

ΕΠΕΑΕΚ “ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ”

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ
ΤΗΣ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ
ΤΗΣ ΑΚΕΤΟΝΗΣ, ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ**

Δημήτρης Κ. Παπαναστασίου

Ηράκλειο - Ιούλιος 2005

EPEAEK "APPLIED MOLECULAR SPECTROSCOPY"

UNIVERSITY OF CRETE
CHEMISTRY DEPARTMENT

KINETIC AND MECHANISTIC STUDY
OF TROPOSPHERIC OXIDATION
OF ACETONE IN GAS PHASE

Dimitris K. Papanastasiou

Heraklion - July 2005

*Στους Γονείς μου
και στην Αδερφή μου*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και το ΕΠΕΑΕΚ «Εφαρμοσμένη Μοριακή Φασματοσκοπία» για την υποστήριξη τους σε όλη την διάρκεια, τόσο των προπτυχιακών όσο και των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Ευχαριστώ, ιδιαίτερα, τον καθηγητή Πάνο Παπαγιαννακόπουλο, επιστημονικό υπεύθυνο του εργαστηρίου Φωτοχημείας και Χημικής Κινητικής, για την επιστημονική και οικονομική βοήθεια που μου παρείχε κατά την διεξαγωγή της παρούσας διατριβής, καθώς και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε παρέχοντας την υλικοτεχνική υποδομή του εργαστηρίου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές Ν. Μιχαλόπουλο και Σ. Φαράντο που δέχθηκαν να αξιολογήσουν την εργασία αυτή.

Ευχαριστώ, θερμά, τον υποψήφιο διδάκτορα Βασίλη Παπαδημητρίου, για την εξαιρετική συνεργασία που έχουμε όλα αυτά χρόνια, την σημαντική επιστημονική βοήθεια που μου έδωσε ώστε τελικά να διεκπεραιώσω την ερευνητική αυτή εργασία, καθώς και για την υπέροχη φιλία την οποία έχουμε διαμορφώσει εδώ και αρκετά χρόνια. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους και συνεργάτες μου, Βασίλη Στεφανόπουλο, Ιωσήφ Ευφραιμίδα και Αριστοτέλη Ζάρα καθώς και τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου για το ευχάριστο κλίμα που επικρατούσε σε όλη την διάρκεια της συνεργασίας μας. Ευχαριστώ, ιδιαίτερα, τον ερευνητή Ιωάννη Λαζάρου για την επιστημονική του υποστήριξη, ο οποίος έστω και από μακρινή απόσταση ήταν διατεθειμένος, οποιαδήποτε στιγμή, να συνεισφέρει σημαντικά σε αυτή την εργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ ανήκει στους εξαιρετικούς φίλους μου, Μάρκο Τρικεριώτη, Θανάση Αφράτη, Βίκυ Βαμβακάκη, Γεωργία Παγώνα, Μάρκο Δασκαλάκη και Γιάννη Γουργουρίνη για τα υπέροχα χρόνια που έχουμε ζήσει μαζί, ως φοιτητές στην Κρήτη. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ειρήνη Γιαλού για την υπέροχη σχέση που έχουμε και την αδιάκοπη συμπαράσταση της σε κάθε δύσκολη στιγμή.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ, ανήκει στους γονείς μου, Κωνσταντίνο και Μαρία, και στην αδερφή μου Δέσποινα Μαρίνα για την υποστήριξη και βοήθεια τους σε κάθε στιγμή της ζωής μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 1

➤ **Εισαγωγή** 1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 2

➤ **Χημική Κινητική** 4

2.1 Εισαγωγή 4

2.2 Βασικές Έννοιες Χημικής Κινητικής 4

 2.2.1 Ορισμός Ταχύτητας Αντίδρασης 4

 2.2.2 Μοριακότητα και Τάξη Αντίδρασης 5

 2.2.3 Νόμοι Ταχύτητας και Χρόνος Ημιζωής 6

 2.2.4 Εξίσωση Arrhenius 7

2.3 Κινητική Σύνθετων διαδικασιών 8

 2.3.1 Προσεγγιστικές Μέθοδοι Επίλυσης 9

2.4 Μοριακή Δυναμική Αντιδράσεων 11

 2.4.1 Θεωρία των Κρούσεων 11

 2.4.2 Θεωρία του Ενεργοποιημένου Συμπλόκου 12

 2.4.3 Δυναμική Μοριακών Κρούσεων 14

 Βιβλιογραφία 17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 3

➤ **Χημεία της Ατμόσφαιρας** 18

3.1 Εισαγωγή 18

3.2 Διαστρωμάτωση της Ατμόσφαιρας 18

3.3 Τροποσφαιρική Χημεία 20

 3.3.1 Πηγές των Οξειδωτικών της Τροπόσφαιρας 20

 3.3.3 Αποικοδόμηση Πτητικών Οργανικών Ενώσεων 23

 3.3.4 Τροποσφαιρικό Όζον 27

3.4 Χημεία της Στρατόσφαιρας 28

 Βιβλιογραφία 33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 4

➤ Σκοπός της Ερευνητικής Εργασίας	34
4.1 Εισαγωγή	34
4.2 Η Ακετόνη στην Ατμόσφαιρα	35
4.3 Μελέτη της Αντίδρασης Ακετόνης με OH και Cl	38
Βιβλιογραφία	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 5

➤ Πειραματική Τεχνική	43
5.1 Εισαγωγή	43
5.2 Αρχές Λειτουργίας της Τεχνικής VLPR-MS	44
5.3 Οργανολογία Διάταξης VLPR-MS	48
5.3.1 Σύστημα Ροής	48
5.3.2 Αντιδραστήρας	50
5.3.3 Φασματογράφος Μάζας – Σύστημα Εκκένωσης	51
5.4 Φασματοσκοπία LIF	56
5.4.1 Ανίχνευση Ριζών OH	58
5.4.2 Οργανολογία	61
5.5 Μαθηματική Περιγραφή της Τεχνικής VLPR-MS	67
5.5.1 Ροή των Αντιδρώντων	67
5.5.2 Διαφυγή των Αντιδρώντων	71
5.5.3 Βαθμονόμηση Έντασης-Συγκέντρωσης	74
5.6 Ατομικό Χλώριο	77
5.6.1 Μικροκυματική Εκκένωση	78
5.6.2 Συντελεστής Βαθμονόμησης Ατομικού Χλωρίου	79
5.6.3 Αντίδραση Ατομικού Χλωρίου με Ακετόνη	81
5.7 Ρίζα Υδροξυλίου	88
5.7.1 Παραγωγή Ριζών Υδροξυλίου	88
5.7.2 Βαθμονόμηση Έντασης Φθορισμού-Συγκέντρωσης OH	90
5.7.3 Αντίδραση Ριζών OH με Ακετόνη	92
Βιβλιογραφία	98

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 6

➤ Αποτελέσματα	100
6.1 Φάσματα Μάζας της Ακετόνης.....	101
6.2 Αντίδραση Ριζών OH με Ακετόνη.....	103
6.3 Αντίδραση Ατομικού Χλωρίου με Ακετόνη.....	113
Βιβλιογραφία.....	122

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 7

➤ Συμπεράσματα	123
Βιβλιογραφία.....	127

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αντικείμενο της παρούσας ερευνητικής διατριβής, ήταν η κινητική και η μηχανιστική μελέτη της πρωτογενούς, χημικής, αποικοδόμησης της ακετόνης ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), στην περιοχή της τροπόσφαιρας. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές ταχύτητας των αντιδράσεών της, με ρίζες υδροξυλίου (OH), σε θερμοκρασία 298 K και με άτομα χλωρίου (Cl), στο θερμοκρασιακό εύρος των 273–363 K. Έναυσμα για τη διεξαγωγή της συγκεκριμένης μελέτης, αποτέλεσε ο σημαντικός ρόλος που διαδραματίζει η ακετόνη στην περιοχή της ανώτερης τροπόσφαιρας, καθώς αποτελεί την κύρια πηγή, τόσο των υδρο-περοξυ ριζών HO_x , όσο και των υπερόξυ-ακέτυλο-νιτρωδίων (Peroxy Acetyl Nitrate - PAN).

Οι μετρήσεις των απόλυτων συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων της ακετόνης με τις ρίζες OH (k_1) και τα άτομα Cl (k_2), πραγματοποιήθηκαν σε δύο ανεξάρτητα συστήματα συνεχούς ροής, χρησιμοποιώντας την τεχνική ευρείας μοριακής δέσμης του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (Very Low Pressure Reactor - VLPR). Ιδιαίτερα στην περίπτωση των ριζών OH , για την ανίχνευσή τους και την ποσοτική τους μέτρηση, χρησιμοποιήθηκε ως τεχνική, η φασματοσκοπία επαγόμενου φθορισμού από laser (Laser Induced Fluorescence - LIF), ενώ για τα άτομα Cl , την ακετόνη και τα λοιπά σταθερά προϊόντα χρησιμοποιήθηκε ως τεχνική ανίχνευσης η φασματομετρία μαζών.

Οι απόλυτοι συντελεστές ταχύτητας που προσδιορίστηκαν για τις αντιδράσεις της ακετόνης με τις ρίζες OH (k_1^{298}) και τα άτομα Cl (k_2^{298} , $k_2(T)$) οδήγησαν στις ακόλουθες εκφράσεις:

$$k_1^{298} = (2.14 \pm 0.39) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2^{298} = (3.04 \pm 0.33) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2(T) = (4.30 \pm 0.57) \times 10^{-11} \exp\left(\frac{808 \pm 82}{T}\right)$$

Όσον αφορά στη μηχανιστική μελέτη των αντιδράσεων της ακετόνης που μελετήθηκαν, τα πειραματικά αποτελέσματα υπέδειξαν, τόσο στην περίπτωση των ριζών OH , όσο και σε αυτή των ατόμων Cl , ότι ο βασικός μηχανισμός πραγματοποίησής τους ήταν η μετάθεση ατόμων υδρογόνου, αποδίδοντας ως σταθερά προϊόντα H_2O και HCl αντίστοιχα.

ABSTRACT

The topic of the present work was the kinetic and mechanistic investigation of the primary chemical degradation of acetone ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), in the troposphere. In particular, the absolute rate coefficients for the reactions of OH radicals and Cl atoms with acetone were determined for 298 K and 273 – 363 K range of temperature, respectively. The incentive for the present study was the significant role that acetone plays, especially, in the region of upper troposphere, where it is considered as the major source of HOx radicals (Hydro Peroxy Radicals) and PAN (Peroxy Acety Nitrate) species.

The absolute rate measurements for the reactions of acetone with Cl atoms and OH radicals took place in two separate flow systems applying the effusive molecular beam technique of VLPR (Very Low Pressure Reactor). Especially, for the case of OH radicals, their detection and the subsequent quantitative analysis took place by using the LIF (Laser Induced Fluorescence) spectroscopy. On the other hand, acetone, Cl atoms and the stable products of both reactions were continuously monitored by using mass spectrometry.

The absolute rate coefficients that were derived for the reactions of acetone with OH radicals (k_1^{298}) and Cl atoms (k_2^{298} , $k_2(T)$) are given by the following expressions:

$$k_1^{298} = (2.14 \pm 0.39) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2^{298} = (3.04 \pm 0.33) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2(T) = (4.30 \pm 0.57) \times 10^{-11} \exp\left(\frac{808 \pm 82}{T}\right)$$

As far as the mechanistic investigation of acetone's reactions with OH radicals and Cl atoms is concerned, the experimental results showed that both reactions mainly proceed via hydrogen metathesis mechanism, resulting in the stable products of H_2O and HCl, respectively, and the corresponding dehydrogenated acetylonyl radical.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η καθημερινή αλληλεπίδραση του ανθρώπου και όλων των έμβιων οργανισμών, με το περιβάλλον τους, είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τις φυσικές και χημικές μεταβολές που πραγματοποιούνται, αδιάλειπτα, στη φύση. Η ανάπτυξη του κλάδου της Χημικής Κινητικής, έχει συνδράμει στην κατανόηση και ορισμένες φορές την πρόβλεψη των επικείμενων χημικών μεταβολών, που συντελούνται καθημερινά, με απώτερο στόχο τη βελτίωση της ποιότητας ζωής του ανθρώπου και την αρμονική συνύπαρξη των ειδών στον πλανήτη. Σκοπός της χημικής κινητικής είναι ο προσδιορισμός της ταχύτητας και του μηχανισμού των χημικών διεργασιών, προκειμένου η προκύπτουσα γνώση, να αποτελέσει εργαλείο για την παραμετροποίηση του χημικού ‘αντιδραστήρα’ της ατμόσφαιρας.

Από κάθε χημική αντίδραση, ακόμα και στην περίπτωση στοιχειωδών διεργασιών, μπορούν να προκύψουν πληθώρα πληροφοριών σχετικά με τους παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά τους, τόσο σε μακροσκοπικό, όσο και σε μοριακό επίπεδο. Ερωτήματα, όπως το πώς ακριβώς θα επηρεάσει η θερμοκρασία ή η ύπαρξη καταλύτη την εξέλιξη μιας αντίδρασης, μπορούν να απαντηθούν μελετώντας κινητικά το προς αναφορά σύστημα. Ο κλάδος της Χημικής Κινητικής, ωστόσο δεν αναπτύχθηκε αυτόνομα. Η σύγχρονη ανάπτυξη της στατιστικής μηχανικής και της κβαντικής χημείας συντέλεσαν τα μέγιστα στη δόμηση θεωριών, όπως αυτή του ενεργοποιημένου συμπλόκου, και της θεωρίας τροχιών, ώστε τελικά να αποκωδικοποιηθεί και να μπορεί μελετηθεί η συμπεριφορά αρκετών χημικών αντιδράσεων. Η μοριακή δυναμική, αν και αναφέρεται συχνά ως ξεχωριστός κλάδος της χημείας, ενασχολείται πρακτικά με το ίδιο αντικείμενο που καταπιάνεται και η Χημική Κινητική, και δεν είναι άλλο από τη διασαφήνιση του μηχανισμού των χημικών αντιδράσεων. Η βασική τους διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η μοριακή δυναμική μελετά τις αντιδράσεις σε εξαιρετικά θεμελιώδες–μοριακό επίπεδο, επιλέγοντας συγχρόνως με ακρίβεια τις καταστάσεις των αντιδρώντων μορίων. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει σημαντική γνώση που αφορά τόσο στα χαρακτηριστικά των αντιδρώντων και των προϊόντων και στην ακριβή επίδραση τους κατά την εξέλιξη μιας διεργασίας, όσο και στη δομή του ενεργοποιημένου συμπλόκου, το οποίο αποτελεί το ‘δακτυλικό αποτύπωμα’ κάθε χημικής αντίδρασης. Συγκεκριμένα,

η επίδραση παραγόντων, όπως η ηλεκτρονική ή δονητική διέγερση των αντιδρώντων, μιας στοιχειώδους αντίδρασης αλλά και η κατανομή της ενέργειας στους διάφορους βαθμούς ελευθερίας των προϊόντων διασαφηνίζεται με μελέτες μοριακής δυναμικής.

Τα πειράματα Χημικής Κινητικής, προϋποθέτουν την ανάπτυξη ταχείων και ποσοτικών τεχνικών παρατήρησης της εξέλιξης μίας αντίδρασης και εάν δυνατόν τη δυνατότητα ανίχνευσης πέρα των αντιδρώντων και των προϊόντων αυτής. Δηλαδή ένα πρότυπο πείραμα κινητικής μελέτης, θα πρέπει να συντελείται σε δύο στάδια. Αρχικά να δημιουργούνται και να αναμιγνύονται τα επιθυμητά αντιδρώντα και ακολούθως, να παρατηρείται η χρονική εξέλιξη της κατανάλωσης των αντιδρώντων και της παραγωγής των προϊόντων, ανιχνεύοντας και παρατηρώντας τις συγκεντρώσεις τους. Πρόσφατα, η σύγχρονη κινητική αντιδράσεων, εφοδιάστηκε με εργαλεία, όπως ταχύτατα ηλεκτρονικά συστήματα αυτοματισμών, οπτικές τεχνικές (laser) και διάφορες ευαίσθητες τεχνικές ανίχνευσης, τα οποία της έδωσαν τη δυνατότητα να υπερκεράσει εμπόδια, που την περιόριζαν σε μελέτες σχετικά αργών διεργασιών καθιστώντας συγχρόνως αδύνατη τη λεπτομερή και συγχρόνως υψηλών επιπέδων έρευνα. Ο συνδυασμός αυτών με την αύξηση της επεξεργαστικής ισχύος των μικροϋπολογιστών, μείωσε σημαντικά τον απαιτούμενο πειραματικό χρόνο, επιταχύνοντας τη συλλογή και επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, προσαυξάνοντας ταυτόχρονα την ακρίβειά τους και παρέχοντας τη δυνατότητα του άμεσου ελέγχου των πειραματικών παραμέτρων.

Η μελέτη χημικών διαδικασιών, που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα, αποτελεί ένα από τα πλέον σημαντικά και δυσεπίλυτα προβλήματα, με τα οποία ασχολείται η χημική κινητική. Η ατμοσφαιρική χημεία περιλαμβάνει πληθώρα χημικών αντιδράσεων στην αέρια, υγρή και στερεά φάση, οι οποίες λόγω της αλληλένδετης σχέσης τους, περιπλέκουν την μελέτη των χημικών μεταβολών που παρατηρούνται στο περιβάλλον. Η κινητική και μηχανιστική μελέτη στοιχειωδών αντιδράσεων, με ατμοσφαιρικό ενδιαφέρον, έχει απλοποιήσει και επεξηγήσει, σε μεγάλο βαθμό, περίπλοκα φαινόμενα όπως η καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος, η παραγωγή του τροποσφαιρικού-“κακού” όζοντος, μέσω ρυπαντών ανθρωπογενούς προέλευσης, αλλά και την αποικοδόμηση των πτητικών οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, τα πειραματικά αποτελέσματα, της κινητικής και μηχανιστικής μελέτης απλών αντιδράσεων, χρησιμοποιούνται εκτενώς σε φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης πολύπλοκων διεργασιών, οι οποίες αποτελούνται από πλειάδα αντιδράσεων. Στόχος των

συγκεκριμένων μοντέλων και του γενικότερου τομέα είναι η πρόβλεψη και πρόληψη δυσάρεστων καταστάσεων για το περιβάλλον και τον άνθρωπο και έχει συνεισφέρει σημαντικά στην αναγνώριση της ατμοσφαιρικής χημείας, ως έναν από τους σημαντικότερους κλάδους της χημείας, καθιστώντας ταυτόχρονα τη Χημική Κινητική απαραίτητη και άρρηκτα συνδεδεμένη, τόσο με τη γενικότερη εξέλιξη της ερευνητικής χημείας, όσο και με την βελτίωση της καθημερινή ποιότητας διαβίωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 2

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χημική κινητική¹⁻³ ασχολείται με τη μελέτη χαρακτηριστικών χημικών ιδιοτήτων των μορίων, καθώς αυτές μεταβάλλονται χρονικά κατά την εξέλιξη μίας χημικής αντίδρασης. Η γνώση της ταχύτητας της αντίδρασης ενός χημικού συστήματος αλλά και των παραγόντων που την επηρεάζουν, όπως η συγκέντρωση, η θερμοκρασία ή η ύπαρξη καταλύτη, καθιστά δυνατή την παραμετροποίηση του συστήματος προς την επιθυμητή κατεύθυνση με σημαντικό χρονικό και οικονομικό όφελος. Ένας άλλος λόγος που αναδεικνύει τη σημαντικότητα της χημικής κινητικής είναι η διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης, εφόσον πολλές φαινομενικά απλές αντιδράσεις μπορεί να διεκπεραιώνονται μέσω μίας σειράς στοιχειωδών σταδίων. Συνεπώς, διαφαίνεται ότι η κινητική μελέτη των χημικών αντιδράσεων, τόσο σε μακροσκοπικό όσο και σε υποατομικό επίπεδο με το οποίο ασχολείται η μοριακή δυναμική, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη τόσο στην κατανόηση βασικών φυσικοχημικών διεργασιών, με περιβαλλοντική ή γενικότερη σημασία, όσο και στην ανάπτυξη καινοτόμων υλικών που βρίσκουν εφαρμογή στην καθημερινότητα βελτιώνοντας την ποιότητα του επιπέδου διαβίωσης.

