



**Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών**  
**Πανεπιστήμιο Κρήτης – Τμήμα Χημείας**  
**Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής**

**Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης**

**Ατμοσφαιρική δραστηριότητα και επίδραση φθορίωσης ακόρεστων ενώσεων:  
Κινητική και μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης ατόμων Cl, με τις  
απλούστερες φθοριωμένες ολεφίνες, CH<sub>2</sub>=CFX (X:H, F), στην αέρια φάση.**

**Γεωργία Αντωνοπούλου**

**Ηράκλειο, 2019**



**School of Sciences & Engineering**

**University of Crete – Department of Chemistry**

**Laboratory of Photochemistry and Chemical Kinetics**

**Master of Science**

**Atmospheric Reactivity and Fluorination Impact of Unsaturated Compounds: Kinetic and Mechanistic Study for the Gas-Phase Reaction of Cl Atoms, with the Simplest Fluorinated Olefins,  $\text{CH}_2=\text{CFX}$  (X:H, F)**

**Georgia Antonopoulou**

**Heraklion, 2019**

### **Επιστημονικά Υπεύθυνος**

Κωνσταντίνος Μήλιος

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τομέας Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

### **Επιστημονικά Επιβλέπων**

Βασίλειος Παπαδημητρίου

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

### **Τριμελής Επιτροπή Αξιολόγησης**

Κωνσταντίνος Μήλιος

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τομέας Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δημήτριος Άγγλος

Καθηγητής, Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μαρία Κανακίδου

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

## **Ευχαριστίες**

*Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω τη μεταπτυχιακή μου διατριβή καθώς και το προσωπικό από όλες τις βαθμίδες που το αποτελούν, κρατώντας το επίπεδο τόσο υψηλό. Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στα μέλη της τριμελούς επιτροπής, κ. Κωνσταντίνο Μήλιο, κα. Μαρία Κανακίδου και κ. Δημήτρη Άγγλο που δέχτηκαν να αξιολογήσουν την παρούσα διατριβή.*

*Το μεγάλο ευχαριστώ το οφείλω στο Βασίλη Παπαδημητρίου, για την πολύτιμη βοήθειά του, στην εκπαίδευση μου και στην διεκπεραίωση του Μεταπτυχιακού μου. Τον ευχαριστώ για τη συνεχή ηθική υποστήριξη, καθώς και την εμπιστοσύνη που μου έδειχνε καθημερινά. Ξεχωριστά θέλω να ευχαριστήσω τον Dr. James B. Burkholder για την παροχή των ενόσεων που μελετήθηκαν στην παρούσα διατριβή, και τις επιστημονικές συζητήσεις που είχαμε.*

*Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ στην ομάδα του εργαστηρίου Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, και συγκεκριμένα στη Μαρία Αγγελάκη, στο Βασίλη Βασιλείου και στην Αγγελική Ελευθερίου για τις αμέτρητες στιγμές γέλιου που μου χάρισαν και φυσικά για την αμέριστη βοήθεια και στήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια του μεταπτυχιακού. Επίσης, ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, την Εύα Κωνσταντάκη, τη Φωτεινή Αρβανίτη και την Παντάνασσα Τέλλιου, που δημιουργούσαν συνεχώς ένα όμορφο κλίμα στο εργαστήριο.*

*Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στους φίλους μου, Ελευθερία, Μαίρη, Σοφία, Χάρη, Φωτεινή, οι οποίοι είναι δίπλα μου πολλά χρόνια, συνεχίζοντας να με στηρίζουν σε οτιδήποτε κάνω. Τους ευχαριστώ γιατί χωρίς αυτούς δεν θα ήμουν αυτή που είμαι σήμερα.*

*Ένα ιδιαίτερο ευχαριστώ στους ξεχωριστούς Ανθρώπους, που γνώρισα τον τελευταίο καιρό, καθώς η ανιδιοτελής τους αγάπη, με βοηθάει κάθε μέρα να γίνομαι καλύτερη.*

*Το τελευταίο ευχαριστώ ανήκει φυσικά στους γονείς μου (Σταματίνα, Στάθη) και τα αδέρφια μου (Γιάννη, Στέλα, Μαρία) για την υποστήριξη που μου δείχνουν όλα αυτά τα χρόνια και τις αξίες που συνεχώς μου δίνουν.*



## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ – ΓΕΩΡΓΙΑ ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΥ

### ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

**Αντωνοπούλου Γεωργία**

📍 Ιερέως Δούση 1, Μαρούσι, Τ.Κ. 15124, Ελλάδα

☎ 2108060524 📠 6984868959

✉ [tzinaantono@hotmail.com](mailto:tzinaantono@hotmail.com)

Φύλο Γυναίκα | Ημερομηνία γέννησης 10/12/1994 | Εθνικότητα Ελληνική

### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ – ΚΑΤΑΡΤΙΣΗ

10/2017 - Σήμερα **Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στη Χημεία (Κατεύθυνση: Φυσικοχημεία)**

Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο (Ελλάδα)

#### Τίτλος Διατριβής:

Κινητική και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης Ατόμων Cl, με τις Απλούστερες Φθορωμένες Ολεφίνες CH<sub>2</sub>=CFX (X: H, F), στην Αέρια Φάση.

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης  
*Επιστημονικά Επιβλέπων*

Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

*Ε.Δι.Πι, Τομέας Φυσικοχημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης*

#### Επιστημονικά Υπεύθυνος

Αν. Καθ. Κωνσταντίνος Μήλιος

*Τομέας Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης*

9/2012 - 10/2017 **Πτυχίο Χημείας**

Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο (Ελλάδα)

**Βαθμός:** Λίαν Καλώς (7.48)

#### Διπλωματική Εργασία:

Κινητική και Μηχανιστική Διερεύνηση της Αντίδρασης Ατόμων Χλωρίου (Cl) με το Αιθυλένιο (CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), στην Αέρια Φάση, στο όριο Μηδενικής Πίεσης.

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

*Επιστημονικά Υπεύθυνοι:* Καθ. Δημήτριος Άγγελος και Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

### ΑΤΟΜΙΚΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ

Μητρική γλώσσα Ελληνικά

Λοιπές γλώσσες

Αγγλικά

	ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ		ΟΜΙΛΙΑ		ΓΡΑΦΗ
	Προφορική	Γραπτή (ανάγνωση)	Επικοινωνία	Προφορική έκφραση	
	B2	B1	B2	B1	B1

Certificate of Competency in English (ECCE)

### Δεξιότητες Πληροφορικής

**Λειτουργικά Συστήματα:** Windows (XP, 7, 10) και Linux (RedHat, FedoraCore)

**Λογισμικά Προγράμματα και Εργαλεία:** MicrosoftOffice (MSWord, MSExcel, MSPowerpoint), MicrocalOrigin, Wavemetrics – IgorPro, WebBrowsers (GoogleChrome, MozillaFirefox, InternetExplorer), MailAgents (MozillaThunderbird, OutlookExpress), Μηχανές Αναζήτησης Δικτυακών βιβλιοθηκών

## ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

### **Εργαστηριακή Εμπειρία - Πειραματικές Τεχνικές**

- Χρωματογραφία Στήλης και Λεπτής Στοιβάδας (TLC)
- Υγρή Χρωματογραφία Αντίστροφης Φάσης (RPCL) και Αέρια Χρωματογραφία (GC) συζευγμένες με Φασματομετρία Μαζών (MS), Σύλληψης Ηλεκτρονίων (ECD) και Ιονισμού Φλόγας (FID)
- Φασματοσκοπία Υπεριώδους (UV-Vis) και Υπερύθρου (FT-IR)
- Very Low Pressure Reactor (VLPR) - Quadrupole Mass Spectrometry (QMS), Τεχνολογία Υψηλού Κενού
- Φασματοσκοπία Laser (Nd:YAG/Dyelaser): Φωτόλυση και Ανίχνευση μέσω Επαγόμενου Φθορισμού από Laser.
- Πολωσιμετρία και Μελέτη Χημικών και Φυσικών Ιδιοτήτων Συντιθέμενων Χειρόμορφων Μορίων (Κινητική Ανάλυση Προόδου Χημικών Διεργασιών Χειρόμορφων Μορίων βάσει Οπτικών Ιδιοτήτων)

### **Διδακτική Εμπειρία**

- Πρακτική Άσκηση σε Σχολείο
- Προπτυχιακός και Μεταπτυχιακός Βοηθός σε Προπτυχιακά Εργαστήρια Φυσικοχημείας: Εισηγήτρια στο Πείραμα Πολωσιμετρίας και Ιδιότητες Χειρόμορφων Μορίων, Απόκτηση Εμπειρίας σε Laser, Οπτική, Χημική Κινητική, Μελέτη Οπτικών Φαινομένων Περίθλασης και Διάθλασης με Χρήση Ανακλαστικών και Διαπερατών Φραγμάτων Περίθλασης και Διπλοθλαστικών Υλικών.

### **Ερευνητικά Ενδιαφέροντα**

- Κινητική μελέτη αντιδράσεων αέριας φάσης φθοριωμένων υδρογονανθράκων με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας (OH, Cl, NO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>).
- Σύγχρονες Εφαρμογές Οπτικής και Laser Τεχνικών για την Ανίχνευση Χειρόμορφων και μη Μορίων με Σύγχρονη Εφαρμογή Laser Φασματοσκοπίας
- Σχεδίαση και ανάπτυξη Φασματοσκοπικών τεχνικών ανίχνευσης (UV-Vis, FT-IR), και χρήση τους για τη μελέτη ατμοσφαιρικών διεργασιών στο Εργαστήριο (Lab Measurements) και το πεδίο (Field Measurements).
- In-situ και In-vitro σύνθεση αέριων ενώσεων, με εστίαση στις αλογονωμένες και ισοτοπικά επισημασμένες, και μελέτη οπτικών ιδιοτήτων τους.

### **Συμμετοχή σε Συνέδρια**

18<sup>ο</sup>-21<sup>ο</sup> Συνέδριο Μεταπτυχιακών Τμήματος Χημείας (2016 - 2019)  
2<sup>ο</sup> Συνέδριο με Θέμα Φυσικές Επιστήμες και Διερευνητική Μάθηση στην Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση (2015)  
3<sup>ο</sup> Συνέδριο με Θέμα Φυσικές Επιστήμες και Διερευνητική Μάθηση στην Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση (2016)

### **Συστατικές Επιστολές**

Διαθέσιμες κατόπιν αίτησης

## Περίληψη

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε κινητική και μηχανιστική μελέτη των αντιδράσεων ατόμων χλωρίου (Cl) με δύο φθοριωμένα αιθυλένια, το φθοροαιθυλένιο ( $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ) και το 1,1-διφθοροαιθυλένιο, ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ). Οι συγκεκριμένες ενώσεις ανήκουν στην γενικότερη κατηγορία των υδροφθοροολεφίνων (HFO), που πρόσφατα προτάθηκαν ως εναλλακτικά των χλωροφθοροανθράκων (CFC). Η παρουσία του διπλού δεσμού, στο μόριό τους, αναμένεται να αυξήσει την ατμοσφαιρική τους δραστηριότητα, καθώς αποικοδομούνται, μέσω ενός επιπλέον μονοπατιού (πέραν της απαγωγής ατόμων υδρογόνου), αυτού της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης. Για την αποτίμηση της επίδρασης του βαθμού και της θέσης της φθορίωσης στην δραστηριότητα των HFO επιλέχθηκαν, ως αφετηρία, οι απλούστερες φθοριωμένες ενώσεις (C-2 ενώσεις).

Οι κινητικές μετρήσεις διεξήχθησαν σε δύο πειραματικές διατάξεις, βασιζόμενες: 1. στην τεχνική του θερμοστατούμενου φωτοχημικού αντιδραστήρα συζευγμένου με φασματοσκοπία υπερύθρου, μετασχηματιζόμενη κατά Fourier (Thermostated PhotoChemical Reactor - Fourier Transformed Infrared Spectroscopy TPCR/FT-IRS) και 2. στην τεχνική συνεχούς ροής σε αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης, συζευγμένου με τετραπολική φασματομετρία μαζών (Very Low Pressure Reactor - Quadrupole Mass Spectrometry, VLPR/QMS). Κατά την κινητική μελέτη των αντιδράσεων  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  (1) και  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$  (2) προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ταχύτητας, σε εύρος τιμών θερμοκρασίας 253 – 363 K, για τιμές πίεσης μεταξύ 0.002 και 700 Torr. Με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης, παρατηρήθηκε μείωση στην δραστηριότητα των αιθυλενίων, με τις τιμές των συντελεστών ταχύτητας των δύο αντιδράσεων, σε θερμοκρασία 296 K, στις ακραίες τιμές πίεσης να αντιστοιχούν σε  $k_1(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (8.14 \pm 0.17) \times 10^{-11}$  και  $k_1(296 \text{ K}, 2 \text{ mTorr}) = (6.61 \pm 0.66) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και  $k_2(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (7.57 \pm 0.16) \times 10^{-11}$  και  $k_2(296 \text{ K}, 2 \text{ mTorr}) = (1.70 \pm 0.25) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Η αβεβαιότητα αναφέρεται σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα. Μηχανιστικά, τα κινητικά δεδομένα απέδειξαν ότι οι αντιδράσεις συντελούνται μέσω ενός χημικά ενεργοποιημένου συμπλόκου (Chemical Activation Mechanism, CAM). Η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία και την πίεση, βάσει του συγκεκριμένου μηχανισμού, περιγράφεται από τις εκφράσεις:

$$k_{eff}(T, M) = k_{bi}(T, M) + k_{ter}(T, M)$$

$$k_{ter}(T, M) = \left( \frac{k_{\infty}(T)k_0[M]}{k_o(T)[M] + k_{\infty}(T)} \right) F_c^{\left\{1 + \left[ \log_{10} \left( \frac{k_o(T)[M]}{k_{\infty}(T)} \right) \right]^2 \right\}^{-1}}$$

$$k_{bi}(T, M) = \left( 1 - \frac{k_o[M]F_c^{\gamma}}{k_o(T)[M] + k_{\infty}(T)} \right)$$

Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται ικανοποιητικά μέσω της πολυμεταβλητής συνάρτησης CAM, οδηγώντας σε συντελεστές ταχύτητας των δύο αντιδράσεων, στο όριο μηδενικής και άπειρης πίεσης,  $k_{1,o}(T) = 2.02 \times 10^{-29} \times (T/300)^{-3.8} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{1,\infty}(T) = 1.64 \times 10^{-10} \times (T/300)^{0.41} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , και  $k_{2,o}(T) = 7.74 \times 10^{-29} \times (T/300)^{-3.9} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{2,\infty}(T) = 9.45 \times 10^{-11} \times (T/300)^{-0.83} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Επιπρόσθετα, στο πλαίσιο της μηχανιστικής διερεύνησης της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ , ταυτοποιήθηκαν ως τελικά προϊόντα οξείδωσης η χλωροφορμαλδεΐδη ( $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ ) και η φθοροφορμαλδεΐδη ( $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ ), ενώ ως τελικά προϊόντα οξείδωσης της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ , χαρακτηρίστηκαν η χλωροφορμαλδεΐδη ( $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ ) και η υπερφθοριωμένη φορμαλδεΐδη ( $\text{FC}(\text{O})\text{F}$ ).

Τέλος, συνδυάζοντας τα πειραματικά αποτελέσματα με τις θερμοχημικές παραμέτρους των αντιδρώντων συστημάτων, που υπολογίστηκαν μέσω μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών (*Gaussian03*), σε επίπεδο θεωρίας  $\text{CCSD}(\text{T})/\text{AUG-cc-pVDz//B3LYP}/6\text{-}311\text{++G}(2\text{df},2\text{p})$ , προσδιορίστηκε ο λόγος διακλάδωσης των δύο μονοπατιών προσθήκης των ατόμων Cl, στους δύο χημικά διαφορετικούς άνθρακες, κάθε ένωσης, και αποτιμήθηκε η επίδραση της θέσης και του βαθμού φθορίωσης, στην κατανομή των προϊόντων, για τις δύο αντιδράσεις. Συγκεκριμένα, η προσθήκη των ατόμων Cl στον φθοριωμένο άνθρακα συμβαίνει 5 στις 6 φορές, για το  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  (~83 %), και 2 στις 3, για το  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  (~70 %).

## Abstract

In this work, kinetics and mechanisms for the reactions of Cl atoms (Cl) with two fluorinated ethylenes, i.e., fluoroethylene ( $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ) and 1,1-difluoroethylene ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ), were studied. Fluorinated ethylenes belong to a class of gases referred to as hydro-fluorinated-olefins (HFO) that were recently proposed as potential alternatives for ChloroFluoroCarbons (CFC). The presence of the double bond in their molecule is expected to lead to an increased atmospheric reactivity, since besides hydrogen metathesis, HFO's can be additionally decomposed via electrophilic association reaction mechanism. The simplest members of HFO (C-2 compounds) were selected as starting point to evaluate the impact of position and degree of fluorination on HFO reactivity.

Two experimental setups were used in the kinetic studies, performed based on: 1. The technique of the Thermostated Photochemical Reactor coupled with Fourier-transformed Infrared Spectroscopy (TPCR/FT-IRS) and 2. The continuous flow technique of the Very-Low-Pressure Reactor coupled with Quadrupole Mass Spectrometry (VLPR/QMS). In the kinetic study for the reactions  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  (1) and  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$  (2) rate coefficients were determined in the temperature range 253 –363 K and at pressure between 0.002 and 700 Torr. Increasing the degree of fluorination leads to reduced reactivity in the ethylenes studied, with room temperature (296 K) rate coefficient values, at pressure extremes, being  $k_1(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (8.14 \pm 0.17) \times 10^{-11}$  and  $k_1(296 \text{ K}, 2 \text{ mTorr}) = (6.61 \pm 0.66) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $k_2(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (7.57 \pm 0.16) \times 10^{-11}$  and  $k_2(296 \text{ K}, 2 \text{ mTorr}) = (1.70 \pm 0.25) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Quoted error limits are given at 95.4 % level of confidence ( $2\sigma$ ) and do not include systematic uncertainties. With regard the reaction mechanisms, it was proven that both reactions proceed via a Chemical Activation Mechanism (CAM). Based on CAM mechanism, rate coefficient dependence on temperature and pressure is given by the following expressions:

$$k_{eff}(T, M) = k_{bi}(T, M) + k_{ter}(T, M)$$

$$k_{ter}(T, M) = \left( \frac{k_{\infty}(T)k_0[M]}{k_o(T)[M] + k_{\infty}(T)} \right) F_c \left\{ 1 + \left[ \log_{10} \left( \frac{k_o(T)[M]}{k_{\infty}(T)} \right) \right]^2 \right\}^{-1}$$

$$k_{bi}(T, M) = \left( 1 - \frac{k_0[M]F_c^y}{k_o(T)[M] + k_{\infty}(T)} \right)$$

Experimental results for both reactions are very well represented via a multi-variate CAM expression resulting in zero-pressure limit rate coefficients  $k_{1,0}(T) = 2.02 \times 10^{-29} \times (T/300)^{-3.8} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{1,\infty}(T) = 1.64 \times 10^{-10} \times (T/300)^{0.41} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , and  $k_{2,0}(T) = 7.74 \times 10^{-29} \times (T/300)^{-3.9} \text{ cm}^6 \text{ molecule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{2,\infty}(T) = 9.45 \times 10^{-11} \times (T/300)^{-0.83} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . In addition, during mechanistic investigation for the reaction  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  formyl chloride ( $\text{HC(O)Cl}$ ) and formyl fluoride ( $\text{HC(O)F}$ ) were identified as end-oxidation products, while the end-oxidation products for the reaction  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$  were formyl chloride ( $\text{HC(O)Cl}$ ) and fluoroformyl fluoride ( $\text{FC(O)F}$ ).

Finally, combining experimental results with thermochemical parameters for the studied reaction systems that were calculated using molecular quantum calculations (*Gaussian03*), at CCSD(T)/AUG-cc-pVDz//B3LYP/6-311++G(2df,2p) level of theory, branching-ratios for the two possible reaction pathways during the addition of Cl atoms in the two chemically different carbon atoms of the double bond were determined and the impact of positioning and degree of fluorination on products distribution was evaluated. In particular, Cl atoms were added 5 out of the 6 times into the fluorinated carbon in the case of  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  (~83 %), while 2 out of 3 times, in  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  (~70 %).

# Περιεχόμενα

<b>Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή: Ατμοσφαιρικές Διεργασίες</b>	
1.1 Σύσταση Ατμόσφαιρας-Διαστρωμάτωση	1
1.2 Τροποσφαιρικά Οξειδωτικά	2
1.2.1 Ρίζες Υδροξυλίου, OH <sup>•</sup>	3
1.2.2 Άτομα Χλωρίου Cl <sup>•</sup>	3
1.2.3 Νιτρικές ρίζες NO <sub>3</sub>	4
1.2.4 Όζον, O <sub>3</sub>	4
<b>Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Υπόβαθρο Χημικής Κινητικής</b>	
2.1 Ταχύτητα Αντίδρασης	10
2.2 Μοριακότητα – Νόμος Ταχύτητας – Χρόνος Ζωής	10
2.3 Σύνθετες Αντιδράσεις	13
2.4 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Θερμοκρασία	13
2.5 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Πίεση	15
<b>Κεφάλαιο 3. Σκοπός Εργασίας</b>	19
<b>Κεφάλαιο 4. Πειραματικό Μέρος</b>	
4.1 Μέθοδος Μέτρησης Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας	23
4.1.1 Διόρθωση Δευτερογενών Διεργασιών	24
4.2. Οργανολογία TPCR-FTIR	25
4.2.1 Αντιδραστήρας	27
4.2.2 Nd:YAG Laser	28
4.2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου	31
4.2.3.1 Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου (FTIR)	32
4.3. Χημικά αντιδραστήρια	34
4.4 Προσδιορισμός Ενεργού Διατομής Απορρόφησης (IR-Cross Section)	34
4.5 Παραγωγή Ατόμων Χλωρίου Cl <sup>•</sup>	36
4.6 Πειράματα Ελέγχου Κατανάλωσης των Αντιδρώντων	38
4.6.1 Έλεγχος Ετερογενούς Κατανάλωσης και Φωτοδιάσπασης των Αντιδρώντων	38
4.6.2 Έλεγχος Δευτερογενούς Κατανάλωσης Αντιδρώντων με τα Προϊόντα	39
4.7 Τυπικό Πείραμα Προσδιορισμού του Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας Αντίδρασης	41
4.8 Διαφορική Φασματοσκοπία Υπερύθρου	43
4.9 Χαρακτηρισμός – Ποσοτικοποίηση Προϊόντων (Product Yield)	47
4.10 VLPR-QMS	48
4.10.1 Οργανολογία VLPR	49
4.10.1.1 Σύστημα Αντίδρασης-Παραγωγή Ατόμων Cl	50
4.10.1.2 Σύστημα Εκκένωσης – Σύστημα Ανίχνευσης	50
4.10.2 Γενικές Αρχές VLPR	51
4.10.2.1 Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής	53
4.10.2.2 Βαθμονόμηση Έντασης-Συγκέντρωσης	56
4.11 Αβεβαιότητα Μετρήσεων και Ανάλυση Σφαλμάτων	57

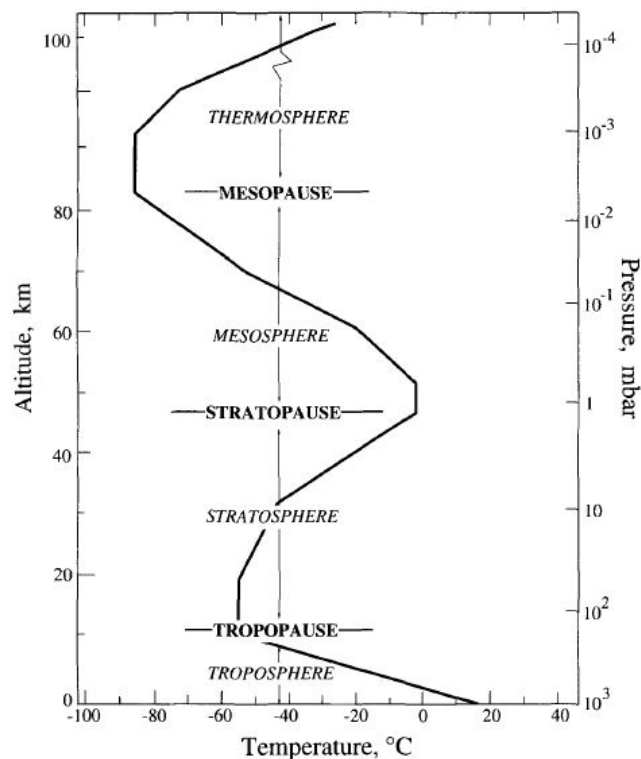
<b>Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα</b>	
<b>5.1</b> Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Cl + CH <sub>2</sub> =CHF	61
5.1.1 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Πίεση	65
5.1.2 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH <sub>2</sub> =CHF	69
<b>5.2</b> Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Cl + CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	73
5.2.1 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Πίεση	76
5.2.2 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	79
<b>5.3</b> Μηχανιστική Διερεύνηση των αντιδράσεων Cl + CH <sub>2</sub> =CFX (X: H ή F)	83
5.3.1 Ταυτοποίηση Προϊόντων	83
<b>5.4</b> Απόδοση Παραγωγής HC(O)Cl (%ProductYield)	88
<b>5.5</b> Μηχανιστική Διερεύνηση: Μοριακή Κβαντομηχανική Προσέγγιση	95
5.6 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων – Σύγκριση με Βιβλιογραφία	105
<b>Κεφάλαιο 6. Σύνοψη – Συμπεράσματα</b>	115
<b>Παράρτημα. Διαγράμματα Κινητικών Μετρήσεων</b>	120



## **Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή: Ατμοσφαιρικές Διεργασίες**

## 1.1 Σύσταση Ατμόσφαιρας – Διαστρωμάτωση

Η ατμόσφαιρα της Γης, όπως δομείται σήμερα, συντίθεται κυρίως από Άζωτο ( $N_2$ ) ~78%, Οξυγόνο ( $O_2$ ) ~21% και Αργό ( $Ar$ ) ~1%. Παράλληλα, υπάρχει - ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών αερίων, με τα κυριότερα εξ αυτών να είναι το  $CO_2$  το νερό ( $H_2O$ ), το όζον ( $O_3$ ), το μεθάνιο ( $CH_4$ ) και το υποξείδιο του αζώτου ( $N_2O$ ). Παρά το γεγονός ότι τα αέρια αυτά βρίσκονται σε ιχνοποσότητες, διαδραματίζουν εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στη Χημεία και την Ποιότητα του Περιβάλλοντος, καθώς λειτουργούν ευεργετικά στην διατήρηση της θερμοκρασίας στην επιφάνεια της Γης ( $T_{earth} = 288\text{ K}$ ), μέσω του «φυσικού» Φαινομένου του Θερμοκηπίου.<sup>1</sup> Στην ατμόσφαιρα, η θερμοκρασία και η πίεση ακολουθούν διαφορετικές τάσεις. Συγκεκριμένα, η πίεση φθίνει εκθετικά και μονότονα αυξανόμενου του υψόμετρου, με μέγιστη πίεση στην επιφάνεια της θάλασσας  $P = 1013\text{ mbar}$ . Αντίθετα η θερμοκρασία εμφανίζει ανισότροπη τάση με το υψόμετρο βάσει της οποίας γίνεται ο διαχωρισμός της ατμόσφαιρας σε πέντε κύριες περιοχές, α) την Τροπόσφαιρα, β) τη Στρατόσφαιρα, γ) τη Μεσόσφαιρα, δ) τη Θερμόσφαιρα και ε) την Εξώσφαιρα (εικόνα Σ.1.1.1).



**Σ.1.1.1 Ο διαμερισμός της Γήινης Ατμόσφαιρας με γνώμονα τη μεταβολή της θερμοκρασιακής τάσης με το ύψος. Τα σημεία αναστροφής της θερμοκρασίας ορίζουν τα αντίστοιχα στρώματα παύσης.<sup>1</sup>**

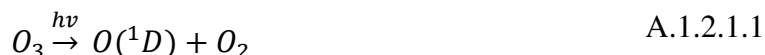
Η τροπόσφαιρα αποτελεί το εγγύτερο στρώμα στην επιφάνεια της γης και εκτείνεται μέχρι την τροπόπαυση, δηλαδή σε υψόμετρο που κυμαίνεται μεταξύ 10 και 15 km. Η θερμοκρασία στην τροπόσφαιρα, μειώνεται, σχεδόν, γραμμικά με το ύψος, καθώς την κύρια πηγή θέρμανσης της τροπόσφαιρας την αποτελεί η επιφάνεια της γης. Το υψόμετρο που συμβαίνει η αλλαγή στην θερμοκρασιακή τάση (τροπόπαυση) ποικίλει με το γεωγραφικό πλάτος και συγκεκριμένα, στους πόλους, η αλλαγή αυτή παρατηρείται σε υψόμετρο περίπου 7 km, ενώ στους τροπικούς περίπου στα 16 km. Η τροπόσφαιρα περιέχει το 80% της συνολικής αέριας μάζας και χαρακτηρίζεται από ταχεία κατακόρυφη ανάμειξη. Το αμέσως επόμενο στρώμα, η στρατόσφαιρα, εκτείνεται μέχρι τα 55 km και η θερμοκρασία σε αυτό το στρώμα αυξάνεται με το υψόμετρο, γεγονός που σε συνδυασμό με τη χαμηλή πίεση, οδηγεί σε αργή κατακόρυφη ανάμειξη. Η παρατηρούμενη αύξηση της θερμοκρασίας στη συγκεκριμένη στοιβάδα οφείλεται σε απορρόφηση ηλιακής, υπεριώδους ακτινοβολίας, κυρίως από το σχετικά άφθονο όζον (O<sub>3</sub>). Η στρατόσφαιρα διαχωρίζεται από το επόμενο στρώμα, τη μεσόσφαιρα, μέσω της στρατόπαυσης και εν συνεχεία η θερμοκρασιακή τάση αντιστρέφεται ξανά. Η μεσόσφαιρα ακολουθείται από τη μεσόπαυση, ~90 km, όπου εμφανίζεται η μικρότερη θερμοκρασία της ατμόσφαιρας  $T \approx 173\text{K}$ . Το αμέσως υψηλότερο στρώμα είναι η θερμόσφαιρα, όπου εμφανίζει τη μέγιστη ατμοσφαιρική θερμοκρασία, σαν αποτέλεσμα της απορρόφησης μικρού μήκους κύματος ηλιακής ακτινοβολίας από τα μόρια O<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>. Το τελευταίο στρώμα, η εξώσφαιρα, εκτείνεται μέχρι τα 1280 km, όπου η επίδραση πλέον του βαρυτικού πεδίου της γης γίνεται πολύ ασθενής και υπάρχει δυνατότητα διαφυγής αερίων μορίων προς το διάστημα.

## *1.2 Τροποσφαιρικά Οξειδωτικά*

Η παρουσία δραστικών οντοτήτων, όπως ρίζες υδροξυλίου (OH), άτομα χλωρίου (Cl), νιτρικές ρίζες (NO<sub>3</sub>) και όζον (O<sub>3</sub>), στην περιοχή της Τροπόσφαιρας καθορίζει το οξειδωτικό δυναμικό της και για το λόγο αυτό αποκαλούνται “απορρυπαντικά της Ατμόσφαιρας”. Οι διαδικασίες παραγωγής τους και η κατανομή τους στις διακριτές περιοχές της υψιλίου, που δύνανται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της αφθονίας των διαφόρων ρυπαντών, όπως για παράδειγμα Ελεύθερη Τροπόσφαιρα, αστικές κέντρα και απομακρυσμένες και παράκτιες περιοχές, έχουν περιγραφεί διεξοδικά σε προηγούμενες δημοσιευμένες διατριβές που έχουν εκπονηθεί στο εργαστήριο LAPKIN <sup>2,3,4</sup> και ως εκ τούτου στην παρούσα περιγραφή περιγράφονται μόνο τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους.

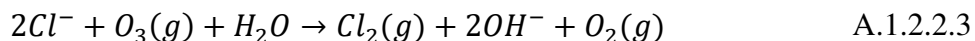
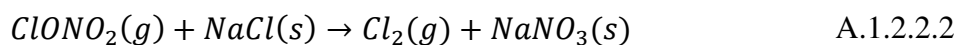
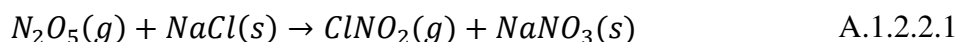
### 1.2.1 Ρίζες Υδροξυλίου, OH

Οι ρίζες OH αποτελούν το κυρίαρχο οξειδωτικό της τροπόσφαιρας, λόγω της σχετικά μεγάλης τροποσφαιρικής τους αφθονίας ( $\sim 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ )<sup>5</sup> και της ικανότητάς τους να εκκινούν ταχείες αντιδράσεις με κορεσμένες ή ακόρεστες πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOC). Ο κύριος μηχανισμός παραγωγής των ριζών OH στην τροπόσφαιρα εκκινείται από την φωτοδιάσπαση του O<sub>3</sub>, κατά την αλληλεπίδρασή του με ακτινοβολία μήκους κύματος  $290 \text{ nm} \leq \lambda \leq 350 \text{ nm}$ , που οδηγεί στην παραγωγή διεγερμένου ατομικού οξυγόνου O(<sup>1</sup>D). Το O(<sup>1</sup>D) εν συνεχεία αντιδρά με την υγρασία της τροπόσφαιρας παράγοντας τελικά ρίζες OH (A.1.2.1.1, A.1.2.1.2)



### 1.2.2 Άτομα Χλωρίου Cl

Η παραγωγή ατόμων χλωρίου, εκκινείται ετερογενώς, σε παράκτιες περιοχές, πάνω σε αερολύματα χλωριούχου νατρίου, NaCl, παρουσία των αερίων N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> και ClONO<sub>2</sub>.<sup>6,7</sup>



Τις πρωινές ώρες παρατηρείται η μέγιστη συγκέντρωση ατόμων Cl, κατά την φωτόλυση των ClNO<sub>2</sub> και Cl<sub>2</sub>, από την ηλιακή ακτινοβολία.<sup>8,9</sup>



Οι αντιδράσεις που εκκινούνται από τα άτομα Cl είναι, κατά κανόνα, 10-1000 φορές πιο γρήγορες από τις αντίστοιχες των ριζών OH. Λόγω της μεγάλης δραστηριότητας των ατόμων Cl, η συγκέντρωσή τους στην ελεύθερη τροπόσφαιρα είναι ( $\sim 10^3$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ ). Εν τούτοις, στις παράκτιες περιοχές και τα αστικά κέντρα, όπου η ετερογενής χημεία λόγω της παρουσίας σωματιδιακών αλάτων ή ρύπων, διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο, η συγκέντρωση ατόμων Cl κυμαίνεται μεταξύ  $10^4$  και  $10^6$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ .<sup>6</sup> Συνεπώς, ανάλογα με το είδος των εκπεμπόμενων ενώσεων και τον ατμοσφαιρικό τους χρόνο ζωής, η χημεία ατόμων Cl δύναται να συνεισφέρει σημαντικά στο ρυθμό απομάκρυνσης VOC, ειδικά αν πρόκειται για ενώσεις με σχετικά μικρό χρόνο ζωής, που δεν προλαβαίνουν να ομοιογενοποιηθούν και η παραμονή τους στην ατμόσφαιρα χαρακτηρίζεται από τις τοπικές ιδιαιτερότητες της εκάστοτε γεωγραφικής περιοχής αναφοράς.

### 1.2.3 Νιτρικές ρίζες $\text{NO}_3$

Η χημεία των νιτρικών ριζών γίνεται σημαντική τις βραδινές ώρες της ημέρας, όπου η αφθονία τους γίνεται μέγιστη, ( $\sim 10^8$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ ), ενώ συγχρόνως οι συγκεντρώσεις των ατόμων Cl και των ριζών OH μειώνονται λόγω έλλειψης ικανής ακτινοβολίας να εκκινήσει την παραγωγή τους.<sup>10</sup> Κατά την διάρκεια της μέρας οι  $\text{NO}_3$  ρίζες φωτολύονται, από την ηλιακή ακτινοβολία, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



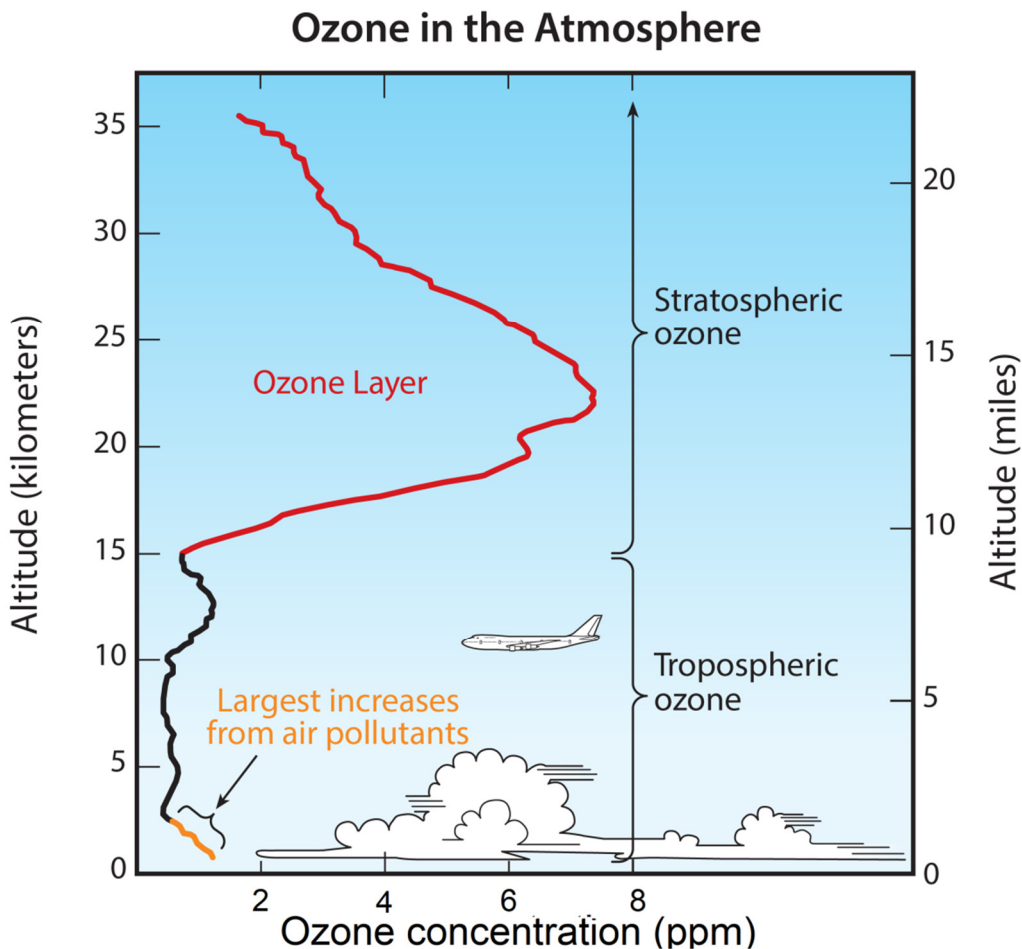
Η παραγωγή ριζών  $\text{NO}_3$  στην ατμόσφαιρα συμβαίνει, κατά κύριο λόγο, μέσω αντίδρασης του διοξειδίου του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ) με όζον:



### 1.2.4 Όζον, $\text{O}_3$

Το όζον είναι ένα δραστικό ατμοσφαιρικό οξειδωτικό, που ανιχνεύτηκε για πρώτη φορά στην ατμόσφαιρα από τον Christian Friederich Schönbein, το 1838. Το  $\text{O}_3$  βρίσκεται σε

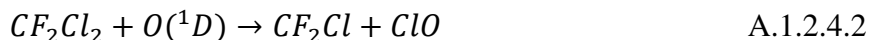
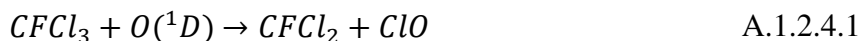
ιχνοποσότητες στην ατμόσφαιρα, με τη μέγιστη συγκέντρωσή του να ανέρχεται σε ~10 ppm, στην περιοχή της Στρατόσφαιρας, ενώ η αφθονία του είναι περίπου 100 – 1000 φορές μικρότερη στην περιοχή της Τροπόσφαιρας ( $[O_3]_{avg} \sim 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$ , ~0.05 ppm). Η υψομετρική κατανομή του όζοντος καταγράφεται στην εικόνα Σ.1.2.4.1. Η παραγωγή του όζοντος στην στρατόσφαιρα είναι μια φυσική διεργασία και εκκινείται σε μεγάλα υψόμετρα ( $H > 30 \text{ km}$ ), μέσω της φωτοδιάσπασης μοριακού  $O_2$ , από ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda \leq 242 \text{ nm}$ . Ο συνολικός μηχανισμός παραγωγής και καταστροφής του στρατοσφαιρικού όζοντος περιεγράφηκε, για πρώτη φορά, εμπλέκοντας τη χημεία του οξυγόνου, από τον Sydney Chapman το 1930.<sup>11</sup> Ο συγκεκριμένος μηχανισμός ονομάστηκε κύκλος του Chapman και πρόκειται για έναν μηδενικό κύκλο, βάσει του οποίου η συγκέντρωση του  $O_3$  αναμένεται να παραμένει σταθερή.



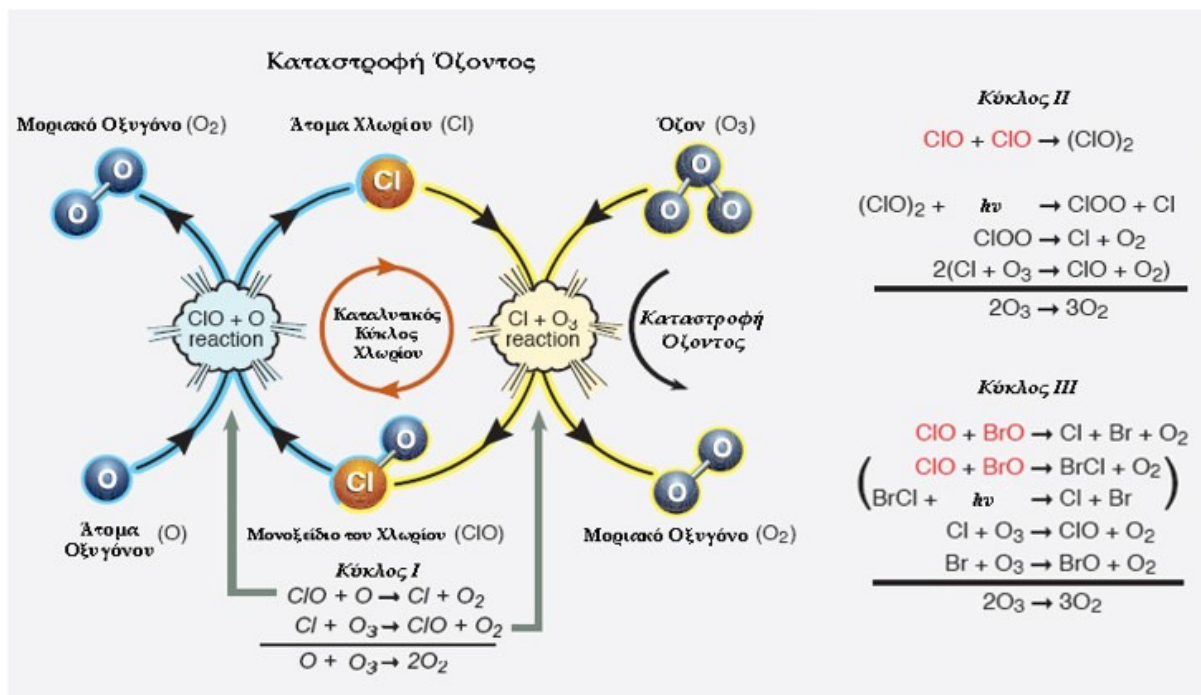
**Σ.1.2.4.1 Ατμοσφαιρική κατανομή του όζοντος με το υψόμετρο.** Η μεγαλύτερη πυκνότητα όζοντος εμφανίζεται σε ύψος 20 και 30 km, στην περιοχή της στρατόσφαιρας, όπου λειτουργεί ως ασπίδα προστασίας της επιφάνειας της Γης από την επικίνδυνη UV ακτινοβολία.<sup>12</sup>

Περίπου το 90% του συνολικού όζοντος, βρίσκεται στην στρατόσφαιρα και διαδραματίζει ένα σημαντικό ρόλο, απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, με μήκος κύματος  $\lambda < 230$  nm, που είναι βλαβερή για τον άνθρωπο. Αυτός είναι ο λόγος που το στρατοσφαιρικό όζον αποκαλείται, συχνά, «καλό όζον».

Το 1970 παρατηρήθηκε για πρώτη φορά μείωση στη συγκέντρωση του στρατοσφαιρικού όζοντος, η οποία συσχετίστηκε το 1985, από τους *Farman et al.*,<sup>13</sup> με την ανθρωπογενή παραγωγή και εκπομπή χλωροφθορανθράκων (CFC) – ενώσεις που γνώρισαν ευρεία βιομηχανική χρήση (1960 - 2000) ως προωθητικά αέρια, ψυκτικά μέσα, διαλύτες κ.α.. Συγκεκριμένα, οι εκπεμπόμενοι CFC, λόγω της μεγάλης χημικής τους αδράνειας, δεν αντιδρούν με τα τροποσφαιρικά οξειδωτικά και καταλήγουν στη στρατόσφαιρα. Στην περιοχή αυτή, τα CFC αποικοδομούνται είτε μέσω αντίδρασης με το ηλεκτρονικά διεγερμένο  $O(^1D)$ , είτε μέσω φωτόλυσης τους από φωτόνια υψηλής ενέργειας,  $\lambda < 315$  nm, παράγοντας τις δραστικές μορφές χλωρίου: ClO, Cl (A.1.2.4.1 – A.1.2.4.4).



Τα Cl και ClO εμπλέκονται σε καταλυτικούς κύκλους καταστροφής του  $O_3$ , σύμφωνα με το σχήμα Σ.1.2.4.2.<sup>14,15,16</sup> Ενδεικτικά έχει προσδιοριστεί ότι ένα άτομο Cl δύναται να καταστρέψει 100.000 μόρια  $O_3$ , πριν μετατραπεί σε κάποια μόνιμη αποθήκη του, όπως το HCl.<sup>1</sup>



#### Σ.1.2.4.2 Καταλυτικοί κύκλοι καταστροφής στρατοσφαιρικού O<sub>3</sub>.

Το τροποσφαιρικό όζον, λειτουργεί ως κύρια πρόδρομη ένωση παραγωγής ριζών OH, του σημαντικότερου τροποσφαιρικού οξειδωτικού. Η συγκέντρωση του όζοντος στην τροπόσφαιρα ανέρχεται στα ( $\sim 10^{12}$  molecule  $\text{cm}^{-3}$ ), αλλά λόγω των αργών αντιδράσεων που εκκινεί, δεν αποτελεί, άμεσα, το κυρίαρχο «απορρυπαντικό» της τροπόσφαιρας. Ο χαρακτηρισμός του τροποσφαιρικού O<sub>3</sub>, ως «κακό όζον», σχετίζεται με το γεγονός ότι αποτελεί σημαντικό θερμοκηπιακό αέριο, αλλά ταυτόχρονα είναι επιβλαβές για την υγεία του ανθρώπου και για τις καλλιέργειες. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες οδηγούν σε αυξημένη παραγωγή του, με αποτέλεσμα αν επιδρά σημαντικά στην κλιματική αλλαγή. Επιπλέον, η εισπνοή του είναι συνδεδεμένη με αναπνευστικά προβλήματα, όπως το άσθμα και καρδιακά νοσήματα, επιδρώντας αρνητικά στην Παγκόσμια Υγεία.

Η παραγωγή του όζοντος στην τροπόσφαιρα σχετίζεται άμεσα με την αφθονία των NO<sub>x</sub>. Συγκεκριμένα ο μηχανισμός παραγωγής και καταστροφής του O<sub>3</sub> είναι ένας καταλυτικός κύκλος που εκκινείται μέσω της φωτόλυσης του NO<sub>2</sub>, από ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda < 424$  nm (ακτινικά μήκη κύματος), σύμφωνα με το σχήμα:





Σε περιβάλλον με αυξημένα επίπεδα  $NO_x$ , η παραγωγή  $NO_2$  από  $NO$  γίνεται μέσω διαφορετικών μηχανισμών, που δεν εμπλέκουν την κατανάλωση του  $O_3$  (A.1.2.4.8), γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των επιπέδων του τροποσφαιρικού  $O_3$ .



Όπου  $RO_2$  κάποια αλκοπερόξυ ή υδροπερόξυ ρίζα.

Για την αποτίμηση του συνολικού χρόνου ζωής μιας ένωσης στην ατμόσφαιρα, πρέπει να συμπεριληφθούν όλες οι πιθανές αντιδράσεις ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης με τα τροποσφαιρικά οξειδωτικά και ο χρόνος ζωής της ένωσης μπορεί να προσδιοριστεί μέσω του χρόνου ζωής της σχετικά με τις επιμέρους διεργασίες (αντιδράσεις κ.α.) που την απομακρύνουν από την ατμόσφαιρα, μέσω της έκφρασης:

$$1/\tau_{\text{eff}} = 1/\tau_{OH} + 1/\tau_{Cl} + 1/\tau_{NO_3} + 1/\tau_{O_3} + 1/\tau_{hv} + 1/\tau_{\text{other}} \quad E.1.2.4.1$$

## Βιβλιογραφία

1. Pandis, S. N.; Seinfeld, J. H., *Atmospheric Chemistry and Physics*. Second ed.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2006.
2. Παπαδημητρίου, Β. Χ. Κινητική Μελέτη Αντιδράσεων Ριζών OH και Ατόμων Cl με Σειρά Φθορωμένων Αλκοολών, στην Αέρια Φάση και Διερεύνηση του Μηχανισμού Τροποσφαιρικής Αποικοδόμησής τους. Δ.Δ, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2005.
3. Αγγελάκη, Μ. Ε. Ατμοσφαιρική Επίδραση (E)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCH=CHF: Κινητική, κ(T, P), και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης με Άτομα Cl και Ταυτοποίηση Τελικών Προϊόντων Τροποσφαιρικής Οξειδωσης. Μ.Δ.Ε, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2017.
4. Καλούδης, Ν. Μελέτη της Ατμοσφαιρικής Επίδρασης του CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F (HFC-134a) και των Προϊόντων Αποικοδόμησής του, μέσω της Αντίδρασής του με Άτομα Cl. Μ.Δ.Ε, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2018.
5. Arsene, C.; Bougiatioti, A.; 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. Finlayson-Pitts, B. J.; James N. Pitts, J., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. First ed.; Academic Press: San Diego, California, 2000.
7. Oum, K. W.; Lakin, M. J.; DeHaan, D. O.; Brauers, T.; Finlayson-Pitts, B. J., Formation of Molecular Chlorine from the Photolysis of Ozone and Aqueous Sea-Salt Particles. *Science* **1998**, *279*, 74-79.
8. Ghosh, B.; Papanastasiou, D. K.; Talukdar, R. K.; Roberts, J. M.; Burkholder, J. B., Nitryl chloride (ClNO<sub>2</sub>): UV/vis absorption spectrum between 210 and 296 K and O(<sup>3</sup>P) quantum yield at 193 and 248 nm. *J Phys Chem A*. **2012** *116*, 5796-805.
9. Ganske, J. A.; Berko, H. N.; Finlayson-Pitts, B. J., Absorption cross sections for gaseous ClNO<sub>2</sub> and Cl<sub>2</sub> at 298 K: Potential organic oxidant source in the marine troposphere. *J. Geophys. Res.* **1992**, *97*, 7651.
10. Allan, B. J.; Plane, J. M. C.; Coe, H.; Shillito, J., Observations of NO<sub>3</sub> concentration profiles in the troposphere. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* **2002**, *107*.
11. Chapman, S. A., Theory of Upper–Atmosphere Ozone. *Mem. Roy. Meteorol. Soc.* **1930**, *3*, 103.
12. Salawitch, R. J.; Fahey, D. W.; Hegglin, M. I.; McBride, L. A.; Tribett, W. R.; Doherty, S. J., Twenty Questions and Answers About the Ozone Layer: 2018 Update, Scientific Assessment of Ozone Depletion. In *World Meteorological Organization* [Online] Geneva, Switzerland, 2019; p. 84. <https://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/2018/twentyquestions/>.
13. Farman, J. C.; Gardiner, B. G.; Shanklin, J. D., Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction. *Nature* **1985**, *315*, 207–210.
14. Molina, M. J.; Rowland, F. S., Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atomic-catalysed destruction of ozone. *Nature* **1974**, *249*, 810-812.
15. Stolarski, R. S.; Cicerone, R. J., Stratospheric Chlorine: a Possible Sink for Ozone. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1610-1615.
16. McElroy, M. B.; Salawitch, R. J.; Wofsy, S. C.; Logan, J. A., Reductions of Antarctic Ozone Due to Synergistic Interactions of Chlorine and Bromine. *Nature* **1986**, *321*, 759-762.

## **Κεφάλαιο 2. Θεωρητικό Υπόβαθρο Χημικής Κινητικής**

## 2.1 Ταχύτητα Αντίδρασης

Αντικείμενο της χημικής κινητικής αποτελεί η μελέτη της ταχύτητας με την οποία συντελείται μια χημική μεταβολή, μέσω διερεύνησης του μηχανισμού της διεργασίας. Μια χημική μεταβολή, περιγράφεται από την γενική έκφραση :



όπου οι συντελεστές a, b, c και d περιγράφουν τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, ενώ τα A, B και C, D τα αντιδρώντα και προϊόντα αντίστοιχα.

Η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης (u) ορίζεται ως ο ρυθμός μεταβολής των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων ή των προϊόντων, προκύπτει από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης και δίνεται από την σχέση:

$$u = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} \quad \text{E.2.1.1}$$

Το αρνητικό πρόσημο στην εξίσωση, που αφορά τον ρυθμό κατανάλωσης των αντιδρώντων χρησιμοποιείται για να δηλώσει την μείωση της συγκέντρωσης τους με το χρόνο. Αντίστοιχα, η φυσική σημασία του θετικού πρόσημου, στην έκφραση του ρυθμού παραγωγής των προϊόντων αφορά στη αυξανόμενη συγκέντρωσή τους, με τον χρόνο. Οι μονάδες μέτρησης της ταχύτητας στο διεθνές σύστημα μονάδων είναι  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ , αλλά για αντιδράσεις αέριας φάσης χρησιμοποιούνται οι πιο εύχρηστες μονάδες  $\text{molecule cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ .<sup>1</sup>

## 2.2 Μοριακότητα – Νόμος Ταχύτητας – Χρόνος Ζωής

Οι αντιδράσεις ανάλογα με την πολυπλοκότητά τους κατηγοριοποιούνται σε σύνθετες και στοιχειώδεις. Οι σύνθετες αντιδράσεις συντελούνται σε μια ακολουθία από στοιχειώδη στάδια. Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις συντελούνται αυτοστιγμεί, σε ένα μόνο στάδιο και διαχωρίζονται περαιτέρω ανάλογα με τον αριθμό μορίων, ατόμων ή ιόντων που συμμετέχουν στην αντίδραση, σε μονομοριακές, διμοριακές και τριμοριακές. Αντιδράσεις με μοριακότητα μεγαλύτερη από τρία δεν συμβαίνουν στην αέρια φάση, καθώς απαιτείται η σύγχρονη (χρόνος) και υπό κατάλληλες συνθήκες προσανατολισμού (γεωμετρία) και ενέργειας (ενέργεια) χωρική συνάντηση (χώρος) των συμμετεχόντων αντιδρώντων.

Ο νόμος ταχύτητας μιας αντίδρασης είναι μια πειραματικά προσδιοριζόμενη έκφραση και στην απλούστερη του μορφή, συσχετίζει την στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης, με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, σύμφωνα με την έκφραση:

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

Οι αντιδράσεις στις οποίες η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σε ένα ευθύ γινόμενο, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τάξεις. Ως τάξη αντίδρασης ορίζεται το άθροισμα των εκθετών των αντιδρώντων ( $p=m+n$ ), όπως προκύπτει από τον νόμο ταχύτητας. Παράλληλα οι εκθέτες  $m$  και  $n$  αποτελούν την τάξη αντίδρασης, ως προς το κάθε αντιδρών. Σε στοιχειώδεις αντιδράσεις η τάξη και η μοριακότητα ταυτίζονται. Ο συντελεστής αναλογίας  $k$  ονομάζεται συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης και εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία. Σε ορισμένες περιπτώσεις σύνθετων αντιδράσεων εμφανίζεται, επιπλέον, μία φαινομενική εξάρτηση του  $k$  από την πίεση και οι μονάδες του ποικίλουν ανάλογα με την τάξη της αντίδρασης.

Ο διαχωρισμός των αντιδράσεων με βάση την τάξη διευκολύνει την εξαγωγή απλών μαθηματικών εκφράσεων, που συσχετίζουν άμεσα την μεταβολή των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων με το χρόνο, όπως φαίνεται στον πίνακα Π-2.2.1 .

