεων Cl και HCl , με και χωρίς αντίδραση, για διάφορες συγκεντρώσεις της ένωσης του υδρογονάνθρακα ($\Delta - 4.10.3.3.1.1$). Λαμβάνοντας υπόψη τη στοιχειομετρία της αντίδρασης για το Cl και το HCl προκύπτει η εξίσωση $E - 4.10.3.3.1.4$ και ο λόγος εξάγεται από την έκφραση $E - 4.10.3.3.1.5$.

$$\Delta[Cl]_{ss} k_{esc}^{Cl} = \Delta[HCl]_{ss} k_{esc}^{HCl} \Rightarrow \frac{\Delta I_{Cl}}{a_{Cl}} = \frac{\Delta I_{HCl}}{a_{HCl}} \quad [E - 4.10.3.3.1.4]$$

$$r_{Cl}^{HCl} = \frac{a_{HCl}}{a_{Cl}} = \frac{\Delta I_{HCl}}{\Delta I_{Cl}} \quad [E - 4.10.3.3.1.5]$$

Η τιμή του r_{Cl}^{HCl} μετρήθηκε 1.10 ± 0.12 και προέκυψε από τη διεξαγωγή τουλάχιστον τριών ανεξάρτητων πειραμάτων.



Δ – 4.10.3.3.1.1: Διάγραμμα προσδιορισμού του λόγου a_{HCl}/a_{Cl} .

Γνωστού του r_{Cl}^{HCl} και από τη συσχέτιση του a_{Cl} , με την ένταση (I_{Cl}) και τη ροή (F_{Cl}) του ατομικού χλωρίου, η έκφραση E – 4.10.3.3.1.2 μετασχηματίζεται σε:

$$2\Delta F_{Cl_2} = F_{Cl} + \frac{F_{Cl} \times I_{HCl}}{r_{Cl}^{HCl} \times I_{Cl}} \quad [E-4.10.3.3.1.6]$$

Τελικά, η ροή του ατομικού χλωρίου προκύπτει από την έκφραση E – 4.10.3.3.1.7

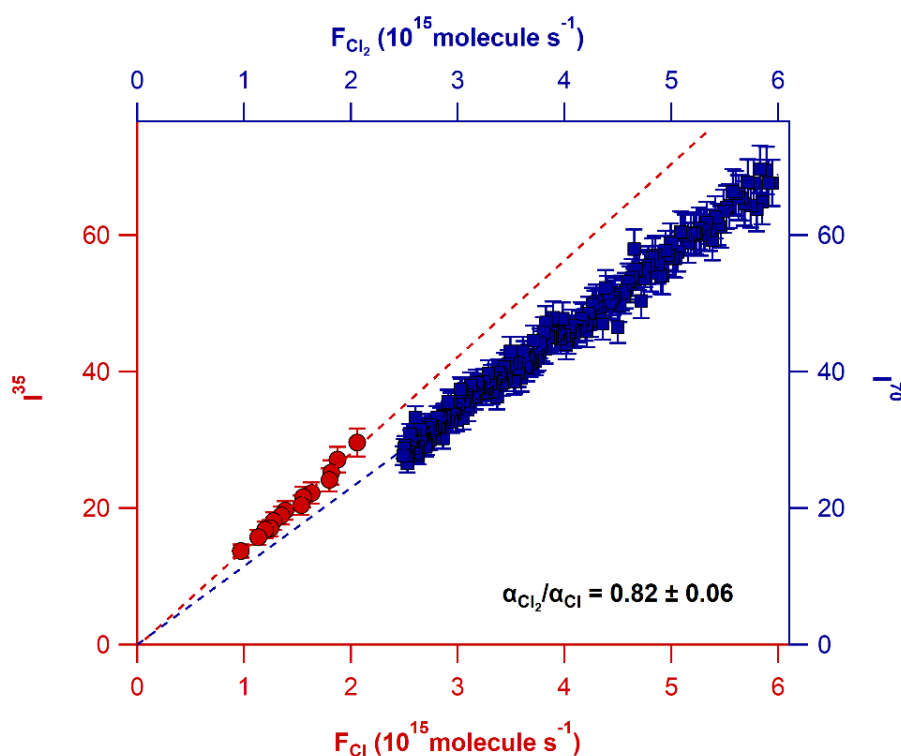
$$F_{Cl} = \frac{2\Delta F_{Cl_2}}{1 + \frac{I_{HCl}}{r_{Cl}^{HCl} \times I_{Cl}}} \quad [E-4.10.3.3.1.7]$$

Βάσει της έκφρασης E – 4.10.3.3.1.7, ο προσδιορισμός του F_{Cl} , επιτυγχάνεται με τη διεξαγωγή δύο πειραμάτων προσδιορισμού της ροής Cl_2 , απουσία και παρουσία μικροκυματικής ακτινοβολίας (αριθμητής). Ταυτόχρονα, στα δύο πειράματα καταγράφονται συγχρόνως οι εντάσεις Cl (I^{35}) και HCl (I^{36}) και ποσοτικοποιείται ο λόγος $\frac{I^{36}}{I^{35}}$, (παρανομαστής). Για την αξιόπιστη μέτρηση της I^{35} , ελέγχθηκε και ποσοτικοποιήθηκε η συνεισφορά στο ιόν Cl^+ από τη θραυσματοποίηση HCl και του Cl_2 στο θάλαμο ιονισμού. Όπως αναφέρθηκε, σε ενέργεια ιονισμού 19 eV, η θραυσματοποίηση του HCl είναι μικρότερη από < 0.3 %. Στην περίπτωση του Cl_2 , εν

τούτοις, η θραυσματοποίησή του προσδιορίστηκε ότι συνεισφέρει ~ 5.5 %, μέσω καταγραφής της έντασης της κορυφής, σε λόγο m/z : 35, σε συνθήκες παροχής Cl_2 , απουσία μικροκυματικής ακτινοβολίας. Το ποσοστό συνεισφοράς της I^{35} στην I^{70} μετρήθηκε στις περιπτώσεις, μη αποτελεσματικής διάσπασης του Cl_2 η συγκεκριμένη συνεισφορά προσδιορίστηκε και αφαιρέθηκε κατά την επεξεργασία των δεδομένων. Επισημαίνεται ότι αντίστοιχη διόρθωση έγινε και στο σύνολο των πειραμάτων της κινητικής (§4.10.4.2).

Στο $\Delta - 4.10.3.3.1.2$ αναπαρίσταται η ποσοτικοποίηση των συντελεστών βαθμονόμησης α_{Cl_2} και α_{Cl} . Ο λόγος τους είναι μία σταθερή τιμή και μετρήθηκε $\alpha_{\text{Cl}_2}/\alpha_{\text{Cl}} = 0.82 \pm 0.06$. Προκειμένου να συμπεριληφθούν φαινόμενα που αφορούν στην ημερήσια διακύμανση της ευαισθησίας του φασματομέτρου μαζών, η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης της δραστικής οντότητας, Cl , γίνεται σε κάθε κινητικό πείραμα, μετρώντας το α_{Cl_2} (§4.10.3.3).

$$[\text{Cl}]_{SS} = \frac{I_{\text{Cl}}^{SS}}{\alpha_{\text{Cl}} V_R k_{esc}^{\text{Cl}}} \Rightarrow \frac{I_{\text{Cl}}^{SS}}{\frac{\alpha_{\text{Cl}_2}}{0.82} V_R k_{esc}^{\text{Cl}}} \quad [\text{E} - 4.10.3.3.1.8]$$

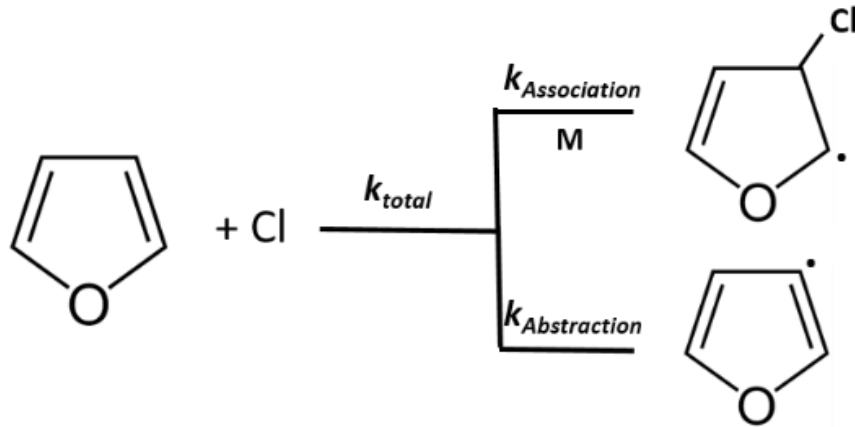


$\Delta - 4.10.3.3.1.2$: Διάγραμμα προσδιορισμού συντελεστή βαθμονόμησης α_{Cl} (κόκκινο) και α_{Cl_2} (μπλε).

4.10.4 Μέτρηση Κινητικών Παραμέτρων με την Τεχνική VLPR-QMS

Οι αντιδράσεις των ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις μπορεί να συμβαίνουν ακολουθώντας παράλληλα ή/και διαδοχικά μονοπάτια. Χαρακτηριστικά, πέρα από την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη της δραστικής οντότητας σε κάποιον άνθρακα του διπλού δεσμού του φουρανικού δακτυλίου, έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός HCl, που μπορεί να συμβαίνει είτε μέσω απευθείας απόσπασης ατόμων υδρογόνου, είτε μέσω προσθήκης του Cl στο διπλό δεσμό, ακολουθούμενος από απόσπαση τεσσάρων κέντρων (Σ – 4.10.4.1) ή ακόμα και από εναλλακτική πορεία όπου μετασχηματίζεται το δονητικοπεριστροφικά διεγερμένο ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης και παράγεται HCl (chemical activation mechanism). Κατά την κινητική μελέτη των αντιδράσεων Cl+Furans, στο VLPR, μετρήθηκε ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας, που περιγράφει όλα τα πιθανά μονοπάτια του μηχανισμού, παρακολουθώντας την κατανάλωση των ατόμων Cl (αντιδρών) και στο εξής θα αναφέρεται ως k_{Cl} , όπως επίσης και το σύνολο των καναλιών που οδηγούν στο σχηματισμό HCl (προϊόν), k_{HCl} . Από τη σχετική σύγκριση των δύο συντελεστών μπορεί να προκύψει ο λόγος διακλάδωσης (branching ratio) k_{HCl}/k_{Cl} και να εξαχθούν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό της αντίδρασης, ιδιαίτερα κατά τη σύγκρισή τους με τα πειράματα που έχουν διεξαχθεί στην παρούσα διατριβή, σε υψηλότερες πιέσεις. Σημαντικές μηχανιστικές πληροφορίες μπορούν επίσης να προκύψουν από την εξάρτηση του συγκεκριμένου λόγου από τη θερμοκρασία, στο όριο μηδενικής πίεσης, όπως και μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή.

Ακολούθως, παρατίθενται αναλυτικά οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για τον προσδιορισμό των k_{Cl} και k_{HCl} , με τη χρήση της Absolute Rate μεθόδου.



Σ – 4.10.4.1: Πιθανά μονοπάτια αντίδρασης των ατόμων Cl με το φουράνιο. Το $k_{Association}$ περιγράφει το μονοπάτι της προσθήκης του Cl, το $k_{Abstraction}$ αντιστοιχεί στο μονοπάτι της απευθείας απόσπασης υδρογόνου ενώ το k_{total} αφορά στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης περιγράφοντας τις δύο διεργασίες.

4.10.4.1 Προσδιορισμός Συντελεστών Ταχύτητας k_{Cl} και k_{HCl}

Η μέτρηση του απόλυτου συντελεστή ταχύτητας k_{Cl} , με την τεχνική VLPR-QMS, μπορεί να γίνει εφαρμόζοντας τη συνθήκη στάσιμης κατάστασης, είτε για το χλώριο (μέθοδος R_1), είτε για τη φουρανική ένωση (μέθοδος R_2), απουσία και παρουσία αντίδρασης.

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο R_1 , για το ατομικό Cl, η στάσιμη κατάσταση, απουσία και παρουσία φουρανικής ένωσης, περιγράφεται από τις εκφράσεις:

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_{esc}^{Cl} [Cl]_0 \quad [E - 4.10.4.1.1]$$

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_{esc}^{Cl} [Cl]_r + k_{Cl} [Cl]_r [Furan]_r \quad [E - 4.10.4.1.2]$$

Εφόσον, υπό σταθερή πίεση παροχής, η ροή είναι ίδια και στις δύο περιπτώσεις, τα δύο μέλη των εκφράσεων εξισώνονται και προκύπτει η έκφραση προσδιορισμού του συντελεστή k_{Cl} :

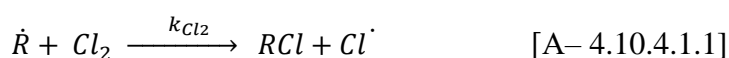
$$\left(\frac{[Cl]_0}{[Cl]_r} - 1 \right) \times k_{esc}^{Cl} = k_{Cl} [Furan]_r \quad [E - 4.10.4.1.3]$$

Ο λόγος των συγκεντρώσεων των ατόμων χλωρίου μπορεί να αναχθεί σε λόγο εντάσεων, μέσω της σχέσης $[Cl]_{SS} = \frac{I_{Cl}^{SS}}{a_{Cl} V_R k_{esc}^{Cl}}$ και τελικά η έκφραση E – 4.10.4.1.3 μετατρέπεται:

$$(R_{Cl} - 1) \times k_{esc}^{Cl} = k_{Cl} [Furan]_r \quad [E - 4.10.4.1.4]$$

όπου $R_{Cl} = \frac{I_0^{35}}{I_7^{35}}$, ο λόγος της έντασης του Cl, απουσία φουρανικής ένωσης, ως προς την ένταση του, κατά την αντίδραση. Η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης της φουρανικής ένωσης γίνεται μετρώντας το συντελεστή βαθμονόμησής της, α_{Furan} , όπως περιγράφηκε στην ενότητα 4.10.3.3. Τελικά, κατασκευάζοντας το διάγραμμα του πρώτου όρου της σχέσης E – 4.10.4.1.4, συναρτήσει της στάσιμης συγκέντρωσης της φουρανικής ένωσης, για διαφορετικές πιέσεις της στο χώρο τροφοδοσίας, προκύπτει ο συντελεστής ταχύτητας k_{Cl} , ως η κλίση της γραμμικής προσαρμογής των πειραματικών σημείων.

Κύριο πλεονέκτημα της R_1 είναι η άμεση μέτρηση του λόγου R_{Cl} , εφόσον έτσι παραλείπεται η σχετικά δύσκολη πειραματική διαδικασία ποσοτικοποίησης του α_{Cl} και τελικά της συγκέντρωσής του. Ωστόσο, το Cl_r που μετριέται σε συνθήκες αντίδρασης ενδέχεται να μην αφορά μόνο στην κατανάλωσή του μέσω της κύριας αντίδρασης, αλλά να αποτελεί επίσης προϊόν δευτερογενών διεργασιών. Συγκεκριμένα, η δευτερογενής παραγωγή των ατόμων Cl, δύναται να συμβαίνει μέσω αντίδρασης του Cl_2 με τις ρίζες (\dot{R}), που παράγονται πρωτογενώς από την αντίδραση:



Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε κυρίως στα πειράματα που χρησιμοποιήθηκε μη επιστρωμένος σωλήνας χαλαζία, όπου η διάσπαση του Cl_2 είναι ~30 %. Η επιπλέον παραγωγή ατομικού Cl οδηγεί σε μείωση του λόγου R_{Cl} και υποτίμηση του πειραματικά μετρούμενου συντελεστή k_{Cl} . Το ποσοστό σφάλματος στη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της πρωτογενούς αντίδρασης, εξαρτάται από την τιμή του συντελεστή k_{Cl_2} της δευτερογενούς αντίδρασης, αλλά και από την στάσιμη συγκέντρωση του Cl_2 , στον αντιδραστήρα. Η συμπερίληψη της δευτερογενούς διεργασίας στην εξίσωση στάσιμης κατάστασης του ατομικού Cl, οδηγεί στην έκφραση:

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_{esc}^{Cl} [Cl]_r + k_{Cl} [Cl]_r [Furan]_r - k_{Cl_2} [\dot{R}]_r [Cl_2]_r \quad [E-4.10.4.1.5]$$

όπου $[\dot{R}]_r$ και $[Cl_2]_r$, οι στάσιμες συγκεντρώσεις της πρωτογενώς παραγόμενης ρίζας και του μοριακού χλωρίου, κατά την αντίδραση, αντίστοιχα. Δεδομένου ότι η παροχή του Cl_2 είναι σταθερή, ισχύει ότι:

$$\Delta[Cl_2] \times k_{esc}^{Cl_2} = k_{Cl_2} [\dot{R}]_r [Cl_2]_r \quad [E-4.10.4.1.6]$$

όπου $\Delta[\text{Cl}_2]$ είναι η διαφορά της συγκέντρωσης του Cl_2 , με και χωρίς αντίδραση, με τη ρίζα R . Συνδυάζοντας τις δύο εξισώσεις [E – 4.10.4.1.5] και [E – 4.10.4.1.6] προκύπτει η τελική έκφραση εξαγωγής του k_{Cl} , που πλέον συμπεριλαμβάνει και τη δευτερογενή διαδικασία:

$$(R_{Cl} - 1) \times k_{esc}^{Cl} + \frac{\Delta[\text{Cl}_2] \times k_{esc}^{Cl_2}}{[Cl]_r} = k_{Cl}[Furan]_r \quad [E - 4.10.4.1.7]$$

Η έκφραση αυτή, χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά στις περιπτώσεις, όπου παρατηρήθηκε πειραματικά, η κατανάλωση του Cl_2 , κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας της μεθόδου R_1 , η μελέτη των αντιδράσεων έγινε, επιπρόσθετα, με τη μέθοδο R_2 , η οποία βασίζεται στην κατανάλωση της συγκέντρωσης της φουρανικής ένωσης, για δεδομένη συγκέντρωση ατόμων Cl . Σε αντιστοιχία με το Cl , συσχετίζοντας τις εξισώσεις της στάσιμης κατάστασης για τη φουρανική ένωση, απουσία και παρουσία αντίδρασης, προκύπτει η τελική έκφραση προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας k_{Cl} , με τη μέθοδο R_2 :

$$(R_{Furan} - 1) \times k_{esc}^{Furan} = k_{Cl}[Cl]_r \quad [E - 4.10.4.1.8]$$

όπου $R_{Furan} = \frac{I_0^{Furan}}{I_r^{Furan}}$, ο λόγος των εντάσεων της φουρανικής ένωσης, απουσία και παρουσία Cl . Η συγκέντρωση των ατόμων χλωρίου προκύπτει από τη μέτρηση του συντελεστή βαθμονόμησης του Cl_2 και μέσω του λόγου $\frac{a_{Cl_2}}{a_{Cl}}$, όπως αναλύθηκε λεπτομερώς στην ενότητα §4.10.3.3.1. Στην περίπτωση αυτή, η δευτερογενής παραγωγή ατόμων Cl δεν επηρεάζει τον προσδιορισμό του k_{Cl} , καθώς στην έκφραση της στάσιμης κατάστασης για τη φουρανική ένωση απαιτείται μόνο ο προσδιορισμός της διαθέσιμης στάσιμης συγκέντρωσης $[Cl]_r^{SS}$, εντός του αντιδραστήρα και δεν μετριέται η μεταβολή της. Επιπλέον, επισημαίνεται ότι μετρούμενες μεταβολές αφορούν ενώσεις κλειστής στιβάδας (μειωμένης δραστηριότητας), γεγονός που ελαττώνει σημαντικά την πιθανότητα εμπλοκής τους σε δευτερογενείς διεργασίες και αποτελεί το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου.

Για την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων της κινητικής και σαν μέτρο αυτοσυνέπειας της χρήσης της τεχνικής, ο προσδιορισμός των k_{Cl} , πραγματοποιήθηκε και με τις δύο μεθόδους. Εξάιρεση αποτελούν οι ενώσεις μαλεϊκός ανυδρίτης και φουρφοουράλη, των οποίων οι συντελεστές ταχύτητας, k_{Cl} , προσδιορίστηκαν αποκλειστικά με τη μέθοδο R_2 , λόγω ιδιαιτεροτήτων των φυσικών τους ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα, οι ενώσεις αυτές,

λόγω της χαμηλής πιητικότητάς τους, προσκολλώνται στην επιφάνεια των γυάλινων όγκων του συστήματος παροχής (buffer και capillary), με αποτέλεσμα η ροή τους να είναι ανομοιόμορφη και να μην είναι δυνατή η μέτρησή της.

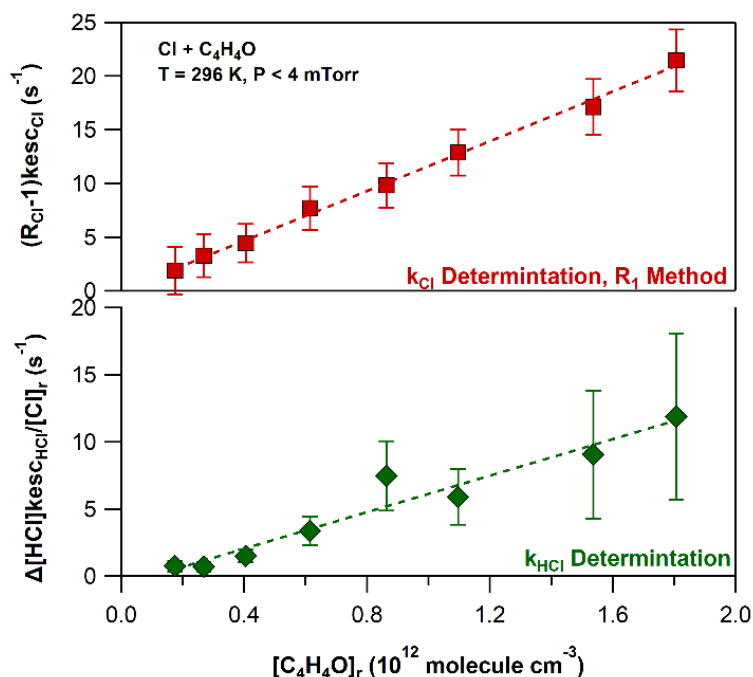
Για την ποσοτικοποίηση του συντελεστή ταχύτητας σχηματισμού του HCl, k_{HCl} , η εφαρμόστηκε η συνθήκη στάσιμης κατάστασης για το HCl και περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{F_{HCl}}{V_R} = k_{esc}^{HCl} [HCl]_r - k_{HCl} [Cl]_r [Furan]_r \quad [E - 4.10.4.1.9]$$

Δεδομένου ότι η αρχική παροχή του HCl προς τον αντιδραστήρα είναι μηδενική ($\frac{F_{HCl}}{V_R} = 0$), προκύπτει η εξίσωση E - 4.10.4.2.10:

$$R_{HCl} \times k_{esc}^{HCl} = k_{HCl} [Furan]_r \quad [E - 4.10.4.1.10]$$

όπου, $R_{HCl} = \frac{[HCl]_r - [HCl]_0}{[Cl]_r}$ και ο k_{HCl} προκύπτει ως συντελεστής αναλογίας του R_{HCl} και της στάσιμης συγκέντρωσης της φουρανικής ένωσης. Στο Δ - 4.10.4.1.1 παρατίθενται, ενδεικτικά, δύο κινητικά διαγράμματα προσδιορισμού του k_{Cl} και k_{HCl} , όπως προέκυψαν κατά την κινητική μελέτη των ατόμων Cl με το φουράνιο, σε $P < 4$ mTorr και $T = 296$ K.



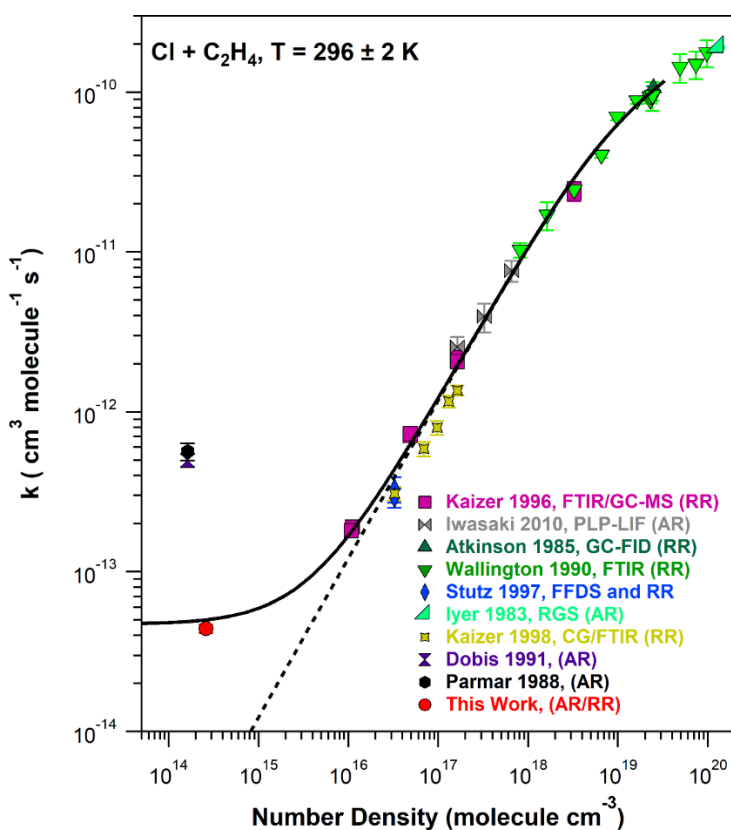
Σ - 4.10.4.1.1: Διάγραμμα προσδιορισμού k_{Cl} (κόκκινο) και k_{HCl} (πράσινο) που κατασκευάστηκαν κατά την κινητική μελέτη των ατόμων Cl με το φουράνιο, σε $P < 4$ mTorr και $T = 296$ K, με την τεχνική VLPR-QMS..

4.10.4.2 Τυπικό Πείραμα Προσδιορισμού k_{Cl} και k_{HCl}

Σε ένα τυπικό πείραμα κινητικής, μίγμα Cl_2/He ρέει προς τον αντιδραστήρα και μετρείται η ένταση του σήματος των κορυφών, I^{70} και I^{35} , απουσία μικροκυματικής ακτινοβολίας, ώστε να ποσοτικοποιηθεί η συνεισφορά της θραυσματοποίησης του Cl_2 , που συμβαίνει στο θάλαμο ιονισμού, στην κορυφή 35 (ατομικό Cl). Κατόπιν τούτου, το μίγμα εκτίθεται σε μικροκυματική ακτινοβολία (35 – 40 W) και καταγράφονται οι εντάσεις των κορυφών, I_0^{35} και I_0^{36} , για το Cl και το HCl , υπό συνθήκες σταθερής παροχής Cl_2/He ($Pb_{Cl_2} \sim 5 - 22$ Torr ανάλογα με τις ανάγκες του κάθε πειράματος). Συγχρόνως, καταγράφεται και η κορυφή του μοριακού Cl_2 , με τη μικροκυματική κοιλότητα σε λειτουργία, ώστε να αφαιρεθεί το ποσοστό θραυσματοποίησης του Cl_2 , από την ένταση της I_0^{35} . Εν συνεχεία, προστίθεται ορισμένη ποσότητα φουρανικής ένωσης και καταγράφεται η μεταβολή των σημάτων του χλωρίου και του υδροχλωρίου, λόγω αντίδρασης (I_r^{35} , I_r^{36}), καθώς επίσης η ένταση της επιλεγμένης κορυφής m/z της φουρανικής ένωσης (I_r^{Furan}). Για την αξιόπιστη ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των φουρανίων, επιλέχθηκαν κορυφές απαλλαγμένες από οποιαδήποτε συνεισφορά, συμπεριλαμβανομένων αυτών που ενδεχόμενα να οφείλονται στα προϊόντα της αντίδρασης. Ακολούθως, διακόπτεται η διάσπαση μοριακού Cl_2 και καταγράφεται η ένταση I_0^{Furan} , απουσία αντίδρασης, για συγκεκριμένη πίεση ένωσης, αντίστοιχη με αυτή που έγινε η μέτρηση σε συνθήκες αντίδρασης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για τουλάχιστον 8 διαφορετικές συγκεντρώσεις Cl – μεταβολές φουρανικής ένωσης. Τέλος, προσδιορίζεται το α_{Cl} και α_{Furan} , στο εύρος των συγκεντρώσεων που διεξήχθη η κινητική μέτρηση, με στόχο την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης τους, στις ίδιες συνθήκες λειτουργίας του τετραπολικού φασματομέτρου μαζών. Επισημαίνεται, ότι κατά την ανάλυση των δεδομένων, αφαιρούνται τα σήματα υποβάθρου (background), τα οποία καταγράφονται για τις μετρούμενες εντάσεις τόσο στην αρχή, όσο και στο τέλος του πειράματος. Με τον τρόπο αυτό ποσοτικοποιούνται όλες οι παράμετροι που θα οδηγήσουν στο προσδιορισμό των $k_{Cl}(R_1, R_2)$ και k_{HCl} . Η καταγραφή των εντάσεων των κορυφών, στο σύνολο των πειραμάτων που διεξήχθησαν με την τεχνική VLPR/QMS έγινε με τη χρήση λογισμικού κατασκευασμένο σε γλώσσα προγραμματισμού LabView, ενώ η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε, μέσω κατάλληλα σχεδιασμένων προγραμμάτων εσωτερικής ανάπτυξης του εργαστηρίου LAPKIN, σε εσωτερική γλώσσα προγραμματισμού του προγράμματος Wavemetrics IGOR Pro.

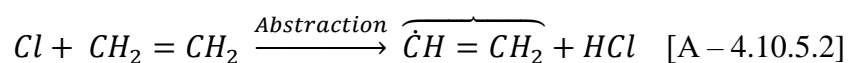
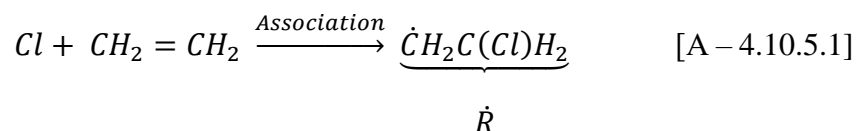
4.10.5 Έλεγχος Εγκυρότητας της Τεχνικής VLPR-QMS, κατά την Κινητική Μελέτη Ακόρεστων Ενώσεων

Η παρούσα διατριβή αφορά στην κινητική μελέτη αντιδράσεων ατόμων Cl με ακόρεστες ενώσεις, οι οποίες δεν έχουν μελετηθεί εκτενώς στο εργαστήριό μας⁴. Συνεπώς, πριν τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων κινητικών πειραμάτων, κρίθηκε απαραίτητο να ελεγχθεί η αξιοπιστία παραγωγής κινητικών δεδομένων με τη συγκεκριμένη τεχνική και στο συγκεκριμένο πλαίσιο μετρήθηκε ο συντελεστής ταχύτητας των ατόμων Cl με την απλούστερη ακόρεστη ένωση, το αιθυλένιο, σε $P < 10 \text{ Torr}$ και θερμοκρασιακό εύρος $273 - 363 \text{ K}$. Η επιλογή του C_2H_4 βασίστηκε στο γεγονός ότι αποτελεί τη μοναδική ένωση, για την οποία έχει ποσοτικοποιηθεί ο $k_{\text{Cl}+\text{C}_2\text{H}_4}(\text{T}, \text{P} \rightarrow \text{O})$ ^{34,35}, με την τεχνική VLPR. Το σύνολο των διαθέσιμων κινητικών δεδομένων στη βιβλιογραφία^{23, 34-41}, που αφορούν στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl}+\text{C}_2\text{H}_4$, παρατίθενται στο Δ – 4.10.5.1, συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας, για $T = 296 \pm 2 \text{ K}$.



Δ – 4.10.5.1: Συγκριτικό διάγραμμα των βιβλιογραφικών κινητικών παραμέτρων και των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας, για την αντίδραση $\text{Cl}+\text{C}_2\text{H}_4$, συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας, για $T = 296 \pm 2 \text{ K}$. Το εύρος πιέσεων αντιστοιχεί σε $0.005 - 3000 \text{ Torr}$. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της έκφρασης Troe (διακεκομμένη γραμμή) και της έκφρασης CAM (συνπαχής γραμμή)..

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας μειώνεται, με σύγχρονη μείωση της πίεσης (αριθμητική πυκνότητα), γεγονός που δηλώνει ότι η αντίδραση γίνεται μέσω σύνθετου μηχανισμού και όπως είναι γνωστό για τη συγκεκριμένη αντίδραση, μέσω μηχανισμού σχηματισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (Adduct Formation Mechanism). Ταυτόχρονα, εν τούτοις ενδέχεται ο μηχανισμός να είναι πιο σύνθετος και να περιλαμβάνει επιπλέον μονοπάτια, όπως αυτό της απόσπαση ατόμων H προς παραγωγή HCl .



Στο πλαίσιο ελέγχου αξιοπιστίας της VLPR/QMS κατά τη μελέτη του συγκεκριμένου τύπου αντιδράσεων, προσδιορίστηκε η τιμή του συντελεστή $k_{Cl+C_2H_4}(T, P \rightarrow \emptyset)$, καθώς όπως φαίνεται στο Δ-4.10.5.1, η υπάρχουσα βιβλιογραφική τιμή, στο όριο μηδενικής πίεσης, φαίνεται να μην είναι συνεπής με την τάση των σημείων των τιμών του συντελεστή ταχύτητας σε εύρος πιέσεων 0.3 – 3000 Torr. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε ο συντελεστής απόλυτης ταχύτητας $k_{Cl+C_2H_4}$, εφαρμόζοντας και τις δύο πειραματικές μεθόδους, R_1 και R_2 , ακολουθώντας την αντίστοιχη πειραματική διαδικασία (§4.10.4.1). Επιπρόσθετα, η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων ελέγχθηκε επίσης μέσω εφαρμογής της μεθόδου Relative Rate. Για τη μέτρηση των $k_{Cl+C_2H_4}(T, P \rightarrow \emptyset)$, χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας Knudsen, δύο εισόδων και όγκου $V_R = 294 \text{ cm}^3$ και το διαμέτρημα της οπής ρυθμίστηκε σε 2 ή 3 mm, ανάλογα με τις ανάγκες του κάθε πειράματος. Επισημαίνεται ότι στις περιπτώσεις που κρίθηκε απαραίτητη η εισαγωγή τρίτου αντιδρώντος στον αντιδραστήρα, προστέθηκε στη μία είσοδό του ένας γυάλινος, μικρός, κυλινδρικός όγκος (pre-volume) δύο εισόδων, συνδεδεμένες με την έξοδο των capillary των δύο γραμμών παροχής. Η δημιουργία των δραστικών οντοτήτων έγινε με την έκθεση μίγματος 29 % Cl_2/He σε μικροκυματική ακτινοβολία ισχύος 35 – 40 W. Για τα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν μη επιστρωμένοι σωλήνες χαλαζία, με στόχο την αποφυγή παραγωγής των δραστικών ατόμων H (§4.10.2.2), που ενδέχεται να οδηγούν στη δευτερογενή κατανάλωση του C_2H_4 .

Μέθοδος R₁: Cl + CH₂=CH₂

Αρχικά, για τη μέτρηση του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας, εφαρμόστηκε η προσέγγιση στάσιμης κατάστασης, για το ατομικό Cl (μέθοδος R₁). Ακολουθώντας την πειραματική διαδικασία (§4.10.4.2), καταγράφηκε η ένταση της κορυφής των ατόμων Cl, παρουσία και απουσία C₂H₄, καθώς επίσης, η ένταση του αιθυλενίου κατά την αντίδραση, μέσω παρακολούθησης των κορυφών 28 ([C₂H₄]⁺) και 26 ([C₂H₂]⁺). Κατά την καταγραφή των εντάσεων για το Cl, παρατηρήθηκε ότι το I_r³⁵ δεν μεταβαλλόταν και σε ορισμένες των περιπτώσεων ήταν ελαφρώς μεγαλύτερο, συγκριτικά με το I₀³⁵. Αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το εναπομένον Cl₂, του οποίου η συγκέντρωση μετρήθηκε ~ (0.5 – 1) × 10¹³ molecule cm⁻³, αντιδρά με τις πρωτογενώς παραγόμενες άλκυλ-ρίζες, σύμφωνα με την αντίδραση $\dot{R} + Cl_2 \xrightarrow{k_{Cl_2}} RCl + Cl$, παράγοντας, εκ νέου, άτομα χλωρίου. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώθηκε, με τη μείωση της συγκέντρωσης του Cl₂, η οποία μετρήθηκε να είναι ~50 % μικρότερη, κατά την αντίδραση, συγκριτικά με την αντίστοιχη, απουσία αντίδρασης. Για να είναι εφικτός ο προσδιορισμός των k_{Cl} με τη μέθοδο R₁, προστέθηκε στον αντιδραστήρα κατάλληλη συγκέντρωση μοριακού οξυγόνου, O₂, ([radical scavenger] = 1 – 10 × 10¹³ molecule cm⁻³), το οποίο αντιδρά ταχέως με τις ρίζες R (§4.5.7). Παρουσία O₂, η συνεισφορά της δευτερογενούς αντίδρασης παραγωγής ατόμων Cl μειώθηκε, με την κατανάλωση του Cl₂ να περιορίζεται στο ~ 10 %. Εφόσον, το φαινόμενο δεν εξαλείφθηκε τελείως, ο προσδιορισμός των k_{Cl} έγινε βάσει της έκφρασης E – 4.10.4.1.7, που εμπεριέχει τη διόρθωση της δευτερογενούς διεργασίας. Επισημαίνεται ότι το O₂ χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα προσδιορισμού του k_{Cl+C₂H₄}, καθώς οι πρωτογενώς παραγόμενες ρίζες ενδέχεται να αντιδρούν, τόσο με το Cl₂, όσο και με τα αρχικό αντιδρών (C₂H₄), και τελικά η κατανάλωση του τελευταίου να υπερτιμάται. Τα αποτελέσματα, για όλο το θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων, αναπαρίστανται στον πίνακα Π – Π.4.1 (§Π.4) και η τιμή του k_{Cl+C₂H₄} που μετρήθηκε σε T = 296 K είναι (4.75 ± 0.55) × 10⁻¹⁴ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹.

Μέθοδος R₂: Cl + CH₂=CH₂

Όπως αναφέρθηκε, κατά την εφαρμογή της μεθόδου R₂, η ποσοτικοποίηση του συντελεστή ταχύτητας βασίζεται στην κατανάλωση της κλειστής στιβάδας ένωσης, του αιθυλενίου, και της εφαρμογής της στάσιμης συγκέντρωσης για τα άτομα ClO προσδιορισμός των $k_{Cl}(T)$ έγινε μέσω της εξίσωσης E – 4.10.4.1.8, και για τη θερμοκρασία 296 K μετρήθηκε $k_{Cl+C_2H_4} = (4.86 \pm 0.25) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Οι τιμές του συντελεστή ταχύτητας, για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες, παρατίθενται στον Π – Π.4.1. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δύο μεθόδους είναι σε ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ τους, $\sim \pm 3 \%$ και η διαφορά τους εμπίπτει στο όριο εμπιστοσύνης των τυχαίων σφαλμάτων των μετρήσεων.

Επισημαίνεται ότι για τον σωστό προσδιορισμό των k_{Cl} , με τις μεθόδους R₁ και R₂, προσδιορίστηκαν οι παράμετροι ροής για όλα τα μόρια (Cl₂, Cl, C₂H₄, O₂), μέσω των οποίων ποσοτικοποιήθηκαν οι αντίστοιχοι συντελεστές βαθμονόμησης ένταση-ροής και τελικά οι συγκεντρώσεις τους εντός του αντιδραστήρα. Οι παράμετροι ροής των μορίων καθώς και οι χρόνοι παραμονής τους στον αντιδραστήρα 294 cm³, για όλα τα διαμετρήματα οπής διαφυγής που χρησιμοποιήθηκαν, αναφέρονται στους πίνακες Π – Π.4.2 και Π – Π.4.3, στο παράρτημα Π.4.

Μέθοδος RR: Cl + CH₂=CH₂

Καθώς οι περιπλοκές στην κινητική μελέτη, σε συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης, για αντιδράσεις με ακόρεστες ενώσεις οφείλονται, κυρίως, σε δευτερογενείς διεργασίες που εμπλέκεται η δραστική οντότητα, κρίθηκε αναγκαίος ο έλεγχος των κινητικών δεδομένων, επιπρόσθετα, με τη μέθοδο προσδιορισμού συντελεστών σχετικής ταχύτητας, στην οποία η δραστική οντότητα δεν εμπλέκεται με κανέναν τρόπο. Στην περίπτωση της τεχνικής VLPR, όπου πρόκειται για ένα σύστημα συνεχούς ροής, η RR τροποποιείται και οι εκφράσεις της στάσιμης κατάστασης για το C₂H₄ και το Ref παρατίθενται ακολούθως:

Παροχή – Διαφυγή	Παροχή – Διαφυγή – Αντίδραση
$\frac{F_{C_2H_4}}{V_R} = k_{esc}^{C_2H_4} [C_2H_4]_0$	$\frac{F_{C_2H_4}}{V_R} = k_{esc}^{C_2H_4} [C_2H_4]_r + k_{Cl}[C_2H_4]_r [Cl]_r$
$\frac{F_{Ref}}{V_R} = k_{esc}^{Ref} [Ref]_0$	$\frac{F_{Ref}}{V_R} = k_{esc}^{Ref} [Ref]_r + k_{Ref}[Ref]_r [Cl]_r$

Εξισώνοντας τις εκφράσεις για το κάθε μόριο και δεδομένου, ότι η συγκέντρωση των ατόμων Cl είναι ίδια για τις δύο αντιδράσεις, προκύπτει η τελική έκφραση προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας:

$$\left(\frac{[C_2H_4]_0}{[C_2H_4]_r} - 1\right) \times \frac{k_{esc}^{C_2H_4}}{k_{esc}^{Ref}} = \frac{k_{Cl}}{k_{Ref}} \times \left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_r} - 1\right) \quad [E - 4.10.5.1]$$

Εφόσον, ο λόγος συγκεντρώσεων μπορεί να αναχθεί σε λόγο εντάσεων, ισχύει:

$$\left(\frac{I_0^{C_2H_4}}{I_r^{C_2H_4}} - 1\right) \times \sqrt{\frac{M_{Ref}}{M_{C_2H_4}}} = \frac{k_{Cl}}{k_{Ref}} \times \left(\frac{I_0^{Ref}}{I_r^{Ref}} - 1\right) \quad [E - 4.10.5.2]$$

όπου, ο λόγος $\sqrt{\frac{M_{Ref}}{M_{C_2H_4}}}$ προκύπτει από την ανάλυση του λόγου $\frac{k_{esc}^{C_2H_4}}{k_{esc}^{Ref}}$, βάσει της εξίσωσης

E – 4.10.4.2.4. Τελικά, καταγράφοντας τις εντάσεις των κορυφών του αιθυλενίου και της ένωσης αναφοράς, απουσία και παρουσία αντίδρασης και κατασκευάζοντας το αντίστοιχο διάγραμμα βάσει της εξίσωσης E – 4.10.5.2, μέσω της γραμμικής προσαρμογής των σημείων, προκύπτει ο λόγος των δύο συντελεστών ταχύτητας. Κύριο πλεονέκτημα της χρήσης RR, αποτελεί το γεγονός ότι η μέτρηση βασίζεται αποκλειστικά στην καταγραφή των εντάσεων των κορυφών των ενώσεων και δεν απαιτείται η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσής τους, η οποία, καθώς εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, μπορεί να εισάγει αβεβαιότητα στις μετρήσεις. Επιπλέον πλεονέκτημα αποτελεί η απαλοιφή των k_{esc} , των οποίων ο πειραματικός προσδιορισμός μπορεί, επίσης, να οδηγήσει στην εισαγωγή σφαλμάτων.

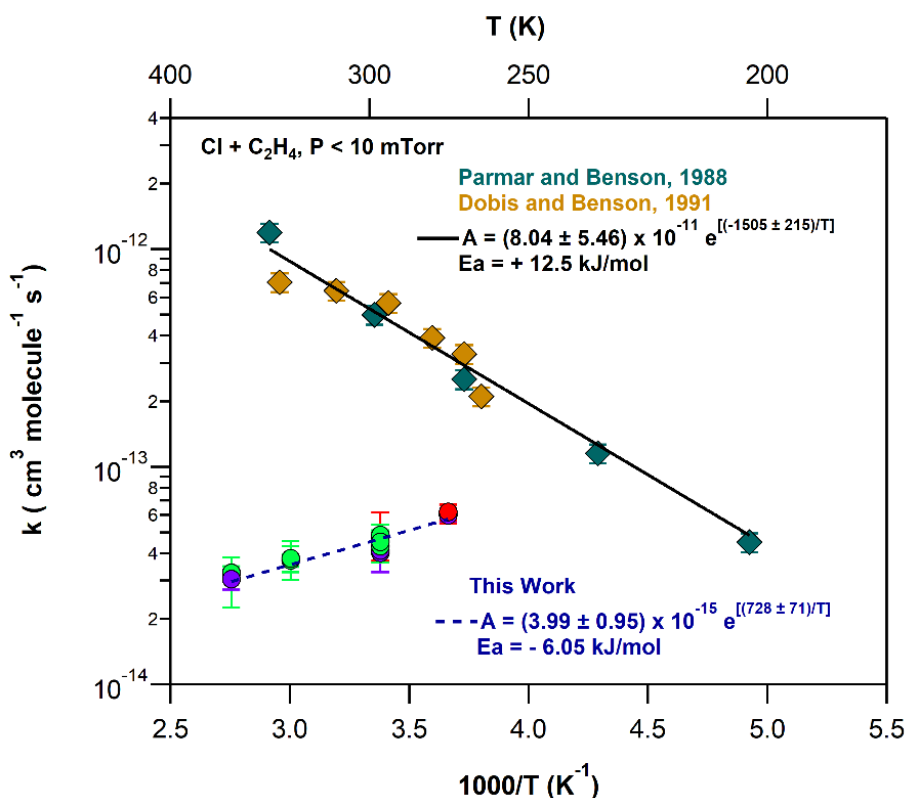
Στα πειράματα της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν ως μόρια αναφοράς το τριχλωρομεθάνιο ($CHCl_3$) και η εξάφθορο-αιθανόλη ($(CF_3)_2C(H)OH$), των οποίων οι αντιδράσεις τους με το Cl είναι στοιχειώδεις και οι συντελεστές k_{Ref} δεν εμφανίζουν εξάρτηση από την πίεση. Οι κορυφές που επιλέχθηκαν για την καταγραφή των εντάσεων των μορίων αναφοράς ήταν η m/z: 79, ($[CF_2=COH]^+$), για την φθοριωμένη αλκοόλης, ενώ για το χλωροφόρμιο, μετρήθηκαν οι κορυφές m/z: 83 ($[CCl_2]^+$) και m/z: 85 ($[CH_2Cl_2]^+$), αντίστοιχα. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν, και σε αυτή την περίπτωση, παρουσία O_2 (Δ – Π.4.1), για να περιοριστεί η δευτερογενής κατανάλωση των αντιδρώντων (O_2 : radical scavenger).

Συνολικά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις τρεις μεθόδους (R_1 , R_2 , RR), εμφανίζουν ικανοποιητική συμφωνία ~10%, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων, αποδεικνύοντας ότι είναι δυνατός ο αξιόπιστος

προσδιορισμός του συντελεστή ταχύτητας, με την τεχνική VLPR, των αντιδράσεων τύπου $\text{Cl} + \text{RHC}=\text{CHR}$, λαμβάνοντας υπόψη και ελέγχοντας όλη τη χημεία που μπορεί να συμμετέχει στο σύστημα.

Η τιμή $k_{\text{Cl}+\text{C}_2\text{H}_4}(296\text{K}, \text{P} \rightarrow \emptyset) = (4.40 \pm 0.46) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (παρούσα εργασία) είναι, περίπου, 13 φορές μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη της βιβλιογραφίας $(56.6 \pm 7.0) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι, σε αντίθεση με τα πειράματα της παρούσας εργασίας, στα πειράματα των της βιβλιογραφίας (Parmar *et al.* και Dobis *et al.*), η παραγωγή των ατόμων Cl έγινε με τη χρήση σωλήνα χαλαζία, επιστρωμένο με H_3PO_4 . Τα άτομα υδρογόνου που παράγονται από τη διάσπαση του H_3PO_4 , ενδέχεται να αντιδρούν γρήγορα⁴² με το αιθυλένιο στις συγκεκριμένες συνθήκες, ενώ παράλληλα, αν η συγκέντρωσή τους είναι πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή των ατόμων Cl, ($k_{\text{H}} \times [\text{H}]$ vs $k_{\text{Cl}} \times [\text{Cl}]$) η συνεισφορά της δευτερογενούς αντίδρασης μπορεί να είναι σημαντική. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προστίθεται, πιθανώς, ένα επιπλέον παράλληλο μονοπάτι αποικοδόμησης του αιθυλενίου, που οδηγεί σε αύξηση του μετρούμενου συντελεστή ταχύτητας. Σημαντικές αποκλίσεις από τη βιβλιογραφία παρατηρήθηκαν και κατά τον έλεγχο της εξάρτησης του $k_{\text{Cl}+\text{C}_2\text{H}_4}$ από τη θερμοκρασία και απεικονίζονται στο Δ – 4.10.5.2 ($k_{\text{Cl}+\text{C}_2\text{H}_4}$ vs $1000/T$). Στα πειράματα της παρούσας διατριβής παρατηρήθηκε αντίστροφη εξάρτηση του $k_{\text{Cl}+\text{C}_2\text{H}_4}$ από τη θερμοκρασία, γεγονός που δηλώνει ότι ακόμα και σε εξαιρετικά χαμηλές πιέσεις, ο μηχανισμός είναι σύνθετος. Αντίθετα, από το σύνολο των πειραμάτων των Parmar *et al.* και των Dobis *et al.*, παρατηρήθηκε αύξηση του συντελεστή ταχύτητας με τη σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό, πιθανώς, δηλώνει ότι η αντίδραση του παράλληλου μονοπατιού, $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$, έχει μεγαλύτερη συνεισφορά σε $T > 296 \text{ K}$, οδηγώντας σε περαιτέρω αύξηση της τιμής του συντελεστή ταχύτητας.

Τέλος, το σύνολο των κινητικών αποτελεσμάτων, της παρούσας εργασίας και της βιβλιογραφίας, συνοψίζεται στο διάγραμμα Δ – 4.10.5.1, όπου αποτυπώνεται η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με το αιθυλένιο, από την αριθμητική πυκνότητα, για $T = 296 \text{ K}$. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ – 4.10.5.1, τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής ακολουθούν την τάση των αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας, αποδεικνύοντας ότι η τεχνική VLPR μπορεί να παράγει αξιόπιστα κινητικά αποτελέσματα στο όριο μηδενικής πίεσης, για αντιδράσεις που συντελούνται και μέσω μηχανισμού προσθήκης.



Δ – 4.10.5.2: Συγκριτικό διάγραμμα των βιβλιογραφικών κινητικών παραμέτρων (ρόμβοι) και των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας (κύκλοι), για την αντίδραση $Cl + C_2H_4$ που προσδιορίστηκαν σε $P < 10$ mTorr συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της έκφραση Arrhenius και οι παράμετροι που προέκυψαν δίνονται ένθετα στο διάγραμμα

4.11 Ανάλυση Σφαλμάτων

Για την εγκυρότητα οποιασδήποτε μέτρησης πρέπει, πρώτα, να προσδιοριστούν οι παράγοντες εισαγωγής σφάλματος σε όλα τα στάδιά της, καθώς και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων. Στην ενότητα αυτή, αναλύονται τα τυχαία και τα συστηματικά σφάλματα που παρουσιάστηκαν στις πειραματικές τεχνικές, όπως επίσης στις μεθόδους προσδιορισμού συντελεστών σχετικής και απόλυτης ταχύτητας.

Στην πειραματική διάταξη TPCR, τα κύρια συστηματικά σφάλματα, στις μετρήσεις, οφείλονται στη μέτρηση της πίεσης, η οποία αποτελεί σημαντική μεταβλητή, τόσο για τον αξιόπιστο προσδιορισμό των $k(P)$, όσο και για την ποσοτικοποίηση της απόδοσης των προϊόντων και των σ_{IR} . Οι μεταλλάκτες μέτρησης της πίεσης, που χρησιμοποιούνται, βαθμονομούνται συστηματικά, συγκρίνοντας τις ενδείξεις των μανομέτρων τους, με τις αντίστοιχες των δύο μανομέτρων στήλης υδραργύρου και ελαίου και η τελική αβεβαιότητα στην μέτρηση της πίεσης είναι $dP = \pm 0.5 \%$

Κατά τον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας με τη μέθοδο Relative Rate, τα συστηματικά σφάλματα που ενδέχεται να επηρεάσουν τις μετρήσεις, οφείλονται κυρίως στην αβεβαιότητα του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αναφοράς, k_{Ref} . Για την ελαχιστοποίησή τους, χρησιμοποιήθηκαν τουλάχιστον δύο ή τρία διαφορετικά μόρια αναφοράς για κάθε αντίδραση που μελετήθηκε στην παρούσα διατριβή, των οποίων οι συντελεστές ταχύτητας λαμβάνονται από κινητικά δεδομένα που έχουν αποτιμηθεί από το πάνελ NASA/JPL, ενώ ταυτόχρονα, επιλέχθηκαν αντιδράσεις των οποίων η συνολική τους αβεβαιότητα δεν υπερβαίνει το 7 %, όπου αυτό ήταν εφικτό. Επιπρόσθετα, συστηματικά σφάλματα ενδέχεται να προκύψουν λόγω των πολύπλοκων δευτερογενών διεργασιών που συμμετέχουν οι φουρανικές ενώσεις. Η ποσοτικοποίηση των συντελεστών ταχύτητας των δευτερογενών αντιδράσεων (k_{Loss}), γινόταν σε καθημερινή βάση, και συμπεριλαμβάνονταν στους νόμους ταχύτητας. Επίσης, για τη μείωση εγγενών συστηματικών σφαλμάτων που εισάγει η τεχνική, και τελικά, την αξιόπιστη μέτρηση των k_{OH} και k_{Cl} , τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο ανεξάρτητες πειραματικές διατάξεις, TPCR και THALAMOS, ελέγχοντας ταυτόχρονα την αναπαραγωγισιμότητα των μετρήσεων (τυχαίο σφάλμα). Η χρήση δύο διατάξεων, στις οποίες το κάθε δευτερογενές φαινόμενο είχε διαφορετική συνεισφορά, οδήγησε σε αποτελέσματα που ήταν σε συμφωνία ~ 4%.

Τα τυχαία σφάλματα σχετίζονται κυρίως με τη διακριτική ικανότητα του εκάστοτε οργάνου και για τη μείωσή τους χρησιμοποιήθηκαν τουλάχιστον δύο τεχνικές ανίχνευσης (FT-IR, SIFT-MS). Στην ποσοτικοποίηση των κινητικών παραμέτρων, ο προσδιορισμός των τυχαίων σφαλμάτων γίνεται από τη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Μέσω διάδοσης των τυχαίων σφαλμάτων, προκύπτει η ακρίβεια της μέτρησης (precision), που περιγράφει την επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Τα τελικά σφάλματα των συντελεστών σχετικής ταχύτητας εμπεριέχουν τόσο τα τυχαία, όσο και τα συστηματικά σφάλματα και δίνονται, σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2σ):

$$dk_{Total} = \sqrt{Precision^2 + Systematic^2} \quad [E-4.11.1]$$

Για τον έλεγχο της προόδου των πειραμάτων, σε πραγματικό χρόνο, γίνεται, ταυτόχρονα, η ανάλυση των δεδομένων, ενώ παράλληλα κατασκευάζονται τα υπολειμματικά διαγράμματα διασποράς (Residual Plots). Τα Residual Plots, κατασκευάζονται βάση της έκφραση E – 4.11.2 και δείχνουν την επί τις εκατό

απόκλιση του κάθε πειραματικού σημείου από τη συνάρτηση προσαρμογή τους ($y = bx + a$).

$$\% \text{ Residual} = \frac{\left(\frac{y-a}{x}\right) - b}{\left|\left(\frac{y-a}{x}\right)\right|} \times 100 \quad [\text{E} - 4.11.2]$$

Από τη μελέτη των διαγραμμάτων αυτών μπορούν να παρατηρηθούν ενδεχόμενα πειραματικά σφάλματα, να ελεγχθεί η πιστότητα αναπαραγωγής των πειραματικών σημείων από τη συνάρτηση προσαρμογής και να ελεγχθούν τα όρια ισχύος και η ευαισθησία της εκάστοτε πειραματικής τεχνικής, για δεδομένες πειραματικές συνθήκες.

Στην τεχνική VLPR, κατά τον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας, k_{Cl} και k_{HCl} , με τη μέθοδο Absolute Rate, τα συστηματικά σφάλματα που ενδέχεται να επηρεάσουν τις μετρήσεις, αφορούν κυρίως στην ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης, η οποία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Η εξάλειψη των σφαλμάτων στη μέτρηση της συγκέντρωσης έγινε με τη διεξαγωγή επαναληπτικών πειραμάτων για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ροής και με την καθημερινή ποσοτικοποίηση του συντελεστή a_M , ώστε μεταβολές στην ευαισθησία του QMS να μην επηρεάζουν τις μετρήσεις. Επιπρόσθετα, σφάλματα στις μετρήσεις μπορεί να εισάγονται, λόγω παρουσίας δευτερογενών διεργασιών, στις οποίες μπορεί να συμμετέχουν τα αντιδρώντα. Για το λόγο αυτό, τα πειράματα διεξήχθησαν και με τις τρεις μεθόδους, R_1 , R_2 και RR, όπου αυτό ήταν δυνατόν. Συνολικά, η εκτιμώμενη αβεβαιότητα στους συντελεστές ταχύτητας που μετρήθηκαν με την τεχνική VLPR, σε όριο εμπιστοσύνης 95.4% είναι ~10%.

Βιβλιογραφία

- (1) Papadimitriou, V. C.; Spitieri, C. S.; Papagiannakopoulos, P.; Cazaunau, M.; Lendar, M.; Daeleb, V.; Mellouki, A., Atmospheric chemistry of $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$: OH radicals, Cl atoms and O_3 rate coefficients, oxidation end-products and IR spectra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 25607.
- (2) Romanias, M. N.; Stefanopoulos, V. G.; Papanastasiou, D. K.; Papadimitriou, V. C.; Papagiannakopoulos, P., Temperature-Dependent Rate Coefficients and Mechanism for the GasPhase Reaction of Chlorine Atoms with Acetone, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2010**, *42*, 724-734.
- (3) Osseiran, N.; Romanias, M. N.; Gaudion, V.; Angelaki, M. E.; Papadimitriou, V. C.; Tomas, A.; Coddeville, P.; Thevenet, F., Development and validation of a THERMALLY regulated AtMOSPHERIC simulation chamber (THALAMOS). A versatile tool to simulate atmospheric processes, *Journal of Environmental Sciences*, **2020**, *95*, 141-154.
- (4) Papadimitriou, V. C.; Kambanis, K. G.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos, P., Kinetic Study for the Reaction of Several Hydrofluoroethers with Chlorine Atoms, *P. J Phys Chem A.*, **2004**, *108*, 2666–2674.
- (5) Papadimitriou, V. C.; Papanastasiou, D. K.; Stefanopoulos, V. G.; Zaras, A. M.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos, P., Kinetic Study of the Reactions of Cl Atoms with $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ and $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$, *P. J Phys Chem A.*, **2007**, *111*, 11608–11617.
- (6) Papadimitriou, V. C.; Karafas, E. S.; Gierczak, T.; Burkholder, J. B., $\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 + \text{M}$ ($\text{M} = \text{He}, \text{N}_2$) Reaction Rate Coefficient Measurements and Implications for the OH Radical Product Yield, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, *119*, 7481–7497.
- (7) Christianson, M.G.; Doner, A. C.; Koritzke, A. L.; Frandsen, K.; Rotavera, B., Vacuum-ultraviolet absorption cross-sections of functionalized cyclic hydrocarbons: Five-membered rings, *J. Quant. Spectrosc. Radiat*, **2021**, *258*, 107274.
- (8) Giuliani, J.; Delwiche, S.V.; Hoffmann, P.; Limão-Vieira, N.J.; Mason M.; Hubin-Franskin, M.-J., “2-Methyl Furan: An Experimental Study of the Excited Electronic Levels by Electron Energy Loss Spectroscopy, Vacuum Ultraviolet Photoabsorption, And Photoelectron Spectroscopy”, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 3670-3680.
- (9) Colmenar, I.; González, S.; Jiménez, E.; Martín, P.; Salgado, S.; Cabañas, B.; Albaladejo, J.; UV absorption cross sections between 290 and 380 nm of a series of furanaldehydes: Estimation of their photolysis lifetimes, *Atmos. Environ.*, **2015**, *103*, 1-6.
- (10) Ferreira da Silva, F.; Lange, E.; Limão-Vieira, P.; Jones, N.C.; Hoffmann, S.V.; Hubin-Franskin, M.-J.; Delwiche, J.; Brunger, M.J.; Neves, R.F.C.; Lopes, M.C.A.; E.M.de Oliveira, R.F.da Costa, M.T. do N. Varella, Bettega, M.H.F.; Blanco, F.; G. García, G.; Lima, M.A.P.; Jone, D.B.; Electronic excitation of furfural as probed by high-resolution vacuum ultraviolet spectroscopy, electron energy loss spectroscopy, and ab initio calculations, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 144308-1 - 144308-13.
- (11) Marshall, P., Papadimitriou, V.C., Papanastasiou, D.K., Roberts, J.M., Burkholder, J.B., UV and Infrared Absorption Spectra and 248 nm Photolysis of Maleic Anhydride ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2019**, *382*, 111953.
- (12) Sander, S.P.; Friedl, R.R.; Golden, D.M.; Kurylo, M.J.; Huie, R.E.; Orkin, V.L.; Moortgat, G.K.; Ravishankara, A.R.; Kolb, C.E.; Molina, M.J.; Finlayson-Pitts, B. J., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 14. *JPL Publication 02-25, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena* **2002**.
- (13) Bair, E. J.; Burkholder, J. B.; Potential energy parameters and shapes of the vibrational components of the 345-nm system of chlorine, *J. Phys. Chem* **1983**, *87*, 1859-1863
- (14) Booth J. P.; Sirse N.; P., C., Absolute atomic chlorine densities in a Cl2 inductively coupled plasma determined by two-photon laser-induced fluorescence with a new calibration method, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2012**, *45*
- (15) Ghosh, B.; Papanastasiou, D.K; Burkholder, J.B., Oxalyl chloride, ClC(O)C(O)Cl : UV/vis spectrum and Cl atom photolysis quantum yields at 193, 248, and 351 nm, *J. Phys. Chem.*, **2012**, *137*, 164315.

- (16) Cox, R. A.; Derwent, R. G., The Ultra-Violet Absorption Spectrum Of Gaseous Nitrous Acid, *Journal of Photochemistry*, **1976**, 6, 77.
- (17) Manual of Nd:YAG laser
- (18) Manual of FT-IR Spectrometer JASCO.
- (19) **URL:** <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
- (20) Molina, L.T.; Schinke, S.D.; Molina, M. J., Ultraviolet Absorption Spectrum Of Hydrogen Peroxide Vapor. *Geophys. Res. Lett.*, **1977**, 4, 580-582.
- (21) Spanel, P.; Smith, D., "Advances in On-line Absolute Trace Gas Analysis by SIFT-MS", *Curr. Anal. Chem.*, **2013**, 9, 524.
- (22) Smith, D.; Spanel, P., Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS) for On-Line Trace Gas Analysis. *Mass Spectrometry, Rev.*, **2005**, 24, 661-700.
- (23) Burkholder, J. B.; Sander, S. P.; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Huie, R. E.; Kurylo, M. J.; Orkin, V. L.; Wilmouth, D. M.; Wine, P. H., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19, *JPL Publication, JPL Publication 19-5, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena 2019*.
- (24) Sander, S.P.; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Burkholder, J. B.; Friedl, R. R.; Golden, D. M.; Huie, Kolb, C. E.; R. E.; Kurylo, M. J.; Moortgat, G. K.; Orkin, V. L.; Wine, P. H., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 17, *JPL Publication 10-6, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena 2011*.
- (25) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics* **2006**, 6, 3625-4055.
- (26) King, M., The relative-rate technique for determining rate constants, *ECG Environmental Briefs, ECGEB No 13.24. Nasa*
- (27) Chemma, S. A.; Holbrook, K. A.; Oldershaw, G. A.; Walker, R. W., Kinetics and Mechanism Associated with the Reactions of Hydroxyl Radicals and of Chlorine Atoms with 1-Propanol under Near-Tropospheric Conditions Between 273 and 343 K, *Int J. Chem. Kinet.* **2002**, 34, 110 – 121.
- (28) Giri, B. R.; Roscoe, J. M., Kinetics of the Reactions of Cl Atoms with Several Ethers, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 8369–8375.
- (29) Moriarty, J.; Sidebottom, H.; Wenger, J.; Mellouki, A.; Le Bras, G.; Kinetic Studies on the Reactions of Hydroxyl Radicals with Cyclic Ethers and Aliphatic Diethers, *J. Phys. Chem. A.*, **2003**, 107, 1499-1505
- (30) Cabanas, B., Villanueva, F., Martín, P., Baeza, M.T., Salgado, S., Jimenez, E., Study of reaction processes of furan and some furan derivatives initiated by Cl atoms, *Atmospheric Environment*, **2005**, 39, 1935–1944.
- (31) S.W., S.; Sams, R. L.; Johnson, T. J. The PNNL Quantitative IR Database for Infrared Remote Sensing and Hyperspectral Imaging. **2002**, 45-48.
- (32) Knudsen, M.; *Ann. Physik.*; 28, 75, 999, 1909 – 35, 389, 1911.
- (33) Lamb, H.; "Hydrodynamics", New York: Dover Publications, Chapter 11, **1945**.
- (34) Parmar, S.S.; Benson, S.W., Kinetics of the Reaction $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl}$. Heat of Formation of the Vinyl Radical *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 2652-2657.
- (35) Dobis. O.; Benson, S.W.; Temperature Coefficients of the Rates of Cl Atom Reactions with C_2H_6 , C_2H_5 , and C_2H_4 . The Rates of Disproportionation and Recombination of Ethyl Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 6377-6386
- (36) Iwasaki, E.; Chiba, H.; Nakayama, T.; Matsumi, Y.; Wallington, T. J. PLP-LIF study of the reactions of chlorine atoms with C_2H_2 , C_2H_4 , and C_3H_6 in 2–100 Torr of N_2 diluent at 295 K. *Chemical Physics Letters* **2010**, 494, 174-178.
- (37) Kaiser, E. W.; Wallington, T. J. Kinetics of the Reactions of Chlorine Atoms with C_2H_4 (k_1) and C_2H_2 (k_2): A Determination of $\Delta\text{H}_f^{\circ}, 298^{\circ}$ for C_2H_3 . *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 4111-4119.
- (38) Kaiser, E. W.; Wallington, T. J. Comment on "Inverse Kinetic Isotope Effect in the Reaction of Atomic Chlorine with C_2H_4 and C_2D_4 ". *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 6054-6055.

- (39) Wallington, T. J.; Andino, J. M.; Lorkovic, I. M.; Kaiser, E. W. Pressure Dependence of the Reaction of Chlorine Atoms with Ethene and Acetylene in Air at 295 K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3644-3648.
- (40) Atkinson, R.; Aschmann, S. M. Kinetics of the Gas Phase Reaction of Cl Atoms with a Series of Organics at 296 K and Atmospheric Pressure. *International Journal of Chemical Kinetics* **1985**, *17*, 33-41.
- (41) Iyer, R. S.; Rogers, P. J.; Rowland, F. S. Thermal Rate Constant for Addition of Chlorine Atoms to Ethylene. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3799-3801.
- (42) Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Frank, P.; Hayman, G.; Just, T.; Kerr, J. A.; Murrells, T.; Pilling, M. J.; Troe, J.; et al. Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I. *J. Phys. Chem.* **1994**, *23*, 847 - 1033.
- (41) Iyer, R. S.; Rogers, P. J.; Rowland, F. S. Thermal Rate Constant for Addition of Chlorine Atoms to Ethylene. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3799-3801.

Κεφάλαιο 5

Αποτελέσματα

Στην κεφάλαιο αυτό, παρατίθενται συνολικά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την κινητική και τη μηχανιστική μελέτη των αντιδράσεων των ριζών υδροξυλίου (OH) και των ατόμων χλωρίου (Cl) με τις φουρανικές ενώσεις. Το παρόν κεφάλαιο διακρίνεται σε δύο γενικές κατηγορίες, που αφορούν στη Χημεία των ριζών OH και τη Χημεία των ατόμων Cl. Αρχικά, για τις αντιδράσεις που εκκινούνται από τις ρίζες OH παρουσιάζονται οι κινητικές παράμετροι, που προσδιορίστηκαν για την κάθε φουρανική ένωση και, εν συνεχεία, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής οξειδωσής τους. Ακολούθως, σε πλήρη αντιστοιχία με τις ρίζες OH, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα των αντιδράσεων της κάθε μελετώμενης ένωσης με τα άτομα Cl. Για κάθε αντίδραση της παρούσας μελέτης και όπου αυτό ήταν εφικτό, τα αποτελέσματα που προέκυψαν συγκρίνονται, επίσης, με αντίστοιχα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα και σχολιάζονται. Τέλος, από το σύνολο των κινητικών αποτελεσμάτων που εξήχθησαν στην παρούσα διατριβή και τη μελέτη των προϊόντων οξειδωσης, προέκυψαν σημαντικές πληροφορίες για το μηχανισμό, μέσω του οποίου συντελείται η εκάστοτε αντίδραση, οι οποίες περιγράφονται ξεχωριστά, σε κάθε υποκεφάλαιο.

Η συνολική αποτίμηση των αποτελεσμάτων γίνεται σε ξεχωριστή ενότητα, όπου σχολιάζεται επίσης η συσχέτιση Δομής – Δραστηκότητας (Structure Activity Relationship, SAR) των διαφορετικά υποκατεστημένων φουρανίων. Σκοπός της συνολικής αυτής σύγκρισης είναι η αποτίμηση του ρόλου που διαδραματίζει το είδος και η θέση του υποκαταστάτη στην χημική δραστηκότητα των φουρανικών ενώσεων, η οποία θα αποτελέσει τη βάση για την κατανόηση της ατμοσφαιρικής οξειδωσης του συνόλου των μελών της σειράς. Τέλος, αναλύονται διεξοδικά οι μηχανισμοί, μέσω των οποίων συντελούνται οι αντιδράσεις των φουρανικών ενώσεων, με τα δύο οξειδωτικά, και παρατίθεται η μεταξύ τους σύγκριση.

5.1 Προσδιορισμός Κινητικών Παραμέτρων Αντιδράσεων Ριζών OH με Σειρά Φουρανικών Ενώσεων

Στις 5 υποενότητες που ακολουθούν παρατίθενται οι συντελεστές ταχύτητας, $k_{OH}(T, 760 \text{ Torr})$, που προσδιορίστηκαν κατά την κινητική μελέτη των αντιδράσεων των ριζών OH με τις φουρανικές ενώσεις: φουράνιο (C_4H_4O , $k_{1,OH}$), 2-($k_{2,OH}$) και 3-μεθυλφουράνιο (2- και 3- C_5H_6O , $k_{3,OH}$), 2-φουραλδεϋδη (φουρφουράλη, 2- $C_5H_4O_2$, $k_{4,OH}$) και 2,5 φουρανοδιόνη (μαλεϊκός ανυδρίτης, $C_4H_2O_3$, $k_{5,OH}$). Η μέτρηση των $k_{OH}(T, 760 \text{ Torr})$ έγινε σε συνθήκες πίεσης 760 Torr (N_2/O_2 ή N_2) και σε θερμοκρασιακό εύρος 273 – 353 K.

Το σύνολο των κινητικών πειραμάτων διεξήχθησαν με δύο ανεξάρτητες πειραματικές διατάξεις, TPCR (§4.1) και THALAMOS (§4.2), χρησιμοποιώντας τη μέθοδο σχετικών ταχυτήτων (Relative Rate Method, RR) και υπέρυθη φασματοσκοπία (FT-IR) ως τεχνική ανίχνευσης και στις δύο περιπτώσεις. Στα πειράματα που διεξήχθησαν στο θάλαμο προσομοίωσης της ατμόσφαιρας χρησιμοποιήθηκε, επιπλέον, η ήπιου χημικού ιονισμού φασματομετρία μαζών (SIFT-MS). Η χρήση διαφορετικών πειραματικών τεχνικών και τεχνικών ανίχνευσης είχε ως στόχο τον έλεγχο της αξιοπιστίας και της αναπαραγωγιμότητας των μετρήσεων. Οι συνθήκες διεξαγωγής των κινητικών πειραμάτων, καθώς επίσης οι αντιδράσεις αναφοράς και οι πρόδρομες ενώσεις παραγωγής ριζών OH, που επιλέχθηκαν για τη μελέτη της εκάστοτε φουρανικής ένωσης, περιγράφονται στις αντίστοιχες υποενότητες.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των $k_{OH}(T, 760 \text{ Torr})$, έχει περιγραφεί αναλυτικά στην ενότητα §4.7. Στην περίπτωση που τα αντιδρώντα (φουρανική ένωση και ένωση αναφοράς) δεν συμμετείχαν σε δευτερογενείς διεργασίες (§4.5.1), ο προσδιορισμός των $k_{OH}(T, 760 \text{ Torr})$ έγινε με τη χρήση της εξίσωσης:

$$\ln \left(\frac{[Furan]_0}{[Furan]_t} \right) = \frac{k_x}{k_{Ref}} \times \ln \left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right) \quad [E - 5.1.1]$$

Αντίθετα, στις αντιδράσεις στις οποίες παρατηρήθηκε δευτερογενής κατανάλωση του αντιδρώντος μίγματος, η ποσοτικοποίηση των συντελεστών ταχύτητας έγινε μέσω της ακόλουθης εξίσωσης, που συμπεριλαμβάνει τη διόρθωση λόγω δευτερογένειας.

$$\frac{1}{(t-t_0)} \times \ln \left(\frac{[Furan]_0}{[Furan]_t} \right) - k_{loss_F} = \frac{k_x}{k_{Ref}} \times \left(\frac{1}{(t-t_0)} \times \ln \left(\frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \right) \right) - k_{loss_Ref} \quad [E - 5.1.2]$$

5.1.1 OH + C₄H₄O, *k*_{1,OH}

Τα πειράματα προσδιορισμού των συντελεστών σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης OH + C₄H₄O διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος T = 273 – 353 K και πίεση P = 760 Torr (N₂/O₂). Στην πειραματική διάταξη THALAMOS, οι αντιδράσεις αναφοράς που επιλέχθηκαν ήταν: Ref1: OH + C₅H₈ (ισοπρένιο), Ref2: OH + C₄H₈O (τετραϋδροφουράνιο, THF) και Ref3: OH + C₄H₉OH (1-βουτανόλη). Οι εκφράσεις μέσω των οποίων εξάγονται οι συντελεστές ταχύτητας *k*_{Ref,OH}, καθώς και το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων για το οποίο έχουν προσδιοριστεί στη βιβλιογραφία είναι:

Ref1: $k_{\text{Ref1,OH}}(240\text{-}422 \text{ K}, 760 \text{ Torr})^1 = 3.0 \times 10^{-11} \times \exp[360/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Για τον προσδιορισμό των σφαλμάτων των *k*_{Ref,OH}(T), χρησιμοποιήθηκε η έκφραση $f(T) = f(298 \text{ K}) \times \exp\left[g\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right]$,¹ όπου *f*(T), το ποσοστιαίο σφάλμα του *k*_{Ref,OH}(T). Οι *f*(298K) και *g*, αποτελούν τις παραμέτρους αβεβαιότητας των *k*_{Ref,OH} σε θερμοκρασία 298 K και στις υπόλοιπες θερμοκρασίες, αντίστοιχα. Για την αντίδραση *k*_{Ref1,OH} οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν είναι *f*(298K) = 1.1 (±10 %) και *g* = 50, όπως προτείνονται από τη βιβλιογραφία.