2.2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ

2.2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Οι διάφορες χημικές αντιδράσεις συντελούνται μεταξύ χημικών ενώσεων που βρίσκονται στην αέρια, στην υγρή ή στην στερεή φάση. Στην περίπτωση όπου τα αντιδρώντα βρίσκονται στην ίδια φάση τότε η αντίδραση ονομάζεται ομογενής, ενώ ετερογενής αντίδραση είναι αυτή η οποία περιλαμβάνει αντιδρώντα σε διαφορετικές φυσικές καταστάσεις.

Η στοιχειομετρική εξίσωση μίας γενικού τύπου αντίδρασης όπως η:



όπου a , b , c και d είναι οι γραμμομοριακοί συντελεστές αναλογίας με την οποία αντιδρώντα και προϊόντα συμμετέχουν στην αντίδραση, απεικονίζει την χημική

μεταβολή των μορίων που εμπλέκονται στην αντίδραση. Συγκεκριμένα στην αντίδραση:



φαίνεται ξεκάθαρα ότι η κατανάλωση 2 mol H₂ και 1 mol O₂ οδηγεί στον σχηματισμό 2 mol H₂O. Επιπλέον, σημαντικό χαρακτηριστικό της αντίδρασης (A.2.2) είναι ότι για να πραγματοποιηθεί χρειάζεται μία σειρά στοιχειωδών διαδικασιών για τον σχηματισμό ενδιάμεσων χημικών ενώσεων, τα οποία θα δώσουν το τελικό προϊόν.

Η ταχύτητα R για την γενικού τύπου αντίδραση (A.2.1) ορίζεται ως η μεταβολή της συγκέντρωσης κάθε χημικής ουσίας συναρτήσει του χρόνου:

$$R = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (\text{E.2.1})$$

όπου το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει την κατανάλωση των αντιδρώντων, ενώ αντίστοιχα το θετικό πρόσημο την παραγωγή προϊόντων.

Η τιμή ταχύτητας αντίδρασης έχει διαστάσεις [συγκέντρωση]×[χρόνο]⁻¹ και οι μονάδες που χρησιμοποιούνται στο διεθνές σύστημα S.I. είναι mol×dm⁻³×sec⁻¹. Βέβαια για αντιδράσεις στην αέρια φάση προτιμάται η μορφή των μονάδων να είναι σε molecules×cm⁻³×sec⁻¹.

2.2.2 ΜΟΡΙΑΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΑΞΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Για απλές χημικές αντιδράσεις ο νόμος της ταχύτητάς τους εκφράζεται ανάλογα προς τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Υπάρχει όμως το ενδεχόμενο η έκφραση του νόμου της ταχύτητας να εμπεριέχει επίσης εξάρτηση από τις συγκεντρώσεις ενδιάμεσων ή τελικών προϊόντων, δηλώνοντας ταυτόχρονα ότι πρόκειται για σύνθετες αντιδράσεις. Στις περισσότερες των περιπτώσεων ο νόμος ταχύτητας για την αντίδραση (A.2.1) είναι:

$$R = k [A]^m [B]^n \quad (\text{E.2.2})$$

Οι εκθέτες m και n στην έκφραση (E.2.2) δηλώνουν την τάξη της αντίδρασης για το αντιδρών A και B αντίστοιχα, ενώ η συνολική τάξη της αντίδρασης p δίνεται από το άθροισμα των επιμέρους συντελεστών (p = m+n). Η σταθερά k καλείται συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης, και έχει διαστάσεις [συγκέντρωση]^{1-p}×[χρόνο]⁻¹. Συνεπώς για μία αντίδραση δευτέρας τάξεως οι μονάδες του νόμου ταχύτητας είναι molecules⁻¹×cm³×sec⁻¹.

Χαρακτηρισμός των στοιχειωδών αντιδράσεων μπορεί να αποτελέσει και η μοριακότητα. Ως μοριακότητα μιας στοιχειώδους αντίδρασης ορίζεται ο αριθμός των μορίων που συμμετέχουν και οδηγούν στην παραγωγή προϊόντων. Οπότε, η αντίδραση:



χαρακτηρίζεται ως μονομοριακή, ενώ η αντίδραση μεταξύ A και B προς προϊόντα είναι διμοριακή, εφόσον χρειάζεται να γίνει κατάλληλη σύγκρουση μεταξύ των μορίων A και B ώστε να πραγματοποιηθεί.

Σε μία στοιχειώδη αντίδραση η μοριακότητα συμπίπτει πάντα με την ολική τάξη της αντίδρασης. Όταν όμως οι αντιδράσεις συμπεριλαμβάνουν περισσότερα του ενός στοιχειώδη στάδια είναι πιθανό το παραπάνω να μην ισχύει. Η αντίδραση



περιγράφεται από δευτέρας τάξεως νόμο ταχύτητας και περιλαμβάνει συνδυασμό μονομοριακών, διμοριακών, και ενδεχομένως, και τριμοριακών στοιχειωδών σταδίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο νόμος ταχύτητας δεν εκφράζει την διμοριακή σύγκρουση μεταξύ H_2 και I_2 εφόσον αυτή δεν είναι ικανή να οδηγήσει σε προϊόν HI.

Σημαντική διαφορά μεταξύ μοριακότητας και τάξης αντίδρασης είναι οι τιμές που μπορούν να λάβουν η καθεμία. Ενώ η τάξη μιας χημικής διεργασίας, μπορεί να έχει οποιαδήποτε τιμή μεταξύ του διαστήματος $-\infty$ έως $+\infty$, με πιο συχνές τις τιμές ανάμεσα σε -2 έως 3, η μοριακότητα λαμβάνει μόνο θετικές ακέραιες τιμές (1,2,3...).

2.2.3 ΝΟΜΟΙ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΣ ΗΜΙΖΩΗΣ

Η κινητική μελέτη των αντιδράσεων συντελείται παρακολουθώντας και καταγράφοντας την μεταβολή των συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων με τον χρόνο. Η μαθηματική επίλυση των νόμων ταχύτητας για κάθε αντίδραση δίνει αναλυτικές εκφράσεις στις οποίες περιγράφεται η εξάρτηση της συγκεντρώσεως από τον χρόνο. Η σύγκριση των αναλυτικών εξισώσεων με τα πειραματικά δεδομένα βοηθάει στο να προκύψουν πληροφορίες σχετικά με την τάξη και το συντελεστή ταχύτητας k της αντίδρασης που παρακολουθείται. Στον πίνακα (Π.2.1) δίνονται οι γενικές εξισώσεις των αντιδράσεων, η τάξη τους καθώς και οι εκφράσεις που τις περιγράφουν.

Αντίδραση	Τάξη αντίδρασης	Μαθηματική Έκφραση	(Π.2.1)
$A \rightarrow$ προϊόντα	1	$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$	
$A + B \rightarrow$ προϊόντα	2	$\frac{1}{([A]_0 - [B]_0)} \ln \left(\frac{[B]_0 [A]_t}{[A]_0 [B]_t} \right) = kt$	
$n A \rightarrow$ προϊόντα	n	$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]_t^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right) = nkt$	

Όταν ένα και μόνο αντιδρών καθορίζει τον νόμο ταχύτητας, ο χρόνος ημιζωής της αντίδρασης ορίζεται ως το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να καταναλωθεί η μισή αρχική συγκέντρωση $[A]_0$ του αντιδρώντος A και δίνεται από την έκφραση:

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{k(n-1)[A]_0^{n-1}} \quad (\text{E.2.3})$$

Από την σχέση (E.2.3) προκύπτει ότι με την γραφική παράσταση της ποσότητας $\log(t_{1/2})$ συναρτήσει του $\log([A]_0)$ μπορεί να προσδιοριστεί η τάξη n της αντίδρασης καθώς και η σταθερά ταχύτητας k. Ο περιορισμός της παραπάνω σχέσης (E.2.3) είναι ότι περιγράφει μόνο αντιδράσεις n τάξης με ένα αντιδρών.

2.2.4 ΕΞΙΣΩΣΗ ARRHENIUS

Ο νόμος της ταχύτητας, όπως διατυπώνεται για μία αντίδραση περιλαμβάνει τόσο τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων όσο και το συντελεστή ταχύτητας k. Ο συντελεστής k δεν εξαρτάται από την συγκέντρωση των μορίων που συμμετέχουν στην αντίδραση, παρά μόνο από την θερμοκρασία αλλά και από την πίεση όταν πρόκειται για τριμοριακές αντιδράσεις. Ο Σουηδός χημικός Svante Arrhenius το 1889 διατύπωσε⁴ την ισχυρή εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από την θερμοκρασία με την εμπειρική εξίσωση:

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{E.2.4})$$

Η ποσότητα E_a ονομάζεται ενέργεια ενεργοποίησης του χημικού αντιδρώντος συστήματος και ουσιαστικά είναι το ελάχιστο ποσό ενέργειας που χρειάζεται ώστε η κρούση μεταξύ αντιδρώντων να είναι αποτελεσματική, αναφορικά πάντα με το ενεργειακό κριτήριο επιτυχίας μίας αντίδρασης. Η τιμή της E_a , στις περισσότερες των περιπτώσεων, είναι θετική, οπότε παρατηρείται αύξηση του συντελεστή ταχύτητας αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Βέβαια υπάρχουν αντιδράσεις όπου ο συντελεστής k

είτε μειώνεται με την θερμοκρασία είτε παραμένει σταθερός, γεγονός που υποδηλώνει ότι η E_a είναι αρνητική ή μηδενική αντίστοιχα. Συνήθως οι αντιδράσεις αυτές οδεύουν προς τα προϊόντα μέσω ενδιάμεσων που χαρακτηρίζονται από ασθενείς δεσμούς. Ο παράγοντας A , στην εξίσωση Arrhenius, ονομάζεται προεκθετικός παράγοντας ή παράγοντας συχνότητας. Ουσιαστικά ο παράγοντας A περιγράφει τη συνεισφορά τοπικών ιδιοτήτων της αντίδρασης (γεωμετρία και προσανατολισμός μορίων) και ιδιοτήτων μεταφοράς (συχνότητα κρούσεων μεταξύ αντιδρώντων μορίων). Συνεπώς, πέρα από το ενεργειακό κριτήριο για την επιτυχία της αντίδρασης σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και ο στερεοχημικός παράγοντας που καθορίζει την αποτελεσματικότητα της αντίδρασης. Οι μονάδες της προεκθετικής παραμέτρου A είναι ίδιες με αυτές του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης.

Από την εξίσωση Arrhenius, με λογαρίθμηση και αναπαριστώντας γραφικά την εξάρτηση του $\log_{10}k$ από την αντίστροφη θερμοκρασία ($1/T$) λαμβάνονται οι τιμές της E_a και του A . Το γράφημα αυτό είναι γνωστό ως διάγραμμα Arrhenius.

2.3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

Αρκετές χημικές αντιδράσεις αποτελούν σύνθετες διαδικασίες, όσο απλές και αν φαίνονται στην ολική στοιχειομετρική εξίσωση. Η ολοκλήρωση αυτών των αντιδράσεων απαιτεί τη διεξαγωγή αλληπάλλληλων στοιχειωδών σταδίων ίδιας ή διαφορετικής τάξης συγκρινόμενα μεταξύ τους. Οι σύνθετες διαδικασίες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 3 ομάδες.

α) Αντιστρεπτές διαδικασίες

Η διαδικασία αντιστρεπτής αντίδρασης περιγράφεται από το γενικό σχήμα:

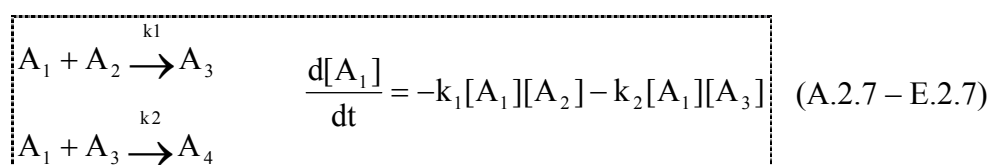
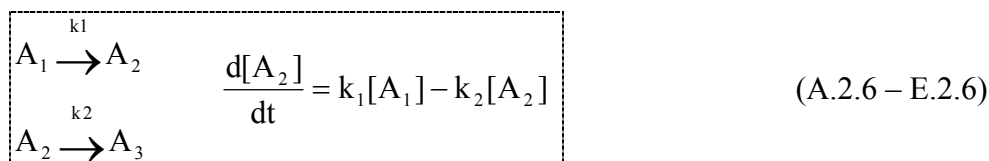


Όπως φαίνεται, εκτός από το ενδεχόμενο το αντιδρών A_1 να παράγει A_2 , με σταθερά ταχύτητας k_1 , είναι δυνατόν το προϊόν A_2 να επανασηματίσει το A_1 με συντελεστή ταχύτητας k_2 . Ο νόμος για αυτή την αντίδραση περιγράφεται με την εξίσωση:

$$\frac{d[A_1]}{dt} = k_2[A_2] - k_1[A_1] \quad (\text{E.2.5})$$

β) Διαδοχικές αντιδράσεις

Μία άλλη κατηγορία σύνθετων αντιδράσεων είναι οι διαδοχικές αντιδράσεις, που όπως φανερώνει η ονομασία τους πρόκειται για μία σειρά στοιχειωδών και μη αντιστρεπτών σταδίων. Το γενικό σχήμα για διαδοχικές αντιδράσεις πρώτης και δευτέρας τάξεως, καθώς και οι νόμοι που τις περιγράφουν είναι:



Χαρακτηριστικό παράδειγμα διαδοχικών αντιδράσεων είναι η μετάπτωση μίας οικογένειας ραδιενεργών στοιχείων:



Η γνώση της σειράς των διαδοχικών δευτερογενών αντιδράσεων είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στον πειραματιστή εφόσον έχει πλέον τη δυνατότητα να τις αποφύγει ή να τις συμπεριλάβει στο προς μελέτη χημικό σύστημα.

γ) Παράλληλες αντιδράσεις

Σε ορισμένες περιπτώσεις υπάρχουν στοιχειώδη στάδια που ομοιάζουν μεταξύ τους εφόσον έχουν τα ίδια αντιδρώντα ή προϊόντα. Για παράλληλες αντιδράσεις του τύπου:



παρατηρείται ότι το ίδιο αντιδρών μπορεί να δώσει τρία διαφορετικά προϊόντα. Άλλες διαδικασίες που χαρακτηρίζονται ως παράλληλες αντιδράσεις είναι τόσο η περίπτωση όπου δύο αντιδράσεις καταλήγουν στο ίδιο προϊόν, όσο και όταν το αντιδρών A αντιδρά με δύο διαφορετικές ενώσεις προς παραγωγή προϊόντων.

2.3.1 ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΠΙΛΥΣΗΣ

Η επίλυση των εξισώσεων των νόμων ταχύτητας για τις σύνθετες διαδικασίες, ορισμένες φορές μπορούν να καταλήξουν σε αναλυτικές εκφράσεις που περιγράφουν

την εξάρτηση της συγκέντρωσης από τον χρόνο. Όμως για πολύπλοκα σχήματα αντιδράσεων επιβάλλεται η χρήση προσεγγιστικών μεθόδων προκειμένου να επιλυθούν οι εξισώσεις που εκφράζουν την πρόοδο της συνολικής διαδικασίας.

α) Στάσιμη κατάσταση

Η προσέγγιση της στάσιμης κατάστασης προτάθηκε από τον Bodenstein⁵ και αναπτύχθηκε αργότερα από τον Semenov⁶. Η εφαρμογή της, σε σύνθετες αντιδράσεις, βοηθάει στην απλοποίηση των σχέσεων που εκφράζουν τις συγκεντρώσεις των εμπλεκόμενων, στην αντίδραση, ενώσεων. Συνήθως χρησιμοποιείται όταν στην αντίδραση υπάρχουν ενδιάμεσα προϊόντα σε μικρές συγκεντρώσεις, έτσι θεωρείται ότι η χρονική αλλαγή της συγκέντρωσης αυτών είναι αμελητέα. Στην περίπτωση του σχήματος αντίδρασης (A.2.6) η προσέγγιση στάσιμης κατάστασης για το ενδιάμεσο προϊόν A_2 περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{d[A_2]}{dt} \cong 0 \Rightarrow [A_2]_{ss} = \frac{k_1}{k_2}[A_1] \quad (\text{E.2.8})$$

Η εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης στην αντίδραση (A.2.6) είναι εφικτή μόνο στην περίπτωση όπου $k_1 \ll k_2$, δηλαδή όταν ο αργός σχηματισμός του ενδιαμέσου A_2 ακολουθείται από το ταχύ στάδιο κατανάλωσης του. Το αργό στάδιο σε μία σειρά αντιδράσεων, συχνά αναφέρεται ως καθοριστικό στάδιο, εφόσον η συνολική ταχύτητα της διαδικασίας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το συγκεκριμένο βήμα.