### Π-2.2.1. Χρονική εξάρτηση συγκεντρώσεων ανάλογα με την τάξη αντίδρασης

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

Κρίσιμη κινητική παράμετρο αποτελεί επίσης ο χρόνος ζωής μιας ένωσης,  $\tau$ , που ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται ώστε η συγκέντρωσή της, να μειωθεί στο  $1/e$  της αρχικής της τιμής. Η γενική έκφραση του χρόνου ζωής έχει τη μορφή:

$$\tau = \frac{e^{n-1} - 1}{k(n-1)([A]_0)^{n-1}} \quad \text{E.2.2.2}$$

Για αντιδράσεις πρώτης τάξης, ο χρόνος ζωής είναι ανεξάρτητος της αρχικής συγκέντρωσης της ένωσης και δίνεται από την έκφραση:

$$\tau = \frac{1}{k} \quad \text{E.2.2.3}$$

Για τον προσδιορισμό του συνολικού χρόνου ζωής μιας ένωσης στην ατμόσφαιρα πρέπει να συμπεριληφθούν όλοι οι πιθανοί τρόποι αποικοδόμησης της ένωσης μέσω της εξίσωσης:<sup>2</sup>

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{str}} + \frac{1}{\tau_{trop}} \quad \text{E.2.2.4}$$

Οι αντιδράσεις τροποσφαιρικής αποικοδόμησης συντελούνται, κατά κύριο λόγο με κάποιο οξειδωτικό της ατμόσφαιρας (X), σε μια δεύτερης τάξης αντίδραση.<sup>3</sup> Ο χρόνος ζωής της ένωσης για το συγκεκριμένο οξειδωτικό δίνεται από την έκφραση:

$$\tau = \frac{1}{k_x[X]_{avg}} \quad \text{E.2.2.5}$$

Όπου  $k_x$  ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης της ένωσης με το οξειδωτικό X, και  $[X]_{avg}$ , η μέση συγκέντρωση του οξειδωτικού σε παγκόσμια κλίμακα στην τροπόσφαιρα. Άλλες διεργασίες που πρέπει να συνεκτιμώνται στον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής της ένωσης είναι η ενδεχόμενη φωτόλυση, η προσρόφησή της στο σωματιδιακό της φορτίο, καθώς και η υδρόλυση της και η επακόλουθη κατακρήμνισή της στην επιφάνεια και τα θαλάσσια ύδατα της Γης.

Οι ενώσεις με πολύ μικρό χρόνο ζωής (Very Short Lived Compounds, VS E.2.4.1 ανομοιομορφα κατανεμημένες στην τροπόσφαιρα, καθώς ο χρόνος ζωής τους ( $\tau_{eff} < 6$  μήνες) είναι μικρότερος του χρόνου ανάμειξης.<sup>4</sup> Ο χρόνος ζωής των VSLS, εξαρτάται άμεσα από το σημείο και την χρονική περίοδο εκπομπής τους, καθώς επίσης από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες στο σημείο εκπομπής τους. Για τον προσδιορισμό του χρόνου ζωής των VSLS πρέπει να συνεκτιμηθούν οι ατμοσφαιρικές συνθήκες στο περιβάλλον εκπομπής τους και η τοπική αφθονία των τροποσφαιρικών οξειδωτικών.

### 2.3 Σύνθετες Αντιδράσεις

Οι σύνθετες αντιδράσεις διαχωρίζονται σε διαδοχικές και παράλληλες.

Στις διαδοχικές αντιδράσεις το προϊόν του πρώτου σταδίου λειτουργεί ως αντιδρών μιας άλλης αντίδρασης.



Στις παράλληλες αντιδράσεις το αντιδρών καταναλώνεται, συγχρόνως, με περισσότερους του ενός τρόπους, με αποτέλεσμα να παράγονται διαφορετικά προϊόντα.



### 2.4 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Θερμοκρασία

Το 1889 ο Svante Arrhenius παρατήρησε ότι ο συντελεστής ταχύτητας πολλών αντιδράσεων εξαρτάται από την θερμοκρασία σύμφωνα με την εμπειρική έκφραση:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad \text{E.2.4.1}$$

Ο προεκθετικός παράγοντας A, περιγράφει την συσχέτιση του συντελεστή ταχύτητας, με την συχνότητα και τον προσανατολισμό των κρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων. Συνεπώς, σε αυτόν τον όρο συμπεριλαμβάνονται οι γεωμετρικές προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται από τα μόρια, για την πραγματοποίηση μιας αποτελεσματικής κρούσης, που θα οδηγήσει τελικά σε προϊόντα. Οι μονάδες του A είναι ίδιες με αυτές του συντελεστή ταχύτητας. Το μέγεθος  $E_a$  ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και περιγράφει την ελάχιστη μεταφορική ενέργεια (κατανομή Maxwell-Boltzmann) που απαιτείται (ενεργειακό κριτήριο), ώστε να υπερνικηθούν οι ηλεκτρονιακές απώσεις μεταξύ των μορίων και κατά τη σωστά προσανατολισμένη κρούση, να προκύψουν προϊόντα. Οι μονάδες μέτρησης της  $E_a$  είναι  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Ο όρος R στην έκφραση Arrhenius είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων ( $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1}$

mol<sup>-1</sup>). Ο προσδιορισμός των παραμέτρων A και E<sub>a</sub> μιας αντίδρασης γίνεται πειραματικά και προκύπτει από την μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Αξίζει να επισημανθεί ότι την έκφραση Arrhenius την ακολουθούν όλες οι στοιχειώδεις διεργασίες, ενώ αποκλίσεις από την ισχύ της δηλώνουν σύνθετο μηχανισμό αντιδράσεων. Η E<sub>a</sub> είναι ένα πολύ κρίσιμο μέγεθος, καθώς βάσει αυτής μπορούν να εξαχθούν χρήσιμες πληροφορίες για το μηχανισμό μιας αντίδρασης. Σε στοιχειώδεις αντιδράσεις η E<sub>a</sub> είναι πάντα θετική (E<sub>a</sub> ≥ 0). Σε σύνθετες αντιδράσεις η E<sub>a</sub> προκύπτει αλγοριθμικά από το άθροισμα των E<sub>a</sub> του κάθε σταδίου της αντίδρασης και συνεπώς μπορεί να είναι θετική, αρνητική ή μηδέν. Για την πλήρη μηχανιστική διερεύνηση μιας σύνθετης αντίδρασης είναι απαραίτητο να προσδιοριστεί, επιπλέον, η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση.

## 2.5 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Πίεση

Οι διμοριακές αντιδράσεις μπορούν εύκολα να ερμηνευτούν ως αποτέλεσμα της κρούσης δυο μορίων με κατάλληλη μεταφορική ενέργεια και προσανατολισμό, που εν γένει θα οδηγήσει στη διάσπαση χημικών δεσμών ή/και τη δημιουργία νέων. Οι σύνθετες αντιδράσεις συντελούνται με πιο πολύπλοκους μηχανισμούς και συχνά περιλαμβάνουν το σχηματισμό κάποιου ενεργειακά διεγερμένου ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (adduct). Ο Lindemann, για πρώτη φορά το 1922,<sup>5</sup> πρότεινε έναν τέτοιο μηχανισμό ώστε να ερμηνεύσει αντιδράσεις με φαινομενική μοριακότητα 1: A→B, όπως φαίνεται στο σχήμα:



Το τρίτο σώμα (M) είναι ένα χημικά αδρανές μόριο, το οποίο μπορεί να μεταφέρει ενέργεια στο A διεγείροντάς το (A\*). Το διεγερμένο ενδιάμεσο (A\*), μπορεί είτε να αποδιεγερθεί μέσω κρούσεων ή εσωτερικής ανακατανομής της ενέργειας στους βαθμούς ελευθερίας του, ή να διασπαστεί παράγοντας κάποιο άλλο προϊόν (B).<sup>6</sup>

Η παραγωγή του τελικού προϊόντος περιγράφεται κινητικά από το νόμο ταχύτητας της στοιχειώδους αντίδρασης στον ανωτέρω μηχανισμό, ως ακολούθως:



$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] \quad \text{E.2.5.1}$$

Εφαρμόζοντας την στάσιμη κατάσταση για το ενδιάμεσο  $A^*$  προκύπτει:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = -k_1[A][M] + k_{-1}[A^*][M] - k_2[B] = 0 \quad \text{E.2.5.2}$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_2 + k_{-1}[M]} \quad \text{E.2.5.3}$$

Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης A.2.5.2 γίνεται :

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1k_2[A][M]}{k_2 + k_{-1}[M]} \quad \text{E.2.5.4}$$

Ο νόμος ταχύτητας είναι περίπλοκος και, όπως φαίνεται, δεν ορίζεται η τάξη αντίδρασης. Σε αυτό το στάδιο μπορεί να γίνει διαχωρισμός σε δυο οριακά σενάρια που σχετίζονται με την πίεση που λαμβάνει χώρα η διαδικασία: α) άπειρης αφθονίας τρίτου σώματος (ικανός αριθμός χημικά αδρανών μορίων που διαχειρίζονται πλήρως το απαραίτητο ενεργειακό περιεχόμενο) και β) πλήρους απουσίας τρίτου σώματος (μηδενικής πίεσης). Στο όριο άπειρης πίεσης, στο οποίο υπάρχει αφθονία τρίτου σώματος, ο συντελεστής ταχύτητας  $k_2$  γίνεται αμελητέος ( $k_{-1}[M] \gg k_2$ ) και η αντίδραση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης:

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1k_2[A]}{k_{-1}} \quad \text{E.2.5.5}$$

Στο δεύτερο σενάριο, κατά το οποίο η πίεση τείνει στο 0, ο όρος  $k_{-1}[M]$  παραλείπεται ( $k_{-1}[M] \ll k_2$ ) και η αντίδραση ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης, όπως φαίνεται στην εξίσωση E.2.5.6:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A][M] \quad \text{E.2.5.6}$$

Συνολικά, για τις μονομοριακές αντιδράσεις ο νόμος ταχύτητας δίνεται από την έκφραση:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{uni}[A] \quad k_{uni} = \frac{k_1k_2[M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad \text{E.2.5.7}$$

Η συγκεκριμένη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση μπορεί να επεκταθεί για τριμοριακές αντιδράσεις, π.χ., επανασυνδυασμού ριζών. Η αντίδραση δυο ριζών A και B προκαλεί το σχηματισμό ενός δονητικά διεγερμένου ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (adduct)

(AB\*). Το ενδιάμεσο (adduct) μπορεί να διασπαστεί στα αρχικά αντιδρώντα (αντίστροφη αντίδραση), να αντιδράσει περαιτέρω, παράγοντας προϊόντα ή να σταθεροποιηθεί μέσω κρούσης με κάποιο τρίτο σώμα (M).<sup>7</sup> Το γενικό μηχανιστικό σχήμα της αντίδρασης φαίνεται στην εικόνα A.2.5.3:



Ο μετρούμενος συντελεστής ταχύτητας ( $k_{\text{eff}}$ ) της αντίδρασης προκύπτει ως το άθροισμα των συντελεστών ταχύτητας των δυο μονοπατιών α) της σταθεροποίησης του adduct σε ένα τριμοριακό κανάλι και β) της παραγωγής προϊόντων σε μια διμοριακή αντίδραση.

$$k_{\text{eff}}(T, M) = k_{\text{bi}}(T, M) + k_{\text{ter}}(T, M) \tag{E.2.5.8}$$

Οι συντελεστές ταχύτητας για τα δυο διαφορετικά μονοπάτια όπως έχουν προσδιοριστεί από τους Tyndall et al.<sup>8</sup> και δίνονται από τις σχέσεις:

$$k_{\text{ter}}(T, M) = \left( \frac{k_{\infty}(T)k_0[M]}{k_0(T)[M] + k_{\infty}(T)} \right) F_c^\gamma \tag{E.2.5.9}$$

$$k_{\text{bi}}(T, M) = \left( 1 - \frac{k_0[M]F_c^\gamma}{k_0(T)[M] + k_{\infty}(T)} \right) \tag{E.2.5.10}$$

$$\gamma = \left\{ 1 + \left[ \log_{10} \left( \frac{k_0(T)[M]}{k_{\infty}(T)} \right) \right]^2 \right\}^{-1} \tag{E.2.5.11}$$

όπου η παράμετρος διεύρυνσης  $F_c$  σχετίζεται με την διεύρυνση των ενεργειακών καταστάσεων των μορίων και την σφοδρότητα της κρούσης. Για τις αντιδράσεις ατμοσφαιρικού ενδιαφέροντος έχει προταθεί από την επιτροπή αποτίμησης φωτοχημικών διεργασιών της Ατμόσφαιρας, NASA/JPL<sup>9</sup>, η χρήση της τιμής  $F_c = 0.6$  και προσομοιάζει ικανοποιητικά την πλειονότητα των πειραματικών δεδομένων.

Οι συντελεστές  $k_0$  και  $k_{\infty}$  δηλώνουν τους συντελεστές ταχύτητας στο όριο μηδενικής και άπειρης πίεσης, αντίστοιχα, και ορίζονται με βάση τις εκφράσεις:

$$k_0(T) = k_0(300 \text{ K}) \times \left( \frac{T}{300} \right)^{-n} \tag{E.2.5.12}$$

$$k_{\infty}(T) = k_{\infty}(300\text{ K}) \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-m} \quad \text{E.2.5.13}$$

όπου οι παράμετροι  $n$  και  $m$  δηλώνουν την εξάρτηση των συντελεστών  $k_0$  και  $k_{\infty}$  από την θερμοκρασία, αντίστοιχα.

Σε περιπτώσεις σύνθετων αντιδράσεων που εμφανίζεται εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της διεργασίας από την πίεση, επιπρόσθετα της θερμοκρασίας, η διεξοδική τους διερεύνηση απαιτεί την κατασκευή διμεταβλητών διαγραμμάτων,  $k(T,P)$ , γνωστά και ως διαγράμματα Troe<sup>10</sup>. Επισημαίνεται ότι σε αυτές τις περιπτώσεις, διαγράμματα Arrhenius μπορούν να κατασκευαστούν, μόνο όταν έχει διαπιστωθεί ότι το σύστημα βρίσκεται σε συνθήκες άπειρης πίεσης και ως εκ τούτου πλέον η μεταβλητή της πίεσης δεν επηρεάζει το προς μελέτη σύστημα.

## Βιβλιογραφία

1. Atkins, P. W.; Paula, J. D., *Physical Chemistry*. Ninth ed.; Oxford University Press: **2010**.
2. Ko, M. K. W.; Newman, P. A.; Reimann, S.; Strahan, S. E. *SPARC Report on the Lifetimes of Stratospheric Ozone-Depleting Substances. Their Replacements, and Related Species*; **6**; **2014**.
3. Pandis, S. N.; Seinfeld, J. H., *Atmospheric Chemistry and Physics*. Second ed.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, **2006**.
4. World Meteorological Organization (WMO). Scientific Assessment of Ozone Depletion Global Ozone Research and Monitoring Project: Geneva, Switzerland, **2014**; p 416.
5. 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.
6. Levine, I. N., *Physical Chemistry*. Fourth ed.; McGraw-Hill Co.: **1995**.
7. Papadimitriou, V. C.; Karafas, E. S.; Gierczak, T.; Burkholder, J. B., CH<sub>3</sub>CO + O<sub>2</sub> + M (M = He, N<sub>2</sub>) Reaction Rate Coefficient Measurements and Implications for the OH Radical Product Yield. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 7481–7497.
8. 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 CH<sub>3</sub>CO Radicals with O<sub>2</sub>. *Int. J. Chem. Kinet* **1997**, *29*, 655–663.
9. Burkholder, J. B.; Sander, S. P.; J. Abbatt; Barker, J. R.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; V. L. Orkin; Wilmouth, D. M.; Wine, P. H., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 18. JPL Publication 15-10, Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, **2015**.
10. Troe, J., Predictive Possibilities of Unimolecular Rate Theory. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83* (1), 114-126.

## **Κεφάλαιο 3. Σκοπός Εργασίας**

Η παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε με σκοπό την αποτίμηση της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης στην δραστηριότητα των ακόρεστων φθοριωμένων αιθυλενίων, μονο-φθορο-αιθυλένιο ( $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ) και 1,1-δι-φθορο-αιθυλένιο ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ), κατά την αντίδραση της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης ατόμων χλωρίου, Cl, στο διπλό δεσμό.

Οι συγκεκριμένες ενώσεις ανήκουν στην γενικότερη κατηγορία των υδροφθοροολεφινών (HFO), που αποτελούν την πλέον πρόσφατη γενιά εναλλακτικών των χλωροφθορανθράκων (CFC). Οι ακόρεστοι υδροφθοράνθρακες αναμένεται να έχουν μικρές τιμές ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής, καθώς η παρουσία του διπλού δεσμού και το μονοπάτι προσθήκης των οξειδωτικών, επιπλέον της απαγωγής ατόμων υδρογόνου, προσαυξάνει σημαντικά τη χημική τους δραστηριότητα με τις ρίζες OH.<sup>1</sup> Ως εκ τούτου, κατηγοριοποιούνται ως ενώσεις μικρού χρόνου ζωής (Short Lived Compounds, SLC) και παρά την παρουσία δεσμών C-F και τις σχετικά υψηλές τιμές ικανότητας ακτινοβολήσης (Radiative Efficiency, RE)<sup>a</sup>, χαρακτηρίζονται από μικρούς δείκτες παγκόσμιας θέρμανσης (GWP)<sup>b</sup> και συνεπώς εξαιρετικά υποσχόμενες ενώσεις σε ποικιλία βιομηχανικών εφαρμογών. Συγκεκριμένα, το  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και το  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , χρησιμοποιούνται ευρέως σαν πρώτες ύλες στις βιομηχανίες φθοροελαστομερών και ημιαγωγών.<sup>3</sup>

Η συνδυαστική κινητική μελέτη της σειράς φθοριωμένων αιθυλενίων, στοχεύει να συνδράμει στην κατανόηση της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης, στην δραστηριότητα αυτών απέναντι σε άτομα Cl και να αποτελέσει γνώμονα για τη σχεδίαση εναλλακτικών των CFC, που θα διατηρούν τις απαραίτητες, για τις εφαρμογές που προορίζονται, φυσικοχημικές ιδιότητες, ενώ συγχρόνως θα επιφέρουν τη μικρότερη, κατά το δυνατόν, επιβάρυνση στα δύο πλέον σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα του σύγχρονου κόσμου, δηλαδή, την ποιότητα της ατμόσφαιρας και την κλιματική αλλαγή. Η επίδραση της φθορίωσης στη δραστηριότητα κορεσμένων υδρογονανθράκων έχει μελετηθεί εκτενώς κατά το παρελθόν (Tokuhashi *et al.* 2018)<sup>4</sup> και η ανταγωνιστική δράση των επαγωγικών (-I) και συζυγιακών φαινομένων (+R), καθώς επίσης οι

<sup>a</sup> RE: Δυναμικό ακτινοβολήσης, δηλώνει την αποδοτικότητα παγίδευσης της εκπεμπόμενης από την γη ακτινοβολία, από κάποιο θερμοκηπιακό αέριο ( $\text{W m}^{-2} \text{ppb}^{-1}$ ).

<sup>b</sup> GWP: Αντικατοπτρίζει το ποσό της θερμότητας που παγιδεύεται στην ατμόσφαιρα από συγκεκριμένη ποσότητα ενός εκπεμπόμενου θερμοκηπιακού αερίου σε συγκεκριμένο χρόνο, συγκριτικά με το  $\text{CO}_2$  ( $\text{GWP}_{\text{CO}_2}=1$ ).<sup>2</sup>

$$\text{GWP} = \frac{RF_x \times \tau_x \times (1 - e^{-TH/\tau_x})}{RF_{\text{CO}_2} \times \tau_{\text{CO}_2} (1 - e^{-TH/\tau_{\text{CO}_2}})}$$

αυξημένες στερεοχημικές παρεμποδίσεις, που περιορίζουν τη στερεά γωνία προσέγγισης των οξειδωτικών πριν την απαγωγή του ατόμου του υδρογόνου, έχουν συμπεριληφθεί σε σχέσεις δομής δραστηριότητας, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, σε συγκριτική βάση, για την αξιόπιστη πρόβλεψη της δραστηριότητας νέων υδροφθορανθράκων. Εν τούτοις, όσον αφορά τις αντιδράσεις προσθήκης, τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα είναι πολύ περιορισμένα και η ποσοτικοποίηση της επίδρασης της φθορίωσης, κατά την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη αποτελεί ένα εξαιρετικά σύνθετο πρόβλημα, που πέραν των ηλεκτρονικών φαινομένων του ογκωδέστερου φθοροϋποκαταστάτη, εξαρτώνται επίσης από τα αντίστοιχα ηλεκτρονιακά φαινόμενα που χαρακτηρίζουν το εκάστοτε οξειδωτικό, όπως για παράδειγμα, η πολικότητά του, το μέγεθός του, η ηλεκτρονική του συγγένεια (Smith and Ravishankara)<sup>5</sup> και εν γένει χαρακτηριστικά που επιδρούν στο είδος και τη μορφολογία της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας της μελετούμενης διεργασίας.

Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι για την κατανόηση ενός τόσο σύνθετου προβλήματος, το πρώτο στάδιο της μελέτης της επίδρασης της φθορίωσης οφείλει να το αποτελέσει η μελέτη αντιδράσεων του λιγότερο περίπλοκου οξειδωτικού της ατμόσφαιρας (άπολο), των ατόμων Cl, με τις απλούστερες φθοριωμένες ολεφίνες ( $\text{CH}_x\text{F}_y=\text{CH}_x\text{F}_y$ ,  $x = 0-2$  και  $y = 2-x$ ). Ως εκ τούτου, στην παρούσα ερευνητική μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η κινητική των αντιδράσεων ατόμων Cl με τα  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , στην αέρια φάση, σε εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, 253 – 363 K και 0.002 – 700 Torr, αντίστοιχα. Παράλληλα, προσδιορίστηκαν τα τελικά προϊόντα οξείδωσης και βάσει των συνολικών αποτελεσμάτων προσδιορίστηκε ο μηχανισμός τροποσφαιρικής αποικοδόμησης των συγκεκριμένων ενώσεων.

Μέχρι σήμερα, η μοναδική σχετική και διαθέσιμη εργασία στη βιβλιογραφία είναι εκείνη της αντίδρασης ατόμων Cl με  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ , από τους <sup>6</sup>κατά την οποία μελετήθηκε το μονοπάτι προσθήκης του <sup>38</sup>Cl στο διπλό δεσμό του  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ . Το κυριότερο συμπέρασμα της εν λόγω μελέτης ήταν ότι η εισαγωγή ενός ατόμου φθορίου δεν προκαλεί σημαντική μεταβολή στη δραστηριότητα της ένωσης, χωρίς ωστόσο να διερευνηθεί περαιτέρω ο ρόλος των, άρρηκτα συνδεδεμένων με τη φύση του -F, ηλεκτρονιακών και στερεοχημικών μεταβολών στη διεργασία προσθήκης, που επιφέρει η παρουσία του, κατά την υποκατάσταση ενός υδρογόνου.

Η παρούσα εργασία και η κινητική μελέτη των αντιδράσεων ατόμων Cl με τις απλούστερες ενώσεις (C2-ενώσεις) αναμένεται να έχει πολλαπλή συνεισφορά στη συσχέτιση δομής –

δραστικότητας (Structure Activity Relationship, SAR) και να συμβάλει με αξιόπιστα δεδομένα στη χάραξη παγκόσμιων πολιτικών δράσεων προάσπισης του κλίματος και της ποιότητας της ατμόσφαιρας, με τα κυριότερα να αναφέρονται συνοπτικά ακολούθως. Αρχικά, η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων από τη θερμοκρασία και την πίεση,  $k(T, P)$  αναμένεται να αποκαλύψει πληροφορίες για τη σταθερότητα των ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης, καθώς επίσης για την επίδραση των  $-F$  στην ηλεκτρονιακή κατανομή του διπλού δεσμού, κατόπιν σταδιακής φθοροϋποκατάστασης. Επιπρόσθετα, θα παρέχει πληροφορίες για τον ενδεχόμενο σχηματισμό χλωριωμένων προϊόντων, και ένα μέσο αποτίμησης της έμμεσης επίδρασης των HFO στην αραίωση της στρατοσφαιρικής στοιβάδας του όζοντος (Indirect Ozone Depletion Potential, iODP). Εν συνεχεία, παρά το γεγονός ότι το άμεσο GWP τους, αναμένεται να είναι πολύ μικρό και να μην αφορά την παγκόσμια ατμόσφαιρα, καθώς δεν πρόκειται για καλά αναμεμιγμένες ενώσεις στο στρώμα ανάμιξης (μικρός χρόνος ζωής: Non-well mixed substances), το έμμεσο GWP ενδέχεται να συνιστά σημαντικό πρόβλημα, καθώς σε περιβάλλον με ρύπανση, αναμένεται να ενισχύσουν σημαντικά την τροποσφαιρική παραγωγή όζοντος (σημαντικό θερμοκηπιακό αέριο, GHG). Τέλος, θα αποτιμηθεί η χημεία του λιγότερο άφθονου, αλλά πολύ δραστικού, τροποσφαιρικού οξειδωτικού, άτομα Cl ( $10^3$  atoms  $\text{cm}^{-3}$ , ελεύθερη τροπόσφαιρα – Free Troposphere), που λόγω του διαφορετικού μηχανισμού που εκκινεί, σε σχέση με την απαγωγή ατόμων -H, ενδέχεται να μην έχει αμελητέα συνεισφορά, ιδιαίτερα σε περιοχές όπου τα επίπεδά του είναι αυξημένα ( $10^4 - 10^5$  atoms  $\text{cm}^{-3}$ , θαλάσσιο στρώμα ανάμιξης – Marine Boundary Layer). Πρέπει να επισημανθεί ότι ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των HFO αναμένεται να είναι μερικές ημέρες και συνεπώς ενδέχεται η ατμοσφαιρική τους χημεία να κυριαρχείται από τη σύσταση των οξειδωτικών στις περιοχές εκπομπής τους (SLC) και τις τοπικές ιδιαιτερότητες. Τέλος, μακροπρόθεσμος στόχος της μελέτης είναι, τα αποτελέσματα αυτά να συνδράμουν στο σχεδιασμό κατάλληλων εναλλακτικών ενώσεων καθώς και στη χάραξη πολιτικών για την στρατηγική παραγωγή και εκπομπή τους.



## Βιβλιογραφία

1. Baasandorj, M.; Knight, G.; Papadimitriou, V. C.; Talukdar, R. K.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B., Rate Coefficients for the Gas-Phase Reaction of the Hydroxyl Radical with  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  and  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ . *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4619–4633.
2. World Meteorological Organization (WMO). Scientific Assessment of Ozone Depletion Global Ozone Research and Monitoring Project: Geneva, Switzerland, 2014; p 416.
3. Chen, L.; Uchimaru, T.; Kutsuna, S.; Tokuhashi, K.; Sekiya, A., Kinetics of the Gas-Phase Reactions of  $\text{CHX}=\text{CFX}$  ( $X = \text{H}, \text{F}$ ) with OH (253–328 K) and  $\text{NO}_3$  (298 K) Radicals and  $\text{O}_3$  (236–308 K). *International Journal of Chemical Kinetics* **2010**, *42*, 619-628.
4. Tokuhashi, K.; Takizawa, K.; Kondo, S., Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with Fluorinated Ethenes: Kinetic Measurements and Correlation between Structure and Reactivity. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (19), 4593-4600.
5. I. W. M. Smith; Ravishankara, A. R., Role of Hydrogen-Bonded Intermediates in the Bimolecular Reactions of the Hydroxyl Radical. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4798-4807.
6. R. Subramonia Iyer, C.-Y. C., and F. S. Rowland, Gas-Phase Reactions of Atomic Chlorine with Vinyl Fluoride. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (10), 2042-2048.

## **Κεφάλαιο 4. Πειραματικό Μέρος**

#### 4.1 Μέθοδος Μέτρησης Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας

Ο προσδιορισμός του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης, στην αέρια φάση, μπορεί να γίνει είτε μέσω μέτρησης του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης κάποιου αντιδρώντος ή προϊόντος (Absolute Rate Method, AR) και την εφαρμογή των νόμων ταχύτητας, που περιγράφουν τις διεργασίες, είτε μετρώντας την σχετική κατανάλωση δυο αντιδρώντων, που καταναλώνονται συγχρόνως, με μια κοινή δραστική οντότητα X (Relative Rate Method, RR)<sup>1</sup>. Η πλειονότητα των πειραμάτων της παρούσας μελέτης διεξήχθη χρησιμοποιώντας τη μέθοδο RR η οποία για το λόγο αυτό παρουσιάζεται λεπτομερειακά. Για την εφαρμογή της μεθόδου RR απαιτείται η επιλογή κατάλληλης αντίδρασης αναφοράς (Reference Reaction), με το προς μελέτη δραστικό συστατικό, της οποίας ο συντελεστής ταχύτητας έχει προσδιοριστεί με αξιοπιστία και είναι διαθέσιμος βιβλιογραφικά. Οι δύο συναγωνιστικές αντιδράσεις περιγράφονται στις εκφράσεις A.4.1.1, A.4.1.2:



Όπου Cmpd η μελετούμενη ένωση, με συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης με το οξειδωτικό X,  $k_1$  και Ref η ένωση “αναφοράς”, με συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης με το X,  $k_2$ .

Οι νόμοι ταχύτητας που διέπουν τις δύο, δεύτερης τάξης, αντιδράσεις έχουν την μορφή:

$$-\frac{d[Cmpd]}{dt} = k_1[Cmpd][X] \Rightarrow -\frac{d\ln[Cmpd]}{dt} = k_1[X] \quad E.4.1.1$$

$$-\frac{d[Ref]}{dt} = k_2[Ref][X] \Rightarrow -\frac{d\ln[Ref]}{dt} = k_2[X] \quad E.4.1.2$$

Επιλύοντας τις δυο εξισώσεις ως προς την κοινή δραστική οντότητα X προκύπτει η γενική έκφραση προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας:

$$\ln \frac{[Cmpd]_0}{[Cmpd]_t} = \frac{k_1}{k_2} \ln \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \quad E.4.1.3$$

Το βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η μέτρηση των συγκεντρώσεων μορίων κλειστής στοιβάδας, τα οποία καταναλώνονται, κατά κύριο λόγο, μέσω της αντίδρασης τους με το X, καθώς η σχετικά χαμηλή χημική τους δραστηριότητα, περιορίζει την συμμετοχή τους σε δευτερογενείς διεργασίες. Ως εκ τούτου, ο προσδιορισμός του συντελεστή σχετικής

ταχύτητας ( $k_1/k_2$ ) προκύπτει, άμεσα, από τη μέτρηση των τιμών σχετικής κατανάλωσης των δύο αντιδρώντων.

Εν τούτοις, για την ευαίσθητη και ακριβή εφαρμογή της μεθόδου μέτρησης του συντελεστή σχετικής ταχύτητας πρέπει να πληρούνται ορισμένες βασικές προϋποθέσεις:

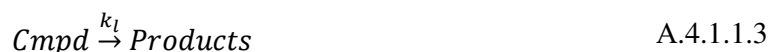
A) Τα δυο μόρια να καταναλώνονται αποκλειστικά και μόνο μέσω της αντίδρασής τους με την δραστική οντότητα. Αν υπάρχει κάποια δευτερογενής κατανάλωση πρέπει να ποσοτικοποιηθεί και να συμπεριληφθεί στην ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, όπως περιγράφεται αναλυτικά ακολούθως.

B) Τα αντιδρώντα δεν θα πρέπει να επανασηματίζονται, κατά την πρόοδο της αντίδρασης.

Γ) Οι συντελεστές ταχύτητας των δύο αντιδράσεων να είναι παρεμφερείς, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη ευαισθησία στη μέτρηση.<sup>2</sup>

#### 4.1.1 Διόρθωση Δευτερογενών Διεργασιών

Η δευτερογενής κατανάλωση των αντιδρώντων αποτελεί ένα βασικό παράγοντα εισαγωγής σφάλματος σε όλες τις κινητικές μετρήσεις. Διεργασίες όπως η φωτοδιάσπαση των αντιδρώντων, η θερμική τους διάσπαση, καθώς και οποιαδήποτε ετερογενής κατανάλωση (υδρόλυση ή προσρόφηση), αποτελούν διαφορετικούς πιθανούς τρόπους κατανάλωσης των αντιδρώντων. Η προαναφερθείσες δευτερογενείς διεργασίες κατανάλωσης της ένωσης είναι ή μπορούν να αναχθούν κινητικά σε διαδικασίες πρώτης τάξης και μπορούν να περιγραφούν συνοπτικά μέσω της έκφρασης:



όπου  $k_l$  ο συντελεστής ταχύτητας της δευτερογενούς κατανάλωσης.

Η στιγμιαία ταχύτητα κατανάλωσης του μορίου (Cmpd) δίνεται από την έκφραση:

$$-\frac{d[Cmpd]}{dt} = k_1[Cmpd][X] + k_l[Cmpd] \quad E.4.1.1.4$$

$$-\int_{[Cmpd]_0}^{[Cmpd]_t} d\ln[Cmpd] = \int_{t_0}^t (k_1[X] + k_l)dt \quad E.4.1.1.5$$

$$\ln \frac{[Cmpd]_0}{[Cmpd]_t} = (k_1[X] + k_l)(t - t_0) \quad E.4.1.1.6$$

Αντίστοιχα ο νόμος ταχύτητας για το μόριο αναφοράς έχει την μορφή:

$$-\frac{d[Ref]}{dt} = k_2[Ref][X] \quad \text{E.4.1.1.7}$$

$$-\int_{[Ref]_0}^{[Ref]_t} d\ln[Ref] = k_2[X]dt \quad \text{E.4.1.1.8}$$

$$\ln \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} = k_2[X](t - t_0) \quad \text{E.4.1.1.9}$$

Η διόρθωση που χρησιμοποιείται για την συμπερίληψη του συντελεστή πλευρικών απωλειών (loss) στην έκφραση του συντελεστή σχετικής ταχύτητας, προκύπτει από την επίλυση των δύο εξισώσεων ως προς την κοινή δραστική οντότητα X:

$$\frac{1}{t - t_0} \times \ln \frac{[Cmpd]_0}{[Cmpd]_t} - k_l = \frac{k_1}{k_2} \times \ln \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \times \frac{1}{t - t_0} \quad \text{E.4.1.1.10}$$

Για την κινητική μελέτη των αντιδράσεων ατόμων Cl, με τα CH<sub>2</sub>=CHF και CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, ως μόρια αναφοράς επιλέχθηκαν το αιθάνιο (CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) και το προπάνιο (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). Οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων των μορίων αναφοράς με τα άτομα Cl εξάγονται από τις εκφράσεις Arrhenius:  $k_{eth} = 7.2 \times 10^{-11} \times e^{(-70/T_{exp})}$ ,  $k_{prop} = 6.54 \times 10^{-11} \times e^{(60/T_{exp})} + 8.12 \times 10^{-11} \times e^{(-90/T_{exp})}$ , όπως προτείνονται από την επιτροπή (panel) αξιολόγησης φωτοχημικών και κινητικών δεδομένων, που αφορούν σε ατμοσφαιρικές διεργασίες, NASA/JPL.<sup>3</sup>

## 4.2. Οργανολογία TPCR–FTIR

Για τον προσδιορισμό της εξάρτησης των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων ατόμων Cl με τα CH<sub>2</sub>=CHF,  $k_1(T, P)$ , και CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>,  $k_2(T, P)$  από τη θερμοκρασία, 253 – 363 K, και την πίεση, 50 – 700 Torr, χρησιμοποιήθηκε η στατική τεχνική του θερμοστατούμενου φωτοχημικού αντιδραστήρα (Thermostated Photochemical Reactor, TPCR), συζευγμένη με φασματοσκοπία υπερόθρου μετασχηματιζόμενη κατά Fourier (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, FT-IRS), η οποία σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε στο εργαστήριο φωτοχημείας και κινητικής (Laboratory of Photochemistry and KINetics, LAPKIN) του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε απεικονίζεται στο σχήμα Σ.4.2.1 και αποτελείται από τα ακόλουθα κύρια μέρη:

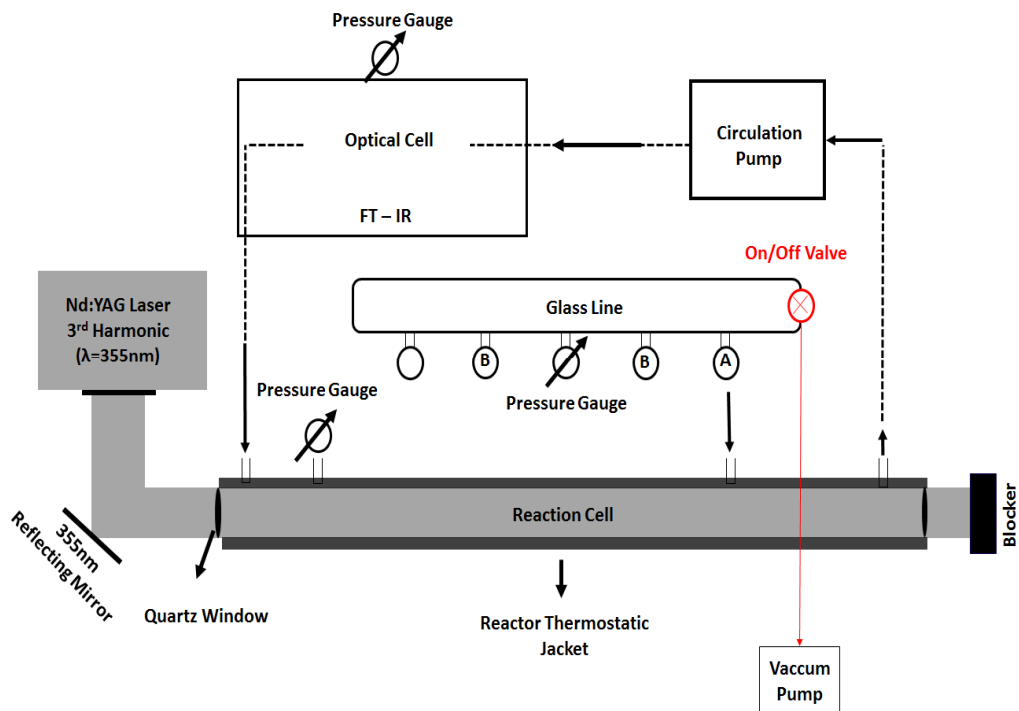
α) έναν υάλινο, κυλινδρικό, θερμοστατούμενο φωτοχημικό αντιδραστήρα, στα άκρα του οποίου προσαρτώνται οπτικά παράθυρα χαλαζία που αποτελεί τον χώρο εντός του οποίου συντελούνται όλες οι χημικές και φωτοχημικές διεργασίες,

β) ένα παλμικό Laser στερεάς κατάστασης (Nd:YAG, 10 Hz,  $\tau = 5.6$  ns), του οποίου η τρίτη αρμονική συχνότητα ( $\lambda = 355$  nm) χρησιμοποιείται για την αποτελεσματική φωτόλυση μοριακού χλωρίου ( $\text{Cl}_2$ ), καθώς το  $\text{Cl}_2$  απορροφά ισχυρά σε αυτό το μήκος κύματος,  $\sigma(\text{Cl}_2, 355 \text{ nm}) = 1.66 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  και με κβαντική απόδοση διάσπασης,  $\Phi_{(\lambda = 355 \text{ nm})} = 2$ .<sup>4</sup>

γ) ένα φασματοφωτόμετρο υπερύθρου μετασχηματισμού κατά Fourier (FTIR), για την ανίχνευση της προόδου της αντίδρασης. Στο φασματοφωτόμετρο έχει εγκατασταθεί ένα κυλινδρικό οπτικό κελί με προσαρτημένα παράθυρα KBr (IR-cell), όπου εισαγόμενο το αντιδρών μίγμα, χαρακτηρίζεται και ποσοτικοποιείται η σύστασή του.

δ) μια βοηθητική γραμμή παροχής αερίων (Glass-line), για την προετοιμασία του αντιδρώντος μίγματος.

ε) μια αντλία ανακύκλωσης (Circulation Pump), η οποία χρησιμοποιείται για την ομοιογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος στους χώρους αντίδρασης και ανίχνευσης και την ταχύτερη ανάμιξή του.



Σ.4.2.1 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης του TPCR/FT-IR. Τα βασικά μέρη της διάταξης είναι α) ο θερμοστατούμενος φωτοχημικός αντιδραστήρας (Reaction Cell), β) ένα οπτικό κελί ανίχνευσης, που φιλοξενείται στο FTIR, γ) η αντλία ανακύκλωσης και ομογενοποίησης της σύστασης του μίγματος, στους δύο χώρους, δ) η γραμμή παροχής αερίων (Glass-Line) ε) το Nd:Yag Laser που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ατόμων Cl. Οι διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν την ροή του αερίου κατά την ομογενοποίηση.

Η διασύνδεση όλων των χώρων γίνεται μέσω ¼" Teflon tubes. Σε κάθε χώρο υπάρχει ένας μεταλλάκτης μέτρησης πίεσης, ώστε να εξασφαλίζεται ο ασφαλής χειρισμός των αερίων και η αξιοπιστία στη μέτρηση της πίεσης. Για την εκκένωση των αερίων χρησιμοποιείται μία μηχανική αντλία δημιουργίας κενού της τάξης των  $10^{-3}$  Torr.

#### 4.2.1 Αντιδραστήρας

Ο αντιδραστήρας είναι το κεντρικό τμήμα της διάταξης, καθώς αποτελεί τον χώρο που γίνεται η εκκίνηση των φωτοχημικών αντιδράσεων, μέσω της επιλεκτικής φωτοδιάσπασης μοριακού  $\text{Cl}_2$  σε άτομα Cl. Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από πυρίμαχο γυαλί, κυλινδρικός, με εσωτερική διάμετρο i.d. = 4 cm, μήκος  $l = 84$  cm και όγκο  $V = 1.06$  L. Για τον περιορισμό της ετερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, χρησιμοποιείται ένα επίστρωμα φθοροπολυμερούς (Teflon® FEP-121A)<sup>1</sup>. Αξίζει να σημειωθεί ωστόσο ότι η ενδεχόμενη ετερογενής κατανάλωση των αντιδρώντων

ελέγχεται σε κάθε μέτρηση. Στις άκρες του αντιδραστήρα έχουν τοποθετηθεί δύο οπτικά παράθυρα χαλαζία (quartz windows), τα οποία είναι διαπερατά από την υπεριώδη ακτινοβολία, που χρησιμοποιείται για την φωτοδιάσπαση του Cl<sub>2</sub>. Ο αντιδραστήρας είναι διπλότοιχος και στο διάκενό του κυκλοφορεί κατάλληλο θερμοστατικό υγρό (CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>O). Η επιλογή των δύο αυτών υγρών γίνεται με κριτήριο τις φυσικές τους ιδιότητες (σημείο βρασμού, σημείο τήξης, ιξώδες), που επιτρέπουν την θερμοστάτηση του αντιδραστήρα, σε εύρος θερμοκρασιών αντίστοιχο με αυτό της τροπόσφαιρας (223 - 296 K). Η κυκλοφορία του ψυκτικού υγρού από τη δεξαμενή θερμοστάτησης γίνεται μέσω κλειστού κυκλώματος και θερμικά μονωμένων σωλήνων (Circulation Pump – Haake D8).

Στο άνω μέρος του αντιδραστήρα έχουν προσαρτηθεί τέσσερις απομονώσιμες εισοδοί αερίων, μια εκ των οποίων χρησιμοποιείται για την εισαγωγή και την εκκένωση του αντιδρώντος μίγματος στον αντιδραστήρα. Δυο ακόμα εισοδοί χρησιμοποιούνται για την μεταφορά των αερίων από τον αντιδραστήρα, στο οπτικό κελί του IR, μέσω ενός κλειστού κυκλώματος κυκλοφόρησης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται μια αντλία ανακύκλωσης (Circulation Pump - KNF-N820.3FT.40.18), η οποία επιτρέπει την μεταφορά των αερίων στους δύο χώρους με ταχύτητα άντλησης 20 L min<sup>-1</sup> (σε ατμοσφαιρική πίεση) και έχει εύρος λειτουργίας 10-1013 mbar. Τέλος, μία είσοδος συνδέεται με έναν μεταλλάκτη διαφορικής μέτρησης της πίεσης.

#### 4.2.2 Nd:YAG Laser

Στα πειράματα που διεξήχθησαν στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε ένα Q-Switched Nd:YAG (Neodymium: Yttrium Aluminum Garnet) Laser για την φωτοδιάσπαση του Cl<sub>2</sub>. Η ενέργεια των φωτονίων της τρίτης αρμονικής του laser (3ω,  $h\nu \approx 3.5$  eV), είναι μεγαλύτερη της αντίστοιχης ενέργειας δεσμού Cl-Cl ( $D = 2.5$  eV), γεγονός που σε συνδυασμό με τη σχετικά έντονη απορρόφηση του Cl<sub>2</sub>, στα 355 nm καθιστά εφικτή την αποτελεσματική φωτόλυσή του.

Η αρχή λειτουργίας ενός Laser (**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation), βασίζεται στην ικανότητα του, να ενισχύει μια συγκεκριμένη, ακτινοβολία, μέσω εξαναγκασμένης εκπομπής. Για την επίτευξη του φαινομένου lasing, δηλαδή της ενίσχυσης της ακτινοβολίας, κατά την αλληλεπίδραση κάποιου υλικού με ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος, απαραίτητη προϋπόθεση είναι να συμβεί αναστροφή πληθυσμών στα δύο laser ενεργειακά επίπεδα του υλικού. Στο εξής, θεωρούνται 1 και 2 τα laser ενεργειακά



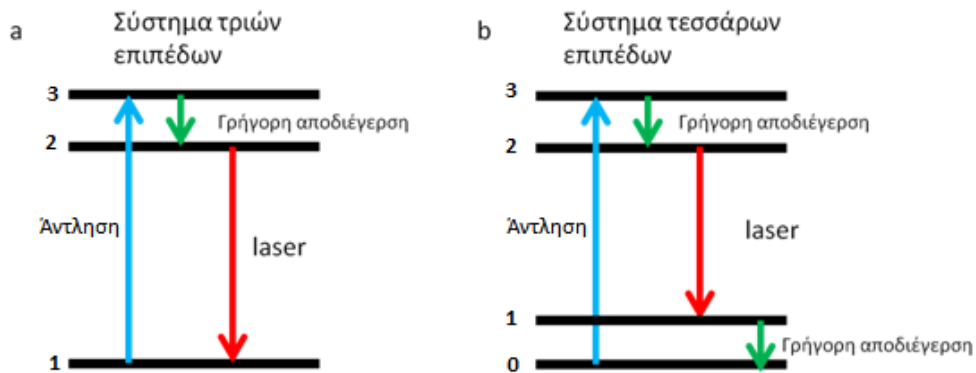
επίπεδα του ενεργού μέσου,  $N_1$  και  $N_2$  οι πληθυσμοί στα αντίστοιχα ενεργειακά επίπεδα και  $F$  η ροή φωτονίων της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που διαπερνά το μέσο. Η απορρόφηση και εκπομπή ακτινοβολίας, από το μέσο, θα προκαλέσει μια μεταβολή στη ροή φωτονίων ( $dF$ ) (εξίσωση E.4.2.2.1).

$$dF = \sigma F(N_2 - N_1)dz \quad \text{E.4.2.2.1}$$

Όπου  $dz$  είναι το μήκος αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με το υλικό και  $\sigma$ , η ενεργός διατομή απορρόφησης.

Το υλικό μπορεί να λειτουργήσει ως απορροφητής ή ενισχυτής ακτινοβολίας, ανάλογα με την μεταβολή στη ροή φωτονίων που προκαλείται ( $F_{\text{final}} = F + dF$ ). Σε συνθήκες θερμοκίνης ισορροπίας ένα υλικό λειτουργεί ως απορροφητής ακτινοβολίας, με τους πληθυσμούς των ενεργειακών επιπέδων να περιγράφονται από τη στατιστική κατανομή Boltzmann:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(E_2 - E_1)/kT} \quad \text{E.4.2.2.2}$$



#### Σ.4.2.2.1 Σχηματική αναπαράσταση των ενεργειακών καταστάσεων του ενεργού μέσου σε laser τριών και τεσσάρων επιπέδων.

Για να δράσει το υλικό ως ενισχυτής ακτινοβολίας πρέπει να επιτευχθεί, αρχικά, αναστροφή πληθυσμών ( $N_2 > N_1$ ). Χαρακτηριστικά παραδείγματα laser τριών και τεσσάρων επιπέδων φαίνονται στην εικόνα Σ.4.2.2.1. Η διαδικασία ενίσχυσης ακτινοβολίας σε Laser τριών και τεσσάρων ενεργειακών επιπέδων περιγράφεται από την εξής βήματα: Πρώτο στάδιο αποτελεί η διέγερση ατόμων του υλικού (άντληση), από την θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση σε μια υψηλότερης ενέργειας κατάσταση (3). Η διεγερμένη κατάσταση (3) είναι ενεργειακά ασταθής και συνεπώς ευνοείται η ταχεία, μη ακτινοβόλουσα, αποδιέγερση του

πληθυσμού, σε μια κατάσταση χαμηλότερης ενέργειας ( $3 \rightarrow 2$ ). Ο χρόνος παραμονής των ατόμων στην κατάσταση 2 οφείλει να είναι μεγαλύτερος σε σχέση με την κατάσταση 3 και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να συσσωρεύεται ο πληθυσμός στην κατάσταση 2. Συνεπώς, μεταξύ των επιπέδων 1 και 2 επιτυγχάνεται η επιθυμητή αναστροφή πληθυσμών και κατά την μετάπτωση  $2 \rightarrow 1$ , επαγόμενη από φωτόνια ίσης ενέργειας με την ενεργειακή διαφορά των δύο επιπέδων, προκαλείται η εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας (φαινόμενο lasing). Για τα laser τεσσάρων επιπέδων υπάρχει μια ακόμα διεργασία, η μη ακτινοβολούσα αποδιέγερση από την κατάσταση 1 στην θεμελιώδη (0).<sup>5</sup>

Το Q-Switched Nd:YAG laser που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα laser στερεάς κατάστασης, τεσσάρων ενεργειακών επιπέδων και αποτελείται από τρία βασικά μέρη α) το σύστημα οπτικής άντλησης (λυχνίες έκλαμψης, flash lamps), μέσω των οποίων διασφαλίζεται η διέγερση του ενεργού υλικού και η αναστροφή πληθυσμών, β) το οπτικά ενεργό μέσο (κρύσταλλος Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), γ) η οπτική κοιλότητα. Το σύστημα οπτικής άντλησης αποτελείται από δύο λυχνίες έκλαμψης Xe, που παράγουν την αρχική ακτινοβολία διάρκειας (10 μsec). Το ενεργό μέσο αποτελεί ένας κρύσταλλος Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, εμπλουτισμένος (~1%) με ιόντα Nd<sup>3+</sup>. Το ενεργό μέσο φιλοξενείται μέσα στην οπτική κοιλότητα που αποτελείται από ένα σύστημα δύο κατόπτρων υψηλής ανακλαστικότητας στα 1064 nm, μια κυψελίδα Pockels, και ένα κυκλικό πολωτή (Quarter-Wave Plate). Η κυψελίδα Pockels και ο κυκλικός πολωτής χρησιμοποιούνται συνδυαστικά, σαν μέρος της Q-μετατροπής (Q - Switching), για την παλμική εκπομπή υψηλής έντασης και ισχύος ακτινοβολίας. Κατά την αλληλεπίδρασή του ενεργού μέσου, με τα φωτόνια της λυχνίας Xe λαμβάνει χώρα αναστροφή πληθυσμών μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων 1 και 2 του υλικού. Η παρουσία του μετατροπέα Q εμποδίζει την εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας, μέχρι να γίνει αποτελεσματικά η αναστροφή πληθυσμών. Η μονοχρωματική ακτινοβολία που εξέρχεται τελικά από την οπτική κοιλότητα είναι υψηλής έντασης, με συνολική ενέργεια ~ 700 mJ pulse<sup>-1</sup> στα 1064 nm. Η ακτινοβολία αυτή, θεμελιώδης συχνότητα, κατευθύνεται σε δύο κρυστάλλους KD\*P, έναν διπλασιασμού συχνοτήτων (frequency doubling), παράγοντας την δεύτερη αρμονική (2ω, λ=532 nm) και έναν ανάμιξης συχνοτήτων (frequency mixing), όπου ο συνδυασμός θεμελιώδους και 2<sup>ης</sup> αρμονικής παράγει την τρίτη αρμονική (3ω, λ=355 nm).<sup>6</sup>

### 4.2.3 Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από την περιοχή των μικροκυμάτων μέχρι το ορατό ( $30\text{-}12.800\text{ cm}^{-1}$ ) και χωρίζεται περαιτέρω σε τρεις υποπεριοχές: το εγγύς υπέρυθρο (near-IR,  $4000\text{-}12800\text{ cm}^{-1}$ ), το μέσο υπέρυθρο (mid-IR,  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) και το άπω υπέρυθρο (far-IR,  $30\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ). Στο εγγύς υπέρυθρο παρατηρούνται υπέρτονες ενεργειακές μεταβάσεις (overtones) και δονήσεις συνδυασμού (combination bands). Το μέσο υπέρυθρο φάσμα χρησιμοποιείται για τη μελέτη βασικών μεταβολών στη δόνηση των μορίων, λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, όπου ειδικά για την αέρια κατάσταση, συχνά, είναι εξαιρετικά ευδιάκριτες, επίσης, οι περιστροφικές διεγέρσεις που κείνται μεταξύ των δονητικών καταστάσεων που παρατηρείται η μετάπτωση. Η άπω υπέρυθρη περιοχή του φάσματος, χρησιμοποιείται για την μελέτη των δονήσεων βαρέων ατόμων, συνήθως, κρυσταλλικού πλέγματος.<sup>7</sup>

Η υπέρυθρη φασματοσκοπία απορρόφησης είναι μια τεχνική ποιοτικού και ποσοτικού χαρακτηρισμού χημικών ενώσεων και βασίζεται στη μελέτη της αλληλεπίδρασης της υπέρυθρης ακτινοβολίας με την ύλη. Συγκεκριμένα στην υπέρυθρη φασματοσκοπία απορρόφησης καταγράφονται οι δονητικές και περιστροφικές ενεργειακές μεταβολές που προκαλούνται στα μόρια (ηλεκτρικά δίπολα), λόγω της αλληλεπίδρασης τους με την ηλεκτρική συνιστώσα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Οι δονητικές μεταβάσεις των μορίων είναι κβαντισμένες και συνεπώς το φάσμα υπέρυθρου παρέχει μοναδικό χαρακτηριστικό αποτύπωμα (fingerprint) για κάθε μόριο. Η προϋπόθεση για να είναι μια μετάβαση «ενεργή» στο υπέρυθρο, είναι να προκαλείται κάποια μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου κατά τη δόνηση. Η ικανότητα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας από κάποιο δείγμα αποτελεί χρήσιμο εργαλείο χαρακτηρισμού και ποσοτικοποίησης της σύστασης του δείγματος. Η μετρούμενη ιδιότητα, απορροφητικότητα ( $A$ ), προκύπτει από τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της διαπερατότητας, δηλαδή του λόγου της έντασης της ακτινοβολίας που διαπερνάει το οπτικό κελί και φτάνει στον ανιχνευτή, παρουσία του δείγματος εντός του,  $I$ , προς την εξερχόμενη από το οπτικό κελί όταν αυτό είναι κενό,  $I_0$ :

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad \text{E.4.2.3.1}$$

Η απορροφητικότητα σχετίζεται άμεσα με την συγκέντρωση του δείγματος, μέσω του νόμου των Beer-Lambert:

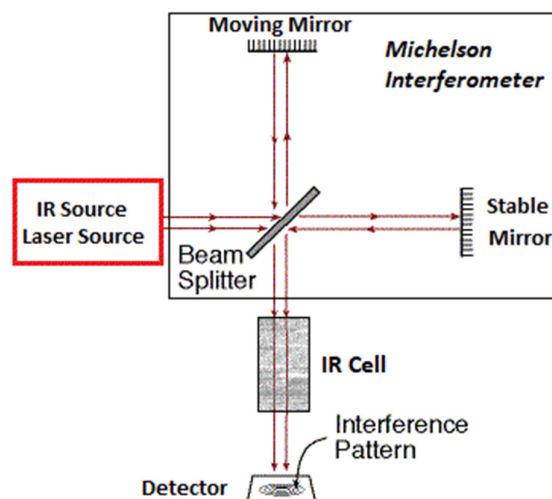
$$A = \sigma(\lambda, T) \times l \times [M]$$

E.4.2.3.2

όπου  $\sigma(\lambda, T)$  η ενεργός διατομή απορρόφησης (IR absorption cross-section) και πρόκειται για εγγενή ιδιότητα της ύλης, που περιγράφει την ισχύ απορρόφησης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας του υλικού, σε συγκεκριμένο μήκος κύματος (πιθανότητα μετάβασης του πληθυσμού από το χαμηλότερης ενέργειας δονητικό επίπεδο προς τη διεγερμένη στάθμη). Μονάδες μέτρησης του  $\sigma$  είναι  $\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ . Το  $l$  είναι το μήκος της οπτικής διαδρομής του φωτός κατά το οποίο αλληλεπιδρά με το δείγμα (cm) και  $[M]$ , η αριθμητική πυκνότητα (συγκέντρωση) του δείγματος ( $\text{molecule cm}^{-3}$ ).

#### 4.2.3.1 Φασματοφωτόμετρο Υπερύθρου (FTIR)

Η απλοποιημένη διάταξη ενός φασματοφωτομέτρου υπερύθρου απεικονίζεται στην εικόνα Σ.4.2.3.1.1 και αποτελείται από τα εξής τμήματα: α) Την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας, β) ένα συμβολόμετρο Michelson γ) ένα οπτικό κελί εισαγωγής του δείγματος, δ) έναν ανιχνευτή.