Ref2: $k_{\text{Ref2,OH}}(263\text{-}372 \text{ K})^2 = (0.97 \pm 0.03) \times 10^{-11} \times \exp[(177 \pm 67)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και

Ref3: $k_{\text{Ref3,OH}}(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr})^3 = (0.85 \pm 0.01) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Η παραγωγή των ριζών OH έγινε μέσω φωτοδιάσπασης του H₂O₂, με λυχνίες εκπομπής ευρέος φάσματος στο UV-B (λ_{max} = 254 nm). Το φουράνιο απορροφά εξαιρετικά ασθενώς (σ_{UV-B} < 1 × 10⁻¹⁹) στο UV-B, γεγονός, που όπως πειραματικά ελέγχθηκε, δεν επηρέασε τις μετρήσεις, με δεδομένη την αβεβαιότητά τους. Όσον αφορά στις ενώσεις αναφοράς, δεν απορροφούν στο συγκεκριμένο εύρος και ως εκ τούτου, δεν φωτοδιασπώνται. Ωστόσο, η διάχυση του αντιδρώντος μίγματος προς το περιβάλλον, εξαιτίας διαρροών του θαλάμου, αποτελεί μία φυσική διαδικασία δευτερογενούς καταπόνησης, η οποία ποσοτικοποιήθηκε, μέσω προσθήκης του μη φωτοχημικά δραστικού CCl₄ και λήφθηκε υπόψη στην κινητική ανάλυση (§4.6). Η παρακολούθηση της προόδου των αντιδράσεων, στο σύνολό τους, έγινε με τη χρήση της τεχνικής ανίχνευσης FT-IR. Στην περίπτωση που επιλέχθηκε ως μόριο αναφοράς το C₄H₈O (THF), χρησιμοποιήθηκε συνδυαστικά ως τεχνική ανίχνευσης, επιπλέον, η SIFT-MS, προκειμένου να διασταυρωθεί η αξιοπιστία, τόσο των μετρήσεων, όσο και της

ανάλυσης (cross-validation). Τα ιόντα (m/z) του φουρανίου και του THF που καταγράφηκαν, προέκυψαν μέσω αντίδρασης των ενώσεων με τα ιόντα $[\text{H}_3\text{O}]^+$, $[\text{NO}]^+$ και $[\text{O}_2]^+$ και παρατίθενται στον πίνακα Π – 1.1.1. Ωστόσο, για την ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά το $[\text{H}_3\text{O}]^+$, καθώς, για το THF, η πτώση των σημάτων της κορυφής m/z: 71 ($[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]^+$) ήταν πρακτικά αμελητέα, κατά την πρόοδο της αντίδρασης, γεγονός που υποδηλώνει την ενδεχομένη αλληλεπικάλυψη της έντασης του συγκεκριμένου ιόντος, με κάποιο ιόν που προκύπτει από τα προϊόντα της αντίδρασης.

Π – 5.1.1.1: Τιμές m/z των ιόντων που σχηματίστηκαν κατά αντίδραση του φουρανίου και του τετραϋδροφουρανίου με τα $[\text{H}_3\text{O}]^+$, $[\text{NO}]^+$, $[\text{O}_2]^+$.

	$[\text{H}_3\text{O}]^+$	$[\text{NO}]^+$	$[\text{O}_2]^+$
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	$[(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})\text{H}]^+ : 69$	$[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+ : 68$	$[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}]^+ : 68$
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$[(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})\text{H}]^+ : 73$	$[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]^+ : 71$	$[\text{C}_4\text{H}_7\text{O}]^+ : 71$

Στην πειραματική διάταξη TPCR/FT-IR, η δημιουργία των ριζών OH, έγινε μέσω φωτοδιάσπασης του νιτρώδους οξέος, HONO, με τη χρήση της τρίτης αρμονικής του Nd:YAG laser, $\lambda = 355 \text{ nm}$, ενώ το μόριο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε ήταν το τριφθορο-αιθυλένιο, με τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασής του με τις ρίζες OH να περιγράφεται από την έκφραση:

Ref4: $\text{OH} + \text{CHF}=\text{CF}_2$, $k_{\text{Ref4,OH}}(260\text{-}380 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = 0.29 \times 10^{-11} \exp[300/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $f(298\text{K}) = 1.07$ και $g = 20$.

Στην TPCR, όπως διαπιστώθηκε πειραματικά, μέσω διεξαγωγής των πειραμάτων ελέγχου, η συμμετοχή των αντιδρώντων σε δευτερογενείς διεργασίες (φωτοδιάσπαση, ετερογένεια) ήταν αμελητέα και στην περίπτωση αυτή, σε αντίθεση με τα πειράματα που έγιναν στο THALAMOS, δεν χρησιμοποιήθηκε διόρθωση για την εξαγωγή του $k_{1,\text{OH}}$.

Στο πίνακα Π–5.1.1.2 παρατίθεται το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων προσδιορισμού του $k_{1,\text{OH}}(T, 760 \text{ Torr})$ και οι συνθήκες, υπό τις οποίες διεξήχθη το κάθε πείραμα.

Π-5.1.1.2: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, σε $T = 273 - 363 \text{ K}$ και $P = 760 \text{ Torr}$.

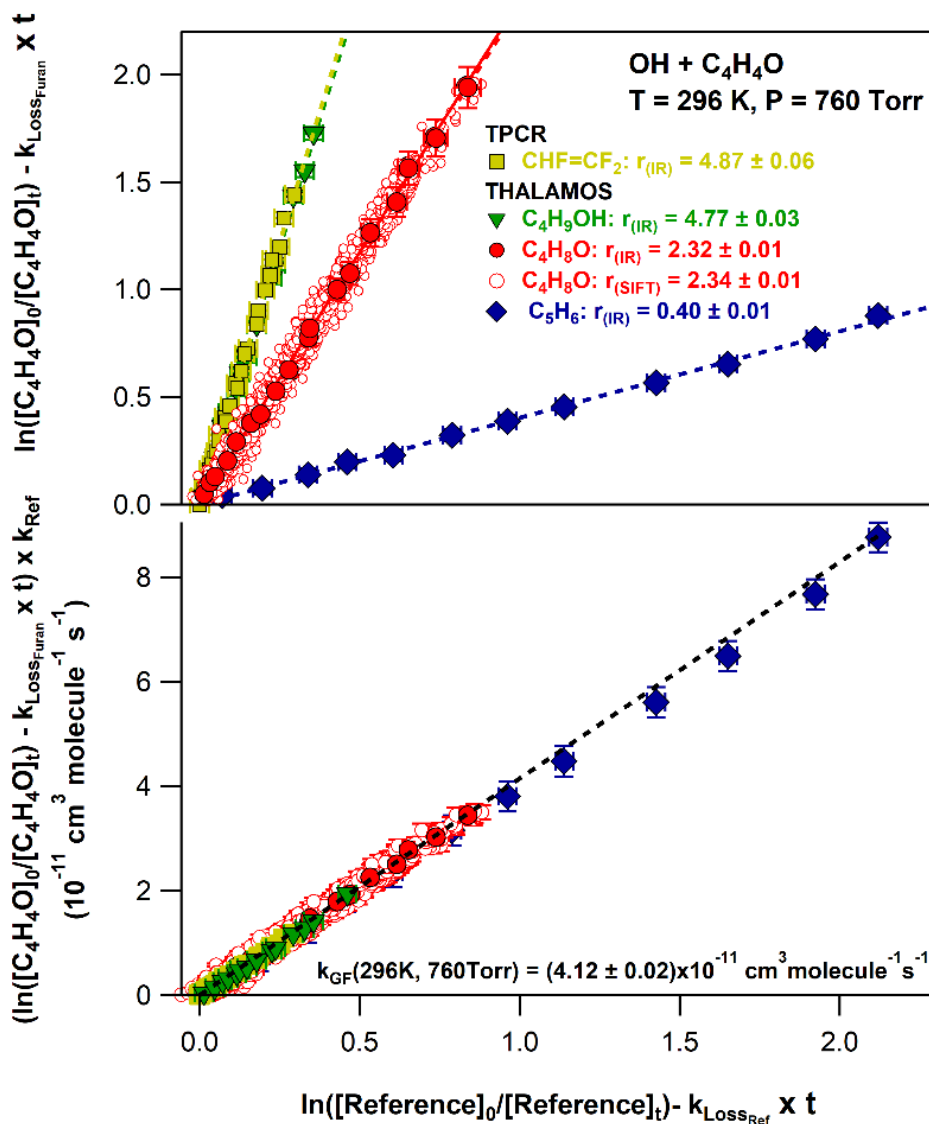
Reference	^a [F] ₀	^a [Ref]	^a [H ₂ O ₂]	^b k _{Ref,OH} ± 2σ	^d k _{Loss} ± 2σ	^e Γ _{FT-IR} ± 2σ		^f Γ _{SIFT} ± 2σ		^g k _{1,OH} ± ^h 2σ
						Χωρίς Διόρθωση	Με Διόρθωση	Χωρίς Διόρθωση	Με Διόρθωση	
273 K										
C ₅ H ₈	13.8	6.9	24.6	11.2 ± 0.12	0.49 ± 0.03	0.40 ± 0.01	0.40 ± 0.01			4.53 ± 0.11
C ₄ H ₈ O	0.3	0.22	0.58	1.86 ± 0.10	1.46 ± 0.12			2.20 ± 0.03	2.37 ± 0.03	4.39 ± 0.06
C ₄ H ₈ O	29.3	10.5	34.3	1.86 ± 0.10	0.76 ± 0.03	2.35 ± 0.04	2.44 ± 0.04			4.53 ± 0.08
<i>Global Fit: k_{1,OH}(273 K, 760 Torr) = (4.46 ± 0.02) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										
296 K										
C ₅ H ₈	6.5	7.9	14.7	10.1 ± 0.11	0.49 ± 0.03	0.40 ± 0.01	0.40 ± 0.01			4.04 ± 0.10
C ₄ H ₈ O	0.25	0.15	0.49	1.76 ± 0.07	1.44 ± 0.32			2.36 ± 0.02	2.43 ± 0.02	4.28 ± 0.01
C ₄ H ₈ O	10.3	7.02	10.6	1.76 ± 0.07	1.25 ± 0.05	2.25 ± 0.03	2.32 ± 0.04			4.10 ± 0.02
C ₄ H ₈ O	0.61	0.47	1.06	1.76 ± 0.07	1.40 ± 0.10			2.23 ± 0.03	2.27 ± 0.04	4.00 ± 0.06
C ₄ H ₉ OH	5.16	24.3	29.5	0.85 ± 0.02	0.49 ± 0.03	4.70 ± 0.07	4.77 ± 0.07			4.05 ± 0.02
*CHF=CF ₂	900	320		0.82 ± 0.09			4.87 ± 0.10			3.97 ± 0.08
*CHF=CF ₂	960	412		0.82 ± 0.09			4.91 ± 0.10			4.01 ± 0.09
<i>Global Fit: k_{1,OH}(296 K, 760 Torr) = (4.12 ± 0.02) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										

323 K										
C ₅ H ₈	12.8	7.4	16.2	9.14 ± 0.10	0.49 ± 0.03	0.40 ± 0.01	0.40 ± 0.01			3.66 ± 0.07
C ₄ H ₈ O	0.29	0.20	0.46	1.68 ± 0.08	0.85 ± 0.08			2.16 ± 0.01	2.19 ± 0.01	3.67 ± 0.07
C ₄ H ₈ O	22.6	14.2	11.0	1.68 ± 0.08	0.93 ± 0.04	2.14 ± 0.04	2.17 ± 0.05			3.64 ± 0.08
<i>Global Fit: k_{1,OH}(323 K, 760 Torr) = (3.65 ± 0.02) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										
353 K										
C ₅ H ₈	8.6	7.9	19.3	8.32 ± 0.09	0.46 ± 0.03	0.40 ± 0.01	0.40 ± 0.01			3.29 ± 0.08
C ₄ H ₈ O	0.36	0.25	0.41	1.60 ± 0.08	0.62 ± 0.07			2.17 ± 0.02	2.19 ± 0.02	3.50 ± 0.03
C ₄ H ₈ O	38.7	28.2	12.8	1.60 ± 0.08	0.79 ± 0.02	2.01 ± 0.01	2.05 ± 0.02			3.29 ± 0.04
<i>Global Fit: k_{1,OH}(353 K, 760 Torr) = (3.33 ± 0.02) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										

*Πειράματα που διεξήχθησαν στην TPCR χρησιμοποιώντας HONO για την παραγωγή των ριζών OH. ^aΣυγκεντρώσεις σε 10¹⁴ molecule cm⁻³; ^bk_{Ref,OH} σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^cH αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων; ^dΟι κινητικής πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας δευτερογενούς κατανάλωσης των ενώσεων, που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση των k_{1,OH}; ^eΟ λόγος k_{1,OH}/k_{Ref,OH} που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας υπέρυθη φασματοσκοπία ως τεχνική ανίχνευσης, με και χωρίς τη συμπερίληψη της δευτερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων; ^fΟ λόγος k_{1,OH}/k_{Ref,OH} που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας την ήπιου χημικού ιονισμού φασματομετρία μαζών ως τεχνική ανίχνευσης και ιόν το [H₃O]⁺, με και χωρίς τη συμπερίληψη της δευτερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων; ^gk_{1,OH} σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^hH αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, μη συμπεριλαμβανομένων των συστηματικών σφαλμάτων

Για τον προσδιορισμό των συντελεστών σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, κατασκευάστηκαν διαγράμματα βάσει της έκφρασης E – 5.1.1, όπου απεικονίζεται ο λογάριθμος του λόγου συγκεντρώσεων, χωρίς και με αντίδραση της φουρανικής ένωσης, συναρτήσει του αντίστοιχου, για την αντίδραση αναφοράς. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση των πειραμάτων στον THALAMOS, κατασκευάστηκαν διαγράμματα βάσει της διορθωμένης έκφρασης (E – 5.1.2), που συμπεριλαμβάνει τη δευτερογενή κατανάλωση του εκάστοτε μορίου. Οι τιμές των $k_{1,\text{Loss}}$ και $k_{\text{Ref, Loss}}$ ήταν $(0-1.44) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, γεγονός που δηλώνει ότι εξαρτάται από τις συνθήκες του εκάστοτε πειράματος και για το λόγο αυτό προσδιορίζονται σε καθημερινή βάση. Μέσω σύγκρισης των διαγραμμάτων που προαναφέρθηκαν, μετρήθηκε η συνεισφορά της διόρθωσης στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας, με τη μέγιστη τιμή της, για τον μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης, να είναι <8 %.

Ενδεικτικά, στο πρώτο πάνελ του διαγράμματος Δ – 5.1.1.1, παρατίθενται, συνολικά, τα πειράματα προσδιορισμού του $k_{1,\text{OH}}$, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 760 Torr, που διεξήχθησαν στις δύο πειραματικές διατάξεις, με τη χρήση των τεσσάρων μορίων αναφοράς, που απεικονίζονται με διαφορετικά χρώματα και σχήματα και τις τεχνικές ανίχνευσης FT-IR και SIFT-MS. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτουν οι λόγοι των συντελεστών ταχύτητας $r_{(\text{FTIR και SIFT-MS})} = k_{1,\text{OH}}/k_{\text{Ref, OH}}$. Για την άμεση σύγκριση των αποτελεσμάτων, κατασκευάστηκε διάγραμμα (δεύτερο πάνελ), όπου αναπαρίσταται το σύνολο των δεδομένων, αλλά σε αυτήν την περίπτωση ο y-άξονας απεικονίζει τη μεταβολή του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του φουρανίου, πολλαπλασιασμένη με την τιμή του $k_{\text{Ref, OH}}$, της εκάστοτε αντίδρασης αναφοράς. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων του εν λόγω διαγράμματος εξάγεται απευθείας, ο συντελεστής ταχύτητας, $k_{1,\text{OH}}(\text{GlobalFit})$, για τις συγκεκριμένες συνθήκες.

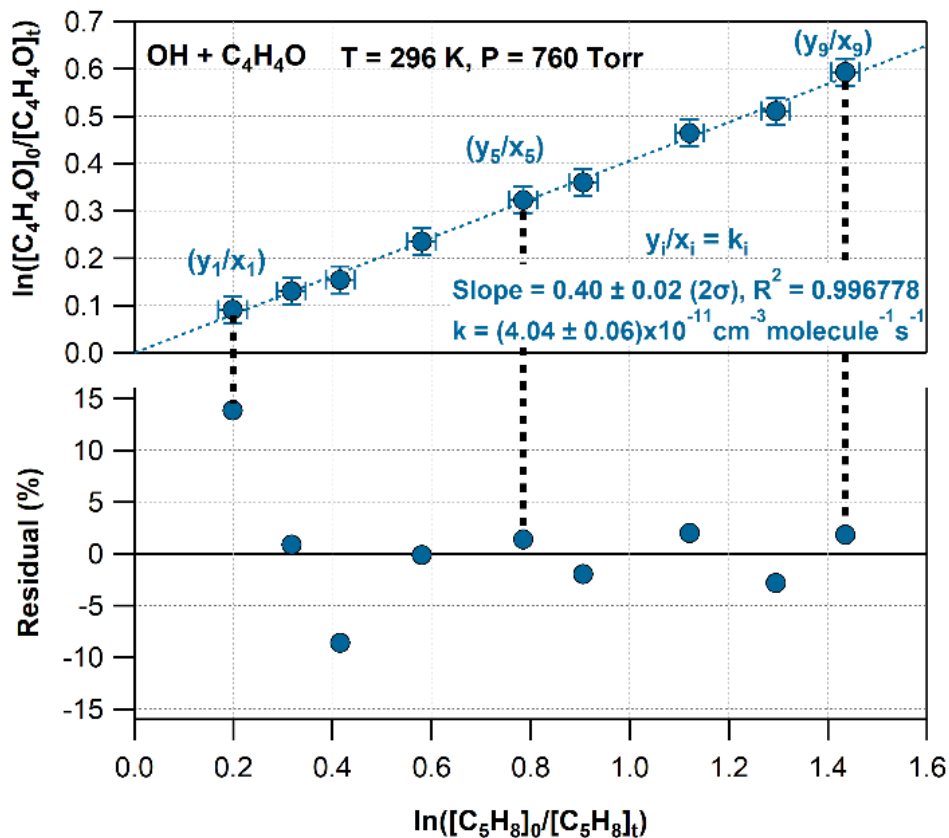


Δ – 5.1.1.1.1.: Συνολικό διάγραμμα των κινητικών αποτελεσμάτων της αντίδρασης OH+ C₄H₄O σε T = 296 K και P = 760 Torr. **1^ο πάνελ:** Διάγραμμα της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του φουρανίου συναρτήσει της αντίστοιχης μεταβολής των μορίων αναφοράς, τα οποία απεικονίζονται με διαφορετικά χρώματα και σχήματα, που δίνονται ένθετα στο διάγραμμα. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της εξίσωσης E – 5.1.1 και αντικατοπτρίζει το λόγο $k_{1,OH}/k_{Ref,OH}$. **2^ο πάνελ:** Διάγραμμα προσδιορισμού του $k_{1,OH}$, τιμή που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων.

Βάσει του συνόλου των πειραματικών αποτελεσμάτων, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδραση των ριζών OH με το φουράνιο, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 760 Torr μετρήθηκε $k_{1,OH}(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (4.12 \pm 0.29) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα είναι το 2σ (95.4% όριο εμπιστοσύνης), όπως προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων και έχουν συμπεριληφθεί τα εκτιμώμενα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων (E – 4.11.1).

Εστιάζοντας στο πρώτο πάνελ του Δ – 5.1.1.1 φαίνεται ότι τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν, χρησιμοποιώντας ως μόριο αναφοράς το τετραϋδροφουράνιο, με τις τεχνικές ανίχνευσης FT-IR και SIFT-MS είναι σε εξαιρετική συμφωνία μεταξύ τους, $\sim \pm 1\%$. Όσον αφορά στο σύνολο των μετρήσεων και για τις τέσσερις αντιδράσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν, οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας, που προσδιορίστηκαν με τη χρήση και των δύο πειραματικών διατάξεων, ήταν σε ικανοποιητική συμφωνία και η απόκλιση πάντα μικρότερη από 6%, ποσοστό που συμπεριλαμβάνεται εντός των ορίων των τυχαίων σφαλμάτων των μετρήσεων.

Επισημαίνεται ότι η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων έγινε χωρίς περιορισμούς, δηλαδή ακολουθεί τη φυσική τάση των σημείων και η τεταγμένη επί τον y (intercept, a), αποτέλεσε ελεύθερη παράμετρο του συστήματος ($a \neq 0$). Στη πλειονότητα των πειραμάτων, το intercept ήταν αμελητέο, $\sim 2\%$ επί της ευαισθησίας του y -άξονα και συμπεριελάμβανε την τιμή μηδέν, λαμβάνοντας υπόψη την αβεβαιότητά του, 1σ . Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση που το a δεν συμπεριελάμβανε την τιμή μηδέν, η προσαρμογή των σημείων εξαναγκάζοντάς την να διέλθει από την αρχή των αξόνων ($a = 0$), οδήγησε σε αποτελέσματα που διαφέρουν λιγότερο από 3 %, σε σύγκριση με αυτά που προέκυψαν με το intercept να είναι ελεύθερη παράμετρος. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η τάση ακολουθεί την αναμενόμενη συμπεριφορά, που προβλέπεται από την έκφραση E – 5.1.2, και ενδεχόμενα συστηματικά σφάλματα, λόγω δευτερογενών διεργασιών έχουν αμελητέα επίδραση στο intercept. Επιπρόσθετα, για κάθε κινητικό πείραμα κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα υπολειμματικά διαγράμματα διασποράς, Residual Plots, μέσω των οποίων ελέγχθηκε η ενδεχόμενη απόκλιση των σημείων, από τη γραμμική συμπεριφορά και η ποιότητα αναπαράστασής τους από τις παραμέτρους που προσδιορίστηκαν, στο εύρος των μετρήσεων. Ενδεικτικά, στο Δ – 5.1.1.2 απεικονίζεται ένα διάγραμμα προσδιορισμού του $k_{1,OH}(296\text{ K}, 760\text{ Torr})$, χρησιμοποιώντας ως μόριο αναφοράς το ισοπρένιο, καθώς και το αντίστοιχο υπολειμματικό διάγραμμα, που κατασκευάστηκε βάσει της έκφρασης: $\%Residual = \frac{\left(\frac{y-a}{x}\right) - b}{\left|\left(\frac{y-a}{x}\right)\right|} \times 100$, όπου a , η τεταγμένη επί το y -άξονα και b , η κλίση της ευθείας, όπως προκύπτουν από τη προσαρμογή των σημείων βάσει της έκφρασης $y = a + bx$.



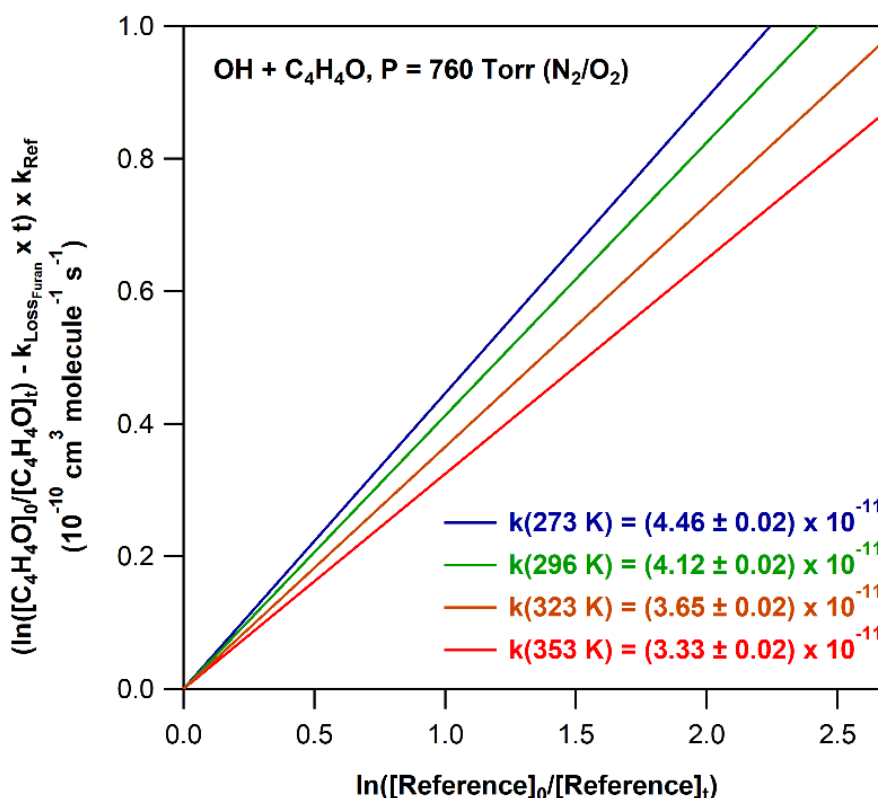
Δ – 5.1.1.2: 1^ο *πάνελ:* Ενδεικτικό κινητικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης OH+C₄H₄O με τη χρήση της OH+C₅H₈ ως αντίδραση αναφοράς σε T=296 K, P=760 Torr (N₂/O₂) στην πειραματική διάταξη THALAMOS. Τα error-bars δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση κάθε πειραματικού σημείου
2^ο *πάνελ:* Υπολειμματικό διάγραμμα διασποράς (Residual plot) των πειραματικών σημείων.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ – 5.1.1.2, η μέγιστη απόκλιση των πειραματικών σημείων από τη συνάρτηση προσαρμογής είναι ~15 %, για πολύ μικρές μεταβολές των λογαριθμικών λόγων των συγκεντρώσεων (πρώτο πειραματικό σημείο), γεγονός που οφείλεται στη χαμηλή ευαισθησία των μετρήσεων, ενώ στην πλειονότητά τους δεν υπερέβη το 3 %.

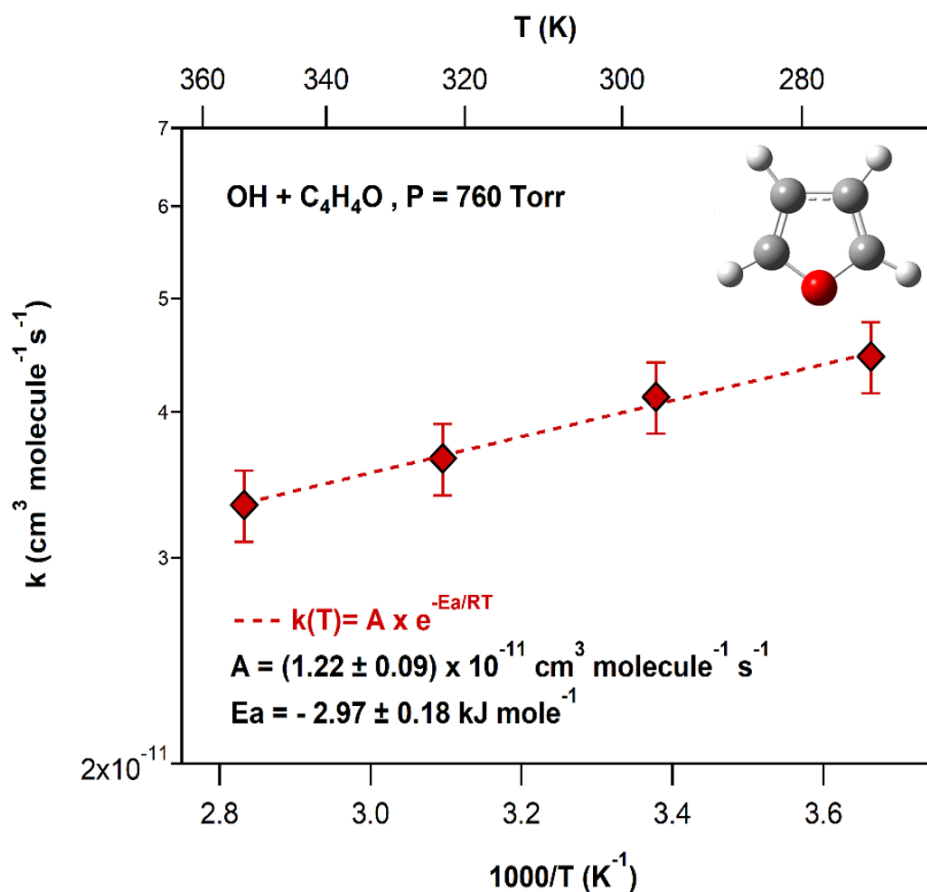
Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{1,\text{OH}}(T, 760 \text{ Torr})$

Εφόσον προσδιορίστηκε ο συντελεστής ταχύτητας $k_{1,\text{OH}}(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr})$ και ελέγχθηκε η αξιοπιστία των μετρήσεων στις διάφορες πειραματικές συνθήκες, το επόμενο βήμα το αποτέλεσε ο προσδιορισμός της εξάρτησής του από τη θερμοκρασία, σε εύρος 273 έως 353 K. Το σύνολο των πειραματικών δεδομένων για όλες τις θερμοκρασίες που διεξήχθησαν πειράματα ήταν αντίστοιχης ποιότητας με τα κινητικά διαγράμματα που κατασκευάστηκαν για τους 296 K. Από την προσαρμογή όλων των πειραματικών δεδομένων, για την εκάστοτε θερμοκρασία, προκύπτουν οι τιμές των $k_{1,\text{OH}}(T)$ και παρατίθενται στο διάγραμμα Δ – 5.1.1.3. Επισημαίνεται ότι στο διάγραμμα απεικονίζονται μόνο οι γραμμικές προσαρμογές των σημείων για λόγους ευκρίνειας.

Τέλος, οι $k_{1,\text{OH}}(T)$, που προσδιορίστηκαν στο Δ – 5.1.1.3, χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή του διαγράμματος τύπου Arrhenius (Δ – 5.1.1.4), όπου αναπαρίσταται η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από το αντίστροφο της θερμοκρασίας ($1000/T$).



Δ – 5.1.1.3.: Συνολικό διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ από τη θερμοκρασία σε εύρος $T = 273\text{--}353 \text{ K}$. Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται τα $k_{1,\text{OH}}(T)$ που προέκυψαν από τη γραμμική προσαρμογή της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του φουρανίου επί το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αναφοράς, συναρτήσει της λογαριθμικής κατανάλωσης της ένωσης αναφοράς. Οι αντίστοιχες θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων δίδονται ένθετα στο διάγραμμα με το αντίστοιχο χρώμα, καθώς και οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας σε μονάδες $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



$\Delta - 5.1.1.4$: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης OH+ C₄H₄O από τη θερμοκρασία. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της έκφρασης $k = A \times \exp(-E_a/RT)$. Τα error bars δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση κατά τον προσδιορισμό των $k_{1,OH}$.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα $\Delta - 5.1.1.3$ και $\Delta - 5.1.1.4$, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης μειώνεται, με αύξηση της θερμοκρασίας, παρατήρηση συνεπής με σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης και δεδομένης της παρουσίας διπλών δεσμών, του σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης (Intermediate Adducts ή/και pre-reactive complexes) ή/και παράλληλων διεργασιών. Το δονητικοπεριστροφικά διεγερμένο adduct, που δημιουργείται κατά την προσθήκη της δραστικής οντότητας στον άνθρακα του ακόρεστου δεσμού (k_1) μπορεί, είτε να σταθεροποιηθεί, μέσω κρούσεων με ένα αδρανές τρίτο σώμα (k_3), οδηγώντας την αντίδραση στην παραγωγή προϊόντων οξείδωσης, είτε να διασπαστεί, επανασηματίζοντας τα αρχικά αντιδρώντα (k_{-1}) ($\Sigma - 1.7.1$). Ο συναγωνισμός των δυο διεργασιών καθορίζεται κυρίως, από την αφθονία του τρίτου σώματος (M) και από τη θερμοκρασία. Για δεδομένες συνθήκες πίεσης (σταθερή συγκέντρωση M), η σταθεροποίηση του adduct ενοείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, λόγω του μικρού ενεργειακού περιεχομένου του συστήματος και η αντίδραση οδηγείται στο σχηματισμό των προϊόντων. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίες, το adduct είναι ασταθέστερο (υψηλή κινητική ενέργεια), με αποτέλεσμα

να ευνοείται η διάσπασή του και τα αρχικά αντιδρώντα επανασηματίζονται πιο αποτελεσματικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, ο σχηματισμός των τελικών προϊόντων να γίνεται με σημαντικά πιο αργό, συνολικό ρυθμό, γεγονός που οδηγεί στη μείωση του δραστικού συντελεστή ταχύτητας, $k_{1,OH}$.

Η συμπεριφορά της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αναπαρίσταται ικανοποιητικότερα από την έκφραση τύπου Arrhenius $k_{1,OH}(T) = (1.22 \pm 0.09) \times 10^{-11} \times \exp[(356 \pm 22)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, στο εύρος των συνθηκών που διεξήχθησαν πειράματα. Η συνολική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μετρήθηκε αρνητική και ίση με $E_{1,eff} = -(2.97 \pm 0.18) \text{ kJ mol}^{-1}$ και προκύπτει ως αποτέλεσμα συνδυασμού των E_a των επιμέρους σταδίων, μέσω των οποίων εξελίσσεται η αντίδραση.

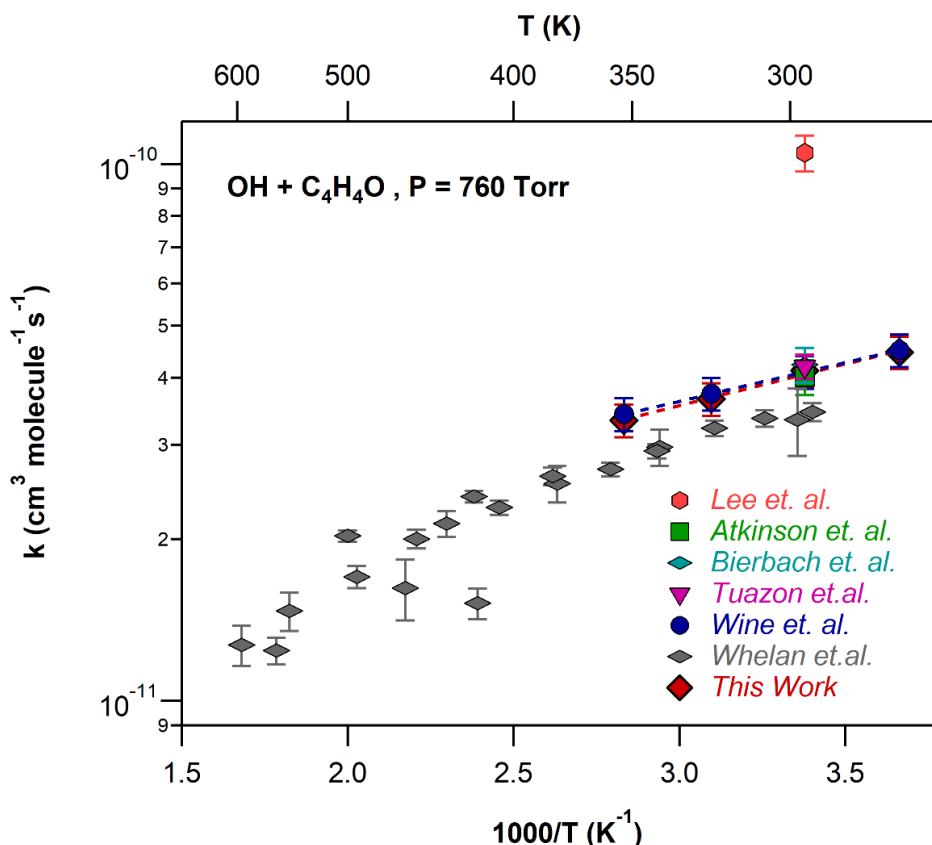
Σύγκριση Κινητικών Αποτελεσμάτων με τη Βιβλιογραφία

Τα κινητικά αποτελέσματα για την αντίδραση ριζών OH με το C₄H₄O συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία παρατίθενται στον συγκριτικό πίνακα Π – 5.1.1.3 και στο συγκριτικό διάγραμμα Δ – 5.1.1.5.

Π – 5.1.1.3: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής και της βιβλιογραφίας. Στον πίνακα φαίνονται οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων, οι τεχνικές ανίχνευσης και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν, καθώς και οι κινητικές παράμετροι που προέκυψαν.

T (K)	^a Πρόδρομη Ένωση Παραγωγής OH	^b Μέθοδος/ ^c Τεχνική Ανίχνευσης	^d Μόριο Αναφοράς	^e $k_{1,OH}(296K)$	^f A	^g Ea/R	Πηγή
273 – 353	H ₂ O ₂ HONO	RR FTIR – SIFT-MS	C ₅ H ₈ C ₄ H ₈ O C ₄ H ₉ OH C ₂ F ₃ H	4.12 ± 0.29	1.22 ± 0.09	- 356 ± 22	Παρούσα Διατριβή
295 ± 1	H + NO ₂	AR/RF	–	10.50 ± 0.80	–	–	Lee et al. ⁴
298 ± 235	CH ₃ ONO	RR/GC	n – C ₆ H ₁₂	4.01 ± 0.30	–	–	Atkinson et. al ⁵
254 – 425	H ₂ O	AR/RF	–	4.04 ± 0.61	1.33 ± 0.29	- 333 ± 67	Wine et al. ⁶
295 ± 2	CH ₃ ONO	RR/GC	C ₅ H ₈	4.23 ± 0.32	–	–	Tuazon et al. ⁷
300 ± 2	CH ₃ ONO	RR/GC	C ₃ H ₆	4.19 ± 0.21	–	–	Bierbach et. al. ⁸
294 – 666	H ₂ O ₂ (CH ₃) ₃ COOH HNO ₃	AR/LIF	–	3.34 ± 0.48	–	–	Whelan et. al. ⁹

^aΠρόδρομη ένωση παραγωγής ριζών OH; ^bΜέθοδος προσδιορισμού συντελεστών ταχύτητας, AR: Absolute Rate, RR: Relative Rate; ^cΤεχνική Ανίχνευσης, FTIR: Υπέρυθη Φασματοσκοπία, SIFT-MS: Ήπιου Χημικού Ιονισμού Φασματομετρία Μαζών, GC: Αέρια Χρωματογραφία, RF: Φθορισμός Συντονισμού, LIF: Φθορισμός με Επαγόμενη Ακτινοβολία laser ^dΈνωση αναφοράς, ^e $k_{1,OH}(296K)$ σε $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ^fΠροεκθετικός παράγοντας A σε $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; ^gO λόγος της ενέργειας ενεργοποίησης προς τη σταθερά R.



Δ – 5.1.1.5: Συγκριτικό διάγραμμα τύπου Arrhenius των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Με κόκκινους ρόμβους φαίνονται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας ενώ με διαφορετικά χρώματα και σχήματα παρατίθενται οι βιβλιογραφικές τιμές των $k_{1,\text{OH}}$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη αντίδραση αποτελεί μία από τις εκτενέστερα, κινητικά μελετημένες αντιδράσεις ριζών OH με φουρανικές ενώσεις. Εντούτοις, τα περισσότερα διαθέσιμα κινητικά δεδομένα στη βιβλιογραφία, αφορούν κυρίως στον προσδιορισμό του $k_{1,\text{OH}}$ σε $T = 296 \text{ K}$, με τη χρήση διάφορων μεθόδων (Absolute/Relative Rate) και τεχνικών ανίχνευσης, οι οποίες επίσης παρατίθενται στον πίνακα Π – 5.1.1.3.

Οι συντελεστές ταχύτητας της εν λόγω αντίδρασης $k_{1,\text{OH}}(296 \text{ K})$, που μετρήθηκαν στην παρούσα διατριβή, βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία, $\pm 4 \%$, με την πλειονότητα των βιβλιογραφικών μετρήσεων⁵⁻⁸, διακύμανση που εμπίπτει στο όριο των σφαλμάτων. Επιπλέον, ικανοποιητική είναι επίσης η συμφωνία της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία που προσδιορίστηκε στην παρούσα διατριβή με την μελέτη των Wine et al.⁶, με τις τιμές των $A_{1,\text{OH}}$ και $E_{1,\text{Eff}}$, των δύο μελετών να διαφέρουν λιγότερο από 8 %.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα, τόσο της παρούσας εργασίας, όσο και των περισσότερων βιβλιογραφικών δεδομένων, αποκλίνουν σημαντικά (~60 % χαμηλότερες τιμές) από τα αποτελέσματα των *Lee et al.* (πρώτη βιβλιογραφική δουλειά)⁴, οι οποίοι μέτρησαν τους συντελεστές απόλυτης ταχύτητας για την αντίδραση $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, με την τεχνική Discharge Flow-Resonance Fluorescence, σε εύρος πιέσεων 1.6 – 2.5 Torr. Ο λόγος που εμφανίζουν μεγάλη απόκλιση δεν είναι απόλυτα σαφής, αλλά το μεγάλο intercept που εμφανίζεται στο δεύτερης τάξης κινητικό τους διάγραμμα, στην περίπτωση του φουρανίου, ενδεικνύει την επιπλέον κατανάλωση των ριζών OH, πιθανόν, από κάποια πρόσμιξη, στο δείγμα τους. Από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στη μελέτη δεν έχουν διεξαχθεί πειράματα ελέγχου της επίδρασης ενδεχόμενων προσμίξεων, όπως για παράδειγμα την υποβολή του δείγματος σε κλασματική απόσταξη και την επανάληψη των μετρήσεων, που θα μπορούσε να μεταβάλλει το ποσοστό της πρόσμιξης και να διερευνηθεί κατά πόσο η ύπαρξη προσμίξεων επηρεάζει το μετρούμενο συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης.

Τέλος, η πηγή της απόκλισης ~20 %, που παρατηρείται, με τις τιμές του $k_{1,\text{OH}}$ της παρούσας εργασίας να είναι υψηλότερες από τα αντίστοιχα αποτελέσματα των *Whelan et al.*⁹, στο κοινό θερμοκρασιακό εύρος είναι εξαιρετικά δύσκολο να προσδιοριστεί. Οι μετρήσεις των *Whelan et al.* έγιναν με τη χρήση δύο τεχνικών: i. την τεχνική PLP/LIF, σε πιέσεις <200 mbar και ii. σε έναν αντιδραστήρα αργής ροής, με την τεχνική LIF να χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ριζών OH, σε πιέσεις 2 – 10 bar. Καταρχάς, όπως αναφέρεται στην συγκεκριμένη μελέτη, δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση σε καμία θερμοκρασία, 294 – 595 K, αλλά ο επανασηματισμός ριζών OH σε μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης, μέσω απόσπασης, δεν έχει ελεγχθεί ενδελεχώς και θα οδηγούσε σε μικρότερους συντελεστές ταχύτητας αντίδρασης.

5.1.2 OH + 2-C₅H₆O, $k_{2,OH}$

Οι κινητικές παράμετροι της αντίδρασης των ριζών OH με το 2-μεθυλ-φουράνιο (2-MF), σε θερμοκρασιακό εύρος $T = 273 - 353$ K και πίεση $P = 760$ Torr (N₂/O₂), προσδιορίστηκαν, σε πλήρη αντιστοιχία με την αντίδραση OH + C₄H₄O, με τη χρήση των δύο τεχνικών μέτρησης, συνδυαστικά.

Στην TPCR/FT-IR, για τη μέτρηση των συντελεστών σχετικής ταχύτητας $k_{2,OH}(T, 760$ Torr), χρησιμοποιήθηκε το νιτρώδες οξύ, HONO, ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ριζών OH, και ως αντίδραση αναφοράς η Ref5: OH + C₃H₆ (προπυλένιο), με τον συντελεστή ταχύτητας¹ να προκύπτει από την έκφραση Troe (E – 1.7.7), της οποίας οι παράμετροι για το όριο μηδενικής και άπειρης είναι:

$$\text{Ref5: } k_{\text{Ref5,OH}}(T, P \rightarrow 0) = 0.47 \times 10^{-11} \times (T/298)^{-4} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ και } k_{\text{Ref5,OH}}(T, P \rightarrow \infty) = 2.6 \times 10^{-11} \times (T/298)^{-1.3} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}, f(298\text{K}) = 1.2 \text{ και } g = 50.$$

Στα συγκεκριμένα πειράματα παρατηρήθηκε ότι το 2-MF καταναλώνεται, ετερογενώς, στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και η δευτερογενής κατανάλωσή του, $k_{2,Loss}$, προσδιοριζόταν σε καθημερινή βάση και συμπεριλήφθηκε στην κινητική ανάλυση (§4.6).

Στις αντίστοιχες κινητικές μετρήσεις, που διεξήχθησαν με την πειραματική διάταξη THALAMOS, ως πρόδρομη ένωση για τη φωτολυτική παραγωγή ριζών OH χρησιμοποιήθηκε το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H₂O₂ και ως ενώσεις για τις αντιδράσεις αναφοράς επιλέχθηκαν οι: Ref1: C₅H₈ ($k_{\text{Ref1,OH}}$ §5.1.1) και Ref6: C₄H₄O (φουράνιο), με $k_{\text{Ref6,OH}}(273-353 \text{ K}) = (1.22 \pm 0.09) \times 10^{-11} \times \exp[(356 \pm 22)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η επιλογή του φουρανίου ως επιπλέον μόριο αναφοράς, κατά την κινητική μελέτη του 2-MF έγινε με σκοπό τον εσωτερικό έλεγχο της εγκυρότητας των κινητικών παραμέτρων ($k_{1,OH}$) που προσδιορίστηκαν, στο πλαίσιο της παρούσας διατριβής, για την αντίδραση OH + C₄H₄O (§5.1.1). Στον ατμοσφαιρικό θάλαμο, η παρακολούθηση των αντιδράσεων έγινε με τη συνδυαστική χρήση των τεχνικών ανίχνευσης FT-IR και SIFT-MS, προκειμένου να διασταυρωθεί η αξιοπιστία και η αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων. Τα ιόντα (m/z) που καταγράφηκαν για το 2-MF, το ισοπρένιο και το φουράνιο, βάσει των οποίων έγινε η ανάλυση των δεδομένων, προέκυψαν μέσω αντίδρασής τους με το [H₃O]⁺ και είναι: m/z: 83 [(C₅H₆O)H]⁺, m/z: 69 [(C₅H₈)H]⁺ και m/z: 69 [(C₄H₄O)H]⁺, αντίστοιχα. Επισημαίνεται ότι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των δεδομένων με το σύνολο των

ιόντων, $[\text{H}_3\text{O}]^+$, $[\text{NO}]^+$ και $[\text{O}_2]^+$, ήταν σε ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ τους, ~ 5% και η επιλογή του $[\text{H}_3\text{O}]^+$ βασίστηκε στο γεγονός ότι οι μετρήσεις με το συγκεκριμένο ιόν είχαν μεγαλύτερη ευαισθησία. Η δευτερογενής κατανάλωση των αντιδρώντων, που παρατηρήθηκε στον ατμοσφαιρικό θάλαμο, οφείλεται αποκλειστικά στη διάχυσή τους προς το περιβάλλον και η ποσοτικοποίησή της φυσικής αυτής διαδικασίας έγινε μέσω μέτρησης της κατανάλωσης του CCl_4 , συγχρόνως με το κινητικό πείραμα.

Στο πίνακα Π-5.1.2.1 παρατίθεται το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων προσδιορισμού του $k_{2,\text{OH}}(\text{T}, 760 \text{ Torr})$ και οι συνθήκες, υπό τις οποίες διεξήχθη το κάθε πείραμα.

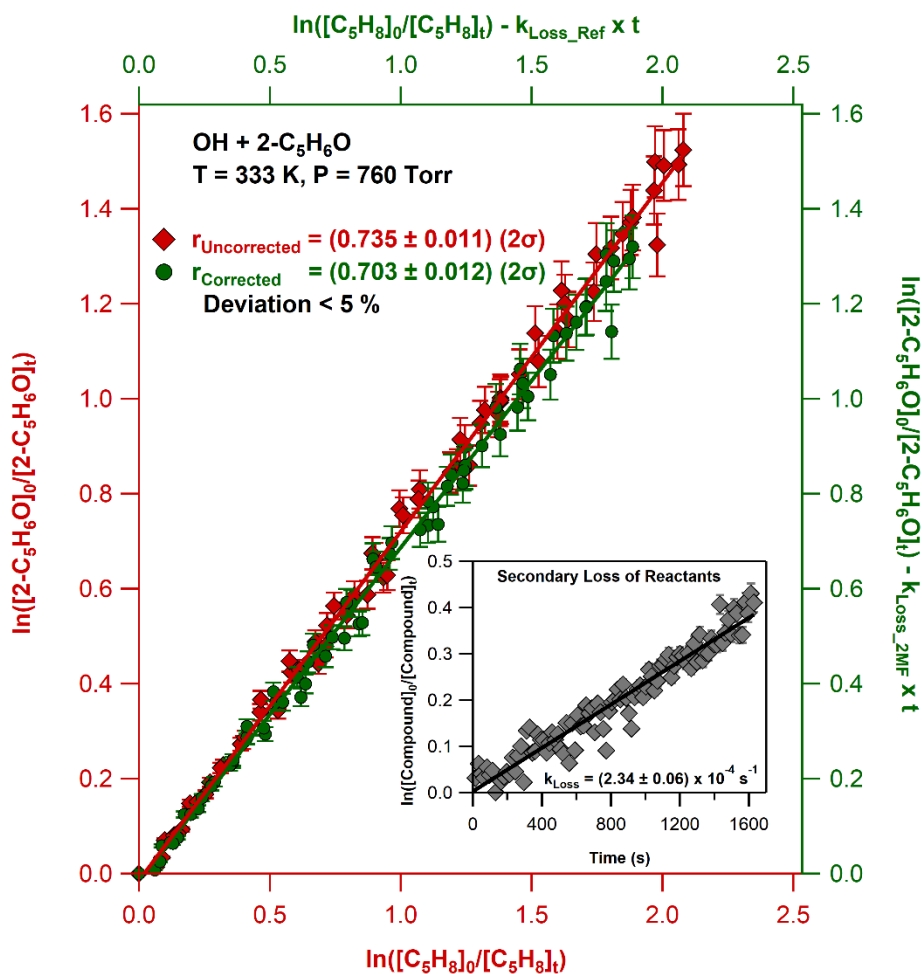
Π-5.1.2.1: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $\text{OH} + 2\text{-C}_3\text{H}_6\text{O}$, σε $T = 273 - 363 \text{ K}$ και $P = 760 \text{ Torr}$.

Ref	^a [2MF] ₀	^a [Ref]	^a [H ₂ O ₂]	^b k _{Ref,OH} ± 2σ	^c k _{Loss} ± ^d 2σ	^e r _{FT-IR} ± ^e 2σ		^f r _{SIFT} ± ^e 2σ		^g k _{2,OH} ± ^h 2σ
						Χωρίς Διόρθωση	Με Διόρθωση	Χωρίς Διόρθωση	Με Διόρθωση	
273 K										
C ₃ H ₆	2570	2280	-	2.95 ± 0.06	0.93 ± 0.01	3.08 ± 0.06	2.93 ± 0.04			8.65 ± 0.11
C ₃ H ₈	12.1	9.8	20.1	11.2 ± 0.12	0.72 ± 0.04	0.766 ± 0.008	0.774 ± 0.006			8.68 ± 0.07
C ₃ H ₈	5.81	0.68	8.12	11.2 ± 0.12	12.1 ± 1.2			0.77 ± 0.01	0.76 ± 0.01	8.49 ± 0.11
<i>Global Fit: k_{2,OH}(303 K, 760 Torr) = (8.60 ± 0.03) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										
283 K										
C ₄ H ₄ O	4.22	0.64	6.93	4.29 ± 0.30	4.87 ± 0.27			1.90 ± 0.03	1.97 ± 0.04	8.47 ± 0.15
<i>Global Fit: k_{2,OH}(283 K, 760 Torr) = (8.44 ± 0.04) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										
296 K										
C ₃ H ₆	2120	2530	-	2.65 ± 0.06	0.96 ± 0.01	3.03 ± 0.04	2.94 ± 0.04			7.79 ± 0.11
C ₃ H ₆	2410	2010	-	2.65 ± 0.06	0.93 ± 0.01	2.99 ± 0.06	2.92 ± 0.05			7.74 ± 0.13
C ₃ H ₈	1.36	0.37	2.14	10.1 ± 0.11	7.39 ± 0.51			0.78 ± 0.01	0.77 ± 0.01	7.81 ± 0.14
C ₃ H ₈	3.05	1.24	1.18	10.1 ± 0.11	7.22 ± 0.22			0.772 ± 0.004	0.756 ± 0.004	7.65 ± 0.04
C ₄ H ₄ O	15.2	6.9	18.4	4.06 ± 0.28	0.72 ± 0.04	1.90 ± 0.03	1.90 ± 0.030			7.70 ± 0.12
C ₄ H ₄ O	0.86	0.66	1.35	4.06 ± 0.28	9.12 ± 0.51			1.89 ± 0.04	1.91 ± 0.02	7.75 ± 0.808
<i>Global Fit: k_{2,OH}(296 K, 760 Torr) = (7.72 ± 0.01) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										
303 K										
C ₄ H ₄ O	6.15	0.37	5.40	3.94 ± 0.27	5.48 ± 0.12			1.84 ± 0.01	1.90 ± 0.01	7.50 ± 0.33
<i>Global Fit: k_{2,OH}(303 K, 760 Torr) = (7.49 ± 0.04) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										
313 K										
C ₃ H ₈	4.74	0.91	4.90	9.48 ± 0.11	7.49 ± 0.11			0.75 ± 0.02	0.74 ± 0.01	7.05 ± 0.09
<i>Global Fit: k_{2,OH}(313 K, 760 Torr) = (7.01 ± 0.02) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										
T = 323 K										
C ₃ H ₆	2120	2350	-	2.36 ± 0.06	0.93 ± 0.01	3.00 ± 0.06	2.90 ± 0.05			6.84 ± 0.11
C ₃ H ₆	1940	2220	-	2.36 ± 0.06	0.93 ± 0.01	3.03 ± 0.07	2.93 ± 0.05			6.91 ± 0.12
C ₃ H ₈	15.2	6.92	18.4	9.14 ± 0.10	0.71 ± 0.03	0.74 ± 0.01	0.74 ± 0.01			6.77 ± 0.08
C ₃ H ₈	17.2	8.93	20.4	9.14 ± 0.10	0.61 ± 0.02	0.75 ± 0.01	0.75 ± 0.01			6.91 ± 0.09
<i>Global Fit: k_{2,OH}(323 K, 760 Torr) = (6.83 ± 0.02) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										
333 K										
C ₃ H ₈	1.55	0.34	2.35	8.84 ± 0.10	22.0 ± 1.10			0.76 ± 0.01	0.73 ± 0.01	6.50 ± 0.08
C ₃ H ₈	2.41	1.11	1.03	8.84 ± 0.10	18.5 ± 2.41			0.73 ± 0.01	0.722 ± 0.008	6.38 ± 0.07
<i>Global Fit: k_{2,OH}(333 K, 760 Torr) = (6.41 ± 0.03) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>										
343 K										
C ₃ H ₈	2.46	1.11	3.46	8.57 ± 0.10	6.31 ± 0.42			0.73 ± 0.01	0.72 ± 0.01	6.19 ± 0.08

C ₄ H ₄ O	1.18	0.47	1.18	3.44 ± 0.24	7.32 ± 0.23			1.78 ± 0.02	1.79 ± 0.02	6.16 ± 0.08
Global Fit: $k_{2,OH}(343 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (6.15 \pm 0.02) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$										
353 K										
C ₃ H ₆	2120	2410	-	2.10 ± 0.05	0.92 ± 0.01	3.00 ± 0.08	2.90 ± 0.06			6.08 ± 0.13
C ₃ H ₆	2440	2009	-	2.10 ± 0.05	0.92 ± 0.01	2.99 ± 0.06	2.87 ± 0.06			6.01 ± 0.13
C ₅ H ₈	2.46	1.18	1.26	8.32 ± 0.09	0.87 ± 0.03	0.729 ± 0.006	0.733 ± 0.006			6.10 ± 0.05
C ₅ H ₈	10.8	8.9	21.50	8.32 ± 0.09	9.51 ± 0.46			0.72 ± 0.01	0.700 ± 0.008	5.97 ± 0.06
C ₄ H ₄ O	1.18	0.59	3.79	3.35 ± 0.24	8.84 ± 0.52			1.84 ± 0.03	1.80 ± 0.03	6.02 ± 0.21
Global Fit: $k_{2,OH}(353 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (6.03 \pm 0.02) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$										

^aΣυγκεντρώσεις σε 10¹⁴ molecule cm⁻³; ^b $k_{Ref,OH}$ σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^cΟι κινητικές πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας δευτερογενούς καταπόλυσης των ενώσεων, που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση των $k_{2,OH}$; ^dΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων; ^eΟ λόγος $k_{2,OH}/k_{2,Ref}$ που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας υπέρυθρη φασματοσκοπία ως τεχνική ανίχνευσης, με και χωρίς τη συμπερίληψη της δευτερογενούς καταπόλυσης των αντιδρώντων; ^fΟ λόγος $k_{2,OH}/k_{2,Ref}$ που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας την ήπιου χημικού ιονισμού φασματομετρία μαζών, ως τεχνική ανίχνευσης και ιόν το [H₃O]⁺, με και χωρίς τη συμπερίληψη της δευτερογενούς καταπόλυσης των αντιδρώντων; ^g $k_{2,OH}$ σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^hΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, μη συμπεριλαμβανομένων των συστηματικών σφαλμάτων

Για τον προσδιορισμό των συντελεστών σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης $\text{OH} + 2\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$, κατασκευάστηκαν κινητικά διαγράμματα βάσει των εκφράσεων E – 5.1.1. και E – 5.1.2, ώστε να ποσοτικοποιηθεί η συνεισφορά της διόρθωσης στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας $k_{2,\text{OH}}$. Οι κινητικής πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας δευτερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων, που χρησιμοποιήθηκαν, για την κάθε μέτρηση, δίνονται στον πίνακα Π – 5.1.2.1. Οι τιμές των $k_{2,\text{Loss}}$ κυμάνθηκαν μεταξύ $(0.7\text{--}22) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Όπως διαπιστώθηκε πειραματικά, η συνεισφορά της διόρθωσης στην τιμή των συντελεστών ταχύτητας ήταν σχετικά μικρή, $< 6 \%$, ακόμα και στις περιπτώσεις που οι συντελεστές ταχύτητας των δευτερογενών διεργασιών ήταν οι μέγιστες $\sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ενδεικτικά, στο διάγραμμα Δ – 5.1.2.1 παρατίθενται τα κινητικά αποτελέσματα πειράματος που έγινε σε θερμοκρασία 333 K, με μόριο αναφοράς το ισοπρένιο. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων που απεικονίζονται με πράσινο (κύκλοι) και κόκκινο (ρόμβοι) χρώμα, προκύπτει ο λόγος $k_{2,\text{OH}}/k_{\text{Ref1,OH}}$, με και χωρίς τη συμπερίληψη των δευτερογενών διεργασιών, αντίστοιχα. Ένθετα, παρατίθεται το κινητικό διάγραμμα, μέσω του οποίου προκύπτει ο συντελεστής ταχύτητας της δευτερογενούς κατανάλωσης των δύο μορίων, $k_{2,\text{Loss}}$, που μετρήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα.

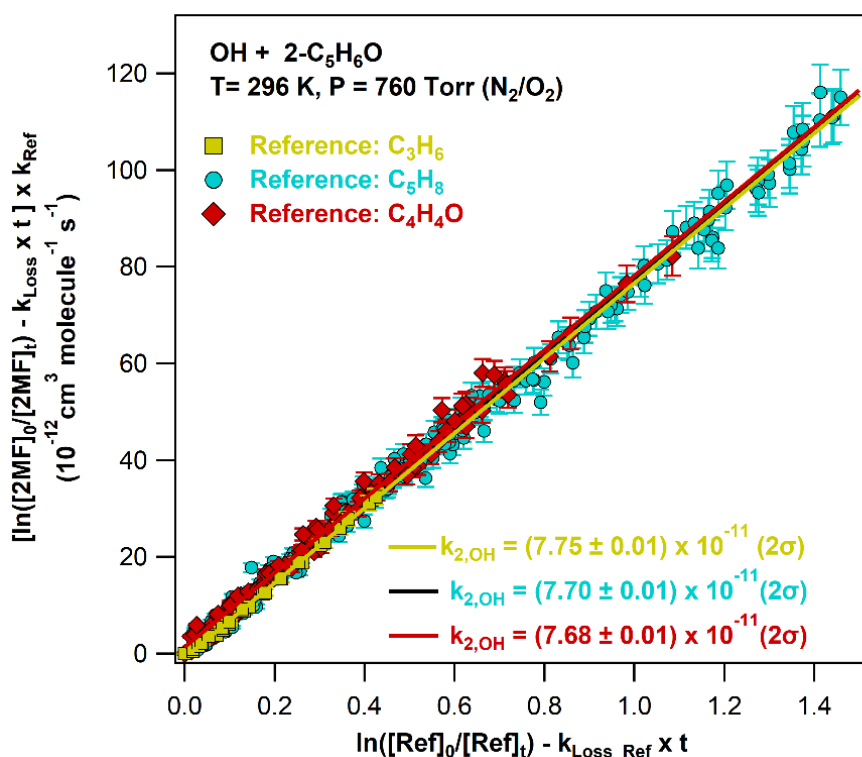


Δ – 5.1.2.1.: Ενδεικτικό κινητικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης OH + 2-C₅H₆O χωρίς (κόκκινο) και με (πράσινο) τη συμπερίληψη των δευτερογενών διεργασιών. Ένθετο Διάγραμμα: διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της δευτερογενούς κατανάλωσης.

Η τιμή του $k_{2, Loss}$ μετρήθηκε $(2.34 \pm 0.06) \times 10^{-4} s^{-1}$, γεγονός που δηλώνει ότι, στο εν λόγω πείραμα, η διάχυση των μορίων στο περιβάλλον ήταν σχετικά ταχεία. Ωστόσο, καθώς η πρωτογενής αντίδραση είναι σχετικά γρήγορη ($\sim 10^{-11} cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$), η συνεισφορά της διόρθωσης στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας δεν υπερέβη το 5 %, για το μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης. Επισημαίνεται ότι, και στις δύο περιπτώσεις, η ευθεία προσαρμογής των σημείων διέρχεται από την αρχή των αξόνων, όπως προβλέπεται από τις εκφράσεις E – 5.1.1 και E – 5.1.2 και τα σημεία δεν αποκλίνουν από τη γραμμικότητα.

Στο διάγραμμα Δ – 5.1.2.2, που κατασκευάστηκε βάσει της έκφρασης E – 5.1.2 απεικονίζεται το σύνολο των πειραμάτων προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης OH + 2-C₅H₆O, σε θερμοκρασία 296 K και συνολική πίεση 760 Torr.

Τα μόρια που χρησιμοποιήθηκαν στις αντιδράσεις αναφοράς, για την εξαγωγή των συντελεστών σχετικής ταχύτητας είναι το C₃H₆, το C₅H₈ και το C₄H₄O, που αναπαρίστανται με κίτρινα τετράγωνα, μπλε κύκλους και κόκκινους ρόμβους, αντίστοιχα. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτει απευθείας, ο k_{2,OH}(296 K, 760 Torr), για το κάθε μόριο αναφοράς, καθώς ο γ-άξονας, που απεικονίζει τη μεταβολή του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του 2-MF, έχει πολλαπλασιαστεί με την τιμή του k_{Ref,OH}, της εκάστοτε αντίδρασης αναφοράς.



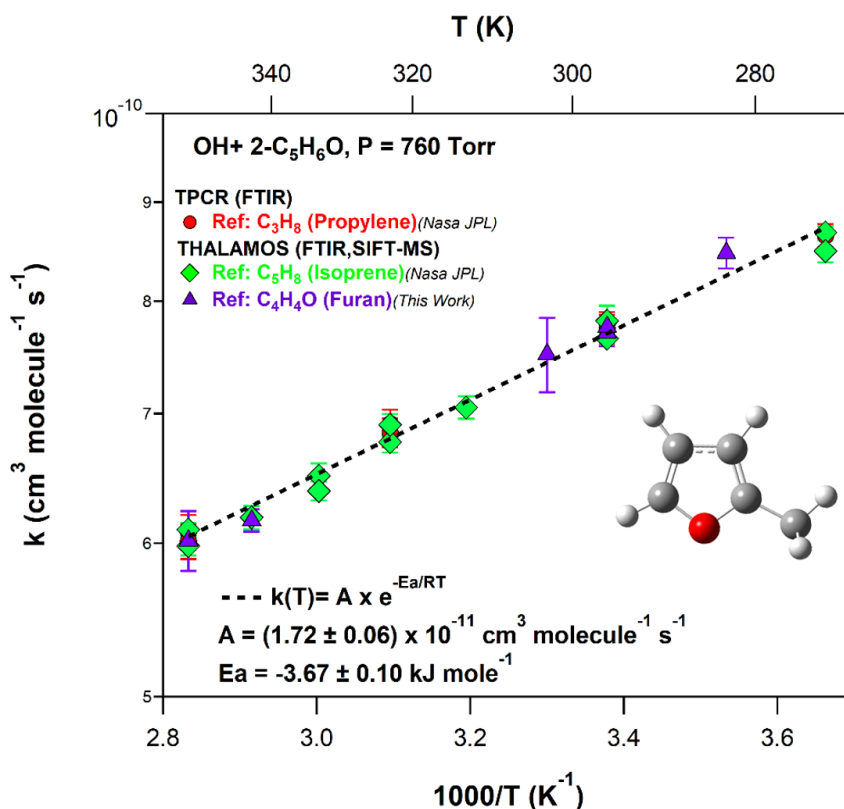
Δ – 5.1.2.2.: Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης OH+ 2-C₅H₆O σε T = 296 K και P = 760 Torr, με μόρια αναφοράς το C₃H₆ (κίτρινα τετράγωνα), το C₅H₈ (μπλε κύκλοι) και το C₄H₄O (κόκκινοι ρόμβοι). Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτουν οι τιμές των k_{2,OH} οι οποίες δίνονται ένθετα στο διάγραμμα.

Οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης OH + 2-C₅H₆O, με τα τρία μόρια αναφοράς, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 760 Torr, μετρήθηκαν: $k_{2,OH}^{C_3H_6}(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (7.75 \pm 0.14) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{2,OH}^{C_5H_8}(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (7.70 \pm 0.10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_{2,OH}^{C_4H_4O}(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (7.68 \pm 0.10) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με την αβεβαιότητα να είναι το 2σ (95.4% όριο εμπιστοσύνης), όπως προκύπτει από την γραμμική προσαρμογή των σημείων και μετά από διάδοση των τυχαίων σφαλμάτων. Όπως φαίνεται, οι τρεις αντιδράσεις αναφοράς οδηγούν σε πρακτικά

ταυτοτικές τιμές $k_{2,\text{OH}}$. Επισημαίνεται ότι στην περίπτωση που το μόριο αναφοράς ήταν το φουράνιο, οι τιμές των $k_{\text{Ref6,OH}}$ που χρησιμοποιήθηκαν, ελήφθησαν από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας (§5.1.1). Το γεγονός ότι δεν παρουσιάστηκαν σημαντικές αποκλίσεις στις τιμές του $k_{2,\text{OH}}^{\text{C}_4\text{H}_4\text{O}}$ και των $k_{2,\text{OH}}^{\text{C}_3\text{H}_6}$, $k_{2,\text{OH}}^{\text{C}_5\text{H}_8}$, δηλώνει την συνέπεια των μετρήσεων και την εγκυρότητα του $k_{1,\text{OH}}$. Συμπεριλαμβάνοντας τα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων στην αβεβαιότητα, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης λαμβάνει τη μορφή $k_{2,\text{OH}}(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (7.72 \pm 0.35) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με την αβεβαιότητα να είναι σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%.

Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{2,\text{OH}}(T, 760 \text{ Torr})$

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{OH} + 2\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$ προσδιορίστηκε σε εύρος 273 – 353 K. Επισημαίνεται ότι το σύνολο των πειραματικών δεδομένων, για όλες τις θερμοκρασίες που διεξήχθησαν πειράματα, ήταν αντίστοιχης ποιότητας με τα κινητικά διαγράμματα που κατασκευάστηκαν για τους 296 K. Τα συνολικά αποτελέσματα παρατίθενται στο τύπου Arrhenius διάγραμμα Δ – 5.1.2.3, στο οποίο αναπαρίσταται η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από το αντίστροφο της θερμοκρασίας ($1000/T$).

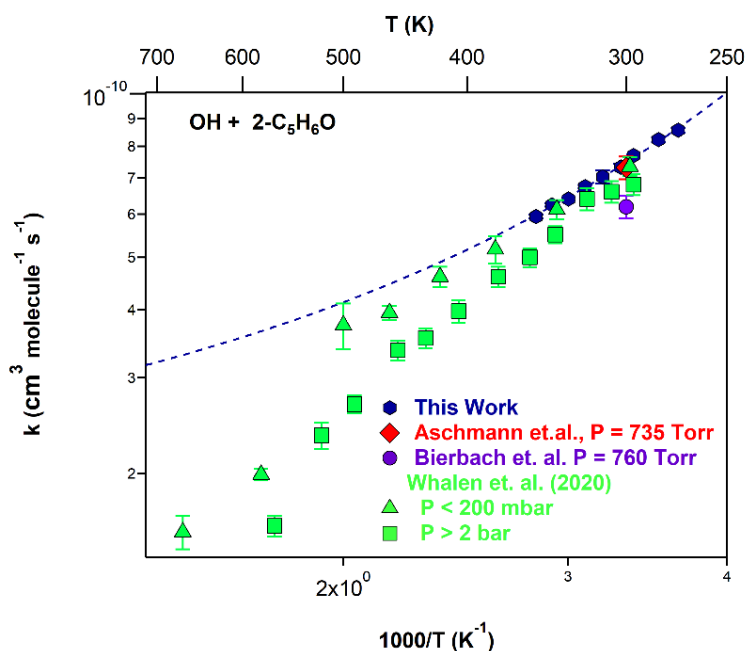


Δ – 5.1.2.3: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης OH+ 2-C₅H₆O από τη θερμοκρασία. Τα τρία μόρια αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του $k_{2,OH}(T)$ είναι το C₃H₈ (κόκκινοι κύκλοι), C₅H₈ (πράσινοι ρόμβοι) και C₄H₄O (μωβ τρίγωνα). το H προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της έκφρασης $k = A \times \exp(-Ea/RT)$. Τα error bars δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση κατά τον προσδιορισμό των $k_{2,OH}$.

Όπως αποτυπώνεται στο διάγραμμα Δ – 5.1.2.3, ο $k_{2,OH}$ μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και σε αντιστοιχία με την περίπτωση του φουρανίου, δηλώνει ότι η αντίδραση συντελείται, κυρίως, μέσω του σύνθετου μηχανισμού προσθήκης της δραστικής οντότητας στους άνθρακες των ακόρεστων δεσμών, προς σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης (Intermediate Adducts ή/και pre-reactive complexes), χωρίς να αποκλείονται επιπλέον, παράλληλες διεργασίες. Η μείωση του δραστικού συντελεστή ταχύτητας, $k_{2,OH}$, η οποία φτάνει στο ~30 % σε T = 353 K, δηλώνει τη μη αποτελεσματική σταθεροποίηση του adduct σε υψηλές θερμοκρασίες, που έχει ως αποτέλεσμα το βραδύτερο σχηματισμό των τελικών προϊόντων. Η συμπεριφορά της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης OH + 2-C₅H₆O αναπαρίσταται ικανοποιητικότερα από την έκφραση τύπου Arrhenius $k_{2,OH}(T) = (1.72 \pm 0.06) \times 10^{-11} \times \exp[(420 \pm 10)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και η συνολική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μετρήθηκε $E_{2,eff} = -(3.67 \pm 0.10) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Σύγκριση Κινητικών Αποτελεσμάτων με τη Βιβλιογραφία

Το σύνολο των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά την κινητική μελέτη της αντίδρασης των ριζών OH με το 2-μεθυλ-φουράνιο συγκρίθηκε με τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία παρατίθενται στο συγκριτικό διάγραμμα Δ – 5.1.3.4.



Δ – 5.1.2.4: Συγκριτικό διάγραμμα τύπου Arrhenius των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης $\text{OH} + 2\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Με μπλε χρώμα φαίνονται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας ($k_{\text{GlobalFit}}$) ενώ με κόκκινο, μωβ και πράσινο παρατίθενται οι βιβλιογραφικές τιμές των $k_{2,\text{OH}}$.

Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής συμφωνούν ικανοποιητικά, ~5%, με τη μελέτη των *Aschmann et al.*¹⁰, οι οποίοι προσδιόρισαν, το συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης $k_{2,\text{OH}}(296\text{K}, 760 \text{ Torr}) = (7.31 \pm 0.35) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, χρησιμοποιώντας ως μόριο αναφοράς το 1,3,5 τριμεθυλ-βενζόλιο και πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ριζών OH, τον νιτρώδη μεθυλεστέρα (CH_3ONO). Συγκρίνοντας τα αποτελέσματά της διατριβής με τα αντίστοιχα των *Bierbach et al.*⁸, των οποίων οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων ήταν αντίστοιχες με των *Aschmann et al.* και διαφέρουν κυρίως ως προς το μόριο αναφοράς (προπυλένιο), υπάρχει σημαντική απόκλιση ~20 %. Επισημαίνεται, ότι τα πειραματικά σημεία των *Bierbach et al.* ήταν αρκετά σκεδασμένα και η γραμμική προσαρμογή των σημείων οδήγησε σε σημαντικά αρνητικές τιμές intercept, που υποδηλώνουν την ύπαρξη συστηματικών σφαλμάτων στις μετρήσεις αυτές. Τέλος, η πιο πρόσφατη κινητική μελέτη της εν λόγω αντίδρασης δημοσιεύθηκε το 2020 από τους *Whelan et al.*⁹, οι

οποίοι προσδιόρισαν τους $k_{2,\text{OH}}(T)$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, για δύο εύρη πιέσεων, $P < 200$ mbar και $P > 2$ bar, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο §5.1.1. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ – 5.1.2.4, τα αποτελέσματα που αφορούν στο θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων της παρούσας εργασίας είναι σε συμφωνία ~ 5% με τα αποτελέσματα των πειραμάτων των *Whelan et al.*, τα οποία διεξήχθησαν σε $P < 200$ mbar, διαφορά που εμπίπτει στο όριο των σφαλμάτων των δύο μετρήσεων. Ωστόσο, οι συντελεστές ταχύτητας που προσδιόρισαν σε $P > 2$ bar είναι συστηματικά μικρότεροι, τόσο από τους αντίστοιχους σε $P < 200$ mbar, όσο και από τις μετρήσεις της παρούσας διατριβής (~12 % σε $T = 296 - 323$ K). Το συγκεκριμένο γεγονός υποδηλώνει ενδεχόμενα προβλήματα στις μετρήσεις σε υψηλές πιέσεις, ειδικά λαμβάνοντας υπόψη την πολύ καλή συμφωνία των δεδομένων με τις δύο τεχνικές, στην περίπτωση της κινητικής μελέτης της αντίδρασης των ριζών OH με το φουράνιο. Επιπλέον, η αύξηση των αποκλίσεων με σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας πιθανόν ενδεικνύει την μη καλή θερμοστάτηση του αντιδρώντος μίγματος, σημείο που δεν συζητιέται στη δημοσιευμένη εργασία των *Whelan et al.* Η καλή συμφωνία των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής με αυτά των *Whelan et al.*, στην περίπτωση του 2-MF ενισχύει το ενδεχόμενο επανασηματισμού ριζών OH, σε μεγάλους χρόνους αντίδρασης, για την περίπτωση του φουρανίου, καθώς το φαινόμενο, στην περίπτωση του 2-MF αναμένεται να είναι πιο αμβλύ, λόγω του μονοπατιού απευθείας απόσπασης ατόμων υδρογόνου.

5.1.3 OH + 3-C₅H₆O, $k_{3,OH}$

Τα πειράματα προσδιορισμού των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης των ριζών OH με το 3-μεθυλ-φουράνιο (3-MF) διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος $T = 273 - 353$ K και πίεση $P = 760$ Torr (N_2/O_2). Η διεξαγωγή των εν λόγω πειραμάτων έγινε αποκλειστικά στην πειραματική διάταξη THALAMOS. Η παραγωγή των ριζών OH έγινε μέσω φωτοδιάσπασης του υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2 και οι αντιδράσεις αναφοράς που επιλέχθηκαν ήταν: Ref1: $OH + C_5H_8$ (ισοπρένιο) και Ref6: $OH + C_4H_4O$, των οποίων οι συντελεστές ταχύτητας, $k_{Ref1,OH}$ και $k_{Ref6,OH}$, προκύπτουν από τις εκφράσεις που δίνονται στις ενότητες 5.1.1 και 5.1.2, αντίστοιχα. Η τεχνική ανίχνευσης που χρησιμοποιήθηκε για την παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης ήταν η ήπιου χημικού ιονισμού φασματομετρία μαζών (SIFT-MS). Τα ιόντα που καταγράφηκαν για το 3-MF, το ισοπρένιο και το φουράνιο (Π – 5.1.3.1) προέκυψαν μέσω αντίδρασής τους με τα ιόντα $[H_3O]^+$, $[NO]^+$ και $[O_2]^+$. Η ανάλυση των δεδομένων έγινε και με τα τρία ιόντα.