β) Συνθήκη ψευδοπρώτης τάξης

Στην αντίδραση δευτέρας τάξης όπου A_1 και A_2 αντιδρούν, με συντελεστή ταχύτητας k_1 , προς προϊόντα ο νόμος ταχύτητας $\frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1][A_2]$ μπορεί να απλοποιηθεί με την εφαρμογή της συνθήκης ψευδοπρώτης τάξης. Σύμφωνα με την συνθήκη αυτή η συγκέντρωση του A_1 είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την συγκέντρωση του A_2 και προσεγγιστικά, με πολύ μικρό σφάλμα, η ποσότητα $[A_1]$ παραμένει σχεδόν σταθερή κατά την πρόοδο της αντίδρασης. Οπότε ο νόμος ταχύτητας πλέον καταλήγει στην μορφή πρώτης τάξης: $\frac{d[A_2]}{dt} = k[A_2]$, όπου $k=k_1[A_1]$. Η συνθήκη ψευδοπρώτης τάξης οδηγεί σε απλές λύσεις του προβλήματος

και πρόκειται περισσότερο για πειραματικό τέχνασμα, παρά για μαθηματική απλοποίηση εξισώσεων.

2.4 ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

Η μετάβαση από την μακροσκοπική ανάλυση μιας αντίδρασης προς την μελέτη αυτής σε μοριακό επίπεδο, θεωρείται απαραίτητη για την απόκτηση βαθύτερης γνώσης. Η συναλλαγή των ενεργειακών ποσών κατά την διάρκεια της αντίδρασης αλλά και η αναδιάταξη των ατόμων των μορίων, στο χημικό σύστημα, προς την παραγωγή προϊόντων είναι το αντικείμενο μελέτης τριών βασικών θεωριών που περιγράφουν την κινητική των αντιδράσεων. Πρόκειται για την θεωρία των κρούσεων, την θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου (Transition State Theory-TST) και την μοριακή δυναμική αντιδράσεων, η οποία χρησιμοποιεί δεδομένα πειραμάτων με μοριακές δέσμες. Ακολουθώς, αναπτύσσονται οι θεωρίες αυτές για μία στοιχειώδη διμοριακή αντίδραση.

2.4.1 ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΚΡΟΥΣΕΩΝ

Η θεωρία των κρούσεων χρησιμοποιεί ως βασικό εργαλείο την κινητική θεωρία των αερίων για την εξαγωγή των σχέσεων που περιγράφουν την σταθερά ταχύτητας k , για την διμοριακή αντίδραση $A + B \rightarrow P$. Ο συνδυασμός του νόμου ταχύτητας με την συχνότητα κρούσεων Z_{AB} , όπως αυτή προκύπτει από την κινητική θεωρία των αερίων, δίνει την εξίσωση του συντελεστή ταχύτητας k :

$$k = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} N_A e^{-E_a'/RT} \quad (\text{E.2.9})$$

όπου με σ συμβολίζεται η ενεργός διατομή κρούσης και περιγράφει την μέγιστη απόσταση μεταξύ δύο σφαιρών, η οποία είναι απαραίτητη για την σύγκρουση. Η εξίσωση (E.2.9) ομοιάζει με την εξίσωση Arrhenius εφόσον περιέχει τον προεκθετικό παράγοντα και την ενέργεια, η οποία θεωρείται ως η ελάχιστη για την επίτευξη της αντίδρασης. Η ποσότητα E_a' συνδέεται με την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης στην εξίσωση Arrhenius με την σχέση $E_a = E_a' + (1/2)RT$, αλλά η διαφορά μεταξύ της E_a' και του $(1/2)RT$ είναι μεγάλη, οπότε και η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Η σύγκριση πειραματικών συντελεστών ταχύτητας και συντελεστών Arrhenius με τις τιμές που προβλέπει η θεωρία των κρούσεων, σε κάποιες

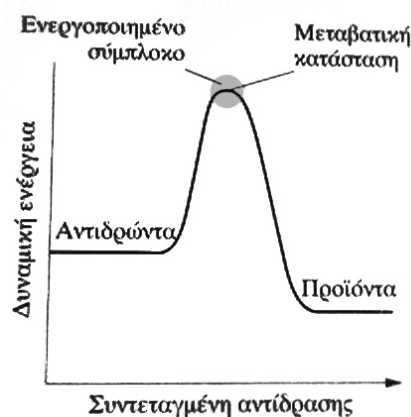
περιπτώσεις είναι παρόμοιες, αλλά στην πλειοψηφία τους διαφέρουν κατά πολύ, ενώ σε κάποιες αντιδράσεις φαίνεται ότι η αντίδραση συμβαίνει πιο συχνά από την σύγκρουση των αντιδρώντων μορίων, γεγονός που είναι αδύνατο να ισχύει. Η μεγάλη διαφορά μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών τιμών οφείλεται στην παράβλεψη του στερεοχημικού παράγοντα στο προεκθετικό μέρος της εξίσωσης κατά τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας. Η ορθολογική σκέψη για την πραγματοποίηση της αντίδρασης είναι ότι τα μόρια θα πρέπει να έχουν τον σωστό προσανατολισμό κατά την σύγκρουση, οπότε και αντικαθίσταται η παράμετρος σ στην εξίσωση (E.2.9) με την δραστική ενεργό διατομή σ^* , η οποία περιλαμβάνει το γινόμενο της σ με τον στερεοχημικό παράγοντα P , ο οποίος λαμβάνει τιμές μικρότερες της μονάδας. Η γνώση του παράγοντα P είναι τις περισσότερες φορές αρκετά δύσκολη με συνέπεια την αποτυχία της θεωρίας των κρούσεων στην πρόβλεψη κινητικών παραμέτρων. Βέβαια η εξίσωση (E.2.9), με την διόρθωση που εισάγεται, θεωρείται ολοκληρωμένη, εφόσον περιγράφει τόσο το απαραίτητο ενεργειακό κριτήριο, όσο και την συχνότητα των δραστικών κρούσεων.

2.4.2 ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΥ

Η θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου (Transition State Theory-TST) χρησιμοποιεί την στατιστική θερμοδυναμική, προκειμένου να προβλέψει τις παραμέτρους που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης και συγκεκριμένα να εξάγει την εξίσωση του συντελεστή ταχύτητας σε συνάρτηση με θερμοδυναμικές ποσότητες. Σε σύγκριση με την θεωρία των κρούσεων, η θεωρία TST έχει το πλεονέκτημα ότι συμπεριλαμβάνει τον στερεοχημικό παράγοντα εξαρχής σε αντίθεση με την αυθαίρετη πρόσθεση του στο τέλος της μαθηματικής ανάλυσης.

Σε μία στοιχειώδη διμοριακή αντίδραση όπου A και B αντιδρούν προς προϊόντα, η θεωρία TST χρησιμοποιεί το μοντέλο της δυναμικής ενέργειας για την παρακολούθηση της εξέλιξης της αντίδρασης. Συγκεκριμένα καθώς το A πλησιάζει το B για να αντιδράσει, η δυναμική ενέργεια αυξάνεται λόγω της απωστικής ηλεκτρονιακής αλληλεπίδρασης μεταξύ τους, έως το σημείο που παίρνει την μέγιστη τιμή της με την δημιουργία της οντότητας που ονομάζεται ενεργοποιημένο σύμπλοκο ή μεταβατική κατάσταση. Η δομή της κατάστασης αυτής χαρακτηρίζεται από παραμόρφωση ή αναδιάταξη των A και B , στο ενωμένο σύμπλοκο $A-B$ πλέον, σε σχέση με την αρχική τους κατάσταση. Η μεταβατική κατάσταση θεωρείται ικανή με

μία μικρή ταλάντωση να οδηγήσει σε προϊόντα, όπου πλέον η δυναμική ενέργεια μειώνεται και τελικά καταλήγει στην τιμή που χαρακτηρίζει τα προϊόντα της αντίδρασης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συχνότητα ταλάντωσης του ενεργοποιημένου συμπλόκου είναι στην πραγματικότητα ανύπαρκτη καθώς η ελάχιστη κίνηση πάνω στη συντεταγμένη της αντίδρασης προκαλεί διάσπαση του ενεργοποιημένου συμπλόκου. Επιπλέον υπάρχει η δυνατότητα τα αντιδρώντα να φτάσουν στην μεταβατική κατάσταση AB αλλά η τελευταία να επιστρέψει και πάλι προς τα αρχικά αντιδρώντα. Στο σχήμα (Σ.2.1) φαίνεται ξεκάθαρα η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας, καθώς εξελίσσεται η αντίδραση. Η έννοια της συντεταγμένης της αντίδρασης περιλαμβάνει το σύνολο των στερεοχημικών αλλαγών που χαρακτηρίζουν το χημικό σύστημα σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης.



Σ.2.1 - Η μεταβολή της δυναμικής ενέργειας κατά μήκος της συντεταγμένης της αντίδρασης.

Ο συντελεστής ταχύτητας k για την διμοριακή αντίδραση, σύμφωνα με την θεωρία του ενεργοποιημένου συμπλόκου και την στατιστική θερμοδυναμική ανάλυση, δίνεται από την σχέση:

$$k = \left(\frac{kT}{h}\right) \left(\frac{RT}{p^\ominus}\right) e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (\text{E.2.10})$$

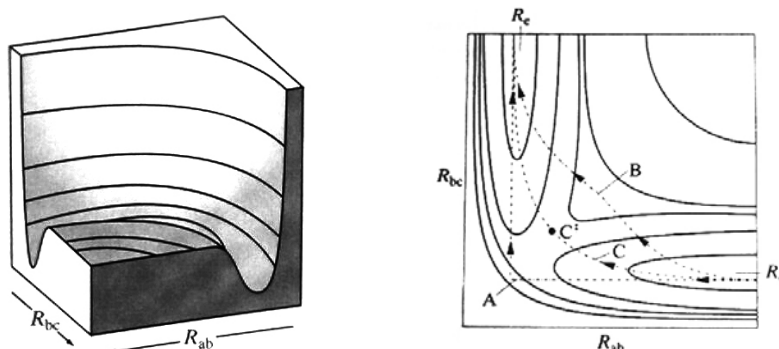
Η ποσότητα ΔH^\ddagger ονομάζεται ενθαλπία ενεργοποίησης και σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης E_a με την εξίσωση $\Delta H^\ddagger = E_a - 2RT$. Στην σχέση (E.2.10) η εντροπία ενεργοποίησης ΔS^\ddagger αποτελεί την παράμετρο κλειδί που καθορίζει τον στερεοχημικό παράγοντα A για την πραγματοποίηση της αντίδρασης και φανερώνει την αλλαγή της εντροπίας, κατά τη μετάβαση από τα αντιδρώντα στην μεταβατική κατάσταση. Η κρούση των αντιδρώντων, καθώς και ο συγκεκριμένος προσανατολισμός που απαιτείται μειώνει την εντροπία του συστήματος, με επακόλουθο αποτέλεσμα την

μείωση του A . Με τον τρόπο αυτό ικανοποιείται η στερεοχημική απαίτηση, που στην θεωρία των κρούσεων εισάγεται αυθαίρετα με τον παράγοντα P .

2.4.3 ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΡΟΥΣΕΩΝ

Η ανάλυση της κινητικής μίας αντίδρασης και των παραγόντων που την επηρεάζουν έχει οδηγήσει σε ερωτήματα, τα οποία για να απαντηθούν χρειάζεται η επιστράτευση ικανών, αλλά ταυτόχρονα πολύπλοκων, πειραματικών τεχνικών. Πειράματα με διατάξεις μοριακών δεσμών δίνουν αποτελέσματα ιδιαίτερα χρήσιμα για την κινητική και συγκεκριμένα για το συντελεστή ταχύτητας μίας αντίδρασης. Ο συντελεστής ταχύτητας που προσδιορίζεται αντικατοπτρίζει τον μέσο όρο της αντίδρασης εφόσον τα αντιδρώντα μόρια χαρακτηρίζονται από ποικιλία καταστάσεων, τόσο σε ενεργειακό περιεχόμενο όσο και σε σχετικό προσανατολισμό κρούσης. Οι μοριακές δέσμες βέβαια έχουν την δυνατότητα να μελετούν αντιδράσεις σε προεπιλεγμένες καταστάσεις των αντιδρώντων αλλά και ταυτόχρονης παρατήρησης των προϊόντων και της γωνιακής κατανομής αυτών.

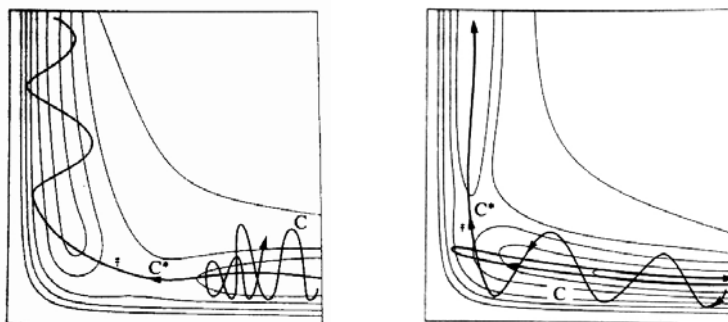
Η αντίδραση ενός ατόμου υδρογόνου H με το μόριο H_2 χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη δυναμική επιφάνεια όπως φαίνεται στο σχήμα (Σ.2.2). Ως δυναμική επιφάνεια αντίδρασης ορίζεται η δυναμική ενέργεια του ολικού χημικού συστήματος (υπερ-μόριο) σε σχέση με όλες τις δυνατές γεωμετρικές παραμέτρους που καθορίζουν την σχετική θέση των ατόμων του συστήματος. Στην παραπάνω αντίδραση όπως είναι κατανοητό το άτομο H_A πλησιάζει το μόριο $H_B H_C$ με συγκεκριμένη γωνία. Στο σχήμα (Σ.2.2) περιγράφεται η δυναμική ενέργεια σε σχέση με τις ατομικές αποστάσεις R_{AB} και R_{BC} για την σχετική γωνία $A-B-C$ των 180° , η οποία έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι είναι η αποτελεσματικότερη γωνία προσέγγισης για τον σχηματισμό των προϊόντων.



Σ.2.2 - Δυναμική ενεργειακή επιφάνεια για την αντίδραση $H + H_2$, και η αντίστοιχη ισοδυναμική μορφή της.

Όπως φαίνεται, όταν η απόσταση $R_{AB} \rightarrow \infty$, η τιμή της R_{BC} είναι η ενδομοριακή απόσταση του H_2 και ουσιαστικά η κατάσταση αντικατοπτρίζει τα αντιδρώντα. Η πραγματοποίηση της αντίδρασης γίνεται μέσω της διαδρομής ελάχιστης ενέργειας, η οποία συμβολίζεται με C στο σχήμα (Σ.2.2). Έτσι, καθώς το H_A πλησιάζει το $H_B H_C$ η απόσταση R_{BC} αυξάνεται με ταυτόχρονη αύξηση της δυναμικής ενέργειας έως το σαγματικό σημείο C^\ddagger , όπου η γεωμετρική περιγραφή του συστήματος δίνει την δομή της μεταβατικής κατάστασης. Τελικά διασχίζοντας την διαδρομή πέραν του σαγματικού σημείου το σύστημα καταλήγει στα προϊόντα με μείωση της δυναμικής ενέργειας, όπου η τιμή της R_{AB} είναι η ίδια με το μόριο του H_2 και η R_{BC} είναι πλέον άπειρη. Οι πιθανές διαδρομές A και B σίγουρα δεν αποτελούν ενεργειακά ευνοϊκά μονοπάτια της αντίδρασης, εφόσον η τιμή της δυναμικής ενέργειας αυξάνεται δραματικά, οπότε και θεωρούνται απαγορευτικές διαδρομές για την πραγματοποίηση της αντίδρασης. Η διαδρομή ελάχιστης ενέργειας αποτελεί και την συντεταγμένη της αντίδρασης.

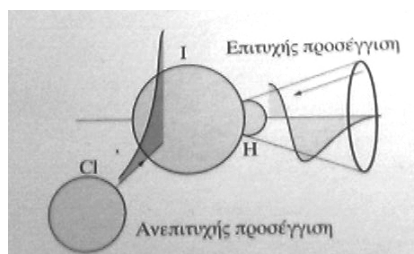
Όπως είναι γνωστό η ολική ενέργεια του αντιδρώντος συστήματος είναι το άθροισμα της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας. Πειράματα με μοριακές δέσμες είναι ικανά να λύσουν το ερώτημα που αφορά τη μορφή της ενέργειας (κινητική η δυναμική) που χρειάζεται να έχει το σύστημα για να ξεπεράσει το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης, ώστε τελικά να οδηγήσει στον σχηματισμό των προϊόντων. Στην αντίδραση $F+HCl \rightarrow HF+Cl$, το δονητικά διεγερμένο μόριο HCl οδηγεί σε 5 φορές ταχύτερη αντίδραση σε σχέση με την αντίδραση, όπου το ποσό αυτό της ενέργειας βρίσκεται στους κινητικούς βαθμούς ελευθερίας. Στο σχήμα (Σ.2.3) αναπαρίστανται δύο περιπτώσεις δυναμικών επιφανειών, όπου η μία χαρακτηρίζεται ως ελκτική επιφάνεια με το σαγματικό σημείο να εμφανίζεται νωρίς, ενώ η δεύτερη ονομάζεται απωστική επιφάνεια και η δομή της μεταβατικής κατάστασης ομοιάζει περισσότερο με την γεωμετρία των προϊόντων.



Σ.2.3 - Ελκτική (δεξιά) και απωστική (αριστερά) δυναμική επιφάνεια.

Σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο περιπτώσεων είναι το ενεργειακό περιεχόμενο αντιδρώντων και προϊόντων. Για τις ελκτικές επιφάνειες η αντίδραση είναι αποτελεσματικότερη όταν το αντιδρών σύστημα συγκρούεται με περίσσεια μεταφορικής ενέργειας ενώ στην περίπτωση της απωστικής δυναμικής επιφάνειας η αντίδραση συντελείται αποδοτικότερα, όταν η ενέργεια των αντιδρώντων εντοπίζεται σε κατάλληλους δονητικούς βαθμούς ελευθερίας.

Επιπλέον η μελέτη της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας απαντά στο εξίσου σημαντικό ερώτημα σχετικά με τον κατάλληλο προσανατολισμό των αντιδρώντων, κατά την κρούση. Στην περίπτωση της αντίδρασης $H+H_2$, όπως αναφέρθηκε, η συγγραμμική προσέγγιση είναι η καταλληλότερη για την επίτευξη της αντίδρασης, όμως σε άλλες αντιδράσεις όπως σε αυτή του Cl με το HI ο βέλτιστος προσανατολισμός είναι διαφορετικός.



Σ.2.4 - Επιτυχής και ανεπιτυχής προσέγγιση του ατόμου Cl στο μόριο του HI .

Συγκεκριμένα το Cl πρέπει να πλησιάσει από την μεριά του ατόμου του H και να βρίσκεται σε περιοχή που σχηματίζει κώνο ημιγωνίας 30° όπως και φαίνεται στο σχήμα 2.4.