##### Σ.4.2.3.1.1 Σχηματική απεικόνιση ενός φασματοφωτομέτρου υπερύθρου.

Για την ανίχνευση της σύστασης του αντιδρώντος μίγματος και την ποσοτικοποίηση των προς μελέτη ενώσεων με την τεχνική RR, χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου JASCO 6300, τα χαρακτηριστικά του οποίου περιγράφονται στον πίνακα Π-4.2.3.1.1. Στο συγκεκριμένο φασματοφωτόμετρο, πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι μια

κεραμική λυχνία πυρακτώσεως, με συνεχές φάσμα εκπομπής στην περιοχή 350-7500  $\text{cm}^{-1}$ . Το συμβολόμετρο Michelson είναι μια διάταξη οπτικών, που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του χρονοεξαρτημένου σήματος  $I(t)$ , μέσω του φαινομένου της συμβολής κυμάτων, διαφορετικής φάσης. Δομικά, αποτελείται από ένα διαχωριστή δέσμης (Beam Splitter), και δυο πλήρως ανακλαστικά κάτοπτρα, ένα σταθερό (Stable Mirror) και ένα κινητό (Moving Mirror). Ο διαχωριστής δέσμης είναι 50% διαπερατός και 50% ανακλαστικός, από την υπέρυθη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα να διαχωρίζει την δέσμη της λυχνίας σε δύο. Οι δύο παραγόμενες δέσμες, ακολούθως, κατευθύνονται στα κάτοπτρα, όπου υπόκεινται σε ολική ανάκλαση και επιστρέφουν στον διαχωριστή δέσμης. Εκεί ανάλογα με την διαφορά φάσης τους συμβάλλουν, είτε ενισχυτικά ( $s = n\lambda$ ), είτε καταστρεπτικά ( $s = (n+1/2)\lambda$ ). Παράλληλα ένα Laser, He/Ne ( $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) ανακλάται στο κινητό κάτοπτρο και ανάλογα με το χρόνο που χρειάζεται να φτάσει η ακτινοβολία στον ανιχνευτή καταγράφει την θέση του κινητού κατόπτρου. Η καταγραφόμενη ένταση της ακτινοβολίας, της λυχνίας πυρακτώσεως, συναρτήσει του χρόνου παράγει το συμβολογράφημα,  $I(t)$ . Με μετασχηματισμό Fourier, είναι δυνατή η μετατροπή του φασικού χώρου του χρόνου, σε χώρο συχνοτήτων ( $\text{s}^{-1}$ ) και εν τέλει κυματάριθμων ( $\text{cm}^{-1}$ ), ώστε να λαμβάνεται η τελική μορφή του φάσματος απορρόφησης υπέρυθρου, του προς μελέτη δείγματος.

**Π-4.2.3.1.1 Τεχνικά Χαρακτηριστικά του Φασματοφωτόμετρου υπέρυθρου, Jasco 6300 FT-IR, που Χρησιμοποιήθηκε στην Παρούσα Εργασία.**

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

Το οπτικό κελί είναι τοποθετημένο μεταξύ του συμβολομέτρου και του ανιχνευτή, στην βέλτιστη ευθυγράμμιση ως προς την οπτική δέσμη. Στη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την κινητική μελέτη των αντιδράσεων ατόμων Cl με  $\text{CH}_2=\text{CXF}$  (X: H ή F) χρησιμοποιήθηκε ένα κυλινδρικό κελί, μήκους 16.31 cm, όγκου  $V=115 \text{ cm}^3$  και στις άκρες του είναι τοποθετημένα δυο οπτικά παράθυρα KBr, διαπερατά από την υπέρυθη ακτινοβολία. Στο πάνω μέρος του κελιού έχουν προσαρτηθεί δύο είσοδοι εισαγωγής αερίων, που διασυνδέονται με τον αντιδραστήρα και μία επιπλέον που χρησιμοποιείται για την μέτρηση της πίεσης.

### 4.3. Χημικά αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν:  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  (99%, Merck),  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  (98%, Lancaster),  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  (99%, Linde),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  (99.95%, Linde),  $\text{Cl}_2$  (Merck >99%),  $\text{O}_2$  (Δοξαστάκης Αέρια Κρήτης >99.5%), Συνθετικός Αέρας (Δοξαστάκης Αέρια Κρήτης, 79.1%  $\text{N}_2$  / 20.9%,  $\text{O}_2$ ), He (Δοξαστάκης Αέρια Κρήτης, 99.99%). Τα  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ,  $\text{Cl}_2$  χρησιμοποιήθηκαν με την μορφή αερίων μιγμάτων σε He. Για την απομάκρυνση  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  και πτητικών προσμίξεων στις ενώσεις, πριν την παρασκευή οποιουδήποτε μίγματος, γίνεται απαέρωση των ενώσεων (degassing) με την μέθοδο freeze-pump-thaw, η οποία επαναλαμβάνεται σε διαδοχικούς κύκλους, μέχρι επιβεβαίωσης, παρατηρώντας την πίεση σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K), της πλήρους απομάκρυνσής τους. Η παρασκευή των μιγμάτων σε He έγινε μανομετρικά, με την μέθοδο της τυρβώδους ανάμειξης. Η σύσταση των μιγμάτων ελεγχόταν σε εβδομαδιαία βάση, ποσοτικοποιώντας τη σύστασή τους με φασματοσκοπία υπέρυθρου, εκτός από το μίγμα μοριακού  $\text{Cl}_2$ , για το οποίο χρησιμοποιήθηκε φασματομετρία μαζών, καθώς, ως ομοατομικό, διατομικό μόριο, δεν απορροφά στο υπέρυθρο. Η σύσταση των μιγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν: 21.06 , 21.78 και 6-10 % για τα μίγματα  $\text{CH}_2=\text{CF}_2/\text{He}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHF}/\text{He}$  και  $\text{Cl}_2/\text{He}$ , αντίστοιχα.

### 4.4 Προσδιορισμός Ενεργού Διατομής Απορρόφησης (IR – Cross Section)

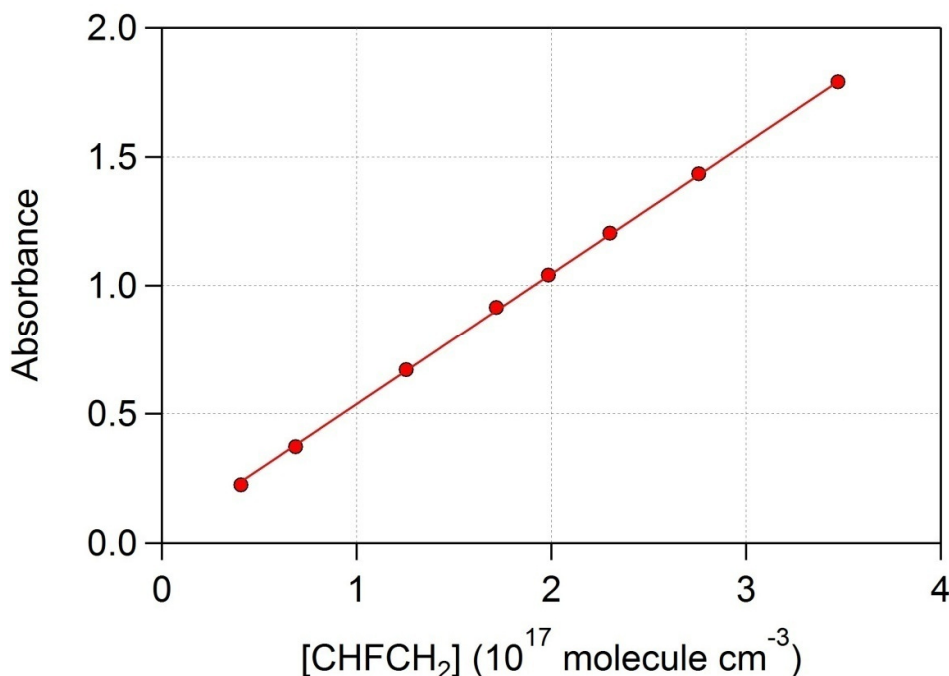
Η ενεργός διατομή απορρόφησης υπέρυθρου,  $\sigma_{\text{IR}}(\lambda, T)$  αποτελεί μέτρο της ισχύος της αλληλεπίδρασης μιας ένωσης με την υπέρυθη ακτινοβολία. Για την πλήρη αποτίμηση της επίδρασης μιας ένωσης στην ατμόσφαιρα, είναι απαραίτητη η μέτρηση της ενεργού διατομής

απορρόφησης, συνδυαστικά με την κινητική μελέτη της ένωσης, για τον προσδιορισμό των κρίσιμων ατμοσφαιρικών δεικτών της ικανότητας ακτινοβόλησης (Radiative Efficiency, RE και του δυναμικού παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warming Potential, GWP). Η ενεργός διατομή απορρόφησης του CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> και του CH<sub>2</sub>=CHF στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε, επίσης, για την ποσοτικοποίηση των ενώσεων στα πειράματα προσδιορισμού της απόδοσης προϊόντων. Ο προσδιορισμός του  $\sigma(\lambda, T)$  όπως προαναφέρθηκε, γίνεται μέσω του νόμου Beer-Lambert:

$$A = \sigma(\lambda, T) \times l \times [M] \quad \text{E.4.4.1}$$

όπου  $A$ , η απορροφητικότητα της ένωσης,  $l$ , το μήκος της οπτικής διαδρομής (16.31 cm) και  $[M]$ , η συγκέντρωση της ένωσης ενδιαφέροντος. Η συγκέντρωση (αριθμητική πυκνότητα) της ένωσης προσδιορίζεται έμμεσα, μέσω της σταθεράς Loschmidt,  $n_0 = 2.687 \times 10^{31} \text{ cm}^{-3}$ , καθώς το άμεσα μετρούμενο πειραματικό μέγεθος είναι η μερική πίεση του αερίου.

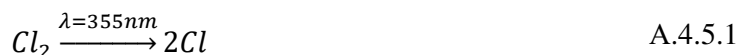
Σε ένα πείραμα μέτρησης του  $\sigma_{\text{IR}}$ , αρχικά παρασκευάζεται ένα μίγμα της ένωσης σε He όπως περιγράφεται στην ενότητα 4.3, η σύσταση του οποίου προσδιορίζεται μανομετρικά. Το πρώτο πειραματικό στάδιο μέτρησης της ενεργού διατομής απορρόφησης αποτελεί η εισαγωγή συνθετικού αέρα, σε εύρος πιέσεων ίδιο με αυτό των μετρήσεων, στο κελί του φασματοφωτομέτρου και η λήψη ενός φάσματος υποβάθρου (Background). Στη συνέχεια εφόσον εκκενωθεί το οπτικό κελί εισάγεται το μίγμα της ένωσης, το οποίο αμέσως εκκενώνεται (flushing), ώστε να παρασυρθεί ο τυχόν εναπομένον αέρας από το οπτικό κελί. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, όταν θα γίνει εκ νέου εισαγωγή του μίγματος, η πίεση που μετριέται στο οπτικό κελί, να αντιστοιχεί αμιγώς στην ποσότητα του μίγματος που έχουμε εισαγάγει. Η διαδικασία (flushing) επαναλαμβάνεται τουλάχιστον τρεις φορές. Τελευταίο στάδιο αποτελεί η εισαγωγή του μίγματος στο οπτικό κελί και εν συνεχεία η λήψη του φάσματος υπερύθρου. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για διαφορετικές πιέσεις του μίγματος, ώστε να κατασκευαστεί τελικά ένα διάγραμμα Απορροφητικότητας-Συγκέντρωσης, που καλύπτει το μέγιστο εύρος γραμμικότητας όπως ορίζεται από τον νόμο των Beer-Lambert,  $0.1 < 1-T < 0.9$ .



**Δ.4.4.1** Πείραμα μέτρησης ενεργού διατομής απορρόφησης του CH<sub>2</sub>=CHF. Η απορροφητικότητα εκφράζεται σε βάση φυσικού λογαρίθμου (base *e*,  $A = -\ln(T)$ ). Η κλίση του διαγράμματος αντιστοιχεί στο σλ. Η τιμή της ενεργού διατομής απορρόφησης προσδιορίστηκε  $\sigma_{\text{CH}_2=\text{CHF}}(1642 \text{ cm}^{-1}, 296 \text{ K}) = (3.01 \pm 0.16) \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ .

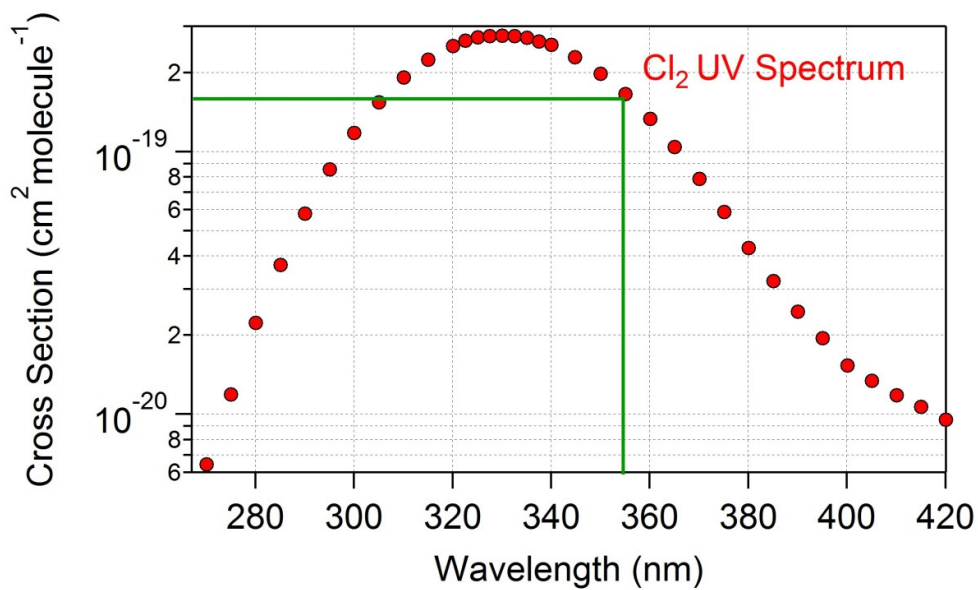
#### 4.5 Παραγωγή Ατόμων Χλωρίου Cl

Για την παραγωγή του ατομικού χλωρίου (Cl), στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε η τρίτη αρμονική ενός Nd:YAG Laser. Η επιλογή του συγκεκριμένου τύπου Laser, βασίζεται στην επιλεκτική εκπομπή και ενίσχυση μονοχρωματικής ακτινοβολίας στα 1064 nm. Όπως απεικονίζεται στο φάσμα υπεριώδους του μοριακού Cl<sub>2</sub>, όπου απεικονίζεται η ενεργός διατομή απορρόφησης του (UV Cross Section, Δ.4.5.1), η ενέργεια φωτονίου της τρίτης αρμονικής πλησιάζει εκείνη που αντιστοιχεί στο μέγιστο του φάσματος απορρόφησης του Cl<sub>2</sub>. Η απορρόφηση ακτινοβολίας μήκους κύματος  $\lambda = 355 \text{ nm}$  από το Cl<sub>2</sub> έχει σαν αποτέλεσμα την ηλεκτρονιακή του διέγερση και κατόπιν τη φωτοδιάσπασή του και την παραγωγή ατόμων Cl, με κβαντική απόδοση<sup>a</sup>  $\Phi = 2$  (A.4.5.1).



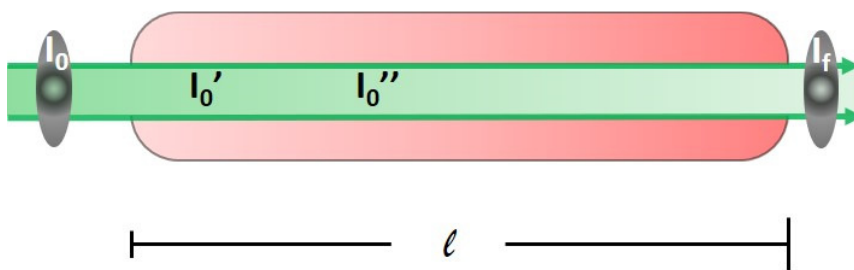
<sup>a</sup> Κβαντική απόδοση φωτοδιάσπασης ορίζεται ο λόγος του αριθμού των μορίων που παράγονται, κατά την διάσπαση, ως προς τον αριθμό των φωτονίων που απορροφούνται.





**Δ.4.5.1 Φάσμα ενεργού διατομής απορρόφησης του Cl<sub>2</sub>.** Η χαρακτηριστική τιμή της ενεργού διατομής απορρόφησης σε μήκος κύματος  $\lambda = 355 \text{ nm}$  (πράσινη γραμμή) ισούται με  $\sigma_{(355 \text{ nm})} = 1.66 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ .<sup>4</sup>

Κατά την αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας του laser, με το μοριακό Cl<sub>2</sub>, η έντασή της μειώνεται, καθώς συντελείται συνεχής ποσοστιαία απορρόφησή της από το Cl<sub>2</sub> (Σ.4.5.1), βάσει του νόμου των Beer – Lambert ( $A = \sigma(355 \text{ nm}, T) \times l \times [\text{Cl}_2]$ ). Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Cl<sub>0</sub> λαμβάνεται η μέση τιμή των τιμών της έντασης της ακτινοβολίας πριν και κατόπιν αλληλεπίδρασής της με το Cl<sub>2</sub>.



**Σ.4.5.1 Σχηματική αναπαράσταση της δέσμης του laser, που διέρχεται από τον αντιδραστήρα**

Με αυτόν τον τρόπο, η αρχική συγκέντρωση ατόμων Cl δύναται να εκτιμηθεί, με την ακρίβεια να αυξάνει όσο μικρότερη είναι η τιμή της ενεργού διατομής απορρόφησης. Στην παρούσα εργασία, η  $[\text{Cl}]_0$ , χρησιμοποιείται αποκλειστικά προκειμένου να ελέγχεται η

πρόοδος της διεργασίας, καθώς στην κινητική έκφραση προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας δεν απαιτείται η ακριβής γνώση της. Στο πλαίσιο αυτό, χρησιμοποιώντας την μέση ένταση της δέσμη laser,  $\frac{I_0+I_f}{2}$ , για τον προσδιορισμό της ροής φωτονίων  $F$ , εκτιμάται η αρχική συγκέντρωση ατόμων Cl, μέσω της έκφρασης:

$$[Cl]_0 = [Cl_2] \times \sigma_{Cl_2,355nm} \times \Phi \times F \quad \text{E.4.5.1}$$

Όπου  $[Cl_2]$ : η αρχική συγκέντρωση της πρόδρομης ένωσης,  $\Phi$ : η κβαντική απόδοση παραγωγής ατόμων Cl και  $F$ : η ροή φωτονίων ( $\text{photons cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ ). Πιο συγκεκριμένα, ο προσδιορισμός της αρχικής συγκέντρωσης ατόμων Cl σε ένα κινητικό πείραμα εξυπηρετεί στην ρύθμιση του απαιτούμενου χρόνου ακτινοβόλησης του αντιδρώντος μίγματος, ώστε η κατανάλωση των δυο αντιδρώντων μορίων να είναι της τάξης του 5-10 %. Σε ένα τυπικό πείραμα, η αρχική συγκέντρωση  $Cl_2$  είναι περίπου  $[Cl_2]_0 = 1.5 \times 10^{17} \text{ molecule cm}^{-3}$  και η αντίστοιχη αρχική συγκέντρωση ατόμων χλωρίου,  $[Cl]_0 = 3.5 \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3} \text{ pulse}^{-1}$ .

#### 4.6 Πειράματα Ελέγχου Κατανάλωσης των Αντιδρώντων

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 4.1, η μέτρηση του συντελεστή σχετικής ταχύτητας στηρίζεται στην μέτρηση της σχετικής κατανάλωσης των αντιδρώντων, κατά την αντίδρασή τους αυστηρά και μόνο από την δραστική οντότητα. Οποιαδήποτε άλλη διεργασία που ενδεχομένως συνεισφέρει στην κατανάλωση των αντιδρώντων (φωτοδιάσπαση, θερμική διάσπαση, προσρόφηση, υδρόλυση) πρέπει να ποσοτικοποιηθεί και να συμπεριληφθεί στην ανάλυση. Για τον προσδιορισμό της συμμετοχής κάποιας δευτερογενούς διεργασίας κατανάλωσης των αντιδρώντων, πριν την κινητική μελέτη οποιασδήποτε αντίδρασης, πραγματοποιούνται, μεθοδικά, συγκεκριμένα πειράματα ελέγχου.

##### 4.6.1 Έλεγχος Ετερογενούς Κατανάλωσης και Φωτοδιάσπασης των Αντιδρώντων

Σε ένα πείραμα ετερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων (Dark-Loss Test), εισάγονται στον αντιδραστήρα τα δύο αντιδρώντα, το  $Cl_2$  και το αέριο ρύθμισης πίεσης ( $N_2/O_2$ ). Ακολουθεί η ομοιογενοποίηση της σύστασης του μίγματος και λαμβάνεται το αρχικό φάσμα υπερύθρου. Το αντιδρών μίγμα αφήνεται στον αντιδραστήρα, περίπου, για μία ώρα, χρόνος αντιπροσωπευτικός για την συμπερίληψη του φαινομένου σε ένα κινητικό πείραμα, ενώ παράλληλα λαμβάνονται, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, φάσματα υπερύθρου. Οι

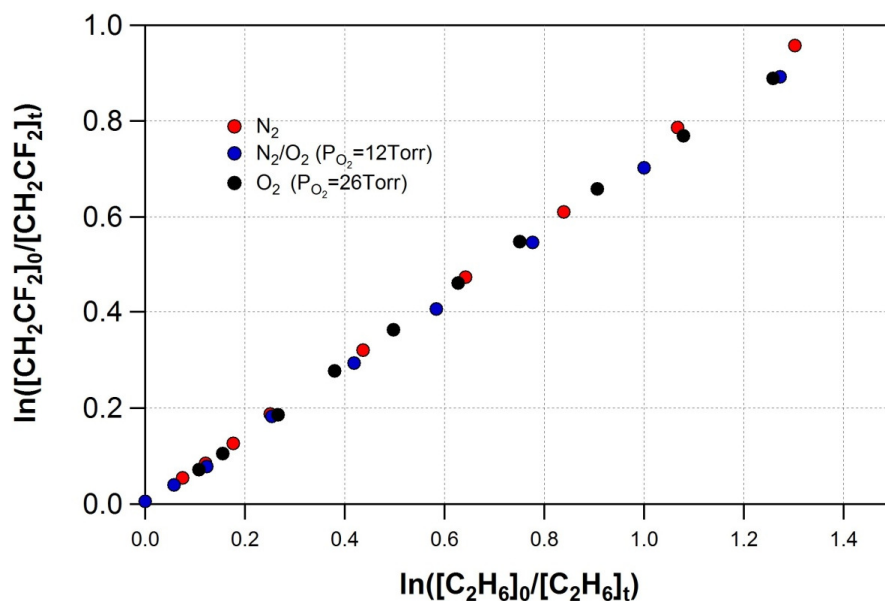
μεταβολές στην απορροφητικότητα των κορυφών των δύο ενώσεων που παρατηρήθηκαν ήταν εντός των τυχαίων σφαλμάτων μέτρησης  $\Delta A < 0.5 \%$ , γεγονός που δηλώνει την απουσία οποιασδήποτε σημαντικής διεργασίας θερμικής διάσπασης, υδρόλυσης ή προσρόφησης των ενώσεων στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Η συνεισφορά των συγκεκριμένων δευτερογενών διεργασιών, καθώς και όσων περιγράφονται ακολούθως ελέγχθηκε σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, που διεξήχθησαν τα πειράματα της παρούσας εργασίας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για τον έλεγχο της πιθανής φωτοδιάσπασης των αντιδρώντων ήταν παρεμφερής με την διαφορά ότι το αντιδρών μίγμα αποτελούνταν μόνο από τα δύο αντιδρώντα και το αέριο ρύθμισης πίεσης. Κατόπιν ομογενοποίησης του μίγματος λαμβάνεται φάσμα υπερύθρου και ακολουθεί ακτινοβολία του μίγματος, με ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda = 355 \text{ nm}$ , συνεχώς, για περίπου 15min. Ταυτόχρονα, λαμβάνονται φάσματα υπερύθρου για την παρακολούθηση τυχόν μεταβολών στην σύσταση του μίγματος. Όπως και προηγούμενα, οι μεταβολές στην ένταση των κορυφών που παρατηρήθηκαν ήταν εντός των τυχαίων σφαλμάτων δηλώνοντας ότι οι ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στα κινητικά πειράματα δεν φωτοδιασπώνται σημαντικά από ακτινοβολία  $\lambda = 355 \text{ nm}$  και συνεπώς δεν επηρεάζουν τις κινητικές μετρήσεις στο εύρος της αβεβαιότητας που περιέχουν.

#### *4.6.2 Έλεγχος Δευτερογενούς Κατανάλωσης Αντιδρώντων με τα Προϊόντα*

Όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος RR για τη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας αντιδράσεων βασίζεται στην ποσοτικοποίηση κατανάλωσης των αντιδρώντων αποκλειστικά από την δραστική οντότητα, X. Τα πρωτογενή προϊόντα, που παράγονται κατά την αντίδραση των δυο ενώσεων με την δραστική οντότητα, είναι κυρίως αλκυλο-ρίζες ή αλογονωμένες αλκυλο-ρίζες, οι οποίες ακόμα και σε μικρές ποσότητες, δύνανται να καταναλώσουν τα αρχικά αντιδρώντα.<sup>1</sup> Για την αποφυγή της δευτερογενούς κατανάλωσης των αντιδρώντων από τις παραγόμενες ρίζες χρησιμοποιείται μια ένωση απομάκρυνσης των ριζών, γνωστή ως radical scavenger, η οποία αντιδρά ταχύτατα με τις ρίζες και τις καταναλώνει σε μια παράλληλη αντίδραση. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκε το  $\text{O}_2$ , του οποίου ο συντελεστής ταχύτητας αντίδρασης με αυτές τις ρίζες είναι της τάξης  $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ενώ βρίσκεται πάντα σε μεγάλη περίσσεια.<sup>8</sup> Οι συναγωνιστικές αντιδράσεις κατανάλωσης των ριζών είναι οι εξής:



Ο συναγωνισμός των παράλληλων αντιδράσεων θα καθοριστεί από την αφθονία του O<sub>2</sub> στο σύστημα. Για τον έλεγχο της ελάχιστης ποσότητας O<sub>2</sub>, που απαιτείται για να γίνει αποτελεσματικά η απομάκρυνση των ριζών, πραγματοποιούνται πειράματα μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας παρουσία O<sub>2</sub>, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, καθώς και πλήρους απουσίας του.

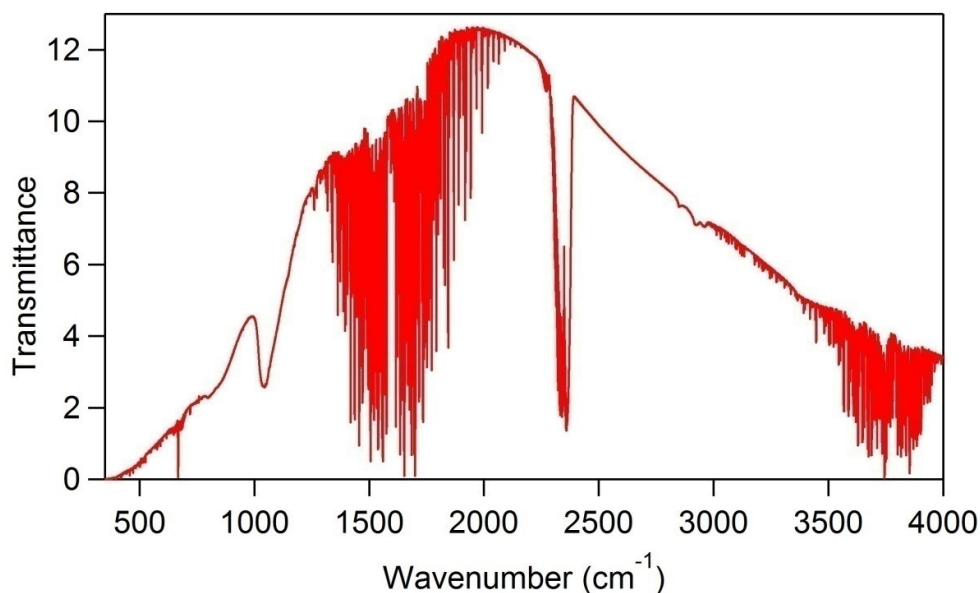


**Δ.4.6.1** Πειράματα ελέγχου ύπαρξης δευτερογενείας στην κινητική μελέτη της αντίδρασης CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> + Cl, σε θερμοκρασία 296 K και συνολική πίεση 50 Torr. Με διαφορετικά χρώματα συμβολίζονται τα πειράματα με διαφορετικές μερικές πιέσεις μοριακού οξυγόνου. Οι διαφορετικές πιέσεις O<sub>2</sub> καταγράφονται στην παρένθεση.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ.4.6.1, η παρουσία O<sub>2</sub>, φαίνεται να μην διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον μετρούμενο συντελεστή ταχύτητας (εντός των ορίων των τυχαίων σφαλμάτων των πειραματικών μετρήσεων). Ωστόσο, το σύνολο των κινητικών πειραμάτων διεξήχθη σε συνθήκες περίσσειας O<sub>2</sub>.

#### 4.7 Τυπικό Πείραμα Προσδιορισμού του Συντελεστή Σχετικής Ταχύτητας Αντίδρασης

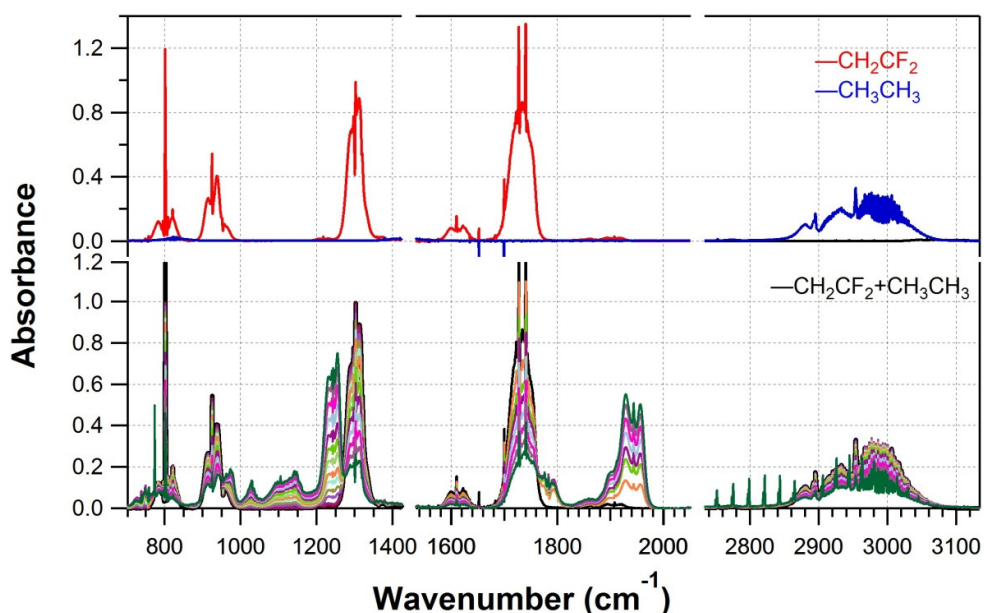
Το πρώτο στάδιο που ακολουθείται σε ένα τυπικό πείραμα προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας είναι η λήψη του φάσματος υποβάθρου (Background), δηλαδή του φάσματος διαπερατότητας του οπτικού κελιού παρουσία συνθετικού αέρα ( $N_2/O_2$ ), πίεσης ίσης με αυτή στην οποία θα διεξαχθεί η κινητική μέτρηση. Στο φάσμα υποβάθρου που απεικονίζεται στην εικόνα Δ.4.7.1, φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές της υγρασίας ( $H_2O$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ), που οφείλονται στην παρουσία των μορίων αυτών στο συμβολόμετρο και το χώρο ανίχνευσης. Οι συγκεκριμένες ταινίες είναι εφικτό να περιοριστούν σημαντικά με τη συνεχή ροή υπερκάθαρου  $N_2$  ( $N_2$  purging) στους ανωτέρω χώρους.



**Δ.4.7.1** Φάσμα Υποβάθρου σε θερμοκρασία 296 K, πίεση 700 Torr και διακριτική ικανότητα  $R = 1\text{cm}^{-1}$ . Οι κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα είναι οι χαρακτηριστικές δονήσεις κάμψης - έκτασης του  $H_2O$  και  $CO_2$  που υπάρχουν στο συμβολόμετρο και το θάλαμο ανίχνευσης.

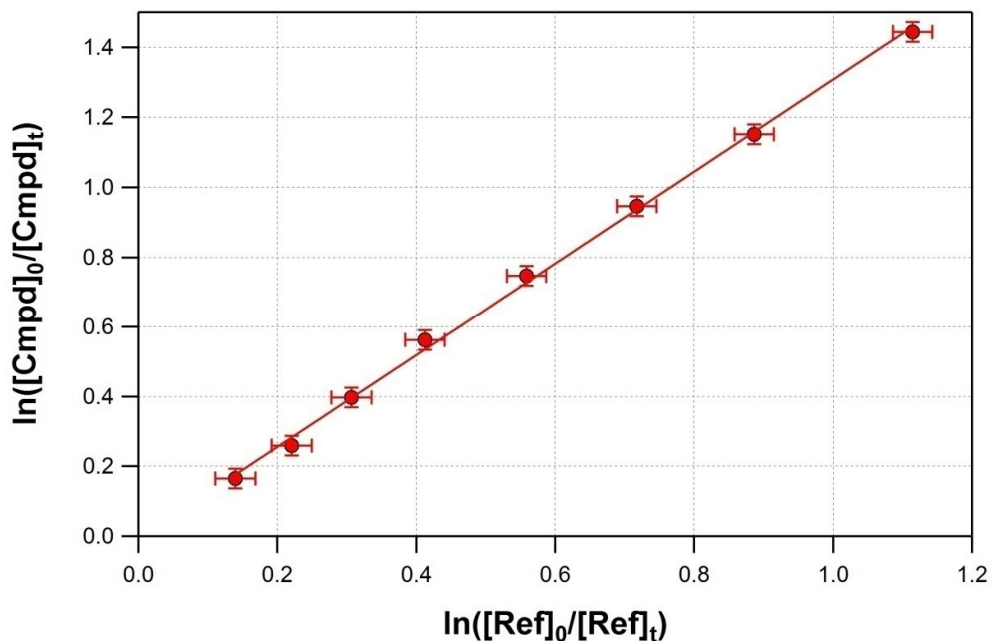
Το επόμενο στάδιο αποτελεί η εισαγωγή των αντιδρώντων (το  $CH_2=CHF$  ή  $CH_2=CF_2$ , το μόριο αναφοράς  $CH_3CH_3$  ή  $CH_3CH_2CH_3$ , το μοριακό  $Cl_2$  και το αέριο ρύθμισης πίεσης) στον αντιδραστήρα και η ομοιογενοποίηση της σύστασης του μίγματος μεταξύ του αντιδραστήρα και του οπτικού κελιού ανίχνευσης εντός του φασματομέτρου FTIR. Μετά το πέρας της ομοιογενοποίησης (οι μεταβολές στην ένταση των κορυφών των φασμάτων υπερύθρου,

εμπίπτουν στο τυχαίο σφάλμα του οργάνου ( $\Delta A < 0.5\%$ ) λαμβάνεται το αρχικό φάσμα υπερέθρου (Δ.4.7.2.α). Η εκκίνηση της αντίδρασης πραγματοποιείται με την παραγωγή ατόμων Cl κατά την ακτινοβολία του αντιδρώντος μίγματος με ακτινοβολία μήκους κύματος  $\lambda = 355$  nm. Για την παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης λαμβάνονται φάσματα υπερέθρου μέχρι περίπου 80% κατανάλωσης των αντιδρώντων. Κατά την διάρκεια της ακτινοβολίας πραγματοποιείται ταυτόχρονα ανακύκλωση του αντιδρώντος μίγματος στους δυο χώρους. Ενδεικτικά τα φάσματα που λαμβάνονται κατά την πρόοδο της αντίδρασης  $\text{CH}_2=\text{CF}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{Products}$ , με αντίδραση αναφοράς  $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{Products}$ , φαίνονται στο γράφημα Δ.4.7.2.β.



Δ.4.7.2 α. Φάσμα υπερέθρου του  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  (κόκκινη γραμμή), φάσμα υπερέθρου του  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  (μπλέ γραμμή) β. Φάσμα των δύο αντιδρώντων (μαύρη γραμμή), φάσματα προϊόντων των δύο αντιδράσεων  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2 \rightarrow \text{Products}$ ,  $\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{Products}$  (χρωματιστές γραμμές).

Η μέτρηση του συντελεστή σχετικής ταχύτητας των αντιδράσεων προκύπτει μετά από κατασκευή διαγράμματος του λογαριθμικού λόγου των συγκεντρώσεων του προς μελέτη μορίου, σε σχέση με το μόριο αναφοράς, όπως προκύπτει από την επίλυση των νόμων ταχύτητας (E.4.1.3, Δ.4.7.3). Η ποσοτικοποίηση των καταναλώσεων των δύο αντιδρώντων γίνεται με την μέθοδο αφαίρεσης φασμάτων (subtraction), ενώ ο λόγος των συγκεντρώσεων προκύπτει ως λόγος τιμών απορροφητικότητας, μέσω του νόμου των Beer-Lambert.

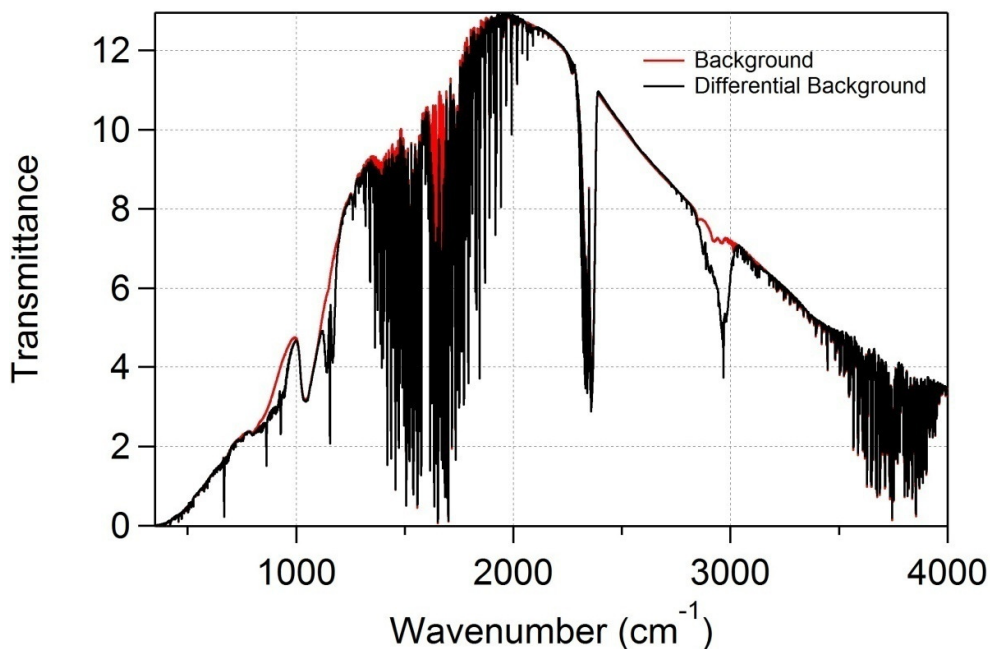


**Δ.4.7.3 Διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας. Η κλίση της ευθείας είναι ο λόγος των συντελεστών ταχύτητας των δυο συναγωνιστικών αντιδράσεων ( $k_{cmpd}/k_{ref}$ ).**

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ.4.7.2.β, η παραγωγή προϊόντων οπτικώς ενεργών στο υπέρυθρο, τα οποία έχουν παρεμφερείς χημικούς δεσμούς με τα αντιδρώντα, κάνει το φάσμα υπέρυθρου εξαιρετικά πολύπλοκο, κάτι που καθιστά δυσχερή και ενίοτε αναξιόπιστη την ποσοτική ανάλυσή του. Επιπλέον, η αφαίρεση των κορυφών των προϊόντων δεν είναι πάντα εφικτή λόγω έλλειψης πρότυπων φασμάτων. Για την απλοποίηση του φάσματος στα περισσότερα πειράματα της παρούσας διατριβής χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διαφορικής φασματοσκοπίας υπέρυθρου.

#### 4.8 Διαφορική Φασματοσκοπία Υπέρυθρου

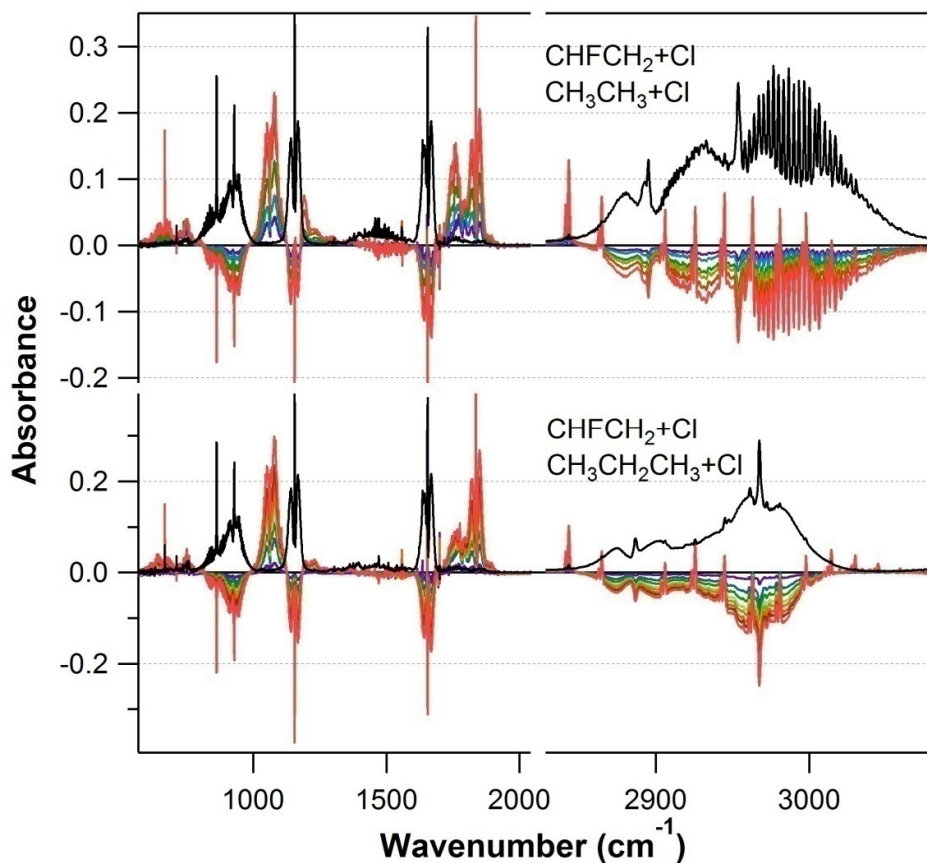
Η τεχνική της διαφορικής φασματοσκοπίας υπέρυθρου στηρίζεται στον διαχωρισμό της περιοχής της απορροφητικότητας σε δύο, όπου στην αρνητική περιοχή ( $\Delta A < 0$ ) εμφανίζονται τα αντιδρώντα και στην θετική περιοχή ( $\Delta A > 0$ ), τα προϊόντα. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι ίδια με αυτήν που περιγράφεται στην ενότητα 4.7, με μοναδική διαφορά τη λήψη ενός φάσματος υποβάθρου πριν την εκκίνηση της αντίδρασης (Δ.4.8.1).



**Δ.4.8.1** Φάσμα υποβάθρου πριν την εισαγωγή του αντιδρώντος μίγματος (κόκκινη γραμμή), φάσμα υποβάθρου μετά την εισαγωγή των αντιδρώντων (μαύρη γραμμή)

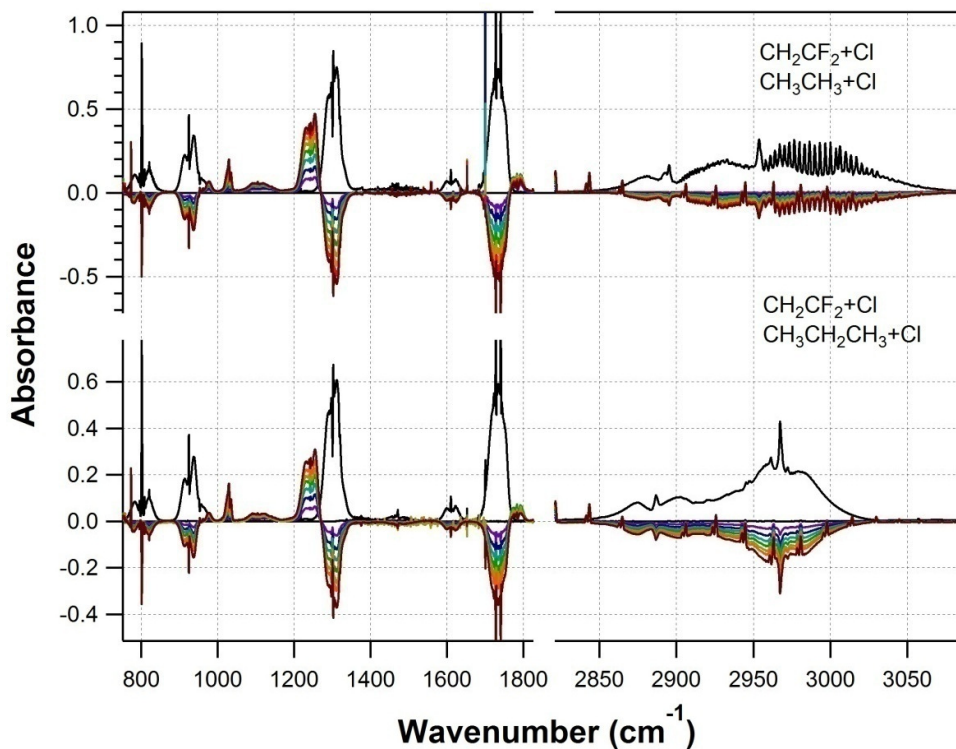
Στο συγκεκριμένο στάδιο τα αντιδρώντα έχουν εισαχθεί και ομοιογενοποιηθεί μεταξύ αντιδραστήρα και οπτικού κελιού και η λήψη του φάσματος υποβάθρου ορίζει τη μηδενική τιμή απορροφητικότητας για την περαιτέρω ανάλυση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, όπως αναφέρθηκε, στα φάσματα που λαμβάνονται μετά την εκκίνηση της αντίδρασης, οι κορυφές που αντιστοιχούν σε αντιδρώντα να εμφανίζονται στην αρνητική περιοχή απορροφητικότητας, καθώς αυτά καταναλώνονται, ενώ οι κορυφές των προϊόντων αυξάνουσες να εμφανίζονται στην θετική περιοχή. Ενδεικτικά, τα διαφορικά φάσματα απορρόφησης που λαμβάνονται, κατά την μελέτη της αντίδρασης του Cl με το  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και με τα δύο μόρια αναφοράς αναπαρίστανται στην εικόνα Δ.4.8.2. Για την ανάλυση των φασμάτων έχει αναπτυχθεί κατάλληλο, εσωτερικό του εργαστηρίου LAPKIN, λογισμικό αφαίρεσης φασμάτων χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα σχεδίασης γραφικών παραστάσεων Wavemetrics – Igor Pro, v. 6.37, που διαθέτει δική του γλώσσα προγραμματισμού. Η χρήση του συγκεκριμένου κώδικα παρέχει τη δυνατότητα παρακολούθησης των μεταβολών σε όλο το φάσμα και την συνδυαστική παρατήρηση της επίδρασης οποιασδήποτε αφαίρεσης πρότυπων φασμάτων αντιδρώντων ή/και προϊόντων, σε όλες τις κορυφές αντιδρώντων και προϊόντων.





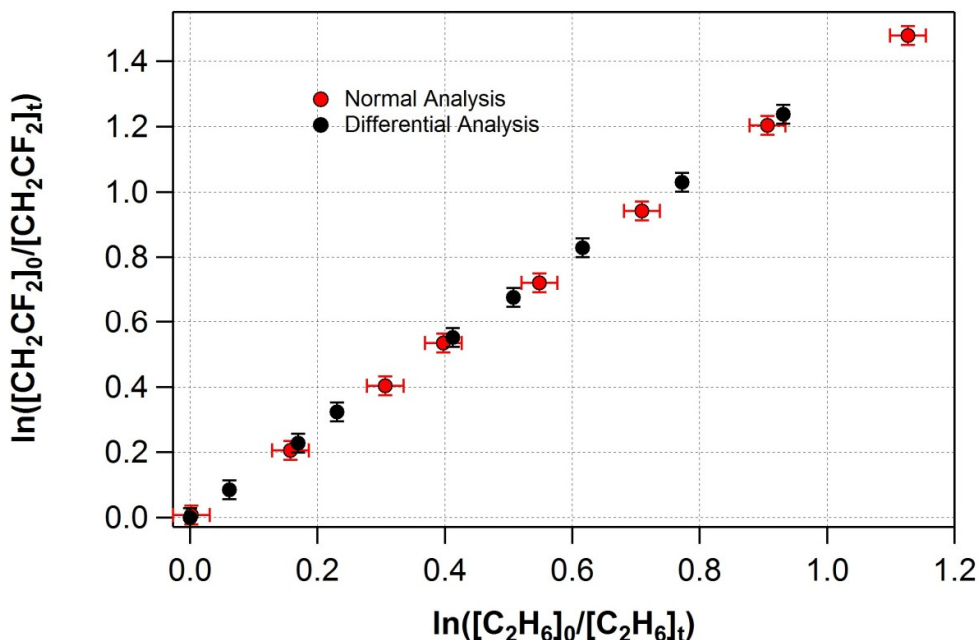
**Δ.4.8.2 Τεχνική Διαφορικής Φασματοσκοπίας για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{CH}_2=\text{CHF} + \text{Cl}$  σε θερμοκρασία 333 K, πίεση 700 Torr, με μόρια αναφοράς το  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  (πάνω πάνελ) και το  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  (κάτω πάνελ). Με μαύρη γραμμή διαγράφονται τα αρχικά φάσματα των αντιδρώντων και με χρωματιστές γραμμές τα φάσματα προόδου των αντιδράσεων.**

Για την διερεύνηση της συμφωνίας των δύο μεθόδων ανάλυσης (reproducibility – αναπαραγωγισιμότητα μετρήσεων) μεταξύ τους και με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα εμπορικά διαθέσιμα προγράμματα, πραγματοποιήθηκαν κινητικά πειράματα στις ίδιες συνθήκες T, P και αναλύθηκαν με όλους τους διαθέσιμους τρόπους. Ενδεικτικά αποτελέσματα αποτυπώνονται στο σχήμα Δ.4.8.4



**Δ.4.8.3 Τεχνική Διαφορικής Φασματοσκοπίας για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{CH}_2=\text{CF}_2 + \text{Cl}$  σε θερμοκρασία 253 K, πίεση 700 Torr, με μόρια αναφοράς το  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  (πάνω πάνελ) και το  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  (κάτω πάνελ). Με μαύρη γραμμή διαγράφονται τα αρχικά φάσματα των αντιδρώντων και με χρωματιστές γραμμές τα φάσματα προϊόντων των αντιδράσεων.**

Οι τιμές στη σχετική διαφορά των συντελεστών ταχύτητας του συνόλου των αντιδράσεων που μελετήθηκαν χρησιμοποιώντας με τις δύο τεχνικές ανάλυσης και τα διαφορετικά λογισμικά προγράμματα δεν υπερέβησαν ποτέ το 1 %. Η όποια απόκλιση αποδίδεται στην υποκειμενικότητα του αναλύτη. Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη διαφορά εμπίπτει στο εύρος του τυχαίου σφάλματος της γραμμικής προσαρμογής των πειραματικών σημείων, με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και όριο εμπιστοσύνης 95.4 %.



Δ.4.8.4 Μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{CH}_2=\text{CF}_2 + \text{Cl}$  σε θερμοκρασία 296 K, και πίεση 700 Torr μέσω διαφορικής φασματοσκοπίας υπερύθρου (μαύρα σημεία) και απλής φασματοσκοπίας υπερύθρου (κόκκινα σημεία).

#### 4.9 Χαρακτηρισμός – Ποσοτικοποίηση Προϊόντων (Product Yield)

Τα τελικά προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν για την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  ήταν η μονοφθοριωμένη φορμαλδεΐδη ( $\text{HCOF}$ ) και η χλωροφορμαλδεΐδη ( $\text{HCOCl}$ ). Τα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν στην αντίδραση του  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  με το  $\text{Cl}$  είναι η υπερφθοριωμένη φορμαλδεΐδη ( $\text{FCOF}$ ) και η  $\text{HCOCl}$ .

Η μέτρηση απόδοσης παραγωγής προϊόντων έγινε με την τεχνική διαφορικής φασματοσκοπίας. Για την διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων εισάγονται στον αντιδραστήρα η ένωση ενδιαφέροντος ( $\text{CH}_2=\text{CHF}$  ή  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ) το μοριακό  $\text{Cl}_2$  και το αέριο ρύθμισης πίεσης ( $\text{N}_2/\text{O}_2$ ). Κατόπιν ομογενοποίησης του μίγματος λαμβάνεται φάσμα υποβάθρου και στη συνέχεια το μίγμα ακτινοβολείται σταδιακά μέχρι πλήρους καταπόνησης των αντιδρώντων. Η απόδοση παραγωγής ( $Y$ ) του εκάστοτε προϊόντος δίνεται ως ο λόγος της μεταβολής της συγκέντρωσης του προϊόντος, ως προς την μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος σύμφωνα με την έκφραση:

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

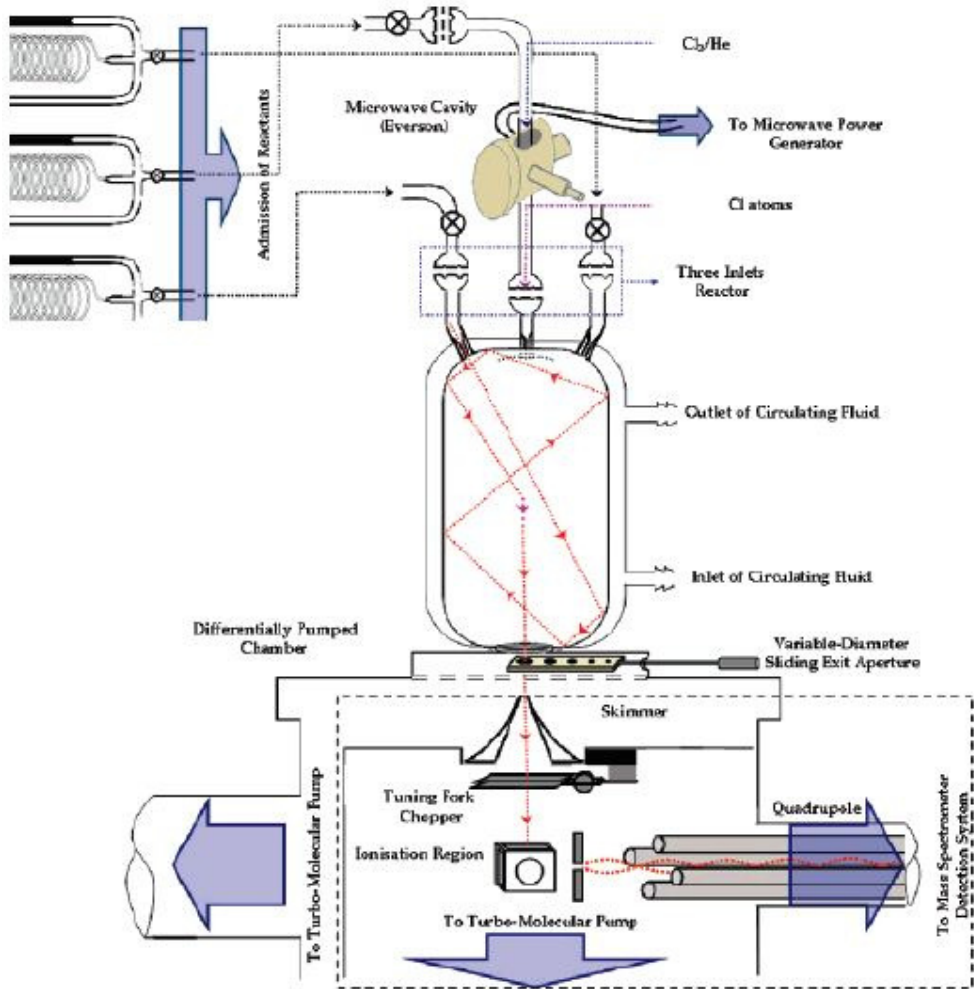
Η ποσοτικοποίηση της συγκέντρωσης των προϊόντων γίνεται μέσω του νόμου των Beer–Lambert:

$$A = \sigma(\lambda, T) \times l \times [M] \quad \text{E.4.9.2}$$

Η ενεργός διατομή απορρόφησης των  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  προσδιορίστηκε πειραματικά και η χαρακτηριστική τιμή που χρησιμοποιήθηκε για το  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και το  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  είναι  $\sigma_{\text{CH}_2=\text{CHF}}(1642 \text{ cm}^{-1}, 296 \text{ K}) = (3.01 \pm 0.16) \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  και  $\sigma_{\text{CH}_2=\text{CF}_2}(1311 \text{ cm}^{-1}, 296 \text{ K}) = (8.47 \pm 0.42) \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ , αντίστοιχα. Τα σφάλματα αντιστοιχούν στο 2σ της αβεβαιότητας της γραμμικής προσαρμογής των πειραματικών σημείων και εκφράζονται σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 %. Αξίζει να σημειωθεί ότι, σε όλες τις περιπτώσεις, η τεταγμένη επί τον y ήταν πολύ μικρή, < 2 %, και συμπεριλάμβανε στο εύρος της αβεβαιότητας σε επίπεδο 68 %, την αρχή των αξόνων, (0,0), όπως προβλέπεται από τον νόμο των Beer–Lambert. Η τιμή της ενεργού διατομής απορρόφησης για το  $\text{HCOCl}$  λήφθηκε από την εργασία των V. C. Papadimitriou *et. al.*<sup>9</sup>  $\sigma_{\text{HCOCl}}(1793 \text{ cm}^{-1}, 296 \text{ K}) = 1.63 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ .

#### 4.10 VLPR – QMS

Η δεύτερη τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή πειραμάτων σε συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης  $P = 0.002 \text{ Torr}$  (όριο μηδενικής πίεσης), είναι η τεχνική συνεχούς ροής του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (Very Low Pressure Reactor, VLPR) συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS). Η σχηματική αναπαράσταση της διάταξης φαίνεται στην εικόνα Σ.4.10.1 και η αναλυτική περιγραφή της οργανολογίας έχει περιγραφεί εκτεταμένα σε δημοσιεύσεις της ερευνητικής ομάδας του LAPKIN.<sup>10,6</sup> Συνεπώς, στην παρούσα εργασία περιγράφονται μόνο τα κύρια δομικά στοιχεία της διάταξης και τα κρίσιμα σημεία για την εξαγωγή του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας με την εν λόγω μεθοδολογία.



Σ.4.10.1 Σχηματική απεικόνιση της διάταξης VLPR-QMS. Τα βασικά μέρη της διάταξης αποτελούν α) το σύστημα παροχής αερίων (τριχοειδής σωλήνες), β) ο αντιδραστήρας Knudsen γ) το σύστημα ανίχνευσης (QMS), δ) το σύστημα εκκένωσης (στροβιλομοριακές και περιστροφικές αντλίες).

#### 4.10.1 Οργανολογία VLPR

Τα βασικά τμήματα της διάταξης είναι τέσσερα: α) το σύστημα παροχής αντιδρώντων, που αποτελείται από τρεις ανεξάρτητες γραμμές παροχής και συμπεριλαμβάνουν ρυθμιστικούς όγκους (Buffer Volumes) και τριχοειδής σωλήνες, για την ελεγχόμενη παροχή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα, β) Το σύστημα αντίδρασης, που περιλαμβάνει το χώρο που παράγονται τα δραστικά συστατικά και συντελείται η αντίδραση (αντιδραστήρας Knudsen), γ) το σύστημα ανίχνευσης, που το αποτελεί ένα τετραπολικό φασματόμετρο μαζών (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS) και δ) το σύστημα εκκένωσης, που αποτελείται από

ένα διαφορικό σύστημα πλευρικής άντλησης (αντλία διαχύσεως ελαίου) και κάθετης άντλησης (στροβιλομοριακή αντλία).

#### *4.10.1.1 Σύστημα Αντίδρασης – Παραγωγή Ατόμων Cl*

Το κυριότερο μέρος της διάταξης το αποτελεί ο αντιδραστήρας Knudsen, εντός του οποίου συντελούνται δύο ανταγωνιστικές φυσικές διεργασίες, η σταθερή παροχή και η διαφυγή των μορίων. Συγκεκριμένα, το άνω μέρος του αντιδραστήρα Knudsen είναι εφοδιασμένο με δυο ή τρεις ανεξάρτητες εισόδους αερίων, ανάλογα με τις ανάγκες του πειράματος, ενώ στο κάτω μέρος υπάρχει μια μεταβαλλόμενης διαμέτρου οπή διαφυγής (1-5 mm). Στην μια είσοδο του αντιδραστήρα είναι προσαρτημένος, ένας σωλήνας από χαλαζία (quartz-tube), δια μέσω του οποίου ρέει το μίγμα μοριακού χλωρίου σε ήλιο (~5% Cl<sub>2</sub>/He). Η παραγωγή του ατομικού Cl γίνεται μέσω μικροκυματικής εκκένωσης (Microwave Discharge) ρέοντος μίγματος Cl<sub>2</sub>/He υψηλής έντασης, που εφαρμόζεται στο εξωτερικό του σωλήνα με τη χρήση κοιλότητας Evenson. Η αρχική ηλεκτρική εκκένωση έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ηλεκτρικών φορέων (ιόντα και ηλεκτρόνια), που υπό την συνεχή επίδραση μικροκυματικού πεδίου (35 W, στα 2.45 GHz) δημιουργούν εκ νέου ηλεκτρικούς φορείς (πλάσμα). Για την παραγωγή και συντήρηση του πλάσματος γίνεται χρήση ενός πηνίου στιγμιαίας εκκένωσης (Tesla Coil, Electro-Technic Products BD-10A), μιας γεννήτριας μικροκυματικής ισχύος (2.45GHz EMS Mictotron 200 MKIII) και όπως αναφέρθηκε, μιας κοιλότητας Evenson.<sup>11</sup> Το πλάσμα συνίσταται από ανιόντα, κατιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια, ενώ εμπεριέχει επίσης ουδέτερα μόρια και ρίζες. Τα ιόντα κατά την κρούση τους με τα τοιχώματα και με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια παράγουν τελικά τα άτομα χλωρίου που εισέρχονται στον αντιδραστήρα. Για την αποφυγή του επανασυνδυασμού των ατόμων Cl προς παραγωγή Cl<sub>2</sub>, τα τοιχώματα του χαλαζία, είναι εσωτερικά επιστρωμένα με ένα μίγμα οξέων H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 3/1.

#### *4.10.1.2 Σύστημα Εκκένωσης – Σύστημα Ανίχνευσης*

Για την ανίχνευση της προόδου της αντίδρασης χρησιμοποιείται η τεχνική της τετραπολικής φασματομετρίας μαζών (Quadrupole Mass Spectrometry, QMS). Η συγκεκριμένη τεχνική απαιτεί την ύπαρξη υψηλού κενού στον χώρο ανίχνευσης. Για την δημιουργία υψηλού κενού ( $\approx 10^{-7}$  Torr) χρησιμοποιείται ένα σύστημα διαφορικής άντλησης που συνίσταται από μια

στροβιλομοριακή αντλία και μια αντλία διαχύσεως ελαίου. Το αρχικό κενό το δημιουργούν δύο περιστροφικές αντλίες συνδεδεμένες σε σειρά με τις αντλίες υψηλού κενού. Περίπου το 0.1% των μορίων που εξέρχονται από τον αντιδραστήρα κατευθύνονται στο σύστημα ανίχνευσης, όπου και διαμορφώνονται σε μια ευρεία μοριακή δέσμη, μέσω κατάλληλα σχεδιασμένου κόλουρου κώνου (skimmer), που παραλληλίζει τις ταχύτητες των μορίων. Η παραγωγή της μοριακής δέσμης είναι απαραίτητη για την αποφυγή οποιασδήποτε χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων μετά την έξοδό τους από τον αντιδραστήρα. Τα μόρια, κατευθύνονται στο θάλαμο ιονισμού, όπου ιονίζονται με την τεχνική επίδρασης ηλεκτρονίων υψηλής κινητικής ενέργειας (Electron Impact). Με την χρήση κατάλληλων δυναμικών τα ιόντα κατευθύνονται στο τετράπολο, όπου διαχωρίζονται με βάση το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους,  $m/z$ . Τα ιόντα που εξέρχονται από το τετράπολο κατευθύνονται σε έναν δευτερογενή ηλεκτρονικό πολλαπλασιαστή (Secondary Electron Multiplier, SEM), που συντελείται ο πολλαπλασιασμός του σήματος, μέσω έκλυσης δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το τελικό σήμα καταγράφεται από το ηλεκτρόμετρο και με προγράμματα εσωτερικής κατασκευής συλλέγεται ψηφιακά για την περαιτέρω ανάλυσή του.

#### 4.10.2 Γενικές Αρχές VLPR

Η τεχνική του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης, είναι μια τεχνική συνεχούς ροής, κατά την οποία η σταθερή παροχή και διαφυγή των μορίων προς και από τον αντιδραστήρα δημιουργούν συνθήκες στάσιμης κατάστασης (Steady-State), στο εσωτερικό του:

$$\frac{d[M]}{dt} \cong 0 \quad \text{E.4.10.2.1}$$

Η συγκέντρωση των μορίων στον αντιδραστήρα εξαρτάται αποκλειστικά από την ταχύτητα παροχής  $F_{in}^M$  και διαφυγής των μορίων  $F_{out}^M$ , δυο φυσικές διεργασίες που συντελούνται με ίσες ταχύτητες και μετρούνται:

$$\frac{F_{in}^M}{V} = \frac{F_{out}^M}{V} \quad \text{E.4.10.2.2}$$

Τα διαφυγή των μορίων ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης και σχετίζεται με την συγκέντρωση σύμφωνα με την έκφραση:

$$\frac{F_{out}^M}{V_r} = k_{esc}^M [M] \quad \text{E.4.10.2.3}$$

όπου  $k_{esc}$  ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής των μορίων από τον αντιδραστήρα. Το  $k_{esc}$  εξαρτάται από την μάζα του μορίου, την θερμοκρασία, καθώς επίσης από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα:

$$k_{esc}^M \equiv \frac{1}{t_r} = A_{esc} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{E.4.10.2.4}$$

Η παράμετρος  $A_{esc}$  εξαρτάται αποκλειστικά από τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα (όγκος αντιδραστήρα και διάμετρος οπής διαφυγής) και μετράται πειραματικά σε ανεξάρτητα πειράματα απότομης διακοπής ροής (abrupt-stop-flow).<sup>6</sup>

Υπό συνθήκες διεξαγωγής μιας χημικής αντίδρασης, η κατανάλωση του μορίου συντελείται μέσω δυο διεργασιών, της διαφυγής και της αντίδρασης και σε αυτή την περίπτωση η συνθήκη στάσιμη κατάσταση, για το μόριο M, περιγράφεται από την έκφραση:

$$\frac{F_{out}^M}{V} = k_{esc}^M [M] + k_r [M][R] \quad \text{E.4.10.2.5}$$

Οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$  ποσοτικοποιήθηκαν με την μέθοδο απόλυτης ταχύτητας, όπου σε συνθήκες στάσιμης κατάστασης μετριέται η κατανάλωση της δραστικής οντότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης της μελετούμενης ένωσης. Συγκεκριμένα διατηρώντας σταθερή την ροή του  $\text{Cl}_2$ , σε συνθήκες απλής παροχής, καθώς επίσης υπό συνθήκες αντίδρασης, μπορεί να εφαρμοστεί η πειραματικά προσδιοριζόμενη συνθήκη στάσιμης κατάστασης για τα άτομα Cl και να προκύψει η γενική έκφραση προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας:

$$k_{esc}^{Cl} \left( \frac{[\text{Cl}]_0}{[\text{Cl}]_r} - 1 \right) = k_r [M]_r \quad \text{E.4.10.2.6}$$

Επιπρόσθετα, μέσω εφαρμογής των νόμων ταχύτητας και της στάσιμης κατάστασης, που πειραματικά αποδεικνύεται η ισχύς της για το HCl, ποσοτικοποιήθηκε επίσης ο συντελεστής ταχύτητας παραγωγής HCl:

$$k_{esc}^{HCl} \left( \frac{[\text{HCl}]_r - [\text{HCl}]_0}{[\text{Cl}]_r} \right) = k_{HCl} [M]_r \quad \text{E.4.10.2.7}$$

Για την πραγματοποίηση οποιασδήποτε κινητικής μελέτης στο VLPR πρέπει αρχικά να ποσοτικοποιηθούν οι δυο φυσικές διεργασίες, δηλαδή ο ρυθμός παροχής των αντιδρώντων και ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής τους. Παράλληλα, για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης κάποιου ρέοντος μορίου, στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, γίνεται



βαθμονόμηση της συγκέντρωσης του μορίου με την ένταση που μετρείται στο φασματοόμετρο μαζών.

#### 4.10.2.1 Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής

Το σύστημα παροχής των αντιδρώντων αποτελείται από τρεις ανεξάρτητες γραμμές παροχής, που συμπεριλαμβάνουν ρυθμιστικούς όγκους (Buffer Volumes) και τριχοειδείς σωλήνες για την ελεγχόμενη παροχή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα.

Η ροή μορίων διαμέσου τριχοειδών σωλήνων περιγράφεται από την εξίσωση Poiseuille ως:

$$Q = \frac{\pi a^4}{8nl} P_{av} (P_2 - P_1) \quad \text{E.4.10.2.1.1}$$

Όπου  $Q$  η ροή ( $\text{mTorr dm}^3 \text{ s}^{-1}$ ),  $a$  : η ακτίνα του τριχοειδούς (cm),  $l$  : το μήκος του τριχοειδούς (cm),  $n$  : το ιξώδες του ρέοντος αερίου ( $\text{g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) και  $P_{av}$  : η μέση τιμή των πιέσεων  $P_1$  και  $P_2$  που επικρατούν στα άκρα του τριχοειδούς (mTorr).

Στο VLPR χρησιμοποιείται η τροποποιημένη έκφραση Poiseuille, όπου η ροή,  $Q$ , ανάγεται μέσω της καταστατικής εξίσωσης στην ποσότητα  $F$ , που περιγράφει τον ρυθμό ροής των μορίων προς τον αντιδραστήρα ( $\text{molecule s}^{-1}$ ) ως:

$$F = \frac{dN}{dt} = Q \frac{N_A}{RT} \quad \text{E.4.10.2.1.2}$$

Δεδομένου ότι η διαφορά πίεσης στα δύο άκρα του τριχοειδούς είναι μεταξύ 100 και 1000 Torr και λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά σφάλματα των μετρήσεων, μπορεί να θεωρηθεί ότι  $P_F - P_b \cong P_b$  και  $P_{av} \cong P_b/2$ , με αποτέλεσμα η έκφραση E.4.10.2.1.2 να απλοποιείται στη μορφή:

$$F = - \frac{N_A}{RT} \cdot \frac{\pi a^4}{16nl} P_b^2 \quad \text{E.4.10.2.1.3}$$

Η παράμετρος  $\frac{N_A}{RT} \cdot \frac{\pi a^4}{16nl}$  ορίζεται ως συντελεστής ροής  $A_F$  και οι διαστάσεις της είναι  $\text{molecule s}^{-1} \text{ Torr}^{-2}$ . Με την χρήση της καταστατικής εξίσωσης, η ροή στην έκφραση E.4.10.2.1.3 μπορεί να οριστεί σαν ρυθμός μεταβολής πίεσης:

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{1}{V_{buf}} \cdot \frac{\pi a^4}{16nl} P_b^2 \quad \text{E.4.10.2.1.4}$$

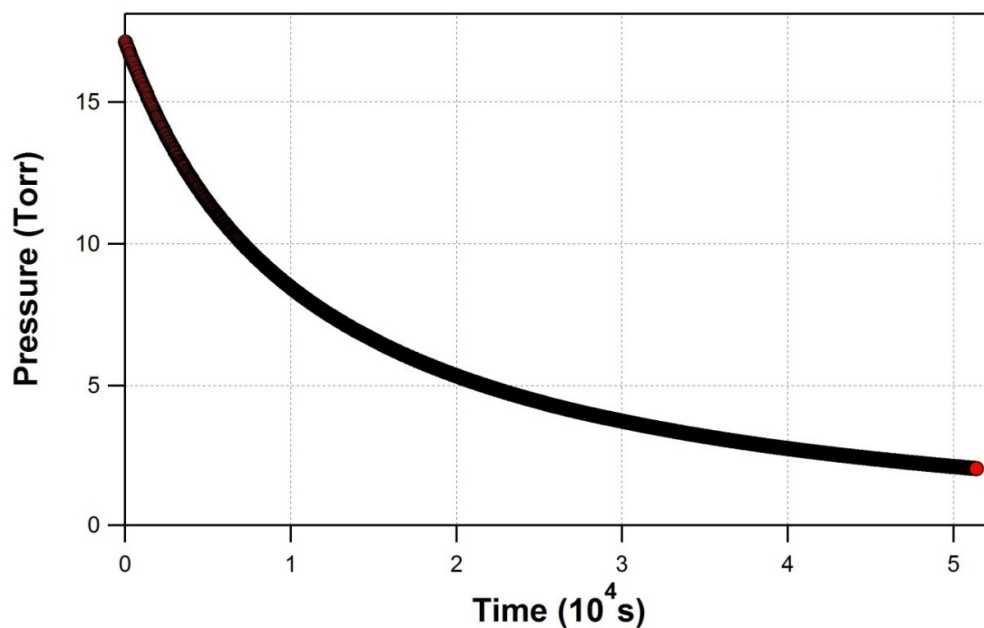
Η παράμετρος  $\frac{1}{V_{buf}} \cdot \frac{\pi a^4}{16nl}$  ορίζεται ως  $q_F$  και σχετίζεται με τον συντελεστή ροής μέσω της έκφρασης:

$$A_F = q_F \cdot \frac{N_A V_{buf}}{RT} \quad \text{E.4.10.2.1.5}$$

Ο προσδιορισμός των δυο αυτών παραμέτρων  $A_F$  και  $q_F$  γίνεται με την επίλυση της διαφορικής εξίσωσης (E.4.10.2.1.4), όπου προκύπτει:

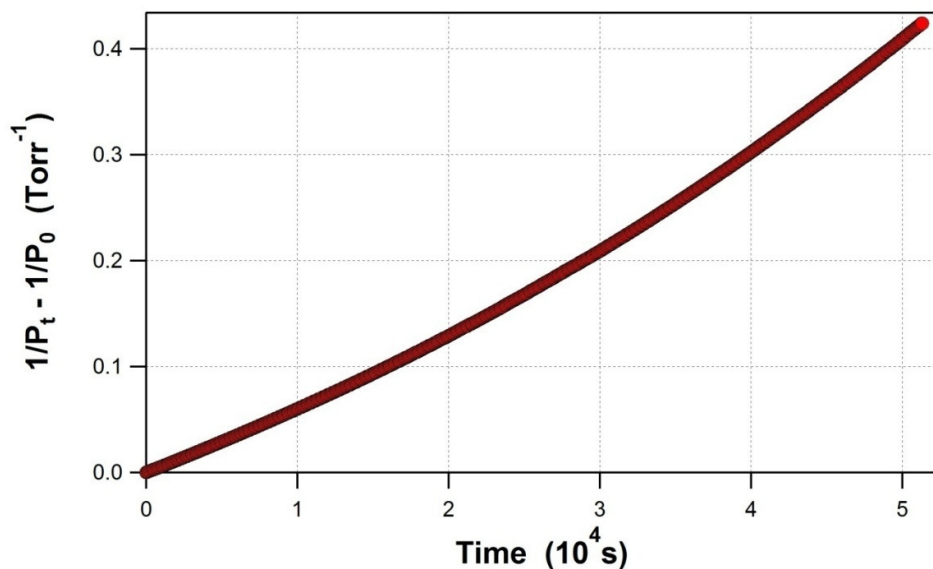
$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = q_F t \quad \text{E.4.10.2.1.6}$$

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ροής του μορίου, διεξάγεται ένα ανεξάρτητο πείραμα πτώσης της πίεσης του μορίου με τον χρόνο (Δ.4.10.2.1.1).



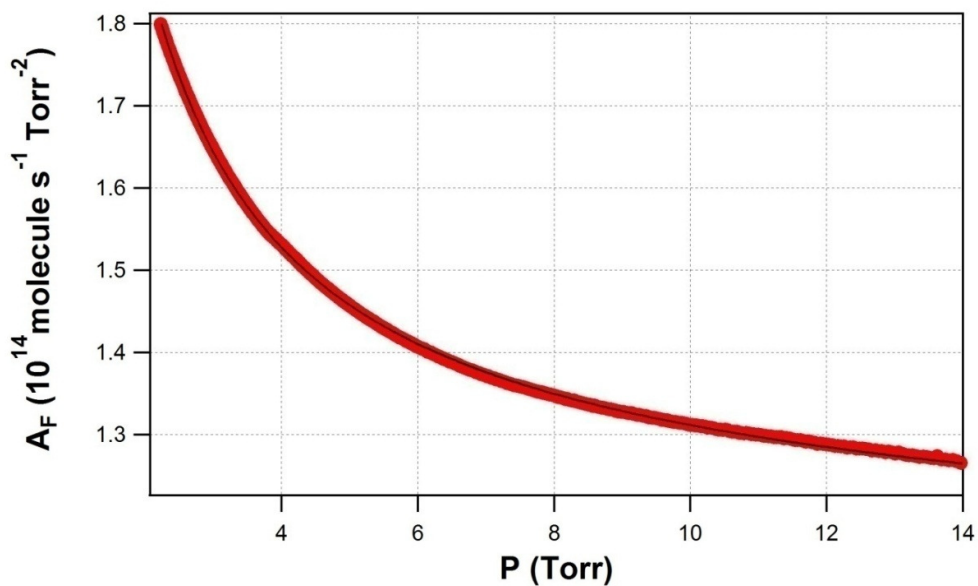
#### Δ.4.10.2.1.1. Πτώση της πίεσης συναρτήσει του χρόνου για το CH<sub>2</sub>=CHF.

Για τον προσδιορισμό του  $q_F$  (E.4.10.2.1.6), κατασκευάζεται διάγραμμα αντίστροφης πίεσης με το χρόνο (Δ.4.10.2.1.2)



**Δ.4.10.2.1.2** Διάγραμμα αντίστροφης πίεσης συναρτήσει του χρόνου, για τον προσδιορισμό του  $q_F$ . Η απόκλιση από την γραμμική συμπεριφορά δηλώνει την εξάρτηση του συντελεστή ροής  $A_F$  από την πίεση.

Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ροής του  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και την ποσοτικοποίηση της εξάρτησης του  $A_F$  από την πίεση κατασκευάζεται ένα διάγραμμα του συντελεστή ροής με την πίεση (Δ.4.10.2.1.3).



**Δ.4.10.2.1.3** Διάγραμμα προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή ροής  $A_F$  από την πίεση. Η τάση των σημείων προσαρμόζεται μέσω της έκφρασης  $A_F=B_F+C_F/P_b$

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων ροής  $B_F$ ,  $C_F$  επιτρέπει την άμεση συσχέτιση της ροής με την πίεση σύμφωνα με την σχέση :

$$F = (B_F + C_F/P_b)P_b^2 \quad \text{E.4.10.2.1.7}$$

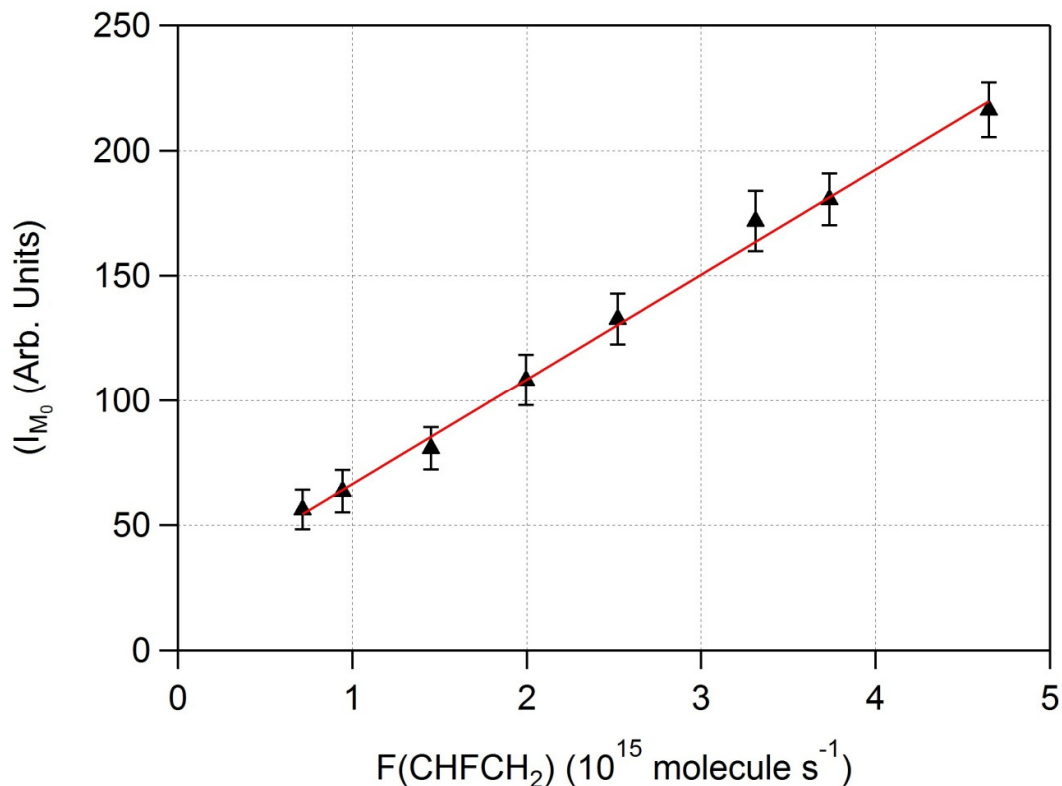
#### 4.10.2.2 Βαθμονόμηση Έντασης-Συγκέντρωσης

Σε συνθήκες στάσιμης κατάστασης, η συγκέντρωση του μορίου είναι δυνατό να προσδιοριστεί απευθείας, μέσω της ροής του μορίου στον αντιδραστήρα (παράγραφος 4.10.2), σύμφωνα με την έκφραση :

$$[M]^{ss} = \frac{F_{out}^M}{k_{esc}^M V_r} \quad \text{E.4.10.2.2.1}$$

Υπό συνθήκες διεξαγωγής μιας χημικής αντίδρασης, η κατανάλωση του μορίου συμπεριλαμβάνει την διαφυγή του από τον αντιδραστήρα και την χημική αντίδραση. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μορίου πραγματοποιείται ένα ανεξάρτητο πείραμα βαθμονόμησης της έντασης του σήματος του μορίου στο QMS, συναρτήσει της ροής, σε συνθήκες αποκλειστικής παροχής και διαφυγής του μορίου. Οι δύο ποσότητες συσχετίζονται με έναν συντελεστή βαθμονόμησης ροής,  $\alpha_M$ , σύμφωνα με την έκφραση:

$$I_M = \alpha_M F_{in} \quad \text{E.4.10.2.2.2}$$



**Δ.4.10.2.2.1 Πείραμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του CH<sub>2</sub>=CHF. Η κορυφή που παρακολουθείται στο MS είναι η μητρική του μορίου, m/z = 46.**

Με τον τρόπο αυτόν είναι δυνατό να προσδιοριστεί η συγκέντρωση ενός μορίου στον αντιδραστήρα, για οποιοσδήποτε συνθήκες, απλής παροχής ή/και αντίδρασης, από την άμεσα μετρούμενη ένταση της χαρακτηριστικής του κορυφής του στο φασματομέτρο μαζών, σύμφωνα με την έκφραση:

$$[M]^{ss} = \frac{I_M}{\alpha_M k_{esc}^M V_r} \quad \text{E.4.10.2.2.3}$$

#### 4.11 Αβεβαιότητα Μετρήσεων και Ανάλυση Σφαλμάτων

Για τον έλεγχο της εγκυρότητας οποιασδήποτε μέτρησης πρέπει, πρώτα, να προσδιοριστούν οι παράγοντες εισαγωγής σφάλματος, σε όλα τα στάδια μέτρησης και ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Το κύριο συστηματικό σφάλμα στην τεχνική του VLPR, εισάγεται κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μορίων, που αφορά στα σφάλματα από την παρασκευή των μιγμάτων και από τον προσδιορισμό των παραμέτρων ροής. Συγκεκριμένα σφάλματα

στην μέτρηση ροής των μορίων ή αλλαγές στην ευαισθησία του QMS, περιλαμβάνονται στον συντελεστή βαθμονόμησης έντασης-ροής ( $\alpha_M$ ), ο οποίος προσδιορίζεται σε καθημερινή βάση. Παράλληλα, λόγω της δυσκολίας ποσοτικοποίησης του συντελεστή βαθμονόμησης του HCl, καθώς πρόκειται για ένα «κολλώδες» μόριο, που προσροφάται στην επιφάνεια του αντιδραστήρα και των τμημάτων ροής, με αποτέλεσμα να ενδέχεται να ρέει ανομοιόμορφα, ο συντελεστής  $\alpha_{HCl}$ , προσδιορίζεται έμμεσα, μέσω του αντίστοιχου συντελεστή των ατόμων Cl, σε ανεξάρτητο πείραμα προσδιορισμού του λόγου ( $r_{Cl}^{HCl} = \frac{\alpha_{HCl}}{\alpha_{Cl}}$ ). Η εκτιμώμενη αβεβαιότητα στον συντελεστή απόλυτης ταχύτητας σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % εκτιμάται ~10%.

Τα κύρια συστηματικά σφάλματα που δύνανται να επηρεάσουν την μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας, με τη μέθοδο RR εμπεριέχουν την απόκλιση της βαθμονόμησης των μετρητών πίεσης και τη συστηματική αβεβαιότητα του συντελεστή ταχύτητας αντίδρασης του μορίου αναφοράς ( $k_{Ref}$ ) με την προς μελέτη δραστική οντότητα. Συγκεκριμένα, η χρησιμοποιούμενη τιμή του  $k_{Ref}$ , ενδέχεται να εμπεριέχει και κάποιο συστηματικό σφάλμα μέτρησης (+ ή -) πέραν των τυχαίων σφαλμάτων. Για τον περιορισμό των συστηματικών σφαλμάτων μέτρησης, που επηρεάζουν την ακρίβεια μέτρησης (accuracy) μιας τιμής, υπάρχουν διάφορα στάδια ελέγχου. Για την αξιόπιστη μέτρηση της πίεσης οι μεταλλάκτες μέτρησης πίεσης, που χρησιμοποιούνται, βαθμονομούνται συστηματικά, αντιπαραβάλλοντας το συνολικό εύρος απόκρισής τους, με δύο μανόμετρα στήλης υδραργύρου και ελαίου. Η τελική αβεβαιότητα στην μέτρηση της πίεσης για τους μεταλλάκτες και τις διαφραγματικές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στη διάταξη είναι  $dP = \pm 0.5 \%$  (0.5 Torr σε ένδειξη 100 Torr). Στις μετρήσεις του σχετικού συντελεστή ταχύτητας, όπου χρησιμοποιείται ο συντελεστής ταχύτητας μιας αντίδρασης αναφοράς, χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά μόρια αναφοράς, των όποιων οι συντελεστές ταχύτητας λαμβάνονται από κινητικά δεδομένα που έχουν αποτιμηθεί από το NASA/JPL panel και επιλέγονται αντιδράσεις, ει δυνατόν, που η συνολική αβεβαιότητά τους δεν υπερβαίνει το 7%. Τα τυχαία σφάλματα σχετίζονται κυρίως με την διακριτική ικανότητα του εκάστοτε οργάνου και την ικανότητα διάκρισης του πειραματιστή. Τα τυχαία σφάλματα στις κινητικές μετρήσεις προσδιορίζονται από την γραμμική προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Τα σφάλματα που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία είναι το  $2\sigma$  (όριο εμπιστοσύνης 95.4 %), όπως προκύπτει μετά από διάδοση τυχαίων σφαλμάτων σε όλες τις συναρτησιακά εξαγόμενες ποσότητες και συμπεριλαμβάνεται τόσο η επαναληψιμότητα (repeatability), όσο και η αναπαραγωγισιμότητα (reproducibility) των μετρήσεων. Οποιαδήποτε απόκλιση των

πειραματικών σημείων από την γραμμική συμπεριφορά ( $y = a+bx$ ) ελέγχεται μέσω κατασκευής υπολειμματικού διαγράμματος διασποράς (residual plot) σύμφωνα με την έκφραση:

$$(\%)Residual = \frac{\frac{y-a}{x} - b}{b} \times 100 \quad E.4.11.1$$

που παρέχει περιεκτικές και λεπτομερείς πληροφορίες για την συμπεριφορά κάθε πειραματικού σημείου και μέσω αυτού, δύνανται να εξαχθούν συμπεράσματα, πέρα από την αποτίμηση των τυχαίων σφαλμάτων, για την ευαισθησία και την αξιοπιστία της εκάστοτε χρησιμοποιούμενης μεθόδου. Αξίζει να επισημανθεί ότι η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων, η προσαρμογή τους και η παραγωγή των υπολειμματικών διαγραμμάτων, γίνεται σε πραγματικό χρόνο προόδου της προς μελέτης αντίδρασης, ώστε ο πειραματιστής να έχει τον πλήρη έλεγχο των φαινομένων που συντελούνται και της χρονικής τους εξέλιξης.

## Βιβλιογραφία

1. Αγγελάκη, Μ. Ε. Ατμοσφαιρική Επίδραση (E)-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCH=CHF: Κινητική, κ(T, P), και Μηχανιστική Μελέτη της Αντίδρασης με Άτομα Cl και Ταυτοποίηση Τελικών Προϊόντων Τροποσφαιρικής Οξειδωσης. Μ.Δ.Ε, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2017**.
2. Καλούδης, Ν. Μελέτη της Ατμοσφαιρικής Επίδρασης του CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F (HFC-134a) και των Προϊόντων Αποικοδόμησής του, μέσω της Αντίδρασής του με Άτομα Cl. Μ.Δ.Ε, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2018**.
3. Burkholder, J. B.; Sander, S. P.; J. Abbatt; Barker, J. R.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; V. L. Orkin; Wilmouth, D. M.; Wine, P. H., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 18*. JPL Publication 15-10, Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, **2015**.
4. Burkholder, J. B.; Bair, E. J., Potential Energy Parameters and Shapes of the Vibrational Components of the 345-nm System of Chlorine. *J. phys. chem.* **1983**, *87* 1859-1863.
5. Svelto, O., *Principles of lasers*. Fourth ed.; Springer Science+Business Media, LLC 2010 Spring Street, New York, NY 10013, USA: **1998**.
6. 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. Δ.Δ, Πανεπιστήμιο Κρήτης, **2005**.
7. Theophanides, T., *Introduction to Infrared Spectroscopy in Life and Biomedical Sciences, Infrared Spectroscopy - Life and Biomedical Sciences*. IntechOpen: London, United Kingdom, **2012**.
8. Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Hampson, R. F.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J., Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1997**, *26*, 521-1011.
9. Papadimitriou, V. C.; Lazarou, Y. G.; Talukdar, R. K.; Burkholder, J. B., Atmospheric Chemistry of CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> and (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CHF: Cl and NO<sub>3</sub> Rate Coefficients, Cl Reaction Product Yields, and Thermochemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 167-181.
10. 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 CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, and CF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 11608-11617.
11. Fehsenfeld, F. C.; Evenson, K. M.; Broida, H. P., Microwave Discharge Cavities Operating at 2450 MHz. *Rev. Sci. Instrum.* **1965**, *36*, 294-298.



## **Κεφάλαιο 5. Αποτελέσματα**

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρατίθενται, συγκεντρωτικά, τα αποτελέσματα για τη κινητική μελέτη των αντιδράσεων ατόμων Cl με δύο αιθυλένια διαφορετικού βαθμού φθορίωσης, CH<sub>2</sub>=CHF και CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, στην αέρια φάση. Τα πειράματα έχουν διεξαχθεί με την τεχνική TPCR συζευγμένη με φασματοσκοπία υπέρυθρου, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο προσδιορισμού σχετικής ταχύτητα και μελετήθηκε η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων από τη θερμοκρασία και την πίεση,  $k(T,P)$ . Επιπλέον, διεξήχθησαν μετρήσεις προσδιορισμού του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας στο όριο μηδενικής πίεσης, 2 mTorr, με την τεχνική του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (VLPR), συζευγμένου με φασματομετρία μαζών, σε θερμοκρασία δωματίου,  $k(296\text{ K}, 2\text{ mTorr})$ . Στη συνέχεια, βάσει της κινητικής ανάλυσης των αποτελεσμάτων εξήχθησαν πληροφορίες για το μηχανισμό της αντίδρασης και προσδιορίστηκαν οι αποδόσεις τελικών προϊόντων οξείδωσης, διεξάγοντας ανεξάρτητα πειράματα. Τέλος, προσδιορίστηκε ο λόγος διακλάδωσης των δύο μονοπατιών προσθήκης των ατόμων χλωρίου, στου δύο χημικά διαφορετικούς άνθρακες του διπλού δεσμού και περιγράφεται ο προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης των δυο φθοροαιθυλενίων αποτυπώνοντας την επίδραση του της φθορίωσης και του βαθμού της, στην ατμοσφαιρική αποικοδόμηση ακόρεστων ενώσεων.

### 5.1 Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF

Στον πίνακα Π.5.1.1, παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των κινητικών μετρήσεων της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF, σε εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων 253– 363 K και 50 –700 Torr, αντίστοιχα.

#### Π.5.1.1 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων της κινητικής μελέτης της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF.

T(K)	Πίεση <sup>a</sup> (Torr) <sup>b</sup>	Αριθμητική Πυκνότητα <sup>c</sup>	[Cl <sub>2</sub> ] <sup>d</sup>	[HFO] <sup>d</sup>	[Ref] <sup>d</sup>	(k <sub>1</sub> /k <sub>Ref</sub> ) ± 2σ <sup>e</sup>	k <sub>1</sub> <sup>f</sup> ± 2σ <sup>e</sup>
<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>253K</sub> = (5.46 ± 0.38) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>							
253	698	26.64	15.68	5.82	7.63	1.79 ± 0.08	9.76 ± 0.23
	417	15.92	19.59	7.98	9.54	1.53 ± 0.07	8.35 ± 0.20
	250(94) <sup>d</sup>	9.54	35.96	7.48	9.92	1.23 ± 0.03	6.70 ± 0.12
	200(86) <sup>d</sup>	7.63	23.74	7.32	7.63	1.26 ± 0.02	6.87 ± 0.10
	201(183) <sup>d</sup>	7.67	16.41	9.98	7.63	1.16 ± 0.23	6.31 ± 0.20
	109(84) <sup>d</sup>	4.16	17.18	14.96	8.02	0.81 ± 0.05	4.42 ± 0.13
	50(26) <sup>d</sup>	1.91	15.65	14.21	9.16	0.56 ± 0.04	3.05 ± 0.12
<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>273K</sub> = (14.0 ± 1.0) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>							

273	701	24.79	21.79	11.07	8.14	0.66 ± 0.01	9.21 ± 0.27
	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>273K</sub> = (5.57 ± 0.40) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	697	24.65	19.87	5.01	8.84	1.64 ± 0.06	9.16 ± 0.20
	400	14.15	18.16	4.90	7.43	1.29 ± 0.06	7.53 ± 0.29
	208(189) <sup>d</sup>	7.36	13.44	9.24	7.07	0.98 ± 0.06	5.73 ± 0.33
	104(77) <sup>d</sup>	3.68	14.15	15.41	6.37	0.66 ± 0.05	3.65 ± 0.14
	52(25) <sup>d</sup>	1.84	14.15	15.41	6.01	0.46 ± 0.07	2.57 ± 0.19
50(24) <sup>d</sup>	1.77	12.73	15.41	7.07	0.45 ± 0.04	2.53 ± 0.11	
296	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>296K</sub> = (5.68 ± 0.40) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	700	22.84	18.32	4.97	6.52	1.43 ± 0.06	8.14 ± 0.17
	500	16.31	17.54	8.53	8.16	1.17 ± 0.05	6.68 ± 0.13
	215 (112) <sup>d</sup>	7.01	17.14	10.66	6.52	0.77 ± 0.04	4.39 ± 0.11
	100(70) <sup>d</sup>	3.26	19.57	15.63	6.52	0.51 ± 0.05	2.88 ± 0.14
	54(18) <sup>d</sup>	1.76	13.05	18.45	9.79	0.40 ± 0.01	2.29 ± 0.16
	51(30) <sup>d</sup>	1.66	13.38	14.92	8.48	0.40 ± 0.01	2.25 ± 0.09
333	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>333K</sub> = (14.0 ± 1.0) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	694	20.12	15.95	8.53	5.80	0.46 ± 0.02	6.49 ± 0.46
	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>333K</sub> = (5.83 ± 0.41) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	701	20.33	16.79	6.32	8.70	1.26 ± 0.05	7.34 ± 0.15
	704	20.41	14.08	6.32	10.44	1.16 ± 0.02	6.76 ± 0.12
	406	11.77	12.21	9.16	8.70	0.88 ± 0.04	5.13 ± 0.12
	199	5.77	20.30	12.41	6.83	0.63 ± 0.03	3.70 ± 0.09
	102(67) <sup>d</sup>	2.96	11.60	17.68	8.70	0.42 ± 0.07	2.43 ± 0.22
	58(32) <sup>d</sup>	1.68	28.30	6.46	9.57	0.35 ± 0.07	2.05 ± 0.20
51(25) <sup>d</sup>	1.47	11.89	13.27	6.67	0.30 ± 0.05	1.73 ± 0.16	
363	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>363K</sub> = (14.1 ± 1.0) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	700	18.6	20.94	15.06	7.98	0.37 ± 0.05	5.13 ± 0.33
	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>363K</sub> = (5.94 ± 0.42) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	700	18.6	14.32	5.79	10.64	0.89 ± 0.04	5.29 ± 0.13
	553	14.71	18.48	10.43	6.65	0.79 ± 0.04	4.68 ± 0.13
	402	10.69	15.26	10.43	5.32	0.66 ± 0.07	3.92 ± 0.15
	305	8.11	16.91	12.17	5.32	0.57 ± 0.05	3.38 ± 0.16
	204(71) <sup>d</sup>	5.43	17.09	13.90	5.32	0.41 ± 0.05	2.43 ± 0.22
	140	3.72	12.21	10.08	5.32	0.36 ± 0.05	2.14 ± 0.14
	101(67) <sup>d</sup>	2.69	16.49	13.33	7.98	0.31 ± 0.05	1.81 ± 0.14
	76(41) <sup>d</sup>	2.02	10.64	15.06	5.85	0.27 ± 0.05	1.59 ± 0.15
	64(32) <sup>d</sup>	1.70	13.30	12.74	5.32	0.22 ± 0.04	1.29 ± 0.13
	52(22) <sup>d</sup>	1.4	18.62	12.34	4.52	0.19 ± 0.04	1.15 ± 0.13
51(14) <sup>d</sup>	1.36	13.30	15.64	10.64	0.20 ± 0.05	1.21 ± 0.14	

<sup>a</sup> Συνολική πίεση του συστήματος ρυθμιζόμενη με συνθετικό αέρα (N<sub>2</sub> 80%-O<sub>2</sub> 20%) Μονάδες πίεσης: Torr

<sup>b</sup> Πίεση O<sub>2</sub>, αέριο ρύθμισης πίεσης O<sub>2</sub> ή (N<sub>2</sub> 80%-O<sub>2</sub> 20%), Μονάδες μέτρησης της πίεσης: Torr

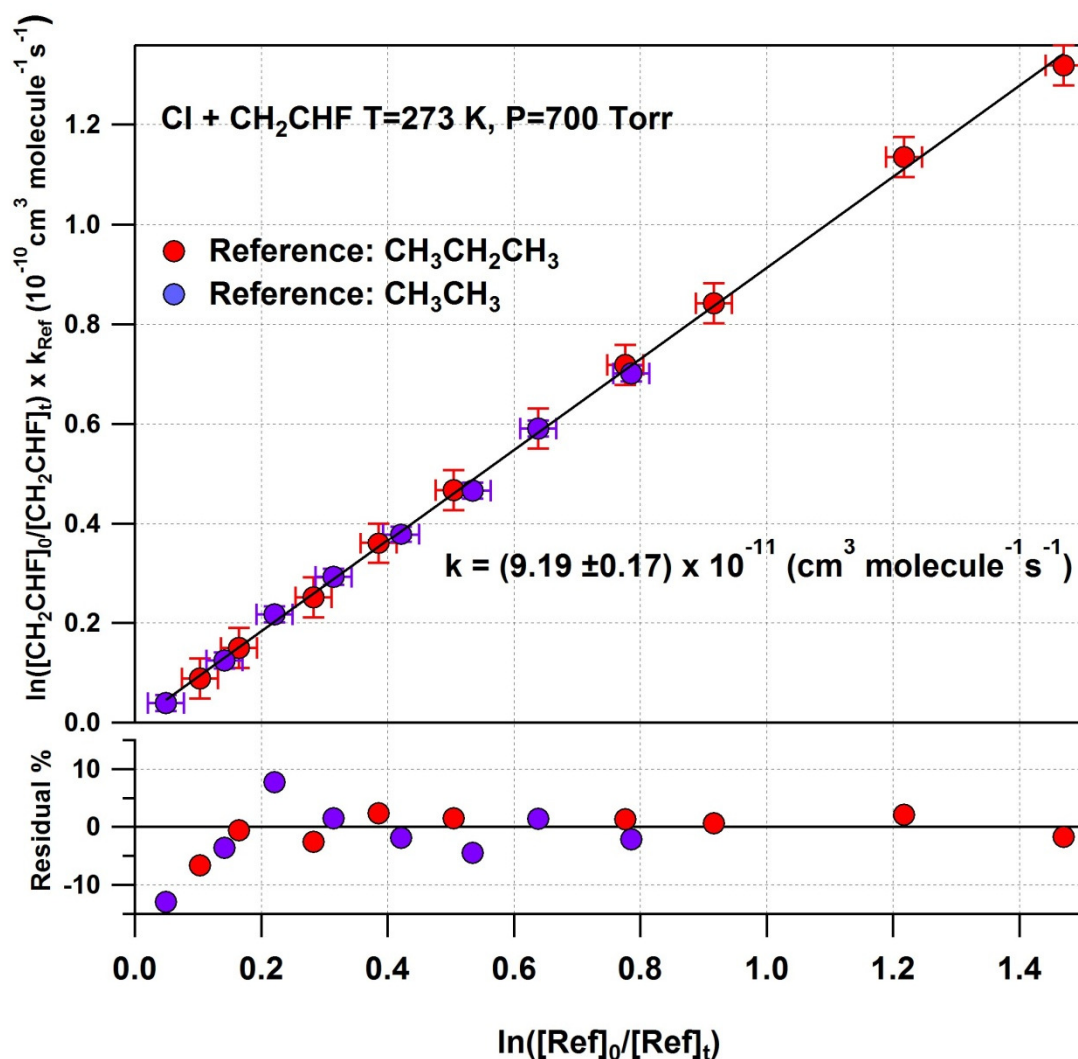
<sup>c</sup> Μονάδες αριθμητικής πυκνότητας: × 10<sup>18</sup> molecule cm<sup>-3</sup>

<sup>d</sup> Μονάδες συγκέντρωσης: × 10<sup>16</sup> molecule cm<sup>-3</sup>

<sup>e</sup> Μονάδες συντελεστή ταχύτητας: × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

<sup>f</sup> Η αβεβαιότητα δίνεται με 95% όριο εμπιστοσύνης, συμπεριλαμβανομένων όλων των τυχαίων σφαλμάτων μέτρησης

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.7, η μέτρηση του συντελεστή σχετικής ταχύτητας των αντιδράσεων προκύπτει μετά από κατασκευή διαγράμματος του λογαριθμικού λόγου της χρονικής μεταβολής των συγκεντρώσεων του προς μελέτη μορίου, σε σχέση με τις αντίστοιχες του μορίου αναφοράς, βάσει της εφαρμογής των νόμων ταχύτητας. Προκειμένου να περιοριστεί η επίδραση συστηματικών σφαλμάτων (αξιοπιστία) στις μετρούμενες τιμές του συντελεστή ταχύτητας  $k(T,P)$  της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ , χρησιμοποιήθηκαν δύο μόρια αναφοράς και συγκεκριμένα το προπάνιο ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) και το αιθάνιο ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ).



Δ.5.1.1 α) Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ , σε θερμοκρασία 273 K, 700 Torr, με μόρια αναφοράς το  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$  (κόκκινο) και το  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  (μωβ). β) Υπολειμματικό διάγραμμα διασποράς (Residual Plot) των πειραματικών σημείων από την γραμμική προσαρμογή.

Ενδεικτικά στο διάγραμμα Δ.5.1.1 παρατίθενται δυο πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας σε θερμοκρασία 273 K, και πίεση 700 Torr, αντιπαραβάλλοντας τις δύο αντιδράσεις αναφοράς. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα ο άξονας που απεικονίζει τον λογαριθμικό λόγο των συγκεντρώσεων του CH<sub>2</sub>=CHF, είναι πολλαπλασιασμένος με τον συντελεστή ταχύτητας του εκάστοτε μορίου αναφοράς, ώστε η κλίση να αντικατοπτρίζει απευθείας τον συντελεστή ταχύτητας της μελετούμενης αντίδρασης (E.5.1.1) και να είναι εφικτή η άμεση σύγκρισή τους.

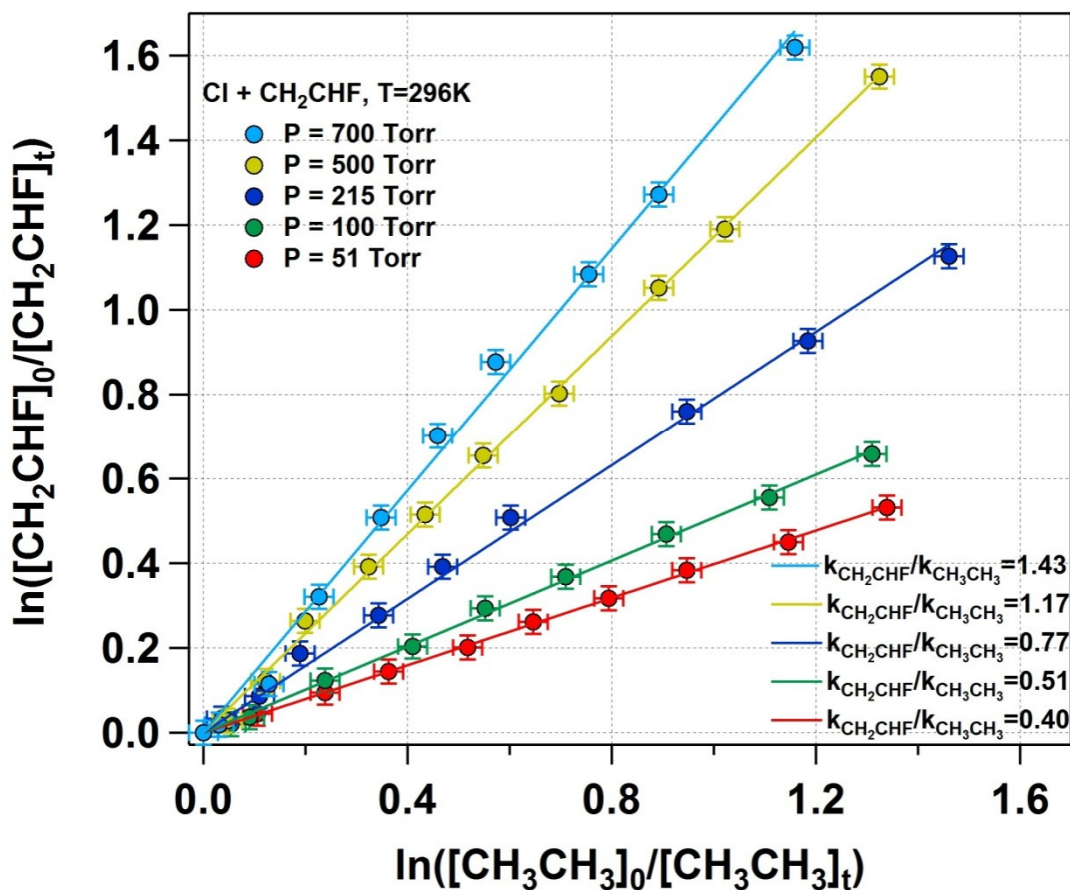
$$\ln \frac{[CH_2CHF]_0}{[CH_2CHF]_t} \times k_{Ref} = k_r \times \ln \frac{[Ref]_0}{[Ref]_t} \quad E.5.1.1$$

Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF, σε θερμοκρασία 273 K και πίεση 700 Torr, με μόρια αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, και το CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, προσδιορίστηκε  $k(273 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (9.16 \pm 0.20) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  και  $k(273 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (9.21 \pm 0.29) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , αντίστοιχα. Τα σφάλματα είναι το 2σ (95% όριο εμπιστοσύνης), όπως προκύπτει από την γραμμική προσαρμογή των σημείων και μετά από διάδοση των τυχαίων σφαλμάτων (ακρίβεια) ενώ δεν συμπεριλαμβάνονται τα συστηματικά σφάλματα. Η προσαρμογή των πειραματικών σημείων στο σύνολο των πειραμάτων ακολουθεί την φυσική τάση των σημείων (δεν εξαναγκάζεται να διέλθει από την αρχή των αξόνων), ώστε να είναι εφικτό να γίνει εκτίμηση στην απόκλιση της συμπεριφοράς τους, από την ευθέως αναλογική θεωρητική έκφραση,  $Y = b \times X$ . Οποιαδήποτε απόκλιση από την γραμμική συμπεριφορά, δηλώνει ενδεχόμενη δευτερογενή κατανάλωση των μορίων ή συστηματικά σφάλματα, κατά την ανάλυση και εμφανίζεται ως καμπυλότητα ή/και ως μη μηδενική τομή επί τον άξονα των y (intercept). Το intercept στην πλειονότητα των πειραμάτων ήταν πρακτικά αμελητέο, ~1% επί της ευαισθησίας του y-άξονα και συμπεριλαμβάνει την αναμενόμενη τιμή μηδέν, αν ληφθεί υπόψη η ακρίβεια των μετρήσεων (τυχαία σφάλματα) σε επίπεδο εμπιστοσύνης 68 % (1σ). Χαρακτηριστικό είναι ότι η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων αναγκάζοντάς την να διέλθει από την αρχή των αξόνων οδήγησε σε πρακτικά ταυτοτικές τιμές με τις αντίστοιχες που προέκυψαν προσθέτοντας το intercept ως επιπλέον βαθμό ελευθερίας και δεν υπερέβη σε καμία περίπτωση το 2%. Η διαφορά μεταξύ των τιμών του συντελεστή ταχύτητας προσδιορισμένους με βάση τα δύο μόρια αναφοράς είναι ~1% και εμπίπτει στα όρια των τυχαίων σφαλμάτων της μέτρησης. Για την ποσοτικοποίηση της απόκλισης της γραμμικής προσαρμογής ( $y=a+bx$ ) από τα πειραματικά σημεία κατασκευάζονται υπολειμματικά διαγράμματα διασποράς (Residual Plots), σύμφωνα με την

έκφραση (%) Residual =  $\frac{b_i - b_f}{b_i} \times 100$  (Δ.5.1.1), όπου  $b_i$  και  $b_f$ , οι τιμές του συντελεστή σχετικής ταχύτητας για κάθε πειραματική μέτρηση και αυτής που προκύπτει από την γραμμική προσαρμογή, αντίστοιχα. Η κατασκευή των συγκεκριμένων διαγραμμάτων αποτυπώνει την αποτελεσματικότητα της προσαρμογής των πειραματικών σημείων με τη χρησιμοποιούμενη συνάρτηση (γραμμική προσαρμογή) και παρέχει πληροφορίες για την ακρίβεια της κάθε μέτρησης, καθώς επίσης για ενδεχόμενα εγγενή προβλήματα της μεθόδου ή της τεχνικής, κατά τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων, σε ορισμένο εύρος μεταβολών της ανεξάρτητης μεταβλητής. Η γραμμική προσαρμογή ακολουθεί ικανοποιητικά την τάση των σημείων. Συγκεκριμένα, η μέγιστη απόκλιση της συνάρτησης προσαρμογής ήταν ~10 %, για πολύ μικρές μεταβολές των λογαριθμικών λόγων των συγκεντρώσεων, γεγονός που οφείλεται στην χαμηλή ευαισθησία των μετρήσεων και ως εκ τούτου τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα, για πολύ μικρές μεταβολές του λόγου.