Π – 5.1.3.1: Τιμές m/z των ιόντων που σχηματίστηκαν κατά αντίδραση του 2-μέθυλο-φουρανίου, του φουρανίου και του ισοπρενίου με τα $[H_3O]^+$, $[NO]^+$, $[O_2]^+$.

	$[H_3O]^+$	$[NO]^+$	$[O_2]^+$
C_5H_6O	$[(C_5H_6O)H]^+$: 83	$[C_5H_6O]^+$: 82	$[C_5H_6O]^+$: 82
C_4H_4O	$[(C_4H_4O)H]^+$: 69	$[C_4H_4O]^+$: 68	$[C_4H_4O]^+$: 68
C_5H_8	$[(C_5H_8)H]^+$: 69	$[C_5H_8]^+$: 68	$[C_5H_8]^+$: 68

Στα πειράματα αυτά, οι δευτερογενείς διεργασίες ήταν αμελητέες και η κατασκευή των κινητικών διαγραμμάτων και τελικά ο προσδιορισμός των $k_{3,OH}(T)$ έγινε με τη χρήση της έκφρασης E – 5.1.1.

Στο πίνακα Π–5.1.3.2 παρατίθεται το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων προσδιορισμού του $k_{3,OH}(T, 760 \text{ Torr})$ και οι συνθήκες, υπό τις οποίες διεξήχθη το κάθε πείραμα.

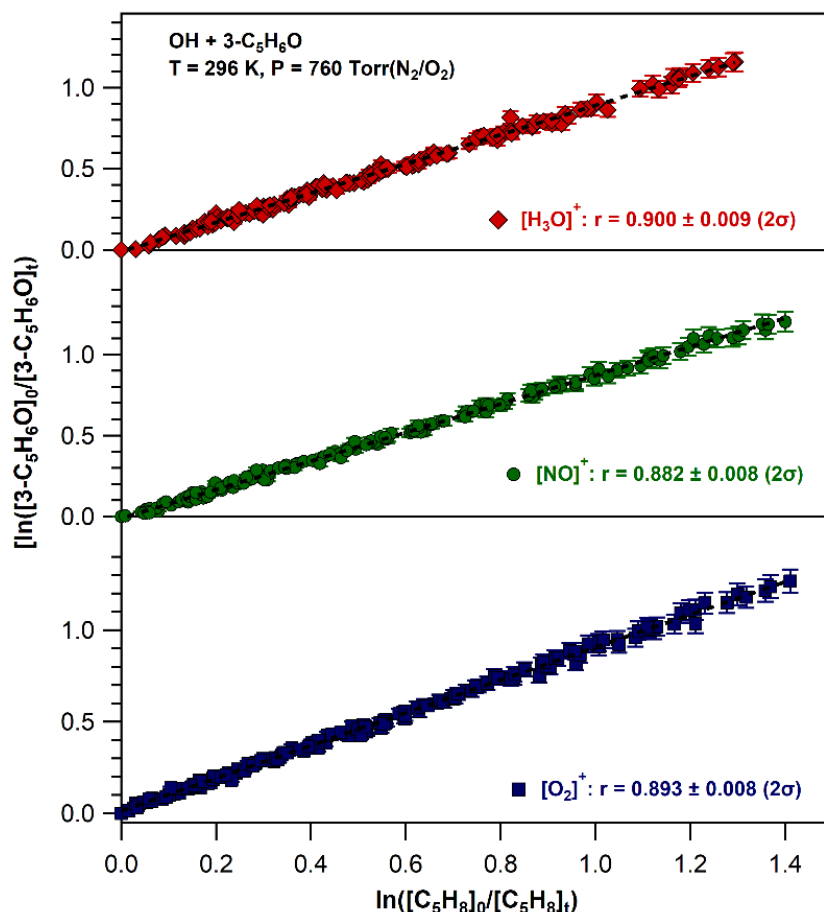
Π-5.1.3.2: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $\text{OH} + 3\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$, σε $T = 273 - 363 \text{ K}$ και $P = 760 \text{ Torr}$.

Reference	^a [3-MF] ₀	^a [Ref]	^a [H ₂ O ₂] ₀	^b $k_{\text{Ref,OH}} \pm 2\sigma$	^c $r_{\text{SIFT}} \pm {}^d 2\sigma^c$			^e $r_{\text{SIFT}} \pm {}^d 2\sigma$	^f $k_{3,\text{OH}} \pm {}^g 2\sigma$
					H ₃ O ⁺	NO ⁺	O ₂ ⁺		
273 K									
C ₅ H ₈	13.8	6.9	24.6	11.2 ± 0.12	0.89 ± 0.01	0.86 ± 0.01	0.86 ± 0.01	0.87 ± 0.01	9.74 ± 0.13
C ₄ H ₄ O	0.3	0.22	0.58	4.46 ± 0.32	2.26 ± 0.01	2.31 ± 0.01	2.27 ± 0.02	2.28 ± 0.01	10.1 ± 0.04
<i>Global Fit: $k_{3,\text{OH}}(273 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (9.88 \pm 0.02) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$</i>									
296 K									
C ₅ H ₈	6.5	7.9	14.7	10.1 ± 0.11	0.90 ± 0.01	0.883 ± 0.008	0.893 ± 0.008	0.89 ± 0.01	9.00 ± 0.10
C ₄ H ₄ O	0.25	0.15	0.49	4.06 ± 0.29	2.24 ± 0.01	2.242 ± 0.008	2.326 ± 0.007	2.25 ± 0.01	9.13 ± 0.01
<i>Global Fit: $k_{3,\text{OH}}(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (8.96 \pm 0.02) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$</i>									
313 K									
C ₅ H ₈	10.3	7.02	10.6	9.48 ± 0.11	0.89 ± 0.01	0.880 ± 0.008	0.91 ± 0.01	0.89 ± 0.01	8.43 ± 0.11
C ₄ H ₄ O	0.61	0.47	1.06	4.06 ± 0.29	2.24 ± 0.01	2.26 ± 0.05	2.30 ± 0.02	2.28 ± 0.03	8.55 ± 0.11
<i>Global Fit: $k_{3,\text{OH}}(313 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (8.42 \pm 0.02) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$</i>									
323 K									
C ₅ H ₈	5.16	24.3	29.5	9.14 ± 0.10	0.87 ± 0.02	0.87 ± 0.01	0.86 ± 0.02	0.87 ± 0.01	7.95 ± 0.10

C ₄ H ₄ O	9.00	3.20	18.9-	3.65 ± 0.27	-	2.21 ± 0.05	2.146 ± 0.064	2.14 ± 0.02	7.81 ± 0.07
Global Fit: $k_{3,OH}(323\text{ K}, 760\text{ Torr}) = (7.90 \pm 0.02) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$									
333 K									
C ₅ H ₈	9.60	4.12	30.5	8.84 ± 0.10	0.87 ± 0.01	0.882 ± 0.003	0.93 ± 0.01	0.89 ± 0.02	7.86 ± 0.18
C ₄ H ₄ O	12.8	7.4	16.2	3.45 ± 0.24	2.26 ± 0.03	2.26 ± 0.06	2.29 ± 0.07	2.28 ± 0.03	7.86 ± 0.10
Global Fit: $k_{3,OH}(333\text{ K}, 760\text{ Torr}) = (7.85 \pm 0.01) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$									
353 K									
C ₅ H ₈	0.29	0.20	0.46	8.32 ± 0.06	0.877 ± 0.008	-	-	0.87 ± 0.02	7.24 ± 0.13
C ₄ H ₄ O	22.6	14.2	11.0	3.34 ± 0.24	2.25 ± 0.05	2.21 ± 0.04	2.25 ± 0.04	2.24 ± 0.04	7.48 ± 0.13
Global Fit: $k_{3,OH}(353\text{ K}, 760\text{ Torr}) = (7.30 \pm 0.04) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$									

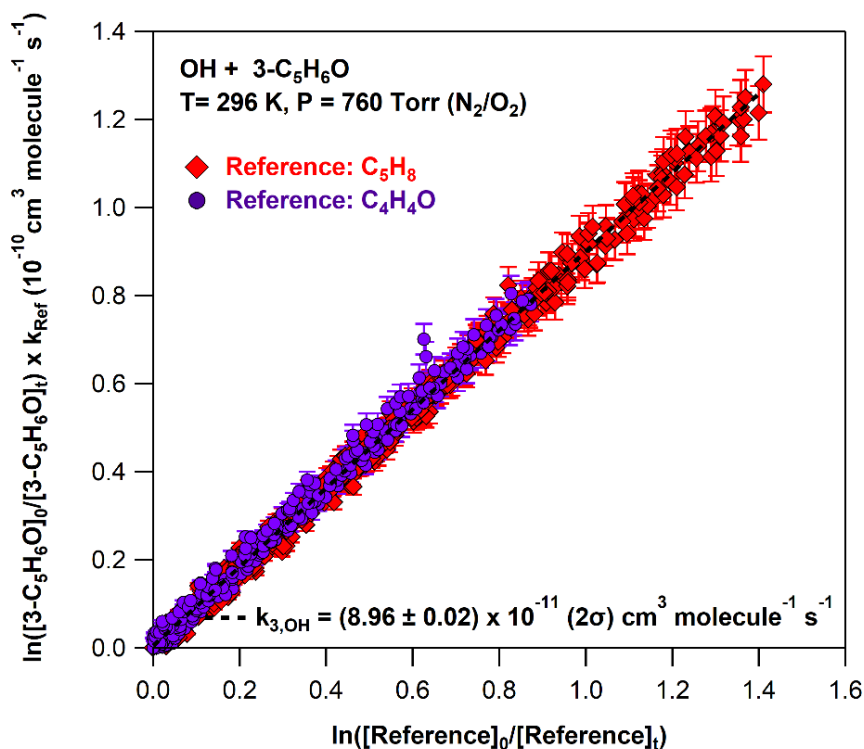
^aΣυγκεντρώσεις σε 10¹⁴ molecule cm⁻³; ^b $k_{\text{Ref},OH}$ σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^cΟ λόγος $k_{3,OH}/k_{\text{Ref},OH}$ που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας την ήπιου χημικού ιονισμού φασματομετρία μαζών, για κάθε ιόν ξεχωριστά; ^dΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων; ^eΟ λόγος $k_{3,OH}/k_{\text{Ref},OH}$ που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή όλων των δεδομένων που προέκυψαν από τα τρία ιόντα; ^f $k_{3,OH}$ σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^gΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, που προκύπτει μέσω διάδοσης σφαλμάτων, μη συμπεριλαμβανομένων των συστηματικών.

Στο διάγραμμα Δ – 5.1.3.1 απεικονίζεται πείραμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{OH} + 3\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$, σε θερμοκρασία 296 K και συνολική πίεση 760 Torr, με αντίδρασης αναφοράς την Ref1. Στα τρία πάνελ φαίνονται τα κινητικά διαγράμματα που προέκυψαν μέσω ανάλυσης των δεδομένων με τα τρία ιόντα, $[\text{H}_3\text{O}]^+$ (ρόμβοι), $[\text{NO}]^+$ (κύκλοι) και $[\text{O}_2]^+$ (τετράγωνα). Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτει ο λόγος των $k_{3,\text{OH}}/k_{\text{Ref1,OH}}$, για το εκάστοτε ιόν.



Δ – 5.1.3.1: Ενδεικτικό κινητικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης $\text{OH} + 3\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$ με τη χρήση της $\text{OH} + \text{C}_5\text{H}_8$ ως αντίδραση αναφοράς σε $T=296\text{ K}$, $P=760\text{ Torr (N}_2/\text{O}_2)$. Τα τρία πάνελ αφορούν στα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω ανάλυσης των δεδομένων με το $[\text{H}_3\text{O}]^+$ (πάνω), $[\text{NO}]^+$ (μέση) και $[\text{O}_2]^+$ (κάτω). Ένθετα, δίνονται οι λόγοι $k_{3,\text{OH}}/k_{\text{ref,OH}}$ για το κάθε ιόν.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τη χρήση των τριών ιόντων για το χημικό ιονισμό του 3-MF και του C_5H_8 είναι σε ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ τους $\sim 2\%$. Το σύνολο των αποτελεσμάτων για τα πειράματα που διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 760 Torr, χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις αναφοράς Ref1 (ρόμβοι) και Ref6 (κύκλοι), παρατίθενται στο συγκεντρωτικό κινητικό διάγραμμα Δ – 5.1.3.2. Από τη γραμμική προσαρμογή (global fit) των σημείων του εν λόγω διαγράμματος εξάγεται απευθείας, ο συντελεστής ταχύτητας $k_{3,\text{OH}}$, για τις συγκεκριμένες συνθήκες.

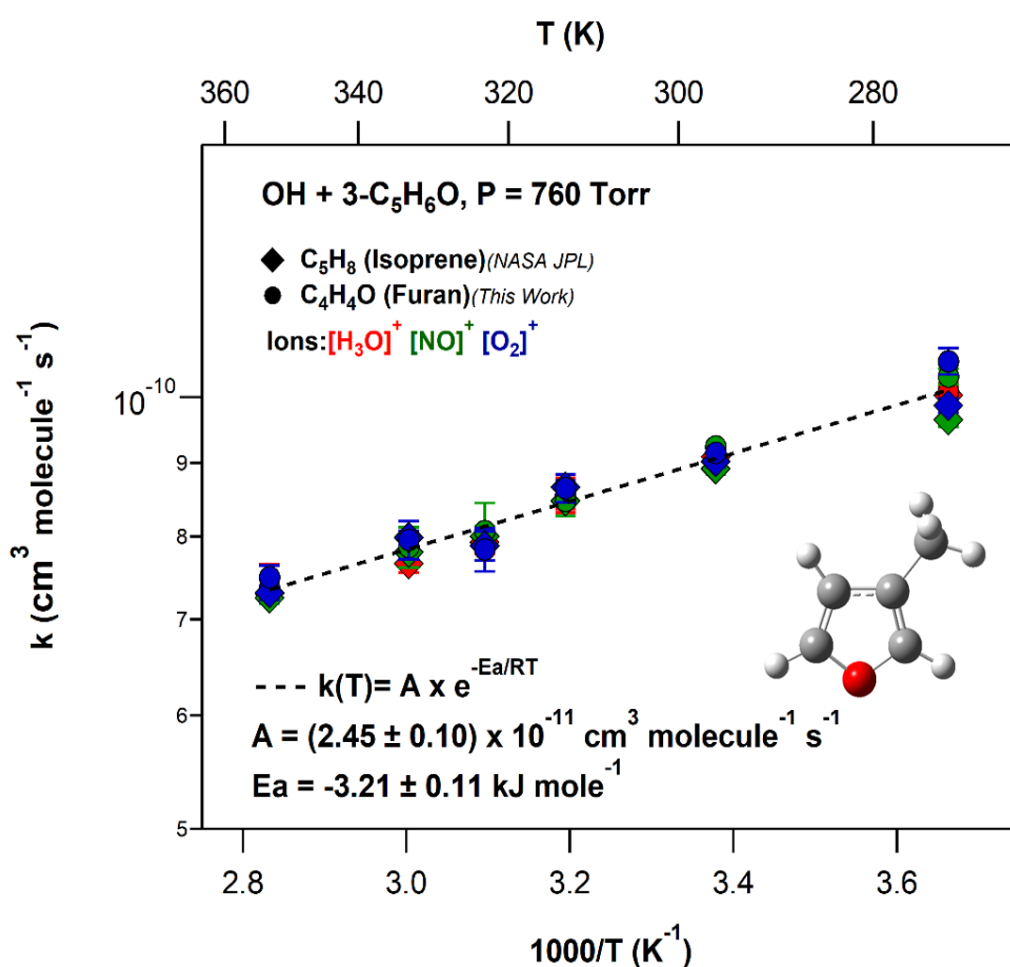


Δ – 5.1.3.2: Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης OH+3-C₅H₆O σε T=296 K, P=760 Torr (N₂/O₂), χρησιμοποιώντας ως μόρια αναφορά το C₅H₈ (κόκκινοι ρόμβοι) και το C₄H₄O (μωβ κύκλοι). Ένθετα, δίνεται η τιμή του k_{3,OH} που προέκυψε από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων..

Βάσει του συνόλου των πειραματικών αποτελεσμάτων, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδραση των ριζών OH με το 3-MF, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 760 Torr μετρήθηκε $k_{3,OH}(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (8.96 \pm 0.48) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα είναι σε όριο εμπιστοσύνης 95.4% (2σ) και συμπεριλαμβάνει τα τυχαία και τα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων. Επισημαίνεται ότι η μελέτη της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από την πίεση δεν κρίθηκε απαραίτητη, καθώς όσο μεγαλώνει το μόριο, το φαινόμενο αναμένεται να αμβλύνεται με τη σταθεροποίηση του adduct να συμβαίνει πιο αποτελεσματικά, επιπλέον, μέσω εσωτερικής διαχείρισης της περίσσειας ενέργειας από τους αυξημένους δονητικοπεριστροφικούς βαθμούς ελευθερίας του μορίου. Επίσης, το επιπρόσθετο κανάλι απευθείας απαγωγής υδρογόνου, που ενδεχομένως συνεισφέρει στην αντίδραση δεν εξαρτάται από την πίεση και εφόσον δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση στην περίπτωση του 2-MF, ανάλογη αναμένεται να είναι επίσης η συμπεριφορά για το 3-MF.

Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{3,OH}(T, 760 \text{ Torr})$

Ο προσδιορισμός της εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης $OH + 3-C_5H_6O$ από τη θερμοκρασία έγινε σε εύρος 273 έως 353 K. Το σύνολο των $k_{3,OH}(T)$, που προέκυψαν από κάθε κινητικό πείραμα, συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα Π – 5.1.3.2 αναπαρίσταται στο τύπου Arrhenius διάγραμμα (Δ – 5.1.3.3), συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1000/T$). Με κόκκινο, πράσινο και μπλε χρώμα απεικονίζονται οι συντελεστές ταχύτητας που προέκυψαν από την ανάλυση των δεδομένων με τα ιόντα $[H_3O]^+$, $[NO]^+$ και $[O_2]^+$, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις αναφοράς Ref1 (ρόμβοι) και Ref6 (κύκλοι).

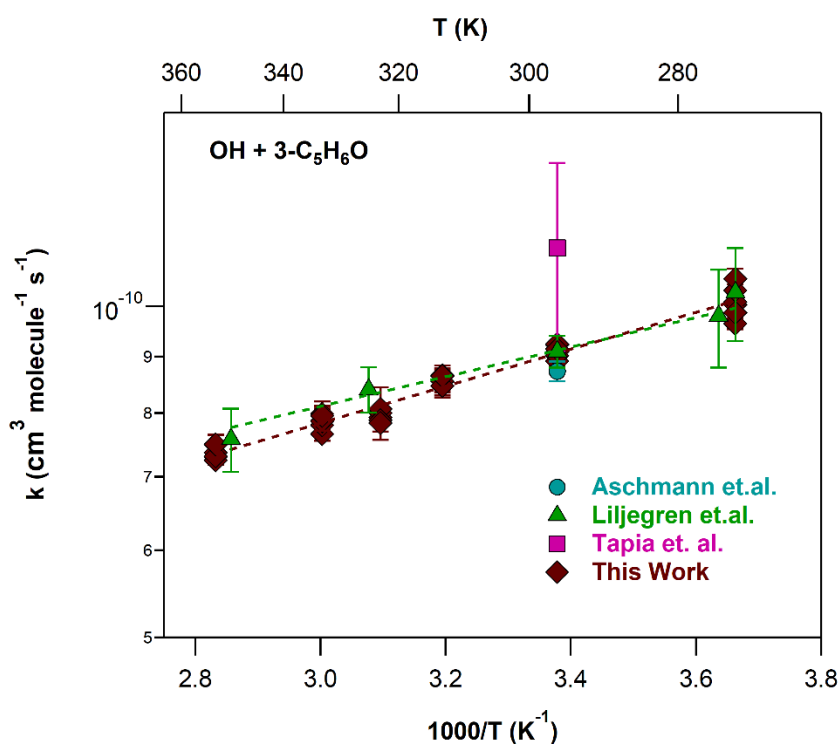


Δ – 5.1.3.3: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $OH + 3-C_5H_6O$ από τη θερμοκρασία. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της έκφρασης $k = A \times \exp(-E_a/RT)$. Τα error bars δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση κατά τον προσδιορισμό των $k_{3,OH}$ από τα τρία ιόντα των οποίων τα αποτελέσματα παρατίθενται με διαφορετικά χρώματα.

Σε πλήρη αντιστοιχία με τις παρατηρήσεις για τις περιπτώσεις του φουρανίου και του 2-μεθυλ-φουρανίου, ο συντελεστής ταχύτητας $k_{3,\text{OH}}(T)$ μειώνεται με σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας και η αντίδρασή του με τις ρίζες OH φαίνεται ότι κυριαρχείται από την προσθήκη των ριζών OH, στους άνθρακες του φουρανικού δακτυλίου. Συνολικά, η τιμή του $k_{3,\text{OH}}$ μειώθηκε $\sim 29\%$ σε $T = 353\text{ K}$, σε σύγκριση με τη θερμοκρασία δωματίου, καθώς η υψηλή κινητική ενέργεια του σχηματιζόμενου adduct δεν επιτρέπει την αποτελεσματική απαγωγή της περίσσειας ενέργειας, κατά την προσθήκη, με αποτέλεσμα την επαναδιάσπασή του, προς τα αρχικά αντιδρώντα. Στο θερμοκρασιακό εύρος, που διεξήχθησαν οι μετρήσεις, η συμπεριφορά της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αναπαρίσταται ικανοποιητικά από την έκφραση τύπου Arrhenius: $k_{3,\text{OH}}(T) = (2.45 \pm 0.10) \times 10^{-11} \times \exp[(387 \pm 13)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και η συνολική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης μετρήθηκε $E_{3,\text{eff}} = -(3.21 \pm 0.11) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Σύγκριση Κινητικών Αποτελεσμάτων με τη Βιβλιογραφία

Τα κινητικά αποτελέσματα για την αντίδραση ριζών OH με το 3-C₅H₆O συγκρίθηκαν με τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία παρατίθενται στο συγκριτικό διάγραμμα Δ – 5.1.3.4.



Δ – 5.1.3.4: Συγκριτικό διάγραμμα τύπου Arrhenius των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης OH+3-C₅H₆O, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Με κόκκινους ρόμβους φαίνονται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας ενώ με διαφορετικά χρώματα και σχήματα παρατίθενται οι βιβλιογραφικές τιμές των $k_{3,\text{OH}}$.

Οι περισσότερες μετρήσεις προσδιορισμού του $k_{3,OH}$ αφορούν στη θερμοκρασία δωματίου και μόνο οι *Liljegren et al.*¹¹, έχουν μετρήσει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας της εν λόγω αντίδρασης, σε εύρος 273 – 368 K. Τα αποτελέσματα της διατριβής, με τα αντίστοιχα των *Liljegren et al.*, εμφανίζουν εξαιρετική συμφωνία ~ 2 % σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος με τη μικρή, αλλά συστηματική απόκλιση στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες να εμπεριέχεται στα όρια των αβεβαιοτήτων των δύο μετρήσεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρούσα εργασία, αποτελεί την πρώτη μέτρηση του $k_{3,OH}$, συναρτήσεως τη θερμοκρασίας, με τη χρήση της μεθόδου προσδιορισμού συντελεστών σχετικής ταχύτητας (**Relative Rate Method**).

Επίσης, εξαιρετική είναι η συμφωνία, με την μελέτη των *Aschmann et al.*¹⁰ (~ 3 %), σε θερμοκρασία δωματίου. Αντίθετα, απόκλιση ~ 30 % παρατηρήθηκε από την αντίστοιχη μελέτη των *Tapia et al.*¹², οι οποίοι προσδιόρισαν σημαντικά μεγαλύτερο συντελεστή ταχύτητας, $k_{Tapia}(296\text{ K}) = (11.3 \pm 2.2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ωστόσο, η διακύμανση των μετρήσεών τους εμφανίζει μεγάλη διασπορά $k = (0.8 - 1.13) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, της τάξης του 30 % και ως εκ τούτου, η σύγκριση με τη συγκεκριμένη βιβλιογραφική τιμή δεν ενδείκνυται για την εξαγωγή συμπερασμάτων.

5.1.4 OH + C₅H₄O₂, *k*_{4,OH}

Οι κινητικές παράμετροι της αντίδρασης των ριζών OH με την 2-φουραλδεϋδη (φουρφουράλη), προσδιορίστηκαν σε θερμοκρασιακό εύρος $T = 296 - 363$ K και σε πίεση 760 Torr (N₂/O₂), με τη χρήση των δύο πειραματικών τεχνικών, όπως και για τις προηγούμενες ενώσεις. Στην TPCR/FT-IR, ως αντιδράσεις αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν οι Ref4: OH + CHF=CF₂ (τροφοθορο-αιθυλένιο) και Ref5: OH + C₃H₆ (προπυλένιο), για τις οποίες οι εκφράσεις προσδιορισμού των $k_{\text{Ref4,OH}}$ και $k_{\text{Ref5,OH}}$, δίνονται στις παραγράφους 5.1.1 και 5.1.2, αντίστοιχα. Η παραγωγή των ριζών OH έγινε μέσω φωτοδιάσπασης του νιτρώδους οξέος, HONO, σε $\lambda = 355$ nm, μήκος κύματος στο οποίο η φουρφουράλη αναμένεται να απορροφά ($\sigma_{\text{UV}} > 1 \times 10^{-19}$). Από τα πειράματα ελέγχου που διεξήχθησαν διαπιστώθηκε ότι η ένωση φωτολύεται σε $\lambda = 355$ nm, με το συντελεστή ταχύτητας της διαδικασίας να αναφέρεται ως $k_{4,\text{Ph}}$. Ταυτόχρονα, η ένωση καταναλώνεται ετερογενώς στα τοιχώματα του αντιδραστήρα ή/και υδρολύεται, με συντελεστή ταχύτητας $k_{4,\text{Wall_Loss}}$. Η ποσοτικοποίηση του συνολικού συντελεστή ταχύτητας που περιγράφει και τις δύο διεργασίες, $k_{4,\text{Loss}}$ προσδιοριζόταν σε καθημερινή βάση και συμπεριλήφθηκε στην κινητική ανάλυση (§4.6) των πειραματικών δεδομένων. Καθώς τα φαινόμενα ετερογένειας ήταν ιδιαίτερος έντονα, λόγω της χαμηλής πτητικότητας της ένωσης, η διεξαγωγή πειραμάτων σε θερμοκρασίες μικρότερες των 296 K δεν κατέστη δυνατή.

Στις κινητικές μετρήσεις, που διεξήχθησαν με την πειραματική διάταξη THALAMOS, χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση το HONO, για την παραγωγή ριζών OH, ενώ οι αντιδράσεις αναφοράς που επιλέχθηκαν ήταν οι Ref1: OH + C₅H₈ και Ref2: OH + C₄H₈O (§5.1.1). Ο προσδιορισμός του $k_{4,\text{Loss}}$ της φουρφουράλης, έγινε αναφορικά με τον CCl₄, του οποίου η ποσοτικοποίηση της κατανάλωσης γινόταν σε κάθε κινητικό πείραμα (§4.5.1).

Στο πίνακα Π-5.1.4.1 παρατίθεται το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων προσδιορισμού του $k_{4,\text{OH}}(T, 760 \text{ Torr})$, καθώς επίσης οι συνθήκες, υπό τις οποίες διεξήχθη το κάθε πείραμα.

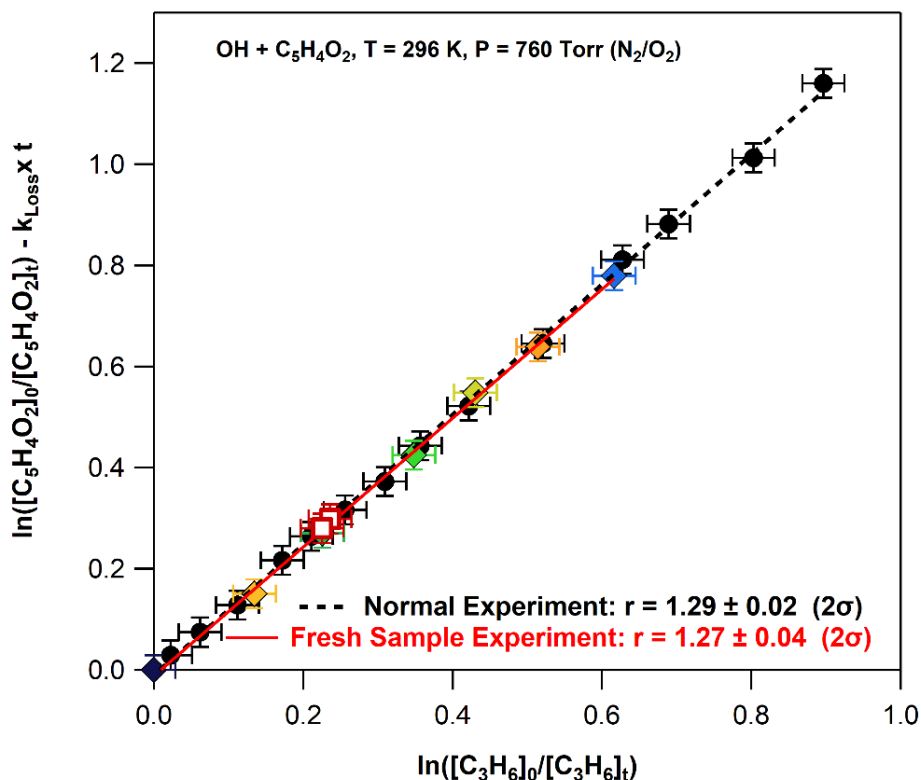
Π-5.1.4.1: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$, σε $T = 296 - 363 \text{ K}$ και $P = 760 \text{ Torr}$.

Reference	^a [C ₃ H ₄ O ₂] ₀	^a [Ref] ₀	^b k _{Ref,OH} ± 2σ	^c k _{4,Loss} ± ^d 2σ	^e r ± ^d 2σ		^f k _{4,OH} ± %σ
					Χωρίς Διόρθωση	Με Διόρθωση	
296 K							
C ₃ H ₈	0.97	0.74	10.1 ± 0.11	0.11 ± 0.01	1.92 ± 0.04	1.96 ± 0.04	3.32 ± 0.06
C ₄ H ₈ O	0.68	0.68	1.76 ± 0.04	0.37 ± 0.02	0.35 ± 0.01	0.33 ± 0.01	3.46 ± 0.04
C ₃ H ₆	20.1	293	2.65 ± 0.03	3.50 ± 0.04	1.50 ± 0.02	1.31 ± 0.02	3.46 ± 0.05
	25.6	284		2.90 ± 0.082	1.47 ± 0.02	1.29 ± 0.02	3.41 ± 0.05
	24.5	186				1.27 ± 0.03	3.38 ± 0.09
CHF ₂ CF ₂	16.9	41.8	0.82 ± 0.01	2.89 ± 0.09	4.26 ± 0.07	4.07 ± 0.06	3.29 ± 0.05
<i>Global Fit: k_{4,OH}(296 K, 760 Torr) = (3.34 ± 0.02) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>							
323 K							
C ₃ H ₆	23.3	305	2.36 ± 0.03	2.09 ± 0.06	1.39 ± 0.02	1.25 ± 0.02	2.94 ± 0.06
	21.3	314		2.00 ± 0.07	1.37 ± 0.02	1.26 ± 0.02	2.98 ± 0.05
CHF ₂ CF ₂	26.5	43.2	0.75 ± 0.01	1.22 ± 0.06	4.05 ± 0.14	3.90 ± 0.12	2.92 ± 0.09
<i>Global Fit: k_{4,OH}(323 K, 760 Torr) = (2.95 ± 0.03) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>							
343 K							
C ₃ H ₆	2.1	1.54	2.17 ± 0.02	1.94 ± 0.07	1.34 ± 0.02	1.26 ± 0.01	2.75 ± 0.03
<i>Global Fit: k_{4,OH}(343 K, 760 Torr) = (2.77 ± 0.02) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹</i>							

363 K							
C ₃ H ₆	26.6	163	2.02 ± 0.02	2.73 ± 0.17	1.38 ± 0.01	1.29 ± 0.01	2.59 ± 0.03
	23.9	172		1.91 ± 0.11	1.32 ± 0.03	1.25 ± 0.02	2.52 ± 0.05
Global Fit: $k_{4,OH}(363\text{ K}, 760\text{ Torr}) = (2.51 \pm 0.02) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$							

^aΣυγκεντρώσεις σε $10^{15}\text{ molecule cm}^{-3}$; ^b $k_{Ref,OH}$ σε $10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$; ^cΟι κινητικές πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας δευτερογενούς κατανάλωσης των ενώσεων, που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση των $k_{4,OH}$; ^dΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων; ^eΟ λόγος $k_{4,OH}/k_{Ref,OH}$ που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας υπέρυθρη φασματοσκοπία ως τεχνική ανίχνευσης, με και χωρίς τη συμπερίληψη της δευτερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων; ^f $k_{4,OH}$ σε $10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$; ^gΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, μη συμπεριλαμβανομένων των συστηματικών σφαλμάτων

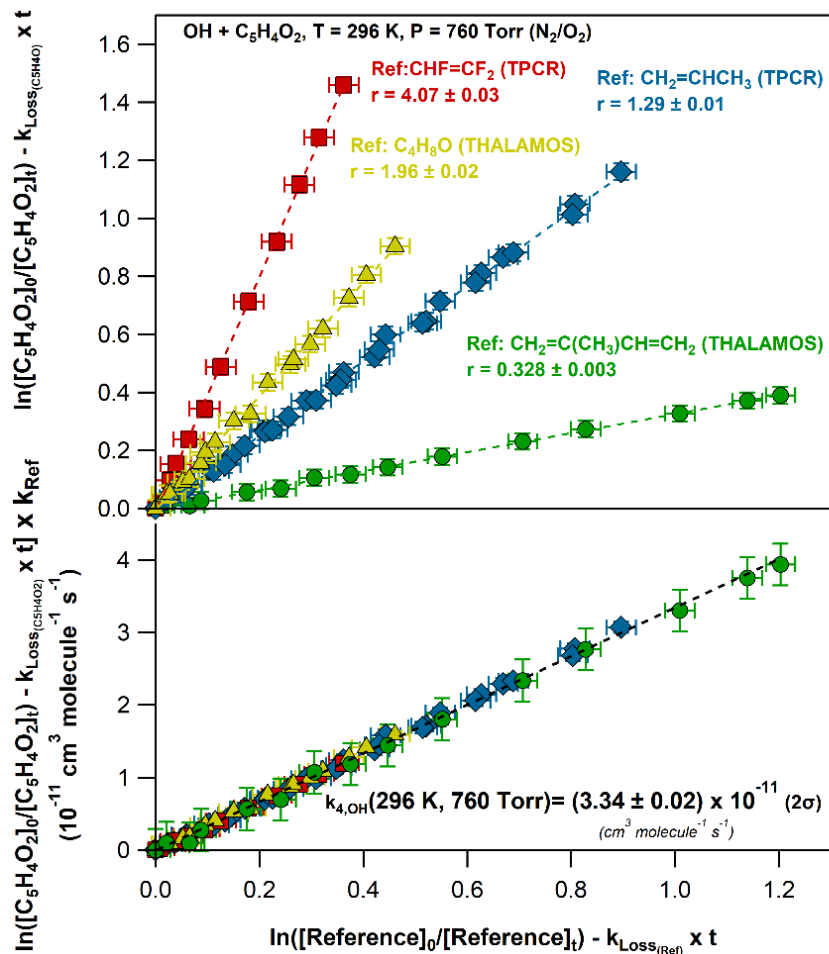
Όπως αναφέρθηκε στη παράγραφο §4.5.1 η ετερογενής κατανάλωση της φουρφουράλης στον αντιδραστήρα της TPCR εμπεριέχει το συναγωνισμό των διαδικασιών προσρόφηση-εκρόφηση-self-assembling και ο συντελεστής ταχύτητας $k_{4,Wall_Loss}$ προσδιορίστηκε κατόπιν συνθηκοποίησης του αντιδραστήρα, η οποία επιβεβαιωνόταν από το χρονικό σημείο που η απώλεια της ένωσης ακολουθούσε κινητική πρώτης τάξης. Ωστόσο, το $k_{4,Wall_Loss}$ ενδέχεται να αλλάζει κατά την πρόοδο της αντίδρασης, δεδομένου ότι αλλάζει η αρχική ισορροπία μεταξύ στερεής (προσροφημένα μόρια) και αέριας φυσικής κατάστασης της ένωσης, όσο μειώνεται η συγκέντρωση της φουρφουράλης. Για να ελεγχθεί το κατά πόσο η συνεισφορά της ετερογένειας είναι ίδια σε όλη τη διάρκεια της μέτρησης, πραγματοποιήθηκαν, σε πρώτο στάδιο, δύο ανεξάρτητα κινητικά πειράματα, σε θερμοκρασία 296 K. Στο πρώτο πείραμα, προστέθηκε στον αντιδραστήρα το αντιδρών μίγμα (φουρφουράλη-ένωση αναφοράς-HONO) και εν συνεχεία αυτό ακτινοβολήθηκε, λαμβάνοντας φάσματα υπεριώθρου ανά τακτά χρονικά διαστήματα, μέχρι κατανάλωσης των αντιδρώντων σε ποσοστό ~70%. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν αναπαρίστανται με μαύρους κύκλους στο διάγραμμα Δ – 5.1.4.1. Στο δεύτερο πείραμα, μειώθηκε ο χρόνος παραμονής του αντιδρώντος μίγματος στον αντιδραστήρα και κάθε πειραματικό σημείο διεξήχθη με φρέσκο δείγμα και διαφορετικό χρόνο ακτινοβολήσης. Αμέσως μετά την ακτινοβολήση και τη μέτρηση του φάσματος υπεριώθρου, ο αντιδραστήρας εκκενωνόταν. Με τον τρόπο αυτό, η επίδραση των δευτερογενών διεργασιών κατανάλωσης της φουρφουράλης μειωνόταν και η σύγκριση των εν λόγω αποτελεσμάτων με το αντίστοιχο πείραμα διαδοχικής ακτινοβολήσης, παρέχει πληροφορίες για την επίδραση του συνόλου στη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Η διαδικασία επαναλήφθηκε 6 φορές, για διαφορετικές καταναλώσεις φουρφουράλης-μορίου αναφοράς και τα αποτελέσματα της κάθε μέτρησης απεικονίζονται στο Δ – 5.1.4.1, με ρόμβους διαφορετικού χρώματος. Τέλος, διεξήχθησαν μετρήσεις για περίπου ίδια ποσοστιαία μεταβολή της φουρφουράλης (τετράγωνα με κόκκινο περίγραμμα), κατά τις οποίες μεταβλήθηκε η συχνότητα λειτουργίας του laser ή/και η έντασή του (χρήση neutral density filters), με στόχο την άμεση σύγκριση της επίδρασης των δευτερογενών διεργασιών, για ίδιες μεταβολές φουρφουράλης, από το χρόνο παραμονής του αντιδρώντος μίγματος στον αντιδραστήρα (§4.1.2). Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ-5.1.4.1, τα αποτελέσματα είναι ταυτοτικά, συμπεριλαμβανομένων των ορίων των τυχαίων σφαλμάτων των μετρήσεων.



Δ – 5.1.4.1: Ενδεικτικό κινητικό διάγραμμα ενός τυπικού πειράματος προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{OH} + \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ (μαύροι κύκλοι) και ενός πειράματος *fresh sample* του οποίου οι διαφορετικές μετρήσεις απεικονίζονται με διαφορετικά χρώματα. Τα *error bars* δηλώνουν την αβεβαιότητα στην μέτρηση του κάθε σημείου. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτουν οι λόγοι $k_{4,\text{OH}}/k_{\text{Ref,OH}}$, που δίνονται ένθετα στο διάγραμμα.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο διάγραμμα Δ – 5.1.4.1, καταδεικνύουν ότι σε θερμοκρασία 296 K, η ετερογενής κατανάλωση της φουρφουράλης ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, σε όλη τη διάρκεια του πειράματος και δεν εξαρτάται ούτε από το χρόνο διεξαγωγής του, ούτε από τη συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια φάση. Ως εκ τούτου, η διόρθωση των κινητικών δεδομένων για τις δευτερογενείς απώλειες της φουρφουράλης είναι εφικτή, με χρήση της έκφρασης Ε – 5.5.2.

Στο Δ – 5.1.4.2, παρατίθεται το σύνολο των πειραματικών δεδομένων για $T = 296 \text{ K}$ και $P = 760 \text{ Torr}$, από τη γραμμική προσαρμογή των οποίων προκύπτουν οι λόγοι των συντελεστών ταχύτητας $r = k_{4,\text{OH}}/k_{\text{Ref,OH}}$ (άνω πάνελ) και ο συντελεστής ταχύτητας, $k_{4,\text{OH}}(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr})$ (κάτω πάνελ).



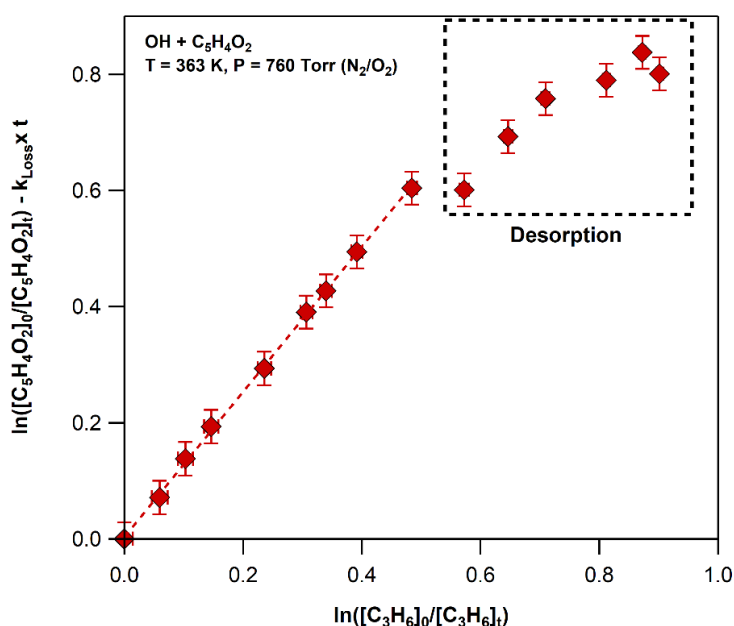
Δ – 5.1.4.2: Συνολικό διάγραμμα των κινητικών αποτελεσμάτων της αντίδρασης $OH + C_5H_4O_2$ σε $T = 296\text{ K}$ και $P = 760\text{ Torr}$. **1^ο πάνελ:** Διάγραμμα της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του φουρανίου συναρτήσει της αντίστοιχης μεταβολής των μορίων αναφοράς, τα οποία απεικονίζονται με διαφορετικά χρώματα και σχήματα, που δίνονται ένθετα στο διάγραμμα. Τα *error bars* δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση του κάθε πειραματικού σημείου. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της εξίσωσης $E - 5.5.2$ και αντικατοπτρίζει το λόγο $k_{4,OH}/k_{Ref,OH}$. **2^ο πάνελ:** Διάγραμμα προσδιορισμού του $k_{4,OH}$, τιμή που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων.

Οι συντελεστές ταχύτητας που προέκυψαν με τη χρήση των τεσσάρων μορίων αναφοράς εμφάνισαν μέγιστη απόκλιση $\sim 4\%$ και είναι: $k_{4,OH}^{C_3H_6}(296\text{ K}, 700\text{ Torr}) = (3.41 \pm 0.04) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $k_{4,OH}^{C_4H_8O}(296\text{ K}, 760\text{ Torr}) = (3.32 \pm 0.06) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $k_{4,OH}^{C_5H_8}(296\text{ K}, 760\text{ Torr}) = (3.46 \pm 0.05) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $k_{4,OH}^{CHF=CF_2}(296\text{ K}, 700\text{ Torr}) = (3.29 \pm 0.05) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Τα σφάλματα αποτελούν το 2σ (95.4% όριο εμπιστοσύνης), όπως προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων και μετά από διάδοση των τυχαίων σφαλμάτων.

Βάσει του συνόλου των αποτελεσμάτων, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης των ριζών OH με τη φουρφουράλη, μετρήθηκε $k_{4,OH}(296\text{ K}, 760\text{ Torr}) = (3.34 \pm 0.18) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$, με την αβεβαιότητα (2σ) να συμπεριλαμβάνει τυχαία και συστηματικά σφάλματα.

Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{4,OH}(T, 760 \text{ Torr})$

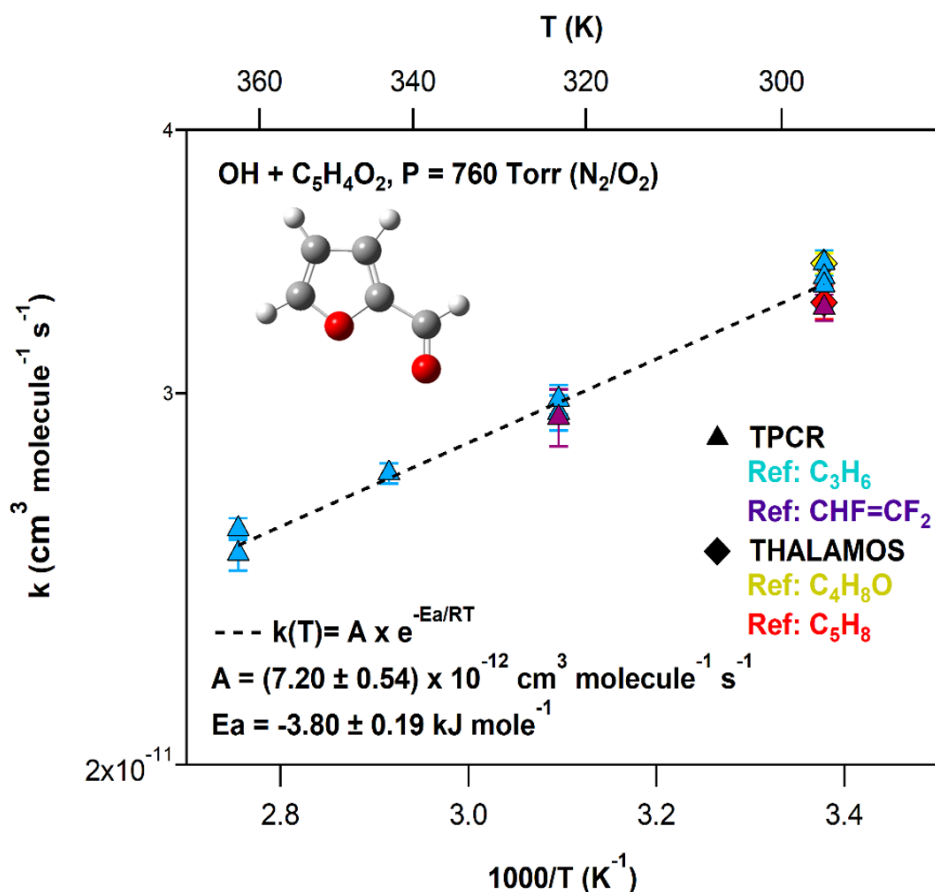
Σε πλήρη αντιστοιχία με τις υπόλοιπες φουρανικές ενώσεις, προσδιορίστηκε η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $OH + C_5H_4O_2$, από τη θερμοκρασία σε εύρος 296 – 363 K και πίεση 1 Atm. Σε αντίθεση με τα πειράματα που έγιναν σε θερμοκρασία 296 K, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε συστηματική απόκλιση των πειραματικών σημείων από τη γραμμικότητα, για μεγάλες μετατροπές της φουρφουράλης. Ενδεικτικά, στο διάγραμμα Δ – 5.1.4.3 απεικονίζονται τα αποτελέσματα κινητικού πειράματος σε $T = 363 \text{ K}$.



Δ – 5.1.4.3: Ενδεικτικό κινητικό διάγραμμα ενός τυπικού πειράματος προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $OH + C_5H_4O_2$ σε $T = 363 \text{ K}$ και $P = 760 \text{ Torr}$, στην πειραματική διάταξη TPCR/FTIR. Στο πλαίσιο φαίνονται τα σημεία όπου η επίδραση της εκρόφισης της φουρφουράλης είναι σημαντική.

Η παρατηρούμενη συμπεριφορά, για μεγάλες καταναλώσεις της φουρφουράλης (> 50 %) φαίνεται να οφείλεται στη σημαντική εκρόφιση της φουρφουράλης, αυξανομένης της θερμοκρασίας, όπου για μικρές συγκεντρώσεις της εντός του αντιδραστήρα (μεγάλες καταναλώσεις), η συνεισφορά της οδηγεί σε σημαντική υποτίμηση της μετατροπής της. Προκειμένου να περιοριστεί η επίδραση της εκρόφισης στα κινητικά πειράματα, η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, για τον προσδιορισμό του λόγου των $k_{4,OH}/k_{Ref,OH}$, περιορίστηκε σε καταναλώσεις φουρφουράλης < 50 %.

Τα συνολικά αποτελέσματα παρατίθενται στο διάγραμμα τύπου Arrhenius (Δ – 5.1.4.4), όπου αναπαρίσταται η εξάρτηση των $k_{4,OH}(T, 760 \text{ Torr})$, συναρτήσεως του αντίστροφου της θερμοκρασίας ($1000/T$).



Δ – 5.1.4.4: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης OH+ C₅H₄O₂ από τη θερμοκρασία. Με διαφορετικά σχήματα και χρώματα απεικονίζονται οι πειραματικές διατάξεις και τα μόρια αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν, αντίστοιχα. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της έκφρασης $k = A \times \exp(-E_a/RT)$. Τα error bars δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση κατά τον προσδιορισμό των $k_{4,OH}$.

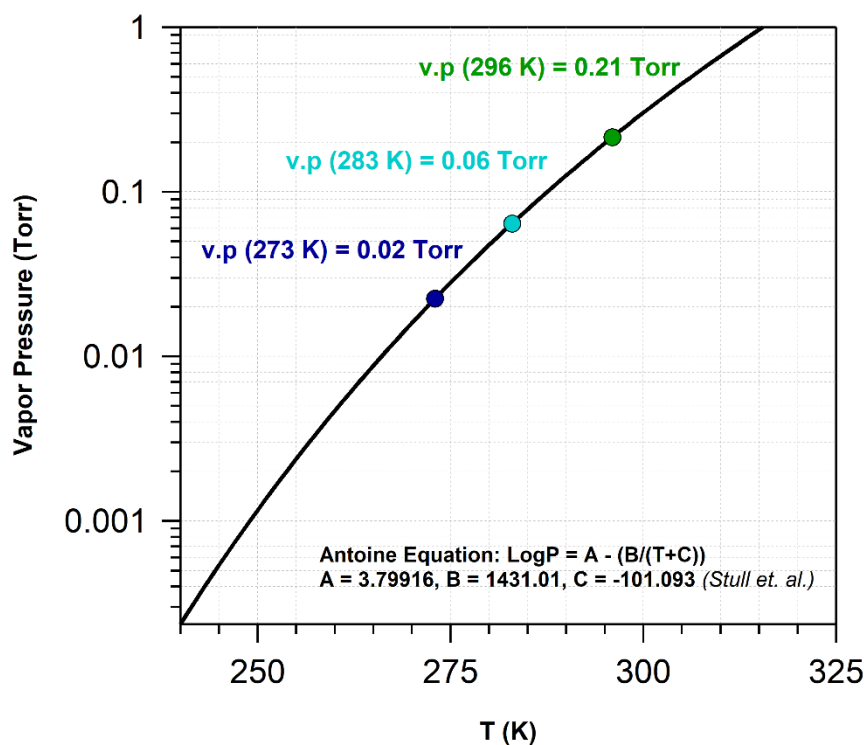
Η αντίστροφη θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης των ριζών OH με τη φουρφουράλη υποδηλώνει ότι και σε αυτή την περίπτωση η αντίδραση γίνεται μέσω σύνθετου μηχανισμού και συγκεκριμένα μέσω σχηματισμού ασταθών ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης (Intermediate Adducts ή/και Pre-reactive Complexes) ή/και άλλων διεργασιών. Επισημαίνεται, ότι η παρουσία του αλδεϋδικού υδρογόνου, ενδέχεται να ενεργοποιεί περισσότερο το μηχανισμό την απευθείας απαγωγής. Στο εύρος συνθηκών που διεξήχθησαν τα πειράματα, η συμπεριφορά της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης αναπαρίσταται ικανοποιητικά από την έκφραση τύπου Arrhenius $k_{4,OH}(T) = (7.20 \pm 0.54) \times 10^{-12} \times \exp[(457 \pm 23)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με $E_{4,eff} = -(3.80 \pm 0.19) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Καθ' όσον είναι δυνατόν να γνωρίζουμε, η κινητική μελέτη της αντίδρασης OH + C₅H₄O₂ αποτελεί την πρώτη μελέτη θερμοκρασιακής εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας και ως εκ τούτου, δεν είναι εφικτή η σύγκριση των κινητικών παραμέτρων με τη βιβλιογραφία. Τα μόνα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που μπορούν να

συγκριθούν με βιβλιογραφικά δεδομένα είναι οι μετρήσεις σε θερμοκρασία 296 K, τα οποία βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία, ~ 4 %, με τη μελέτη των *Bierbach et al*¹³.

5.1.5 OH + C₄H₂O₃, *k*_{5,OH}

Ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης των ριζών OH με τον μαλεϊκό ανυδρίτη (MA) έγινε σε θερμοκρασιακό εύρος T = 283 – 353 K και πίεση P = 760 Torr (N₂/O₂ ή N₂), με τη χρήση των ανεξάρτητων πειραματικών τεχνικών TPCR και THALAMOS, συζευγμένες με Υπέρυθρη Φασματοσκοπία. Η πρόδρομη ένωση, που επιλέχθηκε για την παραγωγή των ριζών OH και στις δύο περιπτώσεις, ήταν το νιτρώδες οξύ, HONO. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο μαλεϊκός ανυδρίτης αποτελεί την μοναδική ένωση, από τη σειρά των φουρανίων, που είναι σε στερεή κατάσταση, σε θερμοκρασία δωματίου και η τάση ατμών του είναι v.p.(296 K) = 0.21 Torr. Στο διάγραμμα Δ – 5.1.5.1 αναπαρίσταται η εξάρτηση της τάσης ατμών (Torr) του MA συναρτήσει της θερμοκρασίας (μαύρη γραμμή). Ένθετα, δίνονται οι τιμές της για θερμοκρασίες 296, 283 και 273 K.



Δ – 5.1.5.1: Διάγραμμα μεταβολής της τάσης ατμών (Torr) του μαλεϊκού ανυδρίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Όπως παρατηρείται η πίεση των ατμών του MA σε $T < 283 \text{ K}$ είναι εξαιρετικά χαμηλή (μερικά mTorr), γεγονός που δηλώνει ότι σε αυτές τις συνθήκες, η ετερογενής κατανάλωσή του, καθώς και η υδρόλυση του παρουσία υγρασίας αναμένεται να είναι σημαντική. Για την αποφυγή εισαγωγής σφαλμάτων στις μετρήσεις το θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων επιλέχθηκε $283 - 353 \text{ K}$. Ωστόσο, ακόμα και σε αυτές τις συνθήκες, όπως διαπιστώθηκε πειραματικά τα φαινόμενα περιορίστηκαν μεν, αλλά δεν εξαλείφθηκαν πλήρως. Προκειμένου να περιοριστεί η συνεισφορά τους σχεδιάστηκαν κατάλληλα πειράματα τα οποία αναλύονται ακολούθως.

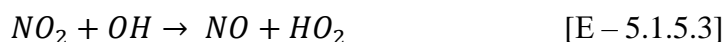
Στον ατμοσφαιρικό θάλαμο, οι αντιδράσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των συντελεστών σχετικής ταχύτητας $k_{5,\text{OH}}(T, 760 \text{ Torr})$ ήταν:

Ref7: $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6$ (αιθάνιο), $k_{\text{Ref7,OH}} = (226-2000 \text{ K})^1 = 7.66 \times 10^{-12} \exp[-1020/T]$, $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $f(298\text{K}) = 1.05$ και $g = 20$

Ref8: $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8$ (προπάνιο), $k_{\text{Ref8,OH}} (190-908 \text{ K})^1 = 9.19 \times 10^{-12} \exp[-630/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $f(298\text{K}) = 1.035$ και $g = 20$ και

Ref9: $\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$ (μεθανόλη), $k_{\text{Ref9,OH}}(210-1350 \text{ K})^1 = 2.9 \times 10^{-12} \exp[-345/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $f(298\text{K}) = 1.10$ και $g = 60$.

Η παροχή του HONO έγινε υπό συνεχή ροή φέροντος αερίου (N_2) και ταυτόχρονη εκκένωση του μίγματος από το κελί ανίχνευσης, με στόχο αφενός να μην αυξηθεί η πίεση στον αντιδραστήρα και αφετέρου, το προς ανίχνευση μίγμα να ανανεώνεται διαρκώς (slow-flow πείραμα), καθώς στα συγκεκριμένα πειράματα δεν χρησιμοποιήθηκε αντλία ανακύκλωσης (§4.5.1), προκρινόμενου να περιοριστούν φαινόμενα συμπίκνωσης και ετερογενούς κατανάλωσης της ένωσης. Η ποσοτικοποίηση της δευτερογενούς κατανάλωσης του MA και των μορίων αναφοράς, $k_{5,\text{Loss}}$ και $k_{\text{Ref,Loss}}$, έγινε μέσω της μέτρησης της κατανάλωσης του CCl_4 , η οποία γινόταν συγχρόνως με το κινητικό πείραμα. Δεδομένου ότι η αντίδραση $\text{OH} + \text{MA}$ είναι σχετικά αργή και οι δευτερογενείς διεργασίες που προαναφέρθηκαν ενδέχεται να είναι σημαντικές, το χρονικό παράθυρο διεξαγωγής της αντίδρασης προσαρμόστηκε, ώστε να είναι το ελάχιστο δυνατόν και η συνεισφορά τους να μην επιδρά σημαντικά στον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Επιπλέον, στα περισσότερα πειράματα που διεξήχθησαν επιλέχθηκε ως αέριο ρύθμισης της πίεσης (bath gas) το N_2 , ώστε να περιοριστεί η κατανάλωση των ριζών OH σε παράλληλες διεργασίες:



και να περιοριστεί ακόμα περισσοτερο η χρονική διάρκεια του πειράματος.

Για τις κινητικές μετρήσεις που διεξήχθησαν με την τεχνική TPCR/FT-IR, $k_{5,OH}(T, 700 \text{ Torr})$, χρησιμοποιήθηκαν δύο αντιδράσεις αναφοράς και συγκεκριμένα οι Ref7: $OH + C_2H_6$ (αιθάνιο) και Ref10: $OH+(CF_3)_2C=CH_2$ (εξάφθορο ισοβουτυλένιο, HFIB), $k_{Ref10,OH}(296 \text{ K}, P = 700 \text{ Torr})^{14} = (7.82 \pm 0.55) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η εισαγωγή του HONO στον αντιδραστήρα έγινε μέσω αργής, συνεχούς παροχής του, χρησιμοποιώντας ως φέρον αέριο συνθετικό αέρα (N_2/O_2). Στην περίπτωση των συγκεκριμένων πειραμάτων η τεχνική χρησιμοποιήθηκε στατικά (static mode), που πρακτικά σημαίνει την σταδιακή αύξηση της πίεσης στο χώρο αντίδρασης. Η ετερογενής κατανάλωση του MA, η οποία αποτέλεσε τη μοναδική αιτία δευτερογενών διεργασιών, προσδιοριζόταν σε κάθε πείραμα και συμπεριλήφθηκε στην κινητική ανάλυση (§4.6).

Στο πίνακα Π-5.1.5.1 παρατίθεται το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων προσδιορισμού του $k_{5,OH}(T, 760 \text{ Torr})$ και οι συνθήκες, υπό τις οποίες διεξήχθη το κάθε πείραμα.

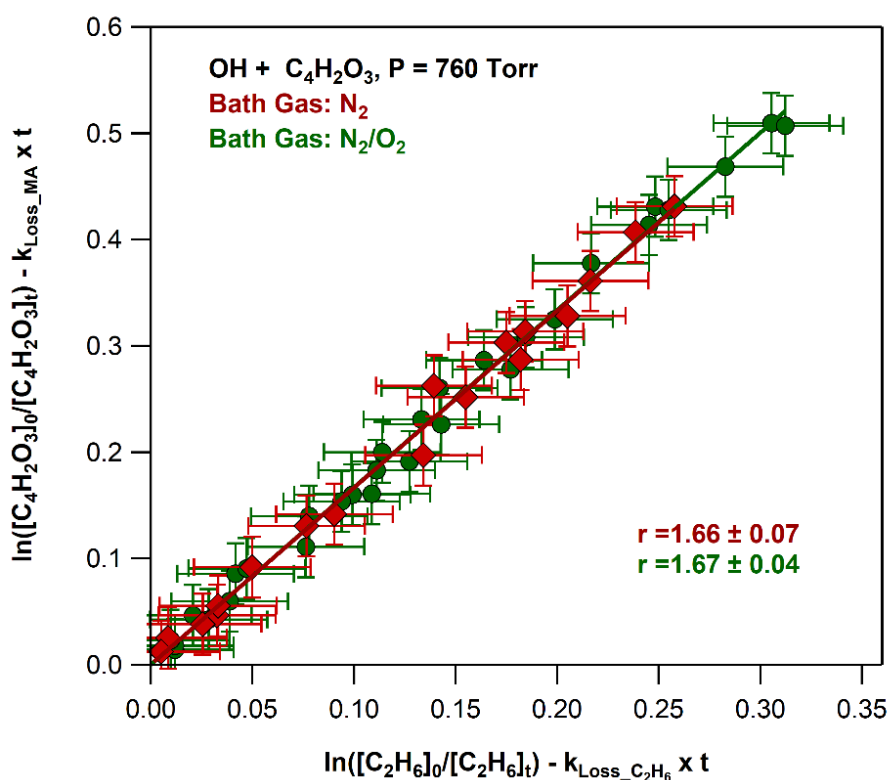
Π-5.1.5.1: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, σε $T = 283 - 363 \text{ K}$ και $P = 760 \text{ Torr}$.

Ref	^a [MA] ₀	^a [Ref] ₀	^b $k_{\text{Ref,OH}} \pm 2\sigma$	^c $k_{5,\text{Loss}} \pm 2\sigma$	^e $r \pm 2\sigma$		^f $k_{5,\text{OH}} \pm 2\sigma$
					Χωρίς Διόρθωση	Με Διόρθωση	
283 K							
C ₂ H ₆	2.77	8.03	2.08 ± 0.02	2.55 ± 0.44	1.62 ± 0.02	1.72 ± 0.05	3.58 ± 0.12
<i>Global Fit</i> $k_{5,\text{OH}}(283 \text{ K}) = (3.55 \pm 0.06) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$							
296 K							
C ₂ H ₆	2.82	9.86	2.44 ± 0.03	1.63 ± 0.11	1.47 ± 0.04	1.66 ± 0.02	4.05 ± 0.05
	2.87	13.2		1.76 ± 0.24	1.41 ± 0.02	1.67 ± 0.01	4.07 ± 0.02
	29.1	590		5.83 ± 0.23	1.86 ± 0.02	1.64 ± 0.03	4.00 ± 0.07
	27.5	676		3.08 ± 0.11	1.98 ± 0.04	1.65 ± 0.02	3.98 ± 0.05
CH ₃ OH	2.79	8.05	9.04 ± 0.10	1.22 ± 0.22	0.61 ± 0.02	0.45 ± 0.02	4.07 ± 0.11
	2.56	8.78		1.18 ± 0.09	0.67 ± 0.02	0.46 ± 0.01	4.16 ± 0.08
C ₃ H ₈	3.10	6.96	10.9 ± 0.11	2.44 ± 0.21	0.67 ± 0.02	0.37 ± 0.01	4.03 ± 0.11
C ₄ H ₂ F ₆	31.2	328	7.82 ± 0.55	4.19 ± 0.29	1.11 ± 0.02	0.52 ± 0.01	4.07 ± 0.08
<i>Global Fit</i> $k_{5,\text{OH}}(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (4.03 \pm 0.04) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$							
310 K							
C ₂ H ₆	4.39	9.65	2.85 ± 0.03	1.30 ± 0.08	1.32 ± 0.04	1.46 ± 0.06	4.16 ± 0.12
	2.56	9.08		1.34 ± 0.07	1.33 ± 0.04	1.46 ± 0.01	4.16 ± 0.03
CH ₃ OH	3.19	6.49	9.53 ± 0.11	0.90 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.44 ± 0.01	4.19 ± 0.19

Global Fit $k_{5,OH}(310 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (4.16 \pm 0.04) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$							
323 K							
C ₂ H ₆	3.67	8.85	3.26 ± 0.03	1.02 ± 0.07	1.26 ± 0.05	1.31 ± 0.06	4.27 ± 0.11
	2.44	8.19		1.33 ± 0.12	1.25 ± 0.01	1.33 ± 0.01	4.33 ± 0.05
CH ₃ OH	2.67	7.9	9.97 ± 0.11	0.69 ± 0.07	0.68 ± 0.03	0.43 ± 0.01	4.29 ± 0.10
Global Fit $k_{5,OH}(323 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (4.32 \pm 0.06) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$							
338 K							
C ₂ H ₆	3.14	8.33	3.75 ± 0.04	1.04 ± 0.08	1.20 ± 0.03	1.22 ± 0.04	4.57 ± 0.12
	3.20	8.23		1.39 ± 0.015	1.20 ± 0.06	1.23 ± 0.08	4.61 ± 0.15
Global Fit $k_{5,OH}(338 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (4.61 \pm 0.04) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$							
353 K							
C ₂ H ₆	3.62	8.02	4.26 ± 0.04	1.80 ± 0.17	1.12 ± 0.02	1.10 ± 0.02	4.69 ± 0.08
	3.29	10.7		0.88 ± 0.08	1.13 ± 0.01	1.13 ± 0.01	4.81 ± 0.07
	28.2	636		4.88 ± 0.16	1.73 ± 0.09	1.11 ± 0.06	4.73 ± 0.25
C ₃ H ₈	3.67	6.24	15.2 ± 0.16	1.03 ± 0.09	0.44 ± 0.01	0.32 ± 0.01	4.86 ± 0.08
Global Fit $k_{5,OH}(353 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (4.84 \pm 0.04) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$							

^aΣυγκεντρώσεις σε 10¹⁴ molecule cm⁻³; ^b $k_{Ref,OH}$ σε 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^cΟι κινητικής πρώτης τάξης συντελεστές ταχύτητας δευτερογενούς καταπόλυσης των ενώσεων, που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση των $k_{5,OH}$; ^dΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων; ^eΟ λόγος $k_{5,OH}/k_{Ref,OH}$ που μετρήθηκε με και χωρίς τη συμπερίληψη της δευτερογενούς καταπόλυσης των αντιδρώντων; ^f $k_{5,OH}$ σε 10⁻¹³ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^gΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, μη συμπεριλαμβανομένων των συστηματικών σφαλμάτων

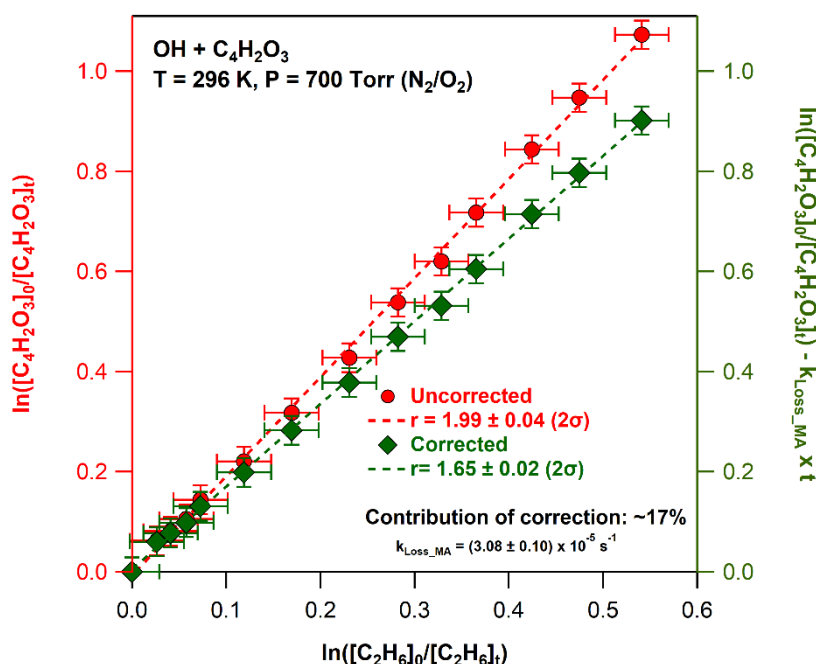
Στα πειράματα που διεξήχθησαν με την τεχνική THALAMOS και χρησιμοποιώντας N_2 ως περιβάλλον αντίδρασης (bath gas), ελέγχθηκε αρχικά, η ενδεχόμενη δευτερογενής κατανάλωση των αντιδρώντων (MA-ένωση αναφοράς) από τις πρωτογενώς παραγόμενες ρίζες, που σχηματίζονται κατά την αντίδραση (§4.5.2) και μπορούν να εκκινήσουν αλυσιδωτές αντιδράσεις που καταναλώνουν τα αντιδρώντα μέσω άλλων διεργασιών. Για το λόγο αυτό διεξήχθησαν επίσης πειράματα παρουσία O_2 , σε μεγάλη περίσσεια, το οποίο αντιδρά σχετικά ταχέως με τις πρωτογενώς παραγόμενες ρίζες (radical scavenger) και απενεργοποιεί τις ενδεχόμενες αλυσιδωτές διεργασίες. Κριτήριο ελέγχου της ενδεχόμενης επιπλοκής αποτέλεσε η συμπεριφορά των πειραματικών δεδομένων, που ελήφθησαν, παρουσία και απουσία O_2 . Ενδεικτικά, στο διάγραμμα Δ – 5.1.5.2, απεικονίζονται τα κινητικά πειράματα που έγιναν απουσία (κύκλοι) και παρουσία (ρόμβοι) O_2 , σε $T = 296$ K, χρησιμοποιώντας την αντίδραση αναφοράς Ref7. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της έκφρασης E – 5.1.2, μέσω της οποίας προκύπτει ο λόγος $k_{5,OH}/k_{Ref7,OH}$, για το κάθε κινητικό πείραμα.



Δ – 5.1.5.2: Συνολικό διάγραμμα των κινητικών αποτελεσμάτων της αντίδρασης OH+ C₄H₂O₃ σε $T = 296$ K και $P = 760$ Torr, που διεξήχθησαν απουσία (κόκκινοι ρόμβοι) και παρουσία (πράσινοι κύκλοι) στην πειραματική διάταξη THALAMOS. Ένθετα δίνονται οι τιμές των $k_{5,OH}/k_{Ref7,OH}$ που προέκυψαν από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων.

Τα δύο πειράματα οδήγησαν σε ταυτοτικά αποτελέσματα, γεγονός που δηλώνει ότι τα πειράματα μπορούν να διεξαχθούν χωρίς την παρουσία radical scavenger, ώστε η συγκέντρωση των ριζών OH να είναι η μέγιστη δυνατή και η διάρκεια του πειράματος να είναι η, κατά το δυνατόν, ελάχιστη, ώστε να περιοριστεί η ετερογενής κατανάλωση του MA και η συνδρομή της στη διόρθωση, κατά την ανάλυση.

Στο Δ – 5.1.5.3 παρατίθενται τα αποτελέσματα ενός κινητικού πειράματος που διεξήχθη σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr, στην πειραματική διάταξη TPCR, χρησιμοποιώντας ως μόριο αναφοράς το C₂H₆. Στο διάγραμμα εμπεριέχονται τα πειραματικά σημεία με (ρόμβοι) και χωρίς (κύκλοι) τη συμπερίληψη των δευτερογενών διεργασιών και η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει των εκφράσεων E – 5.1.2 και E – 5.1.1, αντίστοιχα. Ένθετα στο διάγραμμα δίνεται η τιμή του $k_{5,loss}$ του MA, όπως αυτή προσδιορίστηκε πριν την έναρξη του κινητικού πειράματος.

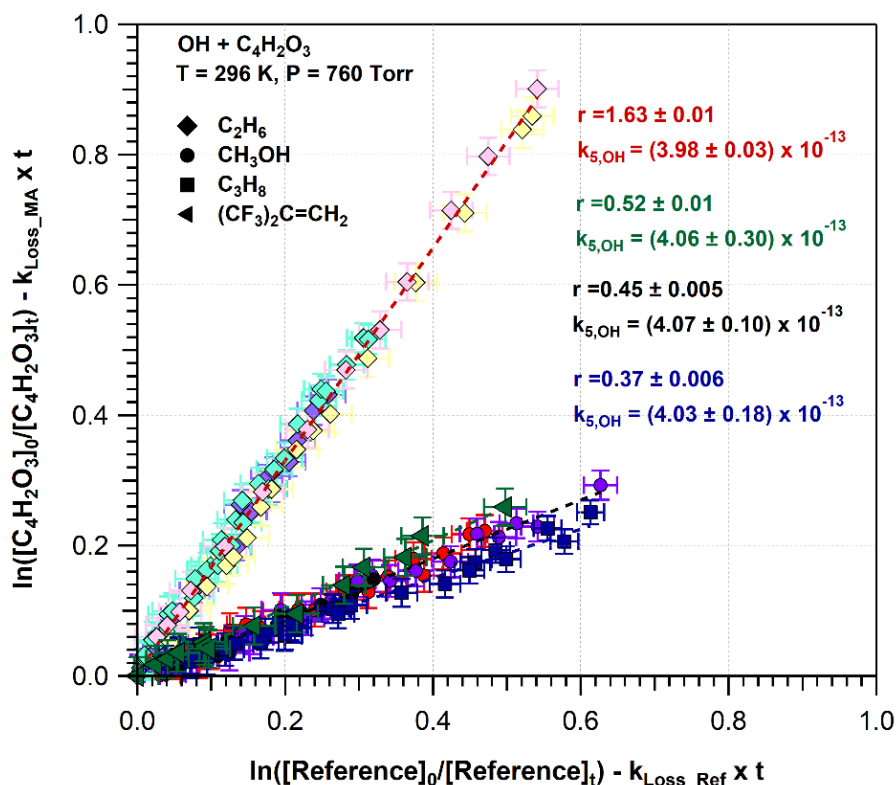


Δ – 5.1.5.3.: Ενδεικτικό κινητικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης OH + C₄H₂O₃ χωρίς (κόκκινο) και με (πράσινο) τη συμπερίληψη των δευτερογενών διεργασιών. Το πείραμα διεξήχθη στην πειραματική διάταξη TPCR/FT-IR, χρησιμοποιώντας την αντίδραση αναφοράς OH+C₂H₆. Ένθετα, δίνεται ο συντελεστής ταχύτητας της δευτερογενούς κατανάλωσης του MA, οι λόγοι $k_{5,OH}/k_{ref,OH}$ καθώς και η συνεισφορά της διόρθωσης.

Η συνεισφορά της διόρθωσης, στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας, μετρήθηκε ~ 17%, για το μεγαλύτερο χρόνο αντίδρασης. Η σημαντικά μεγαλύτερη διόρθωση των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης OH+MA, συγκριτικά με τις αντίστοιχες αντιδράσεις των υπόλοιπων φουρανικών ενώσεων, οφείλεται στο γεγονός ότι είναι η εν λόγω αντίδραση είναι σημαντικά πιο αργή. Για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων,

που ενδέχεται να εισάγουν οι δευτερογενείς διεργασίες διεξήχθησαν πολλά επαναληπτικά πειράματα και ελέγχθηκε η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Το σύνολο των πειραμάτων προσδιορισμού του $k_{5,OH}(296\text{ K}, 760\text{ Torr})$ παρατίθεται στο διάγραμμα Δ – 5.1.5.4. Ένθετα, δίνονται οι λόγοι $k_{5,OH}/k_{Ref,OH}$, που προέκυψαν από τη γραμμική προσαρμογή των δεδομένων (Ε – 5.1.2), καθώς επίσης, οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας.



Δ – 5.1.5.4.: Συνολικό διάγραμμα των κινητικών αποτελεσμάτων της αντίδρασης OH+ C₄H₂O₃ σε T = 296 K και P = 760 Torr. Στο διάγραμμα απεικονίζεται η μεταβολή του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του MA συναρτήσει της αντίστοιχης μεταβολής των μορίων αναφοράς, τα οποία απεικονίζονται με διαφορετικά χρώματα και σχήματα, που δίνονται ένθετα στο διάγραμμα.