Παράμετρος για την άντληση πληροφοριών για την κινητική μιας αντίδρασης είναι και η γωνιακή κατανομή των προϊόντων. Ουσιαστικά η παρατήρηση της κατεύθυνσης από την οποία εξέρχονται τα προϊόντα αποτελεί ένδειξη του μηχανισμού της αντίδρασης και της κατάλληλης γωνίας πρόσκρουσης των αντιδρώντων. Τελικά, όπως προκύπτει από τα παραπάνω παραδείγματα, τα πειράματα με μοριακές δέσμες παρέχουν εξαιρετικής σημασίας πληροφορίες που βοηθούν στον εμπλουτισμό των γνώσεων για την κινητική των αντιδράσεων. Συγκεκριμένα οδηγούν στην αποκωδικοποίηση των παραγόντων που επηρεάζουν μία χημική διεργασία (προσανατολισμός, κατανομή ενέργειας), η οποία με τη σειρά της οδηγεί στην πρόβλεψη και στη σχεδίαση αντιδράσεων με μεγάλο εύρος εφαρμογών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

¹ Jeffrey I. Steinfeld; Joseph S. Francisco; William L. Hase, *Chemical Kinetics And Dynamics; Second Edition*, **1990**, Prentice Hall.

² P. W. Atkins, *Φυσικοχημεία, Τόμος III, 3^η Έκδοση*, **2001**, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.

³ Michael O. Pilling and Paul W. Seakins; *Reaction Kinetics*, **1995**, Oxford Science Publications.

⁴ S. Arrhenius; *Z. Physik. Chem.*; **1889**, 4, 226.

⁵ M. Bodeustein, *Z. Physik. Chem.*, **1913**, 85, 329.

⁶ N. N. Semenov, *Zhur. Fiz. Khim.*, **1943**, 17, 187.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 3

ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

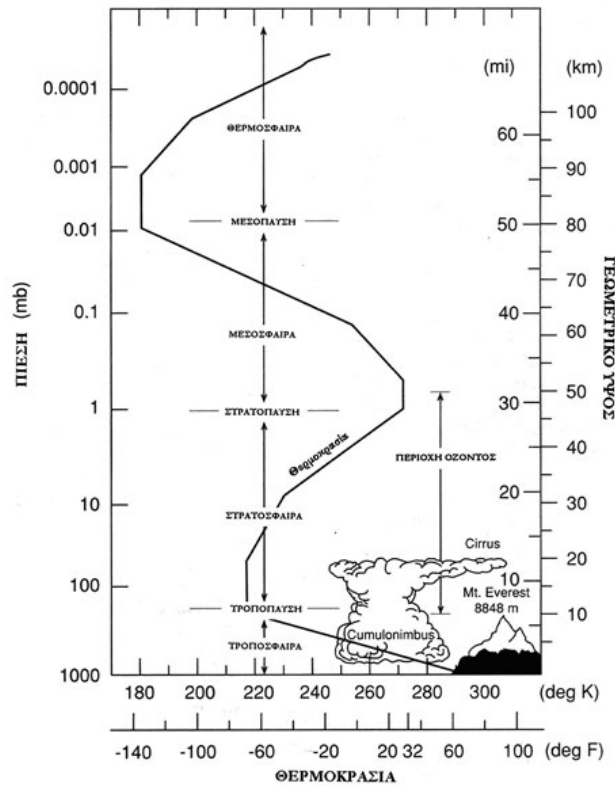
Το λεπτό στρώμα αέριας μάζας που περιβάλλει τον πλανήτη Γη ονομάζεται ατμόσφαιρα και έχει σημαντικό ρόλο στην προστασία και εξασφάλιση της ζωής όλων των έμβιων οργανισμών. Η χημική σύσταση της ατμόσφαιρας¹² αποτελείται κυρίως από N₂ (78%) και O₂ (21%), ενώ σε μικρότερο ποσοστό υπάρχουν και τα ευγενή αέρια. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζει η ύπαρξη υδρατμών (H₂O), μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και όζοντος (O₃) παρά την μικρή τους συγκέντρωση, εφόσον οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες ρυθμίζουν την ηλιακή και γήινη ακτινοβολία διαμορφώνοντας το κλίμα της Γης. Οι αντιδράσεις μεταξύ των χημικών μορίων, βιογενούς ή ανθρωπογενούς προελεύσεως, και των διαφόρων φυσικών οξειδωτικών ενώσεων, αλλά και η αλληλεπίδραση αυτών με την ηλιακή ακτινοβολία στα επιμέρους στρώματα της ατμόσφαιρας, καθορίζουν αφενός το χρόνο ζωής τους, και αφετέρου επηρεάζουν τη συνολική δυναμική της ατμόσφαιρας με πολλές φορές, άμεσες ή έμμεσες επιβλαβείς επιπτώσεις, και στον ίδιο τον άνθρωπο.

3.2 ΔΙΑΣΤΡΩΜΑΤΩΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Το σύνολο των φυσικών και χημικών διεργασιών, καθώς και η ποικιλομορφία των φαινομένων που πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα καθιστά τη μελέτη της ατμοσφαιρικής χημείας ιδιαίτερα δύσκολη. Η πολυπλοκότητα που χαρακτηρίζει την μελέτη των ατμοσφαιρικών φαινομένων απλοποιείται εν μέρει με τον διαχωρισμό της ατμόσφαιρας σε διαφορετικές περιοχές, με γνώμονα την υψομετρική διαφοροποίηση της θερμοκρασίας (Σ.3.1).

Η περιοχή της τροπόσφαιρας εκτείνεται από την επιφάνεια της θάλασσας έως το ύψος των 12 km περίπου. Η θερμοκρασία στο στρώμα αυτό της ατμόσφαιρας μειώνεται με την αύξηση του ύψους, λόγω της απομάκρυνσης από την επιφάνεια της γης η οποία αποτελεί την βασική πηγή θέρμανσης της περιοχής της τροπόσφαιρας μέσω της θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπει. Το 85-90% της συνολικής αέριας μάζας βρίσκεται στην περιοχή αυτή, η οποία χαρακτηρίζεται ως δυναμικά ασταθής, δεδομένης της συνεχούς ανάμιξης των συστατικών της. Η ισχυρή κάθετη ανάμιξη της θερμής αέριας μάζας που προέρχεται από την επιφάνεια της γης διαρκεί λίγες μέρες,

έως η ποσότητα αυτή των αερίων φτάσει την περιοχή της τροπόπαυσης σε ύψος το οποίο διαφοροποιείται ανάλογα το γεωγραφικό πλάτος. Το κάτω όριο της τροπόπαυσης είναι σε υψόμετρο 8 km για τους πόλους, περίπου 12 km στις τροπικές περιοχές και 15 km στον ισημερινό.



Σ.3.1 - Τα επιμέρους στρώματα της ατμόσφαιρας σύμφωνα με το θερμοκρασιακό προφίλ.

Η στρατόσφαιρα είναι το στρώμα που ακολουθεί μετά την τροπόσφαιρα, όπου και παρατηρείται αναστροφή της θερμοκρασιακής εξάρτησης από το ύψος. Σειρά φωτοχημικών αντιδράσεων, που περιλαμβάνουν τα σχετικά άφθονα όζον (O_3) και μοριακό οξυγόνο (O_2), είναι υπεύθυνες για την αύξηση της θερμοκρασίας. Η νοητή οριοθέτηση της στρατόσφαιρας είναι μεταξύ 10 και 50 km και περιλαμβάνει το 90% της συνολικής ποσότητας του O_3 . Η περιοχή αυτή της ατμόσφαιρας, σε αντίθεση με την τροπόσφαιρα, είναι δυναμικά σταθερή και δεν εμφανίζει έντονη κατακόρυφη μεταφορά αέριας μάζας, με συνέπεια αέριες ποσότητες που φτάνουν στην στρατόσφαιρα να έχουν τυπικούς χρόνους παραμονής από μερικούς μήνες έως και έτη.

Μετά το ανώτερο όριο της στρατόσφαιρας, την στρατόπαυση (~50 km), υπάρχει η περιοχή της μεσόσφαιρας που εκτείνεται από 50 έως 85 km. Λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του O_3 , η θερμοκρασία μειώνεται με το ύψος, όπως επίσης

στην περιοχή εμφανίζεται κάθετη ανάμιξη αέριας μάζας. Η περιοχή σε ύψος 85 km εμφανίζει αναστροφή της θερμοκρασιακής συμπεριφοράς λόγω της παρουσίας των μορίων O₂ και N₂, τα οποία απορροφούν την έντονη ηλιακή ενέργεια με αποτέλεσμα να εκπέμπουν θερμική ακτινοβολία. Το στρώμα αυτό της ατμόσφαιρας ονομάζεται θερμόσφαιρα.

Η υψομετρική εξάρτηση της ατμοσφαιρικής πίεσης (Σ.3.1) εμφανίζει μονότονη συμπεριφορά, με την πίεση να μειώνεται εκθετικά:

$$P(z) = P(z_0) \times \exp\left(-\frac{z - z_0}{H}\right) \quad (\text{E.3.1})$$

όπου H η ατμοσφαιρική κλίμακα του ύψους και δίνεται από την σχέση $H = RT / g$.

Όπως προαναφέρθηκε η διαμέριση της ατμόσφαιρας, σε περιοχές με διαφορετική θερμοκρασιακή συμπεριφορά απλοποιεί τη μελέτη της ατμοσφαιρικής χημείας. Ο διαχωρισμός μεταξύ των δύο σημαντικότερων ατμοσφαιρικών περιοχών, αυτή της τροπόσφαιρας και της στρατόσφαιρας, δεν είναι τυχαίος εφόσον πέρα από το διαφορετικό θερμοκρασιακό προφίλ έχουν και διαφορετική χημική σύσταση, η οποία αλληλεπιδρά με μήκη κύματος ηλιακής ακτινοβολίας που φτάνουν στο κάθε στρώμα, εκκινώντας διαφορετικές χημικές διεργασίες.

3.3 ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Η παρουσία των οξειδωτικών ενώσεων, όπως οι ρίζες OH, Cl και NO₃, στην περιοχή της τροπόσφαιρας σε συνδυασμό με την ύπαρξη πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds – VOCs), βιογενούς ή ανθρωπογενούς προελεύσεως, οδηγεί σε μία σειρά αλληλένδετων αντιδράσεων που καθιστούν τη χημεία της τροπόσφαιρας ένα ιδιαίτερα δισεπίλυτο πρόβλημα. Η γνώση των πηγών που οδηγούν στην δημιουργία των οξειδωτικών της τροπόσφαιρας, καθώς και η σειρά των αντιδράσεων αποικοδόμησης των VOC απλοποιεί το πολύπλοκο σχήμα αντιδράσεων αέριας φάσης στην τροπόσφαιρα. Σημαντική επίσης, θεωρείται η σύνδεση των παραπάνω αντιδράσεων και των προϊόντων τους, με την παραγωγή και την καταστροφή του αποκαλούμενου «κακού» τροποσφαιρικού O₃.

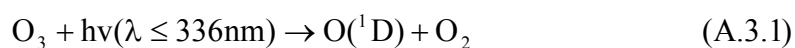
3.3.1 ΠΗΓΕΣ ΤΩΝ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΩΝ ΤΗΣ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑΣ

Το κυριότερο οξειδωτικό στην περιοχή της τροπόσφαιρας είναι οι ρίζες OH, οι οποίες θεωρούνται οι βασικές υπεύθυνες για την πρωτογενή αποικοδόμηση των

VOC. Σημαντική επίσης οξειδωτική ένωση θεωρείται η νιτρική ρίζα (NO_3), αλλά μόνο κατά τις νυχτερινές ώρες, εφόσον κατά την διάρκεια της ημέρας φωτολύεται ταχύτατα. Εξίσου σημαίνοντα ρόλο στην τροποσφαιρική αποικοδόμηση, κυρίως σε θαλάσσιες περιοχές, έχει και το ατομικό χλώριο (Cl). Άλλα οξειδωτικά που συναντώνται στην τροπόσφαιρα είναι οι ρίζες HO_2 , με ιδιαίτερο ρόλο στην παραγωγή και κατανάλωση των NO_x (NO και NO_2), αλλά και το O_3 , του οποίου η τροποσφαιρική αφθονία φτάνει το 10% του συνολικού O_3 στην ατμόσφαιρα.

α) Ρίζες OH

Σε ολόκληρη την περιοχή της τροπόσφαιρας τη σημαντικότερη πηγή ριζών OH αποτελεί η φωτόλυση του O_3 προς ηλεκτρονικά διεγερμένο άτομο $\text{O} (^1\text{D})$, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με υδρατμούς (H_2O), προς παραγωγή OH:



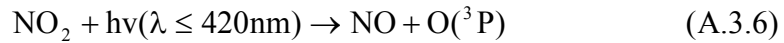
Η αντίδραση (A.3.2) πραγματοποιείται σε μικρότερο ποσοστό εάν συμπεριληφθεί η αποδιέγερση (A.3.3) του $\text{O} (^1\text{D})$ προς $\text{O} (^3\text{P})$, η οποία δρα ανταγωνιστικά ως προς την παραγωγή ριζών OH. Το παραπάνω σχήμα αντιδράσεων είναι αποδοτικότερο σε χαμηλότερα ύψη, όπου η παρουσία υδρατμών είναι εντονότερη. Σε περιοχές με ανθρωπογενή δραστηριότητα και υψηλά ποσοστά ρύπανσης ρίζες OH μπορούν να παραχθούν επίσης μέσω της φωτόλυσης των ενώσεων H_2O_2 και HONO:



Όπως φαίνεται η δραστηριότητα παραγωγής ριζών OH περιέχει φωτολυτικές αντιδράσεις, συνεπώς οι ρίζες OH αποτελούν οξειδωτικά της ατμόσφαιρας κυρίως την ημέρα. Υπάρχουν όμως ορισμένες εξαιρέσεις όπου υπάρχει παραγωγή ριζών OH την νύχτα μέσω αντιδράσεων O_3 με αλκένια, αλλά και αυτή της θερμικής αποικοδόμησης ενώσεων, όπως το PAN (Peroxy Acetyl Nitrate) και το HO_2NO_2 . Η μέση συγκέντρωση³⁻⁴ των ριζών OH στην τροπόσφαιρα είναι $1 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$, ενώ η τιμή τους σε ορισμένες περιοχές, κατά τις μεσημβρινές ώρες έχει φτάσει στο επίπεδο των $2 \times 10^7 \text{ molecules cm}^{-3}$.

β) Όζον (O₃)

Ο καθορισμός της παραγωγής τροποσφαιρικού O₃ γίνεται από το επίπεδο συγκέντρωσης της ομάδας των ενώσεων NO_x, οι οποίες έχουν κυρίως ανθρωπογενή προέλευση, αλλά και μικρή συνεισφορά από βιογενείς εκπομπές. Η φωτόλυση του NO₂ οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του ατόμου O(³P) το οποίο περαιτέρω παράγει O₃:



Περαιτέρω η αντίδραση των VOC με NO_x, παράγει μικρές συγκεντρώσεις O₃, όπως επίσης και η μεταφορά⁵⁻⁶ του στρατοσφαιρικού O₃, προς την τροπόσφαιρα αποτελεί μία επιπλέον πηγή για την δράση αυτής της οξειδωτικής ένωσης στην περιοχή. Αν και η σημαντικότερη διεργασία παραγωγής O₃ είναι μέσω φωτόλυσης του NO₂, ο χρόνος ζωής του O₃ είναι ικανός να καθιστά την χημεία του παρούσα τόσο την ημέρα όσο και την νύχτα. Η συγκέντρωση⁷ του O₃ κυμαίνεται μεταξύ 10 και 100 ppb, εφόσον υπάρχει διακύμανση ανάλογα με το γεωγραφικό πλάτος, και η μέση τιμή της συγκέντρωσης O₃ για την περιοχή της τροπόσφαιρας είναι 34 ppb.

γ) Νιτρικές ρίζες (NO₃)

Οι νιτρικές ρίζες (NO₃) παράγονται μέσω της αντίδρασης του διοξειδίου του αζώτου (NO₂) με όζον (O₃):



Η ιδιαιτερότητα των νιτρικών ριζών είναι ότι φωτοδιασπώνται, κατά την διάρκεια της ημέρας, προς NO₂ (90%) και NO (10%), με συνέπεια η οξειδωτική δράση των ριζών NO₃ να είναι σημαντική μόνο κατά τις νυχτερινές ώρες. Το εύρος της συγκέντρωσης⁷ των ριζών NO₃ είναι 5 - 450 ppt, με τις μέγιστες τιμές τους να παρουσιάζονται την νύχτα.

δ) Ρίζες HO₂

Οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται στην τροπόσφαιρα και αποδίδουν προς προϊόντα άτομα υδρογόνου (H) και HCO αποτελούν τις βασικές πηγές της υδροπερόξυ ρίζας (HO₂):

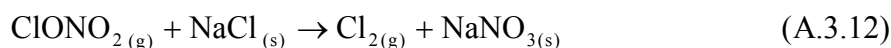
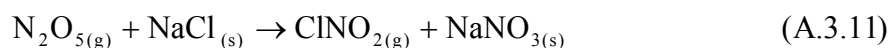


Η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης σε μήκη κύματος μικρότερα των 370 nm οδηγεί στην παραγωγή H και HCO τα οποία ακολούθως οξειδώνονται προς 2 μόρια HO₂. Παρόμοιες αντιδράσεις φωτόλυσης αλδεϋδών με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα (RCHO) αποτελούν επίσης πηγή HO₂ ριζών, αλλά χαρακτηρίζονται με μικρότερη αποδοτικότητα σε σχέση με την δημιουργία HO₂ από την φωτόλυση της HCHO.

Επιπλέον πηγές για τη δημιουργία HO₂ ριζών είναι η οξείδωση με O₂ των άλκοξυ ριζών (RCH₂O), οι οποίες προκύπτουν από την οξείδωση των οργανικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα. Τέλος, οι HO₂ μπορούν να παραχθούν επίσης μέσω της θερμικής αποικοδόμησης του υπερόξυ νιτρώδους οξέος HO₂NO₂. Η μέση συγκέντρωση¹ των ριζών HO₂ είναι περίπου 8 ppt.

ε) Ατομικό χλώριο (Cl)

Η κυριότερη αποδεδειγμένη πηγή παραγωγής ατόμων Cl στην τροπόσφαιρα οφείλεται στην ύπαρξη σωματιδίων NaCl, σε στερεή ή υγρή κατάσταση, τα οποία προέρχονται από θαλάσσιες περιοχές. Το χλωριούχο νάτριο (NaCl) μπορεί να αντιδράσει με αέριες ενώσεις, όπως το N₂O₅ και το ClONO₂:



Εν συνεχεία τα παραγόμενα Cl₂ και ClNO₂ φωτολύονται προς άτομα Cl. Όσον αφορά την υγρή φάση των σωματιδίων NaCl, οι παραπάνω αντιδράσεις (A.3.11 και A.3.12) ανταγωνίζονται την υδρόλυση των N₂O₅ και ClONO₂, οπότε και δεν θεωρούνται τόσο αποδοτικές. Το γεγονός ότι το ατομικό χλώριο είναι ανομοιογενώς κατανεμημένο στην περιοχή της τροπόσφαιρας, το πιστοποιεί και η μεγάλη διακύμανση των συγκεντρώσεων¹ του, ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή αναφοράς. (10³ atoms cm⁻³ στην ελεύθερη χερσαία τροπόσφαιρα και 10⁶ atoms cm⁻³ σε παράκτιες περιοχές).