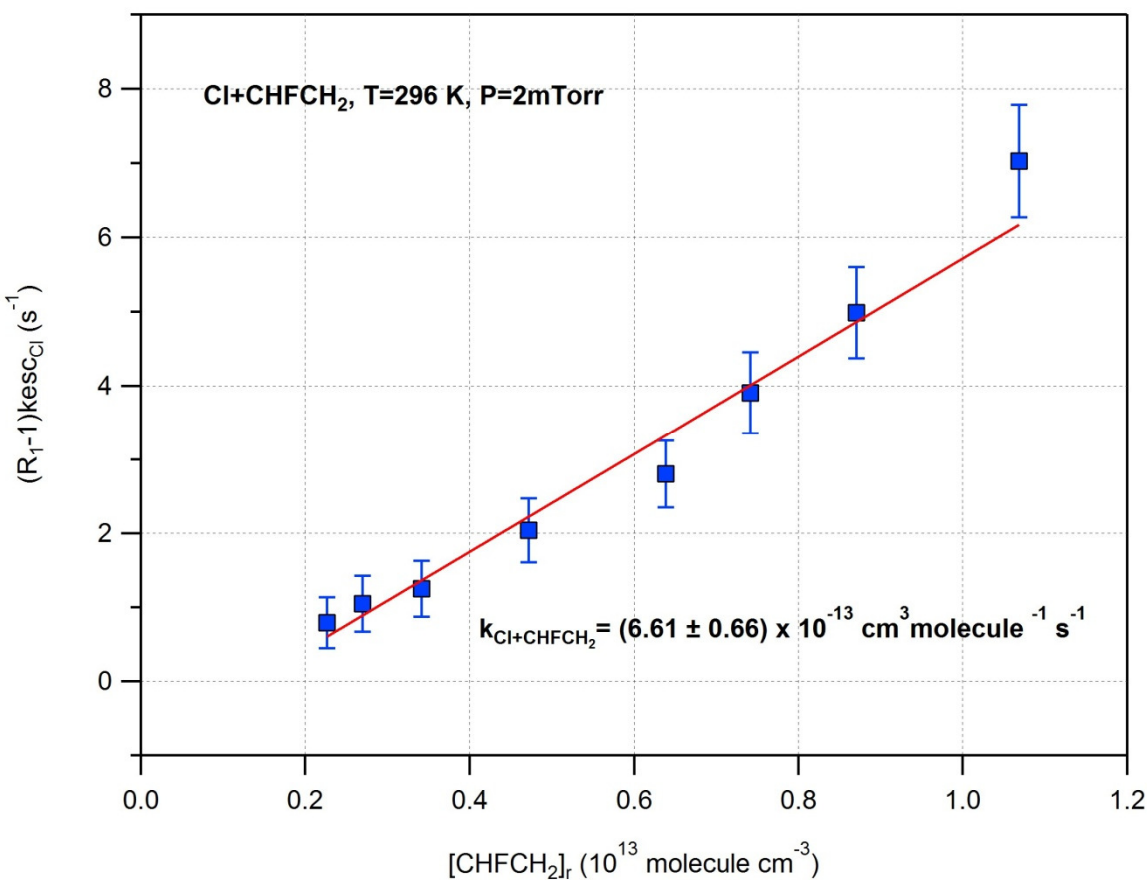
### 5.1.1 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Πίεση

Για τη διερεύνηση του μηχανισμού με τον οποίο συντελείται η αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  διεξήχθησαν κινητικά πειράματα προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση,  $k(P)$ , σε εύρος πιέσεων 0.002 - 700 Torr. Ενδεικτικά στο διάγραμμα Δ.5.1.1.1 παρατίθενται τα πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  σε θερμοκρασία 296 K και εύρος πιέσεων 50 – 700 Torr. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ.5.1.1.1, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  μειώνεται με τη σύγχρονη ελάττωση της πίεσης, σε όλο το εύρος πιέσεων (50 – 700 Torr). Η εξάρτηση αυτή είναι σύμφωνη με σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης, που συντελείται μέσω ενός ασταθούς διεγερμένου προϊόντος προσθήκης (adduct). Όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.5, ο συγκεκριμένος μηχανισμός εκκινείται από την διμοριακή κρούση δυο αντιδρώντων που οδηγεί στον σχηματισμό ενός δονητικο-περιστροφικά διεγερμένου ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (adduct). Το adduct, έχει μεγάλο ενεργειακό περιεχόμενο και δύναται είτε να διασπαστεί προς τα αρχικά αντιδρώντα ( $k_1$ ), είτε να σταθεροποιηθεί μέσω κρούσεων και απαγωγής της περίσσειας ενέργειάς του από κάποιο χημικά αδρανές τρίτο σώμα ( $\text{N}_2/\text{O}_2$ ), ( $k_2$ ).



Δ.5.1.1.1 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF, από την πίεση, 50 – 700 Torr και θερμοκρασία 296 K, με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>.

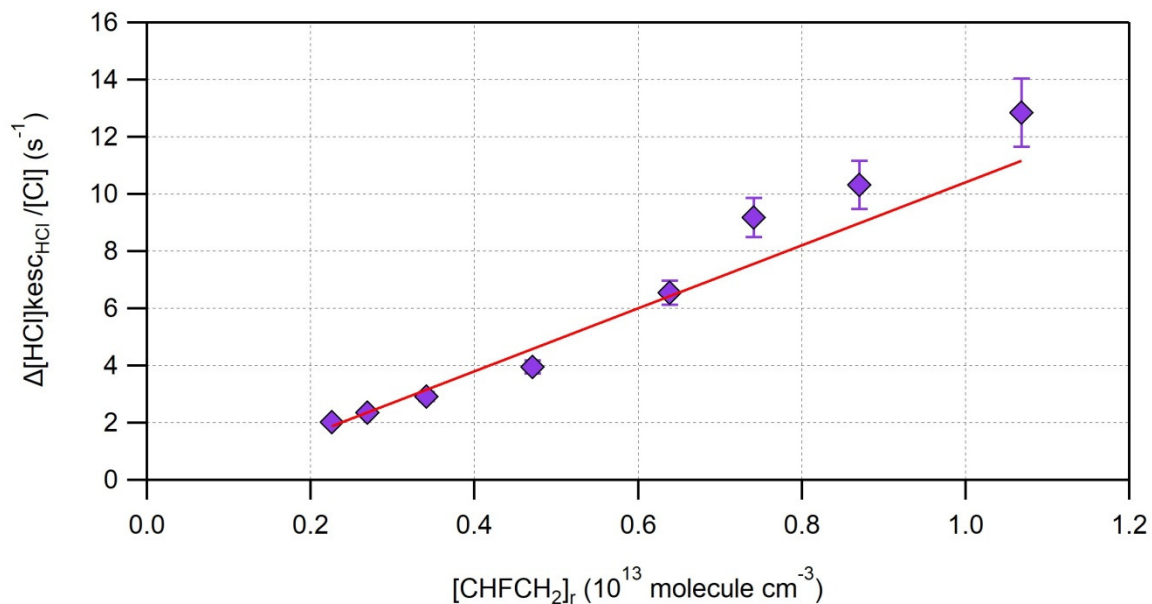
Ο συναγωνισμός των δυο αντιδράσεων καθορίζεται από την αφθονία του τρίτου σώματος, καθώς επίσης από την ικανότητα του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης να αναδιευθετήσει την περίσσεια ενέργειας, που εντοπίζεται στο σχηματιζόμενο δεσμό, στους υπόλοιπους βαθμούς ελευθερίας του. Στο όριο άπειρης πίεσης, ο συντελεστής ταχύτητας είναι ανεξάρτητος της πίεσης, καθώς η μεγάλη αφθονία τρίτου σώματος επαρκεί για την αποτελεσματική σταθεροποίηση του adduct. Η αύξηση του συντελεστή ταχύτητας με την πίεση, σε όλο το εύρος των πιέσεων, δηλώνει ότι η συγκέντρωση του τρίτου σώματος δεν επαρκεί για την σταθεροποίηση του adduct, στο εύρος πιέσεων που μελετήθηκε η αντίδραση. Για την περαιτέρω διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης διεξήχθησαν πειράματα σε συνθήκες  $P \approx 2$  mTorr, με την τεχνική του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (Very Low Pressure Reactor, VLPR), (Δ.5.1.1.2).



**Δ.5.1.1.2 Διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 2 mTorr.**

Η χαμηλή πίεση δεν ευνοεί τη σταθεροποίηση του adduct και αυτό γίνεται εμφανές από τη μείωση του συντελεστή ταχύτητας, ~100 φορές, σε σχέση με τον αντίστοιχο στα 700 Torr. Το ασταθές ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης ενδέχεται να μπορεί να αυτοδιαχειριστεί την περίσσεια της ενέργειας μέσα στους δεσμούς του και να σχηματίσει τελικά ένα σταθερό ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης. Η αναποτελεσματική σταθεροποίηση του adduct ενδέχεται να επιφέρει, τη συναγωνιστική δράση διαφορετικών μονοπατιών αντίδρασης, όπως της απευθείας απαγωγής ατόμων υδρογόνου ή της μετάθεσής τους μέσω σύνθετου μηχανισμού αντίδρασης, προς σχηματισμό υδροχλωρίου (HCl). Με το VLPR δίνεται η δυνατότητα ποσοτικοποίησης του συντελεστή ταχύτητας παραγωγής HCl, όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ.5.1.1.3



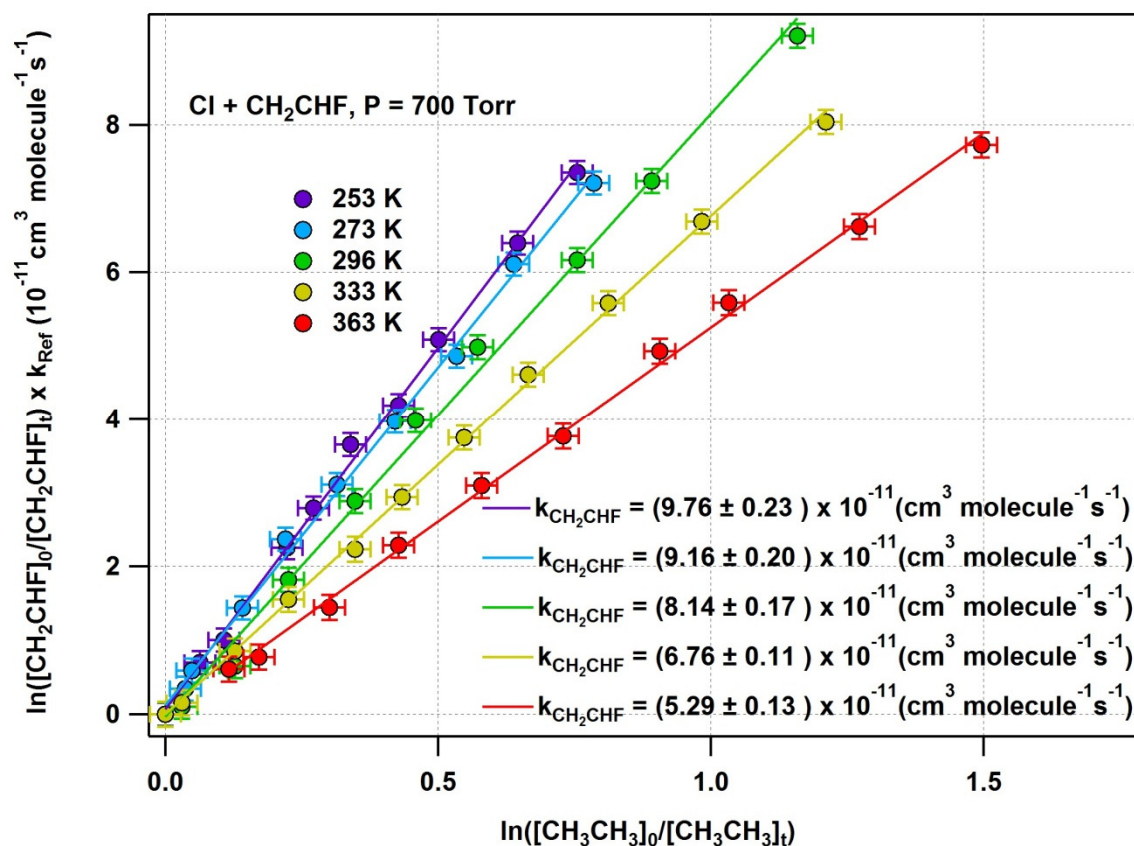


#### Δ.5.1.1.3 Προσδιορισμός συντελεστή ταχύτητας παραγωγής HCl κατά την αντίδραση Cl + CH<sub>2</sub>=CHF, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 2 mTorr.

Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός HCl, πέρα από το μηχανισμό απευθείας απαγωγής, ενδέχεται να συντελείται μέσω του μηχανισμού του ενεργοποιημένου συμπλόκου (Chemical Activation Mechanism, CAM). Κατά το μηχανισμό του CAM, το αρχικά σχηματιζόμενο adduct, μέσω απόσπασης τεσσάρων κέντρων οδηγεί στο σχηματισμό HCl. Ο μηχανισμός CAM περιεγράφηκε αναλυτικά στην ενότητα 2.5. Για την εκτενέστερη περιγραφή του μηχανισμού των αντιδράσεων και τη διερεύνηση των μηχανιστικών φαινομένων, πέρα από την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση, χρήσιμες πληροφορίες, μπορούν να εξαχθούν από την αντίστοιχη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία, όπου μεταβάλλεται το θερμικό περιεχόμενο του συστήματος. Χαρακτηριστικά, σε υψηλές θερμοκρασίες αναμένεται να αποσταθεροποιείται ευκολότερα το adduct, ενώ καθώς η θερμοκρασία μειώνεται, αναμένεται το adduct να απαιτεί λιγότερο την παρουσία τρίτου σώματος προκειμένου να σταθεροποιηθεί.

### 5.1.2 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF

Για τον έλεγχο της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF από τη θερμοκρασία, διεξήχθησαν πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας σε θερμοκρασιακό εύρος 253–363 K και πιέσεις μεταξύ 50 και 700 Torr. Ενδεικτικά, το σύνολο των πειραμάτων προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF από τη θερμοκρασία σε πίεση 700 Torr παρατίθενται στο διάγραμμα Δ.5.1.2.1.

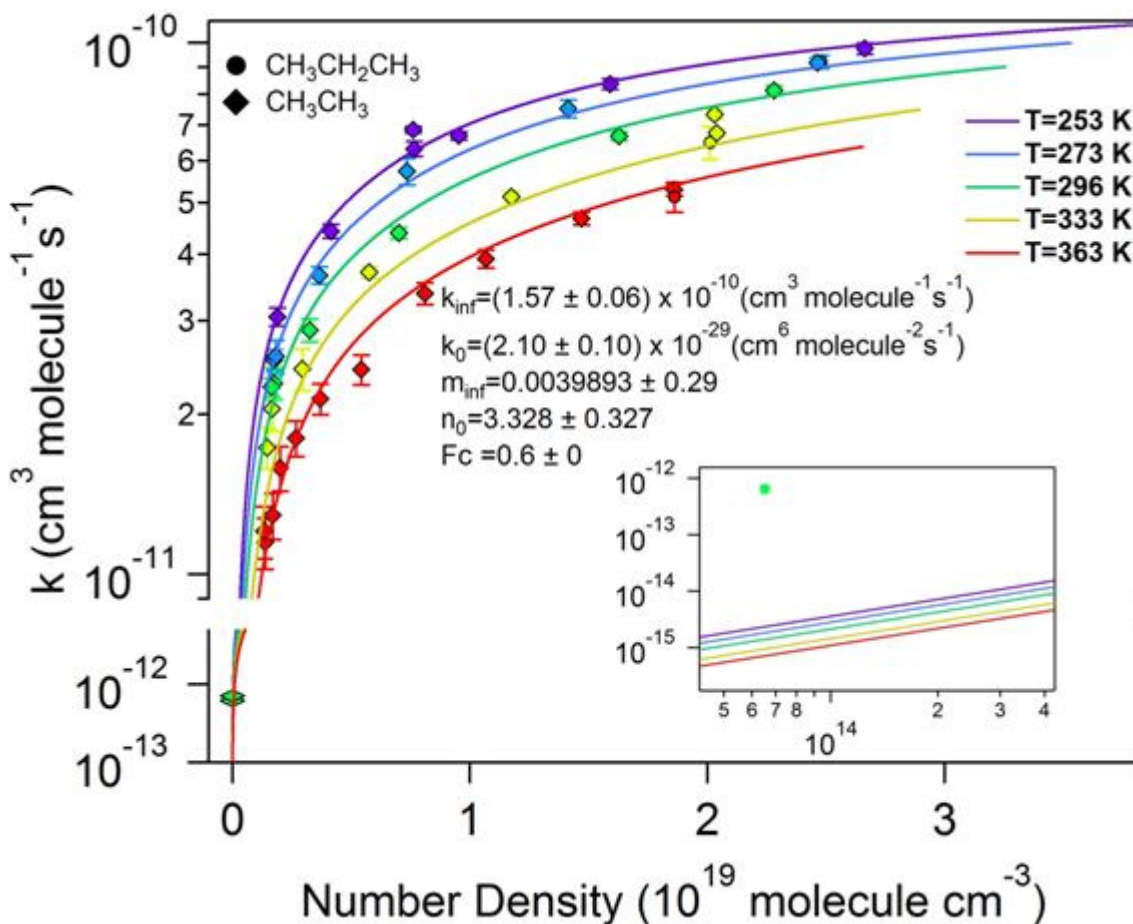


Δ.5.1.2.1 Εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας Cl + CH<sub>2</sub>=CHF από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών 253-363 K και πίεση 700 Torr.

Το σύνολο των διαγραμμάτων των κινητικών μετρήσεων για την αντίδραση Cl + CH<sub>2</sub>=CHF, σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, που διεξήχθησαν πειράματα, παρατίθενται στην ενότητα “Παράρτημα – Διαγράμματα Κινητικών Μετρήσεων”. Η αντίστροφη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία επιβεβαιώνει τον σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης που συντελείται

μέσω σχηματισμού adduct. Ωστόσο, ακόμα και στα 700 Torr, η συγκέντρωση του τρίτου σώματος δεν επαρκεί για τη σταθεροποίηση του adduct όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 5.1.1 γεγονός που δηλώνει ότι υπάρχει συναγωνισμός των δυο διεργασιών, δηλαδή της διάσπασης του adduct στα αρχικά αντιδρώντα (χημική διεργασία) και της σταθεροποίησης του adduct μέσω κρούσεων (φυσική διεργασία). Δεδομένου ότι ακόμα και στα 700 Torr το  $k$  εξαρτάται από την παρουσία τρίτου σώματος δεν καθιστά εφικτό τον προσδιορισμό των παραμέτρων Arrhenius  $A$  και  $E_a$  της αντίδρασης. Για την εξακρίβωση του μηχανισμού της αντίδρασης κατασκευάζονται διαγράμματα δύο ανεξάρτητων μεταβλητών,  $k(T,P)$ , που περιγράφουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την αριθμητική πυκνότητα, σύμφωνα με την έκφραση του Troe (E.5.1.2.1, Δ.5.1.2.2) (ενότητα 2.5).

$$k_{ter}(T, M) = \left( \frac{k_{\infty}(T)k_0[M]}{k_0(T)[M] + k_{\infty}(T)} \right) F_c^{\left\{1 + \left[ \log_{10} \left( \frac{k_0(T)[M]}{k_{\infty}(T)} \right) \right]^2 \right\}^{-1}} \quad \text{E.5.1.2.1}$$



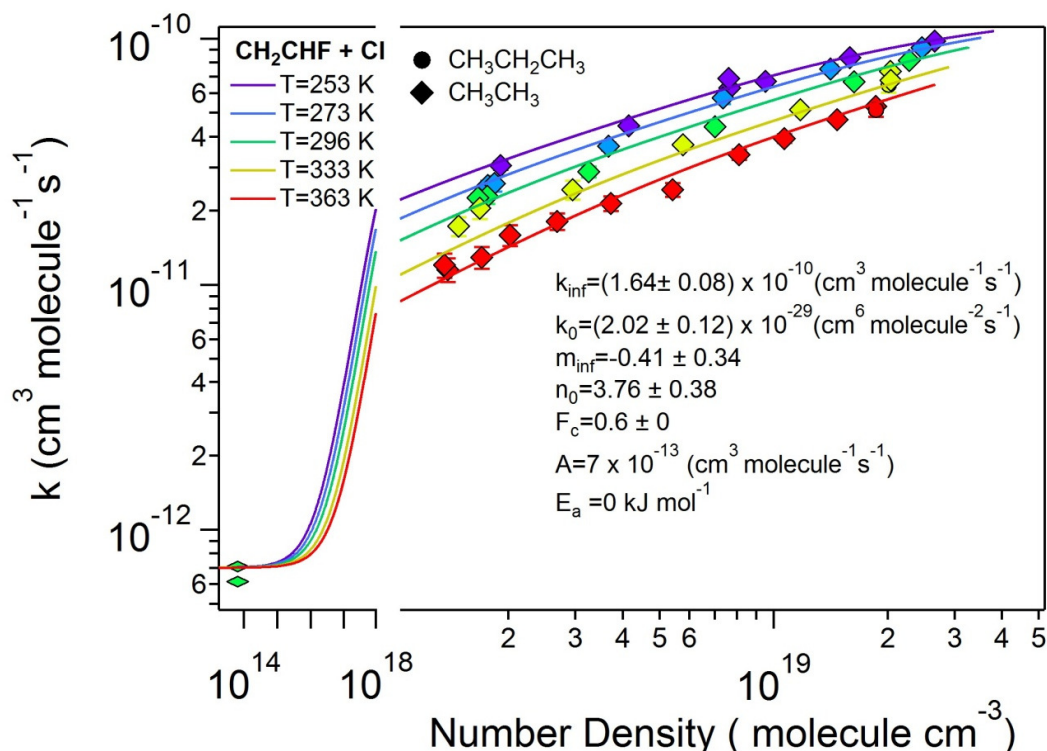
Δ.5.1.2.2 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  από την πίεση και τη θερμοκρασία. Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται οι διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα διαφορετικά σχήματα απεικονίζουν τους μετρούμενους συντελεστές ταχύτητας, με διαφορετικά μόρια αναφοράς. Οι γραμμές απεικονίζουν τη θεωρητική προσαρμογή των πειραματικών σημείων σύμφωνα με την έκφραση του Troe. Στο ένθετο πλαίσιο φαίνεται σε μεγέθυνση ο συντελεστής ταχύτητας σε πίεση 2 mTorr.

Η προσαρμογή των πειραματικών σημείων με βάση την έκφραση του Troe ακολουθεί ικανοποιητικά τα πειραματικά σημεία σε μεγάλες πιέσεις  $P = 50\text{-}700$  Torr, ενώ φαίνεται να αποκλίνει σημαντικά σε πίεση 2 mTorr. Η απόκλιση του μετρούμενου συντελεστή ταχύτητας από την έκφραση του Troe, σε πίεση 2 mTorr είναι ενδεικτική της παρουσίας κάποιου παράλληλου μονοπατιού αντίδρασης, το οποίο δεν προβλέπεται από τον μηχανισμό ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά περιγράφεται από τον μηχανισμό ενεργοποιημένου συμπλόκου (CAM), όπου περιγράφει ένα παράλληλο κανάλι διάσπασης του adduct προς παραγωγή προϊόντων, να δρα συναγωνιστικά με τις άλλες δύο διεργασίες, δηλαδή τη σταθεροποίηση του adduct και τη διάσπαση του στα αρχικά αντιδρώντα. Ο συντελεστής

ταχύτητας προκύπτει ως το άθροισμα των συντελεστών ταχύτητας όλων των διεργασιών σύμφωνα με την έκφραση:

$$k_{eff}(T, M) = k_{bi}(T, M) + k_{ter}(T, M)$$

Η προσαρμογή των σημείων βάσει του μηχανισμού CAM απεικονίζεται στο διάγραμμα Δ.5.1.2.3.



**Δ.5.1.2.2 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF από την πίεση και τη θερμοκρασία.** Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται οι διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα διαφορετικά σχήματα απεικονίζουν τους μετρούμενους συντελεστές ταχύτητας, με διαφορετικά μόρια αναφοράς. Οι γραμμές απεικονίζουν την προσαρμογή των πειραματικών σημείων σύμφωνα με τον μηχανισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου.

Βάσει της θεωρητικής προσαρμογής προσδιορίζονται οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας στο όριο μηδενικής και άπειρης πίεσης ως:

$$k_o(T) = 2.02 \times 10^{-29} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-3.8}$$

$$k_\infty(T) = 1.64 \times 10^{-10} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{0.41}$$

Η παράμετρος F<sub>c</sub> διατηρήθηκε σταθερή με τιμή F<sub>c</sub>=0.6, όπως προτείνεται από το από την επιτροπή αποτίμησης φωτοχημικών διεργασιών της ατμόσφαιρας, NASA/JPL για αντιδράσεις

ακόρεστων οργανικών μορίων. Οι παράμετροι της εξάρτησης του  $k$  από τη θερμοκρασία στο όριο άπειρης πίεσης, που προέκυψαν, αφορούν στην εφαρμογή της πολυμεταβλητής προσαρμογής συμπεριλαμβάνοντας το παράλληλο μονοπάτι διάσπασης του adduct (CAM). Οι αντίστοιχες τιμές προεκθετικού παράγοντα Arrhenius,  $A$ , και ενέργειας ενεργοποίησης,  $E_a$ , για το παράλληλο μονοπάτι αντίδρασης, προέκυψαν επίσης από την πολυμεταβλητή προσαρμογή.

## 5.2 Κινητική Μελέτη της Αντίδρασης $Cl + CH_2=CF_2$

Στον πίνακα Π.5.2.1 παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των κινητικών μετρήσεων της αντίδρασης  $Cl + CH_2=CF_2$ , σε θερμοκρασιακό εύρος 253 – 363 K και πιέσεις μεταξύ 50 και 700 Torr.

### Π.5.2.1 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων της κινητικής μελέτης της αντίδρασης $Cl + CH_2=CF_2$ .

T(K)	Πίεση <sup>a</sup> (O <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	Αριθμητική Πυκνότητα <sup>c</sup>	[Cl <sub>2</sub> ] <sup>d</sup>	[CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> ] <sup>d</sup>	[Ref] <sup>e</sup>	k <sub>i</sub> /k <sub>r</sub> ± 2σ <sup>e</sup>	k <sub>i</sub> <sup>f</sup> ± 2σ <sup>e</sup>
253	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>253K</sub> = (5.46 ± 0.38) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	700	26.72	15.69	11.25	13.36	1.73 ± 0.03	9.45 ± 0.08
	522	19.92	25.73	14.47	15.26	1.63 ± 0.04	8.92 ± 0.13
	398	15.19	22.20	16.08	11.45	1.58 ± 0.02	8.61 ± 0.06
	200(84) <sup>b</sup>	7.63	23.46	16.08	11.45	1.30 ± 0.02	7.10 ± 0.07
	50(20) <sup>b</sup>	1.91	19.08	16.89	11.45	1.01 ± 0.01	5.52 ± 0.06
	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>253K</sub> = (14.0 ± 1.0) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
699	26.68	11.31	12.06	11.45	0.65 ± 0.01	9.14 ± 0.23	
273	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>273K</sub> = (5.57 ± 0.40) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	702	24.83	14.24	11.90	10.61	1.52 ± 0.02	8.45 ± 0.08
	549	19.42	21.47	14.90	10.61	1.48 ± 0.04	8.25 ± 0.14
	402	14.22	21.98	15.66	14.15	1.43 ± 0.03	7.99 ± 0.13
	200(91) <sup>b</sup>	7.07	20.81	12.66	10.61	1.15 ± 0.02	6.41 ± 0.09
	52(23) <sup>b</sup>	1.84	22.90	15.27	11.45	0.76 ± 0.01	4.2 ± 0.08
	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>273K</sub> = (14.0 ± 1.0) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
702	24.83	11.54	11.70	10.61	0.60 ± 0.01	8.33 ± 0.19	
296	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>296K</sub> = (5.68 ± 0.38) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	719	23.46	10.26	6.18	3.26	1.31 ± 0.04	7.47 ± 0.18
	695	22.67	27.43	15.11	16.31	1.32 ± 0.01	7.48 ± 0.06
	700	22.84	16.96	15.80	15.66	1.32 ± 0.02	7.52 ± 0.07
	699	22.80	17.76	6.87	13.05	1.31 ± 0.03	7.47 ± 0.15
	550	17.94	19.62	12.37	9.79	1.30 ± 0.03	7.37 ± 0.15

	418	13.64	18.11	12.37	13.05	1.18 ± 0.02	6.73 ± 0.10
	202(95) <sup>b</sup>	6.59	18.33	13.05	9.79	0.91 ± 0.02	5.17 ± 0.12
	50(26) <sup>b</sup>	1.63	13.05	10.31	9.79	0.72 ± 0.01	4.01 ± 0.11
	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>296K</sub> = (14.0 ± 1.0) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	697	22.74	23.68	15.11	14.68	0.54 ± 0.01	7.62 ± 0.13
	697	22.74	14.41	14.43	10.77	0.54 ± 0.01	7.56 ± 0.22
	200(92) <sup>b</sup>	6.52	18.54	11.68	9.79	0.40 ± 0.01	5.57 ± 0.25
333	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>333K</sub> = (5.83 ± 0.41) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	702	20.36	10.70	10.69	9.18	1.14 ± 0.02	6.67 ± 0.11
	520	15.08	19.55	12.21	8.70	1.07 ± 0.02	6.27 ± 0.13
	400	11.60	16.29	12.21	8.70	0.97 ± 0.02	5.67 ± 0.12
	207	6.00	16.87	12.21	8.70	0.79 ± 0.01	4.60 ± 0.05
	51(23) <sup>b</sup>	1.48	14.50	10.99	8.70	0.52 ± 0.01	2.80 ± 0.11
	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>333K</sub> = (14.0 ± 1.0) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
702	20.36	9.46	9.59	7.54	0.48 ± 0.01	6.74 ± 0.32	
363	<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>363K</sub> = (5.94 ± 0.42) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>						
	703	18.70	17.41	11.76	10.64	0.96 ± 0.01	5.69 ± 0.08
	522	13.89	17.58	11.76	10.64	0.83 ± 0.02	4.95 ± 0.13
	356(49)	9.47	15.12	11.20	7.98	0.72 ± 0.01	4.27 ± 0.09
	201(79) <sup>b</sup>	5.35	17.41	9.52	7.98	0.61 ± 0.01	3.61 ± 0.08
	100(77) <sup>b</sup>	2.66	13.30	8.40	7.98	0.47 ± 0.01	2.80 ± 0.15
	52(29) <sup>b</sup>	1.38	10.64	7.84	7.98	0.36 ± 0.01	2.12 ± 0.14
<b>Reference Reaction: Cl + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, k<sub>363K</sub> = (14.1 ± 1.0) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup></b>							
700	18.62	12.07	6.16	7.45	0.38 ± 0.01	5.35 ± 0.42	

<sup>a</sup> Συνολική πίεση του συστήματος ρυθμιζόμενη με συνθετικό αέρα (N<sub>2</sub> 80%-O<sub>2</sub> 20%) Μονάδες πίεσης: Torr

<sup>b</sup> Πίεση O<sub>2</sub>, αέριο ρύθμισης πίεσης O<sub>2</sub> ή (N<sub>2</sub> 80%-O<sub>2</sub> 20%), Μονάδες μέτρησης της πίεσης: Torr

<sup>c</sup> Μονάδες αριθμητικής πυκνότητας: × 10<sup>18</sup> molecule cm<sup>-3</sup>

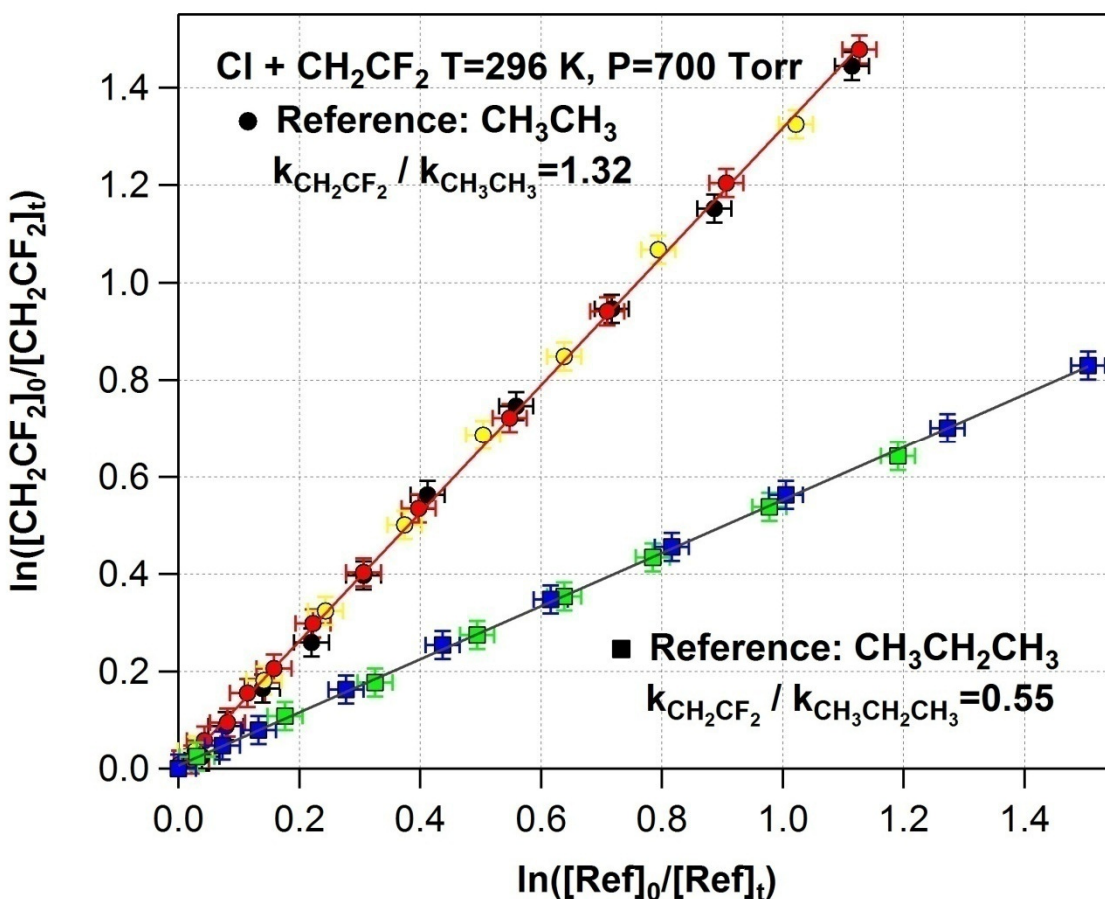
<sup>d</sup> Μονάδες συγκέντρωσης: × 10<sup>16</sup> molecule cm<sup>-3</sup>

<sup>e</sup> Μονάδες συντελεστή ταχύτητας: × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

<sup>f</sup> Η αβεβαιότητα δίνεται με 95% όριο εμπιστοσύνης, συμπεριλαμβανομένων όλων των τυχαίων σφαλμάτων μέτρησης

Στο διάγραμμα Δ.5.2.1 απεικονίζεται το σύνολο των πειραμάτων προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 296 K, και συνολική πίεση 700 Torr, με μόρια αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> και το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>.





Δ.5.2.1 Συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr, με μόρια αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> και το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>. Τα διαφορετικά σχήματα αφορούν τα διαφορετικά μόρια αναφοράς, με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται διαφορετικά πειράματα.

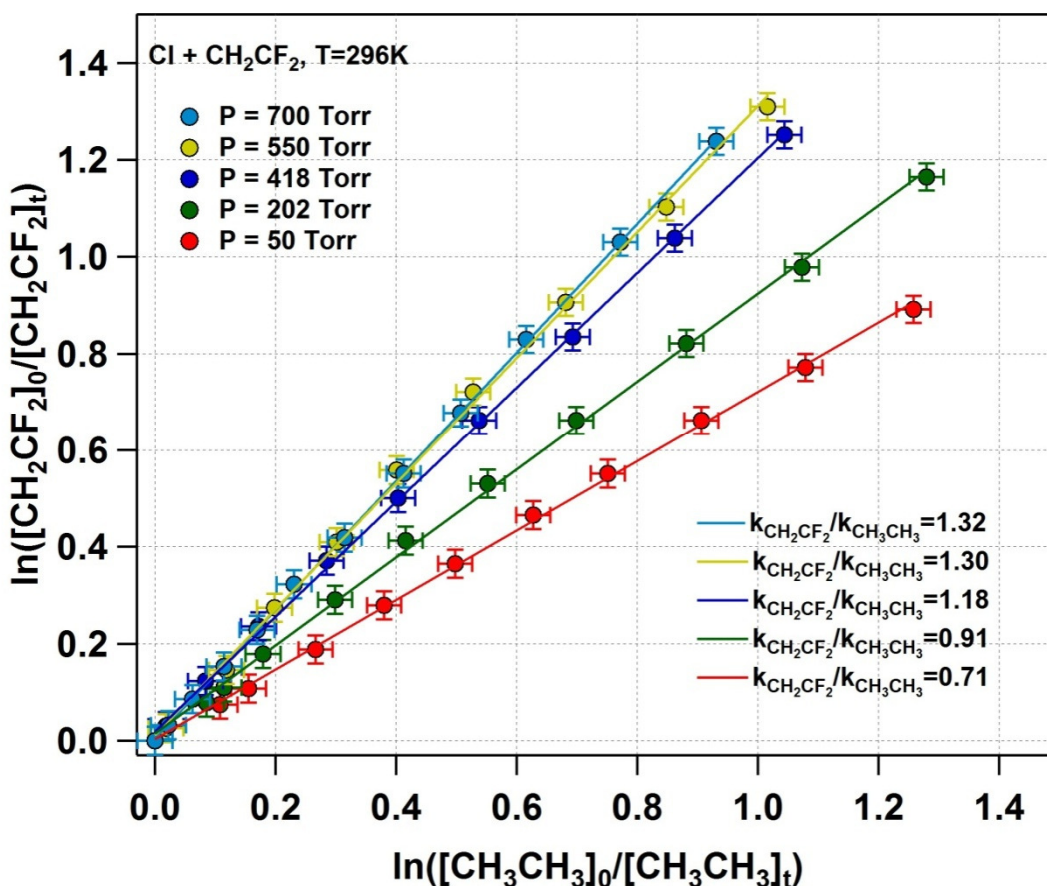
Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, σε θερμοκρασία T = 296 K και P = 700 Torr, με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, όπως προσδιορίζεται από τη γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων, μέσω της εξίσωσης  $y=a+bx$ , αντιστοιχεί σε  $k(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (7.50 \pm 0.06) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Ο συντελεστής ταχύτητας με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> μετρήθηκε  $k(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (7.64 \pm 0.15) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Τα αναφερόμενα σφάλματα είναι το 2σ (95% όριο εμπιστοσύνης) και προέκυψαν από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων, κατόπιν της διάδοσης των τυχαίων σφαλμάτων. Επισημαίνεται ότι δεν συμπεριλαμβάνονται τα συστηματικά σφάλματα. Η διαφορά μεταξύ των τιμών του συντελεστή



ταχύτητας προσδιορισμένο με βάση τα δύο μόρια αναφοράς είναι ~2%, διαφορά που εμπίπτει στα όρια των τυχαίων σφαλμάτων μέτρησης.

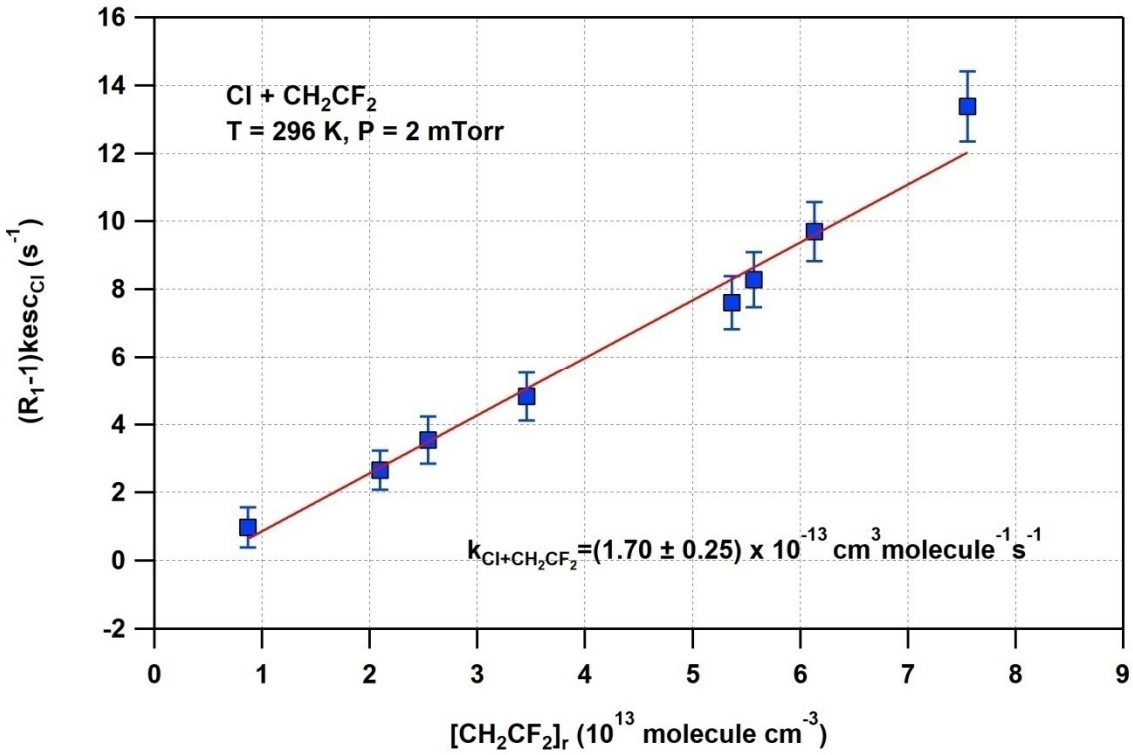
### *5.2.1 Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας από την Πίεση*

Για τη μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$  διεξήχθησαν πειράματα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση, σε εύρος 50 – 700 Torr, για όλες τις θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν πειράματα. Ενδεικτικά στο διάγραμμα Δ.5.2.1.1 απεικονίζονται τα πειράματα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση, σε θερμοκρασία 296 K. Η αύξηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ , καθώς αυξάνεται συγχρόνως η πίεση είναι συνεπής με μηχανισμό σύνθετης αντίδρασης, και σε αυτή την περίπτωση, που φέρεται να συντελείται μέσω σχηματισμού adduct. Όπως παρατηρήθηκε, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης δεν σταθεροποιείται σε μία μέγιστη τιμή (πλατό) ούτε στη μέγιστη πίεση που διεξήχθησαν μετρήσεις, 700 Torr, γεγονός που δηλώνει ότι η συγκέντρωση του τρίτου σώματος δεν επαρκεί για την αποτελεσματική σταθεροποίηση του adduct και ως εκ τούτου σε εύρος πιέσεων με ατμοσφαιρικό ενδιαφέρον θα συντελείται συναγωνισμός των αντιδράσεων της σταθεροποίησης του adduct και της διάσπασής του στα αρχικά αντιδρώντα.

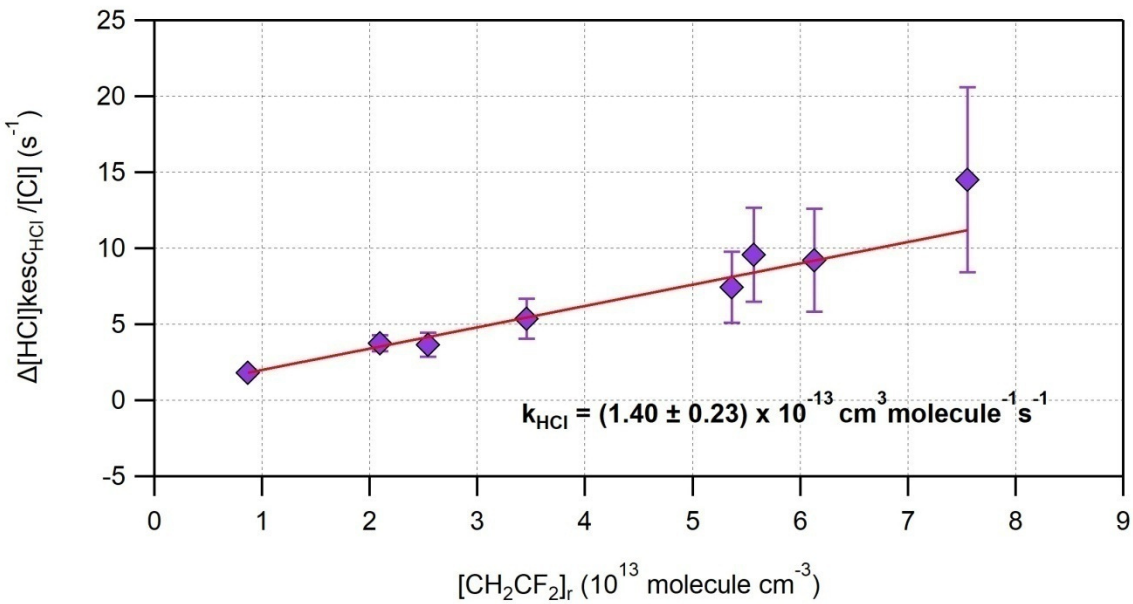


Δ.5.2.1.1 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ , από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 50 – 700 Torr και θερμοκρασία 296 K, με μόριο αναφοράς το  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ .

Για τη διερεύνηση διαφορετικών μηχανιστικών μονοπατιών της αντίδρασης διεξήχθησαν επίσης πειράματα σε οριακά χαμηλές συγκεντρώσεις τρίτου σώματος, 2 mTorr, όπου αναμένεται η σταθεροποίηση του adduct να είναι δυσχερέστερη και ως εκ τούτου, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης να είναι ακόμα μικρότερος. Πράγματι, ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$  στις συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης μετρήθηκε ~ 400 φορές μικρότερος από τον αντίστοιχο στα 700 Torr. Για τον έλεγχο του συναγωνισμού των διεργασιών έμμεσης ή απευθείας απαγωγής -H και της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης του Cl στο διπλό δεσμό, έγινε ποσοτικοποίηση του συντελεστή ταχύτητας παραγωγής HCl, όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα Δ.5.2.1.3.



Δ.5.2.1.2 Διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, σε πίεση 2 mTorr και θερμοκρασία 296 K.

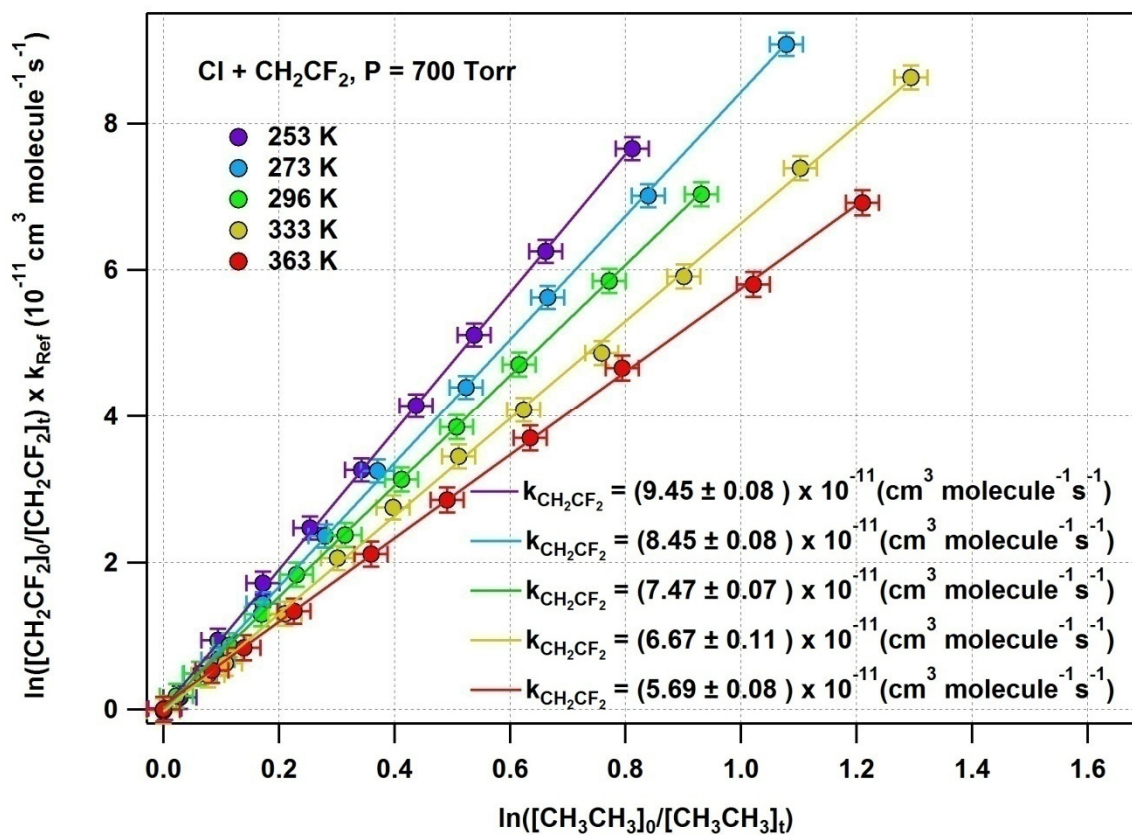


Δ.5.2.1.3 Προσδιορισμός συντελεστή ταχύτητας παραγωγής HCl κατά την αντίδραση Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 2 mTorr.

Ο συντελεστής ταχύτητας παραγωγής HCl αντιστοιχεί στο ~82% του συνολικού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$  σε πίεση 2 mTorr και θερμοκρασία 296 K, γεγονός που δηλώνει ότι ένα ποσοστό της διεργασίας, ακόμα και στο όριο μηδενικής πίεσης, συντελείται μέσω μηχανισμού προσθήκης και επακόλουθης σταθεροποίησης του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, είτε μέσω κρούσεων με κάποιο τρίτο σώμα, είτε μέσω ανακατανομής της περίσσειας ενέργειας στους δεσμούς του μορίου.

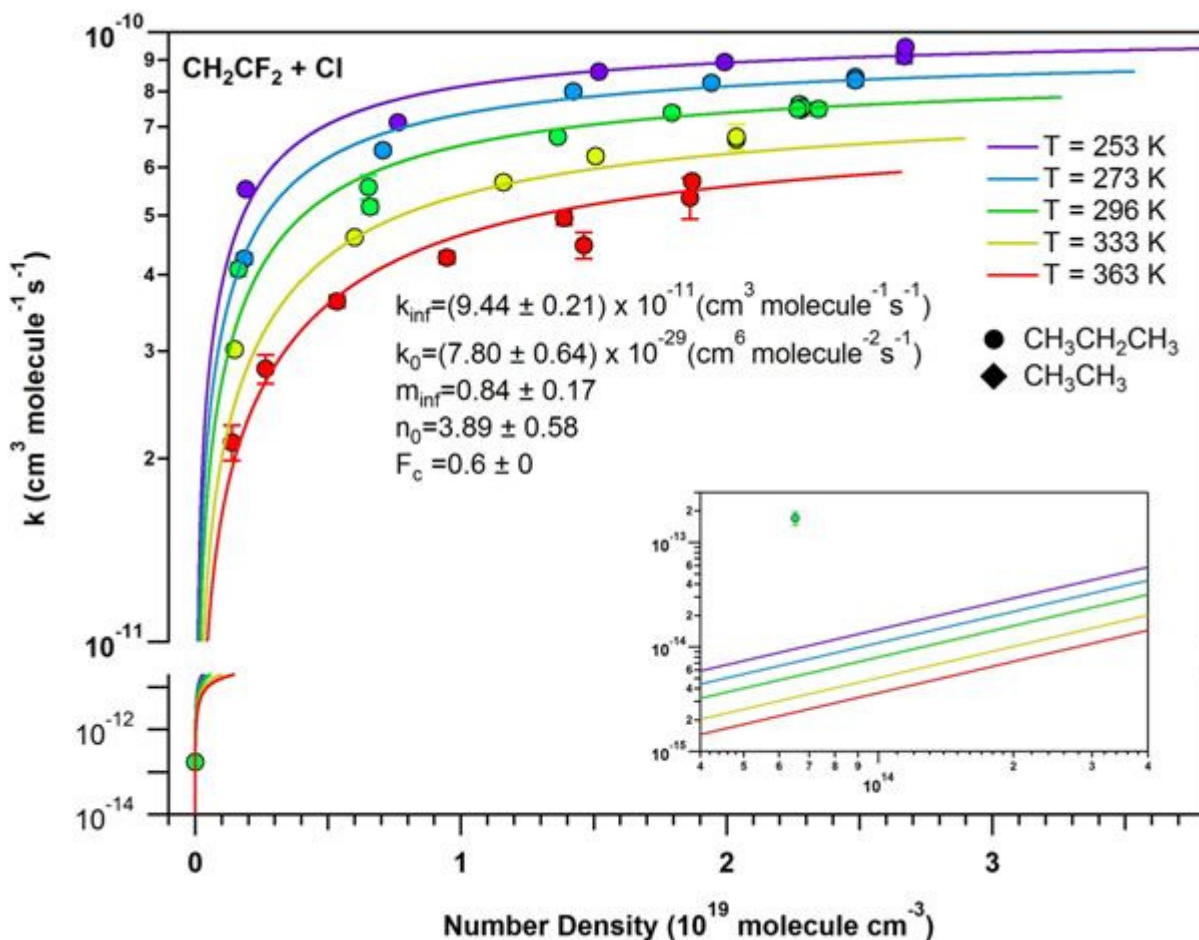
### 5.2.2 Θερμοκρασιακή Εξάρτηση του Συντελεστή Ταχύτητας της αντίδρασης $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$

Για τον έλεγχο της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$  από τη θερμοκρασία, διεξήχθησαν πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας σε εύρος θερμοκρασιών 253–363 K και πιέσεις μεταξύ 50 και 700 Torr. Ενδεικτικά, το σύνολο των πειραμάτων προσδιορισμού της εξάρτησης του συντελεστή σχετικής ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ , από τη θερμοκρασία, σε πίεση 700 Torr, παρατίθενται στο διάγραμμα Δ.5.2.2.1. Το σύνολο των διαγραμμάτων των κινητικών μετρήσεων για την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ , σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, που διεξήχθησαν πειράματα, παρατίθενται στην ενότητα “Παράρτημα – Διαγράμματα Κινητικών Μετρήσεων”. Η αντίστροφη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία επιβεβαιώνει τον σύνθετο μηχανισμό αντίδρασης και είναι συνεπής με το σχηματισμό adduct. Ωστόσο, ακόμα και στα 700 Torr, η συγκέντρωση του τρίτου σώματος δεν επαρκεί για την αποτελεσματική σταθεροποίηση του ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 5.2.1, γεγονός που δηλώνει ότι υπάρχει συναγωνισμός μεταξύ της σταθεροποίησης του adduct (διαδικασία που εξαρτάται από την παρουσία τρίτου σώματος) και της επαναδιάσπασής του στα αρχικά αντιδρώντα.



#### Δ.5.2.2.1 Εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> από τη θερμοκρασία σε εύρος θερμοκρασιών 253-363 K και πίεση 700 Torr.

Για τη διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης κατασκευάστηκαν διμεταβλητά διαγράμματα,  $k(T,P)$ , που περιγράφουν την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την αριθμητική πυκνότητα, σύμφωνα με την έκφραση του Troe (Δ.5.2.2.2).<sup>1</sup> Η προσαρμογή των πειραματικών σημείων με βάση την έκφραση του Troe περιγράφει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των πειραματικών σημείων, στις μεγάλες πιέσεις, 50 –700 Torr, ενώ παρατηρείται μια μικρή, αλλά σημαντική απόκλιση στη χαμηλότερη πίεση που διεξήχθησαν μετρήσεις, 2 mTorr. Το γεγονός αυτό ενδεικνύει την παρουσία κάποιου παράλληλου μονοπατιού αντίδρασης, που συντελείται συγχρόνως με το μηχανισμό ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης.

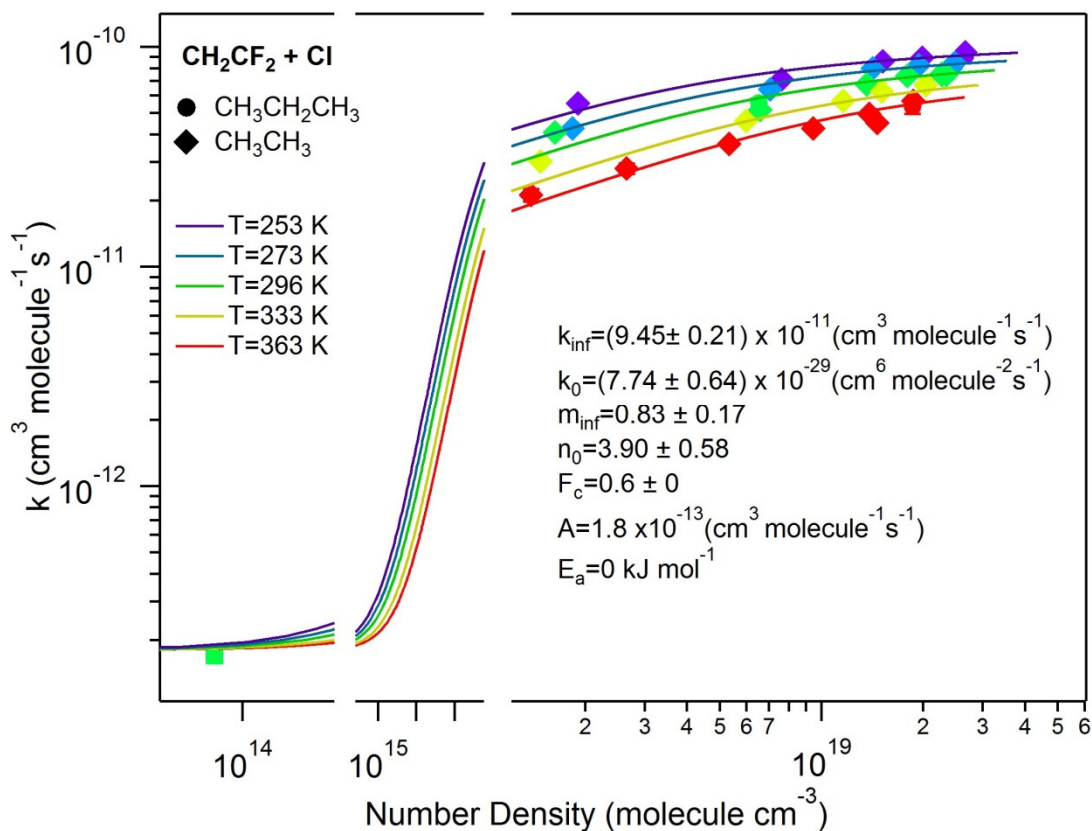


Δ.5.2.2.2 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$  από την πίεση και τη θερμοκρασία. Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται οι διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα διαφορετικά σχήματα απεικονίζουν τους μετρούμενους συντελεστές ταχύτητας, με διαφορετικά μόρια αναφοράς. Οι γραμμές απεικονίζουν τη θεωρητική προσαρμογή των πειραματικών σημείων σύμφωνα με την έκφραση του Troe. Στο ένθετο πλαίσιο φαίνεται σε μεγέθυνση ο συντελεστής ταχύτητας σε πίεση 2 mTorr.