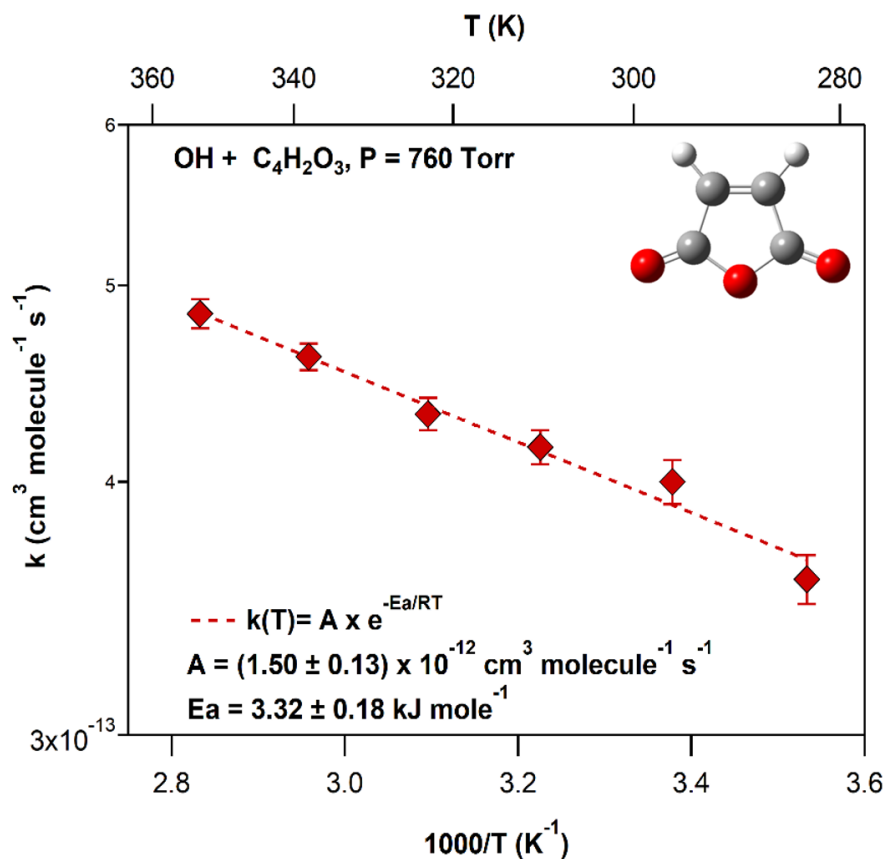
Οι συντελεστές ταχύτητας $k_{5,OH}$ που μετρήθηκαν με τη χρήση των τεσσάρων αντιδράσεων αναφοράς, ήταν σε εξαιρετική συμφωνία μεταξύ τους ~ 2 %. Ωστόσο, όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ – 5.1.5.4, στα πειράματα που διεξήχθησαν με αντιδράσεις αναφοράς τις Ref8, Ref9 και Ref10, τα πειραματικά σημεία είναι σκεδασμένα, λόγω του ότι η κατανάλωση του MA είναι μικρή (~ 30 %), καθώς οι συγκεκριμένες αντιδράσεις είναι πιο γρήγορες συγκριτικά με την προς μελέτη αντίδραση. Για την αύξηση της ευαισθησίας των μετρήσεων, η πλειονότητα των πειραμάτων έγινε με την αντίδραση αναφοράς Ref7 ($k_{Ref7,OH} < k_{5,OH}$) και όπως

αποτυπώνεται στο διάγραμμα Δ – 5.1.5.4, η κατανάλωση του MA φτάνει έως και το ~65 % ($y \approx 1$).

Βάσει του συνόλου των πειραματικών αποτελεσμάτων, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης OH+MA, σε θερμοκρασία 296 K, μετρήθηκε $k_{5,OH}(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr}) = (4.03 \pm 0.22) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με την αβεβαιότητα να είναι το 2σ (95.4 % όριο εμπιστοσύνης) και έχουν συμπεριληφθεί τα εκτιμώμενα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων.

Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{5,OH}(T, 760 \text{ Torr})$

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης των ριζών OH με το MA, όπως προαναφέρθηκε, προσδιορίστηκε σε εύρος 283 και 353 K. Σε πλήρη αντιστοιχία με τους 296 K, κατασκευάστηκαν αντίστοιχης ποιότητας, κινητικά διαγράμματα, για κάθε θερμοκρασία, μέσω των οποίων προέκυψαν οι $k_{5,OH}(T, 760 \text{ Torr})$, που δίνονται στον πίνακα Π – 5.1.5.1. Το σύνολο των αποτελεσμάτων παρατίθεται συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1000/T$) στο τύπου Arrhenius διάγραμμα (Δ – 5.1.5.5).



$\Delta - 5.1.5.5$: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης OH+ C₄H₂O₃ από τη θερμοκρασία. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της έκφρασης $k = A \times \exp(-E_a/RT)$. Τα error bars δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση κατά τον προσδιορισμό των $k_{5,OH}$.

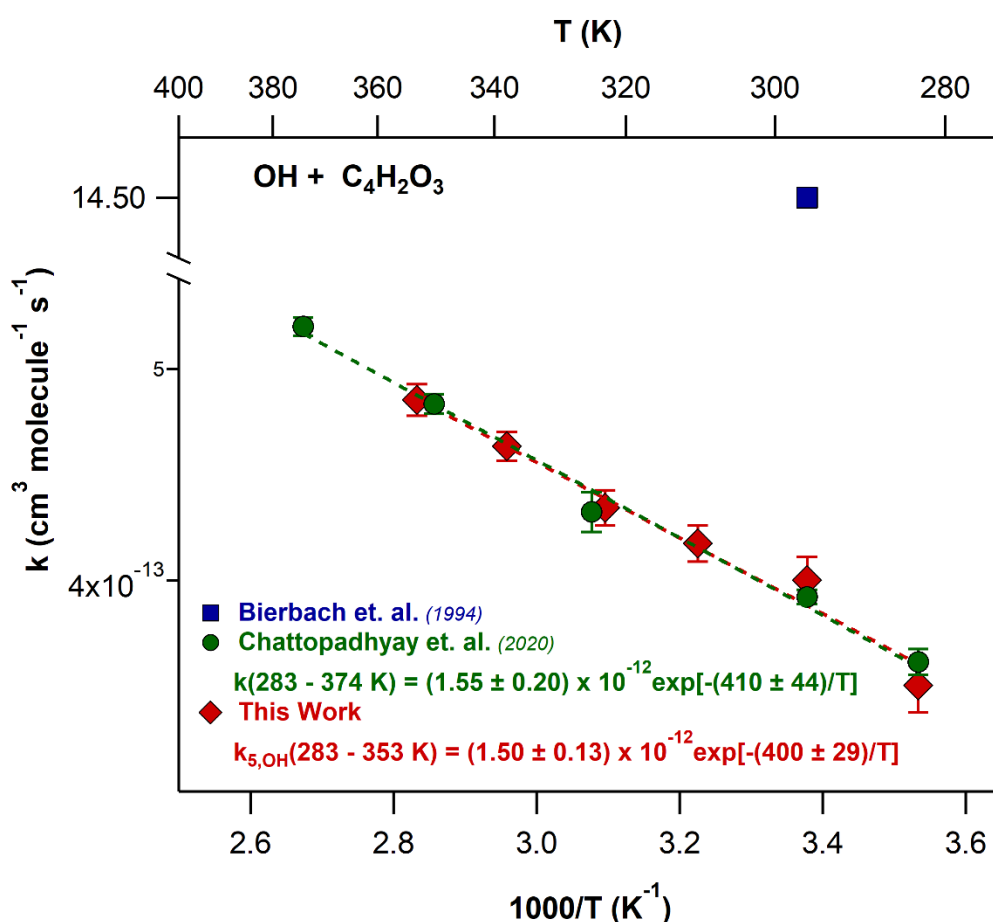
Όπως αποτυπώνεται στο $\Delta - 5.1.5.5$, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης OH+C₄H₂O₃ αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει σε όλα τα υπόλοιπα φουράνια που συμπεριλήφθηκαν στην παρούσα μελέτη. Στο εύρος των συνθηκών που διεξήχθησαν τα πειράματα, η συμπεριφορά της θερμοκρασιακής εξάρτησης του $k_{5,OH}$ αναπαρίσταται ικανοποιητικά από την έκφραση Arrhenius $k_{5,OH}(T) = (1.50 \pm 0.13) \times 10^{-12} \times \exp[-(400 \pm 29)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με τη συνολική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης να είναι θετική και ίση με $E_{5,eff} = +(3.32 \pm 0.18) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Η θετική ενέργεια ενεργοποίησης δεν δηλώνει απαραίτητα στοιχειώδη αντίδραση, καθώς λόγω της παρουσίας του ακόρεστου δεσμού στο μόριο του MA και βάσει όλων όσων προέκυψαν από τη μελέτη των υπόλοιπων φουρανικών ενώσεων, ενδέχεται να συντελείται μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης (Intermediate Adducts ή/και pre-reactive complexes) ή/και παράλληλων διεργασιών. Σε αυτή την

περίπτωση, η θετική ενέργεια ενεργοποίησης, που προκύπτει ως αποτέλεσμα συνδυασμού των E_a των επιμέρους σταδίων, μέσω των οποίων εξελίσσεται η αντίδραση ($\Sigma - 1.7.1$), δηλώνει ότι το άθροισμα των ενεργειών ενεργοποίησης για τα μονοπάτια που περιγράφουν το σχηματισμό του διεγερμένου adduct (E_1) και τη σταθεροποίησή του (E_3) είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια ενεργοποίησης, E_{-1} της αντίστροφης διαδικασίας, δηλαδή της διάσπασης του adduct, που οδηγεί στον επανασχηματισμό των αντιδρώντων ($E_1 + E_3 > E_{-1}$).

Σύγκριση Κινητικών Αποτελεσμάτων με τη Βιβλιογραφία

Τα κινητικά αποτελέσματα για την αντίδραση ριζών OH με το $C_4H_2O_3$ συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία παρατίθενται στο συγκριτικό διάγραμμα Δ – 5.1.5.6.



Δ – 5.1.5.6: Συγκριτικό διάγραμμα τύπου Arrhenius των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης $C_4H_2O_3$, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Με κόκκινους ρόμβους φαίνονται τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας ενώ με διαφορετικά χρώματα και σχήματα παρατίθενται οι βιβλιογραφικές τιμές των $k_{s,OH}$.

Μέχρι πολύ πρόσφατα, η μοναδική κινητική μελέτη που υπήρχε διαθέσιμη στη βιβλιογραφία ήταν αυτή των *Bierbach et al.*¹⁶, σε θερμοκρασία 296 K. Το 2020, οι *Chattopadhyay et al.*¹⁵, μέτρησαν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης OH + MA από τη θερμοκρασία, σε εύρος 283 – 374 K. Τα πειράματα διεξήχθησαν με την τεχνική PLP/LIF και οι ρίζες OH, παράχθηκαν μέσω φωτόλυσης του H₂O₂ σε λ = 248 nm (KrF excimer laser, 10 Hz). Από το συγκριτικό διάγραμμα Δ – 5.1.5.6 είναι εμφανές ότι υπάρχει εξαιρετική συμφωνία μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας και των *Chattopadhyay et al.*, με τις τιμές A και E_a, οι οποίες δίνονται ένθετα στο διάγραμμα, να μη διαφέρουν περισσότερο από 2 %. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρούσα εργασία, που διεξήχθη ταυτόχρονα με αυτή των *Chattopadhyay et al.* αποτελεί την πρώτη μέτρηση του $k_{5,OH}$, με τη χρήση της μεθόδου προσδιορισμού συντελεστών σχετικής ταχύτητας (**Relative Rate Method**), συναρτήσεως της θερμοκρασίας και επιπλέον κίνητρο της συγκεκριμένης μελέτης ήταν η πολύ μεγάλη απόκλιση, ~ 72%, που εμφανίζουν και οι δύο μελέτες, από την αντίστοιχη των *Bierbach et al.*¹⁶. Στη μελέτη των *Bierbach et al.*, χρησιμοποιήθηκε ως πρόδρομη ένωση παραγωγής ριζών OH, το H₂O₂ (λ = 254 nm) και ο συντελεστής σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης, σε θερμοκρασία 296 K, προσδιορίστηκε $k(296\text{ K}) = (1.45 \pm 0.13) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Επισημαίνεται ότι στη μελέτη των *Bierbach et al.* οι δευτερογενείς καταναλώσεις του MA, που αφορούν στην ετερογενή κατανάλωσή του, αλλά και στη φωτόλυσή του σε λ = 254 nm, ήταν ιδιαίτερα μεγάλες, οδηγώντας σε σημαντικές διορθώσεις κατά τον προσδιορισμό του $k(296\text{ K})$. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι σε πολλές περιπτώσεις οι παρατηρούμενες μεταβολές στη συγκέντρωση του MA κυριαρχούνταν από τις δευτερογενείς διεργασίες και όχι από την κύρια αντίδραση της μελέτης. Επισημαίνεται, ότι η χρήση δύο ανεξάρτητων τεχνικών και μεθόδων που είναι σε εξαιρετική μεταξύ τους συμφωνία ενισχύει σημαντικά την εγκυρότητα των μετρήσεων και οδηγεί σε σημαντικά μεγαλύτερους χρόνους παραμονής της ένωσης στην ατμόσφαιρα, όσον αφορά τη χημική της κατανάλωση.

5.2 Μηχανιστική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH με τις Φουρανικές Ενώσεις

Στη συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των τελικών προϊόντων οξειδωσης του φουρανίου, κατόπιν της πρωτογενούς του χημικής αντίδρασης με τις ρίζες OH. Για το σύνολο των υπόλοιπων φουρανικών ενώσεων η ταυτοποίηση και η ποσοτικοποίηση των τελικών προϊόντων οξειδωσης ήταν εξαιρετικά δυσχερής, κυρίως για δύο λόγους: i. η χρήση νιτρώδους οξέος (HONO) ως πρόδρομη ένωση για τη φωτοχημική παραγωγή των ριζών OH περιπλέκει σημαντικά τη χημεία στο σύστημα και το ίδιο το φάσμα υπέρυθρου και ii. οι παραγόμενες χαμηλής πτητικότητας ενώσεις – μικρή αφθονία στην αέρια φάση – είναι εξαιρετικά δύσκολο να ανιχνευθούν με in-line φασματοσκοπία υπέρυθρου (δεδομένης της περιπλοκότητας του φάσματος) και απαιτούνται διαφορετικές τεχνικές απομόνωσής τους. Η δειγματοληπτική προσέγγιση και η εν συνεχεία ανάλυση μέρους του δείγματος με τεχνικές που χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά υψηλότερα όρια ανίχνευσης, σε σχέση με τη φασματοσκοπία υπέρυθρου, φασματομετρία Μαζών και αέρια/υγρή χρωματογραφία δεν ευδοδόθηκαν και ως εκ τούτου παρουσιάζονται αποκλειστικά τα αποτελέσματα για το φουράνιο, όπου η παραγωγή των ριζών OH έγινε χρησιμοποιώντας το H_2O_2 , ως πρόδρομη ένωση, ενός συγχρόνως το ίδιο χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά μεγάλη πτητικότητα. Η ταυτοποίηση των προϊόντων και ο προσδιορισμός απόδοσης παραγωγής των τελικών προϊόντων οξειδωσης της συγκεκριμένης αντίδρασης χρησιμοποιήθηκαν στη μηχανιστική διερεύνησή της και μέσω αυτών προέκυψε ο προτεινόμενος μηχανισμός ατμοσφαιρικής οξειδωσης του φουρανίου εκκινούμενος από την πρωτογενή οξειδωσή του από τις ρίζες OH.

Όσον αφορά στις υπόλοιπες, προς μελέτη αντιδράσεις, στην ενότητα 5.5 γίνεται σχολιασμός των προϊόντων, όπως προέκυψαν από τη βιβλιογραφία, ώστε να αποτιμηθεί συνολικά ο μηχανισμός ατμοσφαιρικής οξειδωσης του συνόλου των φουρανικών ενώσεων.

5.2.1 OH + C₄H₄O, P_{1,OH}

Τα πειράματα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των προϊόντων της αντίδρασης OH + C₄H₄O διεξήχθησαν σε θερμοκρασία T = 296 K και πίεση P = 760 Torr (N₂/O₂), με τη χρήση των δύο πειραματικών διατάξεων TPCR και THALAMOS και την Υπέρυθρη Φασματοσκοπία, ως τεχνική ανίχνευσης. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό των προϊόντων έχει περιγραφεί στην ενότητα 4.9. Στον ατμοσφαιρικό THALAMOS, τα πειράματα έγιναν σε συνθήκες απουσίας NO_x και η πρόδρομη ένωση που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή ριζών OH ήταν το υπεροξείδιο του υδρογόνου, H₂O₂ (φωτόλυση σε λ = 254 nm). Αντίθετα, στην TPCR, η αντίδραση διεξήχθη παρουσία NO_x, καθώς το νιτρώδες οξύ, HONO, που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των δραστικών οντοτήτων, οδηγεί στο σχηματισμό NO, το οποίο εν συνεχεία μετατρέπεται σε NO₂. Η ταυτοποίηση των προϊόντων έγινε μέσω σύγκρισης των πειραματικά μετρούμενων φασμάτων τους με πρότυπα φάσματα ενώσεων, που ελήφθησαν πειραματικά, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, καθώς και με αντίστοιχα, που ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία. Η ποσοτικοποίηση της απόδοσης παραγωγής τους έγινε βάσει της έκφρασης E – 5.2.1.1 και για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων χρησιμοποιήθηκε ο νόμος Beer – Lambert, $A = \sigma_{\text{IR}} \times l \times [M]$. Οι τιμές των ενεργών διατομών απορρόφησης υπερύθρου (σ_{IR}) που χρησιμοποιήθηκαν, είτε μετρήθηκαν, σαν μέρος της παρούσας διατριβής είτε ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία.

$$Y(\%) = -\frac{\Delta[\text{Product}]}{\Delta[\text{Reactant}]} \times 100 \quad [\text{E} - 5.2.1.1]$$

OH + C₄H₄O: Ταυτοποίηση Προϊόντων – Μηχανιστικό Σχήμα

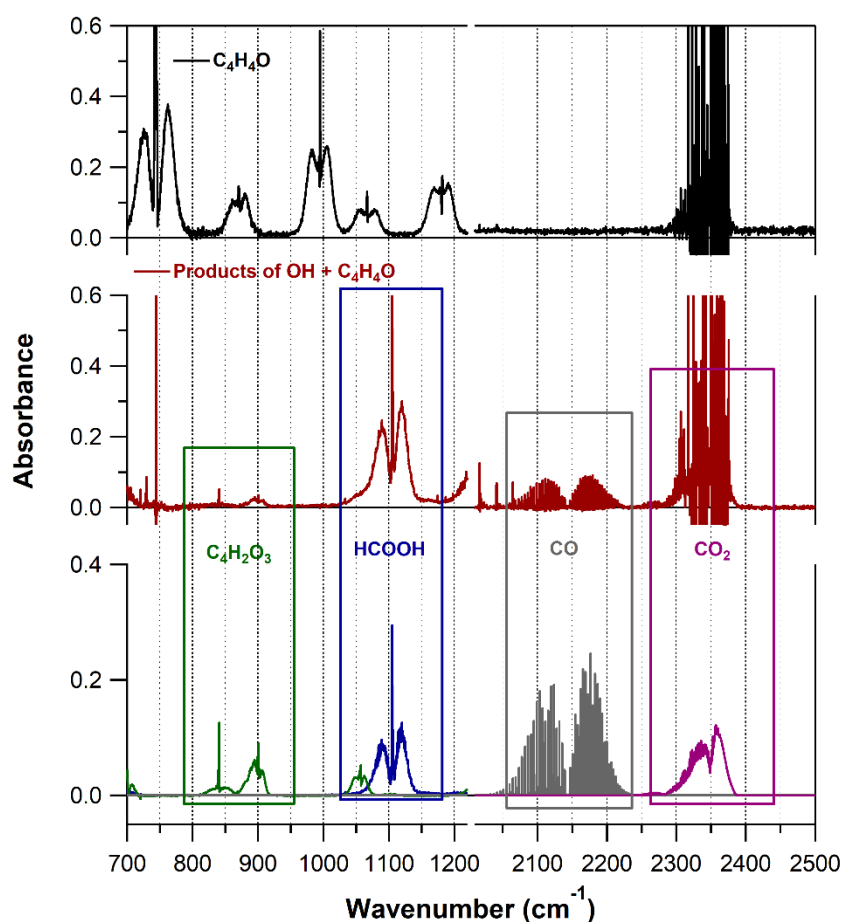
Συνολικά, οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν ως τελικά προϊόντα ατμοσφαιρικής οξείδωσης της αντίδρασης των ριζών OH με το φουράνιο (P_{n1,OH}, n: 1 – 4) είναι: P_{11,OH}: Μαλεϊκός Ανυδρίτης (C₄H₂O₃), P_{21,OH}: Φορμικό Οξύ (HC(O)OH) P_{31,OH}: Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO) και P_{41,OH}: Διοξείδιο του Άνθρακα (CO₂). Στα τρία πάνελ του διαγράμματος Δ – 5.2.1.1 απεικονίζεται το φάσμα του φουρανίου (άνω πάνελ), το συνολικό φάσμα των προϊόντων που σχηματίστηκαν κατά την αντίδραση OH + C₄H₄O (μεσαίο πάνελ), καθώς επίσης τα φάσματα αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση των τελικών προϊόντων που προαναφέρθηκαν

(κατώτερο πάνελ). Οι χαρακτηριστικές κορυφές των ενώσεων που απεικονίζονται στο Δ – 5.2.1.1, για τα μόρια που χαρακτηρίστηκαν και των οποίων ποσοτικοποιήθηκε η απόδοση παραγωγής τους είναι:

$C_4H_2O_3$: α. κάμψη $-H-C=C-H$ ($805-865\text{ cm}^{-1}$), β. κάμψη $-C-O-C$ ($870-935\text{ cm}^{-1}$) και γ. έκταση $C=O$ ($1770-1825\text{ cm}^{-1}$),

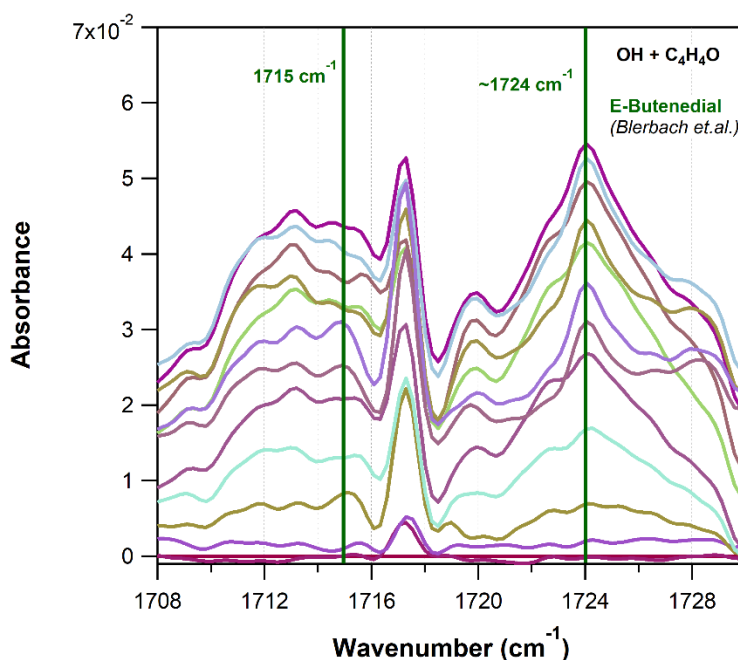
$HC(O)OH$: α. έκταση $C-OH$ ($1030-1160\text{ cm}^{-1}$) και β. έκταση $C=O$ ($1700-1820\text{ cm}^{-1}$).

CO : α. $C-O$ ($2050 - 2225\text{ cm}^{-1}$) και CO_2 : α. ασύμμετρη έκταση $C-O$ ($2250 - 2400\text{ cm}^{-1}$).



Δ – 5.2.1.1: 1^ο πάνελ: IR φάσμα φουρανίου, C_4H_4O (μαύρο). 2^ο πάνελ: IR φάσμα προϊόντων της αντίδρασης $OH + C_4H_4O$ (μπορντό). 3^ο πάνελ: Πρότυπα IR φάσματα φορμικού οξέος, $HC(O)OH$ (μπλε), μαλεϊκού ανυδρίτη, $C_4H_2O_3$ (πράσινο), μονοξειδίου του άνθρακα, CO (γκρι) και διοξειδίου του άνθρακα, CO_2 (μωβ).

Στο διάγραμμα Δ – 5.2.1.2 απεικονίζονται τα φάσματα προόδου της αντίδρασης $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, για πείραμα που διεξήχθη με χρήση της τεχνικής TPCR, παρουσία NO_x . Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, εμφανίζονται κορυφές που δεν είναι χαρακτηρισμένες και δηλώνουν την παρουσία ενός, τουλάχιστον, ακόμα προϊόντος, με χαρακτηριστική απορρόφηση στην περιοχή που εμφανίζονται οι καρβονυλομάδες, $>\text{C}=\text{O}$, $1700 - 1730 \text{ cm}^{-1}$. Το προϊόν αυτό ενδέχεται να είναι η $\text{P5}_{1,\text{OH}}$: Βουτενεδιάλη ($\text{HC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}(\text{O})$), η οποία έχει ταυτοποιηθεί, ως προϊόν της αντίδρασης, σε αντίστοιχες βιβλιογραφικές μελέτες¹⁷⁻¹⁹. Η ταυτοποίησή της έγινε μέσω σύγκρισης των μεγίστων που παρουσιάζουν οι κορυφές αυτές, με τα αντίστοιχα που αναφέρονται από τους *Bierbach et al*¹³. Συγκεκριμένα, το *E*-ισομερές της βουτενεδιάλης, εμφανίζει μία χαρακτηριστική κορυφή με δύο μέγιστα σε 1715 και 1724 cm^{-1} , χαρακτηριστικά για τα δύο διαφορετικά καρβονύλια, ενώ το *Z*-ισομερές εμφανίζει ένα μέγιστο στους 1711 cm^{-1} . Οι κορυφές απορρόφησης, αντιστοιχούν στην έκταση του δεσμού $\text{C}=\text{O}$.

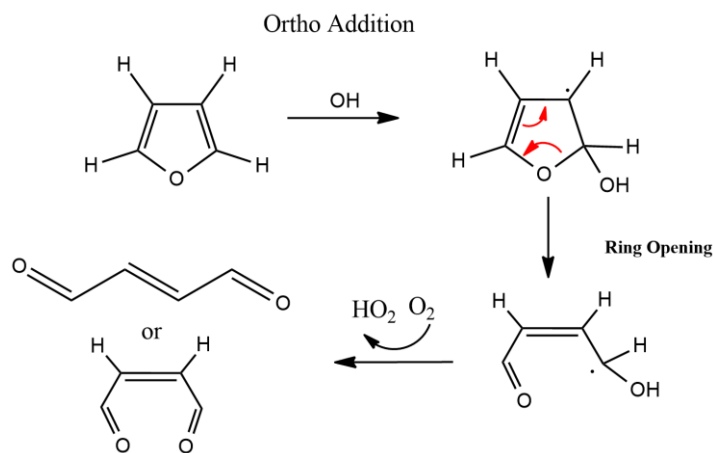


Δ – 5.2.1.2: Πειραματικό φάσμα προόδου της αντίδρασης $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ στην πειραματική διάταξη TPCR. Με συμπαγές γραμμές φαίνονται τα μέγιστα απορρόφησης της κορυφής της *E* $\text{HC}(\text{O})\text{CH}=\text{CHCH}(\text{O})$, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

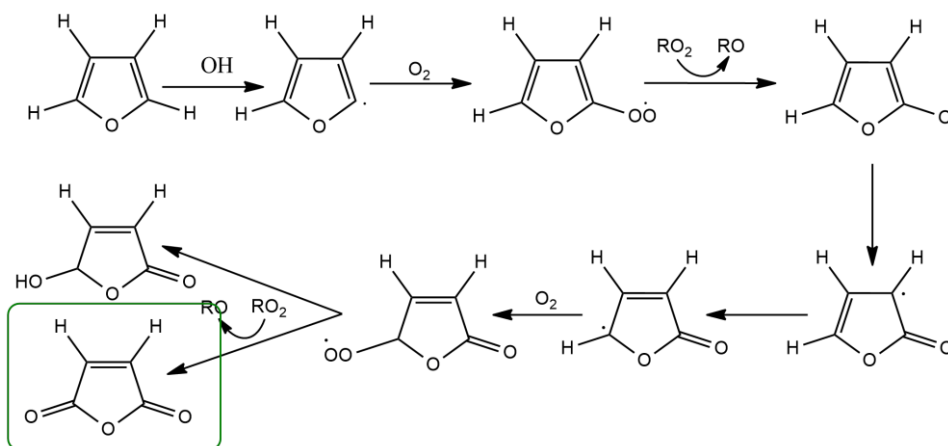
Όπως φαίνεται, οι κορυφές του πειραματικού φάσματος εμφανίζουν μέγιστα σε αντίστοιχους με τη βιβλιογραφία κυματαρίθμους, γεγονός που ενδεικνύει τον σχηματισμό της *E*-βουτενεδιάλης, ως τελικό προϊόν οξείδωσης. Ωστόσο, για την επιβεβαίωση της παραγωγής της, η ταυτοποίησή της πρέπει να γίνει μέσω σύγκρισης του φάσματος των προϊόντων με το φάσμα αναφοράς της εν λόγω ένωσης.

Η $E\text{-HC(O)CH=CHCH(O)}$, έχει ανιχνευθεί ως προϊόν και στις τρεις μελέτες της βιβλιογραφίας, οι οποίες έχουν διεξαχθεί παρουσία (*Aschmann et al.*¹⁷ και *Gomez Alvarez et al.*¹⁸) και απουσία NO_x (*Bierbach et al.*¹⁹), στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν εξαιρετικά ευαίσθητες τεχνικές ανίχνευσης (GC-MS/GC-FID, PTR-MS και FT-IR). Στα πειράματα της διατριβής, απουσία NO_x (THALAMOS), το συγκεκριμένο προϊόν δεν ανιχνεύθηκε, παρατήρηση μη συνεπής με τα αποτελέσματα των *Bierbach et al.*, χωρίς οι λόγοι να είναι ιδιαίτερα σαφείς. Τα πειράματα της των *Bierbach et al.* διεξήχθησαν με τη χρήση ίδιας πρόδρομης ένωσης παραγωγής ριζών OH και ακτινοβολία ίδιου μήκους κύματος, γεγονός που πιθανώς αποκλείει τη φωτόλυση της ένωσης σε $\lambda = 254 \text{ nm}$, ως πιθανή εξήγηση. Ωστόσο, αξίζει να επισημανθεί ότι είχαν ιδιαίτερη ευαισθησία στην ανίχνευση, καθώς χρησιμοποίησαν υπέρυθρη φασματοσκοπία με δέσμη οπτικής διαδρομής 492 m και η δειγματοληψία γινόταν απευθείας στο χώρο αντίδρασης (in-situ).

Βάσει της ταυτοποίησης της E -βουτενεδιάλης και του μαλεϊκού ανυδρίτη, ως τελικά προϊόντα οξειδωσης, έγινε προσπάθεια αποκωδικοποίησης του μηχανισμού. Στο Σ – 5.2.1.1 και Σ – 5.2.1.2, δίνονται δύο προτεινόμενοι μηχανισμοί παραγωγής τους, σύμφωνα με τους *Bierbach et al.*¹⁹ και *Villanueva et al.*²⁰, αντίστοιχα.



Σ – 5.2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου απλοποιημένου μηχανιστικού σχήματος της αντίδρασης $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ που οδηγεί στην παραγωγή βουτενεδιάλης έπειτα από προσθήκη του OH στον C2.



Σ – 5.2.1.2: Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου απλοποιημένου μηχανιστικού σχήματος της αντίδρασης $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ που οδηγεί στην παραγωγή μαλεϊκού ανυδρίτη έπειτα από απόσπαση του υδρογόνου του C_2 .

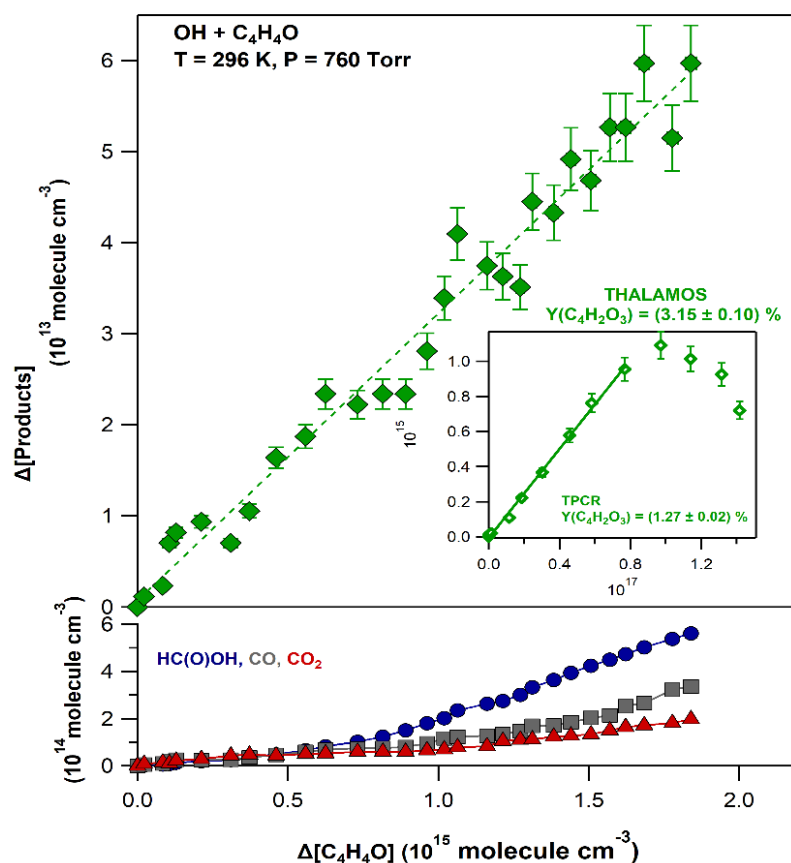
Η $E\text{-HC(O)CH=CHCH(O)}$ προκύπτει μέσω της διάνοιξης του δακτυλίου, κατόπιν προσθήκης ριζών OH σε -όρθο θέση, δηλαδή στον άνθρακα που βρίσκεται δίπλα στο ετεροάτομο του δακτυλίου (C_2). Συνεπώς η ανίχνευσή της δηλώνει ότι η αντίδραση $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, πιθανώς, συντελείται μέσω σύνθετου μηχανισμού προσθήκης, σε πλήρη συνέπεια με τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης (§5.1). Αντίθετα, ο μαλεϊκός ανυδρίτης μπορεί να προκύψει μέσω μηχανισμού απευθείας απόσπασης υδρογόνου, του ίδιου άνθρακα, από τη δραστική οντότητα. Ωστόσο, όπως αναφέρουν οι *Bierbach et al.*, ο μαλεϊκός ανυδρίτης μπορεί να παραχθεί, επίσης, μέσω δευτερογενών διεργασιών, στις οποίες συμμετέχει η E -βουτενεδιάλη και συνεπώς, για το μονοπάτι απευθείας απόσπασης -H δεν υπάρχει αδιάσειστη απόδειξη.

Ποσοτικοποίηση Απόδοσης Προϊόντων, $Y(P_{1,\text{OH}})$

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό της απόδοσης παραγωγής των ταυτοποιημένων προϊόντων παρατίθενται στο διάγραμμα Δ – 5.2.1.3. Οι τιμές των $\sigma(\tilde{\nu})$, που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων, είναι:

- $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$: $\sigma(1064.7 \text{ cm}^{-1}) = 1.725 \times 10^{-19} (\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1})$ (Παρούσα Εργασία)
- $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$: $\sigma(1049.1 \text{ cm}^{-1}) = 4.900 \times 10^{-19} (\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1})^{21}$
- HCOOH : $\sigma(1115.9 \text{ cm}^{-1}) = 1.121 \times 10^{-18} (\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1})^{22}$
- CO : $\text{IBS}(1966.2 - 2279.4 \text{ cm}^{-1}) = 1.012 \times 10^{-17} (\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{cm}^{-1})^{22}$
- CO_2 : $\text{IBS}(2217.6 - 2403.4 \text{ cm}^{-1}) = 1.014 \times 10^{-16} (\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{cm}^{-1})^{22}$

όπου IBS (Integrated Band Strength) το ολοκλήρωμα της ενεργού διατομής απορρόφησης στο αναφερόμενο εύρος κυματάριθμων. Επισημαίνεται ότι η ποσοτικοποίηση της απόδοσης της βουτενεδιάλης δεν ήταν εφικτή, καθώς το φάσμα αναφοράς της δεν ήταν διαθέσιμο.



Δ-5.2.1.3: Διάγραμμα απόδοσης των προϊόντων σε θερμοκρασία $T = 296$ K και σε συνολική πίεση $P = 760$ Torr. Με διαφορετικό χρώμα απεικονίζονται τα σημεία του κάθε προϊόντος. Ένθετα δίδεται η απόδοση του πρωτογενούς προϊόντος C₄H₂O₃, όπως μετρήθηκε απουσία (THALAMOS) και παρουσία (TPCR) NO_x.

Όσον αφορά στον μαλεϊκό ανυδρίτη φαίνεται να αποτελεί πρωτογενές προϊόν της αντίδρασης, καθώς η παραγωγή του ξεκινά ταυτόχρονα με την κατανάλωση του αντιδρώντος, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι το μονοπάτι της απόσπασης -H πιθανώς συμμετέχει στο μηχανιστικό σχήμα της αντίδρασης. Η απόδοση παραγωγής του στην πειραματική διάταξη THALAMOS, απουσία NO_x, μετρήθηκε $Y(P_{1,OH}) = (3.15 \pm 0.10) \%$. Επισημαίνεται ότι η μετρούμενη απόδοση μπορεί να υποτιμάται, καθώς ο MA καταναλώνεται ετερογενώς στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και ενδέχεται να υδρολύεται εντός της αντλίας ανακύκλωσης (§4.5.1). Επιπλέον, η φωτοδιάσπαση του MA, που αποτελεί μία ακόμα διεργασία κατανάλωσής του, σε $\lambda = 254$ nm, ενδέχεται να οδηγεί σε περαιτέρω υποτίμηση της τιμής της απόδοσης

παραγωγής του. Αντίθετα, στην TPCR, η απόδοση παραγωγής του MA μετρήθηκε ~ 50 % μικρότερη, $Y(P_{1,OH}) = (1.27 \pm 0.05) \%$, γεγονός που πιθανώς οφείλεται στην εντονότερη προσρόφηση του MA στα τοιχώματα του αντιδραστήρα της εν λόγω διάταξης, συγκριτικά με το θάλαμο (§4.5.1), το οποίο αποτυπώνεται επίσης στο διάγραμμα Δ – 5.2.1.3, όπου παρατηρείται καμπύλωση των πειραματικών σημείων. Τέλος, το φορμικό οξύ, το μονοξειδίο του άνθρακα και το διοξείδιο του άνθρακα χαρακτηρίζονται ως δευτερογενή προϊόντα, καθώς η παραγωγή τους ξεκινά σε δεύτερο χρόνο και εφόσον έχει καταναλωθεί αρκετή ποσότητα της φουρανικής ένωσης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης φαίνεται ότι ο MA αποτελεί πρωτογενές προϊόν της αντίδρασης και ότι το μονοπάτι της απόσπασης –H συμβαίνει, έστω και σε σχετικά μικρό ποσοστό. Δεδομένης της μικρής απόδοσης παραγωγής του, η συνεισφορά του εν λόγω μονοπατιού κατά την τροποσφαιρική αποικοδόμηση της ένωσης αναμένεται να είναι μικρή. Αντίθετα, η απόδοση της E-βουτενεδιάλης, όπως προτείνεται από τις έως τώρα διαθέσιμες βιβλιογραφικές μελέτες¹⁷⁻¹⁹ είναι υψηλή, $Y = 70 - 100 \%$. Η εν λόγω ένωση, όπως προαναφέρθηκε, αποτελεί προϊόν του μονοπατιού της προσθήκης και συνεπώς αυτό αναμένεται να είναι το κύριο μονοπάτι ατμοσφαιρικής οξειδωσης της ένωσης. Ωστόσο τα βιβλιογραφικά δεδομένα πρέπει να επανεκτιμηθούν, καθώς παρουσιάζουν μεταξύ τους σημαντικές αποκλίσεις ~30%. Οι παρατηρούμενες αποκλίσεις ενδέχεται να οφείλονται στην ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων. Συγκεκριμένα, οι *Bierbach et al.*, οι οποίοι χρησιμοποίησαν FT-IR, προσδιόρισαν τη συγκέντρωση της βουτενεδιάλης βάσει της εκτιμώμενης τιμής σ_{IR} , που προτείνουν οι *Tuazon et al.*²³, χωρίς ωστόσο να έχει διεξαχθεί μέτρηση για τον αξιόπιστο προσδιορισμό του.

Η ακριβής ποσοτικοποίηση της E-βουτενεδιάλης κρίνεται απαραίτητη, καθώς θα συμβάλλει στην περαιτέρω αποκωδικοποίηση του μηχανισμού και τελικά στη συνολική αποτίμηση της επίδρασης της ένωσης στο Περιβάλλον.

5.3 Προσδιορισμός Κινητικών Παραμέτρων Αντιδράσεων Ατόμων Cl με τις Φουρανικές Ενώσεις

Σε αντιστοιχία με τα πειράματα κινητικής ριζών OH, στην συγκεκριμένη ενότητα, παρατίθενται οι συντελεστές ταχύτητας, $k_{Cl}(T,P)$, που προσδιορίστηκαν για την αντίδραση ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις: φουράνιο (C_4H_4O , $k_{1,Cl}$), 2-($k_{2,Cl}$) και 3-μεθυλ-φουράνιο (2- και 3- C_5H_6O , $k_{3,Cl}$) και 2,5 φουρανοδιόνη (μαλεϊκός ανυδρίτης, $C_4H_2O_3$, $k_{5,Cl}$), σε εύρος θερμοκρασιών 253 – 363 K και πιέσεις 0.002 – 760 Torr.

Για τη διεξοδική και, κατά το δυνατόν, εγκυρότερη κινητική μελέτη των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκαν συνδυαστικά τρεις ανεξάρτητες και συμπληρωματικές πειραματικές τεχνικές: α. THALAMOS/FT-IR/SIFT-MS, β. TPCR/FT-IR και γ. VLPR/QMS. Στην TPCR και στον THALAMOS προσδιορίστηκαν οι συντελεστές σχετικής ταχύτητας (Μέθοδος Relative Rate) της αντίδρασης ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις, $k_{Cl}(T, 760 \text{ Torr})$, σε πίεση 760 Torr και σε θερμοκρασίες μεταξύ 273 και 363 K. Επιπρόσθετα, στην TPCR μετρήθηκε η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας, $k_{Cl}(T,P)$ από τη θερμοκρασία και την πίεση, σε εύρος $T = 273 - 363 \text{ K}$ και $P = 30 - 700 \text{ Torr}$, αντίστοιχα. Με την τεχνική συνεχούς ροής VLPR-QMS, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές απόλυτης ταχύτητας (Μέθοδος Absolute Rate), $k_{Cl}(T, P \rightarrow \emptyset)$, στο όριο μηδενικής πίεσης, συναρτήσει της θερμοκρασίας (253 – 363 K), χρησιμοποιώντας τις μεθόδους R_1 και R_2 (§4.10.4.1). Επιπλέον, σε αντίστοιχες συνθήκες, μετρήθηκαν επίσης οι συντελεστές ταχύτητας σχηματισμού του προϊόντος HCl, $k_{HCl}(T, P \rightarrow \emptyset)$. Από τη σχετική σύγκριση των δύο συντελεστών ποσοτικοποιήθηκε ο λόγος διακλάδωσης (branching ratio) k_{HCl}/k_{Cl} , στις περιπτώσεις, που αυτό ήταν δυνατόν, δεδομένα που μπορούν να αποτελέσουν οδηγό για τη μηχανιστική διερεύνηση της αντίδρασης.

Ακολούθως, για την κάθε μελετώμενη αντίδραση, περιγράφονται αναλυτικά οι συνθήκες διεξαγωγής των κινητικών πειραμάτων, τα τελικά αποτελέσματα που προέκυψαν, η σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα, καθώς επίσης ο σχολιασμός τους. Οι πειραματικές διαδικασίες που ακολουθήθηκαν και οι εκφράσεις, μέσω των οποίων προσδιορίστηκαν οι συντελεστές σχετικής και απόλυτης ταχύτητας, έχουν περιγραφεί αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.

5.3.1 Cl + C₄H₄O, $k_{1,Cl}$

Στα πειράματα προσδιορισμού των συντελεστών σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης Cl + C₄H₄O, που πραγματοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη THALAMOS (T = 273 – 356 K, P = 760 Torr), η παραγωγή των ατόμων Cl έγινε μέσω φωτοδιάσπασης του μοριακού χλωρίου, Cl₂, με τη χρήση λυχνίων UV-A ευρείας εκπομπής ($\lambda_{\max} = 365$ nm). Για τον έλεγχο της αναπαραγωγιμότητας των μετρήσεων, ο προσδιορισμός των $k_{1,Cl}(T, 760 \text{ Torr})$ έγινε χρησιμοποιώντας δύο αντιδράσεις αναφοράς:

Ref11: Cl + 1-C₃H₇OH (1-προπανόλη), $k_{\text{Ref1,Cl}}(298-753 \text{ K})^{24} = (2.68 \pm 0.20) \times 10^{-10} \exp[-(172 \pm 210)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και

Ref12: Cl + C₄H₈O (τετραϋδροφουράνιο, THF), $k_{\text{Ref2,Cl}}(298-362 \text{ K})^{25} = (3.84 \pm 0.48) \times 10^{-10} \exp[-(116 \pm 0.17)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Η παρακολούθηση της προόδου των αντιδράσεων έγινε με τη σύγχρονη χρήση των τεχνικών ανίχνευσης Υπέρυθρη Φασματοσκοπία και Ήπιου Χημικού Ιονισμού Φασματομετρία Μαζών. Στη SIFT-MS, το ιόν που επιλέχθηκε για το χημικό ιονισμό των αντιδρώντων και την ανάλυση των δεδομένων ήταν το [H₃O]⁺. Οι λόγοι m/z, που καταγράφηκαν για το φουράνιο, το τετραϋδροφουράνιο και την 1-προπανόλη, ήταν: m/z: 69, [(C₄H₄O)H]⁺, m/z: 43 [CH₃CH₂CH₂]⁺ και m/z: 73 [(C₄H₈O)H]⁺, αντίστοιχα. Επισημαίνεται, ότι η ανάλυση των δεδομένων με τα ιόντα [NO]⁺ και [O₂]⁺ ήταν σε πλήρη συμφωνία με το [H₃O]⁺, αλλά ως κύριο ιόν για το χημικό ιονισμό χρησιμοποιήθηκε το [H₃O]⁺, καθώς εμφάνισε την υψηλότερη ευαισθησία.

Με την τεχνική TPCR συζευγμένη με FT-IR, μετρήθηκε η εξάρτηση του $k_{1,Cl}$ από την πίεση, σε P = 43 – 700 Torr και σε αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος με τα πειράματα που έγιναν στον THALAMOS. Στην περίπτωση αυτή, ως πρόδρομη ένωση παραγωγής ατόμων Cl χρησιμοποιήθηκε το οξαλικό χλώριο (C₂O₂Cl₂) και μονοχρωματική ακτινοβολία $\lambda = 355$ nm (3ω, Nd:YAG, 1 - 10 Hz), για τη φωτοδιάσπασή του. Η αντίδραση αναφοράς που επιλέχθηκε ήταν:

Ref13: Cl + C₃H₈ (προπάνιο),: $k_{\text{Ref3,Cl}}(48-1400\text{K})^1 = (0.65 \times 10^{-10} \exp[60/T]) + (0.81 \times 10^{-10} \exp[-90/T]) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $f(298\text{K}) = 1.1 \text{ g} = 20$.

Κατά τη μελέτη της αντίδρασης των ατόμων Cl με το φουράνιο, δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα δευτερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων (φουράνιο – ένωση αναφοράς), σε καμία πειραματική διάταξη. Συνεπώς, ο προσδιορισμός των $k_{1,Cl}$ έγινε

αποκλειστικά με τη χρήση της έκφρασης E – 5.1.1, βάσει της οποίας κατασκευάστηκαν τα κινητικά διαγράμματα.

Τέλος, ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων, στο όριο μηδενικής πίεσης, ~2 mTorr και σε θερμοκρασίες 273 έως 363 K, έγινε με τη χρήση της μεθόδου R_1 (§4.10.4.1). Τα κινητικά πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα όγκου 107 cm³ και οπή διαφυγής διαμετρήματος $d = 5$ mm. Τα άτομα Cl δημιουργήθηκαν υποβάλλοντας σε μικροκυματική εκκένωση, μίγμα 5 % Cl₂/He, που έρρεε μέσω επιστρωμένου σωλήνα χαλαζία, με μίγμα H₃BO₃/H₃PO₄. Το φουράνιο εισήχθη στον αντιδραστήρα υπό τη μορφή μίγματος 9.6 %, σε He. Από τα φάσματα μαζών που ελήφθησαν για το φουράνιο, η κορυφή m/z , που επιλέχθηκε για τη μέτρηση της έντασης και τελικά της συγκέντρωσής του, αντιστοιχεί στο μητρικό ιόν, [C₄H₄O]⁺ $m/z = 68$.

Στους πίνακες Π – 5.3.1.1 και Π – 5.3.1.2 παρατίθενται τα αποτελέσματα των κινητικών μετρήσεων της αντίδρασης Cl + C₄H₄O, για θερμοκρασιακό εύρος 273 – 363 K και για πιέσεις 43 – 760 Torr και 0.002 mTorr, αντίστοιχα.

Π – 5.3.1.1: Συγκενρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $Cl + C_4H_4O$, σε $T = 275 - 356$ K και $P = 43 - 760$ Torr.

^a T (K)	^b [C ₄ H ₄ O] ₀	^b [Ref] ₀	^b [Cl ₂] ₀	^b [C ₂ O ₂ Cl ₂] ₀	^c r(SIFT) ± ^d 2σ	^e k(SIFT) ± ^f 2σ	^g r(FTIR) ± ^d 2σ	^e k(FTIR) ± ^f 2σ	^h k _{gf} ± ⁱ 2σ
Reference Reaction: Cl + n-C₃H₇OH (THALAMOS), $k_{Ref}(T) = (2.68 \pm 0.20) \times 10^{-10} \exp[-(172 \pm 210)/T]$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹									
275	8.60	6.55	21.6		1.444 ± 0.007	2.43 ± 0.02	1.45 ± 0.06	2.45 ± 0.10	2.44 ± 0.17
296	12.5	8.58	15.7		1.416 ± 0.005	2.47 ± 0.01	1.42 ± 0.05	2.48 ± 0.09	2.48 ± 0.18
296	8.59	9.32	19.7		1.430 ± 0.008	2.49 ± 0.01	1.43 ± 0.04	2.49 ± 0.07	2.49 ± 0.17
315	10.0	5.93	23.6		1.376 ± 0.010	2.45 ± 0.02	1.39 ± 0.06	2.47 ± 0.11	2.46 ± 0.17
334	11.4	5.79	19.7		1.226 ± 0.006	2.21 ± 0.01	1.25 ± 0.06	2.25 ± 0.13	2.24 ± 0.16
345.5	11.6	8.37	19.7		0.944 ± 0.003	1.76 ± 0.01	0.93 ± 0.03	1.73 ± 0.09	1.75 ± 0.12
350	10.1	6.33	17.7		0.785 ± 0.007	1.45 ± 0.01	0.79 ± 0.04	1.46 ± 0.14	1.46 ± 0.10
356	6.13	6.13	19.7		0.653 ± 0.005	1.19 ± 0.01	0.69 ± 0.04	1.26 ± 0.16	1.22 ± 0.09
Reference Reaction: Cl + C₄H₈O (THALAMOS), $k_{Ref}(T) = (3.84 \pm 0.48) \times 10^{-10} \exp[-(116 \pm 0.17)/T]$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹									
275	9.45	4.58	17.7		0.992 ± 0.003	2.49 ± 0.02	1.00 ± 0.03	2.51 ± 0.07	2.50 ± 0.18
296	8.06	5.96	19.7		0.987 ± 0.003	2.55 ± 0.02	1.01 ± 0.03	2.61 ± 0.08	2.56 ± 0.18
306.5	7.76	4.88	17.7		0.920 ± 0.003	2.41 ± 0.02	0.90 ± 0.04	2.38 ± 0.10	2.40 ± 0.17
325	11.9	5.80	21.6		0.842 ± 0.002	2.26 ± 0.01	0.86 ± 0.02	2.31 ± 0.05	2.28 ± 0.16
340.5	9.42	7.95	24.6		0.734 ± 0.002	2.00 ± 0.01	0.73 ± 0.02	1.99 ± 0.05	2.00 ± 0.14
345.5	11.2	10.9	21.6		0.643 ± 0.002	1.76 ± 0.01	0.65 ± 0.03	1.78 ± 0.08	1.76 ± 0.12
350.5	11.2	8.17	24.6		0.558 ± 0.001	1.53 ± 0.01	0.54 ± 0.02	1.48 ± 0.05	1.51 ± 0.11

356	12.1	9.27	24.6		0.412 ± 0.002	1.14 ± 0.01	0.41 ± 0.02	1.13 ± 0.06	1.14 ± 0.08
Reference Reaction: Cl + C₃H₈ (TPCR), $k_{Ref}(T) = 6.54 \times 10^{-11} \exp[-60/T] + 8.12 \times 10^{-11} \exp[90/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$									
^f 275	1560	359		3260			1.88 ± 0.04	2.63 ± 0.06	2.65 ± 0.10
296	1500	576		1960			1.83 ± 0.02	2.56 ± 0.03	2.57 ± 0.07
356	1360	610		1960			0.87 ± 0.02	1.22 ± 0.03	1.24 ± 0.05
^f 356	1660	584		2610			0.88 ± 0.02	1.24 ± 0.03	1.25 ± 0.05

^f Πειράματα που διεξήχθησαν σε πιέσεις 43 Torr, ρυθμιζόμενη με O₂.

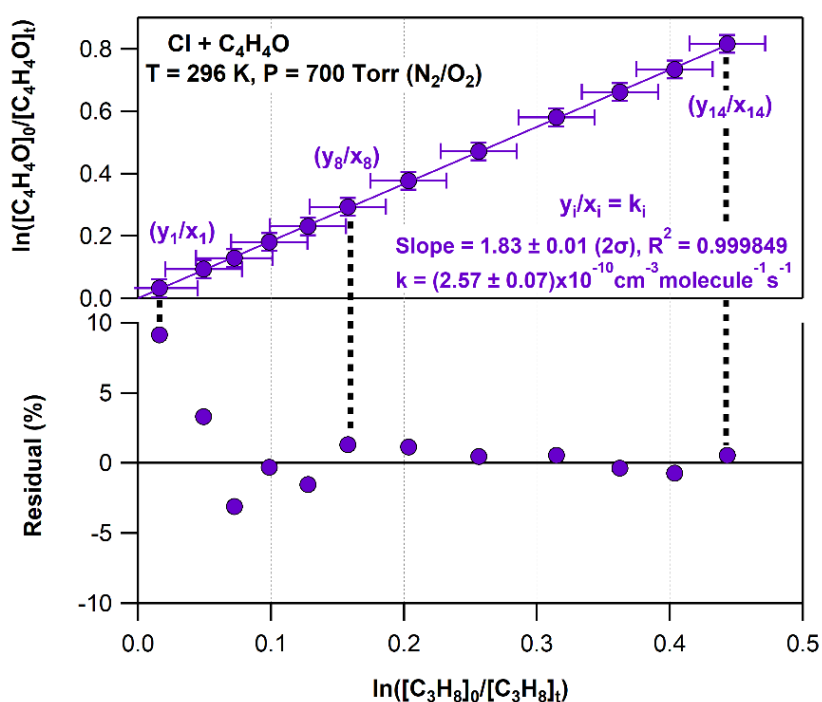
^aΘερμοκρασία διεξαγωγής πειράματος σε K; ^bΣυγκέντρωση σε 10¹⁴ molecule cm⁻³; ^cΛόγος $k_{1,Cl}/k_{Ref,Cl}$ με τη χρήση SIFT-MS; ^dΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων; ^eΣυντελεστής ταχύτητας $k_{1,Cl} 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; ^fΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, μη συμπεριλαμβανομένων των συστηματικών σφαλμάτων; ^gΛόγος $k_{1,Cl}/k_{Ref,Cl}$ με τη χρήση FTIR; ^h $k_{1,Cl}$ (GlobalFit) σε 10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ⁱΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, συμπεριλαμβανομένων των συστηματικών σφαλμάτων

Π – 5.3.1.2: Συγκεντρωτικός πίνακας του συνόλου των πειραματικών συνθηκών και των κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $Cl + C_4H_4O$, σε συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής πίεσης, με την τεχνική VLPR-QMS.

^a T (K)	^b [C ₄ H ₄ O] _r	^c k _{1,Cl} ± ^d 2σ	^e k _{1,HCl} ± ^d 2σ	^f k _{1,Q} ± 2σ	^g (k _{1,HCl} /k _{1,Cl} ± 2σ) %
273	1.69 – 10.2	2.65 ± 0.80	0.72 ± 0.06	1.92 ± 0.80	23.9 ± 5.5
273	2.67 – 16.9	2.63 ± 0.83	-	-	-
^hk(273 K):		(2.63 ± 0.21)	(0.72 ± 0.11)	(1.91 ± 0.24)	(27 ± 6)
283	1.71 – 14.6	1.63 ± 0.34	0.43 ± 0.28	1.20 ± 0.44	26 ± 15
296	1.00 – 10.9	1.27 ± 0.41	0.61 ± 0.19	0.54 ± 0.45	48 ± 5
296	1.70 – 17.5	1.16 ± 0.18	0.62 ± 0.04	0.66 ± 0.18	53 ± 6
^hk(296 K):		(1.23 ± 0.20)	(0.62 ± 0.11)	(0.60 ± 0.23)	(50 ± 9)
315	2.3 – 21.5	1.08 ± 0.17	0.71 ± 0.04	0.36 ± 0.17	66 ± 11
333	1.75 – 15.1	1.30 ± 0.25	0.93 ± 0.04	0.25 ± 0.25	72 ± 9
333	1.54 – 17.9	1.15 ± 0.34	0.96 ± 0.30	0.19 ± 0.45	83 ± 7
^hk(333 K):		(1.23 ± 0.14)	(0.95 ± 0.05)	(0.28 ± 0.15)	(77 ± 11)
343	2.31 – 20.2	1.12 ± 0.15	0.96 ± 0.08	0.48 ± 0.17	86 ± 8
353	1.00 – 10.4	1.35 ± 0.37	1.22 ± 0.33	0.13 ± 0.49	90 ± 9
353	2.01 – 15.2	1.26 ± 0.58	1.21 ± 0.25	0.05 ± 0.63	96 ± 12
^hk(353 K):		(1.30 ± 0.06)	(1.22 ± 0.08)	(0.08 ± 0.10)	(94 ± 10)
363	2.11 – 15.9	1.46 ± 0.26	1.50 ± 0.35	-	103 ± 7
363	1.86 – 13.2	1.52 ± 0.16	1.46 ± 0.16	0.06 ± 0.23	96 ± 10
^hk(363 K):		(1.49 ± 0.11)	(1.48 ± 0.12)	(0.01 ± 0.16)	(99 ± 10)

^aΘερμοκρασία διεξαγωγής πειράματος σε K; ^bΣυγκεντρώσεις σε 10¹¹ molecule cm⁻³; ^cΣυνολικός συντελεστής ταχύτητας σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^dH αβεβαιότητα (2σ) σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % και προκύπτει από την error-weighted προσαρμογή των σημείων; ^eΣυντελεστής ταχύτητας μονοπατιού παραγωγής HCl σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^fΣυντελεστής ταχύτητας μονοπατιού προσθήκης που προκύπτει μέσω k_{1,Q} (k_{Cl} – k_{HCl}) σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. Τα σφάλματα που προκύπτουν μέσω διάδοσης των σφαλμάτων των επιμέρους k; ^gΣυνεισφορά μονοπατιού παραγωγής HCl ως προς το συνολικό συντελεστή ταχύτητας; ^hΟι συντελεστές ταχύτητας k_{1,Cl}, k_{1,HCl}, k_{1,Q} που προκύπτουν από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων όλων των πειραμάτων για κάθε θερμοκρασία (global fits) σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. Τα σφάλματα δηλώνουν την αβεβαιότητα (2σ) σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % και προκύπτει από την error-weighted προσαρμογή των σημείων.

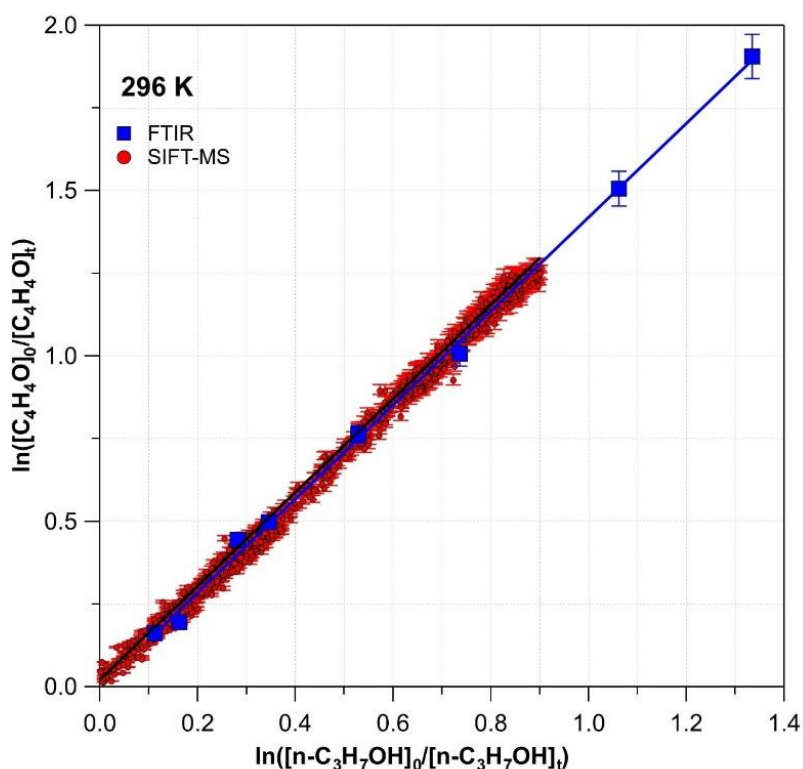
Στο διάγραμμα Δ – 5.3.1.1 απεικονίζονται, ενδεικτικά, τα κινητικά αποτελέσματα για πείραμα που διεξήχθη στην πειραματική διάταξη TPCR/FT-IR, σε συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, $T = 296 \text{ K}$ και $P = 700 \text{ Torr}$ (N_2/O_2), αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας την αντίδραση αναφοράς Ref13. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της εξίσωσης E – 5.1.1, μέσω της οποίας προκύπτει ο λόγος $k_{1,Cl}/k_{\text{Ref13},Cl}$. Επιπρόσθετα, στο δεύτερο πάνελ του διαγράμματος απεικονίζεται το υπολειμματικό διάγραμμα διασποράς, που κατασκευάστηκε για την ποσοτικοποίηση της απόκλισης των σημείων από τη γραμμική συνάρτηση προσαρμογής και για τον έλεγχο της ύπαρξης ενδεχόμενων πειραματικών σφαλμάτων.



Δ – 5.3.1.1: 1^ο πάνελ: Ενδεικτικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$ με τη χρήση της $Cl + C_3H_8$ ως αντίδραση αναφοράς σε $T=296 \text{ K}$, $P=760 \text{ Torr}$ (N_2/O_2) στην πειραματική διάταξη TPCR. Τα error-bars δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση κάθε πειραματικού σημείου 2^ο πάνελ: Υπολειμματικό διάγραμμα διασποράς (Residual plot) των πειραματικών σημείων.

Ο συντελεστής ταχύτητας $k_{1,Cl}^{C_3H_8}$ (296 K, 700 Torr) προσδιορίστηκε $(2.57 \pm 0.07) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με το σφάλμα να αποτελεί το 2σ (95.4 % όριο εμπιστοσύνης), όπως προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων και μετά από διάδοση των τυχαίων σφαλμάτων. Όπως φαίνεται στο πρώτο πάνελ, η ευθεία της γραμμικής προσαρμογής των σημείων διέρχεται από την αρχή των αξόνων, όπως προβλέπεται από την έκφραση E – 5.1.1, ενώ από το Residual Plot φαίνεται η τυχαία διασπορά των πειραματικών δεδομένων που, πέρα από τα αρχικά σημεία μικρών μεταβολών, δεν είναι μεγαλύτερη από 2 %.

Αντίστοιχης ποιότητας διαγράμματα κατασκευάστηκαν και στα κινητικά πειράματα που διεξήχθησαν στην πειραματική διάταξη THALAMOS. Ενδεικτικά, στο διάγραμμα Δ – 5.3.1.2 απεικονίζονται τα αποτελέσματα πειράματος, στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν, συγχρόνως, οι τεχνικές ανίχνευσης FT-IR (μπλε τετράγωνα) και SIFT-MS (κόκκινοι κύκλοι), με αντίδραση αναφοράς Ref11.



Δ – 5.3.1.2: Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$, σε θερμοκρασία 296 K, 760 Torr, με μόρια αναφοράς την $1-C_3H_7OH$, και τη χρήση των τεχνικών ανίχνευσης FTIR (μπλε τετράγωνα) και SIFT-MS (κόκκινοι κύκλοι). Η μπλε και μαύρη γραμμή αναπαριστά την γραμμική προσαρμογή των δεδομένων που αναλύθηκαν με FTIR και SIFT-MS, αντίστοιχα.

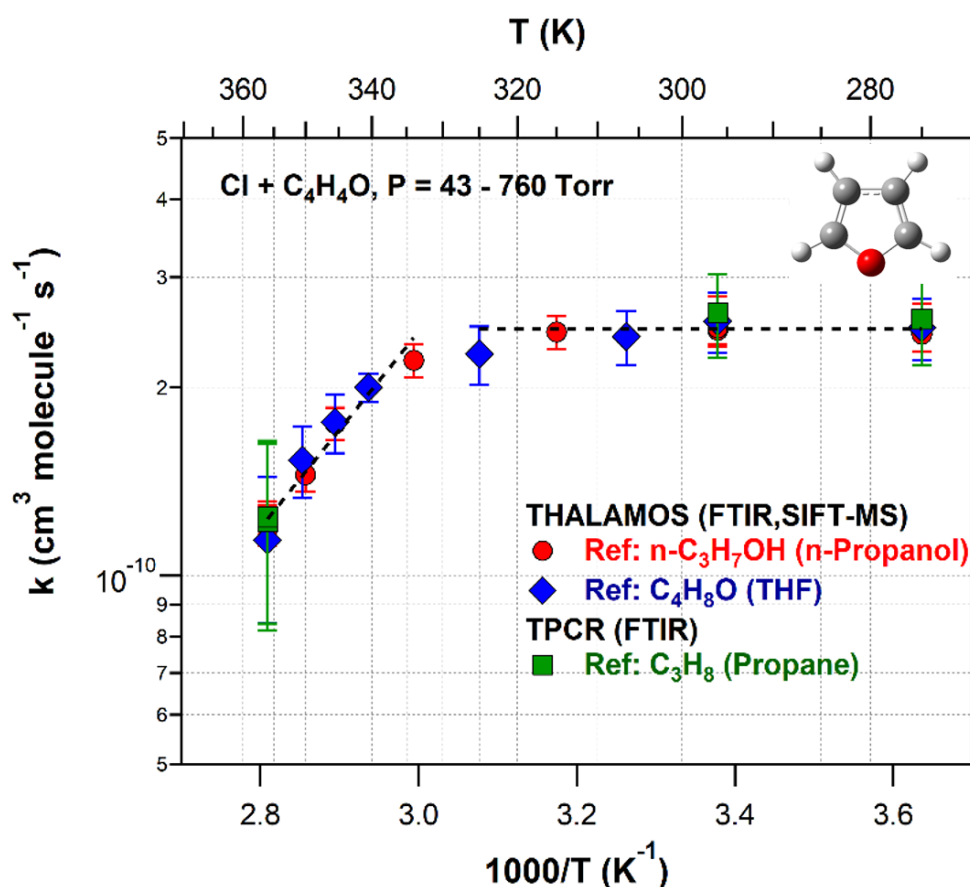
Τα κινητικά αποτελέσματα με τη χρήση των δύο τεχνικών ανίχνευσης είναι σε εξαιρετική συμφωνία μεταξύ τους, $\sim 2\%$. Ο συντελεστής ταχύτητας που μετρήθηκε είναι $k_{1,Cl}^{C_4H_4O}(296\text{ K}, 760\text{ Torr}) = (2.48 \pm 0.09) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (2σ) και δεν αποκλίνει σημαντικά ($< 4\%$), από τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν στην TPCR, με την έτερη αντίδραση αναφοράς.

Από το σύνολο των πειραμάτων, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με το φουράνιο μετρήθηκε $k_{1,Cl}(296\text{ K}, 760\text{ Torr}) = (2.48 \pm 0.17) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με την αβεβαιότητα να αναφέρεται σε όριο εμπιστοσύνης 95.4% (2σ) και συμπεριλαμβάνει τα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων. Τα αποτελέσματα για αυτές τις συνθήκες, συγκρίθηκαν με τη μοναδική βιβλιογραφικά διαθέσιμη μελέτη²⁶,

στην οποία ο συντελεστής ταχύτητας μετρήθηκε $k_{1,Cl}(296K, 760 \text{ Torr}) = (2.00 \pm 0.20) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και είναι ~25 % μικρότερος συγκριτικά με την τιμή της διατριβής. Ωστόσο, η τελική τιμή που δίνουν οι *Cabanas et al.*²⁶ αποτελεί το μέσο όρο των μετρήσεών τους, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά, $k = (1.9 - 2.4) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με την αβεβαιότητα να κυμαίνεται από 5 έως 20 %, συμπεριλαμβάνοντας αποκλειστικά τα τυχαία σφάλματα. Συνεπώς, δεδομένης της χαμηλής ακρίβειας των μετρήσεών τους, τα αποτελέσματα είναι σε σχετική συμφωνία.

Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{1,Cl}(T, 760 \text{ Torr})$

Το σύνολο των τιμών του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, $k_{1,Cl}(T)$, σε πίεση 760 Torr και θερμοκρασιακό εύρος $T = 275 - 356 \text{ K}$ παρατίθενται στον πίνακα Π – 5.3.1.1 και αναπαρίστανται συναρτήσεως του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1000/T$), στο διάγραμμα Δ – 5.3.1.3.



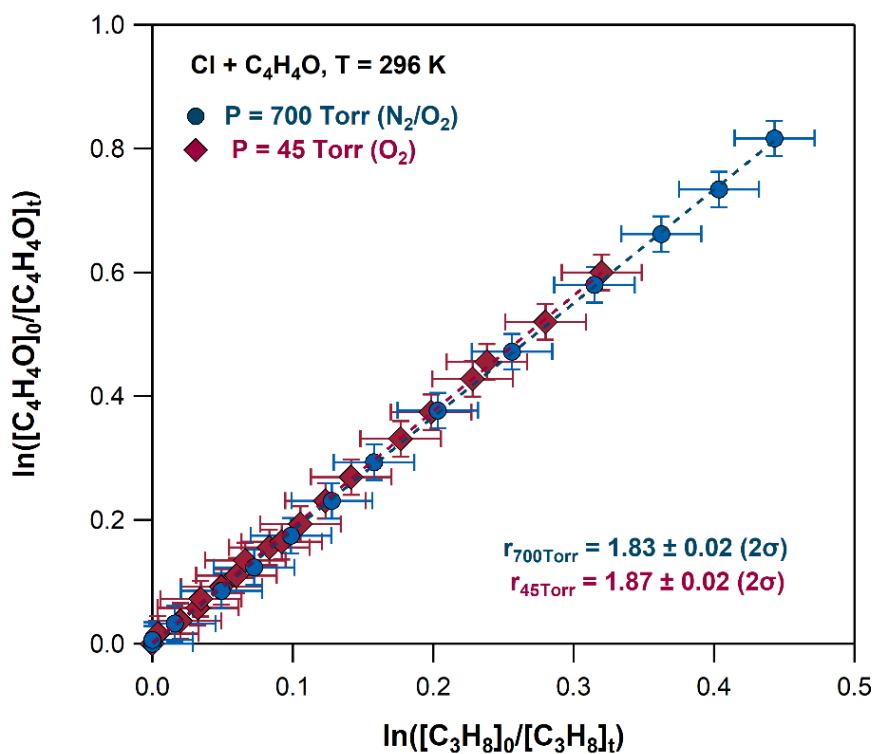
Δ – 5.3.1.3: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$ από τη θερμοκρασία. Τα error bars δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση κατά το προσδιορισμό του k . Οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές αποτελούν την προσαρμογή των σημείων στις δύο διαφορετικές περιοχές του διαγράμματος.

Όπως παρατηρείται, σε θερμοκρασίες μεταξύ 275 και 325 K, που περιλαμβάνουν το αντιπροσωπευτικό εύρος συνθηκών της ατμόσφαιρας, ο $k_{1,Cl}$ είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας και για ατμοσφαιρικούς σκοπούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί η τιμή $k_{1,Cl}(275\text{ K}) = (2.47 \pm 0.06) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Αντίθετα, σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, $T > 325\text{ K}$, παρατηρήθηκε μείωση του $k_{1,Cl}$, η οποία φτάνει στο ~54 % σε $T = 356\text{ K}$. Η προσαρμογή των σημείων στο συγκεκριμένο εύρος, έγινε μέσω έκφρασης τύπου Arrhenius $k_{1,Cl}(T, 760\text{ Torr}) = (5.00 \pm 4.68) \times 10^{-15} \times \exp[(3600 \pm 650)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και η συμπεριφορά των πειραματικών δεδομένων αναπαρίσταται ικανοποιητικά για τις συγκεκριμένες συνθήκες.

Η συγκεκριμένη τάση δηλώνει την αλλαγή μηχανισμού σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 325 K, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες δεν αποκλείεται ο συναγωνισμός παράλληλων ή/και διαδοχικών διεργασιών. Η απότομη μείωση του $k_{1,Cl}$, σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 325\text{ K}$), δηλώνει τη μείωση της συνεισφοράς του μονοπατιού της προσθήκης, ακόμα και σε συνθήκες σχετικά υψηλής συγκέντρωσης τρίτου σώματος, καθώς το adduct, λόγω του μεγάλου ενεργειακού περιεχομένου του συστήματος, δεν μπορεί να σταθεροποιηθεί αποτελεσματικά και να οδηγήσει την αντίδραση στο σχηματισμό των προϊόντων, κατόπιν θερμικής σταθεροποίησής του. Για το λόγο αυτό, η μελέτη της εν λόγω διεργασίας, σε συνθήκες μειούμενης συγκέντρωσης τρίτου σώματος και σε θερμοκρασία δωματίου είναι απαραίτητη και, επιπλέον, κρίσιμες μηχανιστικές πληροφορίες αναμένεται να εξαχθούν από τη μελέτη της αντίδρασης στο όριο μηδενικής πίεσης.