3.3.3 ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής των διαφόρων πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) καθορίζεται τόσο από την χημική τους αποικοδόμηση¹ από τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, όσο και από την ενδεχόμενη φωτόλυση τους σε κατάλληλα μήκη κύματος ακτινοβολίας. Οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής διαφόρων οργανικών μορίων, ως προς την κάθε οξειδωτική ένωση της τροπόσφαιρας (OH, Cl και NO₃) δίνονται

σύμφωνα με την έκφραση $\tau = \frac{1}{k_x[X]}$, όπου $[X]$ η μέση συγκέντρωση της οξειδωτικής ένωσης και k_x ο συντελεστής ταχύτητας της πρωτογενούς αντίδρασης αποικοδόμησης, θεωρώντας τη συνθήκη ψευδοπρώτης τάξης.

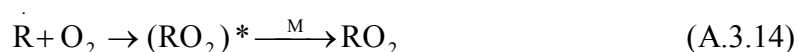
Η ένωση του μεθανίου (CH_4) ανήκει στην ομάδα των αλκανίων και η μετρούμενη συγκέντρωσή⁷ της στην ατμόσφαιρα είναι 1.8 ppm. Τα αλκάνια αντιδρούν με τις ρίζες OH προς παραγωγή του θερμοδυναμικά σταθερού μορίου του H_2O και της αντίστοιχης αφυδρογονομένης ρίζας:



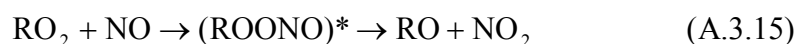
Ο μηχανισμός απόσπασης ατόμου H είναι αυτός που συναντάται στις αντιδράσεις του OH με αλκάνια ανεξάρτητα από το μέγεθος της ανθρακικής αλυσίδας. Η αντίδραση CH_4 με ρίζες OH είναι σχετικά αργή ($k_{298} = 6.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$) με αποτέλεσμα ακόμα και για υψηλές συγκεντρώσεις ριζών OH ($5 \times 10^6 \text{ molecules cm}^{-3}$) ο χρόνος ζωής του CH_4 να είναι 375 ημέρες. Βέβαια, καθώς αυξάνεται η ανθρακική αλυσίδα, οι αντιδράσεις γίνονται αρκετά ταχείες ώστε να πλησιάζουν το όριο, όπου σχεδόν κάθε διμοριακή σύγκρουση οδηγεί στον σχηματισμό προϊόντων ($\sim 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$). Η αντίδραση των ριζών NO_3 με τα αλκάνια πραγματοποιείται με τον ίδιο μηχανισμό όπως της αντίδρασης OH, προς παραγωγή νιτρικού οξέος (HNO_3) και της άκυκλο ρίζας. Οι αντιδράσεις αυτές χαρακτηρίζονται από μικρούς συντελεστές ταχύτητας k , με το εύρος τους να κυμαίνεται από 10^{-16} έως $10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Κατά την διάρκεια, όμως, της νύχτας, όπου υπάρχει έλλειμμα ριζών OH και η συγκέντρωση των νιτρικών ριζών είναι αυξημένη, η χημεία των αντιδράσεων αυτών θα πρέπει να συμπεριληφθεί στην τροποσφαιρική αποικοδόμηση των αλκανίων. Ιδιαίτερη σημασία ωστόσο, έχει το γεγονός ότι μέσω των αντιδράσεων των νιτρικών ριζών σχηματίζεται το σταθερό μόριο του νιτρικού οξέος (HNO_3), με αποτέλεσμα να απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μερικό ποσοστό από τους ρυπαντές NO_x . Ο μηχανισμός απόσπασης ατομικού υδρογόνου από τα αλκάνια περιγράφει και την αντίδραση με ατομικό Cl προς παραγωγή υδροχλωρίου (HCl). Οι αντιδράσεις αυτές είναι γρηγορότερες και από τις αντιδράσεις των ριζών OH με αλκάνια, αλλά η επίδραση τους στην τροποσφαιρική αποικοδόμηση των αλκανίων μειώνεται λόγω της χαμηλής συγκέντρωσής τους παγκοσμίως. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε θαλάσσιες περιοχές (Marine Boundary Layer – MBL) όπου η συγκέντρωση των ατόμων Cl είναι συγκρίσιμη με αυτή των ριζών OH ($\sim 10^5 \text{ atoms cm}^{-3}$) οι

αντιδράσεις πρωτογενούς αποικοδόμησης οργανικών ενώσεων με ατομικό Cl πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

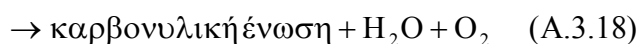
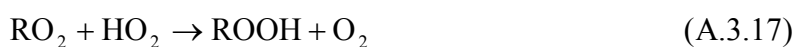
Η πρωτογενής οξείδωση οργανικών ενώσεων, όπως τα αλκάνια, οδηγεί στον σχηματισμό άλκυλο ριζών. Η βασικότερη διεργασία που εκκινούν οι άλκυλο ρίζες είναι αυτή της αντίδρασής τους με το άφθονο στην ατμόσφαιρα, μοριακό οξυγόνο (O_2):



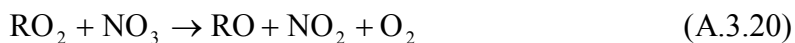
Η περίσσεια ενέργειας του συμπλόκου $(RO_2)^*$, στις σχετικά υψηλές πιέσεις της χαμηλότερης ατμόσφαιρας, συνήθως μεταφέρεται προς κάποιο τρίτο σώμα M σταθεροποιώντας το RO_2 , αν και υπάρχει κάποιο μικρό ποσοστό μορίων $(RO_2)^*$, τα οποία διασπώνται προς HO_2 και το αντίστοιχο αλκένιο. Εν συνεχεία η παραγόμενη αλκυλορίζα αντιδρά κυρίως με NO , HO_2 ή άλλα μόρια RO_2 . Κατά τη διάρκεια της νύχτας αντιδράσεις με NO_3 έχουν χαρακτηριστεί εξίσου σημαντικές, ενώ μικρό ποσοστό ριζών RO_2 μπορεί να αντιδράσει και με μόρια NO_2 . Η αντίδραση των RO_2 με NO οδηγεί, κυρίως, στον σχηματισμό άλκοξυ ριζών RO και NO_2 ($k_{298} \sim 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$), ενώ σε μικρότερο ποσοστό αποτελεί «αποθήκη» για το NO με τη δημιουργία της ένωσης $RONO_2$:



Σε απομακρυσμένες «καθαρές» περιοχές, όπου η συγκέντρωση των ρυπαντών, όπως το NO , είναι μικρή, η αντίδραση μεταξύ των HO_2 και RO_2 είναι παρούσα και σημαντικότερη από αυτή του NO με το RO_2 και οδηγεί σε διάφορα προϊόντα:



Η αντίδραση (A.3.17) είναι το κύριο μονοπάτι, και ίσως το μοναδικό, που ακολουθούν τα αντιδρώντα. Σε ορισμένες όμως περιπτώσεις, όπου η ανθρακική αλυσίδα R είναι πιο πολύπλοκη και μεγαλύτερη, τα μονοπάτια αντίδρασης (A.3.18 και A.3.19) συνεισφέρουν μερικώς στα τελικά προϊόντα. Εναλλακτικός τρόπος αποικοδόμησης της αλκυλοπερόξυ ρίζας είναι και η αντίδραση με τις νιτρικές ρίζες την νύχτα, της οποίας ο συντελεστής ταχύτητας k στη θερμοκρασία των 298K κυμαίνεται μεταξύ $(1-3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$:

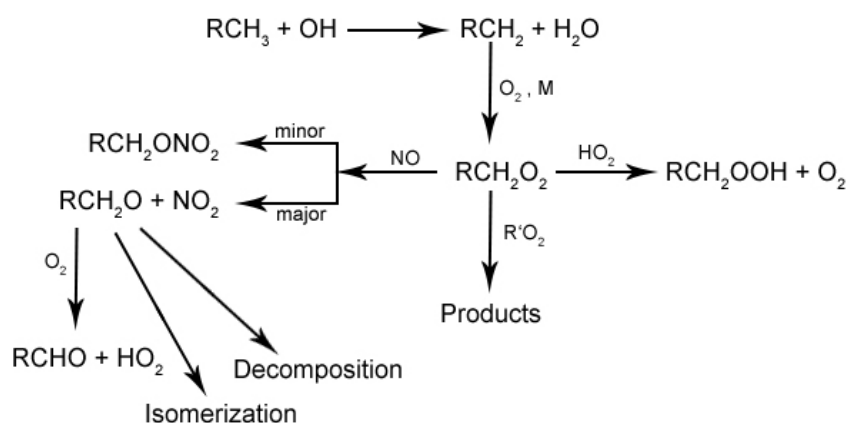


Η αντίδραση των ριζών RO_2 με NO_2 δεν χαρακτηρίζεται σημαντική εφόσον η παραγόμενη ένωση RONO_2 διασπάται θερμικά και πάλι προς τα αρχικά αντιδρώντα. Το στάδιο αποικοδόμησης των RO_2 ριζών φαίνεται να διαδραματίζει ιδιαίτερο ρόλο, λόγω των ανταγωνιστικών αντιδράσεων με NO και HO_2/RO_2 . Στην πρώτη περίπτωση η αντίδραση με το NO δίνει ως προϊόν το NO_2 , το οποίο φωτολυόμενο συνεισφέρει στην παραγωγή του O_3 , ενώ αντίθετα στην περίπτωση αντίδρασης με HO_2/RO_2 δεν υπάρχει σχηματισμός NO_2 αλλά σταθερών προϊόντων όπως το ROOH , το οποίο φωτολυόμενο οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης OH και επομένως σε καταστροφή του τροποσφαιρικού O_3 . Οι αλκόξυ ρίζες (RO) παράγονται από τις αντιδράσεις των RO_2 με NO ή RO_2 και έχουν την δυνατότητα να αντιδράσουν, να διασπαστούν ή να αναδιαταχθούν, αναλόγως πάντα την ανθρακική αλυσίδα που περιέχουν. Συνεπώς, η μία περίπτωση είναι η ρίζα RO να αντιδράσει με O_2 προς παραγωγή HO_2 και της αντίστοιχης καρβονυλικής ένωσης. Επίσης υπάρχει και η δυνατότητα σχάσης του διπλανού δεσμού C-C , ώστε να παραχθεί αλκυλορίζα με τον μεγαλύτερο δυνατό αριθμό ατόμων άνθρακα και μία καρβονυλική ένωση. Σε περιπτώσεις όπου η ομάδα R στην ρίζα RO περιέχει 4 ή περισσότερα άτομα C υπάρχει το ενδεχόμενο της ενδομοριακής μεταφοράς υδρογόνου, προς το άτομο του O προς σχηματισμό υδροξυλομάδας στο μόριο. Μία λιγότερη πιθανή περίπτωση είναι και η αντίδραση του RO_2 με NO ή NO_2 , όταν βέβαια οι ενώσεις αυτές βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Το σχήμα των αντιδράσεων που περιγράφηκαν για τους τρόπους αποικοδόμησης των αλκανίων (Σ.3.2) βρίσκει επίσης εφαρμογή και σε περιπτώσεις άλλων ομάδων οργανικών μορίων, όπως στα αλκένια, στις αλκοόλες και στις αλδεΐδες.

Η ομάδα των αλκενίων αποικοδομείται αρχικά, μέσω της ταχείας αντίδρασης με την ρίζα OH όπου σε μερικές περιπτώσεις αλκενίων μεγάλου μεγέθους ο συντελεστής ταχύτητας φτάνει τιμές της τάξης των $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Ο μηχανισμός της περιλαμβάνει την προσθήκη της ρίζας OH στον διπλό δεσμό του αλκενίου ώστε να δημιουργηθεί το ενδιάμεσο σύμπλοκο. Αυτό ακολούθως, είτε σταθεροποιείται μέσω κρούσεων, είτε διασπάται προς τα αρχικά αντιδρώντα. Χαρακτηριστικά του μηχανισμού προσθήκης των ριζών OH είναι ότι οι αντιδράσεις αυτές εξαρτώνται από την πίεση και ότι εμφανίζουν αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης λόγω της δημιουργίας του ενδιαμέσου συμπλόκου. Ο μηχανισμός

προσθήκης στον διπλό δεσμό του αλκενίου συμβαίνει και στις αντιδράσεις αυτών με τις ρίζες NO_3 αλλά και με το O_3 , για τις οποίες όμως οι συντελεστές ταχύτητας είναι συγκριτικά πολύ μικροί και συγκεκριμένα της τάξεως των 10^{-16} και $10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ αντίστοιχα, για την περίπτωση του αιθενίου. Οι αντιδράσεις ατόμων Cl με αλκένια είναι εξίσου γρήγορες με αυτές του OH και πραγματοποιούνται κυρίως μέσω του ίδιου μηχανισμού, ενώ σε μικρό ποσοστό παρατηρείται και απόσπαση ατόμου H από την ανθρακική αλυσίδα.

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις που περιέχουν άτομο οξυγόνου στο μόριο τους αντιδρούν με ρίζες OH , NO_3 και άτομα Cl μέσω απόσπασης H όπως και τα αλκάνια. Οι αφυδρογονομένες ρίζες που προκύπτουν ακολουθούν το γενικό σχήμα οξείδωσης (Σ.3.2) αρχικά αντιδρώντας με O_2 και εν συνεχεία με NO ή HO_2/RO_2 , παρόμοια με την οξείδωση των αλκανίων.

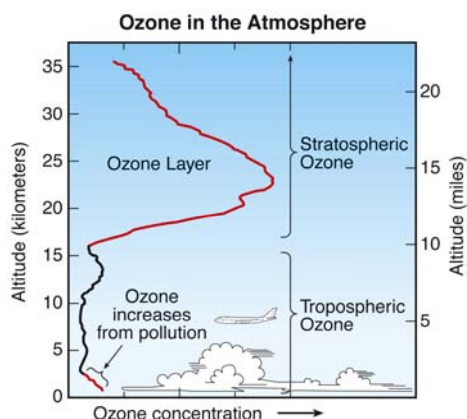


Σ.3.2 - Γενικό σχήμα αντιδράσεων οξείδωσης αλκανίων στην ατμόσφαιρα.

3.3.4 ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΟΖΟΝ

Η περιοχή της τροπόσφαιρας περιέχει το 10% της συνολικής ποσότητας O_3 και συγκεκριμένα η συγκέντρωση του O_3 κυμαίνεται μεταξύ 10-100 ppb, με τις μέγιστες τιμές να μετρούνται πάνω από αστικές περιοχές και σε υψόμετρο μέχρι 5 km (Σ.3.3). Η ύπαρξη του τροποσφαιρικού O_3 οφείλεται τόσο σε φυσικές πηγές όσο και σε διαδικασίες που εκκινούνται από ανθρώπινη δραστηριότητα⁸. Η παραγωγή περίσσειας τροποσφαιρικού O_3 , από ανθρωπογενείς δραστηριότητες θεωρείται επιβλαβής και έτσι ονομάστηκε ως «κακό» O_3 . Η ύπαρξη αυξημένης συγκέντρωσης O_3 σε άμεση επαφή με την επιφάνεια της γης εμποδίζει την ανάπτυξη του φυτικού κόσμου, αλλά και θεωρείται υπεύθυνο για προβληματική λειτουργία του ανθρώπινου αναπνευστικού συστήματος και γενικότερα επιβλαβές προς την ανθρώπινη υγεία.

Επίσης το O_3 λειτουργεί ως θερμοκηπιακό αέριο οπότε και συμβάλει στην αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη.



Σ.3.3 - Κατανομή της συγκέντρωσης O_3 στην τροπόσφαιρα και στην στρατόσφαιρα.

Η παραγωγή του τροποσφαιρικού O_3 ρυθμίζεται από το επίπεδο της συγκέντρωσης των ρυπαντών NO_x . Η ετήσια παραγωγή¹ NO_x είναι 40 Tg/year, ενώ η συγκέντρωση NO και NO_2 είναι 0.1-2 ppb και 1-10 ppb αντίστοιχα. Όπως προαναφέρθηκε η φωτόλυση του NO_2 οδηγεί στην παραγωγή O_3 . Επιπλέον, η οξείδωση των VOC προς αλκυλοπερόξυ ρίζες (RO_2) και η αντίδραση αυτών με NO παράγει πάλι NO_2 , δημιουργώντας εκ νέου τις πρόδρομες ενώσεις του O_3 . Συνεπώς, αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα που απομακρύνουν ή μειώνουν την συγκέντρωση των NO_x είναι σημαντικές, ώστε να αποφευχθεί η παραγωγή O_3 . Τέτοιου είδους διαδικασίες είναι η αποθήκευση των NO_x σε θερμοδυναμικά σταθερά μόρια όπως το νιτρικό οξύ (HNO_3), αλλά και η αντίδραση των RO_2 με HO_2/RO_2 .

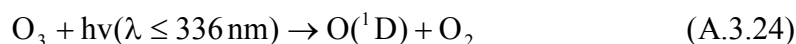
3.4 ΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΣΤΡΑΤΟΣΦΑΙΡΑΣ

Η χημεία της στρατόσφαιρας¹ καθορίζεται από τις συνθήκες που επικρατούν σε αυτήν, αλλά και τη χημική σύσταση της περιοχής. Η ακτινοβολία μηκών κύματος από τα 180nm και άνω είναι παρούσα στην στρατόσφαιρα ενώ η θερμοκρασία της περιοχής κυμαίνεται μεταξύ των 185-275 K και η πίεση από 1-100 Torr, έτσι σε συνδυασμό με την ύπαρξη O_2 και O_3 οι αντιδράσεις οι οποίες πραγματοποιούνται έχουν εξαιρετικό ενδιαφέρον.