Αξίζει να σημειωθεί, ότι η συνεισφορά του συγκεκριμένου καναλιού δεν φαίνεται να επηρεάζει τα κινητικά δεδομένα σε πιέσεις μεγαλύτερες των 50 Torr – επικρατούσες συνθήκες στην τροπόσφαιρα – καθώς, όπως μετρήθηκε πρόκειται για μονοπάτι τουλάχιστον 400 φορές πιο αργό και δεν αναμένεται να εξαρτάται από την πίεση. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά περιγράφεται από τον μηχανισμό ενεργοποιημένου συμπλόκου, όπου ένα παράλληλο κανάλι, που δύναται να περιγραφεί από κινητική δεύτερης τάξης, δρα συναγωνιστικά με τη σταθεροποίηση του adduct (αύξηση του συνολικού συντελεστή ταχύτητας) και τη διάσπαση του στα αρχικά αντιδρώντα



(επιβράδυνση της συνολικής διεργασίας). Η προσαρμογή των σημείων με βάση τον μηχανισμό ενεργοποιημένου συμπλόκου αποτυπώνεται στο διάγραμμα Δ.5.2.2.3.



Δ.5.2.2.2 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> από την πίεση και τη θερμοκρασία. Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται οι διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα διαφορετικά σχήματα απεικονίζουν τους μετρούμενους συντελεστές ταχύτητας, με διαφορετικά μέρη αναφοράς. Οι γραμμές απεικονίζουν την προσαρμογή των πειραματικών σημείων σύμφωνα με τον μηχανισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου.

Βάσει της προσαρμογής συμπεριλαμβανομένου του παράλληλου μονοπατιού (CAM) προσδιορίστηκαν οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας στο όριο μηδενικής και άπειρης πίεσης:

$$k_0(T) = 7.74 \times 10^{-29} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-3.9}$$

$$k_\infty(T) = 9.45 \times 10^{-11} \times \left(\frac{T}{300}\right)^{-0.83}$$

Η παράμετρος  $F_c$  διατηρήθηκε σταθερή με τιμή  $F_c=0.6$ , όπως προτείνεται από το από την επιτροπή αποτίμησης φωτοχημικών διεργασιών της Ατμόσφαιρας, NASA/JPL,<sup>2</sup> για αντιδράσεις ακόρεστων οργανικών μορίων. Οι παράμετροι  $A$ ,  $E_a$  που προκύπτουν, για το παράλληλο μονοπάτι της αντίδρασης, αφορούν στις εκτιμώμενες τιμές, όπως προέκυψαν από την πολυμετεβλητή προσαρμογή.

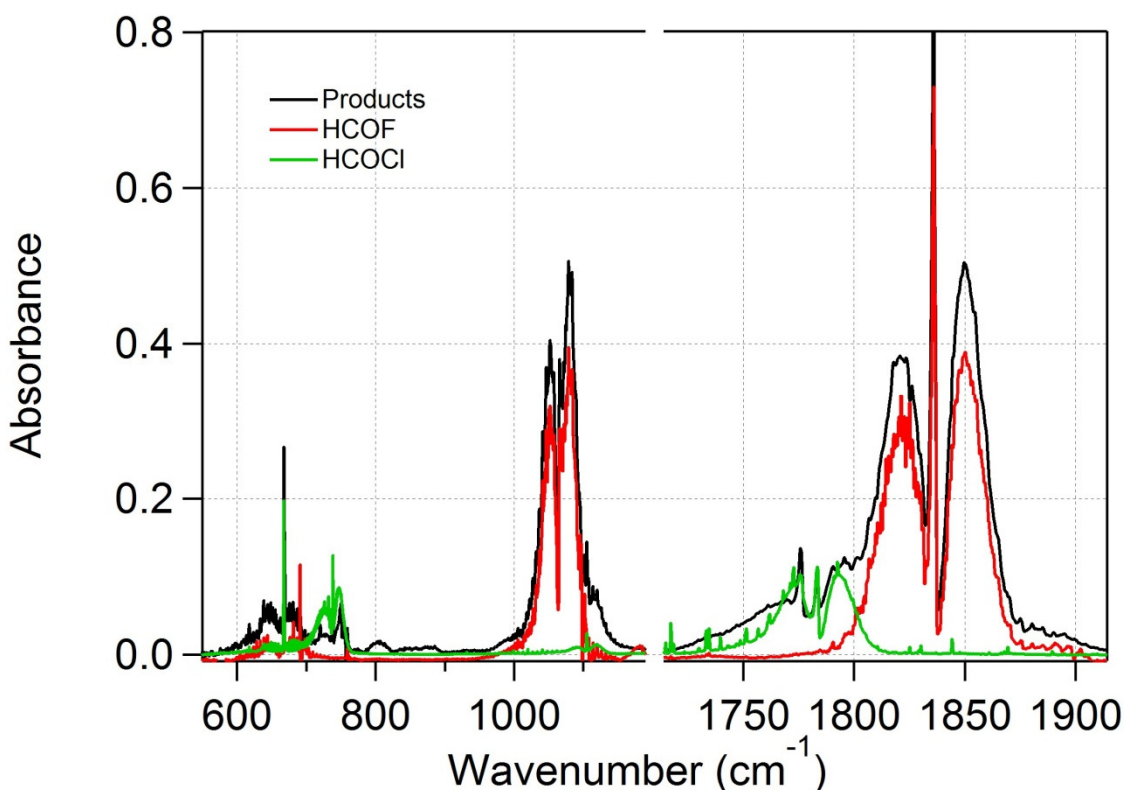
### 5.3 Μηχανιστική Διερεύνηση των αντιδράσεων $Cl + CH_2=CFX$ ( $X: H$ ή $F$ )

Στη συγκεκριμένη παράγραφο περιγράφονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το χαρακτηρισμό των δύο αντιδράσεων, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, καθώς επίσης η ποσοτικοποίηση τους και οι λόγοι διακλάδωσης των δύο μονοπατιών. Τέλος, βάσει των τελικών προϊόντων που ανιχνεύθηκαν προτείνεται ένα απλοποιημένο μηχανιστικό σχήμα για τις δύο αντιδράσεις.

#### 5.3.1 Ταυτοποίηση Προϊόντων

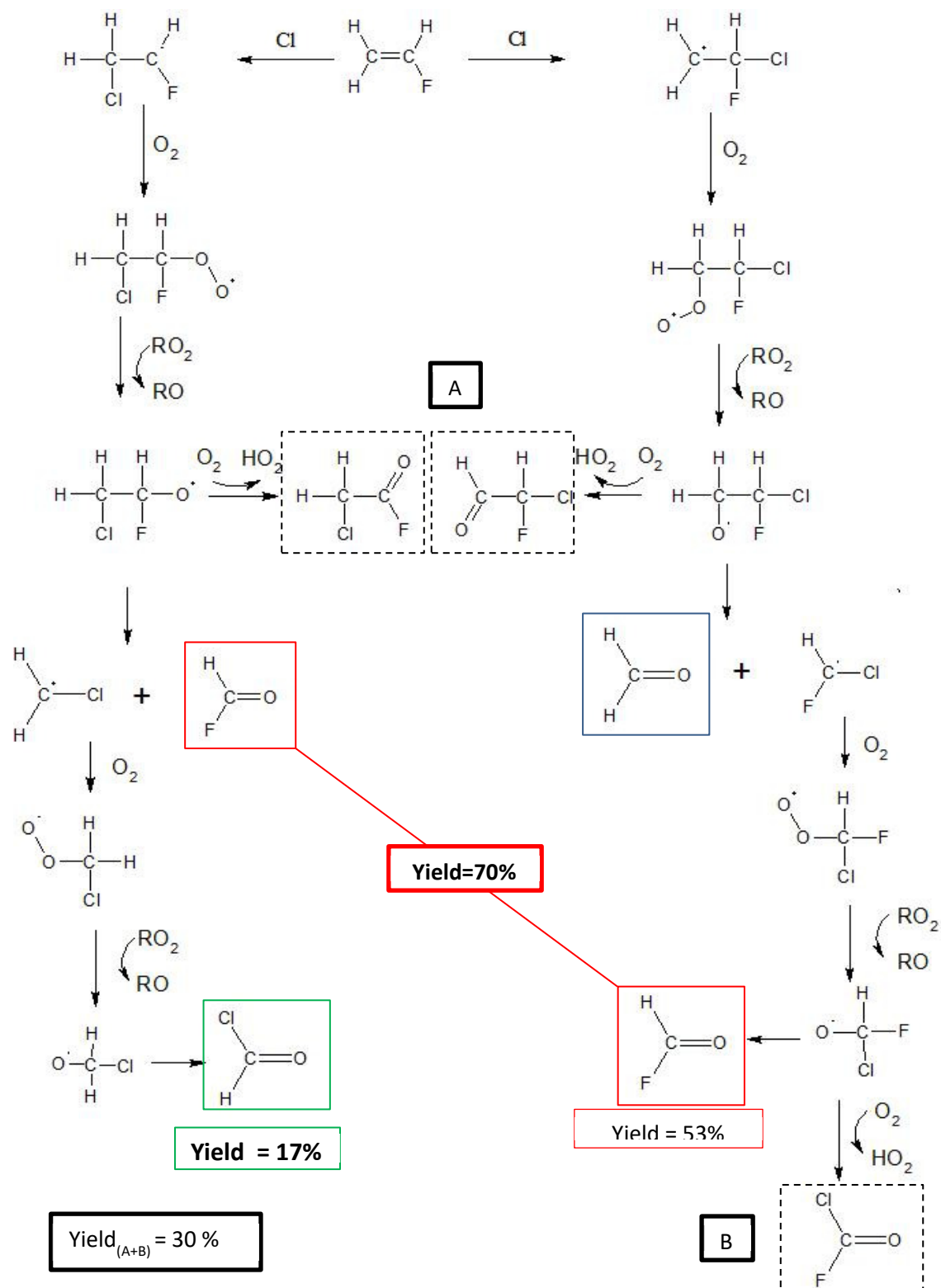
Τα τελικά προϊόντα, που ταυτοποιήθηκαν για την αντίδραση  $Cl + CH_2=CHF$  ήταν η μονοφθοριωμένη φορμαλδεΐδη ( $HC(O)F$ ) και η χλωροφορμαλδεΐδη ( $HC(O)Cl$ ). Πρέπει να σημειωθεί ότι ανιχνεύθηκε μία μη χαρακτηρισμένη κορυφή με δομή P, Q, R κλάδων, μετατοπισμένη σε χαμηλότερους κυματαριθμούς, Q:  $1776\text{ cm}^{-1}$ , σε σχέση με τις αντίστοιχες των  $HC(O)F$  και  $HC(O)Cl$ . Το γεγονός αυτό ενδεικνύει το σχηματισμό μίας επιπλέον, χλωριωμένης ένωσης, με πιο πιθανές τις  $H_2C(Cl)C(O)F$ ,  $HC(Cl)(F)C(O)H$  ή  $FC(O)Cl$ . Καθώς δεν υπήρχαν πρότυπα φάσματα για τις συγκεκριμένες ενώσεις, δεν επετεύχθη ο χαρακτηρισμός της, σε πρώτο στάδιο. Στο διάγραμμα Δ.5.3.1 απεικονίζονται τα πρότυπα φάσματα των  $HC(O)F$  και  $HC(O)Cl$ , μαζί με το φάσμα των προϊόντων της αντίδρασης  $Cl + CH_2=CHF$ .



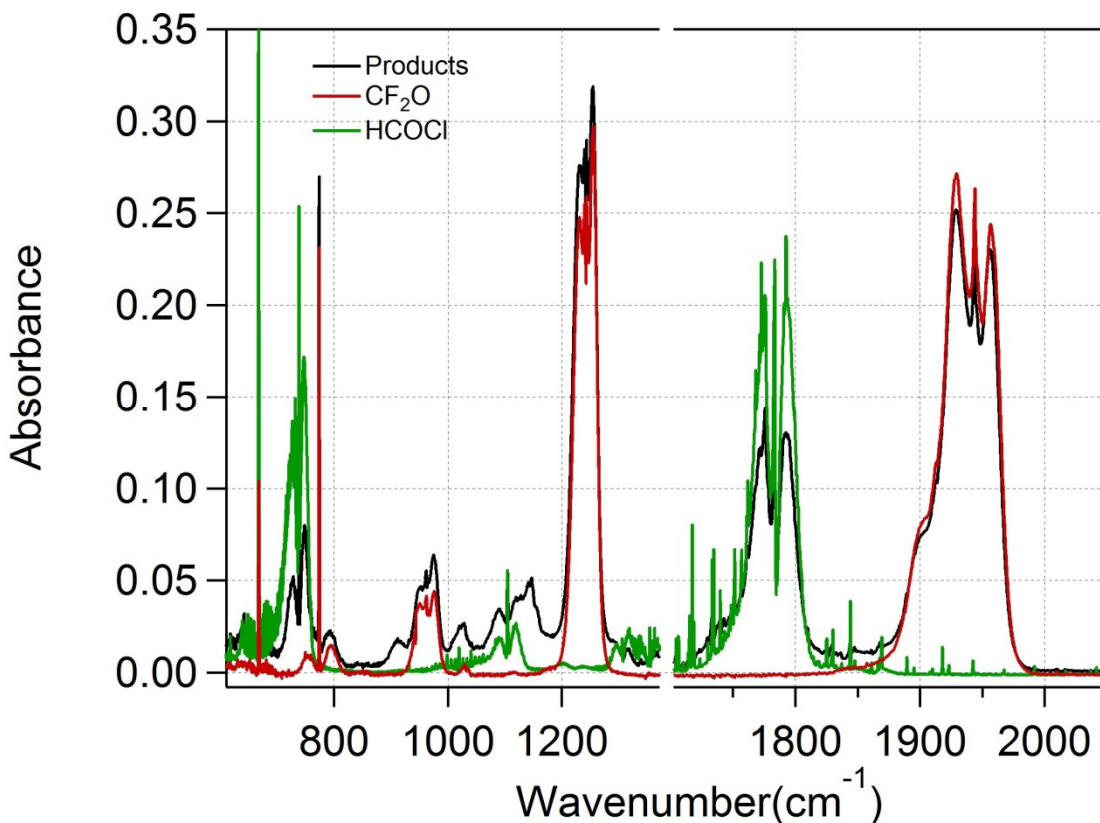


**Δ.5.3.1.1** Φάσμα υπερέθρου, προϊόντων της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  (μαύρη γραμμή), πρότυπα φάσματα υπερέθρου της μονοφθοριωμένης φορμαλδεΐδης ( $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ , κόκκινη γραμμή) και της χλωρο-φορμαλδεΐδης ( $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ , πράσινη γραμμή).

Οι κορυφές των προϊόντων σε εύρος κυματαρίθμων  $956\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$  και  $1785\text{--}1911\text{ cm}^{-1}$  εμφανίζουν πλήρη ταύτιση με το πρότυπο φάσμα της  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ , ενώ οι κορυφές στους  $695\text{--}765\text{ cm}^{-1}$  και  $1721\text{--}1818\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στους τρόπους δόνησης κάμψης και έκτασης, αντίστοιχα, της  $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ . Βάσει των τελικών προϊόντων αποκωδόμησης, στο σχήμα Σ.5.3.1 φαίνεται ένα απλοποιημένο μηχανιστικό σχήμα για την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ .

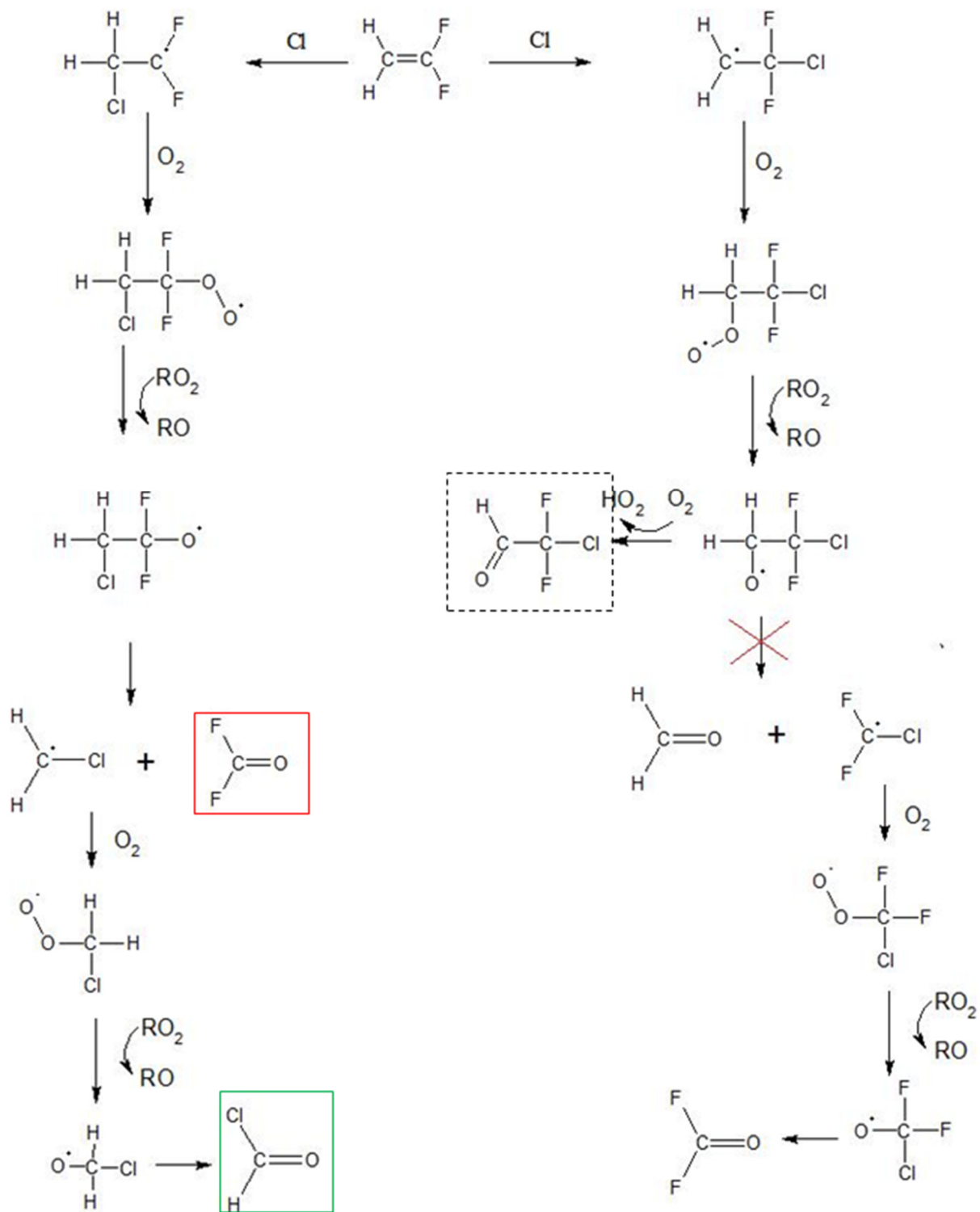


**Σ.5.3.1.1 Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ .** Η προσθήκη του χλωρίου στον λιγότερο υποκατεστημένο άνθρακα οδηγεί στην παραγωγή της  $\text{HC(O)F}$  της  $\text{HC(O)Cl}$ , ενώ η προσθήκη του χλωρίου στον φθοροϋποκατεστημένο άνθρακα, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή  $\text{HC(O)H}$ ,  $\text{ClC(O)F}$  και  $\text{HC(O)F}$ .



**Δ.5.3.1.2 Φάσμα υπέρυθρου, προϊόντων της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$  (μαύρη γραμμή). Τα πρότυπα φάσματα υπέρυθρου της υπερφθοριωμένης φορμαλδεΐδης ( $\text{FC}(\text{O})\text{F}$ ) (κόκκινη γραμμή), και της χλωροφορμαλδεΐδης ( $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ ) (πράσινη γραμμή) διακρίνονται επίσης, συγκριτικά.**

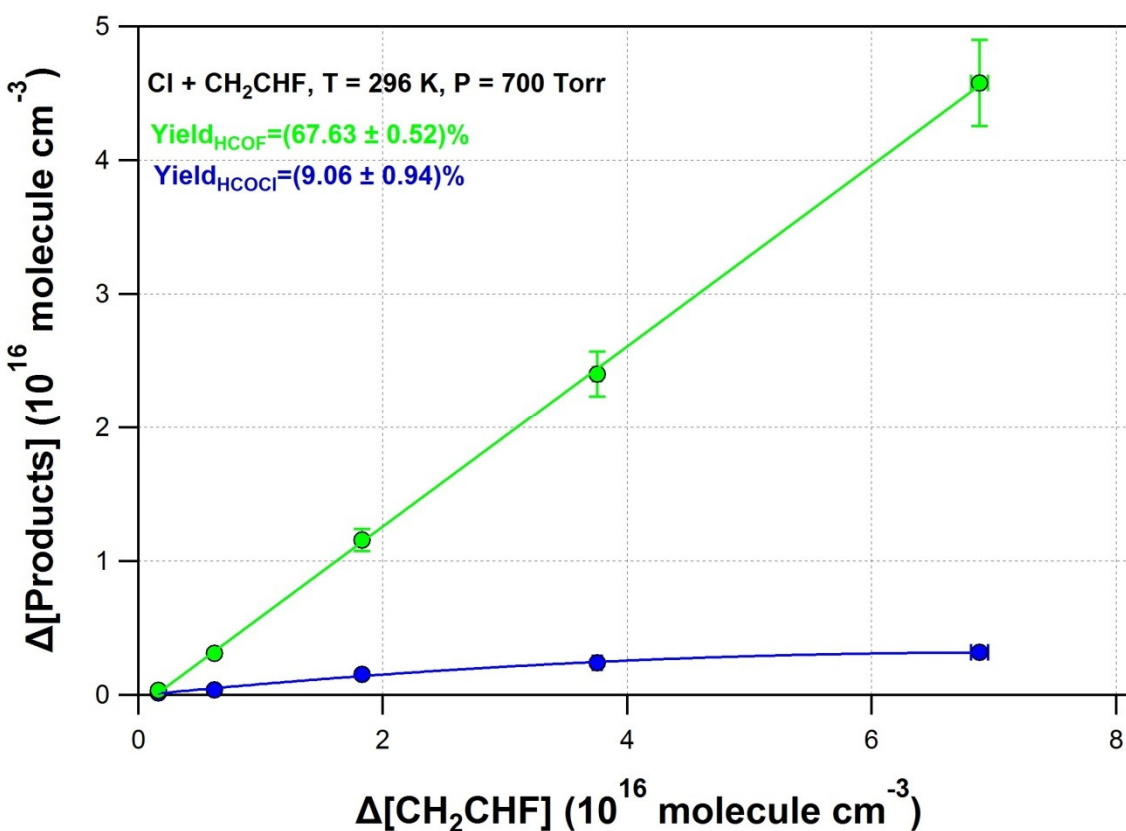
Οι κορυφές των προϊόντων σε εύρος κυματαρίθμων  $716\text{--}831\text{ cm}^{-1}$ ,  $923\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ ,  $1170\text{--}1295\text{ cm}^{-1}$  και  $1858\text{--}1994\text{ cm}^{-1}$ , εμφανίζουν πλήρη ταύτιση με το πρότυπο φάσμα της  $\text{FC}(\text{O})\text{F}$ , ενώ οι κορυφές στους  $695\text{--}765\text{ cm}^{-1}$  και  $1721\text{--}1818\text{ cm}^{-1}$ , αποτυπώνουν την παρουσία, ως προϊόν, της  $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$ . Βάσει των τελικών προϊόντων αποικοδόμησης, στο σχήμα Σ.5.3.2 αποτυπώνεται ο απλοποιημένος μηχανισμός της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ .



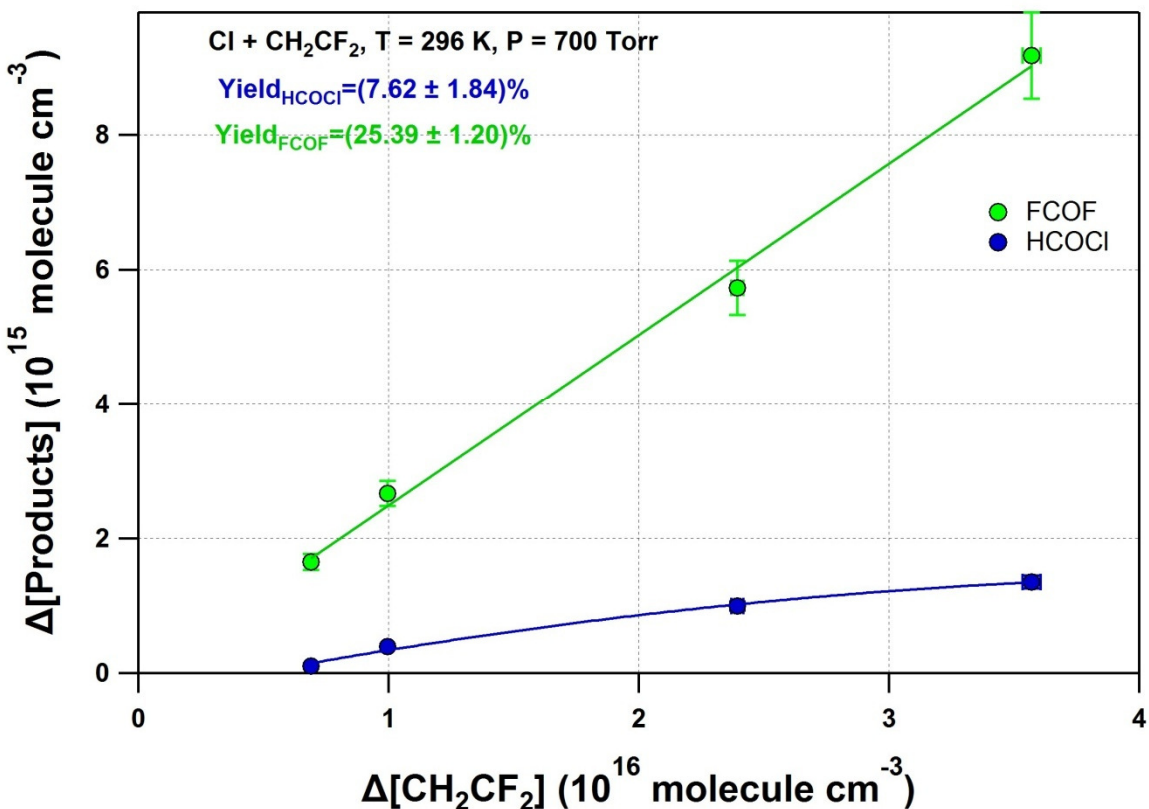
**Σ.5.3.1.2** Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ . Η προσθήκη του χλωρίου στον λιγότερο υποκατεστημένο άνθρακα οδηγεί στην παραγωγή της  $\text{FC(O)F}$  και της  $\text{HC(O)Cl}$ , ενώ η προσθήκη του χλωρίου στον φθοροϋποκατεστημένο άνθρακα, έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή  $\text{F}_2\text{C(Cl)C(O)H}$ .

#### 5.4 Απόδοση Παραγωγής HC(O)Cl (%ProductYield)

Κατόπιν ταυτοποίησης των τελικών προϊόντων των αντιδράσεων Cl + CH<sub>2</sub>=CHF και Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, πραγματοποιήθηκε ποσοτικοποίηση της απόδοσης παραγωγής της HC(O)Cl, για τις δύο αντιδράσεις. Όπως φαίνεται, στους προτεινόμενους μηχανισμούς, η HC(O)Cl παράγεται αποκλειστικά όταν η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του Cl συμβεί στον =CH<sub>2</sub> άνθρακα. Συνεπώς, η ποσοτικοποίηση της παραγωγής του συγκεκριμένου προϊόντος, παρέχει πληροφορίες, αφενός για την επίδραση του βαθμού φθορίωσης στην προτίμηση του Cl για την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη στον συγκεκριμένο άνθρακα, καθώς επίσης το λόγο διακλάδωσης των δύο μονοπατιών. Τα πειράματα απόδοσης παραγωγής της HC(O)Cl για τις αντιδράσεις Cl + CH<sub>2</sub>=CHF και Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr αναπαρίστανται στα διαγράμματα Δ.5.4.1 και Δ.5.4.2, αντίστοιχα.



Δ.5.4.1 Λιάγραμμα προσδιορισμού της απόδοσης παραγωγής του HC(O)Cl και του HC(O)F από την αντίδραση Cl + CH<sub>2</sub>=CHF, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr



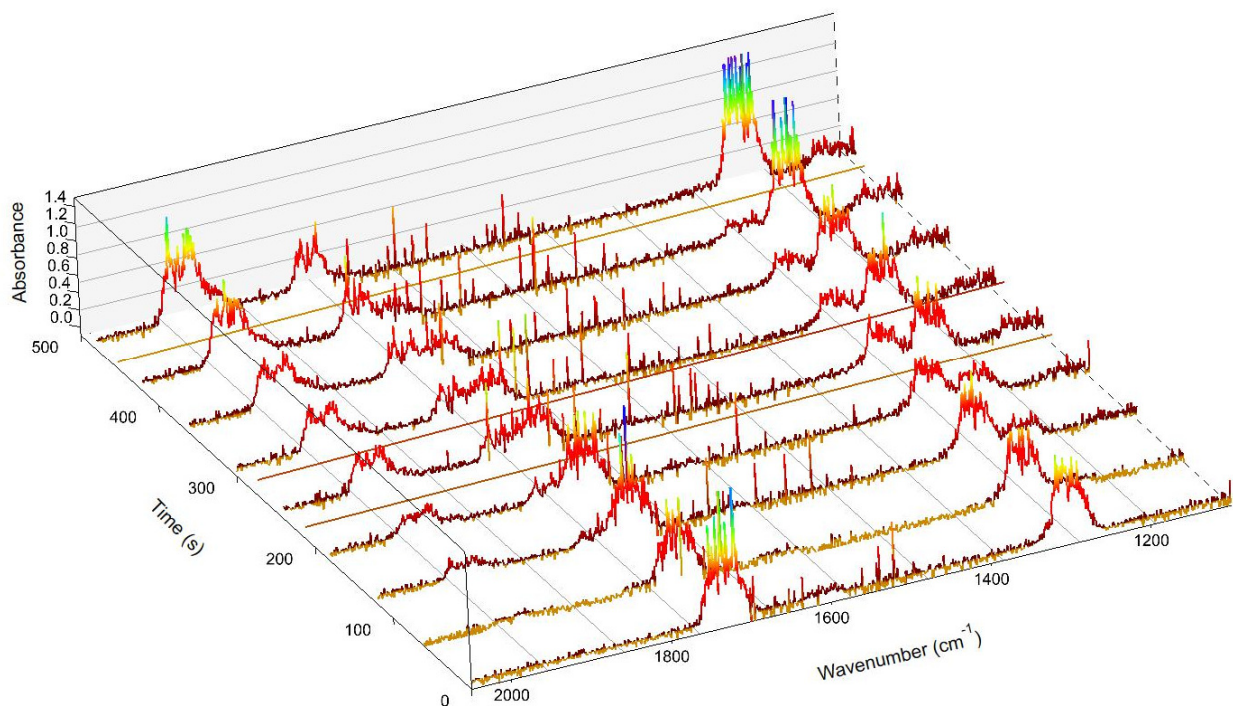
Δ.5.4.2 Διάγραμμα προσδιορισμού της απόδοσης παραγωγής του HC(O)Cl και του FC(O)F από την αντίδραση Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr

Από την σύγκριση της απόδοσης παραγωγής της HC(O)Cl για τις αντιδράσεις του χλωρίου με τα δύο φθοριωμένα αιθυλένια, παρατηρείται ισχυρή προτίμηση της προσθήκης του χλωρίου στον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα και για τα δύο μόρια, CH<sub>2</sub>=CHF και CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>.

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα Δ.5.4.1, Δ.5.4.2 η παραγωγή του HC(O)Cl ακολουθεί μη γραμμική συμπεριφορά, ως προς την κατανάλωση του εκάστοτε αντιδρώντος μορίου, γεγονός που δηλώνει ότι το συγκεκριμένο προϊόν καταναλώνεται δευτερογενώς, είτε θερμικά, είτε ετερογενώς (υδρόλυση) στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, είτε χημικά, μέσω της αντίδρασής του με τα άτομα Cl,  $k(296\text{ K}) = 7.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>3</sup> Οι συγκεκριμένες διεργασίες ενδέχεται να οδηγούν σε υποεκτίμηση της απόδοσης παραγωγής του HC(O)Cl και ως εκ τούτου και της συνδρομής που εκτιμάται ότι έχει στο λόγο διακλάδωσης το συγκεκριμένο μονοπάτι. Για την αξιόπιστη ποσοτικοποίηση της απόδοσης παραγωγής του συγκεκριμένου προϊόντος και τον περιορισμό των ανωτέρω φαινομένων διεξήχθη μια νέα σειρά πειραμάτων κατά την οποία, λαμβάνονται ταχέως



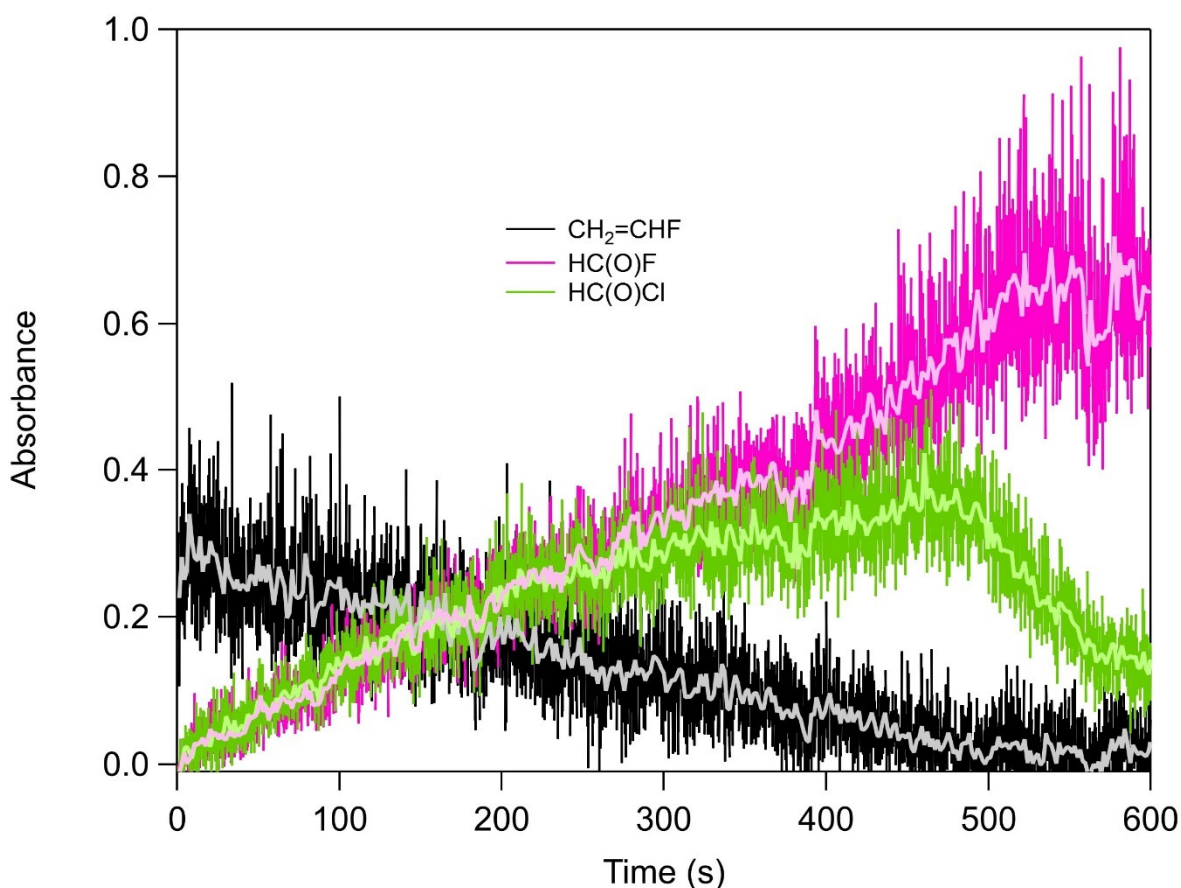
(με συχνότητα δειγματοληψίας 6 Hz) και διαδοχικά φάσματα υπερέθρου, με συνεχή ακτινοβολία (6000 παλμοί, 10 Hz), για 10 λεπτά. Η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει τη σύγχρονη παρακολούθηση της προόδου της αντίδρασης μειώνοντας σημαντικά τον χρόνο διεξαγωγής του πειράματος, περιορίζοντας τη θερμική διάσπαση των προϊόντων και την ετερογενή τους καταπόνηση. Στο διάγραμμα Δ.5.4.3 απεικονίζονται, ενδεικτικά, δέκα φάσματα υπερέθρου ταχείας λήψης (Rapid Scan), όπως καταγράφηκαν, κατά την πρόοδο της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ .



**Δ.5.4.3 Ενδεικτικά φάσματα προόδου της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ , με το χρόνο, που συλλέχθηκαν με συχνότητα 6 Hz, χρησιμοποιώντας τη Rapid Scan επιλογή του οργάνου, ώστε να περιοριστεί η δευτερογενής καταπόνηση των προϊόντων. Σε σύνολο 6000 laser παλμών συλλέχθηκαν 3695 φάσματα με διακριτική ικανότητα  $R = 1 \text{ cm}^{-1}$ .**

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των  $(\text{CH}_2=\text{CF}_2)$  και των προϊόντων  $(\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$  και  $\text{FC}(\text{O})\text{F})$  χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές της ενεργού διατομής απορρόφησης  $\sigma(1142 \text{ cm}^{-1}) = 3.2 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ,<sup>4</sup>  $\sigma(726 \text{ cm}^{-1}) = 9.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$  και  $\sigma(1955 \text{ cm}^{-1}) = 2.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ,<sup>5</sup> αντίστοιχα, σε περιοχές του φάσματος που δηλώνουν μονοσήμαντη παρουσία αντιδρώντων και προϊόντων και η απορροφητικότητα εμφάνιζε ικανοποιητική ευαισθησία. Οι

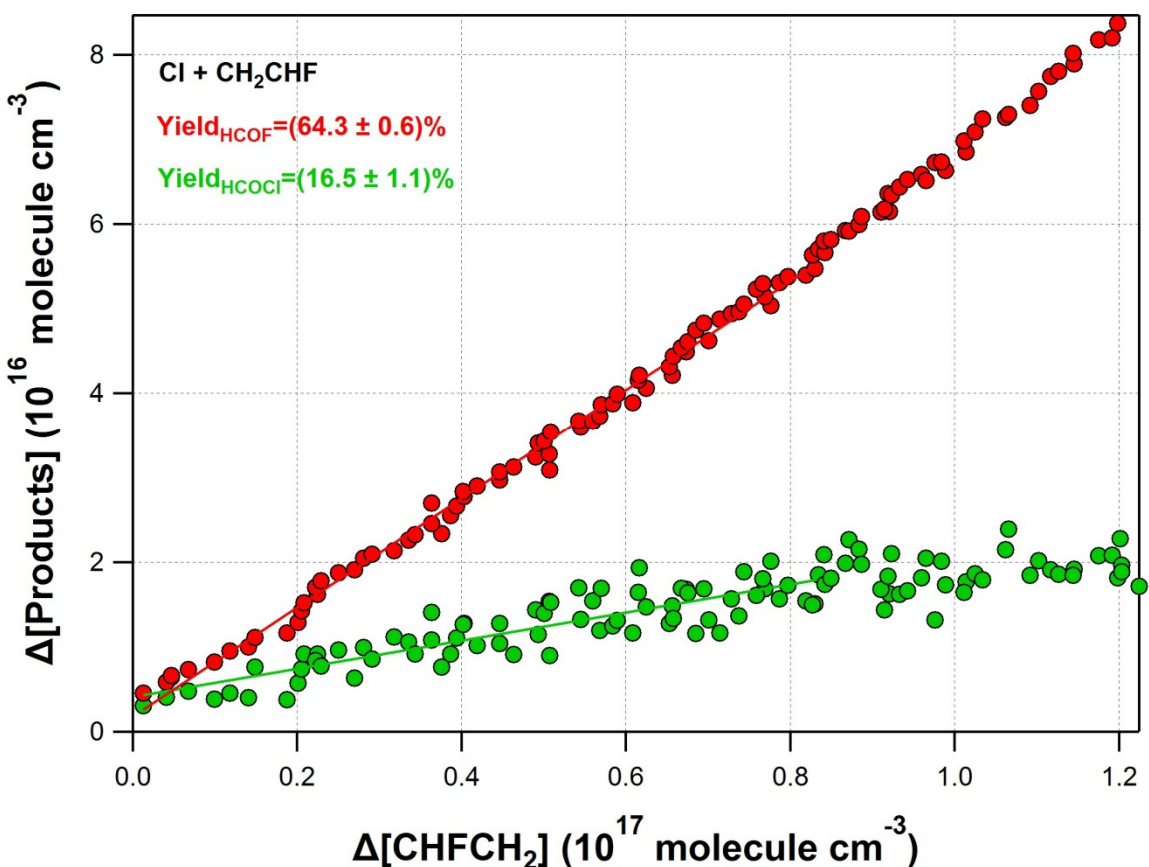
τιμές της ενεργού διατομής απορρόφησης που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση της απόδοσης παραγωγής προϊόντων της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ , ήταν  $\sigma(1642 \text{ cm}^{-1}) = 3.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ,  $\sigma(713 \text{ cm}^{-1}) = 4.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ ,  $\sigma(1850 \text{ cm}^{-1}) = 9.5 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ , για τα  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ,  $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$  και  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ ,<sup>5</sup> αντίστοιχα. Στο διάγραμμα Δ.5.4.4 απεικονίζονται οι χρονικές μεταβολές των συγκεντρώσεων του αντιδρώντος ( $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ) και των προϊόντων ( $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$  και  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ ), για την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ , σε πραγματικό χρόνο, μαζί με τη μέση τιμή τους (ανά δέκα φάσματα).



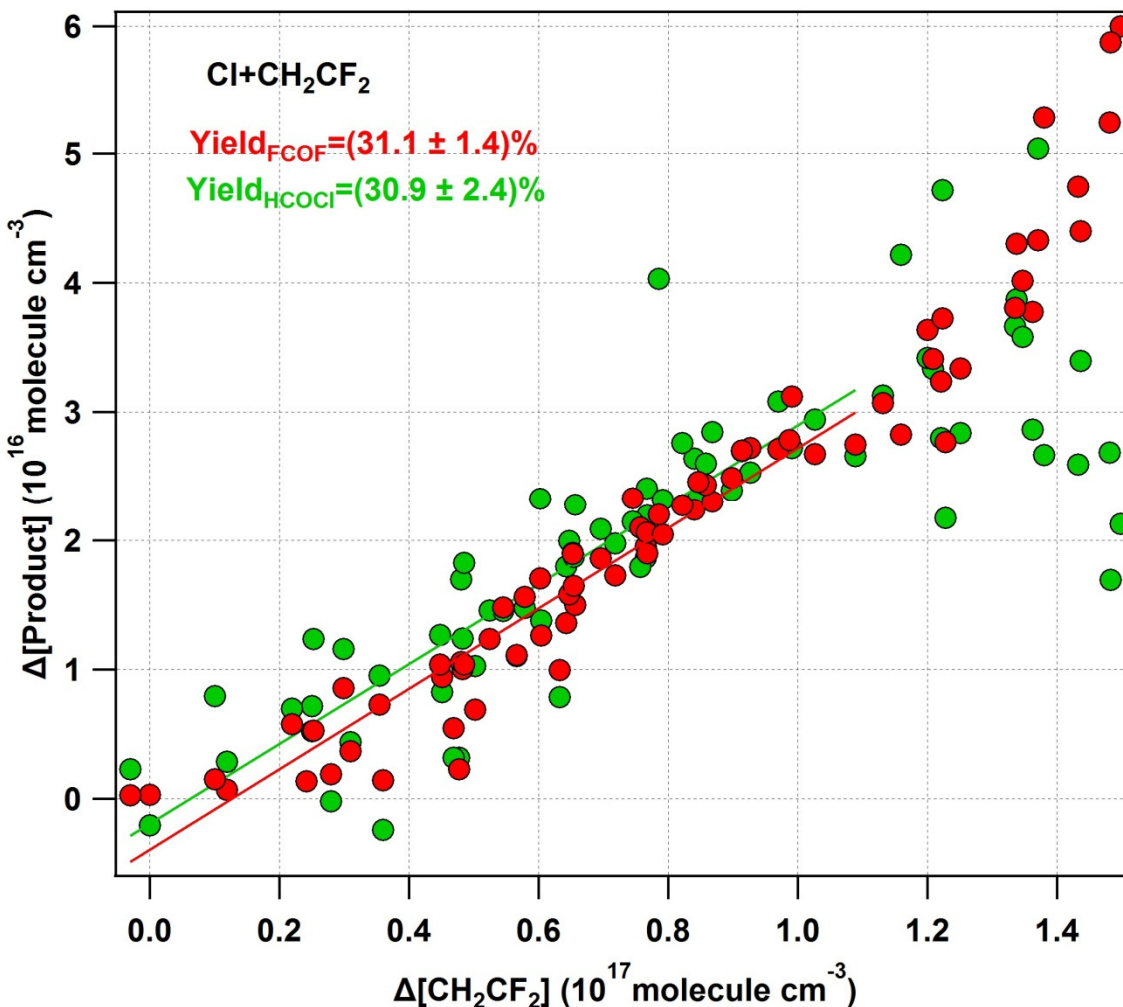
Δ.5.4.4 Διάγραμμα χρονικής μεταβολής των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ . Η συνεχής γραμμή στο μέσο των δεδομένων που συλλέχθηκαν σε πραγματικό χρόνο δηλώνει τη μέση τιμή ανά 10 φάσματα, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της απόδοσης προϊόντων. Επισημαίνεται ότι απεικονίζεται η απορροφητικότητα η συγκέντρωση αντιδρώντων και προϊόντων.



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ.5.4.4, το  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ , έχει καταναλωθεί σημαντικά, μετά από περίπου 480 s, ενώ το  $\text{HC(O)Cl}$ , του οποίου η συγκέντρωση έχει αυξηθεί, αρχίζει και μειώνεται εκθετικά. Το γεγονός αυτό ενδεικνύει ότι από το σημείο αυτό και μετά, η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{HC(O)Cl}$ ,  $d[\text{HC(O)Cl}]/dt$ , κυριαρχεί έναντι της αντίστοιχης με το  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ , στο εσωτερικό του αντιδραστήρα και επιφέρει την ταχεία κατανάλωσή του. Αντίθετα, το  $\text{HC(O)F}$ , που αντιδρά σημαντικά πιο αργά με τα άτομα  $\text{Cl}$ ,  $k(296 \text{ K}) = 1.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>6</sup> εξακολουθεί να παράγεται σχεδόν με τον ίδιο ρυθμό, μέχρι την καθολική κατανάλωση του  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ . Τα διαγράμματα Δ.5.4.5, Δ.5.4.6 απεικονίζουν την απόδοση παραγωγής του  $\text{HC(O)Cl}$ , σε θερμοκρασία 296 K, και πίεση 700 Torr για τις αντιδράσεις  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ , αντίστοιχα.



Δ.5.4.4 Διάγραμμα απόδοσης παραγωγής προϊόντων της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ . Με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η παραγωγή του  $\text{HC(O)Cl}$  και με κόκκινο η παραγωγή του  $\text{HC(O)F}$



Δ.5.4.4 Διάγραμμα απόδοσης παραγωγής προϊόντων της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ . Με πράσινο χρώμα απεικονίζεται η παραγωγή του  $\text{HC(O)Cl}$  και με κόκκινο η παραγωγή του  $\text{FC(O)F}$

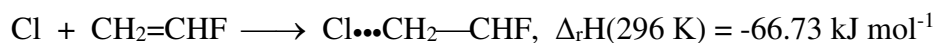
Η πρώτη σημαντική παρατήρηση αφορά στη βέλτιστη μέτρηση της συγκέντρωσης του  $\text{HC(O)Cl}$ , καθώς η θερμική ή ετερογενής κατανάλωσή του στη μικρή διάρκεια του πειράματος περιορίστηκαν σημαντικά. Συνεπώς, τα αποτελέσματα του συγκεκριμένου πειράματος είναι πιο αξιόπιστα. Επιπρόσθετα, για το  $\text{HC(O)F}$  επισημαίνεται ότι η απόδοση παραγωγής του και με τους δύο τρόπους ήταν ταυτόσημη, λαμβάνοντας υπόψη τα πειραματικά σφάλματα και δεν παρέκκλιε σε καμία περίπτωση από τη γραμμική συμπεριφορά. Εν τούτοις, η ποσοτικοποίηση της παραγωγής του οδήγησε σε  $\text{product yield} = 65 - 70 \%$  και προέρχεται και από τις δύο μηχανιστικές πορείες.

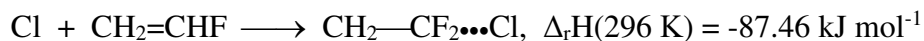
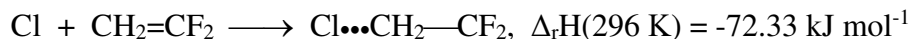
Το γεγονός ότι η απόδοση του HC(O)F είναι μικρότερη από 100 % δηλώνει ότι στο μονοπάτι σχηματισμού του κατά την προσθήκη στον φθοριωμένο άνθρακα, το αρχικό του ενδιάμεσο αντιδρών έχει δύο μηχανισμούς μετατροπής. Συνεπώς, αποκλείεται το ενδεχόμενο η μη χαρακτηρισμένη κορυφή να οφείλεται στο H<sub>2</sub>C(Cl)C(O)F και περιγράφει το σχηματισμό είτε του HC(Cl)(F)C(O)H, είτε του ClC(O)F. Τα δύο αυτά προϊόντα παράγονται κατά το μηχανιστικό σχήμα Σ.5.3.1, μέσω απαγωγής H ατόμου από το άφθονο O<sub>2</sub>, προς σχηματισμό υπεροξυ-ριζών (HO<sub>2</sub>), σταθεροποιώντας τις αντίστοιχες αλδεΐδες. Αντίθετα, το HC(O)F παράγεται με τη θερμική διάσπαση του ασθενούς δεσμού C-Cl, στο κανάλι προσθήκης στον φθοριωμένο άνθρακα, όταν βρίσκεται σε ρίζα που οδηγεί μέσω περαιτέρω οξειδωσης στο σχηματισμό του HC(O)F. Στην παρούσα μελέτη δεν κατέστη δυνατός ο χαρακτηρισμός της φθορο-χλωρο-αλδεΐδας, αλλά η συνολική συνεισφορά των παράλληλων μηχανισμών, κατά το μονοπάτι προσθήκης στον φθοριωμένο άνθρακα. Συγκεκριμένα, εφόσον ο λόγος διακλάδωσης κατά την προσθήκη στον μη φθοριωμένο άνθρακα ήταν ~17 %, το έτερο κανάλι συνδράμει με ποσοστό ~83 %. Δεδομένου ότι η συνολική απόδοση παραγωγής της HC(O)F ήταν ~70 %, στο κανάλι προσθήκης του φθοριωμένου άνθρακα αντιστοιχεί το 53 % και ως εκ τούτου η συνολική συνδρομή των μονοπατιών παραγωγής HC(Cl)(F)C(O)H και ClC(O)F ήταν 30 %. Όπως προέκυψε για τα δύο φθοροαιθυλένια παρατηρήθηκε ότι τα άτομα Cl προτιμούν σημαντικά την προσθήκη στον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα. Συγκεκριμένα, οι μετρούμενες αποδόσεις παραγωγής του HC(O)Cl (τελικό προϊόν προσθήκης στον =CH<sub>2</sub> άνθρακα) για το CH<sub>2</sub>=CHF προσδιορίστηκε ~16.5 % και για το CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, ~31 %. Το γεγονός ότι η απόδοση παραγωγής του HC(O)Cl από την αντίδραση Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> ήταν ταυτόσημη, πρακτικά, με την αντίστοιχη απόδοση παραγωγής του FC(O)F, 30.9 % και 31.1%, αντίστοιχα, δηλώνει ότι τα δύο αυτά προϊόντα προέρχονται από την προσθήκη του Cl στον =CH<sub>2</sub> άνθρακα. Τέλος, επισημαίνεται ότι η αύξηση της φθορίωσης οδήγησε σε μείωση της προτίμησης των ατόμων Cl για προσθήκη στον φθοριωμένο άνθρακα του διπλού δεσμού, καθώς ο λόγος διακλάδωσης για το συγκεκριμένο μονοπάτι ήταν 84 %, στην περίπτωση του CH<sub>2</sub>=CHF και ~70 % στην αντίστοιχη του CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, όπως προσδιορίστηκε από τις τιμές απόδοσης παραγωγής των τελικών προϊόντων. Η συγκεκριμένη παρατήρηση αποτυπώνει την επίδραση της υποκατάστασης ενός H με ένα ογκώδες φθόριο, συνδυαστικά με το προσθετικό επαγωγικό φαινόμενο που έλκει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού, προς τη μεριά του.