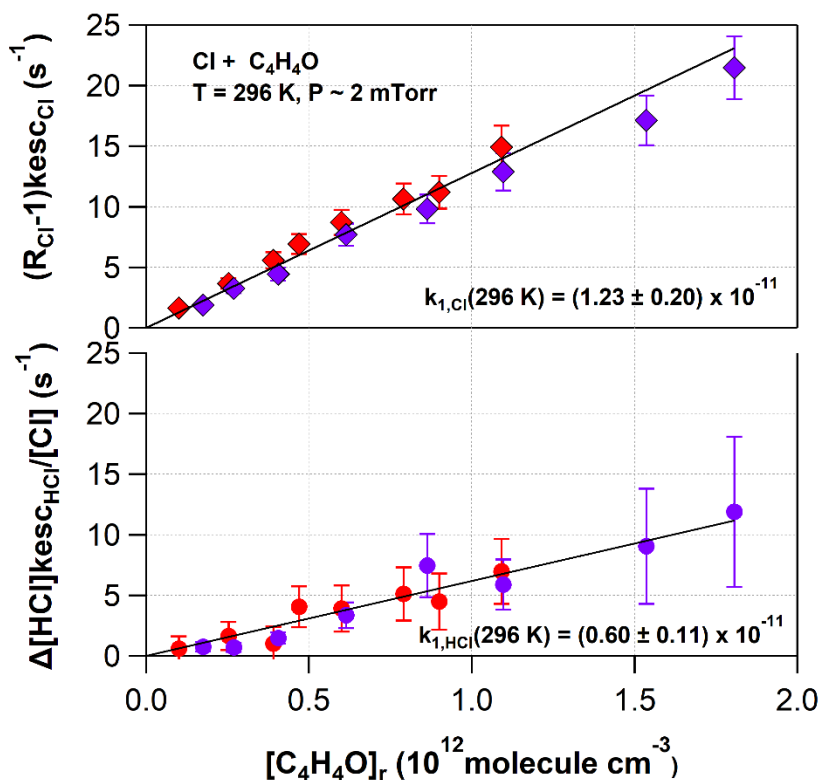
Έλεγχος Εξάρτησης $k_{1,Cl}$ (296 K, P) από την Πίεση

Στο επόμενο στάδιο της κινητικής μελέτης της αντίδρασης ατόμων Cl με το φουράνιο μετρήθηκε η εξάρτηση του $k_{1,Cl}(296\text{ K, P})$, από την πίεση, με σκοπό να ελεγχθεί κατά πόσο ο σύνθετος μηχανισμός της αντίδρασης επηρεάζει την τιμή του συντελεστή ταχύτητας, σε θερμοκρασία δωματίου. Καθώς, όπως αποτυπώνεται στον πίνακα Π – 5.3.1.1 και το διάγραμμα Δ – 5.3.1.4, σε εύρος πιέσεων 43 – 760 Torr δεν μετρήθηκε εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση, διεξήχθησαν πειράματα στο όριο μηδενικής πίεσης (~2 mTorr), προκειμένου να ελεγχθεί το ενδεχόμενο σταθεροποίησης του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, μέσω αυτοδιαχείρισης της περίσσειας ενέργειας του διεγερμένου adduct στους εσωτερικούς του βαθμούς ελευθερίας, με χρήση της τεχνικής VLPR-QMS.



Δ – 5.3.1.4: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$, από την πίεση, 45 – 700 Torr και θερμοκρασία 296 K, με μόριο αναφοράς το C_3H_8 .

Στο Δ – 5.3.1.5 απεικονίζονται τα κινητικά διαγράμματα προσδιορισμού του συνολικού συντελεστή απόλυτης ταχύτητας, στο όριο μηδενικής πίεσης, $k_{1,Cl}(296\text{ K}, P \rightarrow \emptyset)$, καθώς και του συντελεστή ταχύτητας σχηματισμού HCl , $k_{1,HCl}(296\text{ K}, P \rightarrow \emptyset)$. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει των εκφράσεων E – 4.10.4.1.4 και E – 4.10.4.1.10.



Δ – 5.3.1.5: Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού των συντελεστών απόλυτης ταχύτητας $k_{1,Cl}$ (άνω) και $k_{1,HCl}$ (κάτω) της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$ σε θερμοκρασία $T = 296\text{ K}$ και πίεση $P \sim 2\text{ mTorr}$ με τη τεχνική VLPR-QMS. Τα διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν στις διαφορετικές μετρήσεις που έχουν γίνει ενώ τα error-bars αντικατοπτρίζουν την ακρίβεια της μέτρησης και προκύπτουν μέσω διάδοσης σφαλμάτων.

Η τιμή του συνολικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$ και του συντελεστή ταχύτητας σχηματισμού HCl , στο όριο μηδενικής πίεσης και σε θερμοκρασία 296 K , μετρήθηκε $k_{1,Cl}(296\text{ K}, P \rightarrow 0) = (1.23 \pm 0.20) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ και $k_{1,HCl}(296\text{ K}, P \rightarrow 0) = (0.62 \pm 0.11) \times 10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$, αντίστοιχα. Η συνεισφορά του συντελεστή ταχύτητας σχηματισμού του HCl στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης μετρήθηκε $\sim 50\%$, γεγονός που καταδεικνύει ότι η παρουσία τρίτου σώματος για τη θερμική σταθεροποίηση του ενδιάμεσου, δονητικοπεριστροφικά διεγερμένου, adduct, μέσω κρούσεων, επιδρά ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου, ενδεχόμενα επιπρόσθετα της αποδιέγερσής του, μέσω ανακατανομής της περίσσειας ενέργειας στους εσωτερικούς δονητικοπεριστροφικούς βαθμούς ελευθερίας του μορίου.

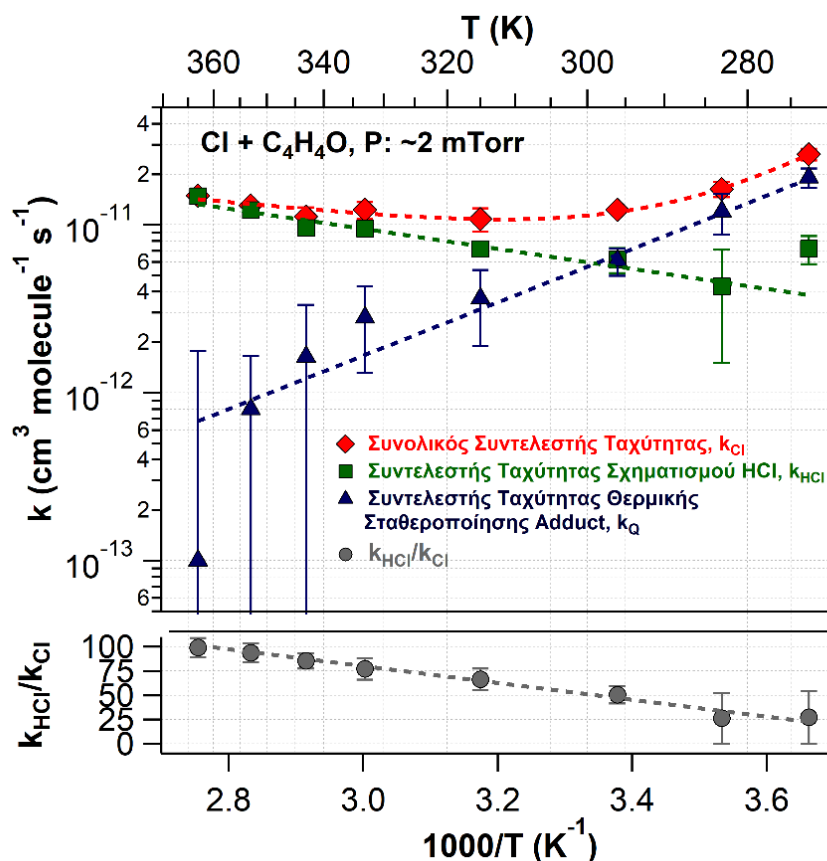
Ο $k_{1,Cl}$ στο όριο μηδενικής πίεσης μετρήθηκε 20 φορές μικρότερος συγκριτικά με τον αντίστοιχο σε πίεση 760 Torr υποδηλώνοντας ότι σε μικρές συγκεντρώσεις τρίτου σώματος η περίσσεια της ενέργειας, που εντοπίζεται στο σχηματιζόμενο δεσμό του adduct, δεν απάγεται αποτελεσματικά, με αποτέλεσμα το adduct, εν μέρει, να

διασπάται, επανασηματίζοντας τα αρχικά αντιδρώντα και οδηγώντας σε βραδύτερο σχηματισμό προϊόντων. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει επιπλέον, ότι για τις δεδομένες συνθήκες παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης, όπως ρυθμίστηκαν, η σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος δεν συμβαίνει στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, που μπορεί να δράσει ως απαγωγός ενέργειας, γεγονός που επίσης ελέγχθηκε αλλάζοντας την οπή διαφυγής, προκειμένου να παρατηρηθούν ενδεχόμενες μεταβολές στον μετρούμενο συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Τα συγκεκριμένα πειράματα ελέγχου είναι απαραίτητα σε όλες τις περιπτώσεις αντιδράσεων που συμβαίνουν μέσω μηχανισμού προσθήκης και προϋποτίθενται για την αξιόπιστη μέτρηση του k .

Όπως αποδείχθηκε, σε θερμοκρασία 296 K, ο $k_{1,HCl}$ έχει σημαντική συνεισφορά στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Επισημαίνεται ότι το HCl, μπορεί να σχηματίζεται μέσω της απευθείας απόσπασης κάποιου υδρογόνου του φουρανικού δακτυλίου από το Cl, καθώς επίσης μέσω μηχανισμού απόσπασης τεσσάρων κέντρων, που έπεται της προσθήκης του Cl στο διπλό δεσμό ή από κάποιο άλλο παράλληλο μονοπάτι μετασχηματισμού του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, που μπορεί να περιλαμβάνει το άνοιγμα του δακτυλίου. Οι δύο τελευταίοι μηχανισμοί υπάγονται στην κατηγορία του Μηχανισμού Χημικής Ενεργοποίησης (Chemical Activation Mechanism, CAM). Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω ο μηχανισμός, μέσω του οποίου συμβαίνει η αντίδραση προσδιορίστηκε, επιπλέον, η εξάρτηση του λόγου $k_{1,HCl}/k_{1,Cl}$, από τη θερμοκρασία, ήτοι σε συνθήκες που μεταβάλλεται η σταθερότητα του δονητικοπεριστροφικά διεγερμένου ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης.

Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{1,Cl}$ και $k_{1,HCl}$ σε $P = 2 \text{ mTorr}$

Στο διάγραμμα Δ – 5.3.1.6 αποτυπώνεται η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας $k_{1,Cl}$ (ρόμβοι), $k_{1,HCl}$ (τετράγωνα) και $k_{1,Q}$ (τρίγωνα), από τη θερμοκρασία ($1000/T$), με το $k_{1,Q}$ να αποτελεί το προϊόν της αφαίρεσης των δύο έτερων συντελεστών ταχύτητας και να περιγράφει όλες τις υπόλοιπες μηχανιστικές διαδικασίες αντίδρασης. Στο δεύτερο πάνελ αναπαρίσταται η επί τοις % συνεισφορά των καναλιών παραγωγής HCl, $100 \times k_{1,HCl}/k_{1,Cl}$, στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Δ – 5.3.1.6: 1^ο πάνελ: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εξάρτησης των $k_{1,Cl}$ (κόκκινο), $k_{1,HCl}$ (πράσινο) και k_Q (μπλε) της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$, από τη θερμοκρασία σε εύρος 273 – 363 K και πίεση ~2 mTorr.. Με διακεκομμένες γραμμές φαίνονται οι προσαρμογές των σημείων για τους τρεις συντελεστές ταχύτητας. 2^ο πάνελ: % συνεισφορά του μονοπατιού παραγωγής HCl στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας, που προκύπτει από το λόγο $k_{1,HCl}/k_{1,Cl}$.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας ($k_{1,Cl}$) δεν παρουσιάζει απλή εκθετική μεταβολή με το αντίστροφο της θερμοκρασίας, όπως προβλέπει η έκφραση Arrhenius, γεγονός που δηλώνει την παρουσία πολλαπλών μονοπατιών αντίδρασης. Για την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε διπλή εκθετική συνάρτηση (double exponential fit), η οποία προσαρμόζει ικανοποιητικά τα κινητικά δεδομένα, στο εύρος θερμοκρασιών που διεξήχθησαν οι μετρήσεις, μέσω της έκφρασης $k_{1,Cl}(T, P \rightarrow \emptyset) = (1.79 \pm 1.72) \times 10^{-10} \exp[-(920 \pm 339)/T] + (1.76 \pm 7.32) \times 10^{-20} \exp[(5694 \pm 1110)] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Όπως προέκυψε από τις μετρήσεις, ο $k_{1,HCl}(T, P \rightarrow \emptyset)$ αυξάνεται, με αύξηση της θερμοκρασίας και σε θερμοκρασία 363 K, ο σχηματισμός του HCl αποτελεί το κυρίαρχο μονοπάτι αντίδρασης ($k_{1,HCl}/k_{1,Cl} = \sim 100\%$). Η εξάρτηση του $k_{1,HCl}$ από το αντίστροφο της θερμοκρασίας προσαρμόζεται ικανοποιητικά με τη χρήση απλής εκθετικής συνάρτησης (single exponential fit), $k_{1,HCl}(T, P \rightarrow \emptyset) = (5.80 \pm 2.95) \times 10^{-10}$

$\exp[-(1372 \pm 169)] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με τη συνολική ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης να είναι θετική. Παρά το γεγονός ότι η θετική ενέργεια ενεργοποίησης δεν δηλώνει απαραίτητα μηχανισμό απευθείας απαγωγής υδρογόνου, στην προκειμένη περίπτωση παρέχει ενδείξεις ότι πρακτικά εξαιρείται πλήρως από την εικόνα ο μηχανισμός σταθεροποίησης του δονητικοπεριστροφικά διεγερμένου ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, σε υψηλές θερμοκρασίες και ο σχηματισμός HCl προέρχεται από τρεις, εν δυνάμει, βασικές διεργασίες: α. απευθείας απόσπαση ατόμων υδρογόνου, β. απόσπαση τεσσάρων κέντρων, αμέσως μετά το σχηματισμό του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης ή του προ-δραστικού συμπλόκου (pre-reactive complex) και γ. άνοιγμα του δακτυλίου κατόπιν σχηματισμού του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης.

Από την αφαίρεση $k_{1,\text{Cl}} - k_{1,\text{HCl}}$ προκύπτει ο συντελεστής ταχύτητας $k_{1,\text{Q}}$, για κάθε θερμοκρασία, ο οποίος περιγράφει το μονοπάτι της θερμικής σταθεροποίησης του διεγερμένου adduct. Όπως αναμένεται, η τιμή του $k_{1,\text{Q}}(\text{T}, \text{P} \rightarrow \emptyset)$ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρατήρηση συνεπής με το σύνθετο μηχανισμό της προσθήκης. Η προσαρμογή των τιμών του, με απλή εκθετική συνάρτηση, οδήγησε στην τύπου Arrhenius έκφραση $k_{1,\text{Q}}(\text{T}, \text{P} \rightarrow \emptyset) = (2.83 \pm 5.44) \times 10^{-17} \exp[(3659 \pm 545)] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, που περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των κινητικών δεδομένων, στο εύρος θερμοκρασιών που διεξήχθη η μελέτη. Σε συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης η συνεισφορά του μονοπατιού της προσθήκης είναι αμελητέα σε υψηλές θερμοκρασίες, γεγονός που υποδεικνύει ότι προϊόντα που προκύπτουν από τη σταθεροποίηση του adduct δεν αναμένονται. Αντίθετα, η συνεισφορά του εν λόγω μονοπατιού γίνεται σημαντική σε θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας δωματίου (73 % σε $\text{T} = 273 \text{ K}$), γεγονός που δηλώνει ότι ο μηχανισμός προσθήκης αναμένεται να είναι ο κύριος μηχανισμός αντίδρασης, σε όλη την έκταση της Ατμόσφαιρας.

5.3.2 Cl + 2-C₅H₆O, $k_{2,Cl}$

Τα πειράματα προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης ατόμων Cl με το 2-μεθυλ-φουράνιο (2-MF), που πραγματοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη THALAMOS, διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος $T = 273 - 353$ K και πίεση $P = 760$ Torr (N₂/O₂). Η πρόδρομη ένωση που επιλέχθηκε για την παραγωγή των δραστικών οντοτήτων ήταν το μοριακό χλώριο, Cl₂ και οι αντιδράσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των $k_{2,Cl}$, ήταν οι Ref11 και Ref12 (§5.3.1). Για την παρακολούθηση της προόδου των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά η Ήπιου Χημικού Ιονισμού Φασματομετρία Μαζών και το ιόν που επιλέχθηκε για το χημικό ιονισμό των αντιδρώντων και την ανάλυση των δεδομένων ήταν το [H₃O]⁺. Ο λόγος m/z, που καταγράφηκε για το 2-MF ήταν m/z: 83 ([C₅H₇O]⁺) και οι λόγοι m/z για τα μόρια αναφοράς ήταν αντίστοιχοι, με αυτούς που παρατέθηκαν στο κεφάλαιο §5.3.1. Τα κινητικά διαγράμματα κατασκευάστηκαν βάσει της έκφρασης E – 5.5.1, καθώς δεν παρατηρήθηκαν φαινόμενα δευτερογενούς κατανάλωσης, ούτε για τη φουρανική ένωση, ούτε για τα μόρια αναφοράς.

Στην TPCR/FT-IR, τα πειράματα προσδιορισμού του $k_{2,Cl}$ διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος 273 – 363 K και σε πιέσεις μεταξύ 40 έως 700 Torr. Η παραγωγή ατόμων Cl έγινε μέσω φωτοδιάσπασης του C₂O₂Cl₂ (3ω, λ = 355 nm) και για τη μέτρηση των $k_{2,Cl}(T, P)$, χρησιμοποιήθηκαν οι αντιδράσεις αναφοράς Ref12 και Ref13 (§5.3.1). Στα συγκεκριμένα πειράματα παρατηρήθηκε ότι το 2-MF καταναλώνεται, ετερογενώς, στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και η δευτερογενής κατανάλωσή του, $k_{2,Loss}$, που προσδιοριζόταν καθημερινά, συμπεριλήφθηκε στην κινητική ανάλυση (§4.6)

Τέλος, ο προσδιορισμός των συντελεστών απόλυτης ταχύτητας, $k_{2,Cl}$ και $k_{2,HCl}$, στο όριο μηδενικής πίεσης και σε θερμοκρασιακό εύρος $T = 273 - 363$ K, έγινε με τη χρήση των μεθόδων R_1 και R_2 (§4.10.4.1). Τα κινητικά πειράματα διεξήχθησαν σε αντιδραστήρα όγκου 45 cm³ και οπή διαφυγής διαμετρήματος $d = 5$ mm. Τα άτομα Cl παρήχθησαν υποβάλλοντας μίγμα 8.1 % Cl₂/He, σε μικροκυματική εκκένωση, καθώς έρεε διαμέσω επιστρωμένου (H₃BO₃/H₃PO₄) σωλήνα χαλαζία. Η εισαγωγή του 2-MF έγινε υπό τη μορφή μιγμάτων περιεκτικότητας 6.9 % και 14.7 %, 2-MF/He. Τέλος, η κορυφή m/z που επιλέχθηκε για τη μέτρηση της έντασης και τελικά της συγκέντρωσής του, αντιστοιχεί στο μητρικό ιόν, [C₅H₆O]⁺, m/z = 82.

Στους πίνακες Π – 5.3.2.1 και Π – 5.3.2.2 παρατίθενται τα αποτελέσματα των κινητικών μετρήσεων της αντίδρασης $\text{Cl} + 2\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$, για θερμοκρασιακό εύρος 273 – 363 K και για πιέσεις 40 – 760 Torr και 0.002 mTorr, αντίστοιχα.

Π – 5.3.1.1: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $Cl + 2-C_5H_6O$, σε $T = 273 - 363$ K και $P = 40 - 760$ Torr.

^a T (K)	^b [2-MF] ₀	^b [Ref] ₀	^b [Cl ₂] ₀	^b [C ₂ O ₂ Cl ₂] ₀	^c r ± ^d 2σ	^e k _{2,Cl} ± ^f 2σ
Reference Reaction: Cl + C₃H₈ (TPCR), $k_{ref}(T) = 6.54 \times 10^{-11} \exp[-60/T] + 8.12 \times 10^{-11} \exp[90/T]$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
273	890	737	-	1780	3.01 ± 0.08	4.18 ± 0.11
296	965	639	-	1609	3.02 ± 0.02	4.14 ± 0.09
333	1086	486	-	2172	2.90 ± 0.04	3.92 ± 0.06
343	1180	862	-	1864	2.72 ± 0.05	3.67 ± 0.07
348	985	784	-	2356	2.56 ± 0.04	3.45 ± 0.08
353	1150	661	-	2302	2.38 ± 0.04	3.20 ± 0.06
^f 353	1343	507	-	2686	2.40 ± 0.06	3.22 ± 0.08
353	1535	617	-	2302	2.36 ± 0.03	3.17 ± 0.11
363	1381	986	-	2762	2.19 ± 0.05	2.93 ± 0.13
^f 363	1050	753	-	2762	2.22 ± 0.04	2.98 ± 0.06
Reference Reaction: Cl + C₄H₈O (TPCR, THALAMOS), $k_{ref}(T) = (3.84 \pm 0.48) \times 10^{-10} \exp[-(116 \pm 0.17)/T]$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
274	2.02	1.94	11.2	-	1.65 ± 0.01	4.14 ± 0.02
296	1.72	2.60	7.53	-	1.53 ± 0.01	3.96 ± 0.03
313	1.48	2.58	12.9	-	1.53 ± 0.01	4.04 ± 0.02
334	2.16	2.53	7.46	-	1.41 ± 0.01	3.82 ± 0.03
343	2.21	2.85	9.67	-	1.31 ± 0.01	3.56 ± 0.02
353	985	724	-	2356	1.20 ± 0.04	3.31 ± 0.11
Reference Reaction: Cl + n-C₃H₇OH (THALAMOS), $k_{ref}(T) = (2.68 \pm 0.20) \times 10^{-10} \exp[-(172 \pm 210)/T]$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						
283	1.72	1.85	10.8	-	2.35 ± 0.02	4.02 ± 0.04
296	1.35	1.98	7.58	-	2.31 ± 0.04	4.02 ± 0.07
306	1.42	1.95	7.47	-	2.24 ± 0.01	3.96 ± 0.03
323	1.38	2.18	8.07	-	2.16 ± 0.01	3.91 ± 0.02
Global Fit: $k_{2,Cl}(296$ K, 760 Torr) = $(4.12 \pm 0.02) \times 10^{-10}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹						

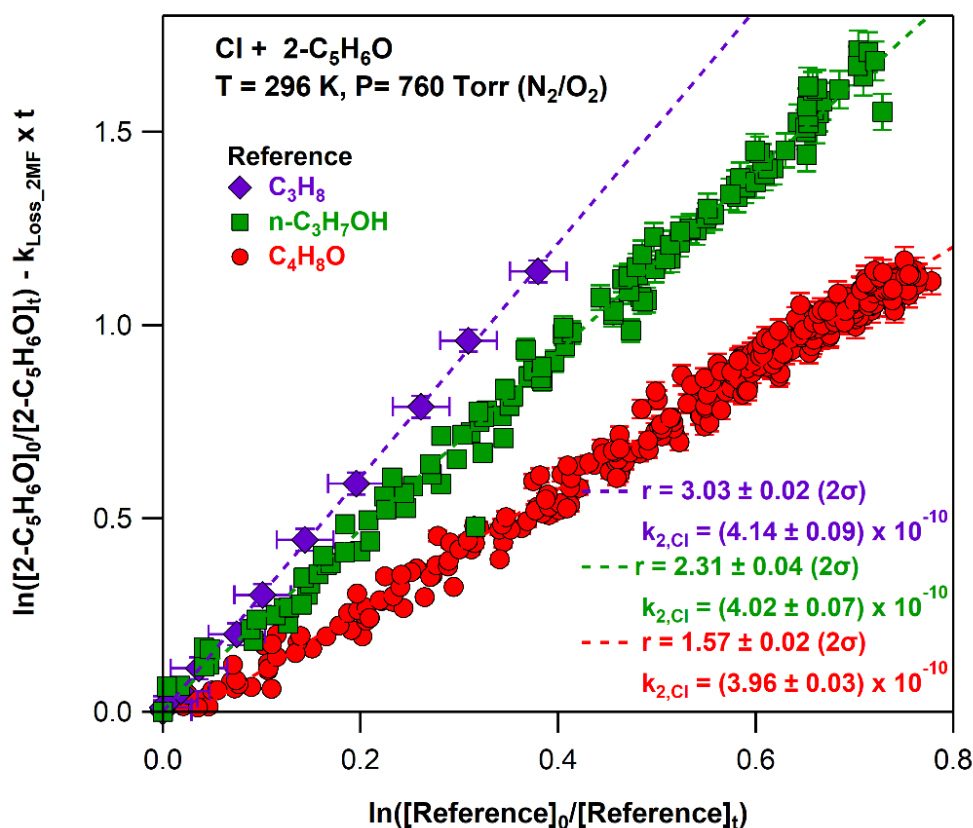
^f Πειράματα που διεξήχθησαν σε πιέσεις 40 Torr, ρυθμιζόμενη με O₂. ^aΘερμοκρασία διεξαγωγής πειράματος σε K; ^bΣυγκέντρωση σε 10¹⁴ molecule cm⁻³; ^cΛόγος $k_{2,Cl}/k_{ref,Cl}$; ^dΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 9.54%, που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων; ^eΣυντελεστής ταχύτητας $k_{2,Cl}$ 10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^fΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 %, μη συμπεριλαμβανομένων των συστηματικών σφαλμάτων.

Π – 5.3.2.2: Συγκεντρωτικός πίνακας του συνόλου των πειραματικών συνθηκών και των κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $Cl + 2-C_5H_6O$, σε συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής πίεσης, με την τεχνική VLPR-QMS.

^a T (K)	^b [Cl] _r	^b [2-MF] _r	^c $k_{2,Cl} \pm 2\sigma^d$	^e $k_{2,HCl} \pm 2\sigma^d$	^f $(k_{2,HCl}/k_{2,Cl} \pm 2\sigma) \%$
253	0.60 – 1.92	0.55 – 5.13	2.50 ± 0.32^e	1.19 ± 0.30	47.6 ± 5.2
253	0.19 – 1.51	1.0 – 5.32	2.52 ± 0.32^e	1.16 ± 0.08	46.0 ± 2.0
^s $k(253\text{ K})$:			(2.50 ± 0.30)	(1.16 ± 0.15)	(47 ± 8)
273	0.26 – 1.25	0.56 – 6.17	1.60 ± 0.18^e	1.21 ± 0.08	75.6 ± 3.1
273	0.20 – 1.94	0.52 – 6.34	1.71 ± 0.17^e	1.02 ± 0.26	59.6 ± 7.6
^j $k(273\text{ K})$:			(1.65 ± 0.24)	(1.12 ± 0.12)	(68 ± 112)
296	0.31 – 2.56	0.92 – 3.46	1.17 ± 0.20^e	1.24 ± 0.15	106 ± 13
296	0.47 – 3.51	0.12 – 4.62	1.08 ± 0.15^e	1.25 ± 0.18	116 ± 10
296	0.55 – 2.54	0.71 – 7.50	1.00 ± 0.17^e	-	
			1.07 ± 0.04^f		
^j $k(296\text{ K})$:			(1.04 ± 0.17)	(1.24 ± 0.16)	(119 ± 24)
313	0.58 – 2.59	1.82 – 10.9	1.08 ± 0.05^e	1.00 ± 0.05	92.6 ± 2.5
^j $k(313\text{ K})$:			(1.08 ± 0.10)	(1.00 ± 0.10)	(88 ± 3)
323	0.36 – 1.88	0.93 – 8.0	1.21 ± 0.14^e	1.25 ± 0.14	103 ± 3
			1.02 ± 0.05^f		122 ± 14
323	1.12 – 5.39	0.38 – 4.5	1.16 ± 0.39^e	1.08 ± 0.10	90.9 ± 16.5
			1.21 ± 0.07^f		89.3 ± 18.3
^j $k(323\text{ K})$:			(1.20 ± 0.13)	(1.19 ± 0.06)	(99 ± 11)
333	0.57 – 2.38	0.57 – 5.9	1.00 ± 0.05^e	1.14 ± 0.11	114 ± 5
333	0.84 – 5.98	1.24 – 7.16	1.38 ± 0.06^e	-	
^j $k(333\text{ K})$:			(1.18 ± 0.15)	(1.14 ± 0.11)	(99 ± 13)
353	0.51 – 1.59	1.7 – 6.9	0.99 ± 0.08^e	0.94 ± 0.02	94.9 ± 12
353	0.55 – 2.05	1.5 – 8.9	0.95 ± 0.03^e	0.96 ± 0.05	101 ± 9
^j $k(353\text{ K})$:			(0.97 ± 0.06)	(0.95 ± 0.02)	(98 ± 6)
363	0.78 – 2.43	0.67 – 5.82	0.59 ± 0.04^e	0.61 ± 0.09	103 ± 15
363	0.41 – 1.61	0.87 – 9.70	0.60 ± 0.97^e	-	
363	1.14 – 3.93	0.75 – 5.62	0.55 ± 0.16^f	-	
^j $k(363\text{ K})$:			(0.59 ± 0.05)	(0.61 ± 0.18)	(101 ± 32)

^aΘερμοκρασία σε K; ^bΣυγκεντρώσεις σε 10^{11} molecule cm^{-3} ; ^c $k_{2,Cl}$ σε 10^{-10} cm^3 molecule⁻¹ s⁻¹; ^dH αβεβαιότητα (2σ) και προκύπτει από την error-weighted προσαρμογή των σημείων; ^e $k_{2,HCl}$ σε 10^{-10} cm^3 molecule⁻¹ s⁻¹; ^fΣυνεισφορά μονοπατιού παραγωγής HCl ως προς το συνολικό συντελεστή ταχύτητας; ^gΟι $k_{2,Cl}$, $k_{2,HCl}$, που προκύπτουν από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων όλων των πειραμάτων για κάθε θερμοκρασία (global fits) σε 10^{-10} cm^3 molecule⁻¹ s⁻¹.

Στο διάγραμμα Δ – 5.3.2.1 παρατίθεται το σύνολο των πειραμάτων προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + 2\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$, σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$, και συνολική πίεση $P = 760 \text{ Torr}$, με τα τρία μόρια αναφοράς, τα οποία αναφέρονται ένθετα, με διαφορετικά σύμβολα και χρώμα. Οι λόγοι $k_{2,\text{Cl}}/k_{\text{Ref},\text{Cl}}$ και οι αντίστοιχες τιμές των $k_{2,\text{Cl}}$, που προκύπτουν, δίνονται, επίσης ένθετα, στο διάγραμμα.



Δ – 5.3.2.1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + 2\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$, σε θερμοκρασία 273 K, 760 Torr, με μόρια αναφοράς το C_3H_8 (ρόμβοι), την $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (τετράγωνα) και το $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (κύκλοι). Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει των εκφράσεων E-5.1.1 και E-5.1.2 και αντικατοπτρίζει το λόγο $k_{2,\text{Cl}}/k_{\text{Ref},\text{Cl}}$.

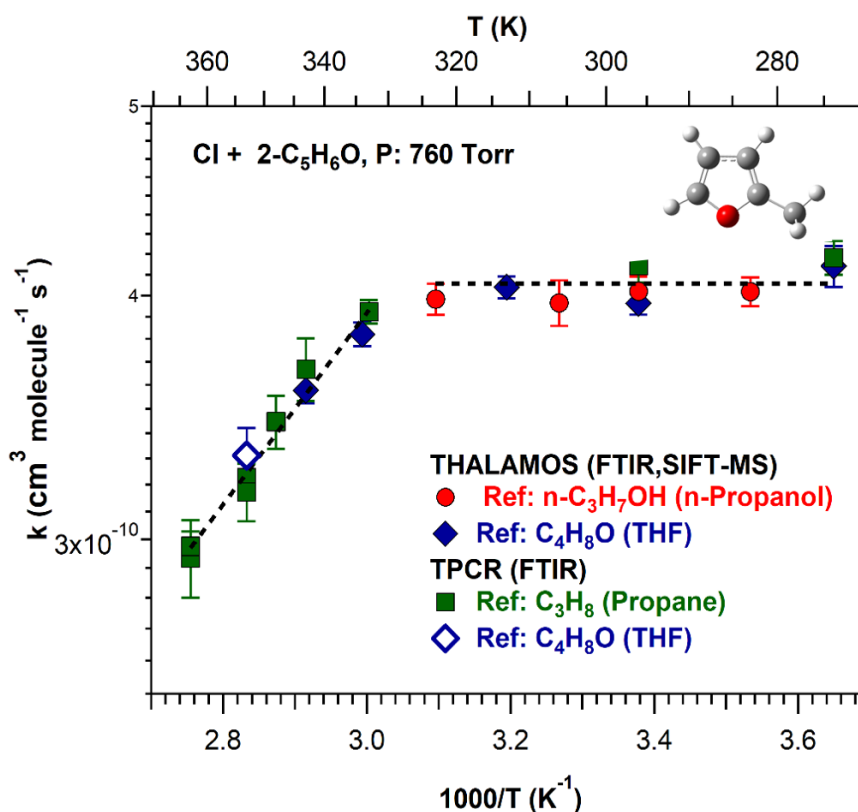
Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα Δ – 5.3.2.1, οι συντελεστές ταχύτητας, $k_{2,\text{Cl}}$, που προέκυψαν με τη χρήση των τριών αντιδράσεων αναφοράς παρουσιάζουν μέγιστη απόκλιση ~4 %, ποσοστό που εμπίπτει εντός των ορίων των τυχαίων σφαλμάτων των μετρήσεων (precision). Συμπεριλαμβάνοντας τα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων στην αβεβαιότητα (2σ), ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης, που προκύπτει από το σύνολο των πειραμάτων, λαμβάνει την τιμή $k_{2,\text{Cl}}(296\text{K}, 760 \text{ Torr}) = (4.06 \pm 0.28) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Η τιμή του συντελεστή ταχύτητας που μετρήθηκε στην παρούσα διατριβή συγκρίθηκε με τη μοναδική βιβλιογραφικά διαθέσιμη μελέτη των Cabanas *et al.*²⁶, οι οποίοι

μέτρησαν το $k_{2,Cl}$, με τη μέθοδο προσδιορισμού συντελεστών σχετικής ταχύτητας. Για την παραγωγή των ατόμων Cl χρησιμοποίησαν τις πρόδρομες ενώσεις θειονυλοχλωρίδιο ($SOCl_2$) και τριχλωρο-ακετυλο-χλωρίδιο (CCl_3COCl) και ως μόρια αναφοράς το C_3H_8 (προπάνιο), το 1- C_4H_8 (1-βουτυλένιο), το trans 2- C_4H_8 (trans 2-βουτυλένιο) και το C_9H_{20} (εννιάνιο). Τα αποτελέσματα των δύο μελετών είναι σε εξαιρετική συμφωνία μεταξύ τους, $\sim 1\%$.

Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{2,Cl}(T, 760 \text{ Torr})$

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + 2-C_5H_6O$ προσδιορίστηκε σε εύρος 273 έως 363 K και τα συνολικά αποτελέσματα που παρατίθενται στον πίνακα Π – 5.3.2.1 αποτυπώνονται στο τύπου Arrhenius διάγραμμα Δ – 5.3.2.2.



Δ – 5.3.2.2: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + 2-C_5H_6O$ συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα error bars δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση κατά το προσδιορισμό του k . Οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές αποτελούν την προσαρμογή των σημείων στις δύο διαφορετικές περιοχές του διαγράμματος.

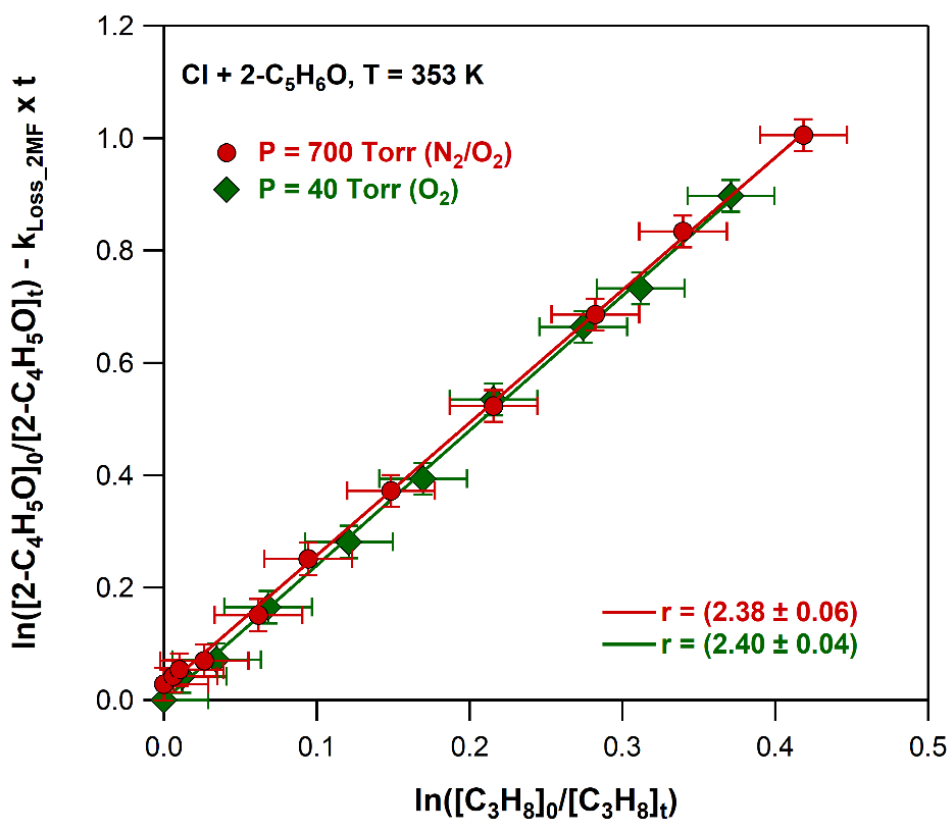
Στο αντιπροσωπευτικό για την ατμόσφαιρα εύρος θερμοκρασιών, 273 έως 323 K, ο $k_{2,Cl}$ είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία και μετρήθηκε $k_{2,Cl} = (4.05 \pm 0.08) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, τιμή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της Ατμόσφαιρας. Αντίθετα, σε εύρος θερμοκρασιών 333 έως 363 K παρατηρήθηκε μείωση του $k_{2,Cl}$, έως και 25 %, για τη μεγαλύτερη θερμοκρασία που διεξήχθησαν πειράματα. Η συμπεριφορά των σημείων στο συγκεκριμένο εύρος, αναπαρίσταται ικανοποιητικότερα από την τύπου Arrhenius έκφραση $k_{2,Cl}(T, 760 \text{ Torr}) = (1.32 \pm 0.25) \times 10^{-11} \times \exp[(1130 \pm 66)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Σε αντιστοιχία με την περίπτωση του φουρανίου, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία για $T < 325 \text{ K}$, γεγονός το οποίο ενδεικνύει σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης, που συντελείται μέσω παράλληλων ή/και διαδοχικών διεργασιών. Η απότομη μείωση του $k_{2,Cl}$, που παρατηρήθηκε σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλώνει την αλλαγή του κυρίαρχου μηχανισμού και τη μείωση της συνεισφοράς του μονοπατιού της προσθήκης στο δραστικό συντελεστή ταχύτητας, λόγω μη αποτελεσματικής σταθεροποίησης του adduct.

Προκειμένου να ελεγχθεί περαιτέρω η σταθερότητα του adduct διεξήχθησαν πειράματα σε μικρότερες πιέσεις, όπου δεν ευνοείται η σταθεροποίηση του adduct, μέσω κρούσεων.

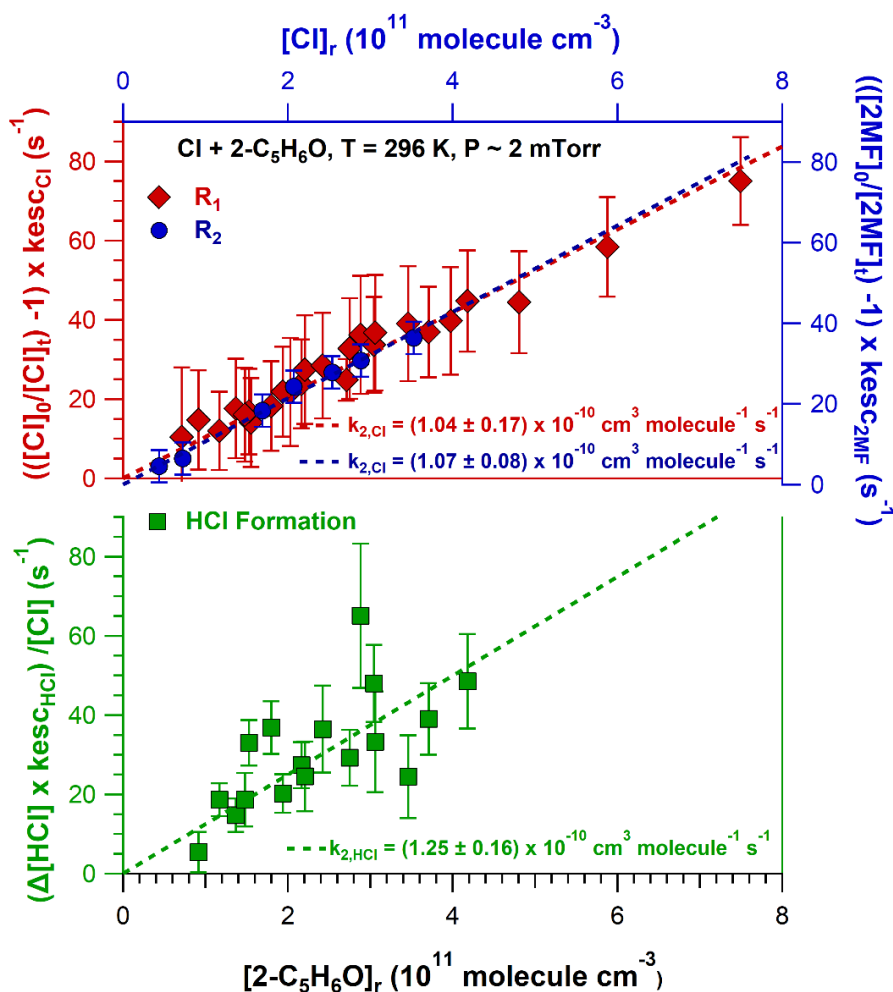
Έλεγχος Εξάρτησης $k_{2,Cl}(296 \text{ K}, P)$ από την Πίεση

Τα πειράματα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση σε εύρος 40 έως 760 Torr, που διεξήχθησαν με την τεχνική TPCR/FTIR, σε $T = 296 \text{ K}$, κατέδειξαν ότι ο $k_{2,Cl}$ παραμένει αμετάβλητος για το συγκεκριμένο, ατμοσφαιρικά σχετικό εύρος πιέσεων. Αντίστοιχες παρατηρήσεις σημειώθηκαν και σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 296 K, συνθήκες στις οποίες τα πειράματα θερμοκρασιακής εξάρτησης του $k_{2,Cl}$, υπέδειξαν ότι η σταθεροποίηση του adduct δεν γίνεται αποτελεσματικά. Ενδεικτικά στο διάγραμμα Δ – 5.3.2.3 απεικονίζονται τα κινητικά διαγράμματα προσδιορισμού του $k_{2,Cl}(353 \text{ K}, P)$ σε $T = 353 \text{ K}$ και πιέσεις $P = 40 \text{ Torr}$ (πράσινοι ρόμβοι). και $P = 700 \text{ Torr}$ (κόκκινοι κύκλοι).



Δ – 5.3.2.3: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + 2-C_5H_6O$, από την πίεση, σε $P = 40 - 700$ Torr και θερμοκρασία 353 K, με μόνιο αναφοράς το C_3H_8 .

Επόμενο στάδιο της μελέτης αποτέλεσε ο έλεγχος της συμπεριφοράς του συνολικού συντελεστή ταχύτητας, πλησιάζοντας στο όριο μηδενικής πίεσης, με την τεχνική VLPR-QMS. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκε ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας $k_{2,Cl}(296\text{ K}, P \rightarrow 0)$ και ο συντελεστής ταχύτητας σχηματισμού του HCl, $k_{2,HCl}(296\text{ K}, P \rightarrow 0)$, σε ~2 mTorr και σε θερμοκρασία 296 K, οι οποίοι παρατίθενται στο Δ – 5.3.2.4, στο πρώτο και στο δεύτερο πάνελ, αντίστοιχα.



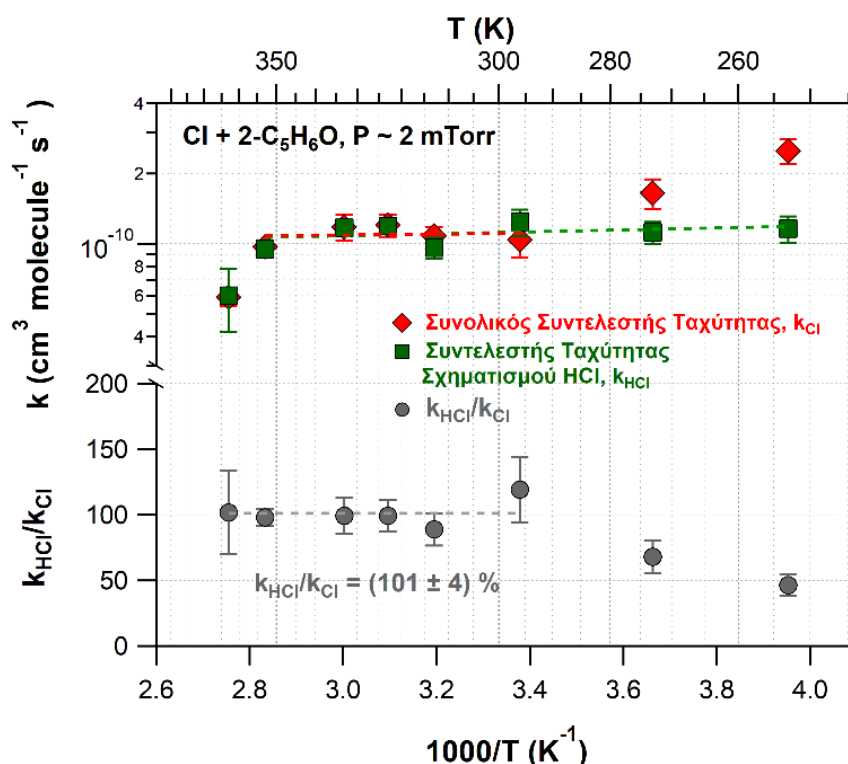
Δ – 5.3.2.4: Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού των συντελεστών απόλυτης ταχύτητας $k_{1,Cl}$ (άνω) και $k_{1,HCl}$ (κάτω) της αντίδρασης $Cl + 2\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$ σε θερμοκρασία 296 K και πίεση ~2 mTorr με τη τεχνική VLPR-QMS.

Από το πρώτο πάνελ του διαγράμματος φαίνεται ότι τα κινητικά πειράματα που διεξήχθησαν με τη χρήση των δύο μεθόδων R_1 (κόκκινοι ρόμβοι) και R_2 (μπλε κύκλοι) οδηγούν σε ταυτοτικές τιμές, $k_{2,Cl}(296 \text{ K}, P \rightarrow \emptyset)$, εντός των ορίων αβεβαιότητας των μετρήσεων, γεγονός που δηλώνει, κατ' αρχήν, την αξιόπιστη μέτρηση του συνολικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Επισημαίνεται ότι η βασική διαφορά των δύο μεθόδων είναι στο αντιδρών, του οποίου καταγράφεται η μεταβολή. Συγκεκριμένα στη μέθοδο R_1 , καταγράφεται η μεταβολή των δραστικών ατόμων Cl, ενώ στη μέθοδο R_2 , του μορίου κλειστής στιβάδας, που πέρα από την κατανάλωσή του ετερογενώς στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, δεν εκκινεί άλλες δευτερογενείς διεργασίες, που ενδέχεται να επηρεάζουν τις κινητικές μετρήσεις. Η τιμή του συνολικού συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση $Cl + 2\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$ και η αντίστοιχη του σχηματισμού HCl, στις συγκεκριμένες συνθήκες, μετρήθηκε $k_{2,Cl}(296 \text{ K}, P \rightarrow \emptyset) = (1.04 \pm 0.17) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και $k_{2,HCl}(296 \text{ K}, P \rightarrow \emptyset) = (1.25 \pm 0.16) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η

αβεβαιότητα είναι το 2σ (95.4 % όριο εμπιστοσύνης), όπως προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων. Η απόκλιση των δύο συντελεστών ταχύτητας είναι ~17 %, διαφορά όμως που εμπίπτει στο όριο των τυχαίων σφαλμάτων των μετρήσεων. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οι $k_{2,Cl}$ και $k_{2,HCl}$ είναι παρεμφερείς και ότι το κυρίαρχο μονοπάτι σε αυτές τις συνθήκες είναι ο σχηματισμός του HCl ($k_{2,HCl}/k_{2,Cl} = 100$ %), το οποίο μπορεί να αποτελεί προϊόν είτε προσθήκης, ακολουθούμενη από απόσπαση τεσσάρων κέντρων (CAM) ή/και απευθείας απόσπασης -H. Η συγκεκριμένη παρατήρηση δηλώνει επίσης ότι το μονοπάτι της θερμικής σταθεροποίησης του adduct, πρακτικά δεν συμμετέχει στο συνολικό σχήμα της αντίδρασης, για τις δεδομένες συνθήκες.

Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{2,Cl}$ και $k_{2,HCl}$ σε $P = 2$ mTorr

Για την περαιτέρω διερεύνηση των μονοπατιών παραγωγής HCl μετρήθηκε η συνεισφορά του $k_{2,HCl}$ στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας συναρτήσει της θερμοκρασίας, $T = 253 - 363$ K. Στο διάγραμμα Δ - 5.3.2.5, αναπαρίσταται η εξάρτηση των $k_{2,Cl}$ (ρόμβοι), $k_{2,HCl}$ (τετράγωνα), καθώς και του λόγου τους, $k_{2,HCl}/k_{2,Cl}$ (κύκλοι), από το αντίστροφο της θερμοκρασίας ($1000/T$), στο όριο μηδενικής πίεσης.



Δ - 5.3.2.5: 1^ο πάνελ: Συγκεντρωτικό διάγραμμα εξάρτησης των $k_{2,Cl}$ (κόκκινο) και $k_{2,HCl}$ (πράσινο) της αντίδρασης $Cl + 2-C_5H_6O$ από τη θερμοκρασία σε εύρος 253 – 363 K και πίεση ~2 mTorr. Με διακεκομμένες γραμμές φαίνονται οι προσαρμογές των σημείων για τους τρεις συντελεστές ταχύτητας. 2^ο πάνελ: % συνεισφορά του μονοπατιού παραγωγής HCl στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας, που προκύπτει από το λόγο $k_{2,HCl}/k_{2,Cl}$.

Τα πειραματικά αποτελέσματα, που εξήχθησαν από τον προσδιορισμό του $k_{2,Cl}(T)$ στο συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος, υποδεικνύουν ότι η αντίδραση συντελείται μέσω πολλαπλών μηχανιστικών καναλιών. Σε θερμοκρασίες 296 έως 353 K, οι $k_{2,Cl}$ και $k_{2,HCl}$ μετρήθηκαν ίσοι ($k_{2,HCl}/k_{2,Cl} = 101 \pm 4 \%$), χωρίς ο λόγος τους να εξαρτάται από τη θερμοκρασία, ενδεικνύοντας ότι στο συγκεκριμένο εύρος, ο σχηματισμός HCl κυριαρχεί, ενώ η συνεισφορά του μονοπατιού της σταθεροποίησης του adduct έχει αμελητέα συνεισφορά. Αντίθετα, η αύξηση του $k_{2,Cl}$ σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 296$ K), δηλώνει ότι σε, συνθήκες όπου το ενεργειακό περιεχόμενο του συστήματος είναι μικρό, το κανάλι σταθεροποίησης του adduct αρχίζει να γίνεται σημαντικό και η συνεισφορά του φτάνει το ~50 %, σε θερμοκρασία 253 K. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ανωτέρω παρατηρήσεις δηλώνουν πως στις επικρατούσες συνθήκες στην Ατμόσφαιρα, ο κύριος μηχανισμός οξειδωσης του 2-MF, είναι η προσθήκη των ατόμων Cl στους ακόρεστους δεσμούς.

5.3.3 Cl + 3-C₅H₆O, $k_{3,Cl}$

Τα πειράματα προσδιορισμού των συντελεστών ταχύτητας της αντίδρασης των ατόμων Cl με το 3-μεθυλ-φουράνιο (3-MF) διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος $T = 263 - 353$ K και πίεση $P = 760$ Torr (N₂/O₂). Για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων, $k_{3,Cl}(T, 760 \text{ Torr})$ χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά η πειραματική διάταξη THALAMOS και οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων (μόρια αναφοράς – πρόδρομη ένωση παραγωγής ατόμων Cl) ήταν όμοιες με αυτές της κινητικής μελέτης της αντίδρασης OH + C₄H₄O, στην ίδια πειραματική διάταξη (§5.3.1). Στην εν λόγω σειρά πειραμάτων, η συμμετοχή των αντιδρώντων σε δευτερογενείς διεργασίες (φωτοδιάσπαση, ετερογένεια) ήταν αμελητέα (§4.5.1).

Η τεχνική ανίχνευσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν η SIFT-MS και για τον προσδιορισμό των $k_{3,Cl}(T, 760 \text{ Torr})$ χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των δεδομένων και με τα τρία ιόντα. Οι κορυφές m/z που καταγράφηκαν δίνονται στον πίνακα Π – 5.3.3.1. Επισημαίνεται ότι στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με μόριο αναφοράς την 1-προπανόλη, η ανάλυση των δεδομένων έγινε για τα ιόντα [NO]⁺ και [O₂]⁺, λόγω συνεισφορών, σε λόγο m/z : 43, από τα προϊόντα της αντίδρασης.

Π – 5.3.3.1: Τιμές m/z των ιόντων που σχηματίστηκαν κατά αντίδραση του 3-μέθυλο-φουρανίου, του φουρανίου και του ισοπρενίου με τα [H₃O]⁺, [NO]⁺, [O₂]⁺.

	[H ₃ O] ⁺	[NO] ⁺	[O ₂] ⁺
C ₅ H ₆ O	[(C ₅ H ₆ O)H] ⁺ : 83	[C ₅ H ₆ O] ⁺ : 82	[C ₅ H ₆ O] ⁺ : 82
C ₄ H ₈ O	[(C ₄ H ₈ O)H] ⁺ : 73	[C ₄ H ₇ O] ⁺ : 71	[C ₄ H ₇ O] ⁺ : 71
C ₃ H ₇ OH	[C ₃ H ₇] ⁺ : 43	[C ₃ H ₇ O] ⁺ : 59	[CH ₃ O] ⁺ : 31

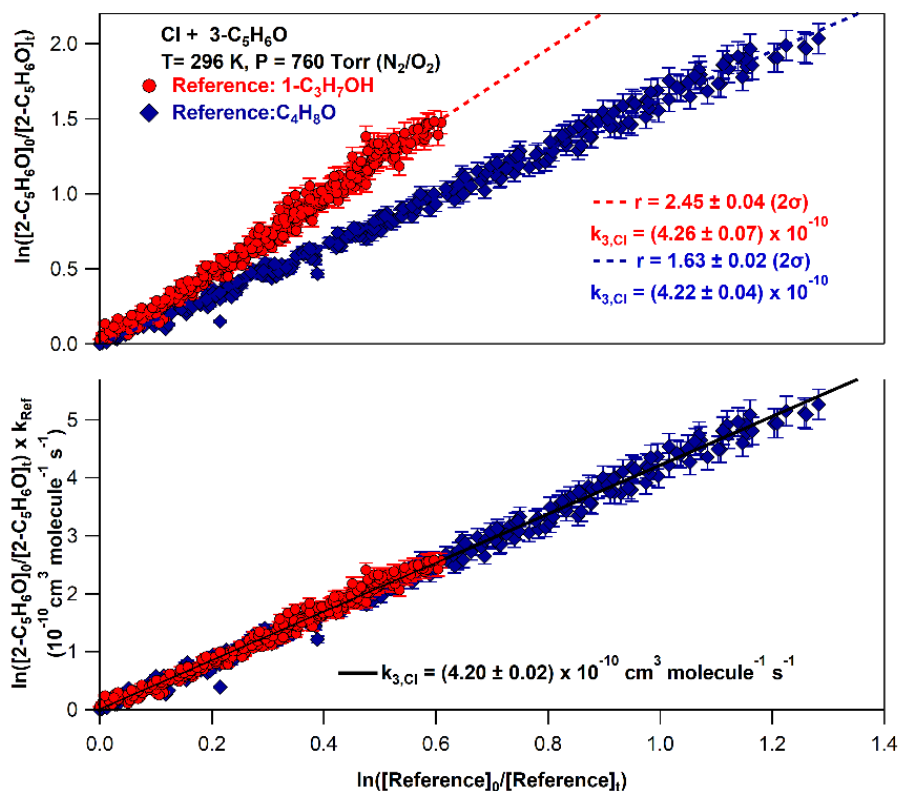
Στο πίνακα Π–5.3.3.2 παρατίθεται το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων προσδιορισμού του $k_{3,Cl}(T, 760 \text{ Torr})$ και οι συνθήκες, υπό τις οποίες διεξήχθη το κάθε πείραμα.

Π-5.3.3.2: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $Cl + 3-C_5H_6O$, σε $T = 263 - 363$ K και $P = 760$ Torr.

^a T (K)	^b [3MF] ₀	^b [Ref]	^b [Cl ₂] ₀	^c r ± ^d 2σ ^c			^e r ± 2σ	^f k _{3,Cl} ± ^e 2σ
				H ₃ O ⁺	NO ⁺	O ₂ ⁺		
Reference Reaction: Cl + C₄H₈O (THALAMOS), $k_{Ref}(T) = (3.84 \pm 0.48) \times 10^{-10} \exp[-(116 \pm 0.17)/T]$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹								
263	0.35	0.42	4.30	1.75 ± 0.02	1.70 ± 0.02	1.75 ± 0.02	1.74 ± 0.02	4.28 ± 0.05
273	0.37	0.40	3.00	1.68 ± 0.02	1.52 ± 0.02	1.60 ± 0.01	1.63 ± 0.01	4.07 ± 0.03
283	0.32	0.39	2.15	1.70 ± 0.02	1.55 ± 0.02	1.57 ± 0.02	1.61 ± 0.01	4.09 ± 0.03
296	0.29	0.32	2.46	1.67 ± 0.05	1.57 ± 0.02	1.67 ± 0.03	1.62 ± 0.01	4.19 ± 0.03
313	0.31	0.36	1.61	1.68 ± 0.03	1.57 ± 0.02	1.65 ± 0.02	1.59 ± 0.02	4.20 ± 0.05
323	0.29	0.38	1.42	1.62 ± 0.03	1.52 ± 0.02	1.58 ± 0.02	1.54 ± 0.01	4.13 ± 0.03
333	0.64	0.69	3.22	1.59 ± 0.02	1.55 ± 0.02	1.53 ± 0.02	1.55 ± 0.01	4.18 ± 0.03
353	0.31	0.36	1.83	1.57 ± 0.02	1.54 ± 0.01	1.50 ± 0.02	1.53 ± 0.01	4.22 ± 0.02
Reference Reaction: Cl + n-C₃H₇OH (THALAMOS), $k_{Ref}(T) = (2.68 \pm 0.20) \times 10^{-10} \exp[-(172 \pm 210)/T]$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹								
273	0.42	0.49	3.22	-	2.54 ± 0.03	2.53 ± 0.04	2.54 ± 0.03	4.26 ± 0.05
296	0.20	0.28	1.29	-	2.43 ± 0.04	2.50 ± 0.06	2.44 ± 0.04	4.24 ± 0.07
313	0.42	0.66	2.69	-	2.32 ± 0.04	2.40 ± 0.06	2.36 ± 0.03	4.20 ± 0.05
333	0.34	0.43	1.83	-	2.36 ± 0.07	2.40 ± 0.09	2.38 ± 0.04	4.35 ± 0.07
353	0.37	0.57	1.61	-	1.96 ± 0.02	2.19 ± 0.04	2.10 ± 0.05	3.98 ± 0.09
Global Fit: $k_{3,Cl}(296$ K, 760 Torr) = (4.20 ± 0.02) × 10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹								

^aΘερμοκρασία διεξαγωγής πειράματος σε K; ^bΣυγκεντρώσεις σε 10¹⁴ molecule cm⁻³; ^cΟ λόγος k_{3,Cl}/k_{Ref,Cl} που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας την ήπια χημικού ιονισμού φασματομετρία μαζών, για κάθε ιόν ξεχωριστά; ^dΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 %, που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων; ^eΟ λόγος k_{3,Cl}/k_{Ref,Cl} που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή όλων των δεδομένων που προέκυψαν από τα τρία ιόντα; ^fk_{3,Cl} σε 10⁻¹⁰ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^fΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, που προκύπτει μέσω διάδοσης σφαλμάτων, μη συμπεριλαμβανομένων των συστηματικών.

Το σύνολο των αποτελεσμάτων για τα πειράματα που διεξήχθησαν σε $T = 296\text{ K}$ και $P = 760\text{ Torr}$, χρησιμοποιώντας τις αντιδράσεις αναφοράς Ref11 (κύκλοι) και Ref12 (ρόμβοι), παρατίθενται στο συγκεντρωτικό κινητικό διάγραμμα Δ – 5.3.3.1. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων, βάσει της έκφρασης E – 5.1.1, εξάγονται οι λόγοι των συντελεστών ταχύτητας $r = k_{3,\text{Cl}}/k_{\text{Ref11,Cl}}$ και $r = k_{3,\text{Cl}}/k_{\text{Ref12,Cl}}$.

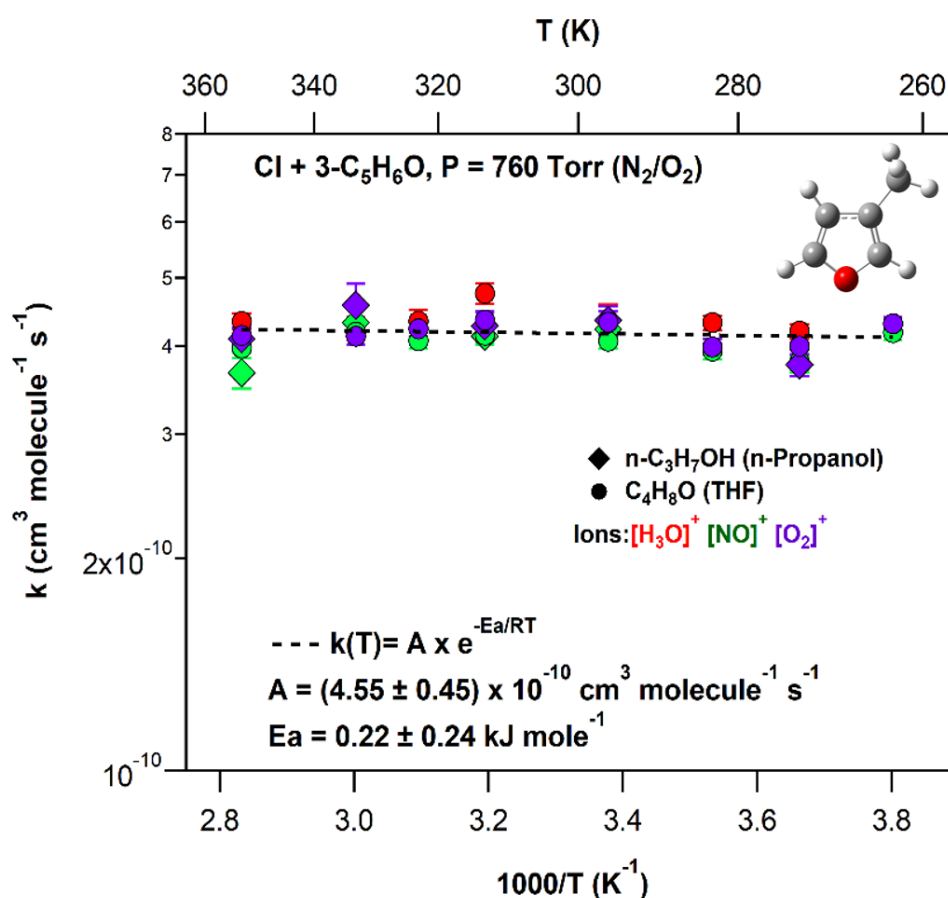


Δ – 5.3.3.1.: 1^ο πάνελ: Διάγραμμα της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του 3-MF συναρτήσει της αντίστοιχης μεταβολής των μορίων αναφοράς, τα οποία απεικονίζονται με διαφορετικά χρώματα και σχήματα, που δίνονται ένθετα στο διάγραμμα. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της εξίσωσης E – 5.1.1 και αντικατοπτρίζει το λόγο $k_{3,\text{Cl}}/k_{\text{Ref,Cl}}$. 2^ο πάνελ: Διάγραμμα προσδιορισμού του $k_{3,\text{Cl}}$.

Συνολικά, τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα δύο μόρια αναφοράς, δίνονται ένθετα στο διάγραμμα και είναι σε εξαιρετική συμφωνία μεταξύ τους $\sim 1\%$. Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + 3\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$, που προέκυψε από το σύνολο των πειραμάτων σε θερμοκρασία 296 K , είναι $k_{3,\text{Cl}}(296\text{ K}, 760\text{ Torr}) = (4.20 \pm 0.19) \times 10^{-10}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$, με την αβεβαιότητα (2σ) να συμπεριλαμβάνει τυχαία και συστηματικά σφάλματα. Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας συγκρίθηκαν, αποκλειστικά, για τη θερμοκρασία των 296 K , με τη μοναδική διαθέσιμη μελέτη στη βιβλιογραφία των *Cabanas et al.*²⁶ και είναι σε ικανοποιητική συμφωνία, $\sim 3\%$.

Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{3,Cl}(T, 760 \text{ Torr})$

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το σύνολο των κινητικών πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή διαγράμματος τύπου Arrhenius ($\Delta - 5.3.3.2$), όπου αναπαρίσταται η εξάρτηση του $k_{3,Cl}(T, 760 \text{ Torr})$ από το αντίστροφο της θερμοκρασίας ($1000/T$). Με κόκκινο, πράσινο και μωβ χρώμα απεικονίζονται οι συντελεστές ταχύτητας που προέκυψαν από την ανάλυση των δεδομένων με τα ιόντα $[H_3O]^+$, $[NO]^+$ και $[O_2]^+$, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τα μόρια αναφοράς 1-προπανόλη (ρόμβοι) και τετραϋδροφουράνιο (κύκλοι).



$\Delta - 5.3.3.2$: Διάγραμμα της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + 3\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$ από τη θερμοκρασία σε εύρος 263 – 363 K. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της έκφρασης $k = A \times \exp(-E_a/RT)$. Τα error bars δηλώνουν την αβεβαιότητα στη μέτρηση (precision) κατά τον προσδιορισμό των $k_{3,Cl}$.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα $\Delta - 5.3.3.2$, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + 3\text{-C}_5\text{H}_6\text{O}$ εμφανίζει ελάχιστη εξάρτηση από τη θερμοκρασία, στο εύρος που διεξήχθη η μελέτη, η οποία εμπίπτει εντός των ορίων σφάλματος. Η προσαρμογή των κινητικών δεδομένων έγινε μέσω έκφρασης τύπου Arrhenius και περιγράφεται ικανοποιητικά από την έκφραση $k_{3,Cl}(T, 760 \text{ Torr}) = (4.55 \pm 0.45) \times 10^{-10} \times \exp[-(27 \pm 30)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Η αμελητέα εξάρτηση του $k_{3,Cl}(T)$ από τη θερμοκρασία ($E_a \approx 0$), που είναι αναμενόμενη για τόσο ταχείες αντιδράσεις δεν παρέχει ισχυρές ενδείξεις για το μηχανισμό της διεργασίας και ως εκ τούτου, πληροφορίες μπορούν να προκύψουν μόνο από τη μελέτη της στο όριο μηδενικής πίεσης. Σε αντίθεση με τις αντιδράσεις των ατόμων Cl με το φουράνιο και το 2-μεθυλ-φουράνιο, τα adduct ή/και τα προ-δραστικά σύμπλοκα, που ενδέχεται να σχηματίζονται κατόπιν προσθήκης των δραστικών οντοτήτων στους άνθρακες του φουρανικού δακτυλίου, δεν φαίνεται να αποσταθεροποιούνται στις υψηλότερες θερμοκρασίες που διεξήχθησαν πειράματα και στην περίπτωση που σχηματίζονται, μικρές μεταβολές στην κινητική ενέργεια δεν επαρκούν για τη διάσπασή τους.

Η κινητική μελέτη της αντίδρασης $Cl + 3-C_5H_6O$ αποτελεί την πρώτη έως τώρα μελέτη στην οποία έχουν προσδιοριστεί οι συντελεστές ταχύτητας συναρτήσει της θερμοκρασίας και συνεπώς δεν είναι εφικτή η σύγκρισή των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με βιβλιογραφικά δεδομένα.

5.3.4 Cl + C₄H₂O₃, $k_{5,Cl}$

Τα πειράματα προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης ατόμων Cl με τον μαλεϊκό ανυδρίτη (MA) διεξήχθησαν στις πειραματικές τεχνικές TPCR/FT-IR και VLPR/QMS.

Στην TPCR, μετρήθηκε η εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας $k_{5,Cl}(T, P)$, από τη θερμοκρασία και την πίεση σε εύρος $T = 296 - 363$ K και $P = 35 - 700$ Torr, αντίστοιχα.

Το αέριο ρύθμισης της πίεσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν συνθετικός αέρας (N₂/O₂ 80/20) για $P > 120$ Torr, ενώ για χαμηλές πιέσεις χρησιμοποιήθηκε καθαρό O₂ (§4.5.2).

Η πρόδρομη ένωση, που επιλέχθηκε για την παραγωγή ατόμων Cl ήταν το μοριακό χλώριο, Cl₂ ($\lambda = 355$ nm) και οι αντιδράσεις αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

Ref14: Cl + C₂H₆, (αιθάνιο), $k_{Ref14,Cl}(48-1400\text{ K})^1 = 7.2 \times 10^{-11} \exp[-70/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $f(298\text{K}) = 1.07$ και $g = 20$ και

Ref15: Cl + CH₃CH₂F, (φθορο-αιθάνιο), $k_{Ref15,Cl}(264-368\text{ K})^1 = 1.82 \times 10^{-11} \exp[-330/T] + 1.4 \times 10^{-11} \exp[-940/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με τα σφάλματα του πρώτου και του δεύτερου όρου $f(298\text{K}) = 1.1$, $g = 100$ και $f(298\text{K}) = 1.15$, $g = 100$, αντίστοιχα.

Η κατασκευή των κινητικών διαγραμμάτων έγινε βάσει της διορθωμένης έκφρασης E - 5.5.2, ώστε να συμπεριληφθούν φαινόμενα δευτερογενούς κατανάλωσης (ετερογένεια ή/και υδρόλυση) του MA (§5.1.5), στην κινητική ανάλυση.

Στο όριο μηδενικής πίεσης, προσδιορίστηκε ο συνολικός απόλυτος συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης, $k_{5,Cl}(T, P \rightarrow 0)$, σε θερμοκρασιακό εύρος $T = 273 - 353$ K, με τη χρήση της μεθόδου R_2 (§4.10.4.1). Τα κινητικά πειράματα διεξήχθησαν σε δύο αντιδραστήρες όγκου 45 και 103.5 cm³ και οπές διαφυγής με ρυθμιζόμενο διαμέτρημα, 2 - 5 mm. Τα άτομα Cl δημιουργήθηκαν υποβάλλοντας μίγμα 10.4 % Cl₂/He, σε μικροκυματική εκκένωση, το οποίο έρρεε διαμέσως μη επιστρωμένου σωλήνα χαλαζία. Η φασματομετρική κορυφή που επιλέχθηκε για την παρακολούθηση του MA ήταν η m/z: 54 και αντιστοιχεί στο μητρικό ιόν της ένωσης.

Στους πίνακες Π - 5.3.4.1 και Π - 5.3.4.2 παρατίθενται τα αποτελέσματα των κινητικών μετρήσεων της αντίδρασης Cl + C₄H₂O₃, για θερμοκρασιακό εύρος 273 - 363 K και για πιέσεις 33- 760 Torr και 0.002 mTorr, αντίστοιχα.

Π-5.3.4.1: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, σε $T = 296 - 363 \text{ K}$ και $P = 760 \text{ Torr}$.

^a Πίεση	^b Αριθμητική Πυκνότητα	^c [MA] ₀	^c [Ref] ₀	^c [Cl ₂] ₀	^d k _{5, Loss} ± ^e 2σ	^f r ± ^e 2σ		^g k _{5, Cl} ± ^h 2σ
						Χωρίς Διόρθωση	Με Διόρθωση	
296 K								
Reference Reaction: Cl + CH₃CH₃ k_{Ref}(296 K) = (5.68 ± 0.06) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹								
697	22.71	0.28	6.71	6.15	-	0.49 ± 0.01	0.49 ± 0.01	2.78 ± 0.06
700	22.80	0.23	6.77	8.10	-	0.50 ± 0.01	0.50 ± 0.01	2.84 ± 0.05
702	22.90	0.09	5.65	7.06	-	0.51 ± 0.01	0.51 ± 0.01	2.90 ± 0.05
451	14.71	0.33	6.97	13.69	1.82 ± 0.07	0.52 ± 0.01	0.49 ± 0.01	2.78 ± 0.05
305	9.95	0.15	6.36	7.59	2.30 ± 0.17	0.50 ± 0.01	0.48 ± 0.01	2.73 ± 0.06
200	6.52	0.32	6.51	10.28	3.00 ± 0.40	0.54 ± 0.01	0.48 ± 0.01	2.79 ± 0.06
123 (O ₂)	4.01	0.33	8.47	13.04	4.60 ± 0.42	0.59 ± 0.01	0.46 ± 0.01	2.61 ± 0.06
75 (O ₂)	2.45	0.25	6.39	12.39	7.54 ± 0.32	0.55 ± 0.01	0.42 ± 0.01	2.39 ± 0.06
53 (O ₂)	1.73	0.24	6.70	6.48	8.50 ± 0.40	0.52 ± 0.01	0.38 ± 0.01	2.16 ± 0.06
51 (O ₂)	1.66	0.25	6.12	7.52	9.50 ± 0.20	0.48 ± 0.01	0.37 ± 0.01	2.10 ± 0.06
35 (O ₂)	1.11	0.24	5.63	7.22	1.39 ± 0.05	0.32 ± 0.01	0.31 ± 0.01	1.76 ± 0.06
296 K								
Reference Reaction: Cl + CH₃CH₂F k_{Ref}(296 K) = (0.65 ± 0.02) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹								
700	22.80	0.40	6.25	7.24	-	4.15 ± 0.20	4.15 ± 0.20	2.72 ± 0.13
700	22.80	0.11	5.54	7.56	-	4.20 ± 0.34	4.20 ± 0.34	2.75 ± 0.22
Global Fit: k_{5, Cl}(700 Torr, 296 K) = (2.86 ± 0.04) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹								
333 K								
Reference Reaction: Cl + CH₃CH₃ k_{Ref}(333K) = (5.83 ± 0.07) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹								
700	20.29	0.39	6.04	7.21	3.66 ± 0.07	0.47 ± 0.01	0.40 ± 0.01	2.33 ± 0.06
448	12.99	0.32	5.15	6.68	2.67 ± 0.12	0.42 ± 0.01	0.39 ± 0.01	2.27 ± 0.06
300	8.70	0.26	6.60	8.36	1.99 ± 0.26	0.41 ± 0.01	0.38 ± 0.01	2.21 ± 0.06
200	5.80	0.21	5.39	7.14	0.90 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.38 ± 0.01	2.21 ± 0.06
121								
25 (O ₂)	3.51	0.26	7.27	9.64	2.21 ± 0.18	0.40 ± 0.01	0.36 ± 0.02	2.10 ± 0.08
90 (N ₂ /O ₂)								
73 (O ₂)	2.12	0.23	4.92	6.84	1.77 ± 0.10	0.34 ± 0.01	0.32 ± 0.01	1.82 ± 0.06
51 (O ₂)	1.48	0.29	5.45	12.3	2.10 ± 0.20	0.31 ± 0.01	0.29 ± 0.01	1.69 ± 0.06
35 (O ₂)	0.96	0.19	5.27	8.64	3.80 ± 0.20	0.25 ± 0.01	0.23 ± 0.01	1.34 ± 0.06
333K								
Reference Reaction: Cl + CH₃CH₂F k_{Ref}(333 K) = (0.76 ± 0.02) × 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹								
700	20.29	0.23	5.94	8.54	2.63 ± 0.20	3.07 ± 0.07	3.04 ± 0.07	2.31 ± 0.05

Global Fit: $k_{5,\text{Cl}}(700 \text{ Torr}, 333 \text{ K}) = (2.33 \pm 0.02) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$									
363 K									
Reference Reaction: $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_3$, $k_{\text{Ref}}(363\text{K}) = (5.94 \pm 0.07) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$									
700	18.62	0.24	7.12	6.82	-	0.35 ± 0.02	0.35 ± 0.02	2.08 ± 0.08	
703	18.70	0.41	6.20	6.57	-	0.34 ± 0.01	0.34 ± 0.01	2.02 ± 0.06	
699	18.59	0.15	4.26	5.68	-	0.36 ± 0.01	0.36 ± 0.01	2.14 ± 0.06	
451	11.97	0.22	9.76	13.54	3.70 ± 0.14	0.43 ± 0.01	0.35 ± 0.01	2.08 ± 0.07	
305	8.03	0.32	5.15	6.94	4.00 ± 0.20	0.38 ± 0.01	0.33 ± 0.01	1.98 ± 0.06	
210	5.59	0.21	9.21	13.69	4.01 ± 0.30	0.40 ± 0.01	0.32 ± 0.01	1.90 ± 0.07	
123(O ₂)	3.27	0.25	8.20	13.69	4.61 ± 0.31	0.37 ± 0.01	0.30 ± 0.01	1.78 ± 0.06	
75 (O ₂)	1.96	0.28	7.82	9.95	2.12 ± 0.07	0.30 ± 0.01	0.27 ± 0.01	1.60 ± 0.07	
53 (O ₂)	1.41	0.27	5.15	7.52	11.0 ± 0.04	0.34 ± 0.01	0.24 ± 0.01	1.43 ± 0.03	
52 (O ₂)	1.38	0.28	6.65	9.54	10.4 ± 0.03	0.35 ± 0.01	0.25 ± 0.01	1.48 ± 0.08	
42 (O ₂)	1.06	0.27	7.27	9.64	3.19 ± 0.19	0.26 ± 0.01	0.22 ± 0.01	1.31 ± 0.06	
35 (O ₂)	0.93	0.28	6.36	9.79	5.03 ± 0.14	0.23 ± 0.01	0.19 ± 0.01	1.13 ± 0.06	
Global Fit: $k_{5,\text{Cl}}(700 \text{ Torr}, 363 \text{ K}) = (2.00 \pm 0.04) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$									

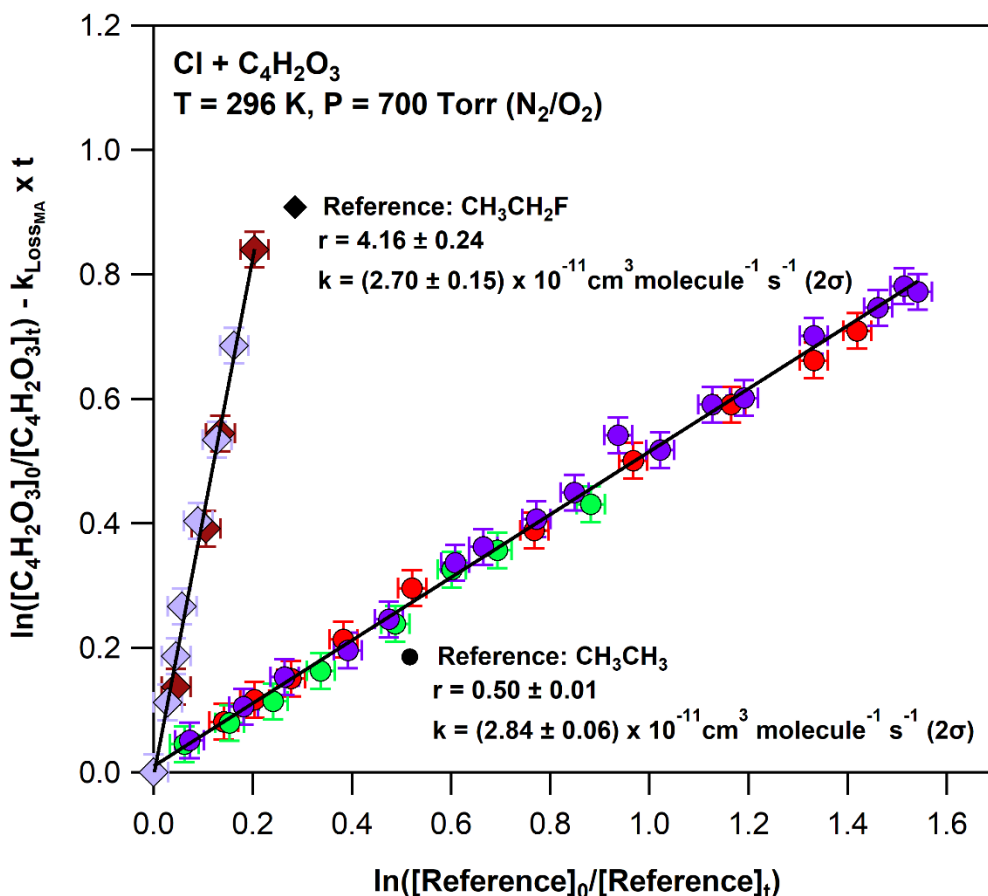
^aΣυνολική πίεση σε Torr. Αέριο ρύθμιση της πίεσης N₂/O₂ εκτός και αν αναφέρεται αλλιώς σε παρένθεση; ^bΑριθμητική πυκνότητα σε 10¹⁸ molecule cm⁻³; ^cΣυγκέντρωση σε 10¹⁶ molecule cm⁻³; ^dΠρώτης τάξης συντελεστής ταχύτητας δευτερογενούς καταπόλυσης MA σε 10⁻⁵ s⁻¹; ^eΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων; ^fΟ λόγος $k_{5,\text{Cl}}/k_{\text{Ref,Cl}}$ που προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή όλων των δεδομένων που προέκυψαν από τα τρία ιόντα; ^g $k_{5,\text{Cl}}$ σε 10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^hΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4%, που προκύπτει μέσω διάδοσης σφαλμάτων, μη συμπεριλαμβανομένων των συστηματικών.