Η περιοχή της στρατόσφαιρας πολλές φορές χαρακτηρίζεται και ως στρώμα όζοντος⁸ (ozone layer) δεδομένου ότι το 90% του συνολικού O_3 βρίσκεται σε ύψος 16-40 km (Σ.3.3). Η συγκέντρωση του O_3 δίνεται σε μονάδες Dobson (Dobson Units, DU), όπου 1 DU ισούται με 2.69×10^{16} μόρια όζοντος ανά cm^2 , σε θερμοκρασία 0 °C

και πίεση ίση με 1 atm. Η παγκόσμια αφθονία O₃ ανέρχεται από 200 έως 500 DU και υπάρχει ανομοιόμορφη κατανομή, τόσο σε γεωγραφικό πλάτος και ύψος, όσο και ανάλογα με την εποχή αναφοράς. Υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζονται στους πόλους και σε μεσαία γεωγραφικά πλάτη τον χειμώνα και το φθινόπωρο, ενώ κατά την άνοιξη η συγκέντρωση μειώνεται στους πόλους, όπως επίσης, χαμηλή συγκέντρωση O₃ παρατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια του έτους στις τροπικές περιοχές. Η ύπαρξη του στρατοσφαιρικού O₃ έχει σημαντικό ρόλο για τον πλανήτη γη και τον άνθρωπο, και δικαιολογημένα του αποδόθηκε η ονομασία «καλό» όζον, εφόσον λειτουργεί ως φίλτρο⁹⁻¹⁰ για την επιβλαβή ακτινοβολία UV-B καθώς απορροφά ισχυρά σε μήκη κύματος από 200 έως 300 nm. Η ακτινοβολία UV-B θεωρείται υπεύθυνη για τη δημιουργία του καρκίνου του δέρματος, αλλά και ικανή να καταστρέψει μικροοργανισμούς ή φυτά. Επίσης η καταστροφή του στρατοσφαιρικού O₃ επιφέρει μεγαλύτερη ροή ηλιακής ακτινοβολίας προς την τροπόσφαιρα με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού φωτόλυσης του NO₂ οπότε και την δημιουργία υψηλότερων επιπέδων O₃ με βλαβερές συνέπειες όπως προαναφέρθηκε.

Οι αντιδράσεις παραγωγής και καταστροφής του O₃ στην στρατόσφαιρα προτάθηκαν από τον Chapman¹¹ το 1930, δίνοντας μία συνολική σειρά αντιδράσεων για τον υπολογισμό της στάσιμης συγκέντρωσης του O₃:

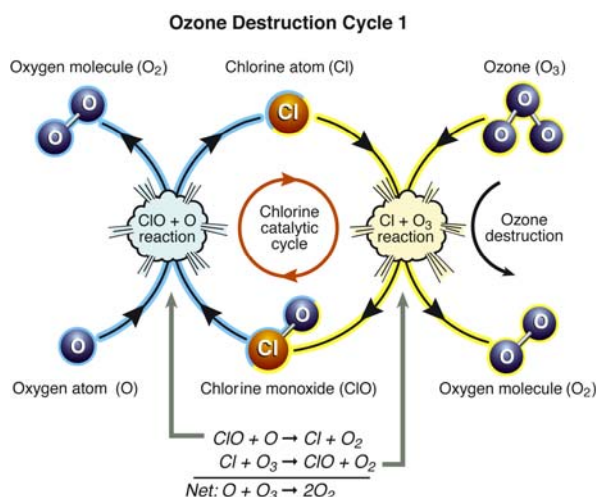


Οι δύο πρώτες αντιδράσεις δείχνουν την παραγωγή του O₃ στην περιοχή της στρατόσφαιρας ενώ οι δύο τελευταίες την κατανάλωση λόγω φωτόλυσης και αντίδρασης του με O(¹D). Αξιοσημείωτο είναι ότι σε αυτές τις αντιδράσεις υπάρχει η ικανότητα να επανακτάται η χαμένη ποσότητα O₃, εφόσον η ακτινοβολία που δεν απορροφάται πλέον από το O₃ καταναλώνεται εν μέρει στην φωτοδιάσπαση του O₂ οπότε και ωφελείται η παραγωγή επιπλέον ποσότητας O₃. Το 1970 μετρήσεις οι οποίες έγιναν με την χρήση στρατοσφαιρικών μπαλονιών έδειξαν ότι η συγκέντρωση του O₃ είναι μικρότερη από την υπολογιζόμενη σύμφωνα με το μοντέλο του Chapman. Σύντομα όμως η ασυμφωνία των δεδομένων εξηγήθηκε με μία προτεινόμενη σειρά αντιδράσεων στις οποίες ένα δραστικό αντιδρών X ή XO καταστρέφει το O₃ καταλυτικά, εφόσον στο τέλος των αντιδράσεων το αντιδρών X ή XO επανακτάται και ξεκινά ένα δεύτερο κύκλο αντιδράσεων:



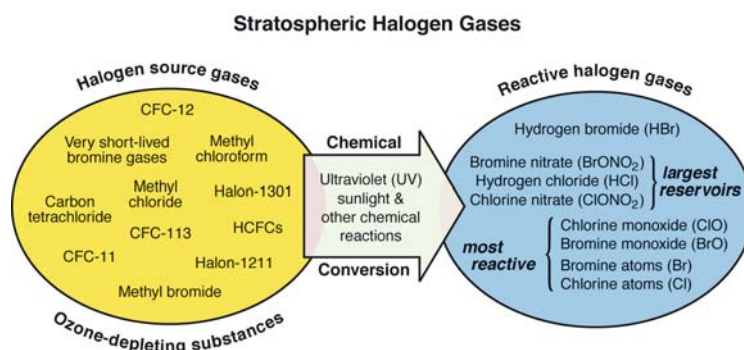
Τα μέλη της ομάδας των δραστικών X/XO που διερευνήθηκαν από τους επιστήμονες, καθόσον η παρουσία τους στην στρατόσφαιρα ήταν γνωστή, ήταν τα H/OH, OH/HO₂, NO/NO₂, Cl/ClO και Br/BrO. Όπως αποδείχθηκε αργότερα τη μεγαλύτερη συνεισφορά στην καταστροφή του O₃, την κατέχουν οι αλογονούχες ενώσεις, οι οποίες προέρχονται κατά κύριο λόγο από ανθρωπογενείς εκπομπές και σε μικρότερο ποσοστό από βιογενείς πηγές. Οι βασικότερες υπεύθυνες οργανικές πτητικές ενώσεις ήταν οι χλωροφθοράνθρακες (CFCs). Τα CFC ανακαλύφθηκαν από τον Thomas Midgley τη δεκαετία του 1920 και χρησιμοποιήθηκαν ευρέως ως ψυκτικά μέσα, προωθητικά αέρια σε φιάλες αλλά και ως καθαριστικά για ηλεκτρονικά μέρη, μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 80, έως ότου ανακαλυφθεί ότι είναι υπαίτιες για την καταστροφή μεγάλου ποσοστού O₃, όποτε και θεσπίστηκε νομικά η σταδιακή κατάργησή τους (πρωτόκολλο του Μόντρεαλ, 1987). Σημαντικότερες ενώσεις που περιέχουν άτομα Br στο μόριο τους είναι τα λεγόμενα *halons*, τα οποία χρησιμοποιούνται ως πυροσβεστικά μέσα, και η ένωση του μεθυλοβρωμιδίου (CH₃Br). Αλογονούχες ενώσεις βιογενούς προέλευσης είναι το μεθυλοχλωρίδιο και το μεθυλοβρωμίδιο και εκπέμπονται από εδαφικά και ωκεάνια οικοσυστήματα. Ενώσεις που περιέχουν άτομα F και I δεν θεωρούνται τόσο επικίνδυνες εφόσον τα άτομα F αποθηκεύονται στην θερμοδυναμικά σταθερή μορφή, υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, του HF, ενώ οι ιωδιομένες ενώσεις αποικοδομούνται, φωτολυόμενες, σε μεγάλο ποσοστό πριν καν φτάσουν στη στρατόσφαιρα.

Οι αλογονούχες ενώσεις που φέρουν δραστικά άτομα Cl ή Br στο μόριο τους εκπέμπονται προς την ατμόσφαιρα και λόγω της αδράνειας τους ως προς τα οξειδωτικά της τροπόσφαιρας, αλλά και της έντονης κατακόρυφης ανάμιξης στην περιοχή, μεταφέρονται αμετάβλητες στη στρατόσφαιρα. Εκεί μετατρέπονται σε δραστικές αλογονούχες μορφές, όπως Cl/ClO, οι οποίες εκκινούν τον καταλυτικό κύκλο καταστροφής του O₃ (Σ.3.4). Η αποθήκευση των δραστικών ατόμων ή ριζών σε σταθερές ενώσεις επιτρέπει την μεταφορά τους ξανά προς την τροπόσφαιρα, από όπου τελικά απομακρύνονται μέσω φαινομένων κατακρήμνισης.



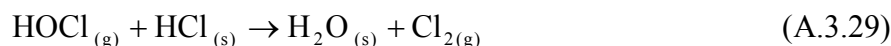
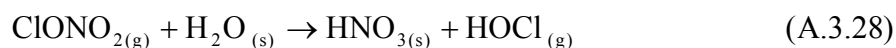
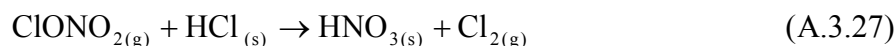
Σ.3.4 - Καταλυτικός κύκλος καταστροφής του O_3 από το ζεύγος δραστικών ριζών Cl/ClO .

Η μετατροπή των αδρανών αλογονούχων ενώσεων σε μορφές που καταλύουν την καταστροφή του O_3 , άμεσα ή έμμεσα, συντελείται είτε μέσω χημικής τους αντίδρασης είτε με φωτόλυση. Συνεπώς, πέρα από την άμεση δημιουργία των δραστικών ζευγών Cl/ClO και Br/BrO παράγονται και δραστικές ενώσεις όπως το HCl , ClONO_2 και BrONO_2 οι οποίες θεωρούνται ως άφθονες «αποθήκες» αλογόνων στην στρατόσφαιρα (Σ.3.5) και συγκεκριμένα στην περιοχή των πόλων όπου μεταφέρονται λόγω της αέριας κυκλοφορίας στην ατμόσφαιρα.

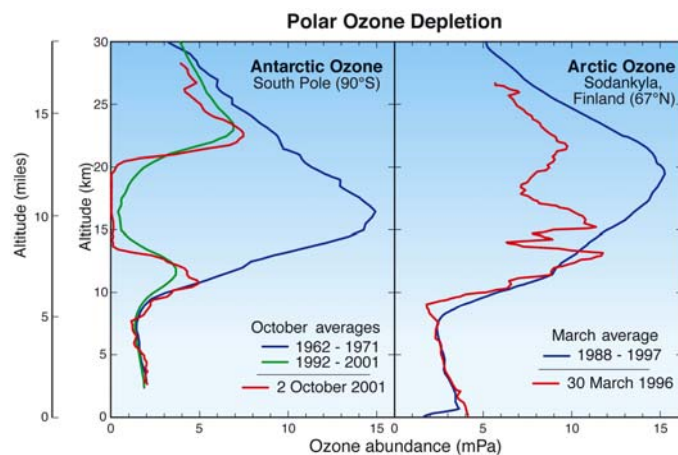


Σ.3.5 - Μετατροπή των αλογονούχων ενώσεων στην ατμόσφαιρα.

Την περίοδο του 1985 παρατηρήθηκε δραματική μείωση στη συγκέντρωση του O_3 , στην περιοχή της Ανταρκτικής σχηματίζοντας την επονομαζόμενη «τρύπα» του O_3 (Σ.3.6). Αργότερα διαπιστώθηκε ότι η μεταφορά ενώσεων, όπως το HCl και το ClONO_2 , προς την περιοχή της Ανταρκτικής και σε συνδυασμό με τις χαμηλές θερμοκρασίες εκκινεί μία σειρά ετερογενών αντιδράσεων προς παραγωγή μοριακού χλωρίου (Cl_2) και υποχλωριώδους οξέως (HOCl), στην επιφάνεια των πολικών στρατοσφαιρικών σύννεφων (Polar Stratospheric Clouds - PSCs):



Η χαμηλή θερμοκρασία ($T \sim 185\text{K}$), κατά τη διάρκεια του χειμώνα στη στρατόσφαιρα και ιδιαίτερα στην περιοχή των πόλων επιτρέπει τη μετατροπή των υδρατμών σε παγοκρυστάλλους σχηματίζοντας έτσι αραιά σύννεφα, τα PSCs, των οποίων η δημιουργία αρχίζει από θερμοκρασία χαμηλότερη των 195 K. Οι ετερογενείς διαδικασίες μετατρέπουν τις σταθερές αποθήκες χλωρίου σε Cl_2 και HOCl . Μετά τη λήξη του πολικού χειμώνα και την έναρξη της περιόδου ηλιοφάνειας (Πολική Άνοιξη), οι ενώσεις αυτές φωτολύονται και απελευθερώνουν Cl/ClO , όποτε και ξεκινά η δημιουργία αραιώσεως του O_3 . Το φαινόμενο αραιώσεως του στρώματος O_3 παρατηρήθηκε πρώτα στην περιοχή της Ανταρκτικής όπου είναι και πιο έντονο σε σχέση με την περιοχή της Αρκτικής (Σ.3.6) εφόσον η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη και επιτρέπει την δημιουργία άφθονων PSC για την μετατροπή των αλογονούχων ενώσεων με ετερογενείς αντιδράσεις.



Σ.3.6 - Αραίωση του στρώματος O_3 στην περιοχή των πόλων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

-
- ¹ Finlayson-Pitts, B.J.; Pitts J.N. Jr., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, **2000**, ACADEMIC PRESS.
- ² Wayne R.P., *Chemistry of atmospheres, 2nd Edition*, **1991**, Oxford university press, New York.
- ³ Hein, R.; Crutzen, P. J.; *Global Biogeochemical Cycles*, **1997**, *11*, 43.
- ⁴ Berresheim, H.; Plass-Dulmer, C.; Elste, T.; Mihalopoulos, N. and Rohrer, F.; *J. Atm. Chem. and Phys*; **2003**, *3*, 639
- ⁵ Logan, J.A.; *J. Geophys. Res* ; **1985**, *90*, 104
- ⁶ Roelofs, G.T. ; Holland, E.A. ; Braswell, B.H. ; Lamasque, T.F. ; Townsend, A. ; Sulzman, T. ; Muller, T.F. ; Dentener, F. ; Brasseur, G., Levy II, H. and Penner, T.E.; *Journal of Geophysical Research*, **1997**, *102*, 15849
- ⁷ World Wide Web, <http://www.atmosphere.mpg.de>
- ⁸ World Wide Web, <http://www.al.noaa.gov>
- ⁹ H. B. Singh; *Composition Chemistry and Climate of the Atmosphere, ITP, 1st Edition*, **1995**.
- ¹⁰ World Wide Web, <http://www.gsfc.nasa.gov/~Understanding Ozone>
- ¹¹ S. Chapman; *Phil. Mag.*, **1930**, *10*, 369

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 4

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι οξυγονούχες πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOC) έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον αρκετών επιστημονικών ομάδων, τα τελευταία χρόνια, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης τους στην περιοχή της τροπόσφαιρας. Χαρακτηριστικές ενώσεις αναφοράς αποτελούν η φορμαλδεΐδη, η μεθανόλη και η ακετόνη, οι οποίες βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στην τροπόσφαιρα¹, σε σχέση με τις υπόλοιπες οξυγονούχες ενώσεις. Εξειδικευμένες μετρήσεις² συγκέντρωσης της ακετόνης, στην περιοχή του δυτικού Καναδά και σε υψόμετρα από 0 έως 6 km, έδειξαν ότι η μέση συγκέντρωσή της είναι μεγαλύτερη, ακόμα και από αυτή του αιθανίου, το οποίο μετά το μεθάνιο θεωρείται η πιο άφθονη οργανική ένωση, από την ομάδα των υδρογονανθράκων, στην ατμόσφαιρα (nonmethane hydrocarbons - NMHCs). Η συγκεκριμένη παρατήρηση αποτέλεσε την αιτία, ώστε πολλές ερευνητικές ομάδες να μελετήσουν λεπτομερειακά την αποικοδόμηση της ακετόνης στην τροπόσφαιρα και τη γενικότερη συμβολή της στη χημεία της ατμόσφαιρας. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές δημοσιευμένες εργασίες, στις οποίες έχει μελετηθεί η φωτοαποικοδόμησή της, αλλά και η χημική της καταστροφή μέσω της αντίδρασής της με τις άφθονες ρίζες OH. Οι διεργασίες αυτές αποτελούν τις δύο βασικότερες οδούς απομάκρυνσης της ακετόνης από την τροπόσφαιρα. Ωστόσο, ελάχιστες είναι οι αναφορές στις οποίες μελετάται η αποικοδόμηση της ακετόνης, μέσω της αντίδρασής της με τα λιγότερο άφθονα, αλλά δραστικότερα άτομα Cl, ενώ σπανίζουν μελέτες που να αφορούν στη θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της συγκεκριμένης αντίδρασης. Παρά την πληθώρα των ερευνητικών μελετών της αντίδρασης ριζών OH με την ακετόνη οι πειραματικές μελέτες του μηχανισμού της συγκεκριμένης αντίδρασης παρουσιάζουν σημαντική έλλειψη συμφωνίας. Συγκεκριμένα, ενώ υπάρχει ικανοποιητική συμφωνία ως προς το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης και της θερμοκρασιακής του εξάρτησης, υπάρχει από την άλλη, έντονη αντιπαράθεση για το μηχανισμό, μέσω του οποίου συντελείται η αντίδραση και την ποσοτική ανάλυση των προϊόντων.

Ο σκοπός της παρούσας ερευνητικής εργασίας μπορεί να διαιρεθεί σε δύο ανεξάρτητα τμήματα, που ο συνδυασμός τους ωστόσο, στοχεύει στη διεξοδική

διερεύνηση του γίνεσθαι της ακετόνης στην τροπόσφαιρα. Το πρώτο αντικείμενο της διατριβής ήταν η μελέτη της αντίδρασης ριζών OH με την ακετόνη σε θερμοκρασία δωματίου, στην αέρια φάση, με τη χρήση της τεχνικής VLPR-LIF/MS. Η VLPR-LIF/MS αποτελεί συνδυασμό της τεχνικής του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (Very Low Pressure Reactor - VLPR) με δύο συμπληρωματικές τεχνικές ανίχνευσης: τη φασματομετρία μάζας (Mass spectrometry - MS) και τη φασματοσκοπία LIF (Laser Induced Fluorescence). Στη συνέχεια, στο δεύτερο τμήμα της εργασίας, μελετήθηκε η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων χλωρίου με ακετόνη, στην αέρια φάση, στο θερμοκρασιακό εύρος των 273 – 363 K. Η διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με την τεχνική VLPR-MS. Οι δύο παραπάνω αντιδράσεις μελετήθηκαν, τόσο για τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων χρησιμοποιώντας μία απόλυτη τεχνική (Absolute Rate Measurement), όσο και για την διαλεύκανση του μηχανισμού μέσω του οποίου συμβαίνουν.