### 5.5 Μηχανιστική Διερεύνηση: Μοριακή Κβαντομηχανική Προσέγγιση

Για την περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης της θέσης, αλλά κυρίως του βαθμού φθοροϋποκατάστασης των ανθράκων του διπλού δεσμού, στις φθοριωμένες ολεφίνες, διεξήχθησαν μοριακοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί, με στόχο τη μελέτη της θερμοχημείας των σχηματιζόμενων ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης. Για το σκοπό αυτό, οι γεωμετρικές παράμετροι και οι συχνότητες δόνησης των αντιδρώντων,  $\text{CH}_2=\text{CFX}$  (X: H, F), της μεταβατικής κατάστασης και των προϊόντων,  $\text{Cl}\cdots\text{CH}_2-\text{CFX}$  και  $\text{CH}_2-\text{CFX}\cdots\text{Cl}$ , υπολογίστηκαν με τη χρήση του λογισμικού πακέτου *Gaussian03*<sup>7</sup> και της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT). Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος B3LYP και το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή και του συμπαγούς στροφέα, σε συνδυασμό με συναρτήσεις βάσεις (basis sets) τριπλής ακρίβειας, 6-311, εμπλουτισμένες με συναρτήσεις διάχυσης στα βαριά άτομα και το υδρογόνο και με συναρτήσεις πόλωσης 2df στα βαριά άτομα και 2p στο υδρογόνο, B3LYP/6-311++G(2df,2p). Εν συνεχεία, χρησιμοποιώντας τις βελτιστοποιημένες δομές που προέκυψαν στο πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί ενέργειας μοναδικού σημείου (single point energy), σε σημαντικά υψηλότερο επίπεδο θεωρίας, εφαρμόζοντας τη μέθοδο Coupled-Cluster και συμπεριλαμβάνοντας απλές, διπλές και τριπλές διεγέρσεις, CCSD(T), σε συνδυασμό με συσχετιστικώς συνεπείς συναρτήσεις βάσης διπλής ακρίβειας, εμπλουτισμένες με συναρτήσεις πόλωσης και διάχυσης, AUG-cc-pVDz (augmented correlation-consistent polarized valence-only Double zeta), CCSD(T)/AUG-cc-pVDz. Ο συνδυασμός του υπολογισμού της ενέργειας σημείου, σε υψηλό επίπεδο θεωρίας, με τη βελτιστοποιημένη δομή και τις συχνότητες να έχουν υπολογιστεί μέσω DFT παρέχει μία υψηλής ακρίβειας μεθοδολογία για τον προσδιορισμό θερμοχημικών παραμέτρων αντιδράσεων, καθώς η πρώτη υπολογίζει ικανοποιητικά το σημείο ελάχιστης ηλεκτρονιακής ενέργειας των βελτιστοποιημένων δομών και η δεύτερη προσθέτει, μέσω υπολογισμού αντίστοιχης ακρίβειας των συχνοτήτων, για κάθε μόριο, τη θερμοχημεία στο πηγάδι δυναμικού.<sup>8, 9, 10, 11</sup>

Στους πίνακες Π.5.5.1 και Π.5.5.2 και στα διαγράμματα Δ.5.5.1 και Δ.5.5.2 αποτυπώνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τον υπολογισμό των τιμών της ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta_r G$ , της ενθαλπίας,  $\Delta_r H$ , και της εντροπίας,  $\Delta_r S$ , συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τις αντιδράσεις:





**Π.5.5.1** Συγκεντρωτικός πίνακας της εξάρτησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta_r\text{G}$ , της ενθαλπίας,  $\Delta_r\text{H}$ , και της εντροπίας,  $\Delta_r\text{S}$ , από τη θερμοκρασία, σε εύρος 253 – 363 K, για την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ . Οι στήλες για τα διαφορετικά adduct είναι χρωματισμένες με μπλε ( $\text{Cl}\cdots\text{CH}_2-\text{CHF}$ ) και κίτρινο χρώμα ( $\text{CH}_2-\text{CHF}\cdots\text{Cl}$ ), αντίστοιχα. (Μπλε και κίτρινο ή σκούρο και ανοιχτό, σε ασπρόμαυρη εκτύπωση)

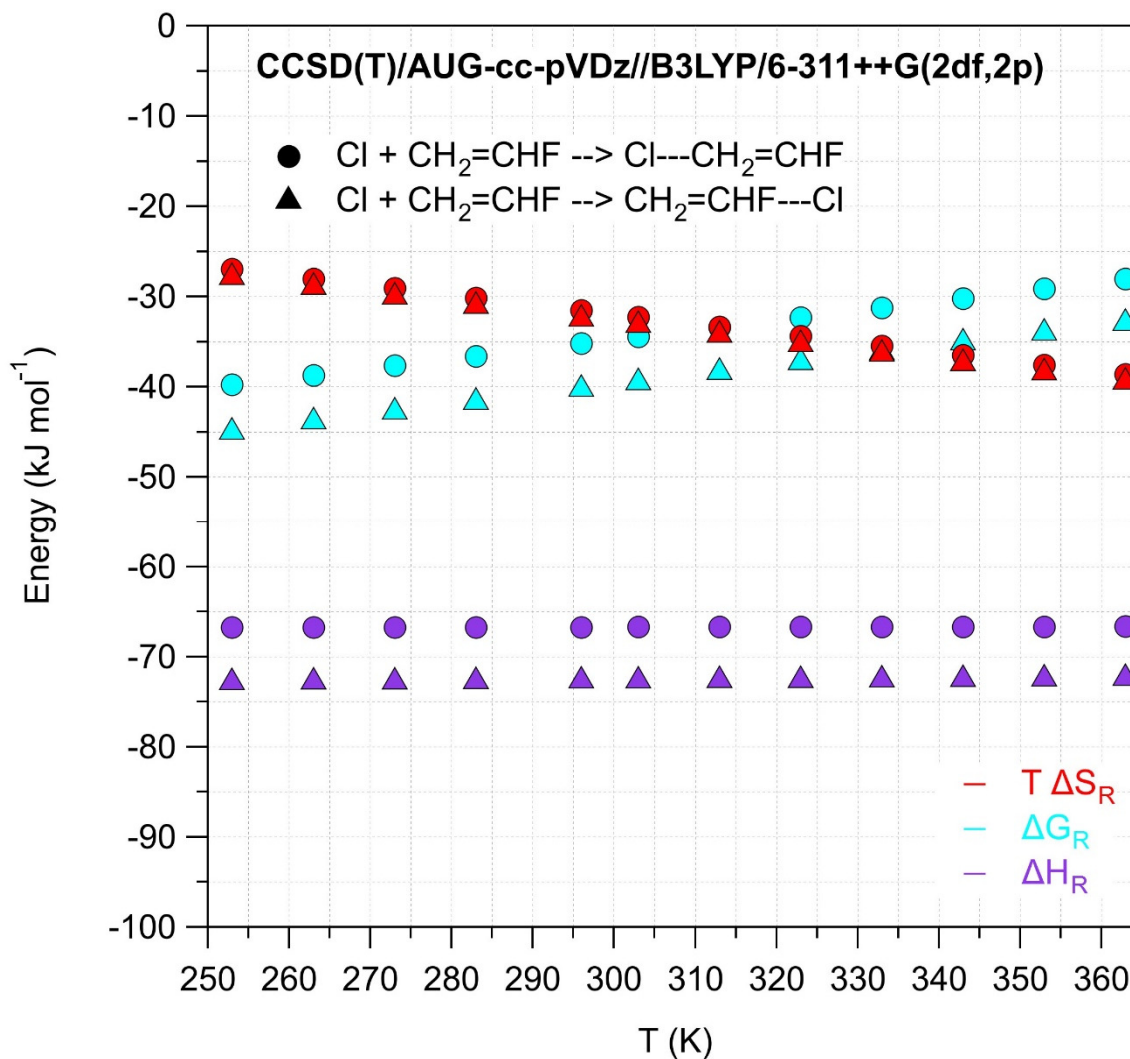
T (K)	a,# $\Delta_r\text{G}$	a,& $\Delta_r\text{G}$	a,# $\Delta_r\text{H}$	a,& $\Delta_r\text{H}$	b,# $\Delta_r\text{S}$	b,& $\Delta_r\text{S}$
253	-39.777042	-44.989242	-66.735743	-72.863243	-106.555781	-110.173979
263	-38.711471	-43.887972	-66.739383	-72.838183	-106.570355	-110.076902
273	-37.645751	-42.787752	-66.740583	-72.809183	-106.574849	-109.968796
283	-36.579901	-41.688602	-66.739513	-72.776713	-106.570823	-109.851914
296	-35.194711	-40.261612	-66.734883	-72.729783	-106.554926	-109.689871
303	-34.448751	-39.494052	-66.731013	-72.702613	-106.542099	-109.598955
313	-33.383521	-38.398821	-66.724103	-72.661603	-106.519322	-109.465697
323	-32.318411	-37.304811	-66.715293	-72.618193	-106.491951	-109.329406
333	-31.253571	-36.212171	-66.705063	-72.572763	-106.460592	-109.190964
343	-30.189251	-35.120951	-66.693253	-72.525453	-106.425758	-109.051104
353	-29.125101	-34.031101	-66.680103	-72.476503	-106.387885	-108.910434
363	-28.061431	-32.942731	-66.665633	-72.426133	-106.347346	-108.769464

<sup>a</sup> : σε μονάδες  $\text{kJ mol}^{-1}$ ; <sup>b</sup> : σε μονάδες  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; # :  $\text{Cl}\cdots\text{CH}_2-\text{CHF}$ ; & :  $\text{CH}_2-\text{CHF}\cdots\text{Cl}$

**Π.5.5.2** Συγκεντρωτικός πίνακας της εξάρτησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta_r\text{G}$ , της ενθαλπίας,  $\Delta_r\text{H}$ , και της εντροπίας,  $\Delta_r\text{S}$ , από τη θερμοκρασία, σε εύρος 253 – 363 K, για την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ . Οι στήλες για τα διαφορετικά adduct είναι χρωματισμένες με μπλε ( $\text{Cl}\cdots\text{CH}_2-\text{CF}_2$ ) και κίτρινο χρώμα ( $\text{CH}_2-\text{CF}_2\cdots\text{Cl}$ ), αντίστοιχα. (Μπλε και κίτρινο ή σκούρο και ανοιχτό, σε ασπρόμαυρη εκτύπωση)

T (K)	a,# $\Delta_r\text{G}$	a,& $\Delta_r\text{G}$	a,# $\Delta_r\text{H}$	a,& $\Delta_r\text{H}$	b,# $\Delta_r\text{S}$	b,& $\Delta_r\text{S}$
253	-44.831202	-58.956002	-72.236773	-87.715273	-108.322458	-108.322458
263	-43.747532	-57.820432	-72.259153	-87.660753	-108.409365	-108.409365
273	-42.663052	-56.686852	-72.280603	-87.602903	-108.48943	-108.48943
283	-41.577772	-55.555472	-72.301193	-87.541993	-108.563157	-108.563157
296	-40.165872	-54.088072	-72.326303	-87.458603	-108.650175	-108.650175
303	-39.405092	-53.299392	-72.339233	-87.412033	-108.69312	-108.69312
313	-38.317991	-52.174692	-72.356673	-87.343673	-108.749948	-108.749948
323	-37.230201	-51.052202	-72.373073	-87.273373	-108.801663	-108.801663
333	-36.141921	-49.931822	-72.388473	-87.201473	-108.848473	-108.848473
343	-35.053231	-48.813832	-72.402623	-87.127823	-108.890572	-108.890572
353	-33.964101	-47.697802	-72.415773	-87.053073	-108.928142	-108.928142
363	-32.874621	-46.584022	-72.427643	-86.977143	-108.961362	-108.961362

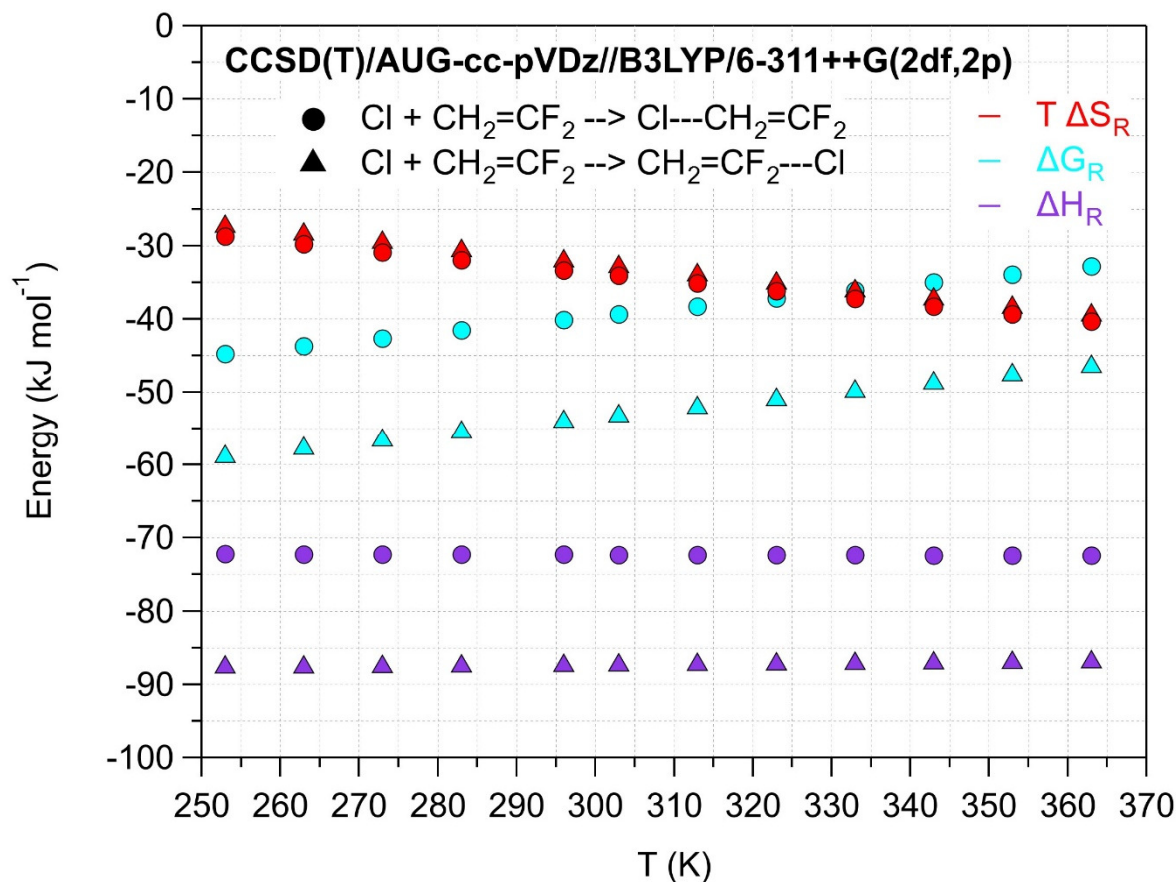
<sup>a</sup> : σε μονάδες  $\text{kJ mol}^{-1}$ ; <sup>b</sup> : σε μονάδες  $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ; # :  $\text{Cl}\cdots\text{CH}_2-\text{CF}_2$ ; & :  $\text{CH}_2-\text{CF}_2\cdots\text{Cl}$



**Δ.5.5.1** Διάγραμμα απεικόνισης των θερμοχημικών παραμέτρων  $\Delta_r G$  (κυανό),  $\Delta_r H$  (μωβ) και  $T \times \Delta_r S$  (κόκκινο), συναρτήσει της θερμοκρασίας, 253 – 363 K, για την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ . Με κύκλους διακρίνεται το μονοπάτι προσθήκης στον μη φθοριωμένο και με τρίγωνα στον μονοφθοριωμένο άνθρακα.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Δ.5.5.1, ο σχηματισμός του σταθεροποιημένου adduct, μέσω προσθήκης του Cl στον φθοριωμένο άνθρακα, ευνοείται θερμοχημικά, καθώς πρόκειται για περισσότερο εξώθερμη και πιο αυθόρμητη διεργασία, με ελάχιστα συγχρόνως μεγαλύτερη μεταβολή στην εντροπία του. Η μικρή διαφορά στην εντροπία οφείλεται στο γεγονός ότι η προσθήκη χλωρίου στον ήδη υποκατεστημένο άνθρακα, με το σχετικά ογκώδες φθόριο, επάγει μεγαλύτερες γεωμετρικές αλλαγές στα αρχικά αντιδρώντα, επηρεάζοντας, συγχρόνως, σημαντικά τις ροπές αδρανείας.



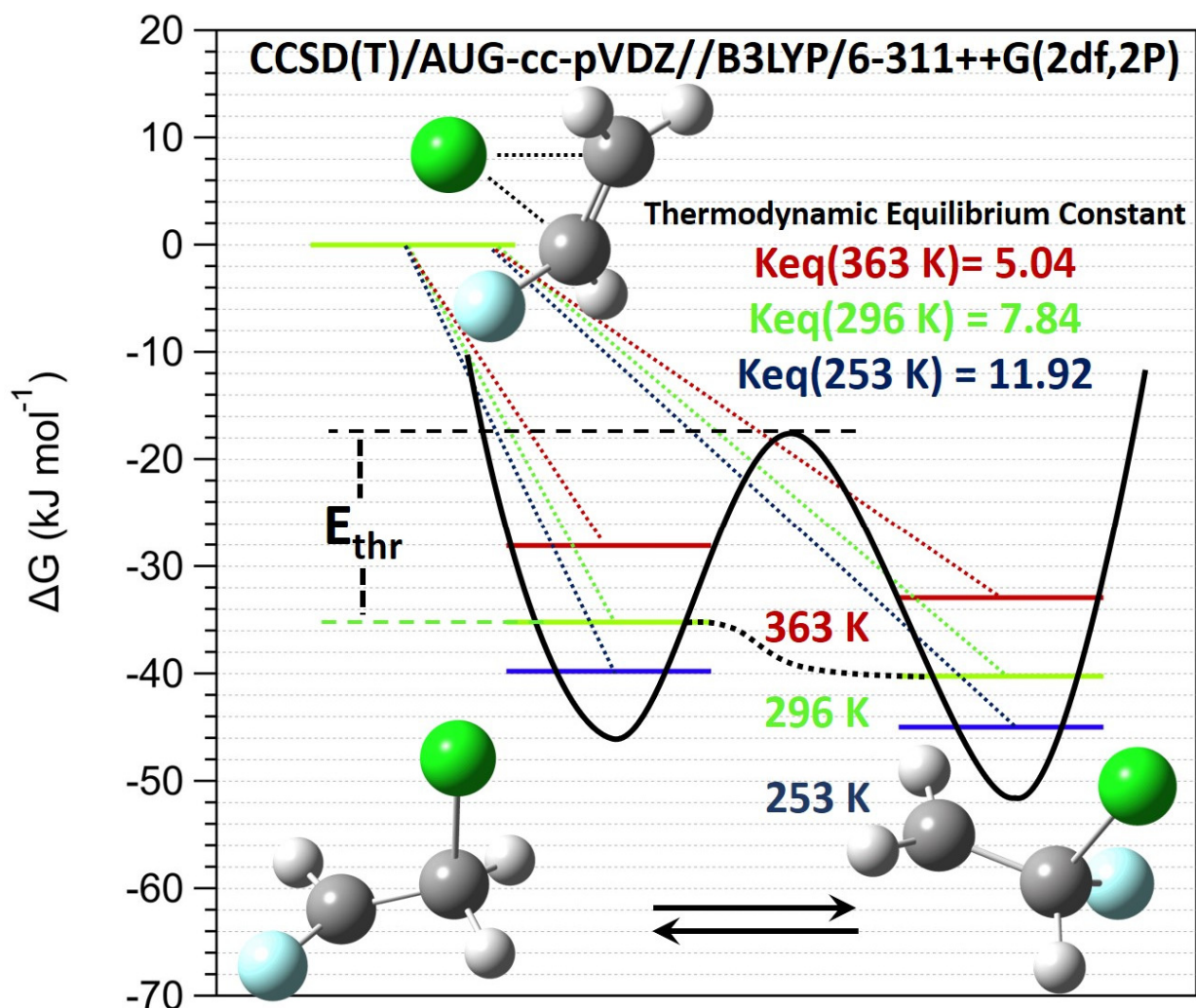


**Δ.5.5.2** Διάγραμμα απεικόνισης των θερμοχημικών παραμέτρων  $\Delta_r G$  (κυανό),  $\Delta_r H$  (μωβ) και  $T \times \Delta_r S$  (κόκκινο), συναρτήσει της θερμοκρασίας, 253 – 363 K, για την αντίδραση Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>. Με κύκλους διακρίνεται το μονοπάτι προσθήκης στον μη φθοριωμένο και με τρίγωνα στον υπερ-φθοριωμένο άνθρακα.

Αντίστοιχες είναι οι παρατηρήσεις στην περίπτωση της προσθήκης των ατόμων Cl στον υπερ-φθοριωμένο άνθρακα, Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, με τα φαινόμενα να είναι εντονότερα, για όλες τις θερμοχημικές παραμέτρους της αντίδρασης. Αξίζει να επισημανθεί ότι η συγκεκριμένη παρατήρηση είναι συνεπής με τα πειραματικά αποτελέσματα, που καταδεικνύουν ότι το μονοπάτι προσθήκης στον φθοριωμένο άνθρακα του διπλού δεσμού συντελείται με σημαντικά μεγαλύτερη απόδοση, όπως αποδείχθηκε από την κατανομή των τελικών προϊόντων οξείδωσης.

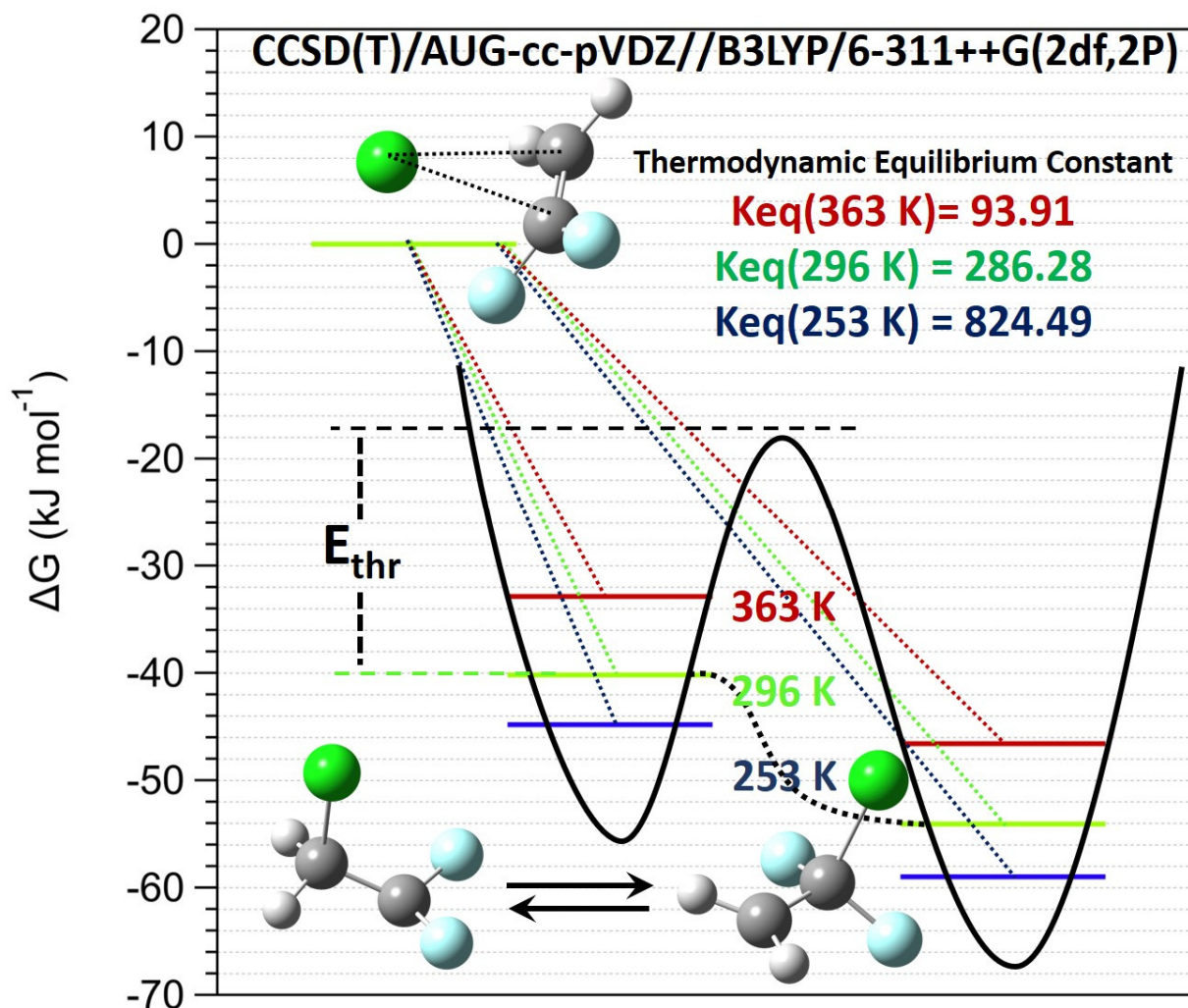
Στα διαγράμματα Δ.5.5.3 και Δ.5.5.4 απεικονίζονται σχηματικά τα δύο μονοπάτια ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης για τις αντιδράσεις Cl + CH<sub>2</sub>=CHF και Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, αντίστοιχα, εστιάζοντας στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs, μέσω της οποίας προσδιορίστηκε η θερμοδυναμική

σταθερά ισορροπίας,  $K_{eq} = \exp(-\Delta_r G/RT)$ , για τους 296 K και τις ακραίες θερμοκρασίες 253 και 363 K, καλύπτοντας το εύρος διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων.



Δ.5.5.3 Συγκριτικό διάγραμμα αναπαράστασης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, (CCSD(T)/AUG-cc-pVDz//B3LYP/6-311++G(2df,2p)) για το σχηματισμό των δύο θερμικά σταθεροποιημένων ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης για την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ . Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται οι τιμές της ενέργειας για διαφορετικές θερμοκρασίες στο εύρος 253 – 363 K, ενώ ένθετα παρατίθενται οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας. Η καμπύλη της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας (μαύρο χρώμα) και το ενεργειακό κατώφλι αναπαρίστανται ποιοτικά, ώστε να απεικονιστεί, πέρα από τη θερμοχημεία, το σύνολο των παραγόντων από τους οποίους εξαρτάται η κατανομή των δύο προϊόντων, εφόσον σχηματιστούν από ενεργειακά διεγερμένο adduct. Η διακεκομμένη μαύρη γραμμή περιγράφει την περίπτωση μηδενικού ενεργειακού φράγματος μεταξύ των δύο ισομερών (barrierless conversion,  $E_{thr} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).





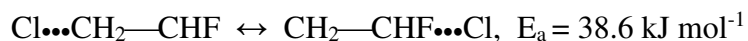
Δ.5.5.4 Συγκριτικό διάγραμμα αναπαράστασης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, (CCSD(T)/AUG-cc-pVDz//B3LYP/6-311++G(2df,2p)) για το σχηματισμό των δύο θερμικά σταθεροποιημένων ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης για την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ . Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται οι τιμές της ενέργειας για διαφορετικές θερμοκρασίες στο εύρος 253 – 363 K, ενώ ένθετα παρατίθενται οι αντίστοιχες θερμοδυναμικές σταθερές ισορροπίας. Η καμπύλη της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας (μαύρο χρώμα) και το ενεργειακό κατώφλι αναπαρίστανται ποιοτικά, ώστε να απεικονιστεί, πέρα από τη θερμοχημεία, το σύνολο των παραγόντων από τους οποίους εξαρτάται η κατανομή των δύο προϊόντων, εφόσον σχηματιστούν από ενεργειακά διεγερμένο adduct. Η διακεκομμένη μαύρη γραμμή περιγράφει την περίπτωση μηδενικού ενεργειακού φράγματος μεταξύ των δύο ισομερών (barrierless conversion,  $E_{thr} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα Δ.5.5.3 και Δ.5.5.4, τα άτομα Cl εμφανίζουν θερμοδυναμική προτίμηση να προστεθούν στον φθοροϋποκατεστημένο άνθρακα του διπλού δεσμού, γεγονός συνεπές με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η συγκεκριμένη προτίμηση είναι εντονότερη στην περίπτωση του δι-φθοριωμένου αιθυλενίου, όπου πρόκειται για σημαντικά πιο αυθόρμητη και

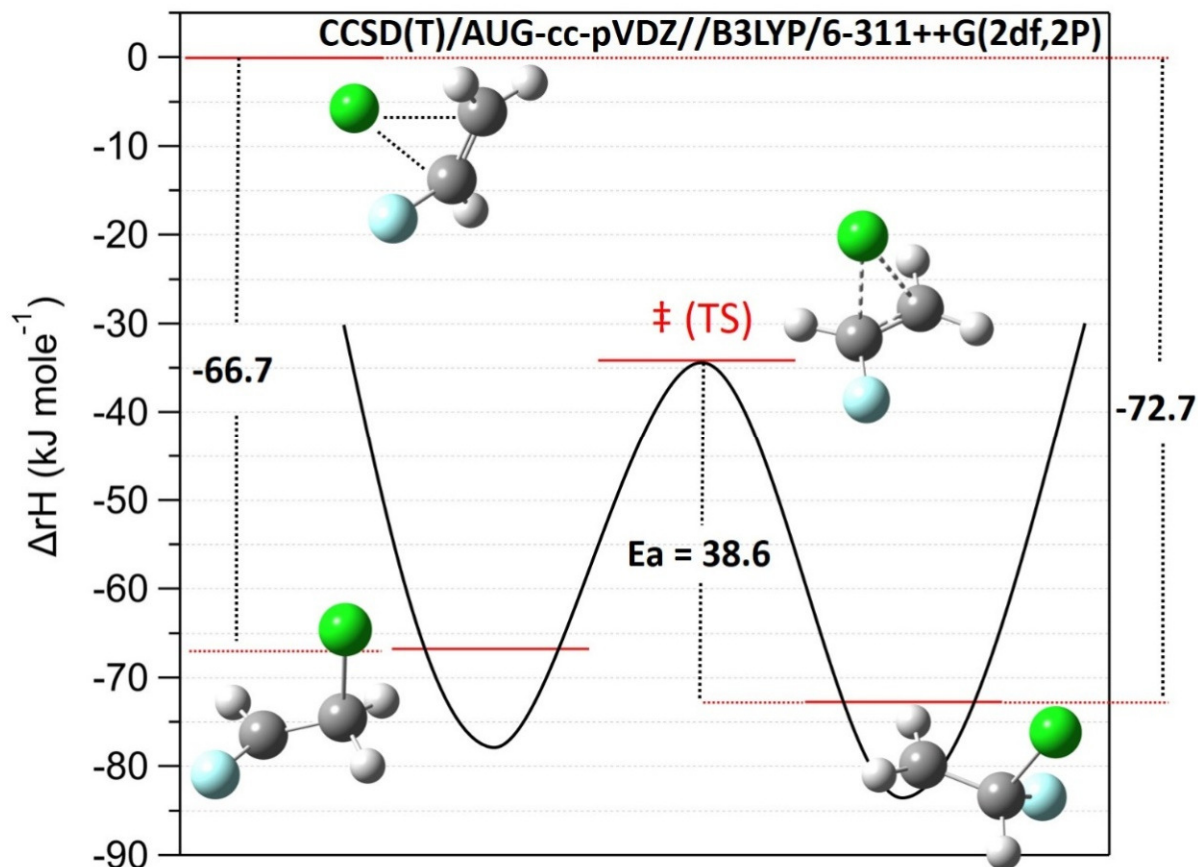
εξώθερμη διεργασία, σε σχέση με την περίπτωση του αντίστοιχου μονο-φθοριωμένου. Η σχετική αυθορμητικότητα των δύο μονοπατιών για τις δύο αντιδράσεις αντανακλάται επίσης στην προσδιορισμένη θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας,  $K_{eq}$ , που είναι ~35 φορές μεγαλύτερη για  $T = 296\text{ K}$  και ~70 και ~20 φορές, για τους 253 και 363 K, αντίστοιχα. Αξίζει να επισημανθεί ότι η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας για εξώθερμες διεργασίες και ακολουθεί αντίστροφη τάση, για ενδόθερμες. Πρέπει, ωστόσο, να επισημανθεί, ότι πέρα από τη θερμοχημεία του συστήματος, το ενεργειακό φράγμα για την αλληλομετατροπή/ισομερισμό των δύο adduct, σε κάθε περίπτωση θα διαδραματίσει σημαντικό ρόλο για την κατανομή των δύο ισομερών (Boltzmann distribution), ιδιαίτερα αν είναι σχετικά χαμηλό. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο κατέχει η σχηματομορφή της ίδιας της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας, η ηλεκτρονιακή κατανομή γύρω από το διπλό δεσμό στη μεταβατική κατάσταση και στο αρχικά σχηματιζόμενο διεγερμένο ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης και η πυκνότητα των καταστάσεων σε ενέργειες πλησίον του φράγματος δυναμικού. Το σύνολο και ο συναγωνισμός όλων αυτών των παραμέτρων θα καθορίσουν την κινητική της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης και εν τέλει την κατανομή των τελικών προϊόντων οξειδωσης. Συνεπώς, οι μεγάλοι βεληνεκούς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (σχηματισμός adduct) και οι στερικές παρεμποδίσεις αναμένεται να είναι οι πλέον καθοριστικές παράμετροι για τη δραστηριότητα των δύο φθοροϋποκατεστημένων αιθυλενίων, έναντι των ατόμων Cl, που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Ωστόσο τα ηλεκτρονιακά φαινόμενα, όπως το επαγωγικό και το ανωμερικό φαινόμενο δεν πρέπει να αγνοηθούν, ιδιαίτερα όσο αυξάνεται η φθοροϋποκατάσταση. Για τον ακριβή υπολογισμό και την ποσοτική αποτίμηση της συνεισφοράς του συνόλου των παραμέτρων στην προτίμηση της προσθήκης των ατόμων Cl στους χημικά διαφορετικούς άνθρακες, απαιτούνται υψηλής ποιότητας και συστηματικά οργανωμένοι θεωρητικοί υπολογισμοί (π.χ., RRKM) που θα προσέβλεπαν στον αναλυτικό υπολογισμό της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας των αντιδράσεων, που δεν εμπίπτει στους στόχους της παρούσας εργασίας. Ωστόσο, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των παρόντων θεωρητικών υπολογισμών, για την περίπτωση χαμηλού ενεργειακού φράγματος μεταξύ των δύο adducts, θα αναμένετο μία Boltzmann κατανομή των δύο πιθανών σταθεροποιημένων adduct, ανεξάρτητα από την όποια προτίμηση των ατόμων Cl, ως προς τους δύο άνθρακες. Συγκεκριμένα, βάσει της κατανομής Boltzmann,  $n_i/n_j = \exp(\Delta E/k_B T)$ , όπου  $n_i$  και  $n_j$  ο πληθυσμός στην αρχική (υψηλή ενέργεια) και η τελική (χαμηλή ενέργεια) κατάσταση, αντίστοιχα, και  $\Delta E$  η ενεργειακή τους διαφορά,  $E_j - E_i$ , σε kJ, η προβλεπόμενη

κατανομή του πληθυσμού στο ασταθέστερο ενεργειακά adduct θα ήταν περίπου 13 % ( $\Delta E \sim 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), για την περίπτωση του  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ . Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα θα μπορούσε να δηλώνει ότι ο ισομερισμός των δύο adduct είναι πιθανόν να συμβαίνει σε δεύτερο χρόνο και να αποτελεί την αιτία της μετρούμενης απόδοσης σχηματισμού του  $\text{HC(O)Cl}$ . Στην περίπτωση αυτή, δεν θα ήταν εφικτή η ποσοτικοποίηση των δύο παράλληλων μονοπατιών, μέσω μέτρησης της απόδοσης παραγωγής των προϊόντων (product-yields), καθώς τα μετρούμενα yields είναι παραπλήσια με αυτά που προβλέπει η θερμοδυναμική κατανομή και δεν θα ήταν δυνατόν να διακριθούν οι διεργασίες.

Για τον έλεγχο εμφάνισης ισομερισμού των δύο adducts, υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta G^\ddagger$ , ενθαλπίας,  $\Delta H^\ddagger$ , και εντροπίας,  $\Delta S^\ddagger$ , και ως εκ τούτου το ενεργειακό φράγμα,  $E_a$ , για τη μεταβατική κατάσταση της αντίδρασης ισοροπίας:



Στο διάγραμμα Δ.5.5.5 απεικονίζεται σχηματικά η αντίδραση ισομερισμού  $\text{Cl}\cdots\text{CH}_2\text{—CHF} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{—CHF}\cdots\text{Cl}$ , συμπεριλαμβάνοντας όλες τις κρίσιμες ενεργειακές καταστάσεις, αντιδρώντα, μεταβατική κατάσταση και προϊόντα, με όρους ενθαλπίας,  $\Delta H^\ddagger$ , για τη θερμοκρασία των 296 K. Το ενεργειακό κατώφλι αναπαρίστανται ποσοτικά, ώστε να απεικονιστεί το ενεργειακό φράγμα του ισομερισμού ( $\Delta H^\ddagger$ ). Το μέγεθος του ενεργειακού φράγματος καταδεικνύει ότι τα μετρούμενα yields δεν είναι προϊόν στατιστικής αλληλομετατροπής των δύο ισομερών, καθώς το ενεργειακό τους περιεχόμενο δεν επαρκεί ώστε να επιτραπεί η διέλευση του συστήματος από το ένα ισομερές στο άλλο, και συνεπώς οι προσδιοριζόμενοι λόγοι διακλάδωσης αντικατοπτρίζουν την πραγματική κατανομή των προϊόντων.

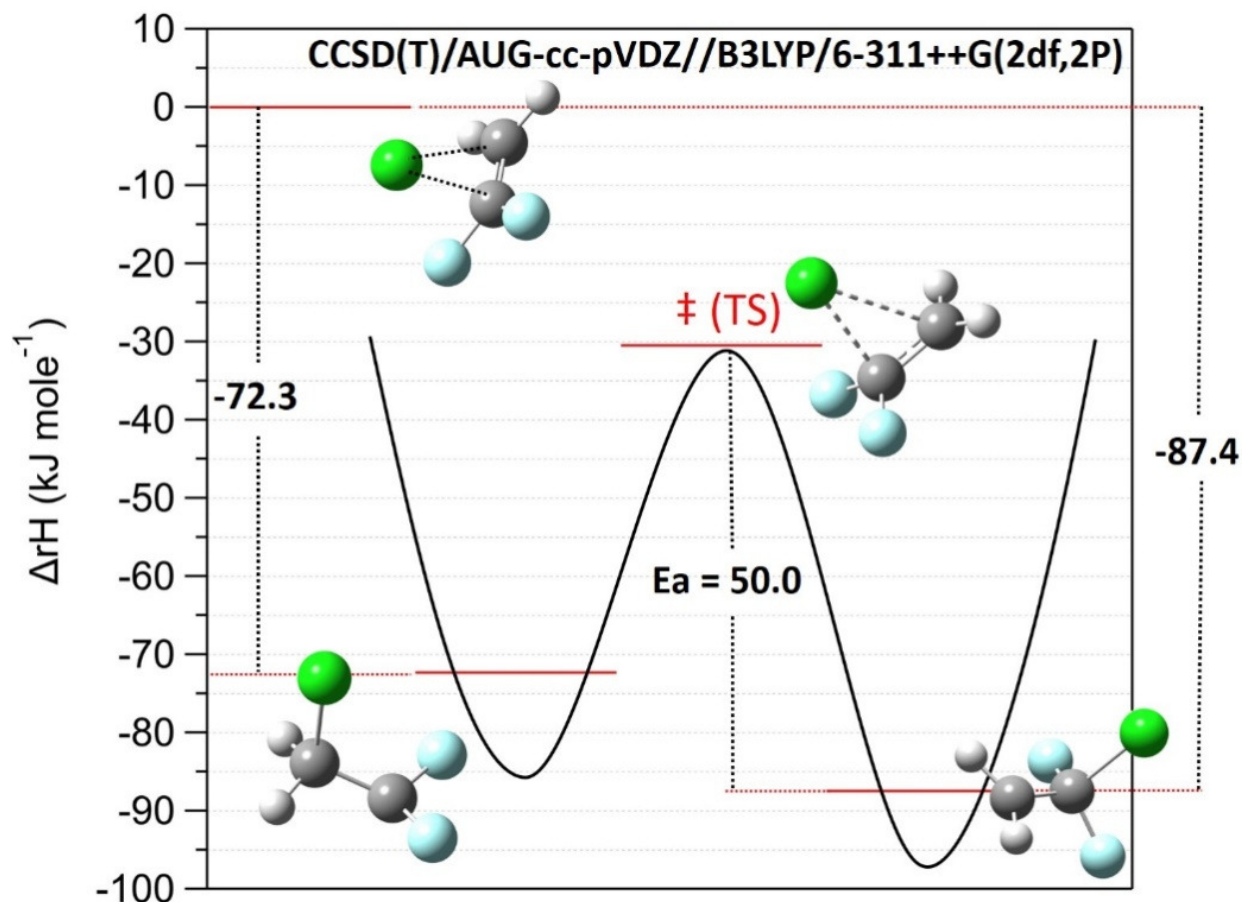


**Δ.5.5.5 Συγκριτικό διάγραμμα αναπαράστασης της ενθαλπίας σχηματισμού μεταβατικής κατάστασης ( $\Delta H^\ddagger$ ), (CCSD(T)/AUG-cc-pVDz//B3LYP/6-311++G(2df,2p)) για την αντίδραση  $Cl\bullet\bullet\bullet CH_2=CHF \leftrightarrow CH_2=CHF\bullet\bullet\bullet Cl$ , σε θερμοκρασία 296 K. Η καμπύλη της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας (μαύρο χρώμα) και το ενεργειακό κατώφλι αναπαρίστανται ποιοτικά, ώστε να απεικονιστεί, πέρα από τη θερμοχημεία, το σύνολο των παραγόντων από τους οποίους εξαρτάται η κατανομή των δύο προϊόντων, εφόσον σχηματιστούν από ενεργειακά διεγερμένο adduct.**

Αντιθέτως, στην περίπτωση του  $CH_2=CF_2$ , η κατανομή Boltzmann προβλέπει ότι μόλις το 0.3 % του πληθυσμού θα καταλάβει την υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση ( $\Delta E \sim 15$  kJ mol<sup>-1</sup>), και οποιαδήποτε απόκλιση από την εν λόγω κατανομή είναι χαρακτηριστική της προτίμησης των ατόμων Cl προς τους χημικά διαφορετικούς άνθρακες, ενώ συγχρόνως δηλώνει την παρουσία σημαντικού ενεργειακού φράγματος που αποτρέπει την ισορροπία μεταξύ των adducts. Αντίστοιχα με την περίπτωση του μονοφθορο-αιθυλενίου, υπολογίστηκαν επίσης οι τιμές ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta G^\ddagger$ , ενθαλπίας,  $\Delta H^\ddagger$ , και εντροπίας,  $\Delta S^\ddagger$ , για τη μεταβατική κατάσταση της αντίδρασης ισομερισμού, σε θερμοκρασία 296 K:



Στο διάγραμμα Δ.5.5.6 απεικονίζεται σχηματικά το ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης ισομερισμού  $\text{Cl}\bullet\bullet\text{CH}_2=\text{CF}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{CF}_2\bullet\bullet\text{Cl}$ , χρησιμοποιώντας ενεργειακούς όρους ενθαλπίας, για τη θερμοκρασία των 296 K. Το ενεργειακό κατώφλι αναπαρίστανται ποσοτικά (θεωρητικοί υπολογισμοί), ώστε να αποτυπωθεί το ενεργειακό φράγμα προσέγγισης της μεταβατικής κατάστασης ( $\Delta H^\ddagger$ ) της διεργασίας.



Δ.5.5.6 Συγκριτικό διάγραμμα αναπαράστασης της ενθαλπίας σχηματισμού μεταβατικής κατάστασης ( $\Delta H^\ddagger$ ), (CCSD(T)/AUG-cc-pVDz//B3LYP/6-311++G(2df,2p)) για την αντίδραση  $\text{Cl}\bullet\bullet\text{CH}_2=\text{CF}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{CF}_2\bullet\bullet\text{Cl}$ , σε θερμοκρασία 296 K. Η καμπύλη της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας (μαύρο χρώμα) και το ενεργειακό κατώφλι αναπαρίστανται ποιοτικά, ώστε να απεικονιστεί, πέρα από τη θερμοχημεία, το σύνολο των παραγόντων από τους οποίους εξαρτάται η κατανομή των δύο προϊόντων, εφόσον σχηματιστούν από ενεργειακά διεγερμένο adduct.

Όπως γίνεται σαφές και για τις δύο περιπτώσεις, οι θεωρητικοί υπολογισμοί αποδεικνύουν ότι τα μετρούμενα product-yields δεν αποτελούν προϊόν δευτερογενούς ισομερισμού των παραγόμενων

ενδιαμέσων προϊόντων προσθήκης, αλλά αυτά που προκύπτουν από την απευθείας προσθήκη των ατόμων Cl στο διπλό δεσμό. Ως εκ τούτου, καθίσταται εφικτός ο προσδιορισμός του λόγου διακλάδωσης και της κατανομής των προϊόντων για τις δύο αντιδράσεις, βάσει, αποκλειστικά, της προτίμησης των ατόμων Cl να προστεθούν στους δύο διαφορετικούς άνθρακες. Το συγκεκριμένο γεγονός είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατανόηση των αντιδράσεων προσθήκης ηλεκτρονιόφιλων δραστικών οντοτήτων σε φθοριωμένες ολεφίνες (HFO) και να χρησιμοποιηθεί μακροπρόθεσμα για πρόβλεψη της επίδρασης των προϊόντων αποικοδόμησης των προτεινόμενων HFO στην Ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα.

### *5.6 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων – Σύγκριση με Βιβλιογραφία*

Η παρούσα εργασία αποτελεί την πρώτη διεξοδική κινητική μελέτη της αντίδρασης ατόμων Cl με τα φθοριωμένα αιθυλένια  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , και συνεπώς δεν είναι δυνατή η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με αντίστοιχα βιβλιογραφικά. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας μπορούν να αποτελέσουν οδηγό για τη σύγκριση της χημικής δραστηριότητας των δύο φθοριωμένων ολεφινών, ως προς τα άτομα Cl, με την αντίστοιχη του αιθυλενίου ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ),<sup>2,12,13</sup> που, σε σχετικά υψηλές πιέσεις, συντελείται επίσης μέσω ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης και μέσω αυτής να διερευνηθεί ο ρόλος της θέσης και του βαθμού φθορίωσης σε αντιδράσεις προσθήκης. Η συγκεκριμένη εργασία δύναται να παρέχει τη βάση για τη συσχέτιση δομής – δραστηριότητας του συνόλου των κορεσμένων φθοριωμένων ακόρεστων ενώσεων, που πρόσφατα έχουν προταθεί ως εναλλακτικά των CFC, καθώς τα διαθέσιμα κινητικά δεδομένα, αλλά και η συστηματική και στοχευμένη μελέτη του μηχανισμού αποικοδόμησής τους και της επίδρασης του βαθμού και της θέσης φθορίωσης στη δραστηριότητά τους είναι ελλιπώς μελετημένα.<sup>14,15,16</sup> Επιπρόσθετα, παρά το γεγονός ότι για τις κορεσμένες πτητικές οργανικές ενώσεις η αντίδρασή τους με τις ρίζες OH αποτελεί το κυριότερο μονοπάτι απομάκρυνσής τους από την ατμόσφαιρα και την καθοριστική, για το χρόνο ζωής τους, διεργασία,<sup>17</sup> στην περίπτωση των ακόρεστων ενώσεων, η σχετική τους δραστηριότητα με τα λιγότερο άφθονα άτομα Cl είναι σημαντικά προσαναυξημένη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η χημεία του χλωρίου να αποτελεί, ανά περίπτωση, σημαντική διεργασία και να πρέπει να συμπεριληφθεί για την ενδελεχή αποτίμηση της επίδρασης των φθορο-ολεφινών στην ποιότητα της Ατμόσφαιρας και το Κλίμα. Τέλος, πέρα από τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων ατόμων Cl με τα  $\text{CH}_2=\text{CFX}$  (X: H ή F) και της εξάρτησής τους από



τη θερμοκρασία και την πίεση, χαρακτηρίστηκαν τα τελικά προϊόντα ατμοσφαιρικής οξειδωσης των δύο προς μελέτη αντιδράσεων. Στο πλαίσιο αυτό μετρήθηκε η απόδοση παραγωγής της χλωρο-μεθανάλης (HC(O)Cl), που ως αποκλειστικά παραγόμενο προϊόν κατά την προσθήκη ατόμων Cl στον άνθρακα της ομάδας H<sub>2</sub>C=, δύναται να παρέχει πληροφορίες τόσο για την αποκωδικοποίηση του ρόλου της φθορίωσης στο χημικό περιβάλλον του εκάστοτε άνθρακα, μέσω μέτρησης του λόγου διακλάδωσης των δύο μηχανιστικών μονοπατιών. Στον πίνακα 5.1 συγκρίνονται οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων των τριών αιθυλενίων, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHF και CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, με τα δύο κυριότερα ατμοσφαιρικά οξειδωτικά, τις ρίζες OH και τα άτομα Cl, σε θερμοκρασία 296 K και πίεση 700 Torr. Αρχικά, όπως αποτυπώνεται στον πίνακα Π.5.5.1, η δραστηριότητα των αιθυλενίων, έναντι των δύο οξειδωτικών, μειώνεται, καθώς αυξάνει ο βαθμός φθορίωσης. Το φθόριο όντας πιο ηλεκτραρνητικό άτομο από τον άνθρακα, έχει την τάση να έλκει ηλεκτρόνια, μέσω σ δεσμών (-I επαγωγικό φαινόμενο), μειώνοντας την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού και συγχρόνως την αποτελεσματικότητα της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης των δύο δραστικών οντοτήτων.

#### Π.5.6.1 Κινητικά δεδομένα αντιδράσεων των C-2 ολεφινών με τις ρίζες OH και τα άτομα Cl

	k <sub>Cl</sub> (296 K, 700 Torr) <sup>a</sup>	k <sub>OH</sub> (296 K) <sup>a</sup>
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	10.30 ± 0.72 <sup>2</sup>	0.80 ± 0.06 <sup>2</sup>
CH <sub>2</sub> =CHF	8.14 ± 0.17	0.52 ± 0.05 <sup>16</sup>
CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>	7.57 ± 0.16	0.28 ± 0.03 <sup>16</sup>

<sup>a</sup>Μονάδες συντελεστή ταχύτητας: 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

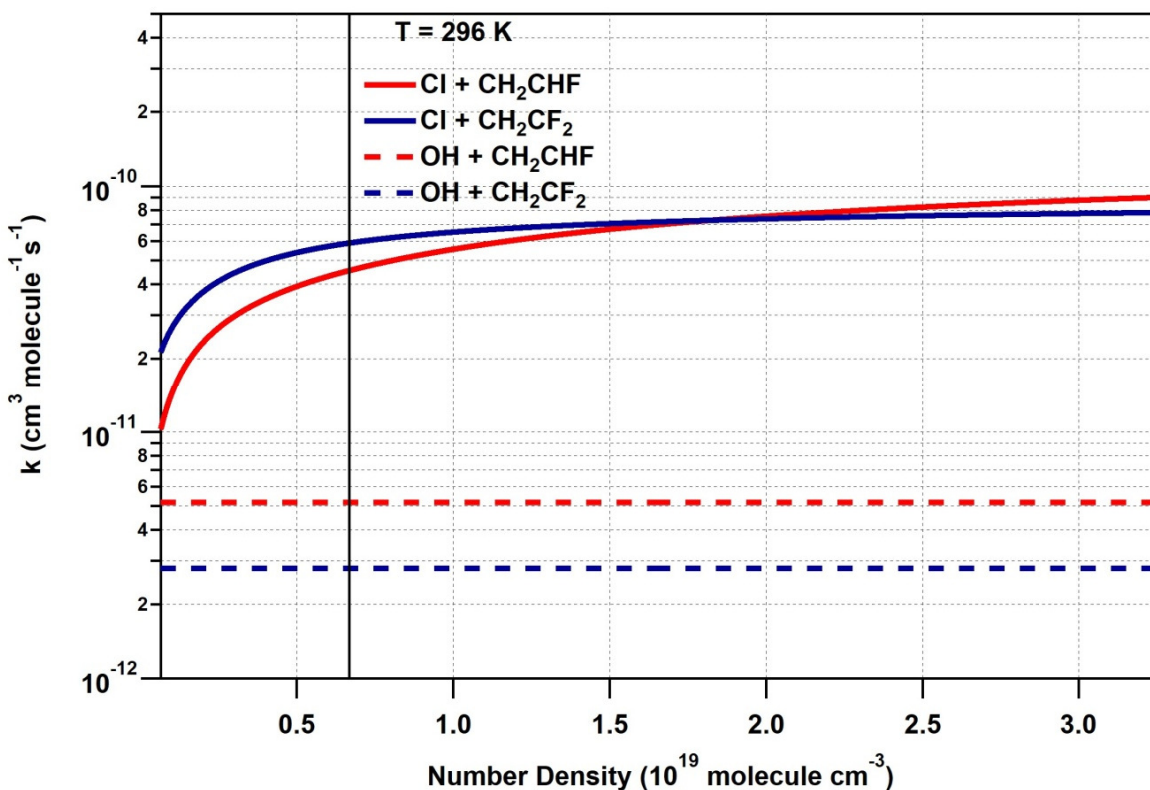
Παράλληλα, το -F σχηματίζει π-τύπου δεσμούς επαναφοράς με τον άνθρακα (ανωμερικό φαινόμενο), καθώς η απόστασή του από τον άνθρακα (~1.34 Å) και η παραπλήσια ενέργεια των πληρωμένων p τροχιακών που διαθέτει, με τα αντίστοιχα κενά του άνθρακα ευνοεί την αποτελεσματική επικοινωνία τους. Σε αντίθεση με το -I επαγωγικό φαινόμενο, το ανωμερικό φαινόμενο προσαυξάνει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού και ως εκ τούτου ευνοεί την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη. Πέραν των δύο αυτών ανταγωνιστικών φαινομένων, σημαίνοντα ρόλο διαδραματίζει επίσης το μέγεθος του υποκαταστάτη, καθώς καθορίζει την επιτρεπόμενη στερεά γωνία προσέγγισης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του διπλού δεσμού (στερεοχημική

παρεμπόδιση). Το –F όντας πιο ογκώδες από το –H αναμένεται να επιφέρει εντονότερες στερικές παρεμπόδισεις, μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης. Οι ανταγωνιστικές, ως προς τη δραστικότητα των ενώσεων, αυτές παράμετροι, σε συνδυασμό με την ύπαρξη (OH) ή μη (Cl) αλληλεπιδράσεων διπόλου – διπόλου, την πολωσιμότητα των δραστικών οντοτήτων, την ηλεκτρονιακή συγγένεια (OH: 1.83 eV, Cl: 3.61 eV),<sup>18</sup> καθώς επίσης την επίδρασή τους στην ίδια τη δυναμική ενεργειακή επιφάνεια της αντίδρασης, π.χ. ενεργειακό φράγμα εισόδου (entrance barrier) αναμένεται να καθορίσουν, τόσο την κινητική τους, όσο και τα τελικά προϊόντα κατά την αποικοδόμησή των CH<sub>2</sub>=CFX. Όπως γίνεται αντιληπτό, πρόκειται για ένα ιδιαίτερα περίπλοκο σύστημα, όπου η ποσοτικοποίηση των επιμέρους συνιστωσών είναι ιδιαίτερα δυσχερής και χρειάζεται υψηλής ακρίβειας και ποιότητας μοριακούς κβαντομηχανικούς υπολογισμούς. Εν τούτοις, τα πειραματικά δεδομένα καταδεικνύουν ότι κατά την αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου με ένα φθόριο οι αρνητικές επιδράσεις ως προς τη δραστικότητα, όπως η σημαντική στερική παρεμπόδιση, υπερτερούν, επιφέροντας μείωσή της και στις δύο περιπτώσεις. Η περαιτέρω φθορίωση του ίδιου άνθρακα φαίνεται να οδηγεί σε επιπρόσθετη μείωση της δραστικότητας της ένωσης, κατά την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη, καθώς τα επαγωγικά φαινόμενα των δύο φθορίων λειτουργούν αθροιστικά και οι στερικές παρεμπόδισεις προσανυξάνονται.

Συνεχίζοντας τη σύγκριση όσον αφορά στη δραστικότητα των CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHF και CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> με τα δύο κυριότερα οξειδωτικά (Cl, OH), παρατηρείται επίσης ότι οι αντιδράσεις των ριζών OH με τα αιθυλένια είναι 13, 16 και 27 φορές πιο αργές από τις αντίστοιχες που εκκινούν τα άτομα Cl. Οι εξαιρετικά γρήγορες αντιδράσεις που εκκινούν τα άτομα Cl ενδεικνύει ότι η χημεία τους, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει για κορεσμένες ενώσεις, δύναται να είναι σημαντική ως ατμοσφαιρική δεξαμενή. Αν ληφθεί υπόψη ότι για ενώσεις με τόσο μικρούς χρόνους ζωής, η παραγωγή και η αποικοδόμησή τους θα κυριαρχείται από τα τοπικά χαρακτηριστικά των σημείων εκπομπής τους, ενδέχεται η χημεία χλωρίου να είναι ισοσήμαντη ή κατά περίπτωση η κυρίαρχη διαδικασία. Επισημαίνεται ότι οι κύριες εκπομπές των εναλλακτικών των CFC αναμένονται πλησίον αστικών κέντρων και μεγαλοπούλεων, κυρίως δηλαδή σε ρυπασμένες ή παράκτιες περιοχές, όπου τα επίπεδα χλωρίου είναι σημαντικά αυξημένα. Χαρακτηριστικά, για ενώσεις που ήδη χρησιμοποιούνται σε κλιματιστικά συστήματα αυτοκινήτων, CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub>, (Papadimitriou *et al.* 2008, Papadimitriou *et al.* 2011 ),<sup>19,5</sup> η αντίδραση των ατόμων Cl είναι ~70 ταχύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη των ριζών OH. Δεδομένης της ενδεχόμενης σημαντικότητας των αντιδράσεων των ατόμων Cl με τις φθοριωμένες ολεφίνες, είναι κρίσιμο, επιπρόσθετα της χημείας των ριζών

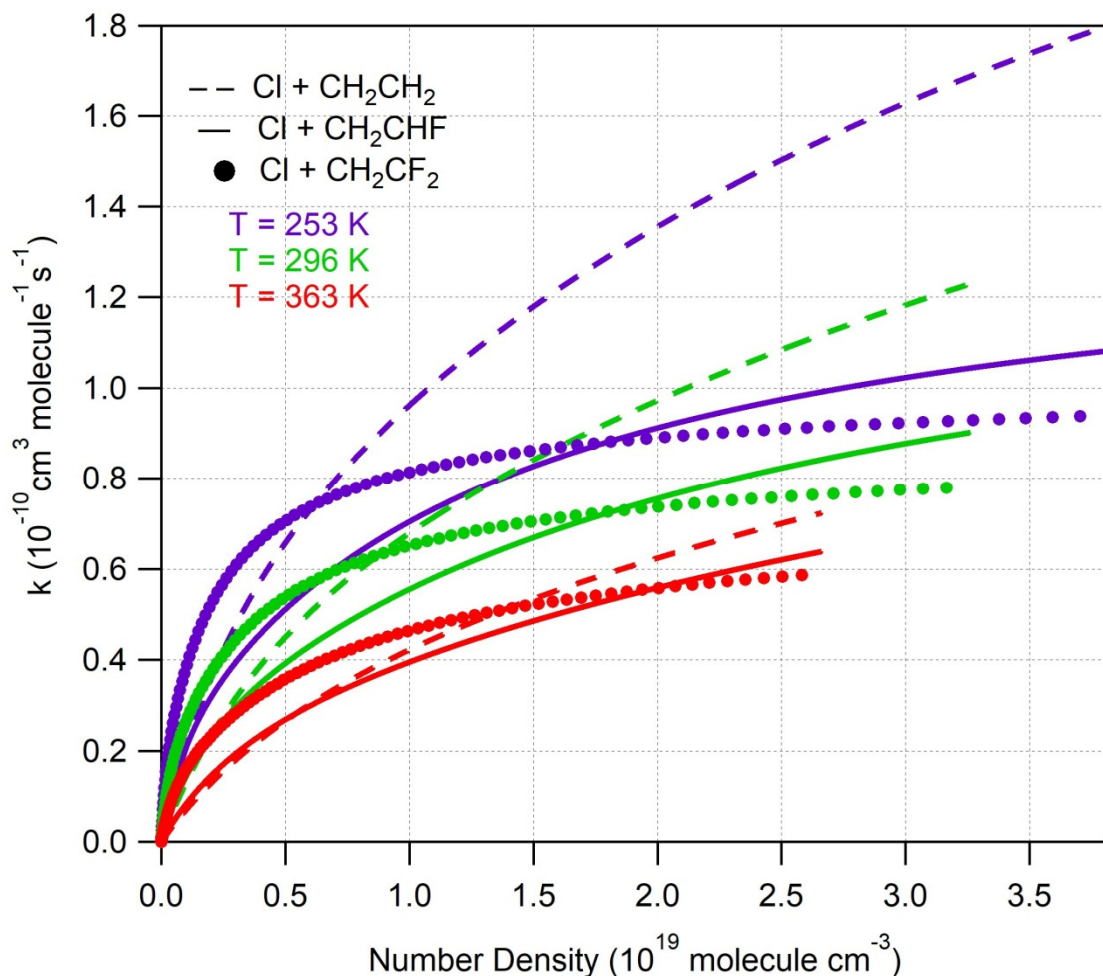


OH, να διερευνηθεί ο μηχανισμός αποικοδόμησης των εν λόγω ενώσεων και να προβλεφθούν τα τελικά προϊόντα. Η κινητική αποτελεί ένα εξαιρετικό εργαλείο για την ενδελεχή διερεύνηση του μηχανισμού των αντιδράσεων, ειδικά όταν αυτοί περιλαμβάνουν ασταθή ενδιάμεσα προϊόντα προσθήκης και ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης, πέρα από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση εμφανίζει επιπλέον εξάρτηση από την πίεση. Χαρακτηριστικά, οι Baasandorj et al.<sup>16</sup> έδειξαν ότι οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων  $\text{OH} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  είναι ανεξάρτητοι της πίεσης, σε πιέσεις μεγαλύτερες των 20 Torr και σε εύρος θερμοκρασίας 220 – 373K, που καλύπτει το σύνολο των θερμοκρασιών την τροπόσφαιρας. Αντίθετα, στην παρούσα εργασία καταδεικνύεται ότι οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  εμφανίζουν εξάρτηση από την πίεση ακόμα και σε πίεση 700 Torr, σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκαν οι αντιδράσεις (253-363 K). Η συγκεκριμένη συμπεριφορά δηλώνει ότι τα ενδιάμεσα προϊόντα προσθήκης των αντιδράσεων των  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  με τις ρίζες OH είναι σημαντικά σταθερότερα από τα αντίστοιχα adduct με το Cl, γεγονός που αποδίδεται στην επιπλέον σταθεροποίησή τους, μέσω ισχυρών αλληλεπιδράσεων διπόλου – διπόλου ((C-F...H-O), τύπου δεσμού υδρογόνου) μεταξύ των ατόμων F της ένωσης και του υδρογόνου των ριζών OH, που ενδέχεται να συμβάλλει επίσης στον βέλτιστο προσανατολισμό του οξυγόνου προς την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του διπλού δεσμού. Αντίθετα, στην περίπτωση του σχηματισμού adduct με τα άτομα Cl, η σχετικά μεγάλη ηλεκτρονιακή τους συγγένεια φέρεται να ελαττώνει, αν όχι να αποτρέπει, το όποιο ενεργειακό φράγμα στην δυναμική ενεργειακή επιφάνεια, οδηγώντας σε ταχύτερες αντιδράσεις σε υψηλές πιέσεις. Εν τούτοις, τα σημαντικά ασταθέστερα adducts που σχηματίζονται χρειάζονται την παρουσία κάποιου τρίτου σώματος, ώστε να απαχθεί η περίσσεια της ενέργειάς τους και ως εκ τούτου σε χαμηλές πιέσεις οι συντελεστές ταχύτητας που εκκινούν τα δύο οξειδωτικά, συγκλίνουν, αν δεν αντιστρέφεται υπό συγκεκριμένες συνθήκες η τάση τους εξ ολοκλήρου (Δ.5.5.1).