Π – 5.3.4.2: Συγκεντρωτικός πίνακας του συνόλου των πειραματικών συνθηκών και των κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $Cl + C_4H_2O_3$, σε συνθήκες εξαιρετικά χαμηλής πίεσης, με την τεχνική VLPR-QMS.

^a T (K)	^b V _{Reactor} (cm ³)	^c Hole (mm)	^d [Cl] _r	^e k _{s,Cl} ± ^f 2σ
273	45	3	3.21 – 13.6	4.19 ± 0.57
	45	5	4.42 – 11.3	3.53 ± 0.17
	103.5	5	3.00 – 7.66	3.82 ± 0.40
Global Fit: k_{s,Cl}(273K, P→0) = (3.90 ± 0.20) × 10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ (2σ)				
296	45	4	4.9 – 10.0	3.70 ± 0.60
	45	3	5.0 – 18.2	3.54 ± 0.30
	103.5	5	3.50 – 12.0	3.45 ± 0.26
Global Fit: k_{s,Cl}(296K, P→0) = (3.61 ± 0.14) × 10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ (2σ)				
333	45	5	1.0 – 5.3	3.61 ± 0.19
Global Fit: k_{s,Cl}(333K, P→0) = (3.61 ± 0.38) × 10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ (2σ)				
353	45	5	1.42 – 25.6	3.15 ± 0.28
	45	4	9.3 – 20	3.03 ± 0.33
	103.5	2	10.0 – 36.0	3.23 ± 0.78
Global Fit: k_{s,Cl}(353K, P→0) = (3.29 ± 0.20) × 10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ (2σ)				

^aΘερμοκρασία σε K; ^bΌγκος αντιδραστήρα Knudsen; ^cΔιαμέτρημα οπής διαφυγής ^dΣυγκέντρωση σε 10¹¹ molecule cm⁻³; ^eΣυνολικός συντελεστής ταχύτητας σε 10⁻¹² cm³ molecule⁻¹ s⁻¹; ^fΗ αβεβαιότητα (2σ) σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % και προκύπτει από την προσαρμογή των σημείων;

Στο διάγραμμα Δ – 5.3.4.1 απεικονίζεται το σύνολο των πειραμάτων που διεξήχθησαν με την τεχνική TPCR/FTIR, κατά τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ σε $T = 296 \text{ K}$, και $P = 700 \text{ Torr}$, με τη χρήση των αντιδράσεων αναφοράς Ref14 και Ref15.

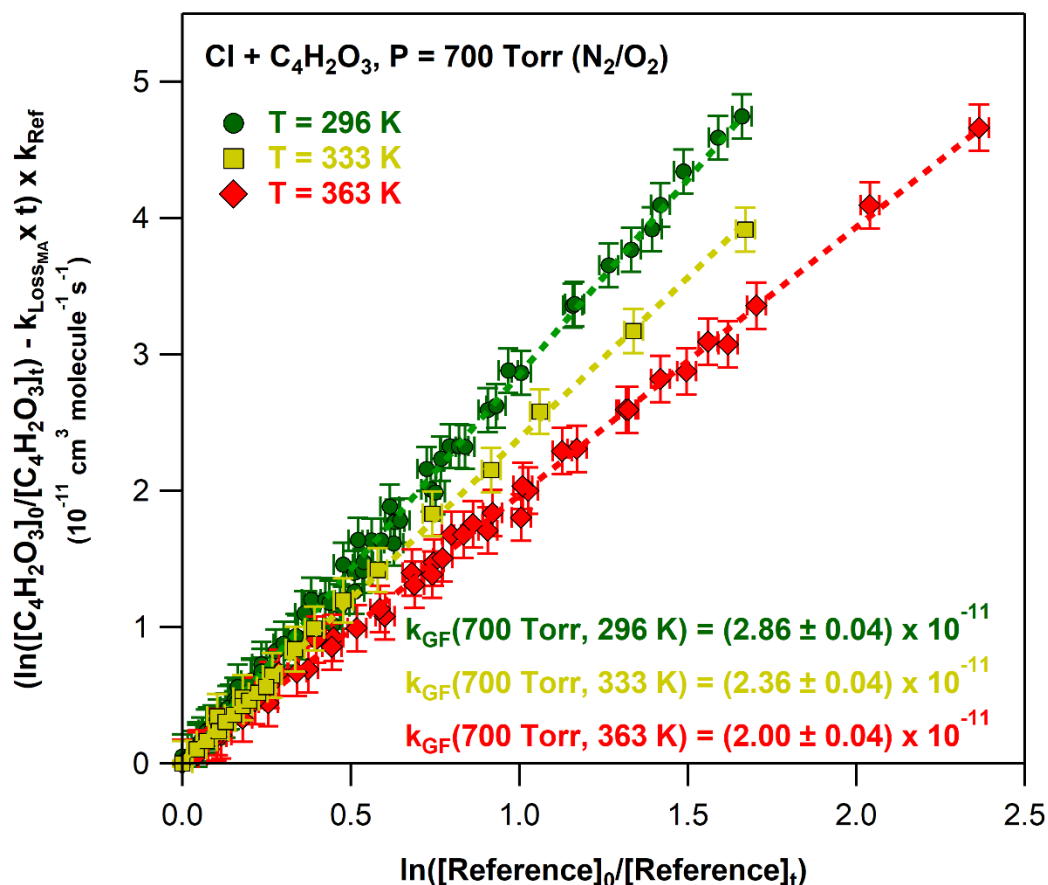


Δ – 5.4.3.1: Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr , με μόρια αναφοράς το CH_3CH_3 (κύκλοι) και το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ (ρόμβοι). Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται διαφορετικά πειράματα. Ένθετα δίνονται οι λόγοι $k_{5,\text{Cl}}/k_{\text{Ref},\text{Cl}}$ που προέκυψαν από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων βάσει της έκφρασης E – 5.1.2 και οι αντίστοιχες τιμές των $k_{5,\text{Cl}}$.

Οι συντελεστές ταχύτητας προσδιορίστηκαν $k_{MA}^{\text{C}_2\text{H}_6}(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (2.84 \pm 0.06) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, και $k_{5,\text{Cl}}^{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}}(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (2.70 \pm 0.15) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με τη διαφορά τους να είναι $< 5 \%$, ποσοστό που συμπεριλαμβάνεται στο όριο των τυχαίων σφαλμάτων των μετρήσεων. Από το σύνολο των πειραμάτων, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με το μαλεϊκό ανυδρίτη μετρήθηκε $k_{5,\text{Cl}}(296\text{K}, 760 \text{ Torr}) = (2.86 \pm 0.17) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, με την αβεβαιότητα να αναφέρεται σε όριο εμπιστοσύνης 95.4% (2σ) και συμπεριλαμβάνει τα συστηματικά σφάλματα των μετρήσεων.

Έλεγχος Θερμοκρασιακής Εξάρτησης $k_{5,Cl}(T, 700 \text{ Torr})$

Στο διάγραμμα Δ – 5.3.4.2 παρατίθεται το σύνολο των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα πειράματα προσδιορισμού της εξάρτησης του $k_{5,Cl}$ από τη θερμοκρασία, σε εύρος 296 έως 363 K. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτουν άμεσα οι συντελεστές ταχύτητας $k_{5,Cl}(T, 700 \text{ Torr})$, για κάθε θερμοκρασία και δίνονται ένθετα στο διάγραμμα.



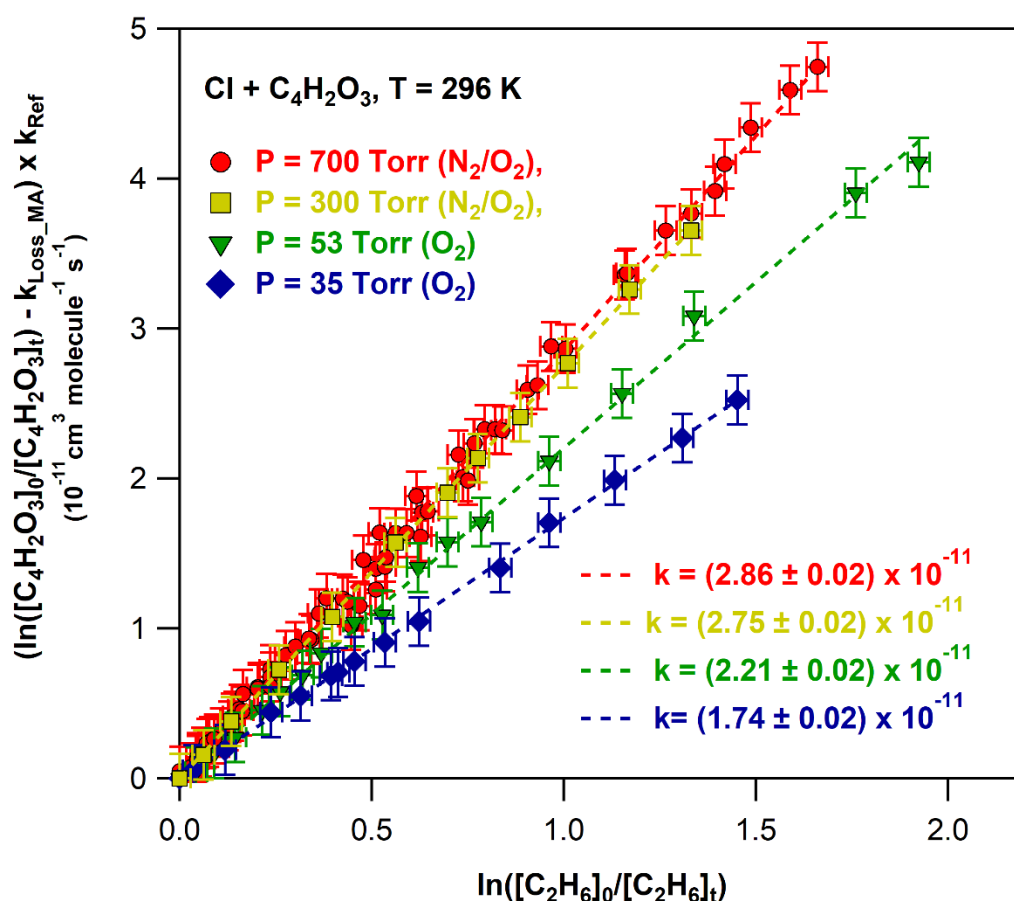
Δ – 5.4.3.2: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + C₄H₂O₃, από τη θερμοκρασία, σε εύρος πιέσεων 296 – 363 K, και πίεση 700 Torr.

Όπως μετρήθηκε, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης του MA με τα άτομα Cl και σε αντίθεση με αυτό που εκκινείται από τις ρίζες OH, εμφάνισε αντίστροφη εξάρτηση από την θερμοκρασία και είναι συνεπής με σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης και το σχηματισμό δονητικοπεριστροφικά διεγερμένου ενδιάμεσου, το οποίο αποσταθεροποιείται, όσο αυξάνεται η θερμική ενέργεια του συστήματος. Προκειμένου να ελεγχθεί περαιτέρω η ύπαρξη και η σταθερότητα του ενδιάμεσου μετρήθηκε επιπλέον η εξάρτηση του $k_{5,Cl}$ από την πίεση, σε P = 35 – 700 Torr, ενώ η συγκεκριμένη

μελέτη επεκτάθηκε επίσης σε εξαιρετικά χαμηλές πιέσεις, $P \sim 8$ mTorr, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, που διεξήχθησαν μετρήσεις.

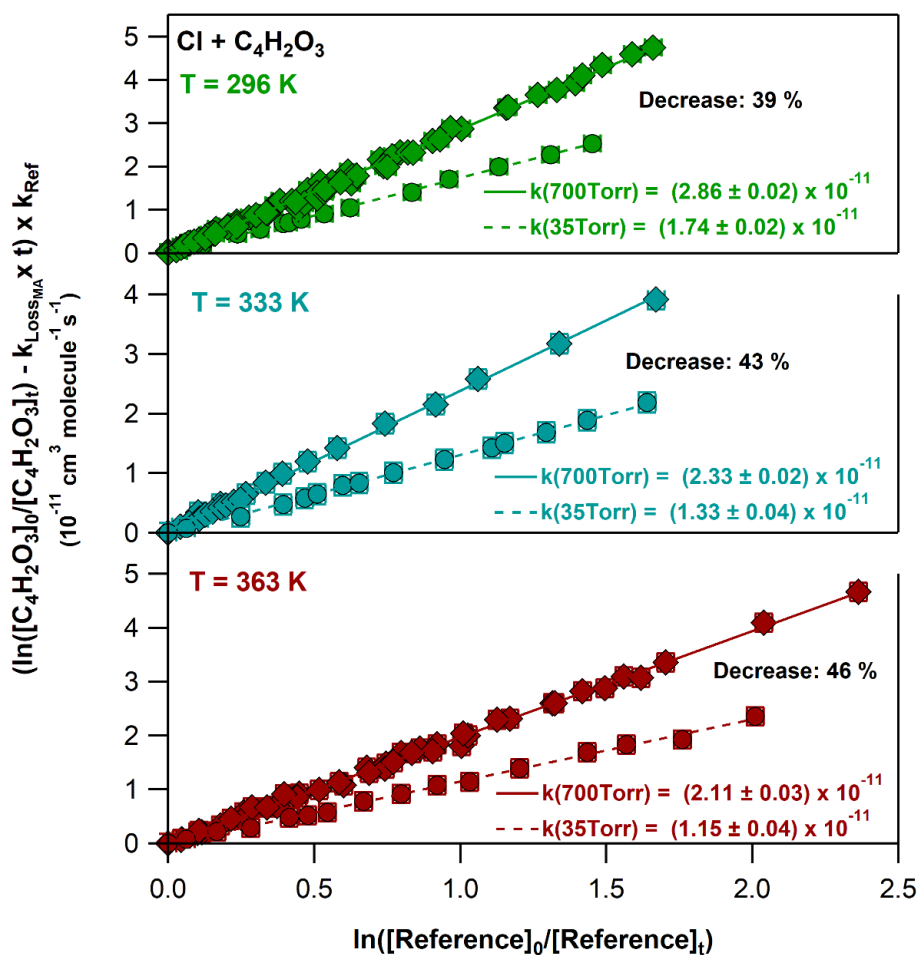
Έλεγχος Εξάρτησης του $k_{5,Cl}(T, P)$ από τη Θερμοκρασία και την Πίεση ($P = 35 - 700$ Torr)

Στο διάγραμμα Δ-5.3.4.3 απεικονίζονται πειράματα προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + C_4H_2O_3$ από την πίεση, σε $T = 296$ K, χρησιμοποιώντας ως αντίδραση αναφοράς την $Cl + C_2H_6$. Με διαφορετικά χρώματα και σχήματα φαίνονται τα πειράματα που διεξήχθησαν για τέσσερις διαφορετικές πιέσεις, η οποία ρυθμίστηκε με την προσθήκη N_2/O_2 ή/και O_2 . Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων προκύπτουν οι συντελεστές ταχύτητας $k_{5,Cl}(296$ K, P), για τις εκάστοτε συνθήκες πίεσης.



Δ - 5.3.4.3: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + C_4H_2O_3$, από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 35 – 700 Torr και θερμοκρασία 296 K, με μόριο αναφοράς το C_2H_6 .

Όπως παρατηρείται, ο $k_{5,Cl}(296\text{ K}, P)$ δεν μεταβάλλεται σημαντικά σε $P = 300 - 700$ Torr, ενώ σε μικρότερες πιέσεις εμφανίζει μείωση της τιμής του, η οποία φτάνει το 39 % της μέγιστης, σε $P = 35$ Torr. Όπως προκύπτει από την τάση της τιμής του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από την πίεση (μείωση $k_{5,Cl}$, με μείωση P) για την αποτελεσματική σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης απαιτείται η παρουσία τρίτου σώματος, που μέσω κρούσεων απαγάγει την περίσσεια της ενέργειας και αποτρέπει την επαναδιάσπασή του, προς σχηματισμό των αρχικών αντιδρώντων. Αντίστοιχες παρατηρήσεις σημειώθηκαν και στα πειράματα που διεξήχθησαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με τα αποτελέσματά τους να συνοψίζονται στο Δ – 5.4.3.4.

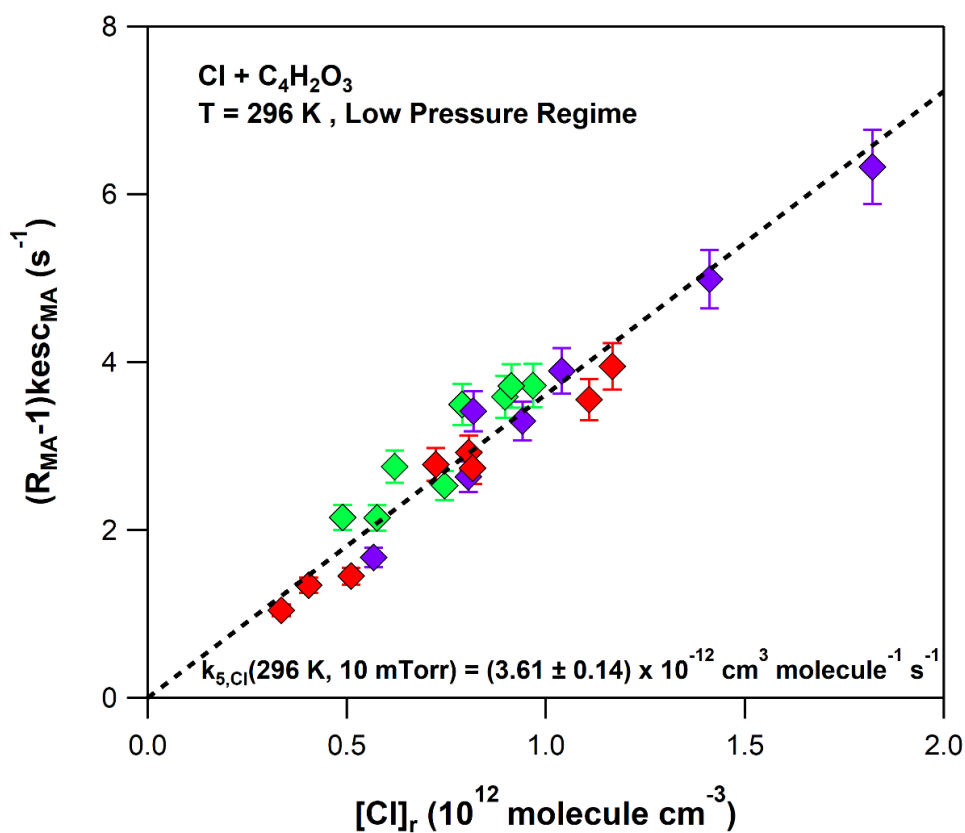


Δ – 5.3.4.4: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + C_4H_2O_3$, από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 35 – 700 Torr και σε θερμοκρασίες 296 K (άνω), 333 K (μέση) και 262 K (κάτω).

Τέλος, όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ – 5.3.4.4, η συνολική μείωση του $k_{5,Cl}$, από συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης σε πίεση $P = 35$ Torr, είναι μεγαλύτερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με τη θερμοκρασία δωματίου ($T = 363$ K), δηλώνοντας ότι η συνεισφορά του μονοπατιού της διάσπασης του adduct έναντι της σταθεροποίησής του είναι ακόμα μεγαλύτερη σε αυτές τις συνθήκες, όπου το θερμικό περιεχόμενο του συστήματος είναι αυξημένο και η σταθεροποίηση του adduct δυσχερέστερη.

Έλεγχος Εξάρτησης του $k_{5,Cl}(T, P)$ από τη Θερμοκρασία και την Πίεση σε $P = 8$ mTorr

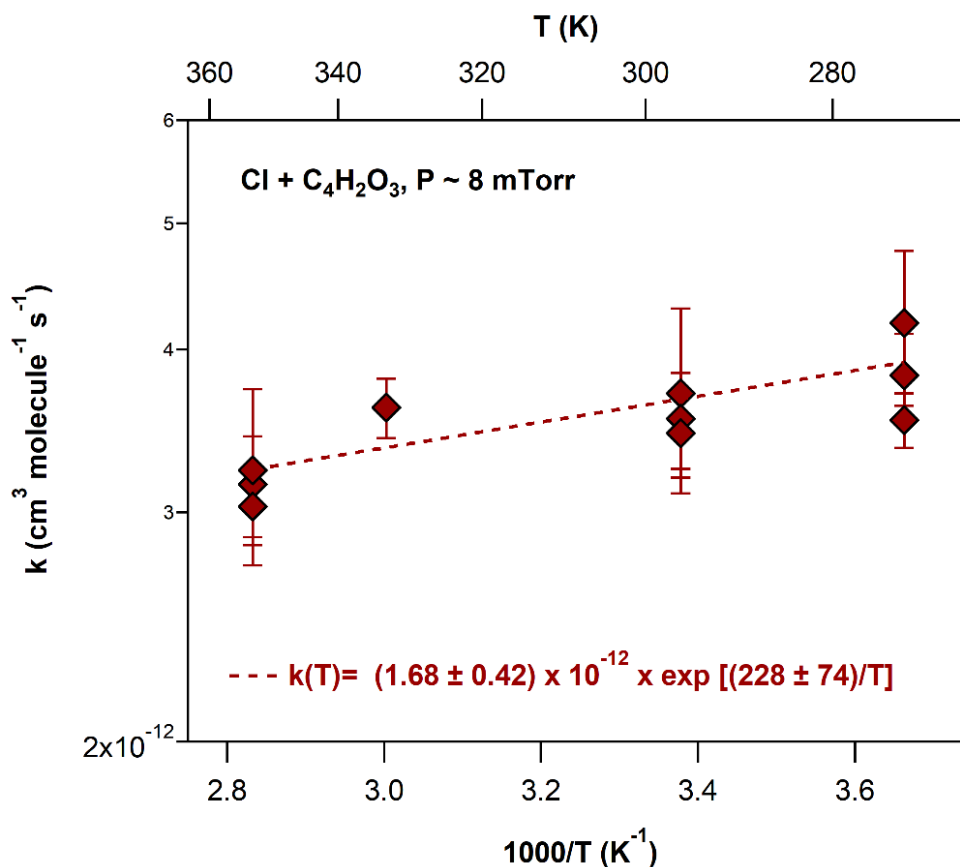
Για την πλήρη μελέτη της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στις συνθήκες ελάχιστης παρουσίας τρίτου σώματος, όπου αναμένεται η περαιτέρω αποσταθεροποίηση του adduct, δηλαδή στο όριο μηδενικής πίεσης, ~ 2 mTorr. Τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος 273 – 353 K. Ενδεικτικά, στο κινητικό διάγραμμα Δ – 5.4.3.5 αναπαρίστανται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό του $k_{5,Cl}(296$ K, $P \rightarrow \emptyset$).



Δ – 5.3.4.5: Διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + C_4H_2O_3$, σε πίεση 8 mTorr και θερμοκρασία 296 K. Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται τρία ανεξάρτητα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην πειραματική τεχνική VLPR/QMS.

Η τιμή του $k_{5,\text{Cl}}(296\text{ K}, \text{P} \rightarrow \emptyset)$ μετρήθηκε $(3.61 \pm 0.14) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και είναι μόλις 8 φορές μικρότερη συγκριτικά με την αντίστοιχη σε πίεση 700 Torr. Η σχετικά μικρή μεταβολή που μετρήθηκε μπορεί να ενδεικνύει είτε ότι ακόμα και σε εξαιρετικά χαμηλές συνθήκες πίεσης, το adduct μπορεί να σταθεροποιηθεί μέσω κρούσεων με το μικρής συγκέντρωσης τρίτο σώμα ή/και μέσω ανακατανομής της περίσσειας ενέργειας στους δονητικοπεριστροφικούς βαθμούς ελευθερίας του μορίου, είτε ότι το ίδιο το μόριο μπορεί να δρα σαν τρίτο σώμα με σημαντικά μεγαλύτερη ικανότητα απαγωγής ενέργειας. Επισημαίνεται ότι η σταθεροποίηση των adduct δεν συμβαίνει μέσω κρούσεων με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα, καθώς ο $k_{5,\text{Cl}}(296\text{ K}, \text{P} \rightarrow \emptyset)$ μετρήθηκε ανεξάρτητος του λόγου όγκου/επιφάνεια του αντιδραστήρα και του διαμετρήματος οπής διαφυγής που χρησιμοποιήθηκε. Οι δύο αυτές παράμετροι, καταδεικνύουν ότι η στατιστική συλλογή των μορίων στον αντιδραστήρα, δεδομένου του χρόνου παραμονής τους και της μέσης ελεύθερης διαδρομής τους μετατρέπεται και ότι προϊόντα σταθεροποίησης στα τοιχώματα του αντιδραστήρα έχουν πολύ μικρή στατιστική συνδρομή στα παρατηρούμενα φαινόμενα.

Το σύνολο των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για την κάθε θερμοκρασία συνοψίζονται στο τύπου Arrhenius διάγραμμα Δ – 5.3.4.6, όπου αναπαρίστανται οι $k_{5,\text{Cl}}(T, \text{P} \rightarrow \emptyset)$, συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας ($1000/T$).



Δ – 5.3.4.6: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ από τη θερμοκρασία, σε εύρος 273 – 353 K. Η προσαρμογή των σημείων έγινε βάσει της έκφρασης $k = A \times \exp(-E_a/RT)$. Τα error bars δηλώνουν την αβεβαιότητα της κάθε μέτρησης.

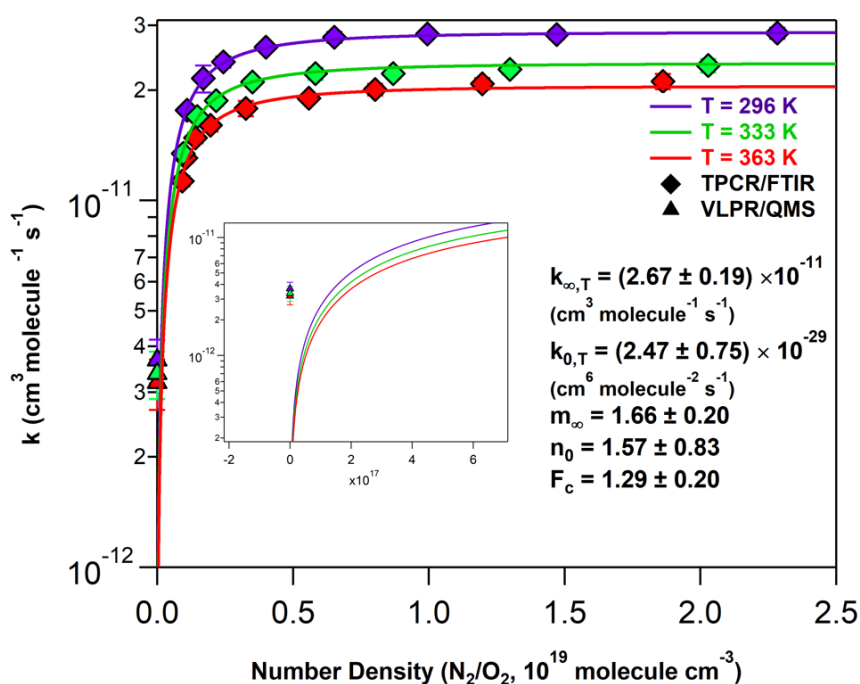
Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας γεγονός που δηλώνει ότι και στο όριο μηδενικής πίεσης, η αντίδραση γίνεται μέσω σύνθετου μηχανισμού που συντελείται μέσω σχηματισμού adduct, ενώ δεν αποκλείεται να συμβαίνουν και άλλα παράλληλα μονοπάτια, που ενδέχεται να συμπεριλαμβάνουν το σχηματισμό πολλαπλών ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης, που περιπλέκουν ακόμα περισσότερο το μηχανιστικό σχήμα της διεργασίας. Η προσαρμογή των κινητικών δεδομένων, για την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία περιγράφεται ικανοποιητικά από την τύπου Arrhenius έκφραση: $k_{5,\text{Cl}}(\text{T}, \text{P} \rightarrow \emptyset) = (1.72 \pm 0.33) \times 10^{-12} \times \exp[(228 \pm 58)/\text{T}] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Το σύνολο των αποτελεσμάτων που προέκυψε κατά την κινητική μελέτη της αντίδρασης ατόμων χλωρίου με τον μαλεϊκό ανυδρίτη χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή πολυμεταβλητού διαγράμματος (Δ – 5.4.3.7), όπου απεικονίζεται συνδυαστικά η εξάρτηση του $k_{5,\text{Cl}}(\text{T}, \text{P})$ από την αριθμητική πυκνότητα και τη θερμοκρασία. Τα διαφορετικά χρώματα αφορούν στις διαφορετικές θερμοκρασίες που

διεξήχθησαν τα πειράματα, ενώ τα διαφορετικά σχήματα αντιπροσωπεύουν τις δύο πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν. Η προσαρμογή των σημείων έγινε μέσω της πολυμεταβλητής συνάρτησης Troe και οι παράμετροι που προέκυψαν δίνονται ένθετα στο διάγραμμα (§1.7).

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

$$k_{\infty,T} = k_{300} \left(\frac{T}{300} \right)^{-m} \text{ και } k_{0,T} = k_{300} \left(\frac{T}{300} \right)^{-n}$$



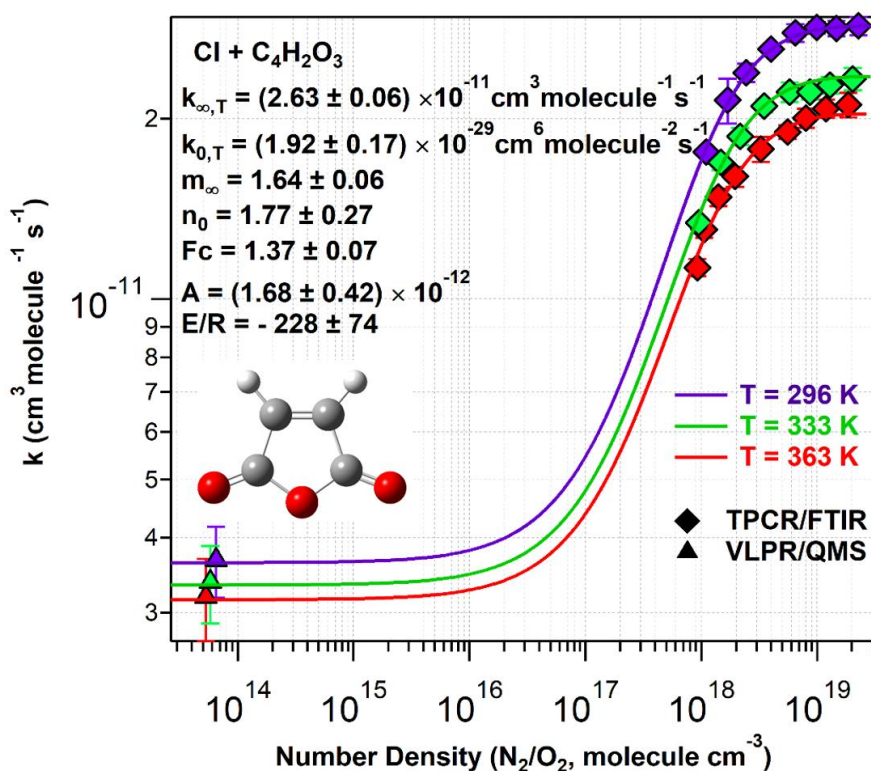
Δ – 5.4.3.7: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ από την πίεση και την θερμοκρασία. Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται οι διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα διαφορετικά σχήματα απεικονίζουν τα πειράματα που έγιναν στην TPCR σε $P = 35 - 700 \text{ Torr}$ (ρόμβοι) και στο VLPR (τρίγωνα) σε $P \sim 8 \text{ mTorr}$. Οι γραμμές απεικονίζουν τη προσαρμογή των πειραματικών σημείων σύμφωνα με την έκφραση του Troe. Στο ένθετο πλαίσιο φαίνεται σε μεγέθυνση, η προσαρμογή των σημείων σε πίεση 8 mTorr

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ – 5.4.3.7, η έκφραση Troe προσαρμόζει ικανοποιητικά τα σημεία που αφορούν σε πιέσεις 35 έως 700 Torr. Ωστόσο σημαντικές αποκλίσεις εμφανίζονται στους συντελεστές ταχύτητας που προσδιορίστηκαν στο όριο μηδενικής πίεσης (ένθετο διάγραμμα). Η απόκλιση από την Troe συμπεριφορά, η οποία περιγράφει αποκλειστικά τα κανάλια σταθεροποίησης και διάσπασης του adduct, ενδεικνύει τη συναγωνιστική δράση παράλληλων μονοπατιών, μέσω των οποίων συντελείται η αντίδραση και περιγράφηκαν προηγούμενα. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά περιγράφεται από τον Μηχανισμό Ενεργοποιημένου Συμπλόκου (CAM),

που συμπεριλαμβάνει την ύπαρξη τουλάχιστον ενός επιπλέον παράλληλου μονοπατιού μετασχηματισμού του adduct, που οδηγεί σε διαφορετικά προϊόντα. Το διάγραμμα Δ – 5.4.3.8, είναι αντίστοιχο του Δ – 5.4.3.7, με τη διαφορά ότι η προσαρμογή των πειραματικών σημείων γίνεται βάσει της έκφρασης CAM και ο x-άξονας είναι λογαριθμικός για λόγους ευκρίνειας.

Chemical Activation Mechanism

$$k_{eff}(T, M) = k_{ter}(T, M) + A \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \times \left[1 - \frac{k_{ter}(T, M)}{k_{\infty T}}\right]$$



Δ – 5.4.3.8: Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + C_4H_2O_3$ από την πίεση και την θερμοκρασία. Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται οι διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα διαφορετικά σχήματα απεικονίζουν τα πειράματα που έγιναν στην TPCR σε $P = 35 - 700 \text{ Torr}$ (ρόμβοι) και στο VLPR (τρίγωνα) σε $P \sim 8 \text{ mTorr}$. Οι γραμμές απεικονίζουν τη προσαρμογή των πειραματικών σημείων σύμφωνα με την έκφραση του μηχανισμού του ενεργοποιημένου συμπλόκου (CAM). Ένθετα δίνονται οι παράμετροι που προέκυψαν από τη πολυμεταβλητή προσαρμογή.

Όπως φαίνεται, η έκφραση CAM προσαρμόζει ικανοποιητικά τα κινητικά δεδομένα σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, γεγονός συνεπές με μηχανισμό που περιλαμβάνει επιπρόσθετες πορείες αντίδρασης, πέραν του σχηματισμού ενδιάμεσου και της συναγωνιστικής δράσης σταθεροποίησής-διάσπασής του. Επισημαίνεται ότι οι παράμετροι A και Ea χρησιμοποιήθηκαν όπως προέκυψαν από τα πειράματα στο όριο μηδενικής πίεσης και διατηρήθηκαν σταθερές, κατά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων. Αξίζει να σημειωθεί ότι με ελεύθερη προσαρμογή των

σημείων, οι τιμές των A και Eα που προκύπτουν δεν αποκλίνουν σημαντικά (< 10 %) από αυτές που προσδιορίστηκαν πειραματικά.

Βάσει της πολυμεταβλητής προσαρμογής των σημείων προσδιορίζονται οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας στο όριο μηδενικής και άπειρης πίεσης ως:

$$k_{0,T} = (1.92 \pm 0.17) \times 10^{-29} (T/300)^{-(1.77 \pm 0.27)} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\infty,T} = (2.63 \pm 0.06) \times 10^{-11} (T/300)^{-(1.64 \pm 0.06)} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ο διορθωτικός παράγοντας συχνότητας F_c αντιστοιχεί σε 1.37 ± 0.07 και δεν διατηρήθηκε σταθερός στην τιμή $F_c = 0.6$ (προτεινόμενη τιμή από το πάνελ NASA/JPL), καθώς οι πολλοί δονητικοί βαθμοί ελευθερίας του $C_4H_2O_3$, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην παραμόρφωση, τη σφοδρότητα και τη μεταφορά ενέργειας κατά την κρούση.

Σύγκριση Κινητικών Αποτελεσμάτων με τη Βιβλιογραφία

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που προέκυψαν κατά την κινητική μελέτη της αντίδραση $Cl + C_4H_2O_3$ συγκρίθηκαν με τη μοναδική διαθέσιμη εργασία στη βιβλιογραφία των *Chattopadhyay et al.*²⁷, οι οποίοι προσδιόρισαν την εξάρτηση του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας της αντίδρασης, συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης, σε εύρος $T = 283 - 323 \text{ K}$ και $P = 15 - 500 \text{ Torr}$, αντίστοιχα. Σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 500 Torr, η βιβλιογραφική τιμή είναι $k = (2.97 \pm 0.06) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία ~4 %, λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαιτερότητες και τις δυσκολίες διαχείρισης της συγκεκριμένης ένωσης.

Για λόγους ομοιογένειας, κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής με αυτά της βιβλιογραφίας, σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, συγκρίθηκαν οι παράμετροι, όπως εξήχθησαν από την έκφραση Troe ($\Delta - 5.4.3.7$), καθώς η μελέτη των *Chattopadhyay et al.* δεν επεκτάθηκε στο όριο μηδενικής πίεσης. Τα συγκριτικά αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα Π – 5.3.4.3.

Π – 5.3.4.3: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων της παρούσας διατριβής και της βιβλιογραφίας.

$k_{\infty,T} (10^{-11})$	$k_0,T (10^{-29})$	m	n	Fc	Πηγή
2.7 ± 0.2	2.5 ± 0.7	1.7	1.6	1.29	Παρούσα Εργασία
3.4 ± 0.7	9.4 ± 0.5	1.4	6.3	0.6	<i>Chattopadhyay et al</i> ²⁷

Όσον αφορά στις παραμέτρους $k(\infty, T)$ και m , που αφορούν στο όριο άπειρης πίεσης, οι διαφορές που εμφανίζονται στις δύο μελέτες είναι εντός των αβεβαιοτήτων των μετρήσεων και οφείλονται στη διαφορετική χρήση του παράγοντα κρούσεων F_c , κατά την ανάλυση των δεδομένων, από τις δύο ομάδες. Συγκεκριμένα, ο παράγοντας F_c , κατά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε ως σταθερά, στην ανάλυση από τους *Chattopadhyay et al.*, ενώ στην παρούσα εργασία αποτέλεσε ελεύθερη παράμετρο του συστήματος. Στο όριο μηδενικής πίεσης οι αποκλίσεις στις παραμέτρους $k(0, T)$ και n γίνονται σημαντικότερες γεγονός που αναμένεται, καθώς πρόκειται για αποτελέσματα εξωτερική προσαρμογής των δεδομένων και οι παράμετροι είναι πολύ πιο ευαίσθητες στις αρχικές συνθήκες. Σε κάθε περίπτωση, η συγκεκριμένη παρατήρηση αποτελεί μία επιπλέον επιβεβαίωση για την ανάγκη χρήση του μηχανιστικού μοντέλου CAM για την εγκυρότερη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων, καθώς και αυτής της μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας και της εξάρτησής του από τη θερμοκρασία, στο όριο μηδενικής πίεσης.

5.4 Μηχανιστική Μελέτη Αντιδράσεων Ατόμων Cl με τις Φουρανικές Ενώσεις

Σε αντιστοιχία με την παράγραφο 5.2, στην παρούσα ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των προϊόντων των αντιδράσεων ατόμων Cl με το φουράνιο (C_4H_4O) και την 2,5 φουρανοδιόνη (μαλεϊκός ανυδρίτης, $C_4H_2O_3$). Επισημαίνεται ότι η ανίχνευση προϊόντων για τις υπόλοιπες αντιδράσεις που μελετήθηκαν στη διατριβή, δεν ήταν εφικτή. Η συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων αποτέλεσε κρίσιμο στάδιο της μελέτης, καθώς όπως θα αναλυθεί στις επόμενες ενότητες εξήχθησαν σημαντικές πληροφορίες για την ενδεχόμενη έμμεση επίδραση των φουρανικών ενώσεων στην αραίωση της στρατοσφαιρικής στοιβάδας του όζοντος.

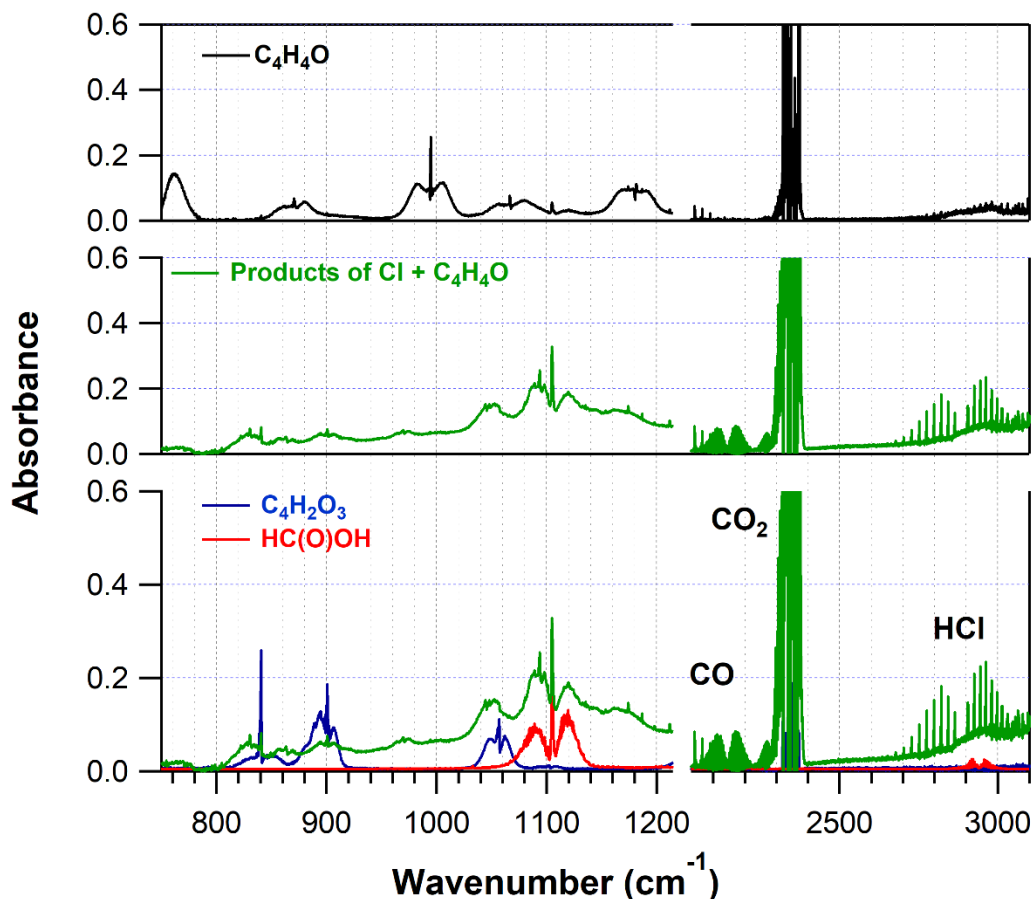
5.4.1 Cl + C_4H_4O , $P_{1,Cl}$

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων ($P_{1,Cl}$) της αντίδρασης Cl + C_4H_4O , έγινε μέσω διεξαγωγής πειραμάτων με την πειραματική τεχνική THALAMOS συζευγμένη με υπέρυθη φασματοσκοπία, σε $T = 296$ K και $P = 760$ Torr (N_2/O_2).

Cl + C_4H_4O : Ταυτοποίηση Προϊόντων – Μηχανιστικό Σχήμα

Συνολικά, τα τελικά προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν είναι: $P_{1,Cl}$: Μαλεϊκός Ανυδρίτης ($C_4H_2O_3$), $P_{2,Cl}$: Φορμικό οξύ ($HCOOH$), $P_{3,Cl}$: Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO), $P_{4,Cl}$: Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και $P_{5,Cl}$: Υδροχλώριο (HCl). Στα τρία πάνελ του διαγράμματος Δ – 5.4.1.1 απεικονίζεται το φάσμα του φουρανίου (άνω πάνελ), το φάσμα των προϊόντων που προέκυψε από την πλήρη κατανάλωσή του (μεσαίο πάνελ), καθώς και τα πρότυπα φάσματα των προϊόντων $P_{1,Cl}$ και $P_{2,Cl}$ (κάτω πάνελ).

Το HCl αποτελεί μία ένωση που είναι εξαιρετικά εύκολο να ταυτοποιηθεί, λόγω της περιστροφικής υφής που εμφανίζει (*P*- και *R*-κλάδους) και της παρουσίας των δύο ισοτόπων $H^{35}Cl$ και $H^{37}Cl$ (αφθονία 3:1) που οδηγούν στην εμφάνιση δύο γειτονικών κορυφών για κάθε περιστροφική διέγερση, διαφορετικής αφθονίας, σε εύρος κυματαρίθμων $\sim 2800 - 3000$ cm^{-1} . Οι χαρακτηριστικές κορυφές των υπόλοιπων προϊόντων έχουν αναλυθεί στη ενότητα 5.2.1

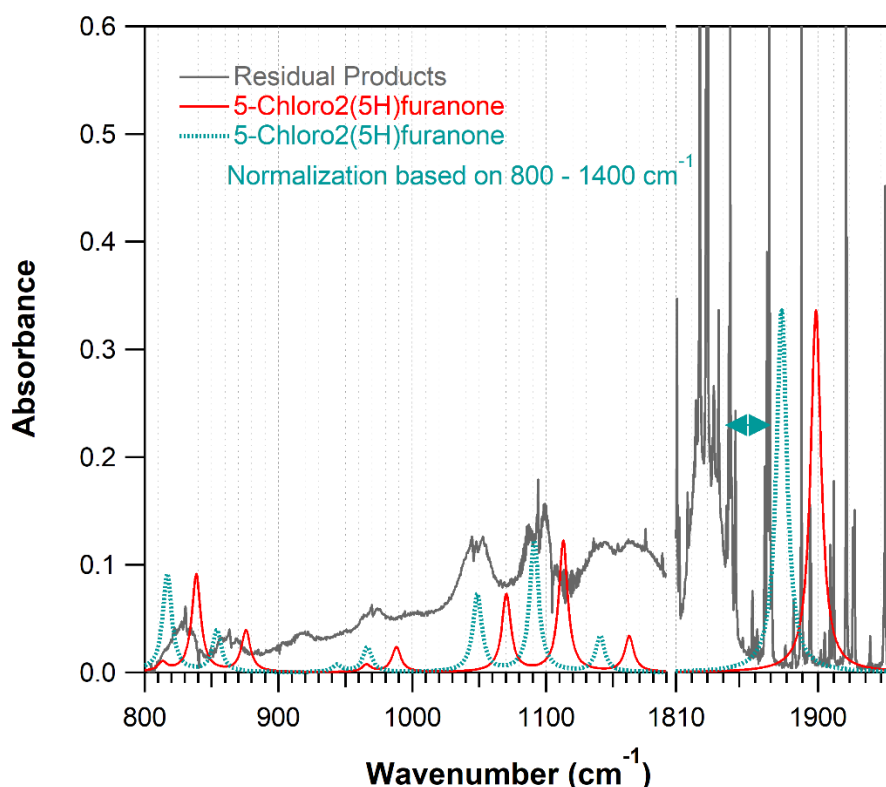


Δ – 5.4.1.1: 1^ο πάνελ: IR φάσμα φουρανίου, C_4H_4O (μαύρο). 2^ο πάνελ: IR φάσμα προϊόντων της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$ (πράσινο). 3^ο πάνελ: Πρότυπα IR φάσματα φορμικού οξέος, $HC(O)OH$ (μπλε) και μαλεικού ανυδρίτη, $C_4H_2O_3$ (κόκκινο).

Στο διάγραμμα Δ – 5.4.1.2 απεικονίζεται με γκρι χρώμα το υπολειμματικό φάσμα, όπως προέκυψε από την αφαίρεση όλων των ταυτοποιημένων προϊόντων από το φάσμα στο πέρας της αντίδρασης. Όπως παρατηρείται, από την αντίδραση $Cl + C_4H_4O$ παράγονται αρκετά προϊόντα, τα οποία δεν έχουν ταυτοποιηθεί και βάσει των κορυφών που εμφανίζουν φαίνεται να περιέχουν δεσμούς $C=O$, $C-O$, $C-Cl$ και $C=C$. Συγκεκριμένα, η υψηλής έντασης κορυφή στους $\sim 1810\text{ cm}^{-1}$, ενέργεια χαρακτηριστική για την έκταση του δεσμού $>C=O$, υποδηλώνει ότι τουλάχιστον ένα προϊόν περιέχει καρβονυλική ομάδα. Η σχετικά χαμηλής έντασης κορυφή στους 810 cm^{-1} , μπορεί να περιγράφει τη δόνηση του δεσμού $C-Cl$ (έκταση), ενώ η περιοχή $1100 - 1300\text{ cm}^{-1}$, αφορά σε δονήσεις δεσμών $C-O$ ή/και $C=C$. Βάσει των ενδείξεων αυτών και σε συνδυασμό με τα βιβλιογραφικά δεδομένα των Villanueva *et al.*²⁰, ως πιθανά προϊόντα της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$ προτείνονται: α. *E*- και *Z*-βουτενεδιάλη ($HC(O)CH=CH=C(O)H$), β. 5-χλωρο-2(5H) φουρανόνη ($C_4H_3O_2Cl$), γ. 2(3H)-φουρανόνη ($C_4H_4O_2$) και δ. 5-υδροξυ-2(5H)-φουρανόνη ($C_4H_3O_3$). Για την

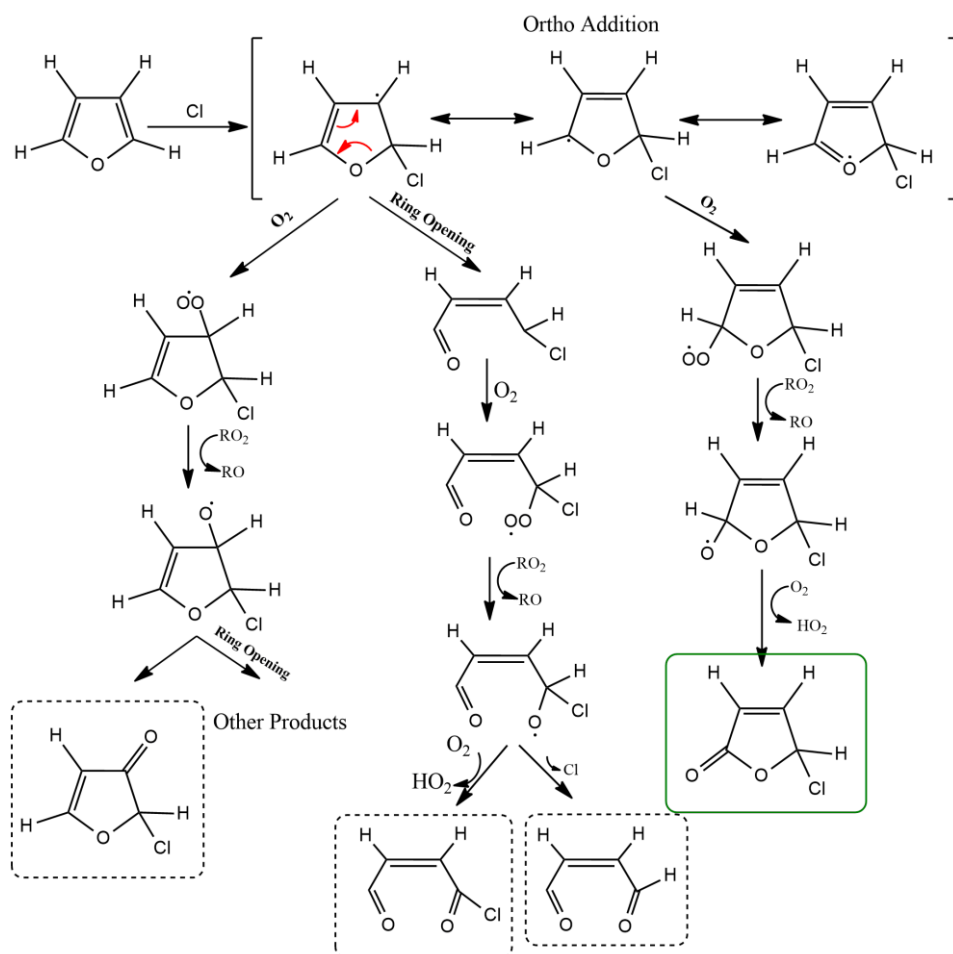
ταυτοποίηση των υπολειπόμενων κορυφών, και καθώς δεν υπάρχουν διαθέσιμα IR φάσματα αναφοράς για τις συγκεκριμένες ενώσεις, διεξήχθησαν κβαντομηχανικοί υπολογισμοί συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT), με τους οποίους προσδιορίστηκαν τα θεωρητικά φάσμα υπερύθρου των προϊόντων που προτείνονται από τη βιβλιογραφία, σε επίπεδο θεωρίας B3LYP/6-31G(d).

Η σύγκριση του πειραματικού φάσματος (γκρι), με τα αντίστοιχα που προσδιορίστηκαν θεωρητικά, ενδεικνύει ως πιθανότερο προϊόν την $P_{61,Cl}$: 5-χλωρο-2(5H)φουρανόνη ($C_4H_3O_2Cl$), της οποίας το φάσμα φαίνεται στο Δ – 5.4.1.2, με κόκκινη γραμμή. Η παρατηρούμενη μετατόπιση στο θεωρητικό φάσμα οφείλεται στο επίπεδο θεωρίας που χρησιμοποιήθηκε και στις προσεγγίσεις του αρμονικού ταλαντωτή και του συμπαγούς στροφέα, που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συχνοτήτων και είναι εντονότερη σε μεγαλύτερους κυματαρίθμους. Με μπλε διακεκομμένες γραμμές απεικονίζεται το φάσμα της ένωσης, κανονικοποιημένο ως προς τις κορυφές που εμφανίζονται σε εύρος κυματαρίθμων $800 - 1400\text{ cm}^{-1}$ και όπως φαίνεται υπάρχει ταύτιση κορυφών.

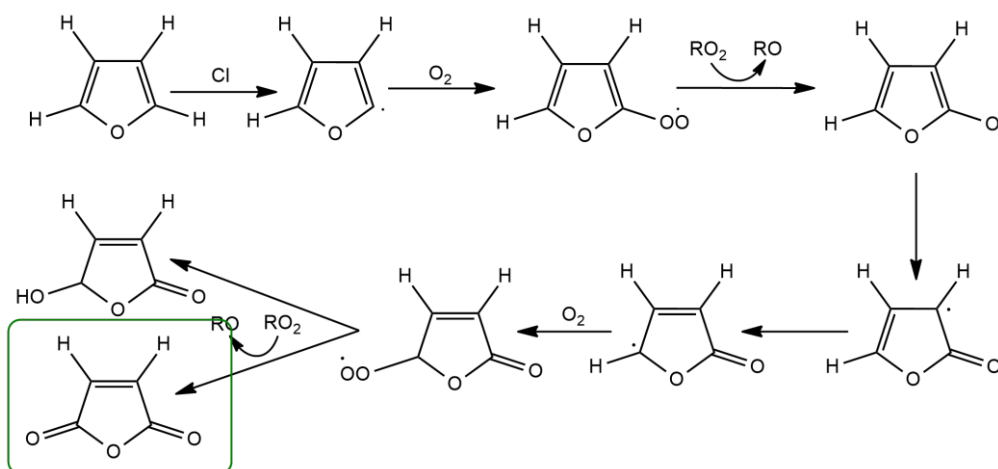


Δ – 5.4.1.2: Συγκριτικό διάγραμμα του θεωρητικού φάσματος της 5-χλώρο-2(5H)φουρανόνης (κόκκινη γραμμή) με το πειραματικό φάσμα προϊόντων (γκρι γραμμή). Η μπλε διακεκομμένη γραμμή αντιστοιχεί φάσμα της 5-χλώρο-2(5H)φουρανόνης κανονικοποιημένο ως προς τις χαμηλές ενέργειες.

Βάσει των προϊόντων $P_{61,Cl}$ και $P_{11,Cl}$, που ταυτοποιήθηκαν, προκύπτουν τα απλοποιημένα μηχανιστικά σχήματα $\Sigma - 5.4.1.1$ και $\Sigma - 5.4.1.2$, όπως προτείνονται από τους Villanueva *et al.*²⁰ και είναι συνεπή με τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής.



$\Sigma - 5.4.1.1$: Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου απλοποιημένου μηχανιστικού σχήματος της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$, κατά την προσθήκη του Cl στον άνθρακα C₂ που οδηγεί στην παραγωγή της 5-χλώρο-2(5H)φουρανόνης.

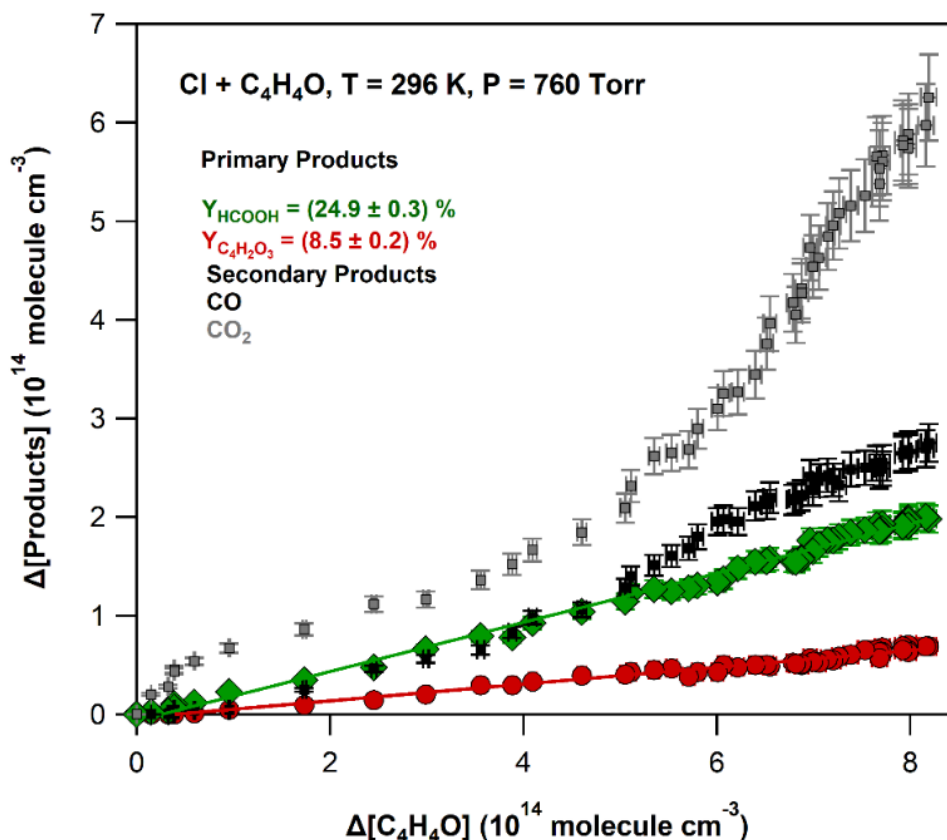


$\Sigma - 5.4.1.2$ Σχηματική αναπαράσταση του προτεινόμενου απλοποιημένου μηχανιστικού σχήματος της αντίδρασης $Cl + C_4H_4O$ που οδηγεί στην παραγωγή μαλεϊκού ανυδρίτη μέσω της απόσπασης του υδρογόνου του άνθρακα C₂.

Η χλωρο-2(5H) φουρανόνη παράγεται μέσω προσθήκης του Cl στον άνθρακα που βρίσκεται δίπλα στο οξυγόνο (ortho-, C₂). Η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι συνεπής με τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσδιορισμού του $k_{1,Cl}$, συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας (§5.3.1), μέσω των οποίων επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη του μονοπατιού της προσθήκης των ατόμων Cl στους διπλούς δεσμούς του δακτυλίου. Αντίθετα, σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό, ο μαλεϊκός ανυδρίτης παράγεται μέσω απευθείας απόσπασης υδρογόνου από τον άνθρακα C₂. Καθώς το μονοπάτι της απευθείας απόσπασης υδρογόνου είναι ανεξάρτητο της πίεσης, ενδέχεται ο σχηματισμός HCl, που παρατηρήθηκε στα κινητικά πειράματα, στο όριο μηδενικής πίεσης, να προέρχεται, τουλάχιστον εν μέρει, μέσω αυτού του μηχανισμού, χωρίς φυσικά να εξαιρεί τα υπόλοιπα μονοπάτια του μηχανισμού CAM (§5.3.1).

Ποσοτικοποίηση Απόδοσης Προϊόντων, $Y(P_{1,Cl})$

Στο διάγραμμα Δ – 5.4.1.2 παρατίθεται πείραμα προσδιορισμού απόδοσης των προϊόντων, όπου απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις των προϊόντων, $P_{1,Cl}$, $P_{2,Cl}$, $P_{3,Cl}$ και $P_{4,Cl}$, συναρτήσει της μεταβολής της συγκέντρωσης του φουρανίου. Η ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων έγινε μέσω χρήσης των ενεργών διατομής απορρόφησης στο υπέρυθρο, όπως δίνονται στην παράγραφο 5.2.1. Επισημαίνεται, ότι ο ποσοτικός προσδιορισμός της χλωριωμένης ένωσης δεν ήταν εφικτός, καθώς δεν ήταν διαθέσιμο IR φάσμα αναφοράς της ένωσης.



Δ-5.4.1.2: Διάγραμμα απόδοσης των προϊόντων της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, σε θερμοκρασία $T = 296 \text{ K}$ και σε συνολική πίεση $P = 760 \text{ Torr}$, που πραγματοποιήθηκε στο THALAMOS με τη χρήση υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Με διαφορετικό χρώμα απεικονίζονται τα σημεία του κάθε προϊόντος, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ (κόκκινο), HCOOH (πράσινο) CO (μαύρο) και CO_2 (γκρι). Ένθετα δίδεται η % απόδοση των πρωτογενών προϊόντων.

Ο μαλεϊκός ανυδρίτης και το φορμικό οξύ αποτελούν πρωτογενή προϊόντα της αντίδρασης, καθώς η παραγωγή τους ξεκινά ταυτόχρονα με την κατανάλωση του αντιδρώντος, ενώ το μονοξείδιο και το διοξείδιο του άνθρακα είναι δευτερογενή, όπως εξηγήθηκε στην παράγραφο 5.2.1. Η απόδοση παραγωγής των πρωτογενών προϊόντων μετρήθηκε $Y(P_{1,\text{Cl}}) = (8.5 \pm 0.2) \%$, τιμή που είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία²⁰ και $Y(P_{2,\text{Cl}}) = (24.9 \pm 0.3) \%$. Επισημαίνεται ότι η μετρούμενη απόδοση του μαλεϊκού ανυδρίτη μπορεί να υποτιμάται, όπως επίσης αναλύθηκε.

Στη βιβλιογραφία²⁰, η προτεινόμενη απόδοση παραγωγής για το χλωριωμένο προϊόν είναι $Y(P_{6,\text{Cl}}) = (77 \pm 9) \%$, δεδομένα όμως που χρήζουν επανεκτίμησης καθώς, από όσο είναι δυνατόν να γνωρίζουμε, δεν υπάρχουν άλλες μελέτες που να το επιβεβαιώνουν. Σύμφωνα με τα έως τώρα δεδομένα φαίνεται ο μηχανισμός της προσθήκης να κυριαρχεί, ενώ αυτός της απόσπασης $-\text{H}$ δεν μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος. Για να αποτιμηθεί η συνολική επίδραση του φουρανίου στην Ατμόσφαιρα,

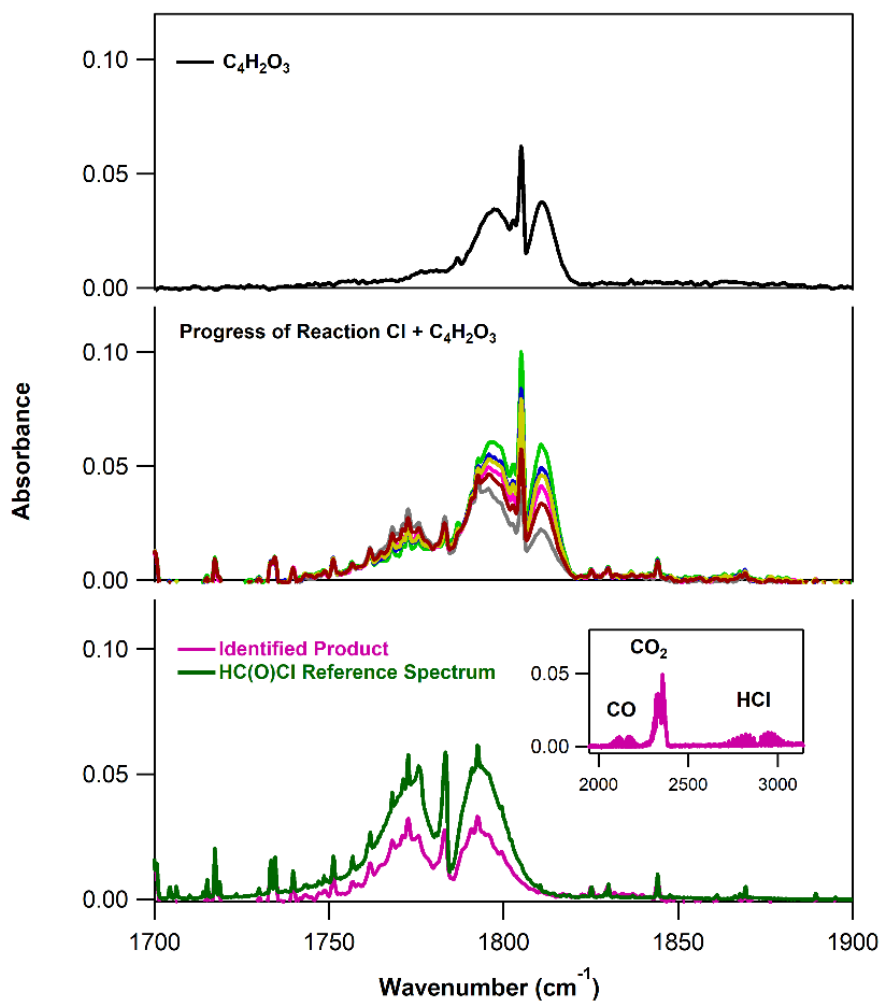
πρέπει να ταυτοποιηθούν και να ποσοτικοποιηθούν με ακρίβεια, όλα τα προϊόντα, χλωριωμένα και μη, που παράγονται από την αντίδραση του με τα άτομα Cl.

5.4.2 Cl + C₄H₂O₃, P_{5,Cl}

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων (P_{5,Cl}) της αντίδρασης Cl + C₄H₂O₃ έγινε με τη χρήση της πειραματική διάταξης TPCR, συζευγμένη με υπέρυθρη φασματοσκοπία, σε εύρος θερμοκρασιών 296 – 363 K και σε πιέσεις μεταξύ 50 και 700 Torr.

Cl + C₄H₂O₃: Ταυτοποίηση Προϊόντων – Μηχανιστικό Σχήμα

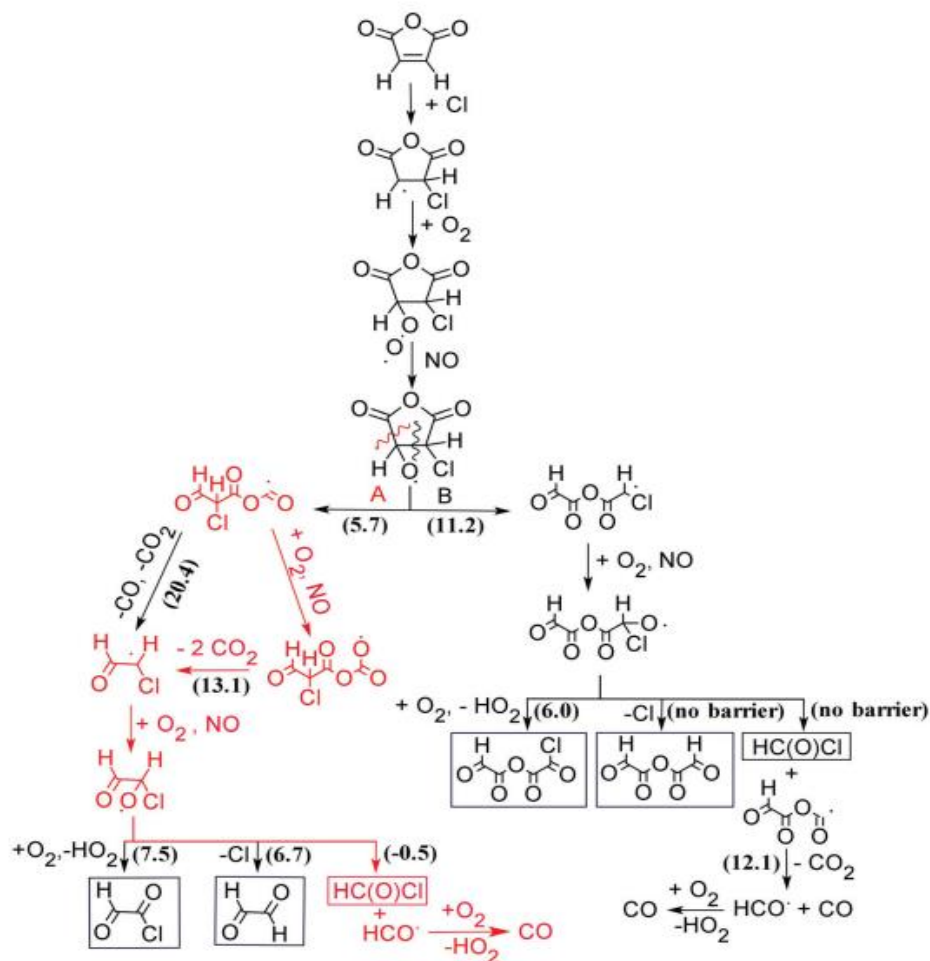
Συνολικά, τα τελικά προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν είναι: P_{15,Cl}: Χλωριωμένη Φορμαλδεΐδη (HC(O)Cl), P_{25,Cl}: Μονοξείδιο του Άνθρακα (CO), P_{35,Cl}: Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και P_{45,Cl}: Υδροχλώριο (HCl). Στα τρία πάνελ του διαγράμματος Δ – 5.4.3.1 απεικονίζεται το φάσμα του MA εστιασμένο στη κορυφή με τη μεγαλύτερη απορροφητικότητα (άνω πάνελ), τα διαδοχικά φάσματα που ελήφθησαν κατά την πρόοδο της αντίδρασης Cl + C₄H₂O₃ (μεσαίο πάνελ), καθώς και το πρότυπο φάσμα του HC(O)Cl, που παράγεται στο συγκεκριμένο εύρος (κάτω πάνελ) και αφορά στην έκταση του δεσμού C=O. Ένθετα, δίνεται το IR φάσμα των ενώσεων P_{25,Cl}, P_{35,Cl} και P_{45,Cl}, με εστίαση, στο εύρος κυματαρίθμων που αυτές απορροφούν.



Δ – 5.4.2.1: 1^ο πάνελ: IR φάσμα του MA. 2^ο πάνελ: IR φάσματα υπερέρυθρου που ελήφθησαν κατά την πρόοδο της αντίδρασης Cl + C₄H₂O₃. 3^ο πάνελ: Τελικό IR φάσμα των προϊόντων που σχηματίστηκαν κατόπιν πλήρους κατανάλωσης του MA (μωβ) και το πρότυπο IR φάσμα του προϊόντος HC(O)Cl (πράσινο).

Η παραγωγή του χλωριωμένου προϊόντος επιβεβαιώνει ότι η αντίδραση συντελείται μέσω σύνθετου μηχανισμού προσθήκης, κατά την οποία το σχηματιζόμενο adduct σταθεροποιείται και οδηγεί την αντίδραση στο σχηματισμό προϊόντων, όπως επίσης καταδείχθηκε στα κινητικά πειράματα προσδιορισμού της εξάρτησης του $k_{5,Cl}$ από την πίεση ($P = 0.002 - 700$ Torr) και τη θερμοκρασία ($T = 273 - 363$ K).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ταυτοποίηση των προϊόντων είναι σε πλήρη συμφωνία με την πρόσφατη μελέτη των *Chattopadhyay et al.*²⁷, οι οποίοι, βάσει των πειραματικών τους δεδομένων και των θεωρητικών υπολογισμών που διεξήγαγαν, πρότειναν το μηχανισμό που φαίνεται στο σχήμα Σ – 5.4.2.1. Επισημαίνεται ότι με κόκκινο χρώμα περιγράφεται η πορεία, η οποία ευνοείται ενεργειακά.