4.2 Η ΑΚΕΤΟΝΗ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Πειραματικές μετρήσεις², στην περιοχή του δυτικού Καναδά, έδειξαν ότι τα επίπεδα της ακετόνης στην τροπόσφαιρα στη συγκεκριμένη περιοχή κυμαίνονταν από 357 έως 2310 ppt. Η σχετικά μεγάλη διακύμανση της συγκέντρωσης, ανάλογα με το υψόμετρο που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις, αποδίδεται κυρίως στις ιδιαίτερες τοπικές μετεωρολογικές συνθήκες τη συγκεκριμένη περίοδο. Επίσης η ποικιλία δευτερογενών πηγών της ακετόνης σε συνδυασμό με τις τοπικές ιδιοτυπίες της αποικοδόμησής της στην ατμόσφαιρα, δημιουργεί διαφοροποίηση στη συγκέντρωσή της ανάλογα με την περιοχή αναφοράς. Η μέση συγκέντρωση της ακετόνης, που μετρήθηκε στην περιοχή του Καναδά είναι 1140 ± 413 ppt. Τα σχετικά αυτά επίπεδα συγκεντρώσεων της ακετόνης στον Καναδά, συμφωνούν με παλαιότερες μετρήσεις της συγκέντρωσής της τόσο στην Αρκτική³, όσο και στον Ατλαντικό⁴ ωκεανό, όπου μετρήθηκε ίδια, περίπου, μέση συγκέντρωση ακετόνης.

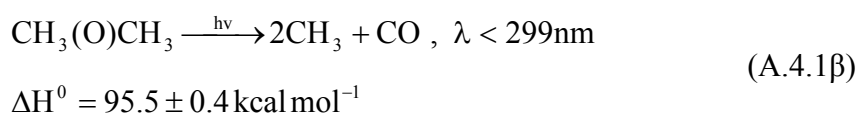
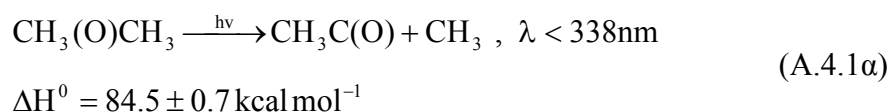
Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις οδήγησαν στη χρήση τρισδιάστατων φωτοχημικών μοντέλων, τα οποία συνδυαζόμενα με ατμοσφαιρικά δεδομένα, υπέδειξαν ότι οι πρωτογενείς και οι δευτερογενείς πηγές της ακετόνης (Π.4.1) εκπέμπουν 49 Tg ακετόνης² ανά χρόνο.

Source Type	Global Annual Emissions, Tg/yr
Primary anthropogenic	
Stationary sources	0.5 (0.4-0.7)
Mobile sources	0.3 (0.2-0.3)
Primary biogenic	9 (4-18)
Secondary anthropogenic	
And biogenic	
propane oxidation	17 (15-20)
isobutane/isopentane oxidation	2 (1-3)
isobutene/isopentene oxidation	1 (1-2)
myrcene oxidation	0.2 (0.2-0.3)
α -Pinene oxidation	---
Biomass burning	10 (8-12)
Total Source strength	40 (30-46)
Total sink strength	40-60

Π.4.1 – Εκπεμπόμενη ποσότητα ακετόνης από πρωτογενείς και δευτερογενείς πηγές².

Τη σημαντικότερη πηγή ακετόνης την αποτελεί η ατμοσφαιρική οξείδωση των υδρογονανθράκων, όπως το προπάνιο, και η συνολική τους συνεισφορά ανέρχεται στο 51% της συνολικά εκπεμπόμενης ποσότητας ακετόνης. Η δευτερογενής εκπομπή ακετόνης από καύση βιομάζας, συνεισφέρει κατά 26%, ενώ έχουν παρατηρηθεί και πρωτογενείς εκπομπές από βιογενείς (21%) και ανθρωπογενείς παράγοντες (3%).

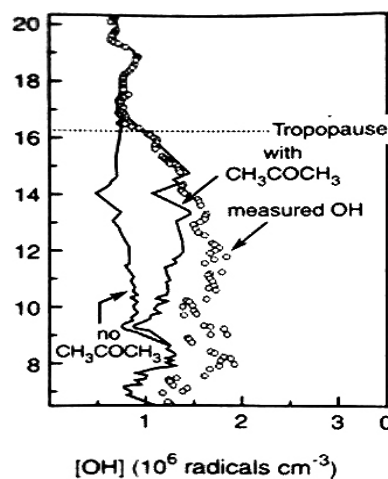
Η πρωτογενής αποικοδόμηση της ακετόνης, πραγματοποιείται μέσω της φωτόλυσής της, σε ποσοστό 64%, ενώ η αντίδραση της ακετόνης με τις ρίζες OH συνεισφέρει κατά 24% στην συνολική της αποικοδόμηση. Το υπόλοιπο 12% της ακετόνης απομακρύνεται, πιθανότατα, μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης. Η φωτοδιάσπαση, το κυριότερο κανάλι τροποσφαιρικής καταστροφής της ακετόνης, έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητικών ομάδων⁵⁻⁷, δεδομένου ότι καθορίζει, σε μεγάλο ποσοστό, τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής της. Τα δύο κανάλια φωτοαποικοδόμησης της ακετόνης φαίνονται στις αντιδράσεις που ακολουθούν (A.4.1α και A.4.1β):



Για ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερο από 290 nm, η φωτοδιάσπαση συντελείται μέσω του καναλιού (A.4.1β) σε ποσοστό 100%. Βέβαια στην τροπόσφαιρα φτάνει κυρίως ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα των 290 nm, καθώς τα μικρότερα μήκη κύματος, απορροφούνται από το στρώμα όζοντος και το

οξυγόνο στην περιοχή της στρατόσφαιρας. Η φωτοδιάσπαση της ακετόνης, στην τροπόσφαιρα, χαρακτηρίζεται από μικρούς συντελεστές απορρόφησης, για αυτά τα μήκη κύματος, όπως επίσης, η παραγωγή προϊόντων, μέσω φωτόλυσης της ακετόνης, παρουσιάζει εξάρτηση από την πίεση^{8,9}. Ο συνολικός ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής της ακετόνης υπολογίζεται σε 16 μέρες², στην περίπτωση όπου συνδυαστούν δεδομένα σχετικά με τη φωτοαποικοδόμηση της, αλλά και με την αντίδρασή της με ρίζες OH.

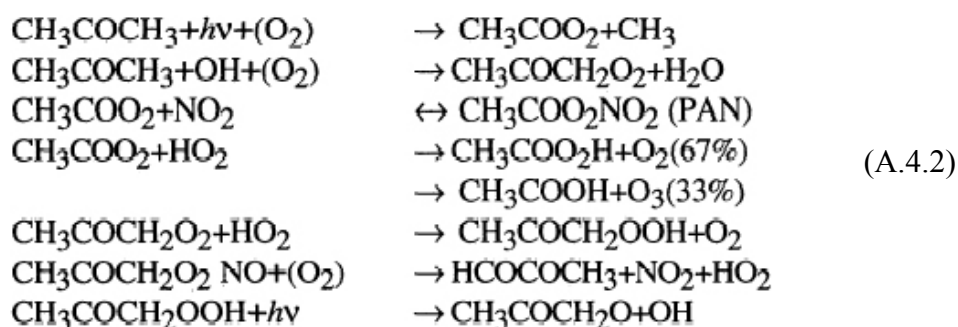
Η σημαντικότητα της μελέτης της ακετόνης σχετίζεται με το γεγονός ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην δημιουργία HO_x, στην περιοχή της άνω τροπόσφαιρας (13-16 Km)¹⁰, όπου βάσει του υπολογισμένου ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής της φαίνεται ότι μπορεί να ανέλθει. Επίσης το φαινόμενο μεταφοράς της εντείνεται ανάλογα με τις καιρικές συνθήκες, που επικρατούν. Η κυριότερη οδός παραγωγής HO_x στην ατμόσφαιρα, είναι η αντίδραση του O(¹D) με υδρατμούς, ενώ σε μικρότερο βαθμό, η φωτόλυση της φορμαλδεΐδης. Υπό ξηρές συνθήκες, όπου η αντίδραση O(¹D) με υδρατμούς δεν είναι αποδοτική, η ακετόνη είναι η κύρια πηγή ριζών HO_x, με ρυθμό $9 \times 10^3 \text{ molecules cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Άμεσο αποτέλεσμα της παραγωγής των υδροπερόξυ ριζών μέσω φωτόλυσης της ακετόνης, αποτελεί η επιπλέον παραγωγή όζοντος. Φωτοχημικά μοντέλα, που περιλαμβάνουν τη φωτόλυση της ακετόνης, χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης ριζών OH. Τα αποτελέσματα¹⁰ που προέκυψαν (Σ.4.1) συμφωνούν με τις μετρήσεις στην περιοχή της άνω τροπόσφαιρας, και δείχνουν ότι η ακετόνη είναι, εν μέρει υπεύθυνη, για τη παραγωγή ριζών OH, στην περιοχή.



Σ.4.1 – Υπολογισμός της συγκέντρωσης OH, μέσω φωτοχημικού μοντέλου που εμπεριέχει την φωτόλυση της ακετόνης.

Σημαντικό, επίσης, ρόλο κατέχει η ακετόνη στη δημιουργία των Peroxy Acetyl Nitrate (PAN). Τα PAN χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα σημαντικές ενώσεις, καθώς

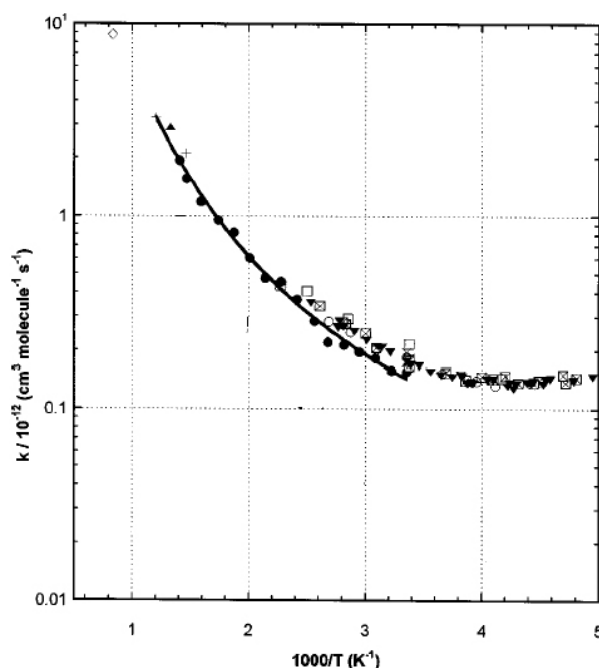
αποθηκεύουν και μεταφέρουν σε διάφορες περιοχές το ρυπαντή NO_2 , το οποίο συνδράμει σημαντικά στη δημιουργία του τροποσφαιρικού όζοντος. Η δημιουργία των PAN πραγματοποιείται, αρχικά, μέσω της φωτόλυσης της ακετόνης στην ατμόσφαιρα (Α.4.2), ενώ ευνοείται καθόσον οι χαμηλές θερμοκρασίες της άνω τροπόσφαιρας, σταθεροποιούν το θερμικά ασταθές PAN. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την εντονότερη φωτόλυση της ακετόνης σε μεγαλύτερα ύψη της τροπόσφαιρας, οδηγούν στα αυξημένα επίπεδα των PAN στα ψηλότερα στρώματα της τροπόσφαιρας.



Συμπερασματικά, η ακετόνη λόγω της αφθονίας της στην ατμόσφαιρα, αλλά και του ικανού χρόνου ζωής της, μεταφέρεται στην άνω τροπόσφαιρα, όπου διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο στη φωτοχημεία της περιοχής. Συγκεκριμένα η φωτόλυση και η αντίδρασή της με ρίζες OH , εκκινούν μία σειρά αντιδράσεων οξείδωσης (Α.4.2), οι οποίες καταλήγουν στην παραγωγή HO_x , PAN και τελικά O_3 . Συνεπώς, η μελέτη της φωτόλυσης της ακετόνης, αλλά και της πρωτογενούς αντίδρασης αυτής με τα βασικά οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, όπως οι ρίζες OH , αλλά και τα λιγότερο άφθονα αλλά δραστηκότερα άτομα Cl , καθίσταται απαραίτητη.

4.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΚΕΤΟΝΗΣ ΜΕ OH ΚΑΙ Cl

Η μελέτη της αντίδρασης των ριζών OH με την ακετόνη, στην αέρια φάση, έχει αποτελέσει, τον τελευταίο καιρό, αντικείμενο έρευνας για αρκετές ερευνητικές ομάδες¹¹⁻¹⁵. Τα αποτελέσματα αυτών των εργασιών, όσον αφορά την θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας, φαίνονται στο διάγραμμα (Δ.4.1). Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης, για την θερμοκρασία των 298 K, κυμαίνεται μεταξύ 1.73×10^{-13} έως $2.16 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

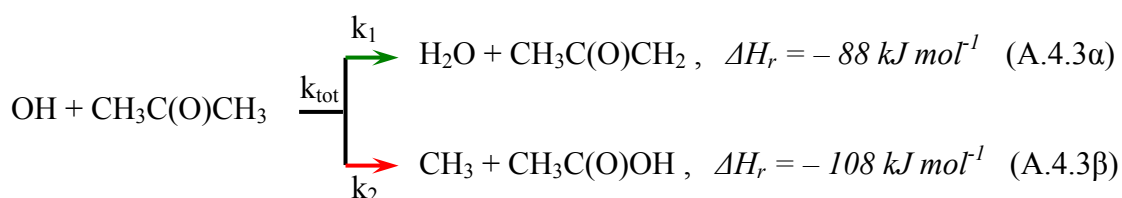


4.4.1 – Θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας, για την αντίδραση ακετόνης με ρίζα OH.

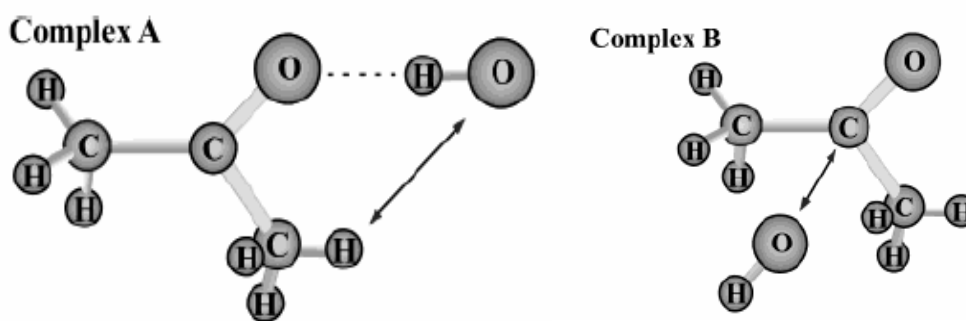
Οι τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας και την εξάρτηση του από την θερμοκρασία είναι, τόσο τεχνικές μέτρησης του συντελεστή απόλυτης ταχύτητας (absolute-rate technique), όσο και τεχνικές σχετικής μέτρησης (relative-rate technique). Οι τεχνικές μέτρησης του απόλυτου συντελεστή ταχύτητας, χρησιμοποιούν συνήθως ως ανιχνευτική μέθοδο, την φασματοσκοπία LIF ή την φασματοσκοπία συντονισμού (Resonance Fluorescence- RF). Οι τεχνικές μέτρησης του σχετικού συντελεστή ταχύτητας, προκειμένου να μελετήσουν την κινητική μίας αντίδρασης χρησιμοποιούν, ως πρότυπη, μία αντίδραση, γνωστή με αξιοπιστία ταχύτητας, η οποία αποτελεί και το σημείο αναφοράς για την διερεύνηση της προς μελέτη, αντίδρασης. Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης των ριζών OH με την ακετόνη, χαρακτηρίζεται συνήθως από μεγαλύτερες τιμές, στην περίπτωση των σχετικών τεχνικών μέτρησης. Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε όλες οι πειραματικές μετρήσεις που αναφέρονται, εφαρμόζεται η συνθήκη ψευδοπρώτης τάξης ως προς την συγκέντρωση της ακετόνης.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας, εμφανίζει μία ιδιαιτερότητα. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, αυξάνεται ταυτόχρονα και ο συντελεστής ταχύτητας της, ακολουθώντας την κατά Arrhenius προβλεπόμενη συμπεριφορά. Όμως καθώς η θερμοκρασία μειώνεται ο συντελεστής ταχύτητας, αρχικά μειώνεται αρκετά αργά, ενώ μετά από κάποια θερμοκρασία σταθεροποιείται.

Σε θερμοκρασίες, μάλιστα, κάτω των 240 K, ο συντελεστής αρχίζει αργά να αυξάνεται. Η εξήγηση του φαινομένου, που παρατηρείται, πιστεύεται ότι είναι μία αλλαγή στον μηχανισμό της αντίδρασης, καθώς αυτή πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η αντίδραση της ακετόνης με τις ρίζες OH, μπορεί να ακολουθήσει δύο πιθανά μονοπάτια (A.4.3α και A.4.3β), καταλήγοντας σε διαφορετικά προϊόντα. Στην μία περίπτωση η αντίδραση εξελίσσεται μέσω απευθείας μετάθεσης ατόμου υδρογόνου, ενώ στην άλλη περίπτωση σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο προϊόν προσθήκης, μεταξύ του καρβονυλικού άνθρακα και του ατόμου οξυγόνου των ριζών OH, το οποίο ακολούθως αποσπά CH₃ ρίζα και σταθεροποιείται σε οξικό οξύ.



Ο μηχανισμός της αντίδρασης των ριζών OH με την ακετόνη, δεν έχει διασαφηνιστεί πλήρως, εφόσον υπάρχουν περιπτώσεις, όπου τα αποτελέσματα σχετικά με τη συμβολή κάθε μονοπατιού στη συνολική αντίδραση (A.4.3) διαφωνούν. Συγκεκριμένα αναφέρεται στη βιβλιογραφία^{14,16}, ότι το κανάλι της παραγωγής του οξικού οξέος, συμμετέχει κατά 50% για τη θερμοκρασία των 298 K και κατά 30%, για τη θερμοκρασία 233 K. Σε αντίθεση με αυτές τις δύο αναφορές, υπάρχουν ερευνητικές ομάδες^{17,18} οι οποίες δίνουν ως ανώτερο όριο απόδοσης, για το οξικό οξύ, το 10% της συνολικής αντίδρασης. Η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας, για την περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών, φαίνεται να εξηγείται μέσω ενός ενδιάμεσου συμπλόκου¹⁹, το οποίο τελικά οδηγεί προς παραγωγή της ακετονυλικής ρίζας και μορίου H₂O. Το ενδιάμεσο αυτό προϊόν προσθήκης φαίνεται να σχηματίζει ασθενείς δεσμούς μεταξύ του καρβονυλικού άνθρακα και του υδρογόνου του OH, αλλά και του οξυγόνου του OH με ένα μεθυλενικό υδρογόνο. Η στερεοχημική διάταξη των δύο προτεινόμενων συμπλόκων, φαίνεται στο σχήμα (Σ.4.2).