Δ.5.6.1 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων των ατόμων Cl και των ριζών OH, με τα  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , με την πίεση. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων του  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  με τα δύο οξειδωτικά. Με μπλε χρώμα απεικονίζονται οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεων του  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  με τα δύο οξειδωτικά.

Εστιάζοντας στη σύγκριση της μεταβολής της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων του Cl με  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , από την πίεση, το Διάγραμμα Δ.5.5.2 αποτυπώνει συγκεντρωτικά τα διαγράμματα Troe, για τις τρεις αντιδράσεις, σε τρεις θερμοκρασίες: 253, 296 και 363 K.



Δ.5.6.2 Συγκριτικά διαγράμματα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  από την πίεση σε θερμοκρασίες 253, 296 και 363 K. Με διαφορετικά χρώματα απεικονίζονται οι διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα διαφορετικά σχήματα απεικονίζουν τις πολυμεταβλητές προσαρμογές με βάση την έκφραση του Troe για τις τρεις διαφορετικές αντιδράσεις.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα ισοθέρμων του συντελεστή ταχύτητας, συναρτήσει της αριθμητικής πυκνότητας, τη μεγαλύτερη εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση την εμφανίζει η αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$ . Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός, ότι ακόμα και στη χαμηλότερη θερμοκρασία, όπου η σταθεροποίηση του ενδιάμεσου ευνοείται (μείωση του ενεργειακού περιεχομένου του μορίου) παρατηρείται σημαντική αύξηση του συντελεστή ταχύτητας, με σύγχρονη αύξηση της πίεσης. Στον πίνακα Π.5.5.2 αποτυπώνονται οι ποσοστιαίες μεταβολές του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , με την πίεση σε εύρος 50 – 700 Torr, για τις δύο ακραίες θερμοκρασίες.

**Π.5.6.2 Συγκριτικός πίνακας ποσοστιαίας μεταβολής του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων Cl + CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHF, CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, με την πίεση σε πιέσεις 50-700Torr, και θερμοκρασίες 253, 363K.**

	$\Delta k^a(253K,P) \%$	$\Delta k^a(363K,P) \%$
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> + Cl	76.48	85.88
CH <sub>2</sub> =CHF + Cl	68.77	77.41
CH <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub> + Cl	41.58	61.54

<sup>a</sup>cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>

Με την αύξηση του βαθμού φθορίωσης, η μεταβολή του συντελεστή ταχύτητας με την πίεση μειώνεται, γεγονός που δηλώνει ότι, στα φθοριωμένα αιθυλένια, η σταθεροποίηση του adduct συμβαίνει αποτελεσματικότερα. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην πλήθυνση των δονητικο-περιστροφικών καταστάσεων αυξανόμενης της φθορίωσης, καθώς η ανηγμένη μάζα των δεσμών και αντίστοιχα η ροπή αδράνειας αυξάνεται, μειώνοντας την περιστροφική σταθερά B ( $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ ), που καθορίζει την ενεργειακή απόσταση των περιστροφικών επιπέδων ( $\Delta E=2B(J+1)$ ). Πέραν της πίεσης, σημαντική επίδραση στη σταθεροποίηση του adduct διαδραματίζει επίσης το θερμικό περιεχόμενο των μορίων (θερμοκρασία πειράματος), της οποίας η εξάρτηση αποτυπώνεται στην παράμετρο  $m_\infty$  της έκφρασης Troe (Ενότητα 2.5), κατά την πολυμεταβλητή προσαρμογή. Η σύγκριση των συγκεκριμένων παραμέτρων, για τις τρεις αντιδράσεις, εκφράζει την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία, στο όριο άπειρης πίεσης και οι τιμές της για τις αντιδράσεις του Cl με τα CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHF και CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub> είναι 1, 0 και 0.84, αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τα CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> και CH<sub>2</sub>=CHF, παρατηρείται μείωση της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από την θερμοκρασία, όταν ένα άτομο H υποκαθίσταται από ένα άτομο F, καθώς η πλήθυνση των δονητικο-περιστροφικών καταστάσεων ευνοεί την αποτελεσματικότερη σταθεροποίηση του adduct και μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία δεν επηρεάζουν σημαντικά τη σταθεροποίησή του. Με την αντικατάσταση και του δεύτερου -H με -F στον ίδιο άνθρακα, παρατηρείται αύξηση στην εξάρτηση του  $k$  από τη θερμοκρασία γεγονός που αναδεικνύει την περιπλοκότητα της μελετούμενης διεργασίας και την ανάγκη διερεύνησης της προτίμησης του Cl να προστεθεί στους δύο διαφορετικούς άνθρακες. Ενδεχόμενα, παρά τη μικρή σχετικά διαφορά, ενδεικνύεται από τη συγκεκριμένη παρατήρηση ότι το Cl έχει διαφορετική ποσοστιαία προτίμηση

στους δύο άνθρακες, στις δύο αντιδράσεις, καθώς αν συνέβαινε και στις δύο περιπτώσεις με τον ίδιο λόγο διακλάδωσης, η εξάρτηση του  $k$  από τη θερμοκρασία θα αναμένετο να είχε μονότονη τάση. Επιπλέον, σημαντικό ρόλο αναμένεται να διαδραματίζουν οι απώσεις των δύο ογκωδών ατόμων  $-F$  στο  $-Cl$ , που περιορίζουν σημαντικά τη στερεά γωνία προσέγγισης του  $Cl$  (στερική παρεμπόδιση) και ελαττώνονται οι πιθανές διευθετήσεις πρόσδεσης. Ως εκ τούτου, ο σχηματισμός του adduct αναμένεται να είναι πιο ευαίσθητος στη θερμοκρασία και την αταξία του συστήματος.

Η προτίμηση του χλωρίου για τον συγκεκριμένο άνθρακα και για τα δύο μόρια είναι  $<40\%$ , γεγονός που δηλώνει ότι ο περισσότερο υποκατεστημένος άνθρακας πιο πλούσιος ηλεκτρονικά από τον  $=CH_2$  άνθρακα. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο ανωμερικό φαινόμενο που προκαλείται από το  $-F$ , καθώς έχει την τάση να επιστρέφει μέρος της ηλεκτρονιακής πυκνότητας προς τον  $-C$  μέσω τύπου  $\pi$  δεσμού επαναφοράς. Το συγκεκριμένο φαινόμενο ελαττώνεται στο  $CH_2=CF_2$ , και αυτό αποτυπώνεται στη διπλάσια απόδοση παραγωγής του  $HC(O)Cl$ , καθώς στον συγκεκριμένο άνθρακα είναι προσδεμένοι δύο ογκώδεις, μεγάλης ηλεκτραρνητικότητας, υποκαταστάτες προκαλώντας ισχυρά  $-I$  επαγωγικά φαινόμενα.

## Βιβλιογραφία

1. Troe, J., Predictive Possibilities of Unimolecular Rate Theory. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83* (1), 114-126.
2. Burkholder, J. B.; Sander, S. P.; J. Abbatt; Barker, J. R.; Huie, R. E.; Kolb, C. E.; Kurylo, M. J.; V. L. Orkin; Wilmouth, D. M.; Wine, P. H., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No. 18. JPL Publication 15-10, Jet Propulsion Laboratory: Pasadena, 2015.
3. Catoire, V.; Lesclaux, R.; Schneider, W. F.; Wallington, T. J., Kinetics and Mechanisms of the Self-Reactions of  $\text{CCl}_3\text{O}_2$  and  $\text{CHCl}_2\text{O}_2$  Radicals and Their Reactions with  $\text{HO}_2$ . *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14356-14371.
4. Baasandorj, M.; Knight, G.; Papadimitriou, V. C.; Talukdar, R. K.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B., Rate Coefficients for the Gas-Phase Reaction of the Hydroxyl Radical with  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  and  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ . *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4619-4633.
5. Papadimitriou, V. C.; Lazarou, Y. G.; Talukdar, R. K.; Burkholder, J. B., Atmospheric Chemistry of  $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$  and (Z)- $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ : Cl and  $\text{NO}_3$  Rate Coefficients, Cl Reaction Product Yields, and Thermochemical Calculations. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 167-181.
6. Meagher, R. J.; Mcintosh, M. E.; Hurley, M. D.; Wallington, T. J., A kinetic study of the reaction of chlorine and fluorine atoms with  $\text{HC(O)F}$  at  $295\pm 2$  K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, *29* (8), 619-625.
7. M. J. Frisch, G. W. T., H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Rob, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003).
8. Hickey, A. L.; Rowley, C. N., Benchmarking Quantum Chemical Methods for the Calculation of Molecular Dipole Moments and Polarizabilities. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3678-3687.
9. Lazarou, Y. G.; Papadimitriou, V. C.; Prosmittis, A. V.; Papagiannakopoulos, P., Thermochemical Properties for Small Halogenated Molecules Calculated by the Infinite Basis Extrapolation Method. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11502-11517.
10. Lazarou, Y. G.; Prosmittis, A. V.; Papadimitriou, V. C.; Papagiannakopoulos, P., Theoretical Calculation of Bond Dissociation Energies and Enthalpies of Formation for Halogenated Molecules. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6729-6742.
11. Papadimitriou, V. C.; Portmann, R. W.; Fahey, D. W.; Jens Muhle; Ray F. Weiss, a. J. B. B., Experimental and Theoretical Study of the Atmospheric Chemistry and Global Warming Potential of  $\text{SO}_2\text{F}_2$ . *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12657-12666.
12. Wallington, T. J.; Andino, J. M.; Lorkovic, I. M.; Kaiser, E. W.; Marston, G., Pressure dependence of the reaction of chlorine atoms with ethene and acetylene in air at 295 K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3644-3648.
13. Dobis, O.; Benson, S. W., Temperature coefficients of the rates of chlorine atom reactions with  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , and  $\text{C}_2\text{H}_4$ . The rates of disproportionation and recombination of ethyl radicals. *J. Am. Chem. Soc* **1991**, *113* (17), 6377-6386.

14. Baasandorj, M.; Papadimitriou, V. C.; Burkholder, J. B., Rate Coefficients for the Gas-Phase Reaction of (E)- and (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CF<sub>3</sub> with the OH Radical and Cl-Atom. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (24), 5051-5060.
15. Papadimitriou, V. C.; Burkholder, J. B., OH Radical Reaction Rate Coefficients, Infrared Spectrum, and Global Warming Potential of (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCH=CHF (HFO-1438ezy(E)). *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (33), 6618-6628.
16. Munkhbayar Baasandorj; Gary Knight; Vassileios C. Papadimitriou; Ranajit K. Talukdar; A. R. Ravishankara; Burkholder, J. B., Rate Coefficients for the Gas-Phase Reaction of the Hydroxyl Radical with CH<sub>2</sub>=CHF and CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4619–4633.
17. Papadimitriou, V. C.; Kambanis, K. G.; Lazarou, Y. G.; Papagiannakopoulos, P., Kinetic Study for the Reactions of Several Hydrofluoroethers with Chlorine Atoms. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2666-2674.
18. I. W. M. Smith; Ravishankara, A. R., Role of Hydrogen-Bonded Intermediates in the Bimolecular Reactions of the Hydroxyl Radical. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 4798-4807.
19. Papadimitriou, V. C.; Talukdar, R. K.; Portmann, R. W.; Ravishankara, A. R.; Burkholder, J. B., CF<sub>3</sub>CF=CH<sub>2</sub> and (Z)-CF<sub>3</sub>CF=CHF: temperature dependent OH rate coefficients and global warming potentials. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2008**, *10*, 808–820.

## **Κεφάλαιο 6. Σύνοψη – Συμπεράσματα**



Στην παρούσα εργασία διεξήχθη κινητική μελέτη των αντιδράσεων ατόμων χλωρίου Cl με δύο φθοριωμένα αιθυλένια, το φθοροαιθυλένιο ( $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ) και το 1,1-διφθοροαιθυλένιο, ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ), με σκοπό την αποτίμηση της επίδρασης του βαθμού φθορίωσης στην δραστικότητα των ενώσεων. Οι συγκεκριμένες ενώσεις ανήκουν στην τελευταία γενιά των εναλλακτικών των χλωροφθορανθράκων (ChloroFluoroCarbons, CFC), τις υδροφθοροολεφίνες (HydroFluoroOlefins, HFO) και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία ψυκτικών μέσων, πρόσθετων καυσίμων, φθοροελαστομερών και ημιαγωγών. Η παρουσία του διπλού δεσμού, τις καθιστά εξαιρετικά δραστικές με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, γεγονός που οδηγεί σε μικρούς ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής και μικρούς δείκτες παγκόσμιας θέρμανσης (Global Warming Potential, GWP). Η ανάγκη για τον σχεδιασμό περισσότερων ενώσεων με μικρή περιβαλλοντική επίδραση, αποτέλεσε το έναυσμα της παρούσας διατριβής, καθώς η κινητική μελέτη των απλούστερων συστημάτων μπορεί να παρέχει σημαντικές πληροφορίες για την δραστικότητα πιο περίπλοκων ενώσεων.

Η πλειονότητα των κινητικών πειραμάτων διεξήχθη με την τεχνική του θερμοστατούμενου φωτοχημικού αντιδραστήρα, συζευγμένη με φασματοσκοπία υπερύθρου μετασχηματιζόμενης κατά Fourier (Thermostated PhotoChemical Reactor – Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy, TPCR-FT-IRS). Η κινητική μελέτη έγινε μέσω της μεθόδου προσδιορισμού του συντελεστή σχετικής ταχύτητας, όπου μετριέται η σχετική κατανάλωση της μελετούμενης ένωσης συγκριτικά με την κατανάλωση μίας ένωσης αναφοράς, καθώς αντιδρούν συγχρόνως με κοινή δραστική οντότητα (Relative-Rate Method). Για την κινητική μελέτη των αντιδράσεων χρησιμοποιήθηκαν δύο μόρια αναφοράς, σε κάθε περίπτωση,  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  και  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ , ώστε να περιοριστούν ενδεχόμενα συστηματικά σφάλματα, που οφείλονται στην αξιοπιστία και την ακρίβεια των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων αναφοράς. Για την μηχανιστική διερεύνηση των δύο αντιδράσεων προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ταχύτητας σε εύρος θερμοκρασιών 253–363 K για πιέσεις μεταξύ 50 και 700 Torr. Τα βασικά συμπεράσματα που εξήχθησαν από την κινητική μελέτη των αντιδράσεων αφορούν αφενός στη διερεύνηση του μηχανισμού που συντελούνται οι διεργασίες και αφετέρου στην δραστικότητα των ενώσεων έναντι των ατόμων Cl. Ο μηχανισμός που συντελούνται οι αντιδράσεις, είναι μέσω του σχηματισμού ενός ασταθούς διεγερμένου ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (Intermediate Adduct). Ως προς την δραστικότητα των  $\text{CH}_2=\text{CFX}$  (X: H ή F) παρατηρήθηκε μείωση της αποτελεσματικότητας της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης, με την αύξηση του βαθμού υποκατάστασης. Συγκεκριμένα, σε συνθήκες  $T = 296 \text{ K}$  και  $P = 700 \text{ Torr}$ , η τιμή του συντελεστή

ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$  μετρήθηκε  $k(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (8.14 \pm 0.17) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , ενώ για την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CF}_2$ ,  $k(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (7.57 \pm 0.16) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Για την αποτίμηση των φαινομένων που επιδρούν στην δραστικότητα των ενώσεων, πραγματοποιήθηκε σύγκριση με την αντίστοιχη δραστικότητα του αιθυλενίου ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), η οποία για τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, είναι διακριτά προσ αυξημένη,  $k(296 \text{ K}, 700 \text{ Torr}) = (10.30 \pm 0.72) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Για την ερμηνεία της μειούμενης τάσης στην δραστικότητα των αιθυλενίων, με την αύξηση της φθοροϋποκατάστασης αναφέρονται περιληπτικά τα φαινόμενα που φαίνεται να επιδρούν στο ηλεκτρονιακό περιβάλλον του διπλού δεσμού. Συγκεκριμένα, κατά την αντικατάσταση ενός ή δύο ατόμων  $-\text{H}$  του  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  με άτομα  $-\text{F}$ , οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις, λόγω παρουσίας των ογκοδέστερων ατόμων  $-\text{F}$ , μειώνουν την στερεά γωνία προσέγγισης του ηλεκτρονιακού νέφους του διπλού δεσμού και δυσχεραίνουν την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη. Παράλληλα, η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας που εμφανίζεται μεταξύ του άνθρακα και του φθορίου, έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση  $-\text{I}$  επαγωγικού φαινομένου, που οδηγεί στην ηλεκτρονιακή απογύμνωση του διπλού δεσμού μειώνοντας την αποτελεσματικότητα της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης. Τα δύο παραπάνω φαινόμενα λειτουργούν προσθετικά με την αύξηση του βαθμού φθορίωσης και οδηγούν στην μείωση της δραστικότητας των ενώσεων, κατά την ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του  $\text{Cl}$  στον διπλό δεσμό. Παράλληλα όμως, το  $-\text{F}$ , «επιστρέφει» ηλεκτρονιακή πυκνότητα στον άνθρακα, καθώς τα πλούσια ηλεκτρονιακά  $p$  τροχιακά του είναι παραπλήσια ενεργειακά, με τα αντίστοιχα  $e^-$  ελλειμματικά τροχιακά του  $\text{C}$  και η σχετικά μικρή απόσταση των δύο ατόμων επιτρέπει την αποτελεσματική επικοινωνία τους (ανωμερικό φαινόμενο). Το συγκεκριμένο φαινόμενο εμφανίζεται μόνο για το πρώτο φθορίου της υποκατάστασης και λειτουργεί ενισχυτικά στην δραστικότητα των ενώσεων (ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη). Τα πειραματικά αποτελέσματα ενδεικνύουν ότι η επίδραση του  $-\text{I}$  επαγωγικού φαινομένου, σε συνδυασμό με τις στερεοχημικές παρεμποδίσεις υπερτερούν του ανωμερικού και επιφέρουν την μειούμενη τάση στην δραστικότητα που παρατηρήθηκε για τα φθορο-αιθυλένια, καθώς αυξάνει ο βαθμός υποκατάστασης.

Όπως προαναφέρθηκε, οι αντιδράσεις των δύο φθοριωμένων αιθυλενίων με το χλώριο συντελούνται μέσω σχηματισμού δονητικο-περιστροφικά διεγερμένου ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (adduct). Η σταθεροποίηση του adduct είναι μία φυσική διεργασία, που επηρεάζεται άμεσα από τις συνθήκες πίεσης (σταθεροποίηση μέσω κρούσεων με αδρανές τρίτο σώμα) και

θερμοκρασίας. Συγκρίνοντας την εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από την πίεση,  $k(P)$ , για τα  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , παρατηρείται ότι η  $k(P)$  μειώνεται, με την αύξηση του βαθμού φθορίωσης, γεγονός που δηλώνει ότι η σταθεροποίηση του adduct, συμβαίνει αποτελεσματικότερα. Αυτή η συμπεριφορά αποδίδεται στην πλήθυνση των δονητικο-περιστροφικών καταστάσεων αυξανόμενης της φθορίωσης, καθώς η ανηγμένη μάζα και αντίστοιχα η ροπή αδράνειας αυξάνεται λόγω παρουσίας του F στον δεσμό, μειώνοντας έτσι, την περιστροφική σταθερά B ( $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ ), που καθορίζει την ενεργειακή απόσταση των ενεργειακών επιπέδων ( $\Delta E=2B(J+1)$ ). Όσον αφορά στην εξάρτηση των συντελεστών ταχύτητας από την θερμοκρασία, στο όριο άπειρης πίεσης, παρατηρείται μείωση του  $m_\infty$ , μεταβαίνοντας από το  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , στο  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ , που αποδίδεται επίσης στην αυξημένη πυκνότητα των περιστροφικών επιπέδων, καθιστώντας αποτελεσματικότερη τη σταθεροποίηση του adduct. Ως εκ τούτου, μικρές μεταβολές στην θερμοκρασία δεν επιφέρουν σημαντική μεταβολή στον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Ωστόσο, συγκρίνοντας τα  $m_\infty$  για τις αντιδράσεις του Cl με τα  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  και  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ , η τάση αντιστρέφεται, ως αποτέλεσμα του διαφορετικού λόγου διακλάδωσης των δύο μονοπατιών, αυξάνοντας την ποσοστιαία συνεισφορά του καναλιού προσθήκης στον μη φθοριωμένο άνθρακα. Σημειώνεται ότι τα δύο μονοπάτια θα έχουν διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση και όσο αυξάνεται η ποσοστιαία συνεισφορά προσθήκης του Cl στον υδρογονωμένο άνθρακα, το σύστημα θα “ομοιάζει” περισσότερο με το αιθυλένιο.

Κατόπιν προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων των δύο αντιδράσεων, σε υψηλές πιέσεις, διεξήχθησαν πειράματα προσδιορισμού των συντελεστών ταχύτητας σε συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης (2 mTorr), με σκοπό τον προσδιορισμό των επιμέρους μονοπατιών αντίδρασης. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τις κινητικές μετρήσεις σε συνθήκες 2 mTorr, είναι αυτή του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης συζευγμένη με φασματομετρία μαζών (Very Low Pressure Reactor, VLPR – Quadrupole Mass Spectrometry, QMS), ενώ το  $k$  προσδιορίστηκε με την μέθοδο μέτρησης του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας. Στην εν λόγω σειρά πειραμάτων μετρήθηκε ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης, καθώς επίσης, ο συντελεστής ταχύτητας για την παραγωγή HCl σε θερμοκρασία 296 K. Το σημαντικό συμπέρασμα που εξήχθη από τα πειράματα στα 2 mTorr, είναι ότι η παραγωγή του HCl συμβαίνει μέσω 2 μονοπατιών αντίδρασης, μέσω απευθείας απαγωγής -H από το Cl, και μέσω απόσπασης τεσσάρων κέντρων κατόπιν σχηματισμού ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης. Βάσει του συνόλου των κινητικών μετρήσεων, ο

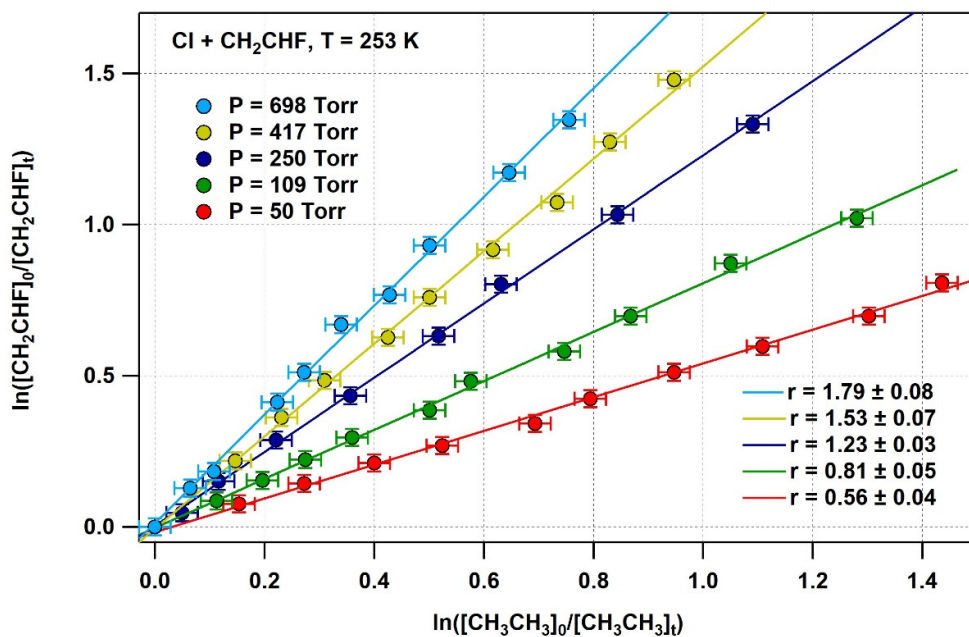
μηχανισμός που φαίνεται να κυριαρχεί είναι μέσω σχηματισμού ενός χημικά ενεργοποιημένου συμπλόκου (Chemical Activation Mechanism). Κατά αυτόν, η θερμική σταθεροποίηση του adduct λειτουργεί συναγωνιστικά με ένα παράλληλο μονοπάτι, που οδηγεί σε διαφορετικά προϊόντα. Για τον έλεγχο της επίδρασης του βαθμού φθορίωσης στο χημικό περιβάλλον του εκάστοτε άνθρακα ταυτοποιήθηκαν τα τελικά προϊόντα οξειδωσης των δύο ενώσεων και ποσοτικοποιήθηκε η απόδοση παραγωγής της χλωροφορμαλδεΐδης ( $\text{HC(O)Cl}$ ,  $Y_{\text{HC(O)Cl}}$ ). Βάσει του  $Y_{\text{HC(O)Cl}}$  προσδιορίστηκε ο λόγος διακλάδωσης των δύο μονοπατιών προσθήκης, καθώς η  $\text{HC(O)Cl}$  αποτελεί κοινό μονοσήμαντο προϊόν και των δύο αντιδράσεων, κατά την προσθήκη του Cl στον  $=\text{CH}_2$  άνθρακα. Από την μέτρηση της απόδοσης παραγωγής της  $\text{HC(O)Cl}$ , προέκυψαν δύο σημαντικά συμπεράσματα: α) υπάρχει ισχυρή προτίμηση των ατόμων Cl, να προστεθούν στον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα και για τα δύο φθορο-αιθυλένια, β) η συνεισφορά του καναλιού προσθήκης στον περισσότερο φθοριωμένο άνθρακα μειώνεται αυξανόμενης της φθορίωσης ( $Y_{\text{CHF}}$  ~83 % και  $Y_{\text{CF}_2}$  ~70%). Η προτίμηση του χλωρίου να προστεθεί στον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα, ενδεχομένως, οφείλεται στην επαναφορά  $e^-$  πυκνότητας, από το πλούσιο ηλεκτρονιακά -F προς τον άνθρακα. Η μείωση της απόδοσης στο συγκεκριμένο μονοπάτι, στην περίπτωση του  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , πιθανώς να οφείλεται στις αυξημένες στερεοχημικές παρεμποδίσεις των ατόμων Cl, πλησιάζοντας το διπλό δεσμό από τη μεριά που είναι τα δύο άτομα F, σε σχέση με την αντίστοιχη διεργασία όταν υπάρχει μόνο ένα F. Για την πληρέστερη μηχανιστική διερεύνηση, διεξάχθηκαν μοριακοί κβαντομηχανικοί υπολογισμοί, όπου προσδιορίστηκαν οι θερμοδυναμικές παράμετροι της ελεύθερης ενέργειας Gibbs,  $\Delta_r G$ , της ενθαλπίας,  $\Delta_r H$  και της εντροπίας  $\Delta_r S$ , κατά το σχηματισμό των δύο ενδιάμεσων προϊόντων προσθήκης, στους δύο άνθρακες του εκάστοτε μορίου. Βάσει των θεωρητικών υπολογισμών, η προσθήκη στον περισσότερο υποκατεστημένο άνθρακα και για τα δύο φθορο-αιθυλένια ευνοείται θερμοδυναμικά, καθώς πρόκειται για πιο εξώθερμες και αυθόρμητες διεργασίες. Ωστόσο η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο πιθανών ισομερών adduct είναι ~5 και ~15  $\text{kJ mol}^{-1}$  για τις περιπτώσεις των  $\text{CH}_2=\text{CHF}$  και  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , αντίστοιχα. Η σχετικά μικρή διαφορά ενέργειας των δύο ισομερών, στην πρώτη περίπτωση, δεν αποκλείει την πιθανότητα αλληλομετατροπής τους και την αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (Boltzmann Distribution). Συγκεκριμένα, η κατανομή Boltzmann μεταξύ των σταθεροποιημένων adduct, στην περίπτωση του  $\text{CH}_2=\text{CHF}$ , προβλέπει έναν 12% λόγο διακλάδωσης για το μονοπάτι σχηματισμού του  $\text{HC(O)Cl}$ , που είναι σχετικά κοντά με την πειραματικά προσδιορισμένη απόδοση παραγωγής του (Yield = 16.5%). Για

την αποτίμηση της εμφάνισης ισορροπίας των δύο ισομερών ενδιαμέσων από την αντίδραση  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ , διεξήχθησαν πειράματα ελέγχου, σε συνθήκες περίσσειας της πρόδρομης ένωσης των ατόμων Cl. Εφόσον αρχικά σχηματίστηκε η  $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$  και κατόπιν της πλήρους μετατροπής του μονο-φθορο-αιθυλενίου, τα άτομα Cl αντιδρούσαν με τα σημαντικά λιγότερο δραστικά προϊόντα, με κυρίαρχη διεργασία, σε αυτές τις συνθήκες, την αντίδρασή τους με την  $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$  (~100 φορές ταχύτερη από την αντίστοιχη με  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ ). Η γρήγορη κατανάλωση του  $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$  θα επέφερε τη «διατάραξη» της ενδεχόμενης ισορροπίας και θα οδηγούσε το σύστημα στην αποκατάστασή της, που θα ήταν εμφανής από τη μείωση του  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ . Ωστόσο, σε χρονική κλίμακα ίδια με αυτή των πειραμάτων, δεν παρατηρήθηκε μετρήσιμη μεταβολή στην συγκέντρωση του  $\text{HC}(\text{O})\text{F}$ , γεγονός που αποδεικνύει ότι η κατανομή που προσδιορίστηκε, οφείλεται στην προτίμηση του Cl να προστεθεί στους δύο χημικά διαφορετικούς άνθρακες και δεν αποτελεί προϊόν θερμοδυναμικής ισορροπίας, σε δεύτερο χρόνο. Όσον αφορά την αλληλομετατροπή των σχηματιζόμενων ισομερών adduct, πρόκειται για μία διεργασία που συντελείται μέσω ενεργειακού φράγματος δυναμικού, με ελάχιστη εκτιμώμενη τιμή ενέργειας ~  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Στην περίπτωση του  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ , η κατανομή του πληθυσμού στο ασταθέστερο adduct, σε περίπτωση ισορροπίας, αντιστοιχεί σε λόγο διακλάδωσης 0.3 %, για το σχηματισμό του  $\text{HC}(\text{O})\text{Cl}$  και δεν θα μπορούσε να επηρεάσει τις μετρούμενες αποδόσεις (yield = 30 %). Συνεπώς, οι πειραματικά μετρούμενες αποδόσεις προϊόντων, και στις δύο περιπτώσεις, περιγράφουν την προτίμηση του Cl στους διαφορετικούς άνθρακες του διπλού δεσμού και καθιστούν δυνατό τον προσδιορισμό του λόγου διακλάδωσης των δύο μονοπατιών.

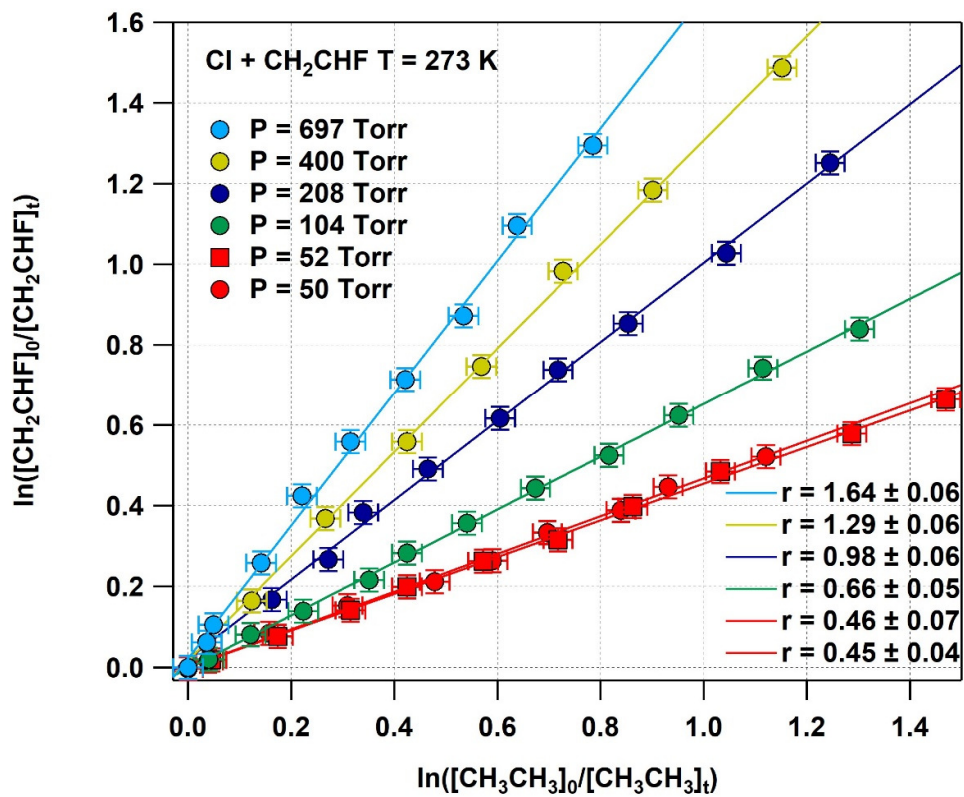
Τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής αναδεικνύουν την πολυπλοκότητα του προβλήματος πρόβλεψης της ατμοσφαιρικής δραστηριότητας των HFO, καθώς η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη ατόμων Cl, ριζών OH ή  $\text{NO}_3$  καθορίζεται από πληθώρα ηλεκτρονιακών και στερεοχημικών ανταγωνιστικών παραγόντων. Η συστηματική κινητική μελέτη απλών φθοριωμένων ενώσεων είναι απαραίτητη για την αποκωδικοποίηση και την κατανόηση των φαινομένων που εμπλέκονται σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης, ώστε οι φθορο-ολεφίνες που θα σχεδιαστούν για χρήση σε βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές, να επιφέρουν την, κατά το δυνατόν, μικρότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση. Τα αποτελέσματα της διατριβής αναμένεται να συνδράμουν στη συσχέτιση δομής – δραστηριότητας (Structure Activity Relationship, SAR) των HFO και να βοηθήσουν στη χάραξη Παγκόσμιων Πολιτικών δράσεων προάσπισης του Κλίματος και της Ποιότητας της Ατμόσφαιρας.

## **Παράρτημα – Διαγράμματα Κινητικών Μετρήσεων**

Στην συγκεκριμένη ενότητα παρατίθενται αναλυτικά τα διαγράμματα, για το σύνολο των μετρήσεων της κινητικής μελέτης των αντιδράσεων  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CFX}$  (X: H ή F), σε εύρος θερμοκρασιών 253 –363 K και πιέσεις 50 –700 Torr. Ένθετα στα διαγράμματα περιγράφονται οι εκέστοτε πειραματικές συνθήκες.

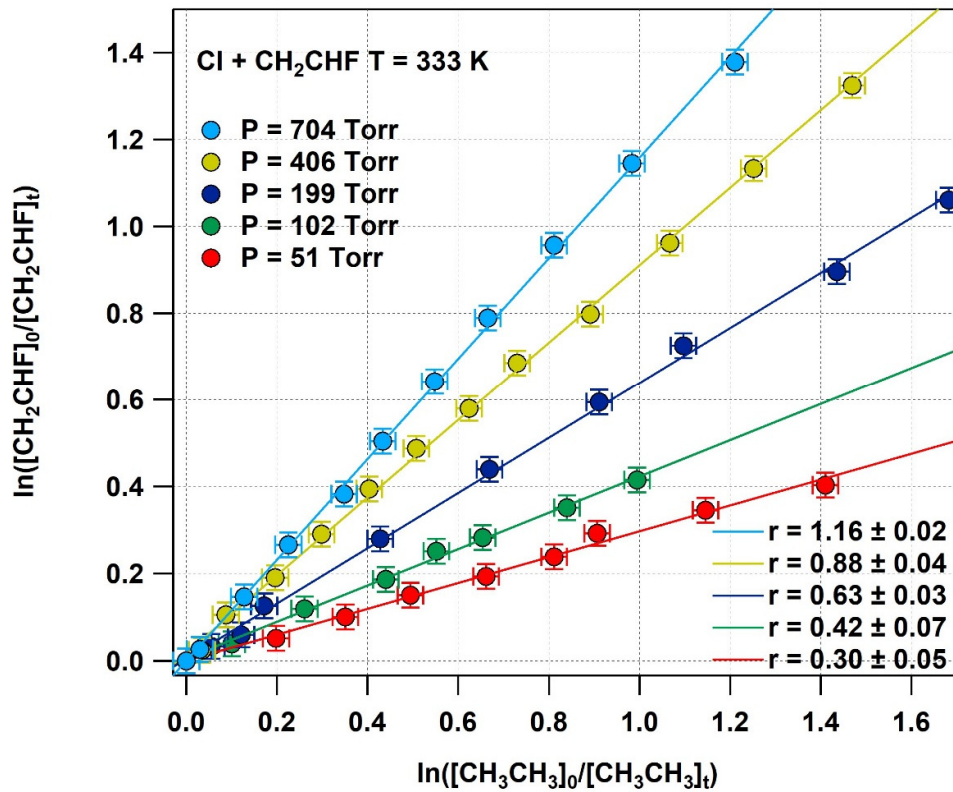


Π.1 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ , από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 50 – 700 Torr, θερμοκρασία 253 K, με μόριο αναφοράς το  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ,  $k_{\text{Ref}} = (5.46 \pm 0.38) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

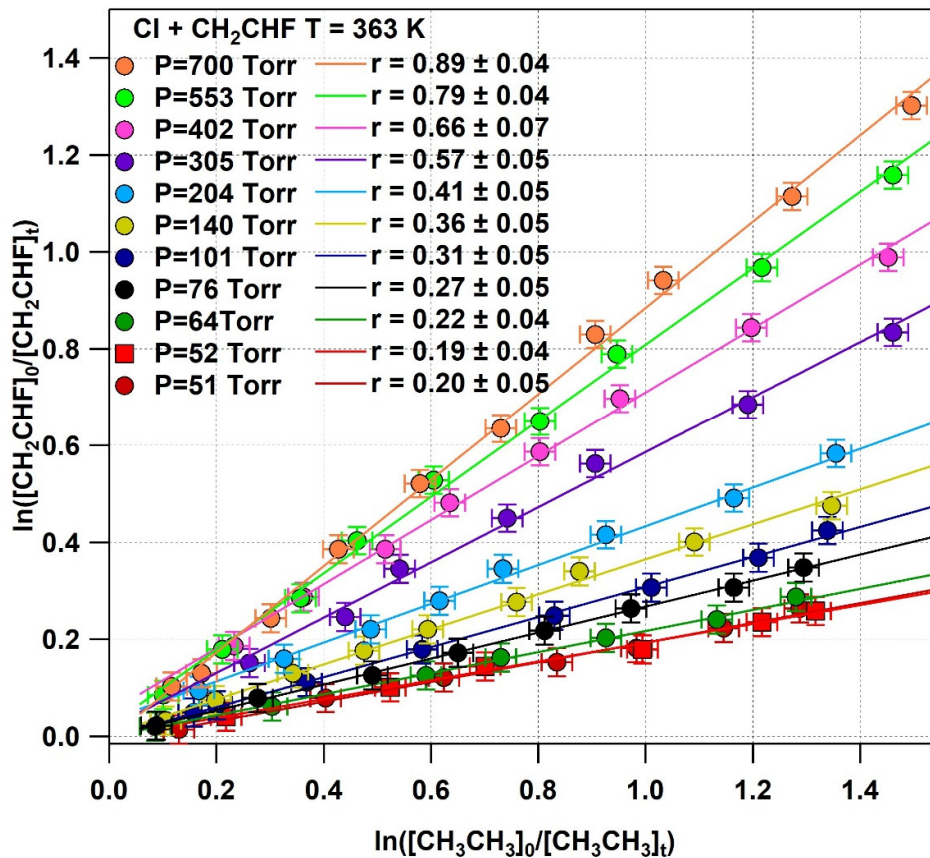


Π.2 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF, από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 50 – 700 Torr, θερμοκρασία 273 K, με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>,  $k_{\text{Ref}} = (5.57 \pm 0.40) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

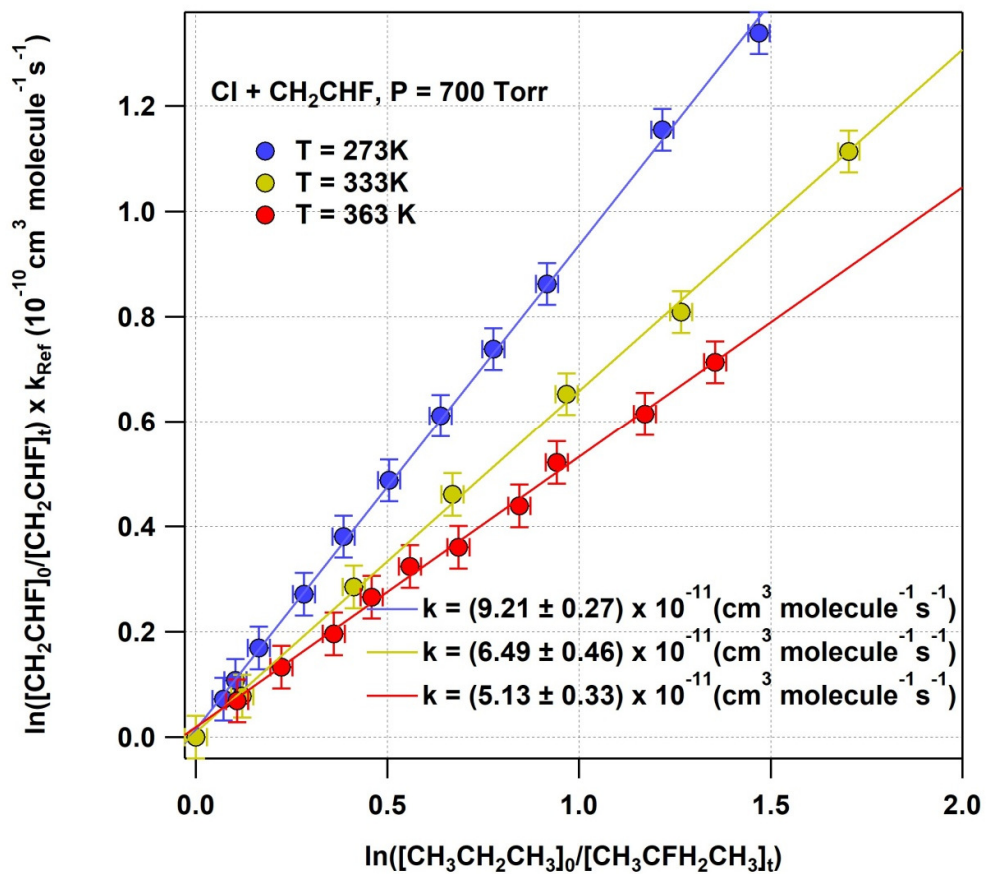




Π.3 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF, από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 50 – 700 Torr, θερμοκρασία 333 K, με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>,  $k_{\text{Ref}} = (5.83 \pm 0.41) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

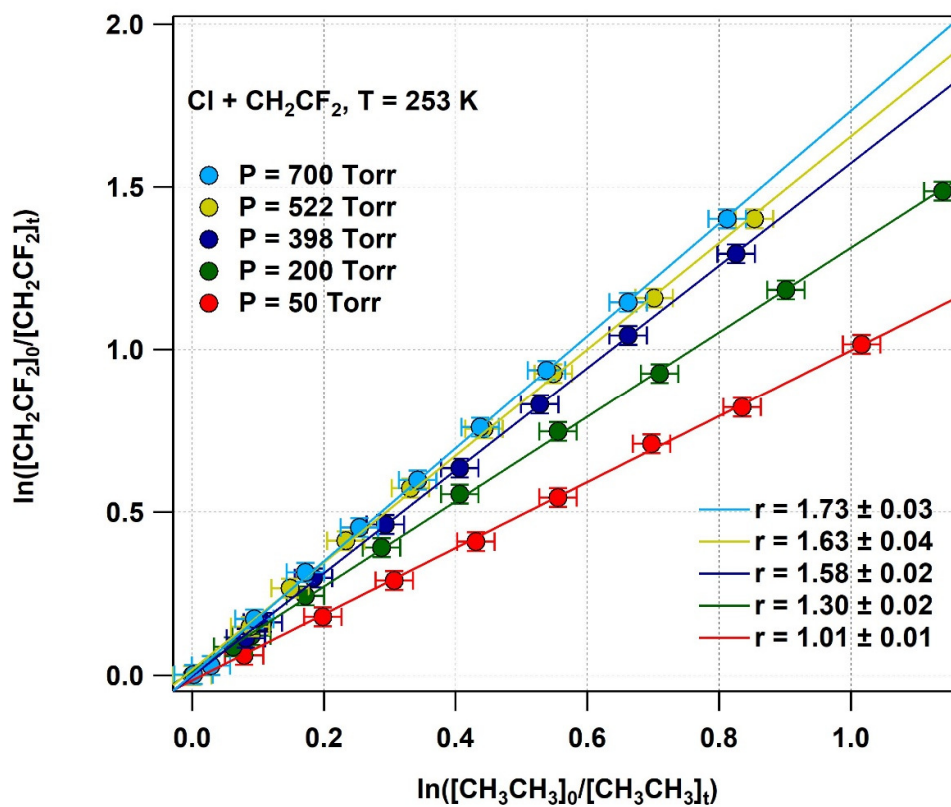


Π.4 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης  $\text{Cl} + \text{CH}_2=\text{CHF}$ , από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 50 – 700 Torr, θερμοκρασία 363 K, με μόριο αναφοράς το  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ,  $k_{\text{Ref}} = (5.94 \pm 0.42) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

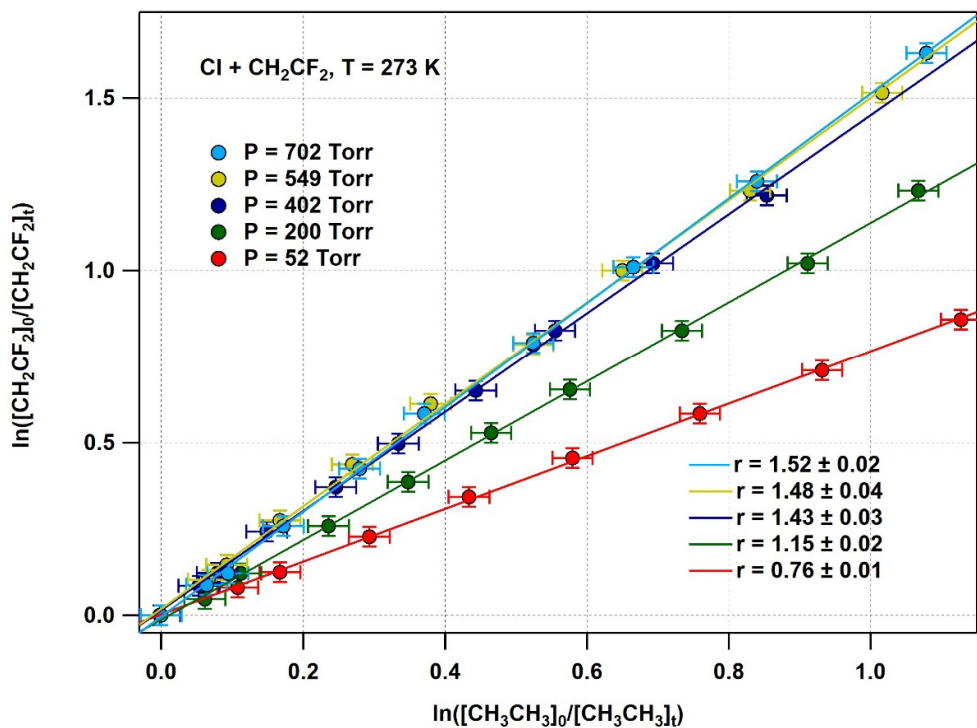


Π.5 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CHF, από την θερμοκρασία, σε εύρος θερμοκρασιών 273-363 K, και πίεση 700 Torr, με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Ο γ άξονας είναι πολλαπλασιασμένος με τον συντελεστή ταχύτητας του μορίου αναφοράς για την κάθε θερμοκρασία

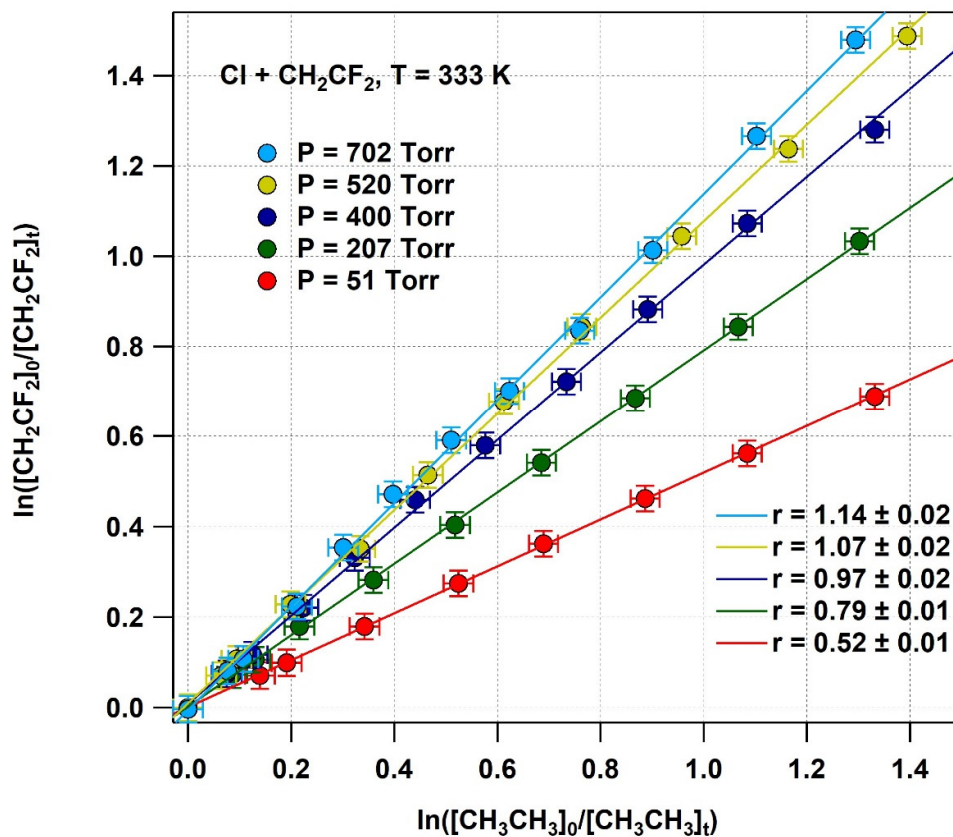
Τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, σε εύρος θερμοκρασιών 253-363 K και πιέσεις 50-700 Torr, απεικονίζονται στα διαγράμματα Π.6-Π.10.



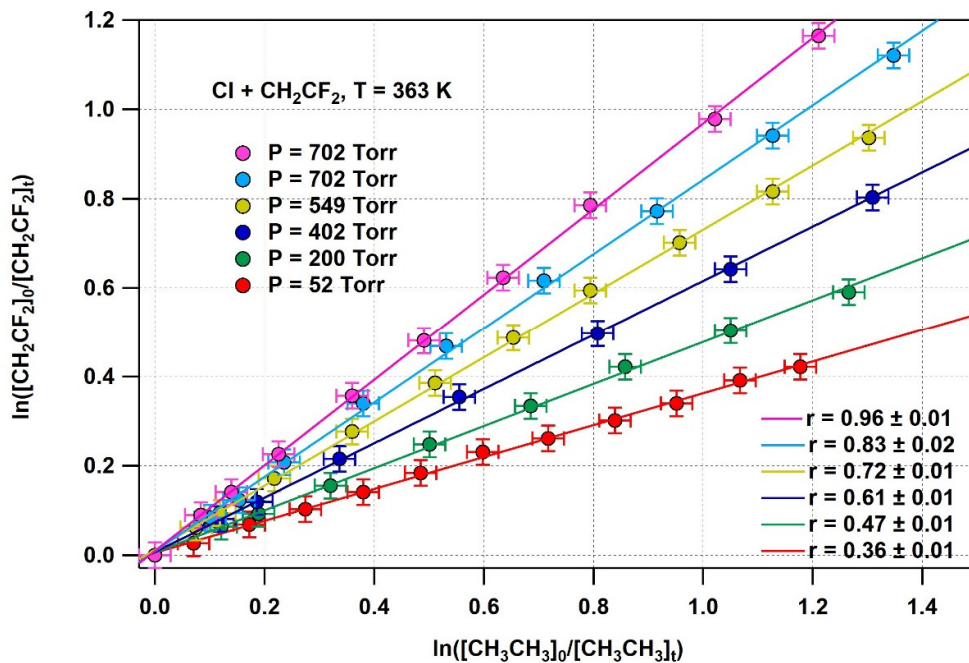
Π.6 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 50 – 700 Torr, θερμοκρασία 253 K, με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>,  $k_{\text{Ref}} = (5.46 \pm 0.38) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



Π.7 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 50 – 700 Torr, θερμοκρασία 273 K, με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>,  $k_{\text{Ref}} = (5.57 \pm 0.40) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

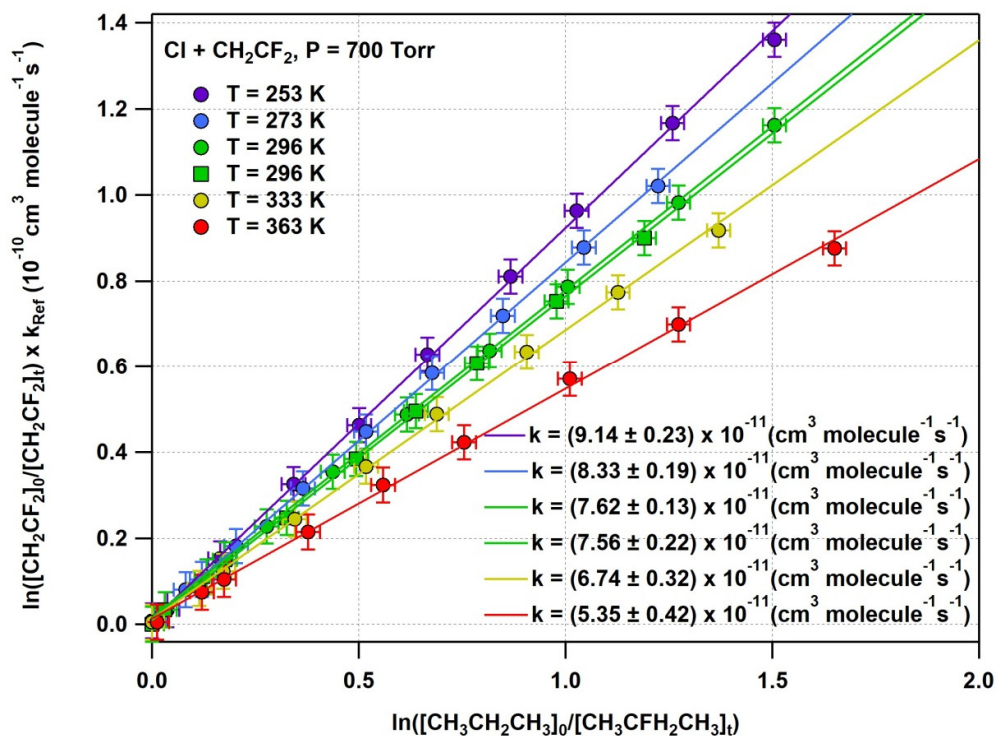


Π.8 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 50 – 700 Torr, θερμοκρασία 333 K, με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>,  $k_{\text{Ref}} = (5.83 \pm 0.41) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



Π.9 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, από την πίεση, σε εύρος πιέσεων 50 – 700 Torr, θερμοκρασία 363 K, με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>,  $k_{\text{Ref}} = (5.94 \pm 0.42) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$





Π.10 Διάγραμμα εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl + CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>, από την θερμοκρασία, σε εύρος θερμοκρασιών 253-363 K, και πίεση 700 Torr, με μόριο αναφοράς το CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>. Ο γ άξονας είναι πολλαπλασιασμένος με τον συντελεστή ταχύτητας του μορίου αναφοράς για την κάθε θερμοκρασία