Σ – 5.4.2.1: Προτεινόμενο μηχανιστικό σχήμα²⁷ της αντίδρασης Cl + C₄H₂O₃.

Ποσοτικοποίηση Απόδοσης Προϊόντων, Y(P_{5,cl})

Τα συνολικά αποτελέσματα της απόδοσης παραγωγής των προϊόντων, για όλες τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων της παρούσας εργασίας δίνονται στον πίνακα Π – 5.4.2.1. Επιπλέον, στον πίνακα, παρατίθεται το ισοζύγιο μάζας (Mass Balance) ως προς τον άνθρακα και το οξυγόνο που μετρήθηκε, με σκοπό να ελεγχθεί κατά πόσο υπάρχουν προϊόντα που δεν έχουν ταυτοποιηθεί. Οι εκφράσεις προσδιορισμού του ισοζυγίου μάζας C και O είναι:

$$Ratio_C = \frac{[P1_{5,cl}] \times \#C_{P1_{5,cl}} + [P2_{5,cl}] \times \#C_{P2_{5,cl}} + [P3_{5,cl}] \times \#C_{P3_{5,cl}}}{[MA] \times \#C_{MA}}$$

$$Ratio_O = \frac{[P1_{5,cl}] \times \#O_{P1_{5,cl}} + [P2_{5,cl}] \times \#O_{P2_{5,cl}} + [P3_{5,cl}] \times \#O_{P3_{5,cl}}}{[MA] \times \#O_{MA}}$$

όπου #C και #O, ο αριθμός των ανθράκων και των οξυγόνων που περιέχονται σε κάθε ένωση.

Π – 5.4.2.1: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων απόδοσης προϊόντων.

Πίεση (Torr)	$b_{[MA]_0}$	$b_{[Cl_2]_0}$	$Y \pm 2\sigma$			Total. C %	Total. O %
			HC(O)Cl	CO	CO ₂		
296 K							
700	0.35	4.22	89 ± 4	101 ± 10	172 ± 12	87	170
	0.27	3.54	84 ± 8	91 ± 10	176 ± 8	95	195
	0.17	2.45	87 ± 4	94 ± 10	188 ± 10	89	179
51	0.40	1.95	83 ± 6	102 ± 8	-	-	-
Y(296 K)			(85 ± 4)	(98 ± 10)	(171 ± 6)	(92 ± 4)	(181 ± 11)
363 K							
700	0.37	2.60	85 ± 10	115 ± 14	184 ± 6	100	179 ± 6
53	0.28	3.05	88 ± 14	100 ± 14	-	-	-
Y(363 K)			(83 ± 6)	(103 ± 9)	(184 ± 6)	(92 ± 4)	(179 ± 20)

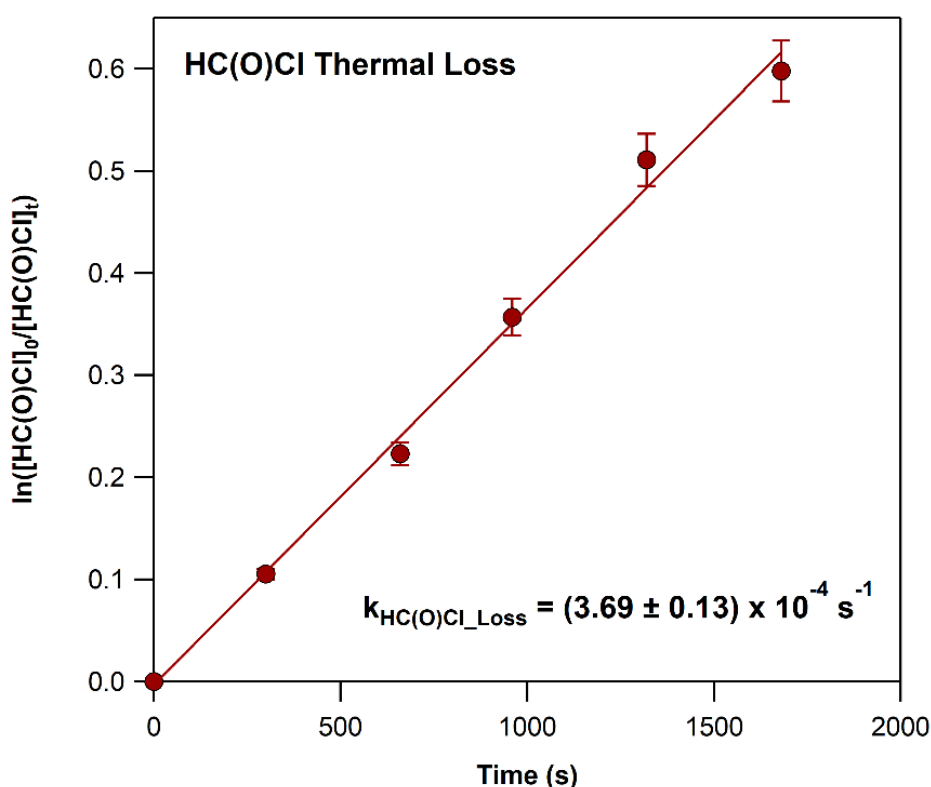
Οι τιμές των $\sigma(\tilde{\nu})$, που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση των συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων, είναι:

- $C_4H_2O_3$: $\sigma(1049.1 \text{ cm}^{-1}) = 4.8996 \times 10^{-19} (\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1})^{21}$
- $HC(O)Cl$: $\sigma(1793 \text{ cm}^{-1}) = 1.63 \times 10^{-18} (\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1})^{28}$
- CO : $IBS(1966.2 - 2279.4 \text{ cm}^{-1}) = 1.01172 \times 10^{-17} (\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{cm}^{-1})^{22}$
- CO_2 : $IBS(2217.6 - 2403.4 \text{ cm}^{-1}) = 1.01393 \times 10^{-16} (\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{cm}^{-1})^{22}$

Για τον αξιόπιστο προσδιορισμό της συγκέντρωσης αντιδρώντων και προϊόντων, πραγματοποιήθηκαν, σε πρώτο στάδιο, πειράματα ελέγχου δευτερογενούς κατανάλωσής τους. Όπως έχει προαναφερθεί, ο MA καταναλώνεται ετερογενώς εντός του αντιδραστήρα της πειραματικής διάταξης TPCR και ο συντελεστής ταχύτητας της εν λόγω διεργασίας, $k_{5, \text{Loss}}$ προσδιοριζόταν σε κάθε πείραμα, και στην περίπτωση ποσοτικοποίησης της απόδοσης παραγωγής προϊόντων, και συμπεριλήφθηκε στην ανάλυση των δεδομένων.

Διόρθωση πραγματοποιήθηκε επίσης στη συγκέντρωση του $HC(O)Cl$, καθώς όπως είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία²⁸ η ένωση διασπάται θερμικά. Ο συντελεστής

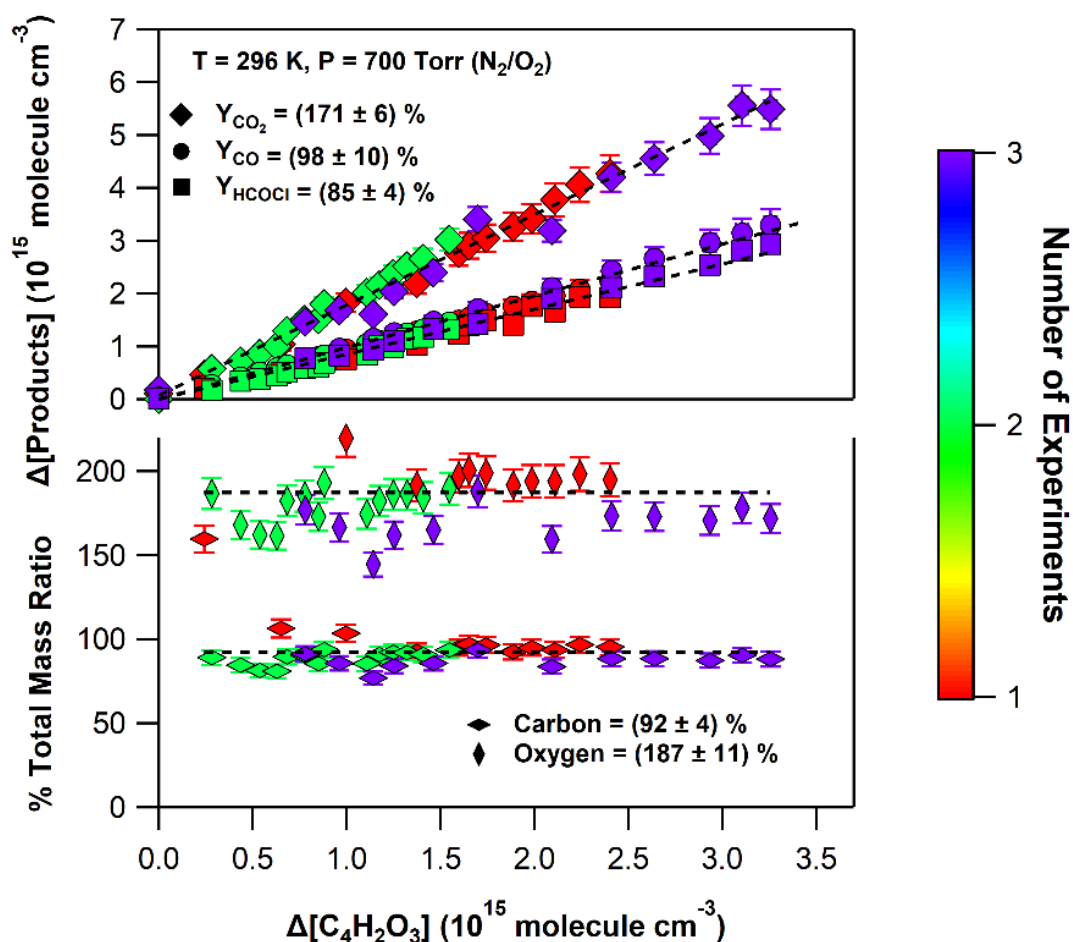
ταχύτητας δευτερογενούς κατανάλωσης του HC(O)Cl προσδιορίστηκε πειραματικά, στις δύο ακραίες θερμοκρασίες που διεξήχθησαν τα πειράματα. Ενδεικτικά στο Δ – 5.4.2.2, παρατίθεται το κινητικό διάγραμμα προσδιορισμού της κατανάλωσης του HC(O)Cl, σε $T = 296 \text{ K}$ και πίεση $P = 700 \text{ Torr}$. Ο συντελεστής ταχύτητας της διεργασίας προκύπτει από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων βάσει της έκφρασης $\ln \left(\frac{[HC(O)Cl]_0}{[HC(O)Cl]_t} \right) = k_{P1, Loss} \times t$ και προσδιορίστηκε $k_{P1, Loss} (296 \text{ K}) = (3.69 \pm 0.13) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Επισημαίνεται ότι η συνεισφορά της διόρθωσης στην τιμή της συγκέντρωσης των ενώσεων δεν ήταν ποτέ μεγαλύτερη από ~15 %, καθώς το χρονικό παράθυρο στο οποίο γινόταν η αντίδραση ήταν εξαιρετικά μικρό (χρόνος αντίδρασης ~ 15 min).



Δ – 5.4.2.2: Ενδεικτικό διάγραμμα της μεταβολής του λογαρίθμου της συγκέντρωσης του HC(O)Cl συναρτήσει του χρόνου κατά τη θερμική διάσπασή του, σε $T = 296 \text{ K}$ και $P = 700 \text{ Torr}$.

Στο διάγραμμα Δ – 5.4.2.3 αναπαρίστανται τα συνολικά αποτελέσματα που προέκυψαν από τη διεξαγωγή τριών ανεξάρτητων πειραμάτων ποσοτικοποίησης της απόδοσης των HC(O)Cl, CO και CO₂ (1^ο πάνελ), σε $T = 296 \text{ K}$ και $P = 1 \text{ Atm}$. Στο δεύτερο πάνελ απεικονίζεται το % ισοζύγιο μάζας άνθρακα και οξυγόνου. Αξίζει να σημειωθεί, ότι για τον ακριβή προσδιορισμό της μεταβολής της συγκέντρωσης, σε όλες τις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος αφαίρεσης φασμάτων (subtraction) και

προσδιορίστηκε ο συντελεστής αναλογίας τους, μέχρι μηδενισμού των κορυφών-στόχων. Στην περίπτωση των CO και CO₂, λόγω του ότι οι κορυφές εμφανίζουν λεπτή υφή, η χρήση των υψηλής διακριτικής ικανότητας πρότυπων φασμάτων της βιβλιογραφίας²², οδήγησε σε προβλήματα κατά την ανάλυση των δεδομένων. Για το λόγο αυτό, τα πρότυπα φάσματα που χρησιμοποιήθηκαν ελήφθησαν στο εργαστήριο, σε διακριτική ικανότητα αντίστοιχη με αυτή των φασμάτων αντίδρασης, και με παρεμφερή ένταση με αυτή που καταγράφηκαν, ώστε η αφαίρεσή τους (subtraction) να γίνεται κατά το δυνατόν αποτελεσματικότερα. Επιπρόσθετα, για την πλήρη, μηχανική απομάκρυνση του CO₂, που προέρχεται από την ατμόσφαιρα και την αξιόπιστη ποσοτικοποίηση του CO₂ που παράγεται από την αντίδραση, το συμβολόμετρο και το χώρο δειγματοληψίας του φασματοφωτομέτρου της TPCR βρίσκονταν υπό συνθήκες συνεχούς ροής N₂ υψηλής καθαρότητας (purging).



Δ – 5.4.2.3: 1^ο πάνελ: Διάγραμμα απόδοσης των προϊόντων, HC(O)Cl (τετράγωνα), CO (κύκλοι) και CO₂ (ρόμβοι), σε θερμοκρασία $T = 296$ K και σε συνολική πίεση $P = 760$ Torr. Με διαφορετικό χρώμα απεικονίζονται τα τρία πειράματα που διεξήχθησαν. 2^ο πάνελ: % ισοζύγια μάζας άνθρακα και οξυγόνου.

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα της μελέτης και τα τρία προϊόντα, $P_{15,Cl}$, $P_{25,Cl}$ και $P_{35,Cl}$, αποτελούν πρωτογενή προϊόντα της αντίδρασης και η απόδοση παραγωγής τους σε $T = 296\text{ K}$ και $P = 700\text{ Torr}$ είναι: $Y(P_{15,Cl}) = (85 \pm 4)\%$, $Y(P_{25,Cl}) = (98 \pm 10)\%$, $Y(P_{35,Cl}) = (171 \pm 6)\%$. Το ισοζύγιο μάζας μετρήθηκε $C = (92 \pm 4)\%$ και $O = (187 \pm 11)\%$. Επισημαίνεται ότι η απόδοση του συνόλου των προϊόντων μετρήθηκε ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και της πίεσης (Π – 5.4.2.1).

Η απόδοση του CO_2 , η οποία μετρήθηκε $\sim 200\%$, δηλώνει την πραγματοποίηση της αντίδρασης, κυρίως, μέσω του καναλιού A (Σ – 5.4.2.1), το οποίο είναι σε συμφωνία με τους θεωρητικούς υπολογισμούς που διεξήχθησαν από τους *Chattopadhyay et al.*, όπου προέκυψε ότι το συγκεκριμένο μονοπάτι ευνοείται θερμοδυναμικά. Το γεγονός ότι η πειραματική τιμή της απόδοσης του CO_2 αποκλίνει λίγο από την αναμενόμενη τιμή, ενδέχεται να οφείλεται σε μικρή υποτίμηση της συγκέντρωσής του, κατά την ανάλυση των δεδομένων, ενώ ταυτόχρονα μπορεί να δηλώνει ότι ο μηχανισμός συντελείται, μερικώς, μέσω του καναλιού B, αλλά με οριακά αμελητέα συνεισφορά. Όσον αφορά στο $HC(O)Cl$, καθώς αυτό αποτελεί προϊόν και των δυο καναλιών, η αναμενόμενη απόδοση είναι 100% . Το γεγονός ότι στην παρούσα διατριβή μετρήθηκε $\sim 85\%$ μπορεί να οφείλεται αφενός στην υποτίμηση της μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας θερμικής διάσπασης της ένωσης και αφετέρου στη σχετικά γρήγορη αντίδραση²⁹ του με τα άτομα Cl, μια διαδικασία η οποία δεν συμπεριλήφθηκε ως διόρθωση στην ανάλυση των δεδομένων.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής με αυτά των *Chattopadhyay et al.* υπάρχει εξαιρετική συμφωνία όσον αφορά στις αποδόσεις που προσδιορίστηκαν για το σχηματισμό CO και CO_2 . Απόκλιση $\sim 23\%$ παρατηρήθηκε στην απόδοση παραγωγής του $HC(O)Cl$, με τη τιμή της παρούσας διατριβής να είναι μεγαλύτερη και πιο κοντά στην αναμενόμενη, δεδομένου ότι το $HC(O)Cl$ παράγεται και από τα δύο προτεινόμενα μονοπάτια της αντίδρασης. Η διαφορά ενδέχεται να οφείλεται στην υποτίμηση της συνεισφοράς της θερμικής διάσπασης της ένωσης στη συγκέντρωσή της.

Η μηχανιστική μελέτη που διεξήχθη για την αντίδραση των ατόμων Cl με το μαλεϊκό ανυδρίτη είναι η πληρέστερη συγκριτικά με τη μελέτη των υπόλοιπων φουρανικών ενώσεων και αναμένεται να αποτελέσει οδηγό για την περαιτέρω κατανόηση της αποικοδόμησής τους. Από το σύνολο των αποτελεσμάτων που προέκυψαν κατά τη

μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ φαίνεται ότι η αποικοδόμηση της ένωσης συμβαίνει, κυρίως, μέσω μηχανισμού προσθήκης και μεταξύ άλλων οδηγεί, επίσης, στην παραγωγή του χλωριωμένου προϊόντος HC(O)Cl . Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η χημεία Cl αποτελεί σημαντική δεξαμενή του MA , πλησίον των κύριων σημείων εκπομπής του, αστικά κέντρα και παράκτιες περιοχές, τα προϊόντα της αντίδρασης αναμένεται να παράγονται σε μεγάλες ποσότητες και η επίδρασή τους στο Περιβάλλον να είναι σημαντική.

5.5 Συνολική Αποτίμηση Αποτελεσμάτων

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η χημική τροποσφαιρική αποικοδόμηση σειράς επιλεγμένων φουρανικών ενώσεων, α. φουράνιο (C_4H_4O), β. 2-μεθυλ-φουράνιο (2- C_5H_6O), γ. 3-μεθυλ-φουράνιο (3- C_5H_6O), δ. 2-φουραλδεΐδη (φουρφουράλη, 2- $C_5H_4O_2$) και ε. 2,5 φουρανοδιόνη (μαλεϊκός ανυδρίτης, $C_4H_2O_3$), εκκινούμενη από τις ρίζες OH και τα άτομα Cl. Οι συγκεκριμένες ενώσεις αποτελούν σημαντικά προϊόντα της καύσης βιομάζας και η μελέτη της χημικής τους δραστηριότητας έναντι δύο εκ των κυριότερων οξειδωτικών της ατμόσφαιρας μπορεί να αποτελέσει τη βάση για την κατανόηση της επίδρασής μεγάλου συνόλου φουρανικών ενώσεων στην ποιότητα της ατμόσφαιρας, το κλίμα και την υγεία. Η παρουσία διπλών δεσμών $>C=C<$, στο μόριο τους, καθώς επίσης το ετεροάτομο οξυγόνου στο δακτύλιό τους και σε ορισμένες περιπτώσεις η αρωματικότητα, τις καθιστά ενώσεις με ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Η κινητική και η μηχανιστική τους μελέτη, η οποία βρίσκεται ακόμα σε πρώιμο στάδιο στη βιβλιογραφία, αναμένεται να συνδράμουν στην εξαγωγή σημαντικών πληροφοριών για το μηχανισμό της τροποσφαιρικής αποικοδόμησής τους και την αποτίμηση της επίδρασής τους στο περιβάλλον.

Στην ενότητα αυτή, πραγματοποιείται σύγκριση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH με όλες τις φουρανικές ενώσεις, $k_{OH}(T, 760 \text{ Torr})$, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Εν συνεχεία, παρατίθεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων των αντιδράσεων των φουρανικών ενώσεων με τα άτομα Cl και σχολιάζονται οι μηχανιστικές πληροφορίες που προέκυψαν από τη μέτρηση των $k_{Cl}(T, P)$, συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας. Σε ξεχωριστή υποπαράγραφο συγκρίνονται οι συντελεστές ταχύτητας k_{OH} και k_{Cl} , με σκοπό να αποτιμηθεί η συνεισφορά της χημείας του κάθε οξειδωτικού στον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής των ενώσεων, αλλά και της κατανομής των προϊόντων οξείδωσης. Τέλος, βάσει του συνόλου των αποτελεσμάτων της κινητικής, σχολιάζεται διεξοδικά η επίδραση του είδους και της θέσης των υποκαταστατών των φουρανικών ενώσεων στην ατμοσφαιρική τους δραστηριότητα.

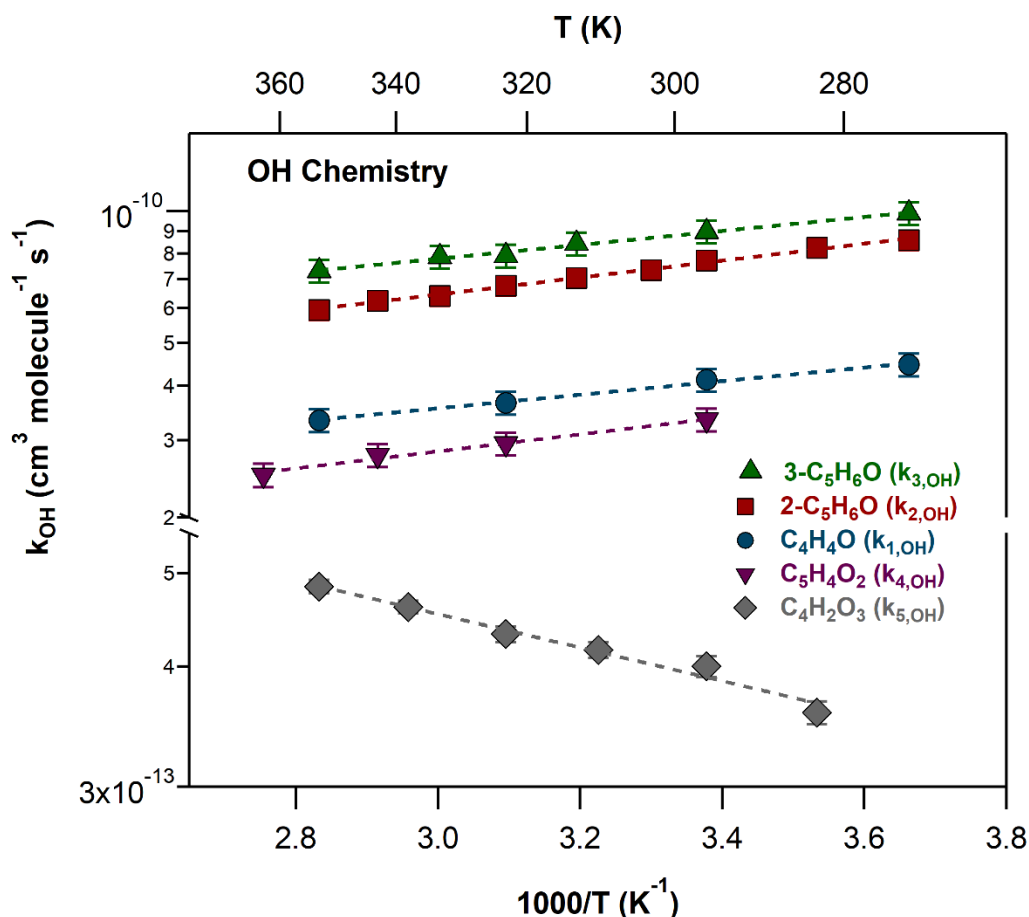
5.5.1 Αντιδράσεις Ριζών OH με Φουρανικές Ενώσεις

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα πειράματα προσδιορισμού των συντελεστών σχετικής ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH με τις φουρανικές ενώσεις, $k_{OH}(273 - 363 \text{ K}, 760 \text{ Torr})$ διεξήχθησαν σε δύο πειραματικές διατάξεις και χρησιμοποιήθηκαν παραπάνω από μία, τεχνικές ανίχνευσης, αντιδράσεις αναφοράς και πρόδρομες ενώσεις παραγωγής ριζών OH. Οι διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων οδήγησαν σε εξαιρετικά συνεπή μεταξύ τους αποτελέσματα, καταδεικνύοντας την εγκυρότητα των μετρήσεων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων των αντιδράσεων των ριζών OH με τα φουράνια, συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με την πλειονότητα των αποτελεσμάτων της βιβλιογραφίας, όπου αυτά είναι διαθέσιμα, ενώ οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν, σε ορισμένες των περιπτώσεων, έχουν αναλυθεί στις επιμέρους ενότητες της παραγράφου 5.1.

Τα αποτελέσματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης των $k_{OH}(T, 760 \text{ Torr})$, για το σύνολο των φουρανίων αναπαρίσταται στο συγκριτικό διάγραμμα τύπου Arrhenius ($\Delta - 5.5.1$) και οι παράμετροι A και Ea , που προέκυψαν από την προσαρμογή των σημείων, δίνονται στον $\Pi - 5.5.1.1$.

$\Pi - 5.5.1.1$: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων για τις αντιδράσεις των ριζών OH με τα φουράνια

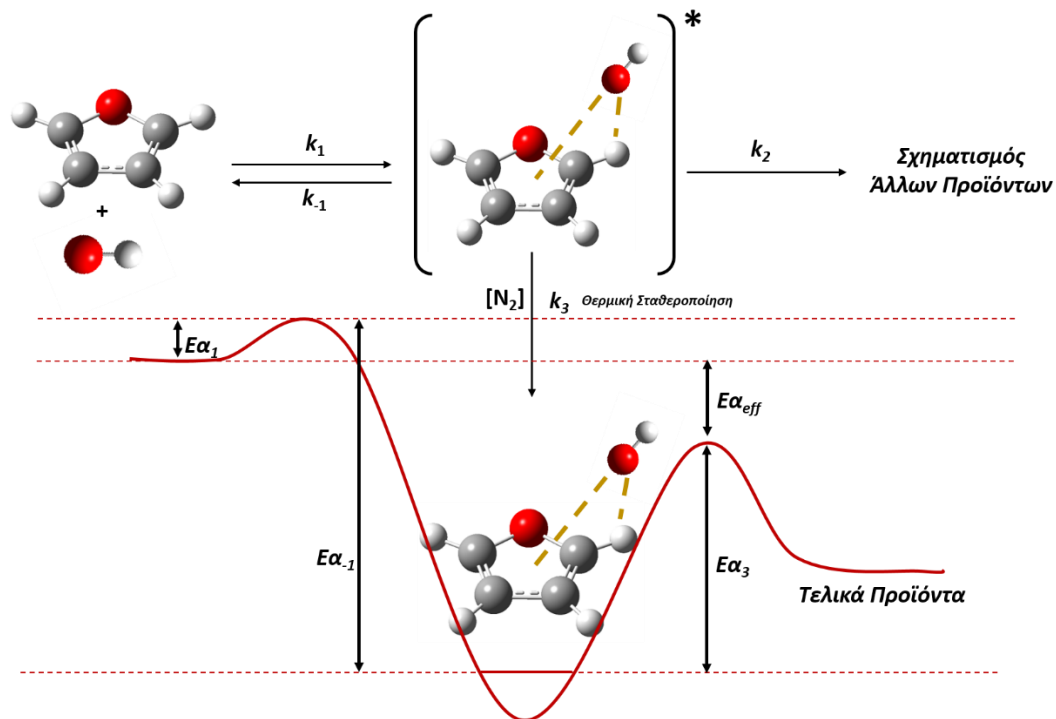
Φουρανική Ένωση	$k_{OH}(296 \text{ K}, 760 \text{ Torr})$	A	Ea
	$10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$		kJ mol^{-1}
C₄H₄O	4.12 ± 0.29	1.22 ± 0.09	$-(2.97 \pm 0.18)$
2-C₅H₆O	7.72 ± 0.35	1.72 ± 0.06	$-(3.67 \pm 0.10)$
3-C₅H₆O	8.96 ± 0.48	2.45 ± 0.10	$-(3.21 \pm 0.11)$
C₅H₄O₂	3.34 ± 0.18	0.72 ± 0.02	$-(3.80 \pm 0.19)$
C₄H₂O₃	0.040 ± 0.002	0.15 ± 0.01	$+(3.32 \pm 0.18)$



Δ – 5.5.1.1: Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων των ριζών OH με το σύνολο των φουρανικών ενώσεων από τη θερμοκρασία, σε $P = 760 \text{ Torr}$.

Για την πλειονότητα των φουρανικών ενώσεων, ο k_{OH} , μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρατήρηση συνεπής με σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης, που συντελείται μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης ή/και παράλληλων διεργασιών. Στην περίπτωση του μαλεϊκού ανυδρίτη, $k_{5,OH}$, ο συντελεστής ταχύτητας αυξάνεται με σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας και αποτελεί την εξαίρεση στο σύνολο των φουρανικών ενώσεων που μελετήθηκαν. Εν τούτοις, και σε αυτή την περίπτωση, η αντίδραση $OH + C_4H_2O_3$ φαίνεται να συντελείται κυρίως μέσω μηχανισμού προσθήκης, όπως φαίνεται από τα τελικά προϊόντα οξείδωσης και την απόδοση παραγωγής τους.

Ενδεικτικά, στο Σ – 5.5.1.1 απεικονίζεται απλοποιημένο κινητικό, μηχανιστικό σχήμα του μηχανισμού προσθήκης, για την περίπτωση της αντίδρασης $OH + C_4H_4O$.



Σ – 5.5.1.1: Σχηματική αναπαράσταση του σύνθετου μηχανισμού προσθήκης μέσω adduct της αντίδρασης των ριζών OH με το φουράνιο. Οι συντελεστές ταχύτητας k_1 , k_3 αντιστοιχούν στη διαδικασία σχηματισμού του διεγερμένου ενδιάμεσου και στη σταθεροποίησή του μέσω κρούσεων με το αδρανές τρίτο σώμα αντίστοιχα, ενώ το k_{-1} αφορά στον επανασχηματισμό των αρχικών αντιδρώντων. Ο συντελεστής ταχύτητας k_2 περιγράφει όλες τις παράλληλες διεργασίες μέσω των οποίων μετασχηματίζεται το adduct (δμοριακό κανάλι CAM)

Συνοπτικά, κατά την προσθήκη των ριζών OH στις φουρανικές ενώσεις, σχηματίζονται δονητικο-περιστροφικά διεγερμένα ενδιάμεσα προϊόντα προσθήκης (adduct) ή/και προ-δραστικά σύμπλοκα (k_1 , Ea_1), τα οποία μπορούν, είτε να σταθεροποιηθούν, μέσω κρούσεων, με ένα αδρανές τρίτο σώμα (k_3 , Ea_3) και να οδηγήσουν την αντίδραση στο σχηματισμό τελικών προϊόντων οξείδωσης, κατόπιν σταθεροποίησης του ασταθούς ενδιάμεσου, είτε να διασπαστούν, κατά την πρώτη δόνηση, επανασχηματίζοντας τα αρχικά αντιδρώντα (k_{-1} , Ea_{-1}). Ο συναγωνισμός των δύο αυτών μονοπατιών καθορίζεται κυρίως από τη συγκέντρωση του τρίτου σώματος και από τη θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η διεργασία (θερμικό περιεχόμενο συστήματος).

Για τις αντιδράσεις των ριζών OH με το φουράνιο, το 2- και 3-μεθυλ-φουράνιο και τη φουρφοουράλη, η συνολική ενέργεια ενεργοποίησης μετρήθηκε αρνητική και δηλώνει ότι, στο θερμοκρασιακό εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων, το αλγεβρικό άθροισμα των επιμέρους ενεργειών ενεργοποίησης σχηματισμού τελικών προϊόντων, συμπεριλαμβάνοντας όλες τις στοιχειώδεις διεργασίες είναι χαμηλότερα ενεργειακά από την ενέργεια των αντιδρώντων ενώ, στην περίπτωση του μαλεϊκού ανυδρίτη

φαίνεται τα αντιδρώντα να βρίσκονται ενεργειακά χαμηλότερα, οδηγώντας σε θετική δραστική ενέργεια ενεργοποίησης. Βέβαια, σε όλες τις περιπτώσεις δεν μπορεί να εξαιρεθεί η συμμετοχή παράλληλων διεργασιών, στις οποίες μπορεί να συμμετέχει το adduct (k_2), όπως επίσης και η συνεισφορά του μηχανισμού της απευθείας απόσπασης $-H$ στο συνολικό μηχανιστικό σχήμα της αντίδρασης, γεγονός που καθιστά το συγκεκριμένο μηχανιστικό σχήμα αποικοδόμησης περίπλοκο, αλλά συγχρόνως ενδιαφέρον, καθώς πρέπει να διερευνηθεί ανά περίπτωση φουρανικής ένωσης.

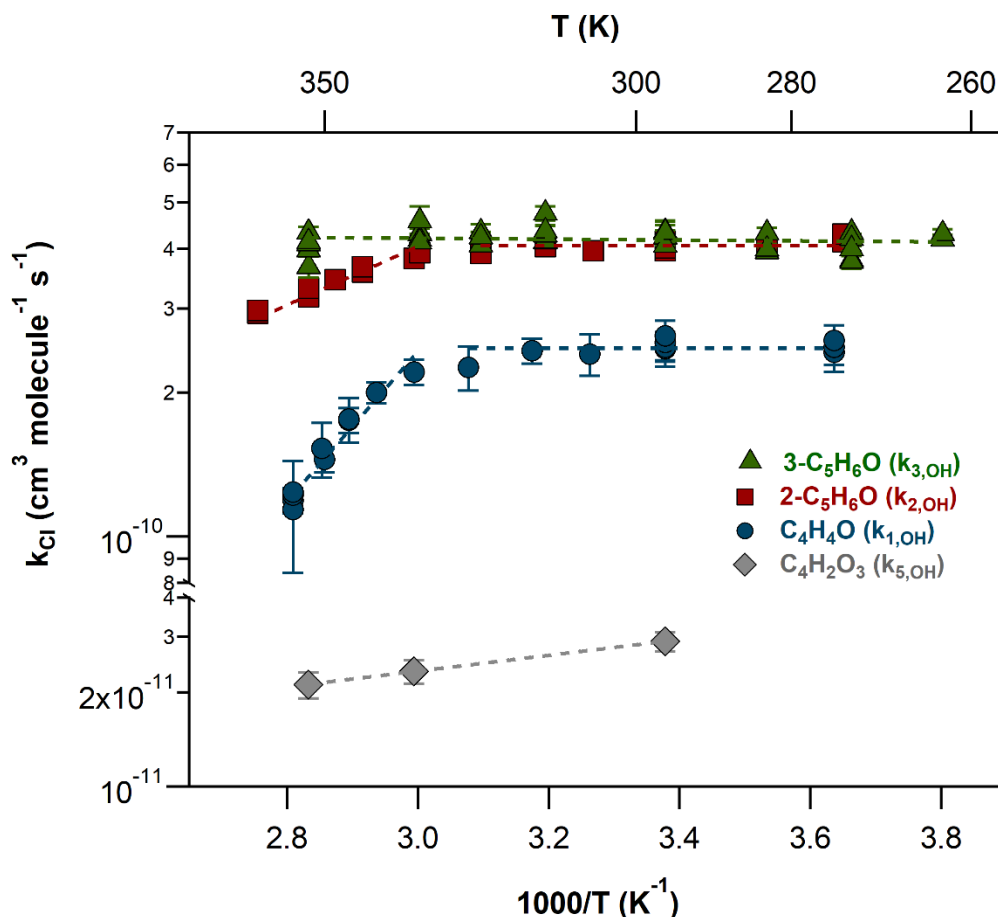
Όπως προκύπτει από το σύνολο των αποτελεσμάτων και σχολιάζεται ακολούθως, το είδος και η θέση του υποκαταστάτη του φουρανικού δακτυλίου, επηρεάζει σημαντικά τις κινητικές παραμέτρους k_{OH} και συνεπώς τις A , E_a , της εκάστοτε αντίδρασης και εν γένει τη δραστηριότητα των φουρανικών.

5.5.2 Αντιδράσεις Ατόμων Cl με Φουρανικές Ενώσεις

Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις, διεξήχθη σε εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, $T = 273 - 363$ K και $P = 0.002 - 760$ Torr, αντίστοιχα. Κατά την κινητική μελέτη των αντιδράσεων των ατόμων Cl χρησιμοποιήθηκαν επίσης οι δύο πειραματικές διατάξεις (TPCR και THALAMOS) και οι τεχνικές ανίχνευσης (FT-IR, SIFT-MS), καθώς και διαφορετικοί τρόποι παραγωγής ατόμων Cl και διαφορετικές αντιδράσεις αναφοράς, που αποσκοπούσαν στον έλεγχο της αναπαραγωγιμότητάς τους και τελικά της αξιοπιστίας των δεδομένων. Επιπρόσθετα, για την ενδελεχή μηχανιστική διερεύνηση των αντιδράσεων ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις, πραγματοποιήθηκαν, για πρώτη φορά, πειράματα σε συνθήκες χαμηλής πίεσης ($P \sim 2m\text{Torr}$) με τη χρήση της τεχνικής συνεχούς ροής VLPR-QMS. Μέσω του προσδιορισμού των συντελεστών απόλυτης ταχύτητας, $k_{Cl}(T, P \rightarrow \emptyset)$ και $k_{HCl}(T, P \rightarrow \emptyset)$, εξήχθησαν εξαιρετικά σημαντικές πληροφορίες για τα επιμέρους μονοπάτια που συμμετέχουν στο συνολικό μηχανιστικό σχήμα των αντιδράσεων, καθώς και για την επίδραση των υποκαταστατών στη δραστηριότητα των φουρανίων. Τα κινητικά αποτελέσματα, για θερμοκρασία δωματίου είναι στην πλειονότητά τους συνεπή με τα αντίστοιχα διαθέσιμα της βιβλιογραφίας, ενώ οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν αναλύθηκαν ξεχωριστά σε κάθε υποενότητα (§5.3.1-5.3.4). Όσον αφορά στην θερμοκρασιακή εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας, καθώς και στην εξάρτησή τους από την πίεση, εξ όσων είναι δυνατόν να γνωρίζουμε,

δεν υπάρχουν διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα. Εξάιρεση αποτελεί η διεξοδική κινητική μελέτη των *Chattopadhyay et al.*, για την αντίδραση $\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$, η οποία όμως δεν συμπεριλαμβάνει πειράματα στο όριο μηδενικής πίεσης.

Στο διάγραμμα Δ – 5.5.2.1 παρατίθεται το σύνολο των αποτελεσμάτων των πειραμάτων της θερμοκρασιακής εξάρτησης των k_{Cl} , σε πίεση $P = 760 \text{ Torr}$.



Δ – 5.5.2.1: Συγκριτικό διάγραμμα εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων των ατόμων Cl με το σύνολο των φουρανικών ενώσεων από τη θερμοκρασία, σε $P = 760 \text{ Torr}$.

Συγκρίνοντας αρχικά τις αντιδράσεις που εκκινούν τα άτομα Cl με το φουράνιο και το 2-μεθυλ-φουράνιο, οι $k_{1,\text{Cl}}$ και $k_{2,\text{Cl}}$ μετρήθηκαν ανεξάρτητοι της θερμοκρασίας στο εύρος 273 – 325 K, γεγονός που δηλώνει ότι οι αντιδράσεις συντελούνται μέσω πολλαπλών μηχανιστικών καναλιών, ενώ η απότομη μείωσή τους, σε υψηλές θερμοκρασίες, δηλώνει ότι η συνεισφορά του μηχανισμού προσθήκης, που ακολουθείται από την σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, στο συνολικό μηχανιστικό σχήμα, μειώνεται. Το γεγονός ότι η συνολική παρατηρούμενη μείωση των k , για τις δύο αυτές ενώσεις είναι διαφορετική, ενδεικνύει ότι τα adduct ή/και τα προ-δραστικά σύμπλοκα που σχηματίζονται, κατά την προσθήκη των ατόμων

Cl στους άνθρακες των ακόρεστων δεσμών έχουν διαφορετική σταθερότητα. Πιο συγκεκριμένα, τα adduct του 2-MF φαίνεται να είναι πιο σταθερά σε σχέση με αυτά του φουρανίου και τελικά η διάσπασή τους, σε υψηλές θερμοκρασίες, ευνοείται λιγότερο. Επιπλέον, η μικρότερη μείωση των $k_{2,Cl}(T)$ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι η αντίδραση των ατόμων Cl με το 2-MF είναι γρηγορότερη από την αντίστοιχη του φουρανίου, με αποτέλεσμα μικρές αλλαγές στο ενεργειακό περιεχόμενο να μην επηρεάζουν σημαντικά την αποσταθεροποίηση των adducts. Αυτό παρατηρείται επίσης στην περίπτωση του 3-C₅H₆O, όπου η αποσταθεροποίησή τους στο εύρος θερμοκρασιών που διεξήχθησαν τα πειράματα είναι αμελητέα, παρατήρηση συνεπής για εξαιρετικά ταχείες αντιδράσεις, των οποίων οι συντελεστές ταχύτητας τείνουν προς το κινητικό όριο μοριακών κρούσεων, όπου κάθε κρούση οδηγεί σε προϊόντα. Έτσι, στην περίπτωση του 3-MF για την κατανόηση του μηχανισμού απαιτούνται πειράματα σε ακόμα μεγαλύτερες θερμοκρασίες (αυξημένο θερμικό περιεχόμενο), ώστε να παρατηρηθούν τυχόν αλλαγές στην τιμή του k_{Cl} . Από τη σύγκριση των δύο μεθυλιωμένων φουρανίων, αξιολογημένη παρατήρηση αποτελεί το γεγονός, ότι ενώ οι $k_{2,Cl}$ και $k_{3,Cl}$, σε θερμοκρασία 296 K δεν διαφέρουν σημαντικά, ~4 %, παρουσιάζουν διαφορετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία, υποδηλώνοντας ότι η θέση του υποκαταστάτη επιδρά σημαντικά στην σταθερότητα των adduct, αλλά και στην τιμή των k , όπως θα αναλυθεί στην παράγραφο 5.5.4. Τέλος, όσον αφορά στην αντίδραση Cl + C₄H₂O₃, σε αντίθεση με την αντίστοιχη περίπτωση της αντίδρασης με τις ρίζες OH, ο $k_{5,Cl}$ εμφανίζει μία σταδιακή μείωση με αύξηση της θερμοκρασίας, δηλώνοντας και σε αυτή την περίπτωση ότι πρόκειται για σύνθετη αντίδραση, που συντελείται μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης, ή/και παράλληλων διεργασιών, όπως επιβεβαιώθηκε από τα σχηματιζόμενα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν, καθώς και από τα πειράματα ελέγχου εξάρτησης του $k_{5,Cl}$ από την πίεση.

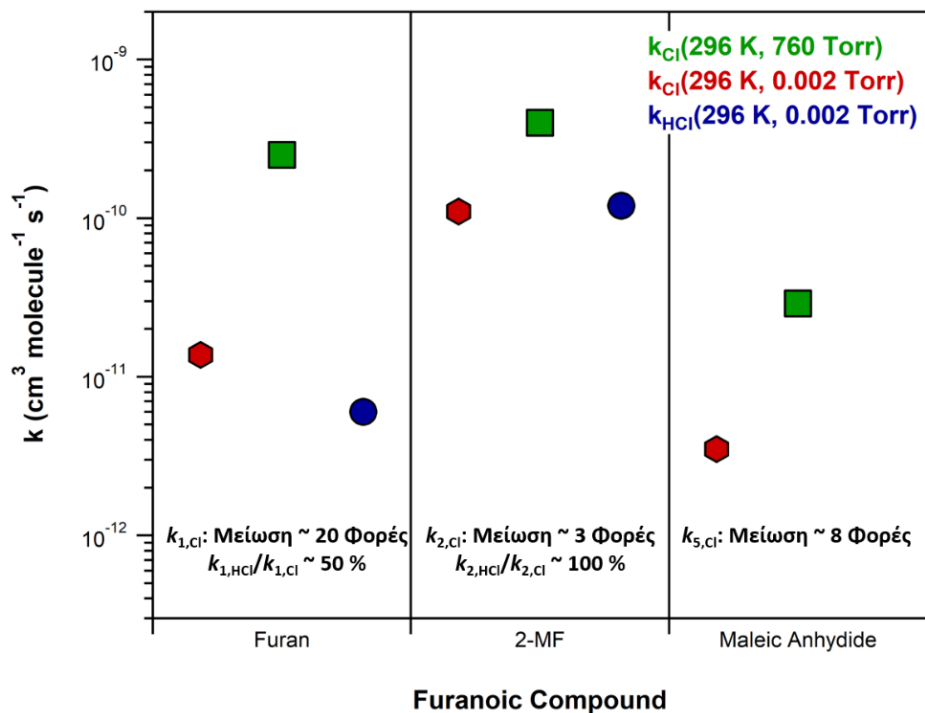
Συνολικά, από τα αποτελέσματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης των τιμών του συντελεστή ταχύτητας, είναι σαφές ότι όλες οι αντιδράσεις, που εκκινούνται από άτομα Cl, συμβαίνουν μέσω σύνθετου μηχανισμού αντίδρασης, ο οποίος είναι εξαιρετικά ευαίσθητος στη φουρανική ένωση αναφοράς. Επιπλέον, τα πειράματα προσδιορισμού της εξάρτησης των k_{Cl} από την πίεση συνέβαλαν καταλυτικά στην περαιτέρω αποκωδικοποίηση του μηχανισμού, ενώ κρίσιμο στάδιο της διερεύνησης αποτέλεσε η ποσοτικοποίηση του συντελεστή ταχύτητας παραγωγής HCl, στο όριο μηδενικής

πίεσης, μέσω της οποίας εξήχθησαν σημαντικές πληροφορίες για τις παράλληλες διεργασίες που ενδέχεται να συμβαίνουν.

Στον πίνακα Π – 5.5.2.1 και στο διάγραμμα Δ – 5.5.2.2 συνοψίζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το συνολικό συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης και των αντίστοιχων που οδηγούν στο σχηματισμό HCl. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα Δ – 5.5.2.2 φαίνονται με πράσινα τετράγωνα, κόκκινους ρόμβους και μπλε κύκλους, οι τιμές των $k_{Cl}(296\text{ K}, 760\text{ Torr})$, $k_{Cl}(296\text{ K}, P \rightarrow \emptyset)$ και $k_{HCl}(296\text{ K}, P \rightarrow \emptyset)$ που μετρήθηκαν, αντίστοιχα.

Π – 5.5.2.1: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων για τις αντιδράσεις των ατόμων Cl με τα φουράνια, σε συνθήκες υψηλής πίεσης και στο όριο μηδενικής πίεσης. Επιπρόσθετα, δίνεται και ο συντελεστής ταχύτητας σχηματισμού του HCl.

Φουρανική Ένωση	$k_{Cl}(296\text{ K}, 760\text{ Torr})$	$k_{Cl}(296\text{ K}, P \rightarrow \emptyset)$	$k_{HCl}(296\text{ K}, P \rightarrow \emptyset)$
	$10^{-10}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$		
C₄H₄O	2.48 ± 0.17	0.12 ± 0.02	0.062 ± 0.001
2-C₃H₆O	4.06 ± 0.28	1.04 ± 0.17	1.25 ± 0.16
3-C₃H₆O	4.20 ± 0.19	-	-
C₄H₂O₃	0.29 ± 0.02	0.036 ± 0.002	-



$\Delta - 5.5.2.2$: Συγκριτικό διάγραμμα των συντελεστών ταχύτητας, $k_{Cl}(296\text{ K}, 760\text{ Torr})$, $k_{Cl}(296\text{ K}, P \rightarrow 0)$ και $k_{HCl}(296\text{ K}, P \rightarrow 0)$ των αντιδράσεων ατόμων Cl με το φουράνιο, 2-μεθυλ-φουράνιο και μαλεϊκό ανυδρίτη.

Συγκρίνοντας, αρχικά, τους συνολικούς συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων, παρατηρείται ότι, στο όριο μηδενικής πίεσης, οι αντιδράσεις που εκκινούνται από τα άτομα Cl είναι σημαντικά πιο αργές συγκριτικά με τις αντίστοιχες σε $P = 760\text{ Torr}$, επιβεβαιώνοντας ότι η σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης συμβαίνει λιγότερο αποτελεσματικά (μειωμένη συγκέντρωση τρίτου σώματος) και ότι αντίδραση πράγματι συμβαίνει μέσω του συγκεκριμένου μηχανιστικού μονοπατιού. Ωστόσο, το γεγονός ότι η μείωση του συντελεστή στο όριο μηδενικής πίεσης είναι σχετικά μικρή (~3 – 20 φορές) συγκριτικά με τον $k_{Cl}(296\text{ K}, 760\text{ Torr})$, ενδεικνύει, ότι και σε αυτές τις συνθήκες, το δονητικοπεριστροφικά διεγερμένο ενδιάμεσο μπορεί να σχηματίζεται και είτε σταθεροποιείται με πιο αποτελεσματικό τρόπο, μέσω κρούσεων με άλλα μόρια της ίδιας ένωσης ή μέσω αυτοδιαχείρισης, είτε ότι το δραστικό ενδιάμεσο καταλήγει σε διαφορετικά προϊόντα από τα αρχικά αντιδρώντα, μέσω διάσπασης ή άνοιγμα του δακτυλίου, ή ακόμα και μέσω μηχανισμού απόσπασης τεσσάρων κέντρων. Σε καμία περίπτωση δεν μπορεί να εξαιρεθεί το ενδεχόμενο της απευθείας απαγωγής ατόμων υδρογόνου, σε μικρό όμως ποσοστό, καθώς η απόδοση HCl, σε κάθε περίπτωση, αν αποτελούσε μοναδικά υπεύθυνο μηχανιστικό μονοπάτι, θα χαρακτηριζόταν πάντα από θετική ενέργεια ενεργοποίησης.

Συγκρίνοντας τις τρεις φουρανικές ενώσεις που παρατίθενται στο διάγραμμα Δ – 5.5.2.2, φαίνεται ότι η μεγαλύτερη μείωση στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας παρατηρήθηκε για την περίπτωση του φουρανίου (~20 φορές), δηλώνοντας ότι τα adduct που σχηματίζονται είναι τα λιγότερο σταθερά, συγκριτικά με τα αντίστοιχα των υπολοίπων ενώσεων. Για τις ενώσεις φουράνιο και 2-μεθυλ-φουράνιο, η συγκεκριμένη παρατήρηση επιβεβαιώνεται επίσης από τα αποτελέσματα της θερμοκρασιακής εξάρτησης σε $P = 760 \text{ Torr}$, όπου στην περίπτωση του φουρανίου παρατηρείται η λιγότερο αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης (Δ-5.5.2.1). Επιπρόσθετα, για τις δύο αυτές ενώσεις, ο συντελεστής ταχύτητας σχηματισμού του HCl, φαίνεται να έχει σημαντική συνεισφορά στο συνολικό συντελεστή ταχύτητας της εκάστοτε αντίδρασης. Συνεπώς, μέσω του προσδιορισμού του, επιβεβαιώνεται, ότι πέραν της προσθήκης, σημαντική συνεισφορά στο συνολικό μηχανισμό των αντιδράσεων έχουν και οι παράλληλες διεργασίες που οδηγούν στο σχηματισμό του (Chemical Activation Mechanism ή/και απευθείας απόσπαση). Εξαιρετικά σημαντική παρατήρηση που προέκυψε από τα εν λόγω πειράματα και συνέβαλε στην κατανόηση του ρόλου της μεθυλικής ομάδας ως υποκαταστάτη, είναι το γεγονός ότι ο σχηματισμός του HCl στην περίπτωση της αντίδρασης $\text{Cl} + 2\text{-MF}$ ευνοείται σημαντικά και κυριαρχεί στο μεγαλύτερο εύρος διεξαγωγής των πειραμάτων στο όριο μηδενικής πίεσης (§5.3.4). Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα υδρογόνα της μεθυλ-ομάδας ευνοούν τα κανάλια της απόσπασης – H (απευθείας ή/και μέσω προσθήκης ακολουθούμενη από απόσπαση τεσσάρων κέντρων), καθώς η αρωματικότητα του δακτυλίου διατηρείται. Τέλος, τα συμπεράσματα που εξήχθησαν για τις αντιδράσεις των ατόμων Cl με το φουράνιο και το 2-μεθυλ-φουράνιο, φαίνεται να ισχύουν και στην περίπτωση του μαλεϊκού ανυδρίτη. Παρόλο που δεν ήταν εφικτή η ποσοτικοποίηση του k_{HCl} για την αντίδραση $\text{OH} + \text{MA}$, τα διαγράμματα (§5.3.4) των συντελεστών ταχύτητας $k_{5,\text{Cl}}(\text{T,P})$ συναρτήσεως της αριθμητικής πυκνότητας και της θερμοκρασίας που κατασκευάστηκαν και η εξαιρετική προσαρμογή των δεδομένων μέσω της έκφρασης CAM είναι σε συνέπεια με μηχανισμό που περιλαμβάνει επιπρόσθετες πορείες αντίδρασης, πέραν του σχηματισμού adduct και της συναγωνιστικής δράσης σταθεροποίησής-διάσπασής του.

5.5.3 Σύγκριση Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl

Στον συγκριτικό πίνακα Π – 5.5.3.1 παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl σε $T = 296\text{ K}$ και πίεση 760 Torr.

Π – 5.5.3.1: Συγκριτικός πίνακας αποτελεσμάτων για τις αντιδράσεις των ριζών OH και ατόμων Cl με τα φουράνια

Φουρανική Ένωση	$k_{OH}(296\text{ K}, 760\text{ Torr})$	$k_{Cl}(296\text{ K}, 760\text{ Torr})$
	$10^{-11}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$	
C₄H₄O	4.12 ± 0.29	24.8 ± 1.70
2-C₃H₆O	7.72 ± 0.35	40.6 ± 2.80
3-C₃H₆O	8.96 ± 0.48	42.0 ± 1.90
C₃H₄O₂	3.35 ± 0.18	-
C₄H₂O₃	0.040 ± 0.002	2.86 ± 0.17

Όπως παρατηρείται, οι συντελεστές ταχύτητας k_{Cl} , συγκριτικά με τους k_{OH} , είναι 4 – 70 φορές μεγαλύτεροι, δηλώνοντας ότι τα άτομα Cl εκκινούν σημαντικά ταχύτερες αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης, από τις αντίστοιχες των ριζών OH. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ηλεκτρονική συγγένεια του Cl, $E.A.Cl = 3.61\text{ eV}^{30}$ είναι μεγαλύτερη, συγκριτικά με την αντίστοιχη των ριζών OH ($E.A.Cl = 1.83\text{ eV}^{31}$) και συνεπώς, η προσθήκη τους στον ηλεκτρονικά πλούσιο ακόρεστο δεσμό, ευνοείται. Ταυτόχρονα, το γεγονός ότι οι ρίζες OH πρέπει να προσεγγίσουν το διπλό δεσμό με τρόπο, ώστε το οξυγόνο να είναι προσανατολισμένο κατάλληλα ως προς το δακτύλιο, για να γίνει η προσθήκη, προσθέτει έναν εντροπικό παράγοντα που πιθανώς ερμηνεύει, περαιτέρω, τις βραδύτερες αντιδράσεις που αυτές εκκινούν.

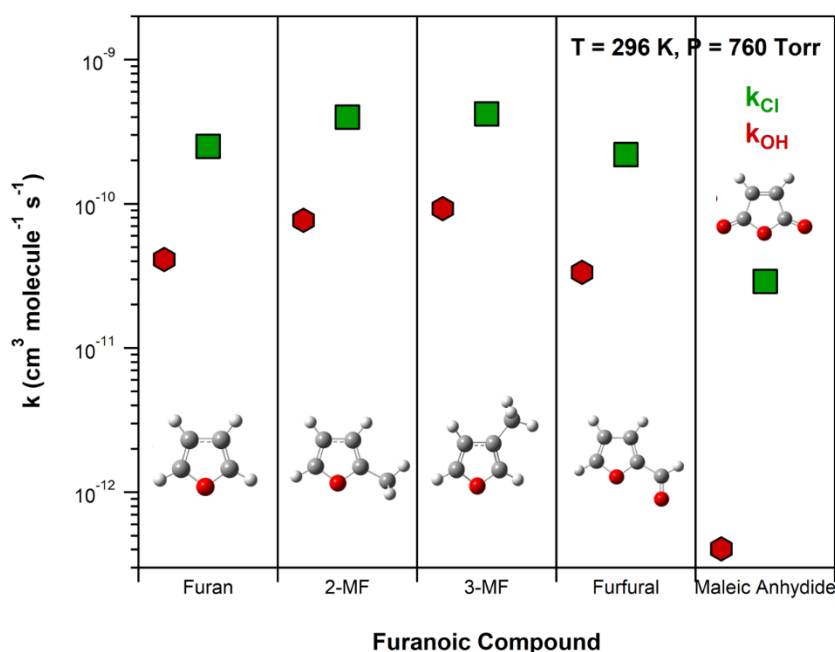
Συνολικά, οι αντιδράσεις των φουρανίων, και με τα δύο οξειδωτικά, συντελούνται μέσω σύνθετου και ιδιαίτερα περίπλοκου μηχανισμού, που πρέπει να διερευνηθεί ανά περίπτωση. Ωστόσο παρατηρήθηκαν διαφορές στη συμπεριφορά του k_{OH} και του k_{Cl} συναρτήσει της θερμοκρασίας, με τον πρώτο να ακολουθεί αντίστροφη τάση, εκτός της περίπτωσης του μαλεϊκού ανυδρίτη, ($\Delta - 5.5.1.1$), ενώ ο δεύτερος, στην πλειονότητα των περιπτώσεων, ήταν ανεξάρτητος αυτής, αλλά σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσιάζει απότομη μείωση ($\Delta - 5.5.2.1$). Η γενική αυτή διαφορετική συμπεριφορά δηλώνει ότι τα adduct ή/και προ-δραστικά σύμπλοκα που σχηματίζονται κατά την προσθήκη των ριζών OH είναι ενεργειακά πιο σταθερά, συμπέρασμα που ενισχύεται επίσης από το γεγονός ότι, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία³, οι k_{OH} , είναι

ανεξάρτητοι της πίεσης και αλλαγές στη συγκέντρωση του τρίτου σώματος δεν συμβάλλουν στην αποσταθεροποίηση των adduct.

Συνολικά, το γεγονός ότι οι αντιδράσεις που εκκινούνται από άτομα Cl μπορεί να είναι έως και 70 φορές πιο γρήγορες συγκριτικά με αυτές των ριζών OH, καθιστά τη χημεία του Cl σημαντικό μονοπάτι απομάκρυνσης των φουρανικών ενώσεων από την τροπόσφαιρα, ιδιαίτερα σε παράκτιες περιοχές και αστικά κέντρα (σημεία εκπομπής φουρανίων), όπου η σχετική αφθονία των ατόμων Cl είναι αυξημένη. Συνεπώς, η χημεία του Cl αναμένεται να είναι ισοσήμαντη ή σε ορισμένες περιπτώσεις να καθορίσει σε μεγάλο βαθμό το χρόνο ζωής των ενώσεων και την κατανομή των προϊόντων που θα σχηματιστούν.

5.5.4 Επίδραση Υποκατάστασης στη Δραστικότητα των Φουρανικών Ενώσεων

Στο συγκριτικό διάγραμμα Δ – 5.5.4.1 απεικονίζονται οι συντελεστές ταχύτητας k_{OH} και k_{Cl} που προσδιορίστηκαν σε $T = 296\text{ K}$ και $P = 760\text{ Torr}$, με το σύνολο των φουρανικών ενώσεων. Επισημαίνεται ότι για την αντίδραση των ατόμων Cl με τη φουρφουράλη, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης λήφθηκε από τη βιβλιογραφία⁴.



Δ – 5.5.4.1: Συγκριτικό διάγραμμα των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl με το σύνολο των φουρανικών ενώσεων, σε $T = 296\text{ K}$ και $P = 760\text{ Torr}$.

Οι φουρανικές ενώσεις που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, παρά το ότι στην πλειονότητά τους είναι αρωματικές (εξάριση αποτελεί ο μαλεϊκός ανυδρίτης), γεγονός που προσαυξάνει τη χημική τους σταθερότητα, εμφανίζουν αυξημένη δραστικότητα έναντι των ριζών OH και των ατόμων Cl. Σε αντίθεση με άλλες αρωματικές ενώσεις, όπως είναι το βενζόλιο, του οποίου η αντίδραση με άτομα Cl είναι εξαιρετικά αργή³², $k < 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, η παρουσία του ετεροατόμου στο φουρανικό δακτύλιο, συμβάλλει σημαντικά στην αύξηση της δραστικότητά τους. Το οξυγόνο, καθώς είναι πιο ηλεκτραρνητικό συγκριτικά με τον άνθρακα, έχει την ικανότητα να προσανατολίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα και τελικά η προσθήκη των ηλεκτρονιόφιλων δραστικών οντοτήτων να συμβαίνει αποτελεσματικότερα. Στην περίπτωση του φουρανίου αυτό επιβεβαιώνεται από τα ταυτοποιημένα προϊόντα, καθώς ο σχηματισμός τους συμβαίνει κυρίως κατόπιν προσθήκης των δραστικών οντοτήτων, OH και Cl, στους άνθρακες που βρίσκονται σε α -θέση ως προς το οξυγόνο. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι κυρίως εντοπισμένη σε αυτές τις θέσεις. Τέλος, λόγω του οξυγόνου, ο γειτονικός δεσμός C–H, φαίνεται να εξασθενεί και τελικά το συγκεκριμένο υδρογόνο μπορεί να αποσπαστεί, είτε μέσω μηχανισμού απόσπασης τεσσάρων κέντρων κατόπιν ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης της δραστικής οντότητας, είτε μέσω μηχανισμού απευθείας απόσπασης –H.

Επίδραση Μεθυλικής Ομάδας (-CH₃)

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ – 5.5.4.1, η δραστικότητα των ενώσεων έναντι και των δύο οξειδωτικών επηρεάζεται άμεσα από το είδος και τη θέση του εκάστοτε υποκαταστάτη. Συγκρίνοντας το φουράνιο (k_1) με τα 2- και 3-μεθυλ-φουράνια, φαίνεται ότι η προσθήκη μεθυλικής ομάδας στον φουρανικό δακτύλιο, αυξάνει τη χημική δραστικότητα των ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά στο 2-MF (k_2), όπου η μεθυλ-ομάδα βρίσκεται σε α -θέση ως προς το οξυγόνο, παρατηρήθηκε αύξηση των τιμών των συντελεστών ταχύτητας, με τους $k_{2,\text{OH}}$ και $k_{2,\text{Cl}}$, να είναι ~1.6 φορές μεγαλύτεροι, σε σχέση με τους $k_{1,\text{OH}}$ και $k_{1,\text{Cl}}$. Η παρατήρηση αυτή, σε πρώτο στάδιο, είναι μη αναμενόμενη, καθώς στον άνθρακα της α -θέσης, που όπως αποδείχθηκε από τη μηχανιστική διερεύνηση των αντιδράσεων του φουρανίου, αποτελεί την προτιμητέα θέση, έχει προστεθεί ένας υποκαταστάτης, που παρεμποδίζει την προσθήκη της δραστικής οντότητας από τη συγκεκριμένη πλευρά του δακτυλίου. Ωστόσο, η ύπαρξη των τριών επιπλέον υδρογόνων του υποκαταστάτη, που δεν περιλαμβάνονται πλέον στον αρωματικό δακτύλιο, ευνοούν το κανάλι της απόσπασης τεσσάρων κέντρων που

συμβαίνει κατόπιν σχηματισμού του adduct ή/και το μονοπάτι της απευθείας απόσπασης –H. Επιπρόσθετα, η αύξηση της δραστηριότητας του 2-MF μπορεί να αποδοθεί, εν μέρει, στο +R συζυγιακό φαινόμενο της μεθυλ-ομάδας, που καθιστά το δακτύλιο ηλεκτρονικά πλουσιότερο, με αποτέλεσμα η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη να ευνοείται.

Στον πίνακα Π – 5.5.4.1, που ακολουθεί, παρατίθενται ενδεικτικά, οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων ατόμων Cl με τις ενώσεις αιθάνιο, προπάνιο, αιθυλένιο και προπυλένιο, βενζόλιο και τουλουόλιο, με σκοπό να αποτυπωθεί η επίδραση της μεθυλικής ομάδας στη δραστηριότητα απλών κορεσμένων και ακόρεστων ενώσεων, καθώς επίσης και αρωματικών. Επίσης στον πίνακα δίνονται και οι $k_{1,Cl}$ και $k_{2,Cl}$, προκειμένου να είναι εφικτή η άμεση συσχέτιση.

Π – 5.5.4.1: Συγκριτικός πίνακας αντιδράσεων ατόμων Cl με τις ενώσεις αιθάνιο (C_2H_6), προπάνιο (C_3H_8), αιθυλένιο (C_2H_4), προπυλένιο (C_3H_6), βενζόλιο (C_6H_6), τουλουόλιο (C_7H_8), φουράνιο (C_4H_4O) και 2-μεθυλ-φουράνιο ($2-C_5H_6O$).

Ένωση	$k_{Cl}(296K, 760 Torr)$	Reference
	$cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$	
C_2H_6	0.56×10^{-10}	NASA/JPL ¹
C_3H_8	1.1×10^{-10}	
C_2H_4	1.1×10^{-10}	NASA/JPL ¹
C_3H_6	$> 2.96 \times 10^{-10}$	Kerr et al. ³³
C_6H_6	$< 10^{-15}$	Shi et al. ³²
C_7H_8	0.59×10^{-10}	
C_4H_4O	2.48×10^{-10}	Παρούσα Εργασία
$2-C_5H_6O$	4.06×10^{-10}	

Όπως φαίνεται, σε όλες τις περιπτώσεις η μεθυλική ομάδα αυξάνει τη δραστηριότητα των ενώσεων, παρατήρηση συνεπής με τα αποτελέσματα της διατριβής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το βενζόλιο, το οποίο, απουσία του υποκαταστάτη είναι πρακτικά αδρανές, ενώ με την εισαγωγή της μεθυλικής ομάδας, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης αυξάνεται περίπου τέσσερις τάξεις μεγέθους.

Επισημαίνεται ότι αντίστοιχες παρατηρήσεις σημειώνονται και στις αντιδράσεις των ριζών OH.

Συγκρίνοντας το 2-MF με το 3-MF (k_3), παρατηρήθηκε ότι η παρουσία μεθυλικής ομάδας στον άνθρακα σε β -θέση ως προς το οξυγόνο, αυξάνει ακόμα περισσότερο τη δραστηριότητα της ένωσης. Το γεγονός αυτό αποτελεί ακόμα μία ένδειξη ότι η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη σε α -θέση, πλησίον του οξυγόνου, ευνοείται καθώς στην περίπτωση του 3-MF, ο α -άνθρακας είναι ευκολότερα “προσβάσιμος”, λόγω της απουσίας του υποκαταστάτη. Ταυτόχρονα, ενδέχεται να ευνοείται και η απευθείας απόσπαση $-H$ του α -άνθρακα. Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε θερμοκρασία 296 K και ατμοσφαιρική πίεση, οι ρίζες OH εκκινούν περίπου 14 % πιο γρήγορες αντιδράσεις με το 3-MF, συγκριτικά με το 2-MF, ενώ στην περίπτωση που η δραστική οντότητα είναι το Cl, αυτή τη διαφορά όπως προαναφέρθηκε είναι μόλις ~4 %. Αυτό οφείλεται στο ότι, και στις δύο περιπτώσεις οι αντιδράσεις τους με το Cl είναι ήδη εξαιρετικά γρήγορες και πολύ κοντά στο κινητικό όριο των κρούσεων.

Επίδραση Αλδεϋδικής Ομάδας (-C(O)H)

Στη φουρφουράλη, η παρουσία της αλδεϋδικής ομάδας σε α -θέση, ως προς το οξυγόνο οδηγεί σε μείωση της δραστηριότητας της εν λόγω ένωσης. Το γεγονός ότι το υδρογόνο του συγκεκριμένου άνθρακα, που όπως προαναφέρθηκε αποτελεί την προτιμητέα θέση για ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη, έχει αντικατασταθεί από έναν ογκώδη υποκαταστάτη, παρεμποδίζει την προσθήκη των ριζών OH και των ατόμων Cl. Έτσι, όπως είναι αναμενόμενο οι τιμές των $k_{4,X}$ είναι μικρότερες, συγκριτικά με των $k_{1,X}$, $k_{2,X}$ και $k_{3,X}$. Επιπρόσθετα, η μειωμένη δραστηριότητα που εμφανίζει η φουρφουράλη, έναντι των υπολοίπων φουρανικών ενώσεων, ενδέχεται να οφείλεται και στο ότι η ομάδα $-C(O)H$, μέσω $-R$ συζυγιακού φαινομένου, έλκει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ακόρεστου δεσμού, με αποτέλεσμα να μην ευνοείται τόσο η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη των δραστικών οντοτήτων. Ωστόσο, καθώς η παρατηρούμενη μείωση των $k_{4,X}$ είναι εξαιρετικά μικρή, δεν αποκλείεται η συμμετοχή του καναλιού της απευθείας απαγωγής²⁹ του αλδεϋδικού υδρογόνου, στο συνολικό μηχανισμό της αντίδρασης, καθώς είναι γνωστό ότι το οξυγόνο στον υποκαταστάτη $[-C(O)H]$ εξασθενεί την ισχύ του δεσμού C-H, στον ίδιο άνθρακα. Για την περαιτέρω κατανόηση της δράσης της αλδεϋδικής ομάδας, στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται ενδεικτικά, οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH με τις ενώσεις μεθάνιο,

φορμαλδεΐδη, ακεταλδεΐδη, βενζόλιο, βενζαλδεΐδη, φουράνιο και 2- και 3-φουραλδεΐδη.

Π – 5.5.4.1: Συγκριτικός πίνακας αντιδράσεων ατόμων Cl με τις ενώσεις μεθάνιο (CH_4), φορμαλδεΐδη ($\text{CH}_2(\text{O})$), ακεταλδεΐδη ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})$), βενζόλιο (C_6H_6), βενζαλδεΐδη ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$), φουράνιο ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$) και 2 και 3-μεθυλ-φουράνιο (2 και 3- $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$).

Ένωση	$k_{\text{OH}}(296\text{K}, 760 \text{ Torr})$	Reference
	$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
CH_4	0.0006×10^{-11}	NASA/JPL ¹
$\text{CH}_2(\text{O})$	0.85×10^{-11}	
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})$	1.62×10^{-11}	Atkinson ⁸
C_6H_6	0.12×10^{-11}	Atkinson ⁸
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	1.3×10^{-11}	
$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$	4.4×10^{-11}	Παρούσα Εργασία
2- $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	3.3×10^{-11}	
3- $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$	4.85×10^{-11}	Bierbach et al. ¹³

Όπως παρατηρείται, η ύπαρξη αλδεΐδικής ομάδας, στην πλειονότητα των περιπτώσεων οδηγεί σε αύξηση τους συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων, δηλώνοντας την προτίμηση της απόσπασης του αλδεΐδικού υδρογόνου από τις δραστικές οντότητες. Επισημαίνεται ότι αντίστοιχα αποτελέσματα προκύπτουν και για τις αντιδράσεις τους εκκινούμενες από άτομα Cl. Ωστόσο, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες ενώσεις, στα φουράνια η παρουσία της αλδεΐδικής ομάδας οδήγησε σε μικρή μείωση της δραστηριότητας. Για να κατανοηθεί περαιτέρω η δράση του εν λόγω υποκαταστάτη, έγινε σύγκριση των k του φουρανίου με τα αντίστοιχα της 2-φουραλδεΐδης και της 3-φουραλδεΐδης¹³. Όπως φαίνεται, όταν η αλδεΐδική ομάδα βρίσκεται στον άνθρακα β-θέσης, αυξάνει τη δραστηριότητα της ένωσης, συγκριτικά με το φουράνιο, ενώ αντίθετα, όταν είναι σε α-θέση, τη μειώνει. Αυτό επιβεβαιώνει την προτίμηση των δραστικών οντοτήτων στον άνθρακα α-θέσης (προσθήκη ή και απόσπαση), το οποίο είναι σε πλήρη συνέπεια με όσα συζητήθηκαν στην σύγκριση του 2- και 3-μεθυλ-φουρανίου. Ταυτόχρονα, δηλώνει ότι το -R συζυγιακό φαινόμενο δεν επιδρά σημαντικά στη δραστηριότητα της ένωσης. Τέλος, το γεγονός ότι τα μεθυλ-φουράνια εκκινούν γρηγορότερες αντιδράσεις από τις φουραλδεΐδες δείχνει ότι η ύπαρξη πολλών

υδρογόνων στις ενώσεις, αυξάνουν τη δραστηριότητα, πιθανότατα μέσω μηχανισμού απόσπασης τεσσάρων κέντρων ή/και απευθείας απαγωγής, λόγω της μεγαλύτερης πληθώρας ατόμων υδρογόνου στη μεθυλομάδα, σε σχέση με την αλδεϋδο-ομάδα.

Επίδραση Κετονομάδων (-C(O)R)

Τέλος, ο μαλεϊκός ανυδρίτης αποτελεί τη λιγότερο δραστική ένωση, από τη σειρά των φουρανίων, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Η παρατήρηση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς πλέον και οι δύο προτιμητέες θέσεις άνθρακα (α -θέση) έχουν απενεργοποιηθεί πλήρως, λόγω της αντικατάστασης των υδρογόνων από δύο κετονομάδες. Συνεπώς, τόσο οι άνθρακες δίπλα στο ετεροάτομο, , όσο και τα $-H$ στις πλέον δραστικές θέσεις, δεν είναι πλέον διαθέσιμα για προσθήκη και απόσπαση, αντίστοιχα, οδηγώντας σε μείωση της δραστηριότητας της ένωσης έως και ~ 300 φορές στην περίπτωση των ριζών OH και ~ 100 φορές για τις αντιδράσεις των ατόμων Cl .

Βιβλιογραφία

- (1) Burkholder, J. B.; Sander, S. P.; Abbatt, J.; Barker, J. R.; Huie, R. E.; Kurylo, M. J.; Orkin, V. L.; Wilmouth, D. M.; Wine, P. H. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 19. *JPL Publication 19-5, Jet Propulsion Laboratory, Ed. Pasadena* **2019**.
- (2) Moriarty, J.; Sidebottom, H.; Wenger, J.; Mellouki, A.; Bras, G. L. Kinetic Studies on the Reactions of Hydroxyl Radicals with Cyclic Ethers and Aliphatic Diethers. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1499-1505.
- (3) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2006**, *6*, 3625-4055.
- (4) Lee, J. H.; Tang, I. N. Absolute Rate Constants for the Hydroxyl Radical Reactions with Ethane, Furan, and Thiophene at Room Temperature. *J. Chem. Phys.* **1982**, *9*, 77.
- (5) Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Carter, W. P. L. Kinetics of the Reactions of O₃ and OH Radicals with Furan and Thiophene at 298 K *International Journal of Chemical Kinetics* **1983**, *15*, 51-61.
- (6) Wine, P. H.; Thompson, R. J. Kinetics of OH Reactions with Furan, Thiophene, and Tetrahydrothiophene *International Journal of Chemical Kinetics* **1984**, *16*, 867-878.
- (7) Tuazon, E. C.; Atkinson, R.; Winer, A. M.; James N. Pitts, J. A Study of the Atmospheric Reactions of 1,3-Dichloropropene and Other Selected Organochlorine Compounds *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **1984**, *13*, 691-700
- (8) Bierbach, A.; Barnes, I.; Becker, K. H. Rate Coefficients for the Gas-Phase Reactions of Hydroxyl Radicals with Furan, 2-Methylfuran, 2-Ethylfuran and 2,5-Dimethylfuran at 300 K. *Atmospheric Environment* **1992**, *26A* *5*, 813-817.
- (9) Whelan, C. A.; Eble, J.; Mir, Z. S.; Blitz, M. A.; Seakins, P. W.; Olzmann, M.; Stone, D. Kinetics of the Reactions of Hydroxyl Radicals with Furan and Its Alkylated Derivatives 2-Methyl Furan and 2,5-Dimethyl Furan *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 7416-7426.
- (10) Aschmann, S. M.; Nishino, N.; Arey, J.; Atkinson, R. Kinetics of the Reactions of OH Radicals with 2- and 3-Methylfuran, 2,3- and 2,5-Dimethylfuran, and E- and Z-3-Hexene-2,5-dione, and Products of OH + 2,5-Dimethylfuran. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 1859-1865.
- (11) Liljegren, J. A.; Stenens, P. S. Measurements of the Kinetics of the Reaction of OH Radicals with 3-Methylfuran at Low Pressure. *International Journal of Chemical Kinetics* **2013**.
- (12) Tapia, A.; Villanueva, F.; Salgado, M. S.; Cabanas, B.; Martinez, E.; Martin, P. Atmospheric Degradation of 3-Methylfuran: Kinetic and Products Study. *Atmos. Chem. Phys* **2011**, *11*, 3227-3241.
- (13) Bierbach, A.; Barnes, I.; Becker, K. H. Product and Kinetic Study of the OH-Initiated Gas-Phase Oxidation of Furan, 2-Methylfuran and Furanaldehydes at ~ 300 K. *Atmospheric Environment* **1995**, *29*, 2651-2660.
- (14) Papadimitriou, V. C.; Spitieri, C. S.; Papagiannakopoulos, P.; Cazaunau, M.; Lendar, M.; Daële, V.; Mellouki, A. Atmospheric Chemistry of (CF₃)₂C=CH₂: OH Radicals, Cl Atoms and O₃ Rate Coefficients, Oxidation End-Products and IR Spectra *Phys Chem Chem Phys* **2015**, *17*(38), 25607-25620.
- (15) Chattopadhyay, A.; Papadimitriou, V. C.; Marshall, P.; Burkholder, J. B. Temperature-Dependent Rate Coefficients for the Gas-Phase OH + Furan-2,5-dione (C₄H₂O₃, Maleic Anhydride) Reaction. *Int J Chem Kinet* **2020**, 1-9.
- (16) Bierbach, A.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Wlesen, E. Atmospheric Chemistry of Unsaturated Carbonyls: Butenedial, 4-Oxo-2-pentenal, 3-Hexene-2,5-dione, Maleic Anhydride, 3H-Furan-2-one, and 5-Methyl-3H-furan-2-one. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 715-729.

- (17) Aschmann, S. M.; Nishino, N.; Arey, J.; Atkinson, R. Products of the OH Radical-Initiated Reactions of Furan, 2- and 3-Methylfuran, and 2,3- and 2,5-Dimethylfuran in the Presence of NO. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 457–466.
- (18) Alvarez, E. G.; Borrás, E.; Viidanoja, J.; Hjorth, J. Unsaturated Dicarbonyl Products from the OH-Initiated Photo-Oxidation of Furan, 2-Methylfuran and 3-Methylfuran. *Atmospheric Environment* **2009**, *43* 1603 - 1612.
- (19) Bierbach, A.; Barnes, I.; Becker, K. H.; Wlesen, E. Atmospheric Chemistry of Unsaturated Carbonyls: Butenedial, 4-Oxo-2-pentenal, 3-Hexene-2,5-dione, Maleic Anhydride, 3H-Furan-2-one, and 5-Methyl-3H-furan-2-one. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 715-729.
- (20) Villanueva, F.; Barnes, I.; Monedero, E.; Salgado, S.; Gomez, V.; Martin, P. Primary product distribution from the Cl-atom initiated atmospheric degradation of furan: Environmental implications. *Atmospheric Environment* **2010**, *41*, 8796–8810.
- (21) Marshall, P.; Papadimitriou, V. C.; Papanastasiou, D. K.; Roberts, J. M.; Burkholder, J. B. UV and Infrared Absorption Spectra and 248 nm Photolysis of Maleic Anhydride (C₄H₂O₃). *Journal of Photochemistry and Photobiology* **2019**, *382*, 111953.
- (22) S.W., S.; Sams, R. L.; Johnson, T. J. The PNNL Quantitative IR Database for Infrared Remote Sensing and Hyperspectral Imaging. **2002**, 45-48.
- (23) C.Tuazon, E.; Atkinson, R.; Carter, W. P. L. Atmospheric Chemistry of cis- and trans-3-Hexene-2,5-dione. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, *19*, 265-269.
- (24) Chemma, S. A.; Holbrook, K. A.; Oldershaw, G. A.; Walker, R. W. Kinetics and Mechanism Associated with the Reactions of Hydroxyl Radicals and of Chlorine Atoms with 1-Propanol under Near-Tropospheric Conditions Between 273 and 343 K. *Int J. Chem. Kinet.* **2002**, *34*, 110 – 121.
- (25) Binod R. Giri; Roscoe, J. M. Kinetics of the Reactions of Cl Atoms with Several Ethers. **2010**, *114*, 8369-8375.
- (26) Cabanas, B.; Villanueva, F.; Martin, P.; Baeza, M. T.; Salgado, S.; Jimenez, E. Study of reaction processes of furan and some furan derivatives initiated by Cl atoms. *Atmospheric Environment* **2005**, *39*, 1935–1944.
- (27) Chattopadhyay, A.; Gierczak, T.; Marshall, P.; Papadimitriou, V. C.; Burkholder, J. B. Kinetic Fall-Off Behavior for the Cl + Furan-2,5-dione (C₄H₂O₃, maleic anhydride) Reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, *23*, 4901.
- (28) Papadimitriou, V. C.; Lazarou, Y. G.; Talukdar, R. K.; Burkholder, J. B. Atmospheric Chemistry of CF₃CF=CH₂ and (Z)-CF₃CF=CHF: Cl and NO₃ Rate Coefficients, Cl Reaction Product Yields, and Thermochemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 167–181.
- (29) Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F.; Hynes, R. G.; Jenkin, M. E.; Rossi, M. J.; Troe, J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2006**, *6*, 3625-4055.
- (30) Trainham, R.; Fletcher, G. D.; Larson, D. J. One- and Two-Photon Detachment of the Negative Chlorine Ion. *Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **1987**, *20*, 23.
- (31) Chipman, D. M. Electron Affinity of Hydroxyl Radical. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 1677.
- (32) Shi, J.; Bernhard, M. J. Kinetic Studies of Cl-Atom Reactions with Selected Aromatic Compounds using the Photochemical Reactor-FTIR Spectroscopy Technique. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29*, 349 - 358.
- (33) Kerr, J. A.; Parsonage, M. J. *Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions. Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes and Aromatic Compounds*; Butterworths, 1972.

Κεφάλαιο 6

Ατμοσφαιρική Επίδραση

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται συνολικά η ατμοσφαιρική επίδραση των φουρανικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, παρατίθεται ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής του συνόλου των φουρανίων (τ_{eff}), που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, χρησιμοποιώντας τα κινητικά δεδομένα όπως μετρήθηκαν για τις αντιδράσεις που εκκινούν δύο εκ των κύριων οξειδωτικών της Τροπόσφαιρας, τις ρίζες OH και άτομα Cl. Επιπρόσθετα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μέτρηση της ενεργού διατομής απορρόφησης υπερύθρου, $\sigma_{\text{IR}}(\lambda, T)$, για την εκάστοτε φουρανική ένωση, μέσω της οποίας, σε συνδυασμό με τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής, εξήχθησαν οι τιμές κρίσιμων ατμοσφαιρικών δεικτών, που περιγράφουν την επίδραση των ενώσεων στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της ατμόσφαιρας. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε ο δείκτης ικανότητας ακτινοβολίας των ενώσεων (Radiative Efficiency, RE) και ο δείκτης παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warming Potential, GWP) σε χρονικό ορίζοντα 20, 100 και 500 ετών. Τέλος, βάσει των παραγόμενων προϊόντων που ταυτοποιήθηκαν πειραματικά και αυτών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, σχολιάζεται η ενδεχόμενη συνεισφορά των φουρανικών ενώσεων στην αύξηση του σωματιδιακού φορτίου της ατμόσφαιρας και τη συνολική διαταραχή που μπορεί να επιφέρουν στο ισοζύγιο ακτινοβολίας της Γης. Τέλος, σχολιάζεται επίσης, η ενδεχόμενη, έμμεση συνεισφορά των φουρανικών ενώσεων στην καταστροφή του όζοντος στη Στρατόσφαιρα, η οποία ενδέχεται να είναι μη μηδενική, καθώς η χημεία χλωρίου μπορεί να είναι σημαντική και να αποτελέσει δευτερογενή πηγή χλωριωμένων ενώσεων μέσω προσθήκης ατόμων Cl στους διπλούς δεσμούς των ενώσεων, οι οποίες αν είναι αρκετά σταθερές μπορεί να μεταφερθούν στη στρατόσφαιρα και να ενισχύσουν την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος (Ozone Depletion Substances, ODSs).

Τα βασικά μονοπάτια τροποσφαιρικής αποικοδόμησης των φουρανίων, όπως και όλων των πτητικών και μη, οργανικών ενώσεων είναι α. η χημική τους αντίδραση με τα οξειδωτικά της Τροπόσφαιρας (OH, Cl, NO₃ και O₃), β. η φωτοδιάσπασή τους σε ακτινικά μήκη κύματος και γ. η υγρή/στερεή εναπόθεση τους. Η τροποσφαιρική τους αποικοδόμηση μέσω των αντιδράσεών τους με τα άτομα Cl και τις ρίζες OH, αναμένεται να έχει καθοριστικό ρόλο στο χρόνο ζωής των φουρανίων, ενώ όπως θα αναλυθεί ακολούθως, η χημεία των νιτρικών ριζών καθώς και η φωτόλυσή τους, σε ορισμένες των περιπτώσεων, ενδέχεται να αποτελούν, επίσης, σημαντικές δεξαμενές.

Για τον ακριβή προσδιορισμό του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής μιας ένωσης απαιτείται η χρήση τρισδιάστατων φωτοχημικών μοντέλων προσομοίωσης της ατμόσφαιρας, όπου λαμβάνονται υπόψη οι εκπομπές των ενώσεων ανά περιοχή – τοπικά χαρακτηριστικά, τα επίπεδα κατανομής των συγκεντρώσεων των οξειδωτικών της, καθώς επίσης η υψομετρική διακύμανση θερμοκρασίας και πίεσης, δύο παράμετροι, που όπως καταδείχθηκε κατά την κινητική μελέτη της παρούσας διατριβής, διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στο ρυθμό απομάκρυνσης των φουρανικών ενώσεων ($k(T,P)$), όπου οι πηγές τους δεν βρίσκονται υποχρεωτικά στην επιφάνεια της Γης.

Στην παρούσα διατριβή, ο συνολικός ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής (τ_{eff}) των φουρανίων προσδιορίστηκε βάσει των συντελεστών σχετικής ταχύτητας, k_{OH} και k_{Cl} , που μετρήθηκαν σε $T = 296\text{ K}$ και $P = 760\text{ Torr}$, με τη χρήση της έκφρασης E – 6.1:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{Cl}} \quad \text{όπου } \tau_X = \frac{1}{k_X[X]}, \text{ X: OH, Cl}$$

[E – 6.1]

Κατά τον προσδιορισμό του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής κάθε οξειδωτικού χρησιμοποιήθηκε η μέση ημερήσια παγκόσμια συγκέντρωση¹ για τις ρίζες OH, $[OH] = 1 \times 10^6\text{ molecule cm}^{-3}$, ενώ στην περίπτωση των ατόμων Cl, χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά σενάρια συγκεντρώσεων, ανάλογα με τα τοπικά χαρακτηριστικά του σημείου αναφοράς, καθώς η συγκέντρωση του συγκεκριμένου οξειδωτικού δεν είναι ομοιογενώς κατανομημένη στην ατμόσφαιρα: α. ελεύθερη τροπόσφαιρα (free troposphere, FT), $[Cl]_{FT} = 1 \times 10^3\text{ atoms cm}^{-3(1)}$, β. μέση παγκόσμια κατανομή (global atmosphere average, avg), με $[Cl]_{avg} = 1 \times 10^4(1)\text{ atoms cm}^{-3}$ και γ. παράκτιες/αστικές περιοχές (marine boundary layer, MBL/urban regions), με $[Cl]_{MBL} = 1 \times 10^5\text{ atoms cm}^{-3(2)}$. Τα συνολικά αποτελέσματα που προέκυψαν παρατίθενται στον πίνακα Π – 6.1.

Π – 6.1: Συγκεντρωτικός πίνακας των χρόνων ζωής των ενώσεων.

Ένωση	^a k _{OH}	^b k _{Cl}	τ _{Cl(FT)}	τ _{Cl(avg)}	τ _{Cl(MBL)}	τ _{OH}	τ _{eff(FT)}	τ _{eff(avg)}	τ _{eff(MBL)}
	<i>10⁻¹¹</i>		<i>Days (d)</i>		<i>Hours (h)</i>				
Φουράνιο	4.12	24.8	47	4.7	11.2	6.7	6.7	6.4	4.2
2-μεθυλο- φουράνιο	7.72	40.6	28	2.8	6.8	3.6	3.6	3.4	2.4
3-μεθυλο- φουράνιο	8.96	42.0	27	2.7	6.6	3.10	3.1	2.9	2.1
Φουρφουράλη	3.34	26.1	44	4.4	10.6	8.3	8.2	7.7	4.7
Μαλεϊκός Ανυδρίτης	0.04	2.84	407	40.7	97.8 (4 d)	689 (28 d)	644 (27 d)	404 (17 d)	85.6 (3.5 d)

^ak_{OH}(296 K, 760 Torr) και k_{Cl}(296 K, 760 Torr) σε $\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Όπως φαίνεται από τον πίνακα Π – 6.1, ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των φουρανίων, λαμβάνοντας υπόψη αποκλειστικά την αντίδρασή τους με τις ρίζες OH ως δεξαμενή απομάκρυνσης, κυμαίνεται από μερικές ώρες ~3.1 h, για την πλειονότητα των ενώσεων, έως και μερικές ημέρες ~ 28 d (μαλεϊκός ανυδρίτης). Η συνεισφορά της χημείας ατόμων Cl στην ελεύθερη τροπόσφαιρα αλλά και θεωρώντας τη μέση παγκόσμια κατανομή [OH] και [Cl] στην τροπόσφαιρα, φαίνεται να συνδράμει από 3 – 7 % καθιστώντας τη χημεία των ριζών OH, την κυρίαρχη διαδικασία για τον προσδιορισμό του χρόνου ζωής. Σημαντική εξαίρεση αποτελεί ο μαλεϊκός ανυδρίτης (MA), του οποίου η αντίδραση με τα άτομα Cl είναι ~70 φορές ταχύτερη, συγκριτικά με αυτή που εκκινούν οι ρίζες OH και συμβάλλουν σημαντικά στην απομάκρυνση του MA με σχετική επίδραση OH/Cl για κάθε σενάριο να είναι, σε επίδραση ~96/4 (ελεύθερη τροπόσφαιρα), ~60/40 (μέση παγκόσμια κατανομή οξειδωτικών) και ~12/88 (παράκτιες και αστικές περιοχές).

Συνολικά, για το σενάριο περιστατικών καύσης βιομάζας σε παράκτιες και αστικές περιοχές η χημεία χλωρίου αναμένεται να διαδραματίσει σημαίνοντα ρόλο στην απομάκρυνση του συνόλου των φουρανικών ενώσεων:

$$\tau_{\text{eff}}(\text{Φουράνιο}) = 4.2 \text{ h}, \tau_{\text{eff}}(2\text{-MF}) = 2.4 \text{ h}, \tau_{\text{eff}}(3\text{-MF}) = 2.11 \text{ h}, \tau_{\text{eff}}(\text{Φουρφουράλη}) = 4.7 \text{ h}, \tau_{\text{eff}}(\text{MA}) = 85.6 \text{ h}.$$

Η πλήρης αποτίμηση του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής των φουρανίων που μελετήθηκαν πρέπει να περιλαμβάνει τη συνεισφορά των υπόλοιπων τροποσφαιρικών δεξαμενών τους. Σε αυτό το πλαίσιο, όσον αφορά στη χημική απομάκρυνση των

ενώσεων, στον πίνακα Π – 6.2, παρατίθενται οι διαθέσιμες βιβλιογραφικές τιμές των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων των ενώσεων C₄H₄O, 2- C₅H₆O και C₅H₄O₂, με τις ρίζες NO₃ και το O₃, καθώς επίσης ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής συμπεριλαμβάνοντας τη χημεία και των τεσσάρων οξειδωτικών της Τροπόσφαιρας. Για τον προσδιορισμό των χρόνων ζωής, η μέση συγκέντρωση των οξειδωτικών που χρησιμοποιήθηκε είναι:

$$[\text{OH}] = 1 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3} \text{ (1)}, [\text{Cl}]_{\text{MBL}} = 1 \times 10^5 \text{ atoms cm}^{-3} \text{ (2)}, [\text{NO}_3] = 1 \times 10^8 \text{ molecule cm}^{-3} \text{ (3)} \text{ και } [\text{O}_3] = 1 \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}.$$

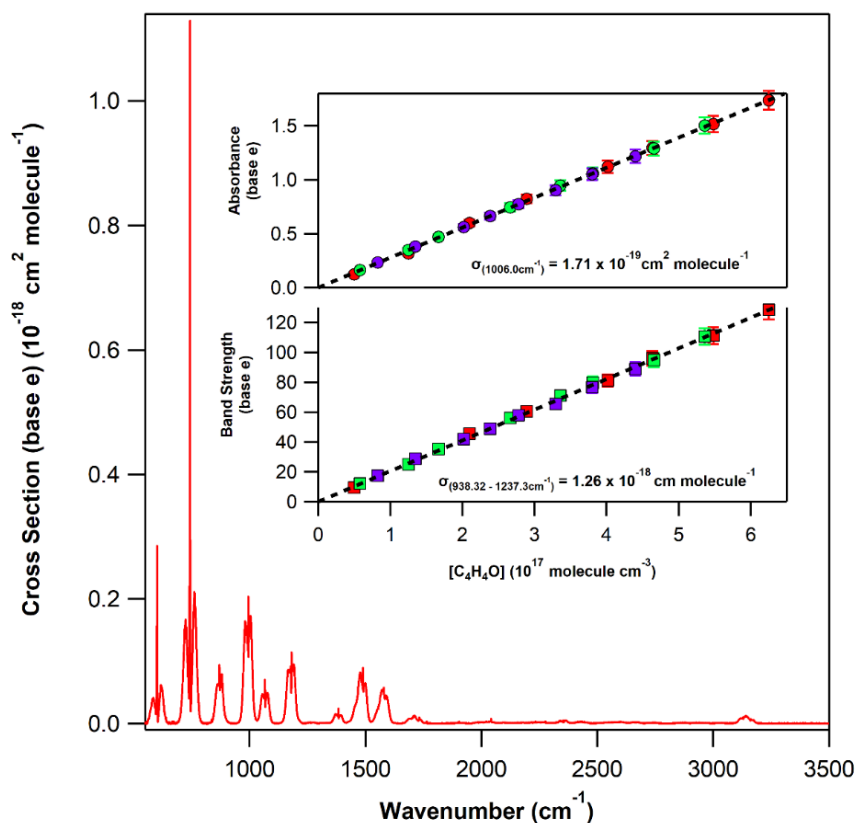
Π – 6.2: Συγκεντρωτικός πίνακας των χρόνων ζωής των ενώσεων λαμβάνοντας υπόψη τη χημεία όλων των οξειδωτικών της Τροπόσφαιρας.

Ένωση	^a k _{NO3}	^b k _{O3}	OH, Cl _{MBL}	OH, Cl _{MBL} NO ₃	OH, Cl _{MBL} NO ₃ O ₃
	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁸	<i>Hours (h)</i>		
Φουράνιο	0.15 ⁴	2.48 ⁵	4.2	1.28	1.27
2-μεθυλο- φουράνιο	2.37 ⁴		2.4	0.11 (6 min)	-
Φουρφοουράλη	0.09 ⁴		4.7	4.04	-

^ak_{NO3}(296 K, 760 Torr) σε ×10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ και ^bk_{O3}(296 K, 760 Torr) σε ×10⁻¹⁸ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹

Όπως παρατηρείται στον πίνακα Π – 6.2, οι νιτρικές ρίζες, παρά το γεγονός ότι δρουν αποκλειστικά τις νυχτερινές ώρες, καθώς η ηλιακή ακτινοβολία τις φωτοδιασπά ταχύτατα, αναμένεται για τις ενώσεις που έχουν χρόνο ζωής μεγαλύτερο από μία ημέρα να διαδραματίσουν κυρίαρχο ρόλο, καθώς μειώνουν δραματικά το χρόνο ζωής των φουρανίων (τ_{eff}(2-MF) ~ 6 min). Αντίθετα, η ατμοσφαιρική απομάκρυνση των φουρανίων, μέσω αντίδρασης με το όζον δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά το χρόνο ζωής τους, καθώς, παρά τα συγκριτικά με τα άλλα οξειδωτικά, αυξημένα τροποσφαιρικά του επίπεδα, εκκινεί ιδιαίτερα αργές αντιδράσεις (k_{O3} ~10⁻¹⁸ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹). Τέλος, σημαντική συνεισφορά αναμένεται να έχει η εναπόθεση/υδρόλυση των ενώσεων, ειδικά στην περίπτωση της φουρφοουράλης και του μαλεϊκού ανυδρίτη, ενώσεις που χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές συντελεστών Henry (§2.5). Επιπρόσθετα, η φωτόλυση, αν και δεν αποτέλεσε αντικείμενο της παρούσας διατριβής, αναμένεται να αποτελεί σημαντικό μονοπάτι απομάκρυνσης και στην συνολική κατανόηση της κατανομής των τελικών προϊόντων οξείδωσης των φουρανίων στην ατμόσφαιρα πρέπει να ληφθεί υπόψη (§4.1.2.2).

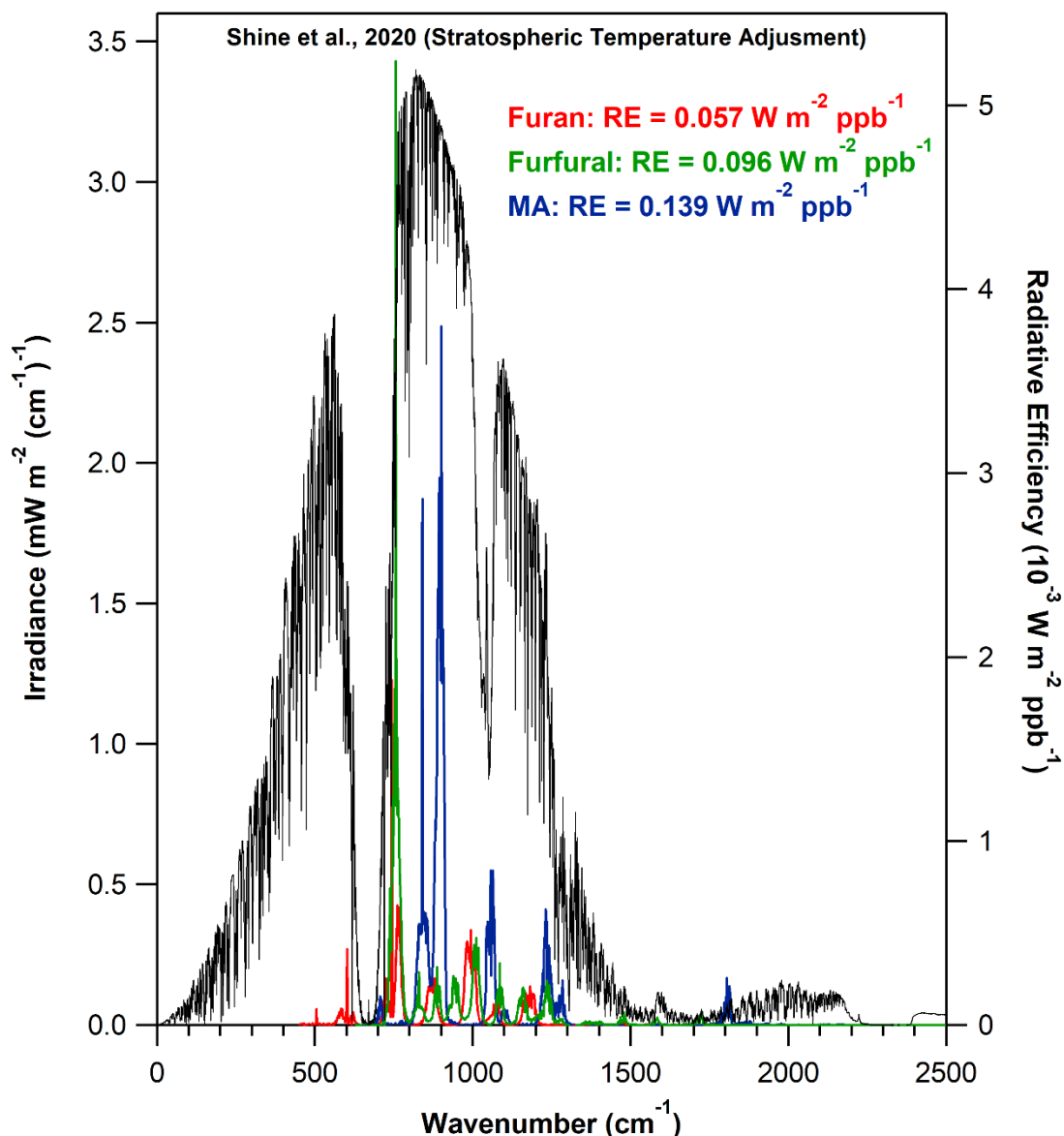
Οι χρόνοι ζωής που προσδιορίστηκαν στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον με τα φάσματα υπέρυθρου που μετρήθηκαν για τις ενώσεις, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδρασή τους στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου, μέσω προσδιορισμού του παγκόσμιου δείκτη θέρμανσης (GWP). Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε για τη μέτρηση της ενεργού διατομής απορρόφησης υπέρυθρου, $\sigma_{\text{IR}}(\lambda, T)$, έχει περιγραφεί στην παράγραφο 4.8. Ενδεικτικά, στο διάγραμμα Δ – 6.1 δίνεται το IR cross-section φάσμα του φουρανίου, ενώ ένθετα διακρίνονται οι τιμές των $\sigma_{\text{IR}}(1006.0 \text{ cm}^{-1})$ και $\text{IBS}(938.32 - 1237.3 \text{ cm}^{-1})$, που αλληλεπιδρούν με το “παράθυρο” ακτινοβολίας της Ατμόσφαιρας, στο υψόμετρο της τροπόπαυσης. Οι τιμές $\sigma(1006.0 \text{ cm}^{-1})$ και $\text{IBS}(938.32-1237.3 \text{ cm}^{-1})$ μετρήθηκαν $(1.79 \pm 0.09) \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ και $(1.26 \pm 0.06) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, αντίστοιχα, και σε συνδυασμό με το χρόνο ζωής τους δηλώνουν ότι το φουράνιο δεν επιδρά σημαντικά στην υπερθέρμανση του πλανήτη. Αντίστοιχης ποιότητας διαγράμματα κατασκευάστηκαν για το σύνολο των φουρανικών ενώσεων.



Δ – 6.1: Διάγραμμα ενεργούς διατομής απορροφητικότητας του φουρανίου στο υπέρυθρο. Ένθετα, δίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα το σύνολο των πειραμάτων (διαφορετικά χρώματα) που διεξήχθησαν για τη μέτρηση των σ_{IR} και IBS_{IR} .

Τα φάσματα υπερύθρου, τα οποία μετρήθηκαν πειραματικά, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του δείκτη RE, ο οποίος έγινε βάσει τριών φωτοχημικών μοντέλων προσομοίωσης και συγκεκριμένα αυτό των *Pinnock et al.*⁶, των *Hodnebrog et al.*⁷ και των *Shine et al.*⁸. Τα μοντέλα των *Hodnebrog et al.* και *Shine et al.* αποτελούν βελτιωμένες και πιο ακριβείς εκδόσεις αυτού των *Pinnock et al.*. Συγκεκριμένα το μοντέλο *Hodnebrog* συμπεριλαμβάνει την αναπαράσταση των νεφών, καθώς και τη χωρική κατανομή της θερμοκρασίας και των υδρατμών, που οδηγούν σε φαινόμενα σκέδασης και επιδρούν στο ισοζύγιο της ηλιακής ακτινοβολίας. Στο πιο πρόσφατο μοντέλο (*Shine et al.*) συμπεριλαμβάνονται επιπλέον οι αλλαγές στο φάσμα ακτινοβολίας της Γης, συνεκτιμώντας την επίδραση της θερμοκρασίας και των μεταβολών της στο στρώμα της στρατόσφαιρας (*Stratospheric Temperature Adjustment, STA*), η οποία επηρεάζεται άμεσα από τη συγκέντρωση των θερμοκηπιακών αερίων. Στον πίνακα Π – 6.3 παρατίθενται τα αποτελέσματα των δεικτών RE βάσει του μοντέλου των *Shine et al.*. Επισημαίνεται ότι τα αποτελέσματα με τα τρία μοντέλα εμφάνισαν αποκλίσεις που δεν υπερέβησαν το 7 %.

Στο διάγραμμα Δ – 6.2 αποτυπώνεται η επικάλυψη του φάσματος εκπομπής ακτινοβολίας στην ανώτερη τροπόσφαιρα με την αντίστοιχη RE, στους κυματάριθμους μείζονος ενδιαφέροντος ($800 - 1400 \text{ cm}^{-1}$, παράθυρο ακτινοβολίας της Ατμόσφαιρας)⁹, για το φουράνιο, τη φουρφουράλη και τον μαλεϊκό ανυδρίτη. Επισημαίνεται, ότι τα αποτελέσματα για το 2-μεθυλ-φουράνιο δεν απεικονίζονται στο διάγραμμα για λόγους ευκρίνειας, αλλά παρατίθενται στους σχετικούς πίνακες.



Δ – 6.2: Διάγραμμα προσδιορισμού της ικανότητας των ενώσεων, φουράνιο (κόκκινοι), φουρφοουράλη (πράσινο) και μαλεϊκός ανυδρίτης (μπλε), να αλλάζουν το ισοζύγιο της ακτινοβολίας της Γης (RE). Με μαύρη γραμμή απεικονίζεται το φάσμα εκπομπής της.

Όπως φαίνεται, την ισχυρότερη αλληλεπικάλυψη με το φάσμα εκπομπής της Γης, την έχει ο μαλεϊκός ανυδρίτης, με τιμή $RE = 0.139 \text{ W m}^{-2} \text{ ppb}^{-1}$, ενώ την ασθενέστερη, την παρουσιάζει το φουράνιο με $RE = 0.057 \text{ W m}^{-2} \text{ ppb}^{-1}$. Συνολικά οι τιμές RE που προέκυψαν είναι σχετικά χαμηλές, με εξαίρεση αυτή του μαλεϊκού ανυδρίτη, και δηλώνουν ότι οι φουρανικές ενώσεις, δεδομένου επίσης του μικρού χρόνου ζωής τους δεν ενισχύουν σημαντικά το φαινόμενο του θερμοκηπίου και έχουν μικρή επίδραση στην Κλιματική αλλαγή (Π – 6.3).

Η τελευταία τοποθέτηση αποτυπώνεται καλύτερα με τη χρήση του δείκτη παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warming Potential, GWP), για την κάθε ένωση, όπως

προσδιορίστηκε για χρονικούς ορίζοντες ολοκλήρωσης 20, 100 και 500 ετών. Για τους συγκεκριμένους υπολογισμούς, τα φουράνια αντιμετωπίστηκαν αρχικά, ως ομογενοποιημένες ενώσεις στην ατμόσφαιρα (well-mixed compounds).

Κατά τον προσδιορισμό του GWP των φουρανικών ενώσεων, ως ένωση αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το CFC-12 (CF₂Cl₂)¹⁰ και χρησιμοποιήθηκε η έκφραση E – 6.2. Τα αποτελέσματα για το σύνολο των φουρανίων παρατίθενται στον πίνακα Π – 6.3.

$$GWP_{TH} = \frac{RE_{Furan} \times \tau_{Furan} \times \left(1 - e^{-\frac{TH}{\tau_{Furan}}}\right)}{RE_{CFC-12} \times \tau_{CFC-12} \times \left(1 - e^{-\frac{20}{\tau_{CFC-12}}}\right)} \times \frac{m_{CFC-12}}{m_{Furan}} \quad [E - 6.2]$$

όπου $RE_{cfc-12} = 0.32 \text{ W m}^{-2} \text{ ppb}^{-1}$ και $\tau_{cfc-12} = 100 \text{ years}^{10}$.

Π – 6.3: Συγκεντρωτικός πίνακας των δεικτών RE και GWP των φουρανικών ενώσεων, για τα τρία πιθανά σενάρια εκπομπής τους.

	RE	GWP ₂₀			GWP ₁₀₀			GWP ₅₀₀		
		FT	AVG	MBL	FT	AVG	MBL	FT	AVG	MBL
Φουράνιο	0.057	0.146	0.138	0.091	0.042	0.039	0.026	0.013	0.012	0.008
2-μεθυλο-φουράνιο	0.054	0.061	0.059	0.040	0.017	0.017	0.011	0.005	0.005	0.003
Φουρφουράλη	0.096	0.205	0.194	0.125	0.059	0.055	0.035	0.018	0.017	0.011
Μαλεϊκός Ανυδρίτης	0.139	23.64	14.75	3.10	6.72	4.19	0.88	2.04	1.27	0.026

Όπως φαίνεται στον πίνακα Π – 6.3, οι τιμές των GWP σε χρονικό ορίζοντα 20, 100 και 500 ετών είναι εξαιρετικά μικρές και σημαντικά χαμηλότερες του επιτρεπτού ορίου βάσει των ευρωπαϊκών οδηγιών και της τροποποίησης Kigali (GWP < 10)¹¹. Εστιάζοντας στις τιμές του GWP₂₀ των ενώσεων φουράνιο, 2-μεθυλο-φουράνιο και φουρφουράλη, παρατηρείται ότι, ακόμα και στο σενάριο εκπομπής τους στην ελεύθερη Τροπόσφαιρα (μεγάλος χρόνος ζωής), δεν φαίνεται αυτές να συμβάλλουν σημαντικά στην ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Όσον αφορά στο σενάριο εκπομπών τους σε παράκτιες περιοχές και αστικά κέντρα, η τιμή του GWP₂₀ μειώνεται έως και 95 %, γεγονός που δηλώνει ότι η συνεισφορά των ενώσεων στην κλιματική αλλαγή είναι αμελητέα. Τέλος, παρόλο που οι τιμές GWP του μαλεϊκού ανυδρίτη είναι μεγαλύτερες, έναντι των υπόλοιπων φουρανίων, ούτε ο MA φαίνεται να αποτελεί σημαντικό θερμοκηπιακό αέριο.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να επισημανθεί, ότι εφόσον η απομάκρυνση των φουρανίων είναι εξαιρετικά ταχεία, για την ορθότερη αναπαράσταση της επίδρασής τους στο ισοζύγιο της ακτινοβολίας, οι ενώσεις πρέπει να αντιμετωπιστούν ως ενώσεις πολύ μικρού χρόνου ζωής (Very Short-Lived Compound, VSLC). Για το σκοπό αυτό, συμπεριλήφθηκε στον προσδιορισμό της *RE*, η παράμετρος του χρόνου ζωής των ενώσεων, μέσω χρήσης κατάλληλου διορθωτικού παράγοντα, όπως αυτός προτείνεται από τους *Hodnebrog et al.*⁷. Όπως φαίνεται στον πίνακα Π – 6.4, όπου παρατίθενται οι διορθωμένες τιμές *RE* και *GWP* για τον μαλεϊκό ανυδρίτη, η τιμή των *GWP* μειώνεται δραματικά καθιστώντας την επίδρασή της στην Κλιματική αλλαγή ακόμα λιγότερο σημαντική.

Π – 6.4: Συγκεντρωτικός πίνακας των *RE* και *GWP* για τον μαλεϊκό ανυδρίτη υπολογισμένα για *LLS* (Long Lived Compound) και για *VSLC* (Very Short Lived Compound). Τα *FC*⁷ αντιπροσωπεύουν τους διορθωτικούς παράγοντες που χρησιμοποιήθηκαν ανάλογα το σενάριο εκπομπής, όπως προέκυψαν από το μοντέλο. Με μπλε επισήμανση παρουσιάζονται οι τιμές που εμπεριέχουν διόρθωση.

Σενάριο Εκπομπής	^a FC	RE	GWP ₂₀	GWP ₁₀₀	GWP ₅₀₀
OH, Cl _{FT}	0.20	0.139 0.029	23.65 4.91	6.71 1.39	2.04 0.42
OH, Cl _{Avg}	0.14	0.139 0.02	14.75 2.13	4.19 0.61	1.27 0.18
OH, Cl _{MBL}	0.038	0.139 0.005	3.10 0.12	0.88 0.03	0.27 0.01

$$\text{Fractional Correction} = (2.962 \times \tau^{0.9312}) / (1 + 2.994 \times \tau^{0.9302})$$

Το ίδιο παρατηρείται και για τις υπόλοιπες φουρανικές ενώσεις, που τις καθιστά ως μη σημαντικά θερμοκηπιακά αέρια. Αν δε, συμπεριληφθούν και τα υπόλοιπα μονοπάτια απομάκρυνσης των φουρανίων από την ατμόσφαιρα, στον προσδιορισμό του χρόνου ζωής τους, η ελάττωσή του θα οδηγήσει σε ακόμα χαμηλότερες τιμές των *GWP* και ως εκ τούτου η επίδρασή τους στην υπερθέρμανση του πλανήτη θα είναι ακόμα μικρότερη. Ωστόσο, πρέπει να επισημανθεί ότι η φωτοχημική παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος, κατά την ατμοσφαιρική αποικοδόμηση των φουρανίων μπορεί τις καταστήσει ως σημαντικά, έμμεσα θερμοκηπιακά αέρια, καθώς επίσης και υπεύθυνες για φαινόμενα που σχετίζονται με την παγκόσμια υγεία, συνδυαστικά με την ενδεχόμενη ικανότητά τους να εκκινούν διεργασίες σχηματισμού δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA).

Όσον αφορά στα τελικά προϊόντα ατμοσφαιρικής οξείδωσης των φουρανίων, λόγω του πολύ μικρού χρόνου ζωής, που χαρακτηρίζει τα φουράνια, η αποικοδόμησή τους θα γίνει πλησίον των σημείων σχηματισμού τους και κυρίως σε χαμηλό τροποσφαιρικό υψόμετρο. Όπως προσδιορίστηκε πειραματικά, η τροποσφαιρική αποικοδόμηση των φουρανίων εκκινούμενη από ρίζες OH και άτομα Cl θα οδηγήσει στο σχηματισμό επιπρόσθετων ακόρεστων, οξυγονούχων ενώσεων, όπως για παράδειγμα μαλεϊκός ανυδρίτης ($C_4H_2O_3$), βουτενεδιάλη ($HC(O)CH=CHCH(O)$), χλώρο-φορμαλδεϋδη ($HC(O)Cl$), φορμικό οξύ ($HC(O)OH$), 5-χλωρο-2(5H) φουρανόνη ($C_4H_3O_2Cl$), καθώς επίσης μονοξειδίο (CO) και διοξειδίο του άνθρακα (CO_2). Στη βιβλιογραφία, ως πιθανά προϊόντα από τις αντιδράσεις των φουρανικών ενώσεων με τα δύο οξειδωτικά αναφέρονται επίσης οι: 4-όξο-πεντενάλη ($C_5H_4O_2$)¹², 5-υδροξυ-2(5H)-φουρανόνη ($C_4H_4O_3$)¹² και γλυοξάλη ($C_2H_2O_2$)¹³. Το σύνολο των προϊόντων αυτών, ενδεικνύουν ότι τόσο τα φουράνια, όσο και τα τελικά προϊόντα οξείδωσής τους αποτελούν σημαντικούς ρυπαντές, των οποίων η επίδραση στην Ατμόσφαιρα και την παγκόσμια υγεία πρέπει να διερευνηθεί. Το γεγονός ότι στην πλειονότητα των αντιδράσεων δεν ανιχνεύθηκαν προϊόντα, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι ενώσεις που παράγονται είναι εξαιρετικά χαμηλής πτητικότητας με αποτέλεσμα να εναποτίθενται/προσορφώνονται άμεσα στις επιφάνειες, όπως άλλωστε παρατηρήθηκε από τον χρωματισμό, πολλές των φορών των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα. Πολύ σημαντική παρατήρηση αποτελεί επίσης, το γεγονός ότι κατά την τροποσφαιρική αποικοδόμηση της απλούστερης ένωσης της σειράς, το φουράνιο, μπορεί να παράγονται εκ νέου φουρανικές ενώσεις, όπως για παράδειγμα ο μαλεϊκός ανυδρίτης και η χλώρο-φουρανόνη. Οι ενώσεις αυτές λόγω της πολικότητάς τους αναμένεται να είναι εύκολα συμπυκνώσιμες στα σωματίδια του αέρα, παράγοντας δευτερογενή οργανικά αερολύματα (SOA). Τα SOA ανάλογα με τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες μπορούν να αλληλεπιδράσουν ισχυρά με την ηλιακή ακτινοβολία και την ακτινοβολία που επανεκπέμπεται από την επιφάνεια της Γης, οδηγώντας σε σημαντικές διαταραχές του ισοζυγίου ακτινοβολίας της Γης, ενώ συγχρόνως ενοχοποιούνται για σημαντικά αναπνευστικά προβλήματα στους έμβιους οργανισμούς, καθώς επίσης και για τη μεταφορά ιών και βακτηρίων, μεταξύ διαφορών περιοχών¹⁴. Τέλος, όσον αφορά στη χημεία χλωρίου, τα πειράματα των προϊόντων που διεξήχθησαν, καθώς και τα βιβλιογραφικά δεδομένα ενδεικνύουν την παραγωγή χλωριωμένων προϊόντων, τα οποία εφόσον έχουν ικανό χρόνο ζωής ($\tau > 1$ χρόνος) μπορούν να μεταβούν στην Στρατόσφαιρα και να ενισχύσουν την αραίωση της στιβάδας του O_3 , στη Στρατόσφαιρα.

Βιβλιογραφία

- (1) Arsene, C.; Kanakidou, M.; Bonsang, B.; Mihalopoulos, N. Tropospheric OH and Cl Levels Deduced from Non-Methane Hydrocarbon Measurements in a Marine Site. *Atmos. Chem. Phys* **2007**, *7*, 4661–4673.
- (2) Finlayson-Pitts, B. J. Halogens in the Troposphere. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 3, 770–776.
- (3) Allan, B. J.; Plane, J. M. C.; Coe, H. S., J. . Observations of NO₃ concentration profiles in the troposphere. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* **2002**, *107*.
- (4) Newland, M. J.; Ren, Y.; McGillen, M. R.; Michelat, L.; Daële, V.; Mellouki, A. NO₃ chemistry of wildfire emissions: a kinetic study of the gas-phase reactions of furans with the NO₃ radical. *Atmos. Chem. Phys Discus* **2021**, *Preprint*.
- (5) Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Carter, W. P. L. Kinetics of the reactions of O₃ and OH radicals with furan and thiophene at 298 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1983**, *15*.
- (6) Hurley, M. D.; Shine, K. P.; Wallington, T. J.; Smyth, T. J. Radiative forcing of climate by hydrochlorofluorocarbons and hydrofluorocarbons Simon Pinnock. *Journal of Geophysical Research* **1995**, *100*, 23227-23238.
- (7) Hodnebrog, O.; Etminan, M.; Fuglestedt, J. S.; Martson, G.; Myhre, G.; Nielsen, C. J.; Shine, K. P.; Wallington, T. J. Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review. *Reviews of Geophysics* **2013**.
- (8) Shine, K. a. M., Gunnar. Improved method for rapid calculation of halocarbon radiative forcing. University of Reading, C., 2020, Ed.
- (9) Παπαδημητρίου, Β. Χ. “Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με Σειρά Φθοριωμένων Αλκοολών, στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση του Μηχανισμού Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησής τους”. Διδακτορική Διατριβή Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο, 2005.
- (10) WMO (World Meteorological Organization) Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014. *Global Ozone Research and Monitoring Project - Report No. 55* **2014**.
- (11) Council Decision (EU) 2017/1541 of 17 July 2017 on the conclusion, on behalf of the European Union, of the Kigali Amendment to the Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer (OJ L236, 14.9.2017, p.1).
- (12) Villanueva, F.; Barnes, I.; Monedero, E.; Salgado, S.; Gomez, V.; Martin, P. Primary product distribution from the Cl-atom initiated atmospheric degradation of furan: Environmental implications. *Atmospheric Environment* **2010**, *41*, 8796–8810.
- (13) Bierbach, A.; Barnes, I.; Becker, K. H. Product and Kinetic Study of the OH-Initiated Gas-Phase Oxidation of Furan, 2-Methylfuran and Furanaldehydes at ~ 300 K. *Atmospheric Environment* **1995**, *29*, 2651-2660.
- (14) Morawska, L.; Milton, D. K. It is Time to Address Airborne Transmission of COVID-19. *Clinical Infectious Diseases* **2020**.

Κεφάλαιο 7

Σύνοψη – Συμπεράσματα

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκε η τροποσφαιρική οξείδωση επιλεγμένης σειράς φουρανικών ενώσεων, με στόχο την αποτίμηση της επίδρασής τους στην ποιότητα της ατμόσφαιρας και το Κλίμα. Οι φουρανικές ενώσεις αποτελούν μία σημαντική κατηγορία ετεροκυκλικών ακόρεστων οργανικών ενώσεων, οι οποίες παράγονται από την καύση βιομάζας, σε περιπτώσεις πυρκαγιών, ελεγχόμενες ή μη και τη χρήση καύσιμων υλών. Η ατμοσφαιρική μελέτη της επίδρασης των φουρανίων αποτελεί ένα από τα πλέον σύγχρονα πεδία έρευνας, καθώς μέχρι πρόσφατα η ταυτοποίηση των προϊόντων καύσης βιομάζας ήταν εξαιρετικά δυσχερής, λόγω της εξαιρετικά ταχείας απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα. Τα δομικά χαρακτηριστικά των φουρανίων, όπως για παράδειγμα η παρουσία ακόρεστων δεσμών και το ετεροάτομο οξυγόνου, καθώς επίσης οι φυσικές τους ιδιότητες, όπως η σχετικά χαμηλή πτητικότητα τους και η εύκολη συμπύκνωσή τους, καθιστούν τη χημική και φυσική τους απομάκρυνση πολύ αποτελεσματική, με αποτέλεσμα τον εξαιρετικά μικρό ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής τους και την ταχεία μετατροπή τους στην, ή απομάκρυνση από την αέρια φάση, πολύ γρήγορες διεργασίες. Συγκεκριμένα, ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής τους, σε πλήρη αντιστοιχία με τις πτητικές οργανικές ενώσεις, καθορίζεται από την αντίδρασή τους με τα οξειδωτικά της Τροπόσφαιρας (OH, Cl, NO₃ και O₃), τη φωτοδιάσπασή τους, σε ακτινικά μήκη κύματος, καθώς επίσης την εναπόθεσή/συμπύκνωσή τους στα σωματίδια της ατμόσφαιρας. Το σύνολο των διεργασιών αυτών, καθιστά τα φουράνια σημαντικές πρόδρομες ενώσεις παραγωγής δευτερογενών ρυπαντών με σημαντικές επιπτώσεις στην ποιότητα της ατμόσφαιρας και την παγκόσμια υγεία, με κυριότερους, το όζον (O₃) και τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα (Secondary Organic Aerosols, SOA).

Συγκεκριμένα, αντικείμενο της παρούσας διατριβής ήταν ο προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων, $k_x(T, P)$ των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl με το φουράνιο (C₄H₄O, k_1), το 2- (k_2) και 3-μεθυλ-φουράνιο (2- και 3-C₅H₆O, k_3), η 2-φουραλδεϋδη (φουρφουράλη, 2-C₅H₄O₂, k_4) και η 2,5-φουρανοδιόνη (μαλεϊικός ανυδρίτης, C₄H₂O₃, k_5), προκειμένου να διερευνηθεί κινητικά και μηχανιστικά η τροποσφαιρική αποικοδόμηση των πιο άφθονων φουρανικών ενώσεων που έχουν ταυτοποιηθεί σε μετρήσεις πεδίου. Επιπλέον, η επιλογή των συγκεκριμένων ενώσεων έγινε με κριτήριο τις δομικές ιδιαιτερότητές τους, ώστε από τα κινητικά αποτελέσματα της επιλεγμένης σειράς φουρανίων να προκύψουν χρήσιμες πληροφορίες που θα συσχετίζουν τη δομή του συνόλου των φουρανικών ενώσεων με τη χημική τους

δραστηριότητα. Η μέτρηση των k_x έγινε εύρος θερμοκρασίας 263 – 363 K και πίεσης 0.002 – 760 Torr, με τη χρήση τριών ανεξάρτητων πειραματικών διατάξεων και πολλαπλών τεχνικών ανίχνευσης, η συνδυαστική χρήση των οποίων διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στην κατανόηση του μηχανιστικού σχήματος ατμοσφαιρικής οξειδωσης των προς μελέτη φουρανίων. Η κύρια πειραματική διάταξη, που χρησιμοποιήθηκε για την πλειονότητα των κινητικών μετρήσεων ήταν η στατική τεχνική του Θερμοστατούμενου Φωτοχημικού Αντιδραστήρα, συζευγμένη με Φασματοσκοπία Υπερύθρου (TPCR/FTIR, UoC). Το κύριο πλεονέκτημα της εν λόγω τεχνικής το αποτελεί η δυνατότητα ρύθμισης τόσο της θερμοκρασίας, όσο και της πίεσης του χώρου αντίδρασης, προσομοιώνοντας πλήρως το εύρος συνθηκών που επικρατούν στην Τροπόσφαιρα. Επισημαίνεται ότι η φύση των ενώσεων – χαμηλή πτητικότητα – δεν επέτρεψε τη διεξαγωγή πειραμάτων σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 263 K, με το εύρος θερμοκρασίας και πίεσης που διεξήχθησαν οι κινητικές μετρήσεις, με την τεχνική TPCR/FTIR να είναι 263 – 363 K, και 35 – 760 Torr, αντίστοιχα. Οι συγκεκριμένες ενώσεις, λόγω των ιδιαίτερων φυσικών (συμπύκνωση, ετερογενεια, υδρόλυση) και οπτικών ιδιοτήτων τους (διέγερση, φωτοδιάσπαση) δύναται να εμφανίσουν πολλές και σημαντικές περιπλοκές στην κινητική μελέτη των προς μελέτη αντιδράσεών τους, που διαφοροποιούνται ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες της χρησιμοποιούμενης τεχνικής. Για το λόγο αυτό και προκειμένου να ελεγχθεί η αξιοπιστία των κινητικών δεδομένων διεξήχθησαν, επίσης πειράματα σε έναν φωτοχημικό θερμοστατούμενο θάλαμο προσομοίωσης της ατμόσφαιρας, κατασκευασμένο από TEFLON (THALAMOS, Douai), που παρέχει τη δυνατότητα ευέλικτης προσάρτησης πολλαπλών αναλυτικών τεχνικών ανίχνευσης, όπως FT-IR και SIFT-MS. Τα κινητικά πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε αντίστοιχο θερμοκρασιακό εύρος, με αυτό της TPCR/FTIR τεχνικής, με τη διαφορά ότι οι κατασκευαστικές ιδιαιτερότητες του THALAMOS δεν επιτρέπουν τη ρύθμιση της πίεσης, η οποία υποχρεωτικά ήταν ίση με την ατμοσφαιρική (1 Atm). Τέλος, στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, μελετήθηκε για πρώτη φορά η κινητική των αντιδράσεων που εκκινούν τα άτομα Cl στο όριο μηδενικής πίεσης και μετρήθηκε τόσο ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας $k_{Cl}(T, P \rightarrow \emptyset)$ της αντίδρασης, όσο και αποκλειστικά ο αντίστοιχος που συνδυάζει όλα τα πιθανά κανάλια σχηματισμού HCl, $k_{HCl}(T, P \rightarrow \emptyset)$, με τη χρήση της τεχνικής συνεχούς ροής, του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης, σε συνδυασμό με τετραπολική φασματομετρία μαζών (VLPR/QMS, UoC). Τα συγκεκριμένα πειράματα

διαδραμάτισαν κρίσιμο ρόλο για την αποκωδικοποίηση του μηχανισμού των αντιδράσεων που εκκινούν τα άτομα Cl και βοήθησαν σημαντικά στην κατανόηση των κυρίαρχων διεργασιών που συντελούνται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Επιπρόσθετα των κινητικών μετρήσεων, για την πληρέστερη κατανόηση του μηχανισμού ατμοσφαιρικής οξειδωσης των φουρανίων, προσδιορίστηκαν ποιοτικά και ποσοτικά τα τελικά προϊόντα αποικοδόμησής τους και βάσει του συνόλου των κινητικών μετρήσεων και τη βιβλιογραφία, προτάθηκαν απλοποιημένα μηχανιστικά σχήματα, για τις ενώσεις που ήταν εφικτό.

Τέλος, από το σύνολο των κινητικών αποτελεσμάτων των αντιδράσεων ριζών OH και ατόμων Cl με τις φουρανικές ενώσεις, προσδιορίστηκε ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής τους, για τρία πιθανά σενάρια εκπομπής των ενώσεων (ελεύθερη τροπόσφαιρα, παγκόσμια τροπόσφαιρα και παράκτιες/αστικές περιοχές) και σε συνδυασμό με τα φάσματα υπέρυθρου των φουρανίων, που μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία εξήχθησαν κρίσιμοι ατμοσφαιρικοί δείκτες, όπως η ικανότητα ακτινοβολήσης (RE) και το δυναμικό παγκόσμιας θέρμανσης (GWP), των προς μελέτη ενώσεων, που αποτελούν παγκόσμια μέτρα ελέγχου της επίδρασης των πτητικών ενώσεων στην Ατμόσφαιρα.

Η κινητική και μηχανιστική διερεύνηση του συνόλου των αντιδράσεων που μελετήθηκαν κατέδειξαν ότι η ατμοσφαιρική αποικοδόμηση των φουρανίων συμβαίνει μέσω περίπλοκου, σύνθετου μηχανισμού αντίδρασης που περιλαμβάνει πολλαπλές παράλληλες ή/και διαδοχικές διεργασίες. Εν τούτοις, για τις σχετικές με την Ατμόσφαιρα συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ο κυρίαρχος μηχανισμός αντίδρασης είναι η προσθήκη των ηλεκτρονιόφιλων δραστικών οντοτήτων στους διπλούς δεσμούς, μέσω αρχικού σχηματισμού ενός δονητικοπεριστροφικά διεγερμένου ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης. Χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης τάσης είναι η αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης, που μετρήθηκε για όλες τις αντιδράσεις ριζών OH με όλες τις φουρανικές ενώσεις, εκτός του μαλεϊκού ανυδρίτη, $E_a > 0$. Στην τελευταία περίπτωση, ωστόσο, ο σύνθετος μηχανισμός προσθήκης, ως κυρίαρχο μονοπάτι της αντίδρασης επιβεβαιώθηκε από τη διερεύνηση και την ποσοτικοποίηση των προϊόντων. Σε κάθε περίπτωση, επισημαίνεται ότι πέρα από το μηχανισμό προσθήκης, που φέρεται ως κυρίαρχο μονοπάτι ατμοσφαιρικής οξειδωσης, κατά τη μελέτη του συνόλου των αντιδράσεων υπήρξαν ισχυρές ενδείξεις για την ύπαρξη παράλληλων μονοπατιών αντίδρασης, που συμπεριλαμβάνουν, είτε την απευθείας απόσπαση ατόμων υδρογόνου, είτε την παράλληλη χημική τροποποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης

(Chemical Activation Mechanism, CAM), προς διαφορετικά προϊόντα από τα αρχικά αντιδρώντα ή τη σταθεροποίηση του adduct.

Όσον αφορά στη χημεία των ατόμων Cl, και σε αυτή την περίπτωση, τα αποτελέσματα ενδεικνύουν σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης, που συντελείται μέσω προσθήκης ή/και άλλων διεργασιών, κατά πλήρη αντιστοιχία με τις αντιδράσεις που εκκινούν οι ρίζες OH. Επιπλέον, από τα κινητικά πειράματα που διεξήχθησαν στο όριο μηδενικής πίεσης, για την περίπτωση των αντιδράσεων των ατόμων Cl, η μείωση των συνολικών συντελεστών ταχύτητας, k_{Cl} , στο όριο μηδενικής πίεσης, σε σχέση με τους αντίστοιχους που προσδιορίστηκαν σε υψηλότερες πιέσεις, για το σύνολο των φουρανικών ενώσεων, επιβεβαιώνει το μηχανισμό σύνθετης αντίδρασης, καθώς ελλείπει τρίτου σώματος, τα δονητικοπεριστροφικά διεγερμένα ενδιάμεσα δεν σταθεροποιούνται αποτελεσματικά και οδηγούν την αντίδραση στον επανασχηματισμό των αρχικών αντιδρώντων, μειώνοντας τον συνολικό ρυθμό κατανάλωσής τους. Επιπλέον σημαντικές πληροφορίες προέκυψαν από τον προσδιορισμό των συντελεστών ταχύτητας σχηματισμού HCl, k_{HCl} , και την προσαρμογή των κινητικών δεδομένων σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων που διεξήχθησαν μετρήσεις, και παρέχουν ισχυρές ενδείξεις για την συνδρομή πολλαπλών διαδοχικών και παράλληλων διεργασιών στο μηχανιστικό σχήμα της αντίδρασης, που προσομοιώνεται βέλτιστα από το μοντέλο CAM και η συνδρομή τους εξαρτάται από την εκάστοτε προς μελέτη ένωση.

Στο συγκεκριμένο πλαίσιο, χρησιμοποιήθηκαν τα κινητικά και μηχανιστικά ευρήματα της παρούσας εργασίας για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της δομής των φουρανικών ενώσεων στη χημική τους δραστηριότητα και την κατανομή των πρωτογενών και δευτερογενών προϊόντων οξειδωσής τους. Συγκεκριμένα, η παρουσία της μεθυλικής ομάδας (2-MF και 3-MF) προσαυξάνει σημαντικά τη δραστηριότητα των φουρανικών ενώσεων έναντι και των δύο ηλεκτρονιόφιλων οντοτήτων, καθώς οι δεσμοί C-H της μεθυλ-ομάδας μπορούν να διασπαστούν, χωρίς επίδραση στην αρωματικότητα του φουρανικού δακτυλίου. Επιπλέον, όταν το -CH₃ βρίσκεται στον άνθρακα C₃ (3-MF) του φουρανικού δακτυλίου η δραστηριότητα αυξάνεται ακόμα περισσότερο για το συγκεκριμένο ισομερές, δηλώνοντας ότι η προσθήκη των OH και Cl στον C₂ είναι η προτιμητέα, για το σύστημα και ευνοείται λόγω παρουσίας του ετεροατόμου που προσανατολίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Όσον αφορά στην επίδραση της αλδεϋδικής ομάδας (φουρφουράλη), παρατηρήθηκε μείωση της δραστηριότητας της ένωσης, καθώς εμποδίζει την προσθήκη των δραστικών οντοτήτων

στον άνθρακα C₂. Ωστόσο, οι συντελεστές ταχύτητας των εν λόγω αντιδράσεων δεν μειώθηκαν σημαντικά, σε σχέση με τους αντίστοιχους του φουρανίου (~15 %), καθώς το αλδεϋδικό υδρογόνο ενεργοποιεί το μηχανισμό απευθείας ή μη απόσπασής του. Τέλος, η εισαγωγή των κετονομάδων στους άνθρακες (C₂) και μέσω αντικατάστασης των υδρογόνων του δακτυλίου οδηγεί σε σημαντική μείωση της δραστηριότητας των ενώσεων (μαλεϊκός ανυδρίτης), καθώς οι προτιμητέες θέσεις προσθήκης είναι απενεργοποιημένες και ο αριθμός των ακόρεστων δεσμών του δακτυλίου μειωμένος.

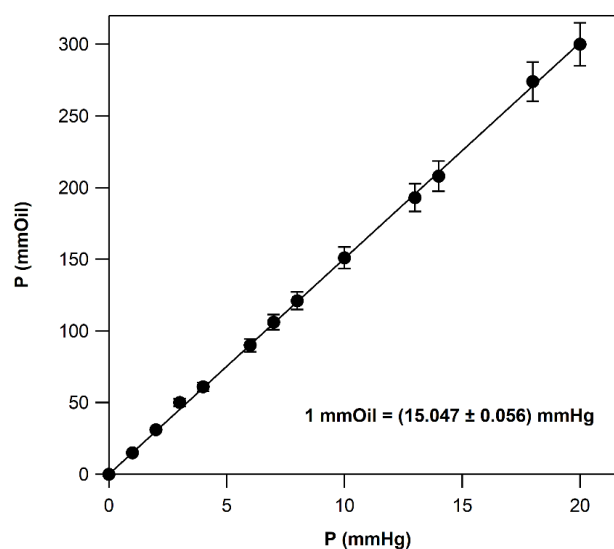
Όσον αφορά στον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής των φουρανικών ενώσεων, κυμαίνεται μεταξύ 2 h και 27 d, ανάλογα με το σενάριο για την περιοχή εκπομπής τους, αλλά σε κάθε περίπτωση πρόκειται για ενώσεις με πολύ μικρό χρόνο ζωής, καθώς η χημεία ριζών OH και ατόμων Cl δεν αναμένεται να αποτελούν τις μοναδικές αποτελεσματικές δεξαμενές τους. Ο μικρός ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής, εν τούτοις, καταδεικνύει την ταχεία μετατροπή τους σε προϊόντα, που ενδεχόμενα να επιδρούν πολύ περισσότερο στην ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα από τις πρόδρομες ενώσεις τους. Τα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν στο σύνολο των προς μελέτη αντιδράσεων ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης ήταν ακόρεστες οξυγονούχες ενώσεις σχετικά χαμηλής πτητικότητας, ενώ εναποθέσεις στους αντιδραστήρες που χρησιμοποιήθηκαν παρατηρήθηκαν σε όλες τις περιπτώσεις. Συνεπώς, η αποικοδόμηση των φουρανίων στην Ατμόσφαιρα αναμένεται να προσαυξήσει το σωματιδιακό φορτίο της ατμόσφαιρας, ενώ η κατανάλωσή τους σε σχετικά χαμηλό υψόμετρο, σε συνδυασμό με την παρουσία διπλών δεσμών στο μόριό τους θα οδηγήσει στο σχηματισμό τροποσφαιρικού όζοντος, το οποίο αποτελεί σημαντικό ρυπαντή και ισχυρό θερμοκηπιακό αέριο. Επιπρόσθετα, η σημαντικότητα της χημείας ατόμων Cl, όπως αποτυπώθηκε στην παρούσα διατριβή, σε συνδυασμό με την παραγωγή χλωριωμένων προϊόντων, τα οποία ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, αποτελεί ένα δυνητικό μέσο μεταφοράς του αποθέματος του χλωρίου της τροπόσφαιρας, στην περιοχή της στρατόσφαιρας, όπου μπορεί να ενισχύσει την αραίωση της στιβάδας του O₃, στη Στρατόσφαιρα, δεδομένου του επαρκούς χρόνου ζωής της παραγόμενης χλωριωμένης ένωσης, για τη διαστρωματική της μεταφορά. Το τελευταίο, σε πλήρη συνέπεια με τα υπόλοιπα συμπεράσματα της διατριβής σημαίνει ότι πέρα από τη χρησιμότητα που μπορεί να έχει η συσχέτιση δομής – δραστηριότητας για το σύνολο των φουρανίων, κάθε φουρανική ένωση εμφανίζει αρκετές ιδιαιτερότητες και προϋποτίθεται η κατά περίπτωση μελέτη τους, προκειμένου να

αποτιμηθούν οι επιπτώσεις τους στην ποιότητα της Ατμόσφαιρας, το Κλίμα και την Παγκόσμια Υγεία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

Π.1. Αρχή Λειτουργίας Διαφορικής Μέτρησης της Πίεσης – Βαθμονόμηση Μεμβρανών

Για τη διαφορική μέτρηση της πίεσης στα πειράματα της παρούσας διατριβής, χρησιμοποιήθηκαν μεταλλάκτες πίεσης, που περιέχουν ένα ελαστικό διάφραγμα (μεμβράνη). Η μεμβράνη αυτή μετατοπίζεται, όταν ασκηθούν διαφορετικές πιέσεις στις δύο πλευρές της. Για το λόγο αυτό, η μία πλευρά της μεμβράνης εκκενώνεται συνεχώς από μια περιστροφική αντλία, δημιουργώντας σχεδόν μηδενική πίεση ($P_{\text{vacuum}} \sim 10^{-3}$ Torr), ενώ ταυτόχρονα η άλλη μεριά δέχεται την πίεση του αερίου μετατοπίζοντας την. Η μετατόπιση αυτή μετράται από έναν τετρακάναλο μεταλλάκτη (Validyne CD – 280), ο οποίος παράγει το αναλογικό ηλεκτρικό σήμα (τάση). Η τάση μετατρέπεται σε πίεση, βαθμονομώντας τις ενδείξεις των πολυμέτρων, με βάση τις αντίστοιχες 2 μανομέτρων, στήλης υδραργύρου και στήλης λαδιού. Η στήλη υδραργύρου ($1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr}$) δίνει τη δυνατότητα βαθμονόμησης σε εύρος πιέσεων $0 - 760 \text{ Torr}$, παρουσιάζοντας μεγαλύτερη ευαισθησία σε μεγαλύτερες πιέσεις $P > 50 \text{ Torr}$. Για την αξιόπιστη βαθμονόμηση των χαμηλότερων πιέσεων, έγινε χρήση της στήλης λαδιού ($1 \text{ mmOil} = 15.047 \text{ mmHg}$), καθώς έχει περισσότερη ευαισθησία λόγω της μικρότερης πυκνότητάς του. Η στήλη λαδιού βαθμονομήθηκε ανεξάρτητα, συγκρίνοντας τις ενδείξεις της, με τις αντίστοιχες του μανομέτρου στήλης υδραργύρου, για ίδιες πιέσεις αερίου (He).



Δ-Π.1.1: Διάγραμμα βαθμονόμησης της στήλης λαδιού βάσει των αντίστοιχων της στήλης υδραργύρου.

Π.2 Αποτελέσματα Προσδιορισμού Κινητικών Παραμέτρων της Αντίδρασης Cl + C₂H₄ στο Όριο Μηδενικής Πίεσης

Στο παράρτημα αυτό, παρατίθενται οι πίνακες που περιγράφουν τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά την κινητική μελέτη της αντίδρασης ατόμων Cl με το αιθυλένιο, στο όριο μηδενικής πίεσης.

Π – Π.4.1: Συγκεντρωτικός πίνακας των συντελεστών διαφυγής k_{esc} (s⁻¹) και των χρόνων παραμονής των μορίων (ms), που χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση του $k_{Cl+C_2H_4}$, σε θερμοκρασία 296 K, σε αντιδραστήρα όγκου 294 cm³ και διαμέτρημα οπής διαφυγής 2 και 3 mm.

Ένωση	Οπή 3 mm $A_{esc} = 0.459$		Οπή 2 mm $A_{esc} = 0.22$	
	k_{esc} (s ⁻¹)	τ_r (ms)	k_{esc} (s ⁻¹)	τ_r (ms)
Cl	1.33	749	0.64	1563
Cl ₂	0.94	1059	0.45	2210
C ₂ H ₄	1.49	670	0.72	1398
O ₂	1.32	760	0.63	1585
(CF ₃) ₂ C(H)OH	0.61	1641	0.29	3424
CHCl ₃	0.72	1381	0.35	2882

Π – Π.4.2: Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων ροής των μορίων καθώς και ενδεικτικές τιμές των συντελεστών βαθμονόμησης έντασης – ροής που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσής τους.

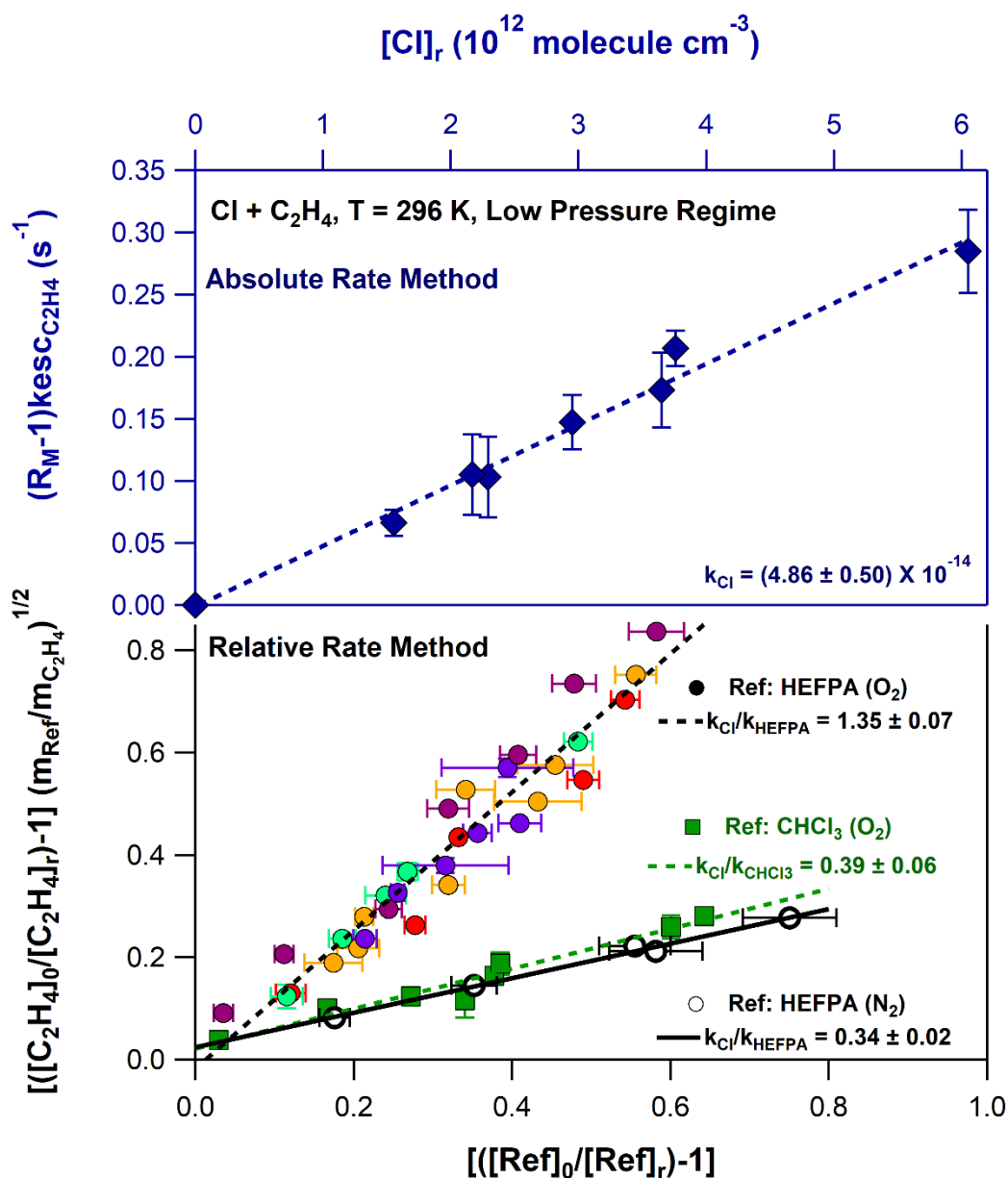
Ένωση	$V_{Buffer + Capillary}$	B_F (10 ¹⁴ molecule Torr ⁻² s ⁻¹)	C_F (10 ¹⁴ molecule Torr ⁻¹ s ⁻¹)	α (s molecule ⁻¹)
28.48 % Cl ₂ /He	703.42	1.35	0.96	1 × 10 ⁻¹⁴
O ₂ Neat	1484.7	0.97	1.19	6 × 10 ⁻¹⁵
53.80 % C ₂ H ₄ /O ₂	682.67	1.34	0.75	3 × 10 ⁻¹⁵
C ₂ H ₄ (Neat)	682.67	1.86	1.07	2 × 10 ⁻¹⁵

Π – Π.2.3: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραματικών συνθηκών και κινητικών αποτελεσμάτων για την αντίδραση $Cl + C_2H_4$, με την τεχνική VLPR-QMS.

Μέθοδος	^a Οπή	^b Πίεση	^c [O ₂]	^c [Cl ₂] _r	^c [Cl] _r	^c [Ref] _r	^c [C ₂ H ₄] _r	^d $k \pm \epsilon\sigma$
273 K								
R _M	3	6.7	6–10	1–3	0.09–0.14	-	0.18–1.6	6.00 ± 0.70
R _{Cl}	3	6.8	5–8	2–5	0.06–0.12	-	0.22–2.4	6.09 ± 1.20
RR	2	5.9	15	1–2	0.04–0.16	0.82–2.0	0.30–1.6	6.20 ± 0.90
$k(273K) = (6.10 \pm 0.43) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$								
296 K								
R _M	3	6.2	7–33	1–6	0.07–0.19	-	0.16–2.0	4.86 ± 0.50
R _{Cl}	3	7.1	10	3–4	0.08–0.24	-	2.7–4.7	4.75 ± 1.55
RR	2	7.4	5–12	2–6	0.02–0.12	2.0–8.5	2.7–4.7	4.03 ± 0.75
RR	2	8.2	6–12	4–6	0.02–0.12	1.7–3.0	0.95–2.5	4.31 ± 0.66
RR	2	6.5	3–4	5–6	0.02–0.16	1.8–6.8	0.3–2.4	4.13 ± 0.14
RR	2	7.8	2–4	1–2	0.04–0.12	1.8–6.8	0.3–2.4	4.31 ± 0.60
RR	2	6.3	2–23	2–5	0.05–0.22	1.4–7.2	0.4–2.6	4.31 ± 0.35
RR	2	7.5	2–18	1–4	0.06–0.21	0.66–2.2	0.2–1.9	4.52 ± 0.89
$k(296K) = (4.40 \pm 0.41) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$								
333 K								
R _M	3	7.8	6–8	1–2	0.09–0.39	-	0.22–2.9	3.72 ± 0.82
R _{Cl}	3	7.5	7–10	1–5	0.08–0.25	-	0.24–3.6	3.80 ± 1.40
RR	2	8.4	8–20	1–2	0.02–0.12	0.45–1.9	0.32–1.9	3.72 ± 0.34
$k(333K) = (3.77 \pm 0.82) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$								
363 K								
R _M	3	7.5	7–9	2–6	0.03–0.30	-	0.18–3.1	3.25 ± 0.48
R _{Cl}	3	7.6	7–10	2–4	0.05–0.31	-	0.49–3.8	3.05 ± 1.60
RR	2	5.6	8–9	2–4	0.02–0.10	0.56–1.2	0.22–1.8	3.24 ± 0.35
$k(363K) = (3.18 \pm 0.66) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$								

^aΔιαμέτρηση οπής διαφυγής σε mm; ^bΣυνολική πίεση εντός του αντιδραστήρα σε mTorr; ^cΣυγκέντρωση, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, σε $10^{13} \text{ molecule cm}^{-3}$; ^d $k_{Cl+C_2H_4}$ σε $10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$; ^eΗ αβεβαιότητα σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 %

Στο διάγραμμα που ακολουθεί, παρατίθεται το σύνολο των πειραμάτων προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με το C₂H₄, σε θερμοκρασία T = 296 K και πίεση P ~ 9 mTorr. Με κύκλους και ρόμβους αναπαρίστανται τα πειράματα που διεξήχθησαν παρουσία και απουσία οξυγόνου.



Δ – Π.2.1: Ενδεικτικό διάγραμμα προσδιορισμού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης των ατόμων Cl με το C₂H₄ σε θερμοκρασία 296 K και πίεση P < 10 mTorr, χρησιμοποιώντας της μέθοδο προσδιορισμού συντελεστών απόλυτης (πάνω) και σχετικής (κάτω) ταχύτητας. Οι μπλε συμπαγείς ρόμβοι αντιπροσωπεύουν ένα πείραμα που διεξήχθη με τη μέθοδο R₂ και η τιμή του k_{Cl} δίνεται ένθετα στο διάγραμμα. Οι συμπαγείς και ανοιχτοί κύκλοι αντιπροσωπεύουν τα πειράματα που έγιναν με τη μέθοδο προσδιορισμού συντελεστών σχετικής ταχύτητας, παρουσία και απουσία O₂, αντίστοιχα και χρησιμοποιώντας ως μόριο αναφοράς την ένωση HEFPA. Με πράσινα τετράγωνα παρουσιάζονται τα πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκε το CHCl₃. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων δίνονται ένθετα στο διάγραμμα. Τα error bars δηλώνουν την ακρίβεια των μετρήσεων.