Σ.4.2 – Προτεινόμενη στερεοχημική δομή των δύο συμπλόκων ακετόνης και ρίζας OH. Στην περίπτωση²⁰ του Complex A υπάρχει παραγωγή της ακετονυλικής ρίζας, ενώ στην περίπτωση¹⁶ του Complex B, παραγωγή οξικού οξέος.

Σύμφωνα με εκτενή έρευνα βιβλιογραφικών δεδομένων για την αντίδραση της ακετόνης με τις ρίζες OH, η προτεινόμενη τιμή²¹ για τον συντελεστή ταχύτητας, της αντίδρασης, σε θερμοκρασία των 298 K είναι $(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία, για το εύρος από 200 έως 400 K προτείνεται ότι ακολουθεί την έκφραση (E.4.1):

$$k(T) = 8.8 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{1320}{T}\right) + 1.7 \times 10^{-14} \exp\left(-\frac{420}{T}\right) \quad (\text{E.4.1})$$

Όσον αφορά την αντίδραση του ατομικού χλωρίου με την ακετόνη, αν και οι σχετική βιβλιογραφία είναι εξαιρετικά περιορισμένη, ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι πιο απλός, καθώς φαίνεται ότι υπάρχει μόνο ένα κανάλι μέσω του οποίου συμβαίνει η αντίδραση. Συγκεκριμένα, η αντίδραση (A.4.4) οδηγεί στην παραγωγή ακετονυλικής ρίζας και υδροχλωρίου, μέσω της απόσπασης υδρογόνου από το ατομικό χλώριο.



Αρκετές ερευνητικές ομάδες²²⁻²⁷, έχουν προσδιορίσει τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης (A.4.4) για την θερμοκρασία των 298 K, χρησιμοποιώντας κυρίως σχετικές τεχνικές. Η τιμή του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση του ατομικού χλωρίου με την ακετόνη κυμαίνεται μεταξύ 1.69×10^{-12} έως $3.06 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ενώ για τη θερμοκρασιακή του εξάρτηση υπάρχει μόνο μία αναφορά, από την ομάδα του Orlando *et al.*²², οι οποίοι διεξήγαγαν πειράματα στο θερμοκρασιακό εύρος των 215 – 298 K. Η αποδεκτή βιβλιογραφική τιμή¹⁹, για τον συντελεστή ταχύτητας, σε θερμοκρασία 298 K είναι $k_{298} = 2.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Επίσης, όσον αφορά στις παραμέτρους Arrhenius, ο προεκθετικός παράγοντας A_a που μετρήθηκε από την ομάδα του Orlando *et al.* είναι $A_a = 3.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, και η ενέργεια ενεργοποίησης $E_a = 6.8 \text{ kJ mol}^{-1}$.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹ Singh, H. B.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. J.; Jacob, D. J., *Nature*, **1995**, 378, 50.
- ² Singh, H. B.; O'Hara, D.; Herlth, D.; Sachse, W.; Blake, D. R.; Bradshaw, J. D.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. J., *J. Geophys. Res.*, **1994**, 99, 1805.
- ³ Cavanagh L. et al., *Environ. Sci. Technol.*, **1969**, 3, 251.
- ⁴ Penkett, S. A., *Non-methane organics in the remote troposphere, Atmospheric Chemistry*, **1982**, Springer-Verlag, New York, pp. 329.
- ⁵ Horowitz, A., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10816.
- ⁶ Emrich, M.; Warneck, P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9436.
- ⁷ Gierczak, T.; Burkholder, J. B.; Bauerle, S.; Ravishankara, A. R., *Chem. Phys.*, **1998**, 231, 229.
- ⁸ H. Meyrahn; J. Pauly; W. Schneider; P. Warneck, *J. Atmos. Chem.*, **1986**, 4, 277.
- ⁹ E.P. Gardner; R.D. Wijayarathne; J.G. Calvert, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5069.
- ¹⁰ Barbara J. Finlayson-Pitts; James N. Pitts, Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, **2000**.
- ¹¹ T.J.Wallington; M.J.Kurylo, *J.Phys.Chem.*, **1987**, 91, 5050.
- ¹² S.LeCalvé; D.Hitier; G.LeBras; A.Mellouki, *J.Phys.Chem. A*, **1998**, 102, 4579.
- ¹³ M.Wollenhaupt; S.A.Carl; A.Horowitz; J.N.Crowley, *J.Phys.Chem.A*, **2000**, 104, 2695.
- ¹⁴ G.Vasvári; I.Szilágyi; A.Bencsura; S.Dóbbé; T.Bérces; E.Henon; S.Canneaux; F.Bohr, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2001**, 3, 551.
- ¹⁵ T.Gierczak; M.K.Gilles; S.Bauerle; A.R.Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 5014.
- ¹⁶ M.Wollenhaupt; J.N.Crowley, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 6429.
- ¹⁷ G.S.Tyndall; J.J.Orlando; T.J.Wallington; M.D.Hurley; M.Goto; M.Kawasaki, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2002**, 4, 2189.
- ¹⁸ S.Vandenberk; L.Vereecken; J.Peeters, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2002**, 4, 461.
- ¹⁹ R.K. Talukdar; T. Gierczak; D.C. McCabe; A.R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5021.
- ²⁰ Aloisio, S.; Francisco, J. S., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 3211.
- ²¹ World wide Web, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk>
- ²² T. J. Wallington; J. M. Andino; J. C. Ball; S. M. Japar, *J. Atmos. Chem.*, **1990**, 10, 301.
- ²³ B. E. R. Olsson; M. Hallquist; E. Ljungstrom; J. Davidsson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1997**, 29, 195.
- ²⁴ A. Notario; A. Mellouki; G. Le Bras, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2000**, 32, 62.
- ²⁵ J. J. Orlando; G. S. Tyndall; L. Vereecken; J. Peeters, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 11 578.
- ²⁶ L. K. Christensen; J. C. Ball; T. J. Wallington, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 345.
- ²⁷ S. Carr; D.E. Shallcross; C.E. Canosa-Mas; J.C. Wenger; H.W. Sidebottom; J.J. Treacy; R.P. Wayne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 3874.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη αντιδράσεων αέριας φάσης και η εξαγωγή των κινητικών τους παραμέτρων, αποτελεί δύσκολο εγχείρημα, καθώς η ακριβής μέτρηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και πολύ περισσότερο των προϊόντων του χημικού συστήματος στο κατάλληλο χρονικό παράθυρο που πραγματοποιείται η διεργασία επιτάσσει την κατασκευή και χρήση αξιόπιστων και ιδιαίτερα ταχέων αναλυτικών τεχνικών, οι οποίες βέβαια χαρακτηρίζονται από υψηλό κόστος και σε αρκετές περιπτώσεις από μεγάλη πολυπλοκότητα όσον αφορά στον έλεγχο και το χειρισμό τους. Η κατασκευή τέτοιων πειραματικών διατάξεων συμπεριλαμβάνει τη χρήση ευαίσθητων τεχνικών, για τις απαραίτητες μετρήσεις των συγκεντρώσεων της χημικής αντίδρασης, όπως η φασματοσκοπία υπεριώδους/ορατού (UV/Vis), υπερύθρου (IR) και η φασματομετρία μαζών (Mass Spectrometry - MS). Πέρα από τις τεχνικές δυσκολίες κατασκευής και σωστής λειτουργίας της τεχνικής υπάρχει επίσης, το ενδεχόμενο περιπλοκής του χημικού συστήματος εξαιτίας της πιθανής ύπαρξης δευτερογενών διαδικασιών. Σε μία διμοριακή αντίδραση, τα πρωτογενή προϊόντα της μπορεί να εκκινήσουν μία δευτερογενή αντίδραση, κατά την οποία τα αρχικά προϊόντα είναι υπεύθυνα για την περαιτέρω κατανάλωση κάποιου αντιδρώντος, με αποτέλεσμα την υποτίμηση της συγκέντρωσής του. Η συνολική πλέον διεργασία έχει σαν τελική συνέπεια την εσφαλμένη μέτρηση του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου αντιδρώντος και κατά επαγωγή την εσφαλμένη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της πρωτογενούς χημικής διαδικασίας. Η συνεισφορά των δευτερογενών διαδικασιών γίνεται σημαντική, μόνο σε περιπτώσεις όπου η ταχύτητα της πρωτογενούς αντίδρασης είναι συγκρίσιμη με την ταχύτητα της δευτερογενούς αντιδράσεως. Η αποφυγή τέτοιου είδους σφαλμάτων στις πειραματικές μετρήσεις γίνεται είτε μέσω της μελέτης της αντίδρασης σε αρχικό στάδιο πραγματοποίησής της, όπου η συνεισφορά της δευτερογενούς διαδικασίας είναι αμελητέα, είτε με την χρήση τεχνικών όπου ο χρόνος παραμονής του χημικού συστήματος στον αντιδραστήρα είναι μικρός, ώστε να μην συντελείται η δευτερογενής αντίδραση. Η τεχνική του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (Very Low Pressure Reactor – VLPR)¹ είναι ικανή να υπερκεράσει το εμπόδιο των

δευτερογενών αντιδράσεων, εφόσον είναι δυνατή, τόσο η ρύθμιση του χρόνου παραμονής του αντιδρώντος συστήματος στον αντιδραστήρα, όσο και η χρήση της εξαιρετικά ευαίσθητης φασματομετρίας μαζών, η οποία επιτρέπει την ταχεία δειγματοληψία και την ακριβή μέτρηση των συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων συμπεριλαμβανομένων και αυτών που εμπλέκονται στην δευτερογενή διαδικασία. Η τεχνική VLPR αναπτύχθηκε το 1978 από την ερευνητική ομάδα του Καθ. Sidney W. Benson και αποτελεί εξέλιξη της υπάρχουσας τεχνικής πυρόλυσης σε χαμηλή πίεση (Very Low Pressure Pyrolysis - VLPP)^{2,3}. Η VLPP τεχνική πρωτοχρησιμοποιήθηκε για την κινητική μελέτη μονομοριακών αντιδράσεων πυρόλυσης, ενώ η εξέλιξή της στην VLPR τεχνική έχει επιτρέψει την διεξοδική μελέτη διμοριακών αντιδράσεων στην αέρια φάση⁴⁻⁶⁷⁹ μεταξύ δραστικών μορίων, όπως ρίζες ή άτομα, με σταθερές ενώσεις. Τη δυνατότητά της αυτή την οφείλει κυρίως στην ικανότητά της να δημιουργεί μετρήσιμες στάσιμες συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων στον αντιδραστήρα. Επίσης είναι δυνατό να μελετηθούν μονομοριακές αντιδράσεις, όπως και ετερογενείς διαδικασίες με την χρήση κατάλληλων αντιδραστήρων.

5.2 ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ VLPR-MS

Η πειραματική διάταξη VLPR-MS μπορεί να διαχωριστεί σε τέσσερα βασικά τμήματα, των οποίων η σωστή λειτουργία καθορίζει την ικανότητα μελέτης χημικών αντιδράσεων και την αναπαραγωγή κινητικών και μηχανιστικών δεδομένων. Το πρώτο τμήμα είναι το σύστημα ροής και βασικότερο χαρακτηριστικό του είναι η σταθερή τροφοδοσία των αέριων αντιδρώντων προς το δεύτερο τμήμα, τον αντιδραστήρα, μέσω τριχοειδών σωλήνων προκειμένου να επιτευχθούν μοριακές συνθήκες στο εσωτερικό του. Στο σημείο αυτό οι συναγωνιστικές δράσεις σταθερής παροχής και αντίδρασης και διαφυγής αντιδρώντων και προϊόντων δημιουργούν τις απαραίτητες συνθήκες, ώστε να εφαρμοστεί η προσέγγιση στάσιμης κατάστασης σε όλα τα συμμετέχοντα μόρια, η οποία διαπιστώνεται πειραματικά από τη μη μεταβολή της συγκέντρωσης αντιδρώντων και προϊόντων συναρτήσει του χρόνου υπό συνθήκες σταθερής τροφοδοσίας αερίων. Ακολουθώντας αντιδρώντα και προϊόντα διαφεύγουν, μέσω κυκλικής οπής, προς τον θάλαμο υψηλού κενού και τον αναλυτή, τα οποία συνθέτουν το τρίτο τμήμα της διάταξης. Η ανάλυση με τον τετραπολικό φασματογράφο μαζών παρέχει τα δεδομένα για την παρακολούθηση της αντίδρασης

που πραγματοποιήθηκε στον αντιδραστήρα. Το τέταρτο και τελευταίο μέρος της διατάξεως VLPR-MS είναι το σύστημα εκκένωσης, το οποίο διασφαλίζει τις κατάλληλες συνθήκες κενού για την σωστή λειτουργία του αναλυτή.

Σημαντικό χαρακτηριστικό της τεχνικής VLPR-MS είναι η επικράτηση μοριακών συνθηκών ροής στον αντιδραστήρα, με τη συνδυαστική χρήση τριχοειδών σωλήνων και σταθερούς εκκένωσης του αντιδραστήρα, για τη ροή των αντιδρώντων. Η μοριακή ροή ουσιαστικά δηλώνει την ύπαρξη μεγαλύτερου αριθμού κρούσεων των μορίων με τα τοιχώματα, συγκριτικά με τον αριθμό κρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων. Η σχέση (E.5.1) αποτελεί μέτρο προσδιορισμού των συνθηκών που επικρατούν στο εσωτερικό ενός κυλινδρικού αντιδραστήρα, όπου το L είναι γνωστό ως αριθμός Knudsen¹⁰, φέροντας το όνομα του θεμελιωτή της έκφρασης, λ η μέση ελεύθερη διαδρομή (σε cm) των μορίων και D η διάμετρος του κυλινδρικού αντιδραστήρα (σε cm):

$$L = \frac{\lambda}{D} \quad (\text{E.5.1})$$

Η E.5.1 προβλέπει υδροδυναμική ή ιξώδης ροή σε μεγάλες πιέσεις ($P > 0.1$ Torr, για αντιδραστήρα διαμέτρου 5 cm), όπου ο αριθμός Knudsen έχει τιμή μικρότερη του 0.01, ενώ για τιμές του $L > 1$ εξασφαλίζονται μοριακές συνθήκες στον αντιδραστήρα. Για ενδιάμεσες τιμές του αριθμού Knudsen η ροή θεωρείται μεταβατική χωρίς να είναι δυνατόν να χαρακτηριστεί αυστηρά υδροδυναμική ή μοριακή. Μετασχηματίζοντας την εξίσωση (E.5.1), ώστε κρίσιμη παράμετρο για την μορφή της ροής να αποτελεί η πίεση P (mTorr) παράγεται η σχέση (E.5.2). Συνεπώς, για έναν κλειστό κυλινδρικό αντιδραστήρα διαμέτρου 5 cm, η μοριακή ροή επιτυγχάνεται με ολική πίεση μικρότερη από 1 mTorr:

$$L = \frac{5.09}{D \cdot P} \quad (\text{E.5.2})$$

Στην περίπτωση του αντιδραστήρα VLPR η χαρακτηριστική διάσταση που χρησιμοποιείται για την εύρεση του αριθμού Knudsen είναι η διάμετρος D της οπής διαφυγής η οποία στις συγκεκριμένες διατάξεις είναι 5 mm ή μικρότερη, η διασφάλιση των συνθηκών μοριακής ροής απαιτεί πίεση μικρότερη των 10 mTorr στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Χαρακτηριστικά, με τη χρήση τριχοειδών σωλήνων, η ολική πίεση που ασκούν τα μόρια στην επιφάνεια των τοιχωμάτων του αντιδραστήρα είναι περίπου 2 mTorr, για οπή διαφυγής 5mm. Άμεση συνέπεια των μοριακών συνθηκών ροής είναι η ταχύτατη ανάμιξη και ομογενοποίηση του αντιδρώντος

μίγματος, καθώς και η επίτευξη θερμικής ισορροπίας μεταξύ των αντιδρώντων και των τοιχωμάτων. Η επίτευξη της χαμηλής πίεσεως στον αντιδραστήρα, θεωρείται σημαντική και για την αποφυγή δευτερογενών αντιδράσεων και της επακόλουθης επιπλοκής στη μελέτη της πρωτογενούς αντίδρασης.

Πέρα από την διασφάλιση μοριακών συνθηκών ροής στον αντιδραστήρα, κρίσιμη παράμετρο αποτελεί επίσης, ο μέσος χρόνος παραμονής ενός μορίου στον αντιδραστήρα. Η σημαντικότητα του παράγοντα αυτού έγκειται στο γεγονός ότι για την παρατήρηση και σωστή μελέτη της αντίδρασης χρειάζεται ικανός χρόνος, ώστε τα αντιδρώντα να αναμιχθούν και να αντιδράσουν, ενώ συγχρόνως όχι υπερβολικός ώστε να μην προλαβαίνουν να δημιουργούν δευτερογενείς περιπλοκές. Για ροή συγκεκριμένου αερίου και καθορισμένης θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα όγκου V ο χρόνος παραμονής εξαρτάται μόνο από την διάμετρο της οπής διαφυγής. Ο ρυθμός διαφυγής των σωματιδίων από τον αντιδραστήρα (E.5.3) ισούται με το γινόμενο της αριθμητικής πυκνότητας των σωματιδίων, που συγκρούονται με τα τοιχώματα, και της επιφάνειας της κυκλικής οπής διαφυγής:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} \cdot c \cdot A_h \cdot (n_t) \quad (\text{E.5.3})$$

όπου n_t η αριθμητική πυκνότητα των σωματιδίων (molecule cm^{-3}) την χρονική στιγμή t , A_h η επιφάνεια (cm^2) της κυκλικής οπής διαφυγής και c η μέση μονομοριακή ταχύτητα (cm s^{-1}) σύμφωνα με την σχέση (E.5.4) που προκύπτει από την κινητική θεωρία των αερίων:

$$c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.455 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{E.5.4})$$

με T την απόλυτη θερμοκρασία σε μονάδες Kelvin (K) και M την μοριακή μάζα εκφρασμένη σε ατομικές μονάδες (amu). Μετατρέποντας στην σχέση (E.5.3) τον ρυθμό διαφυγής των σωματιδίων σε ρυθμό μείωσης της αριθμητικής πυκνότητας των σωματιδίων λόγω διαφυγής από τον αντιδραστήρα σύμφωνα με την εξίσωση $n = \frac{N}{V}$, και σε συνδυασμό με την σχέση της μέσης μονομοριακής ταχύτητας (E.5.4) προκύπτει η εξίσωση (E.5.5), η οποία περιγράφει την διαφυγή των σωματιδίων ως διαδικασία που ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης:

$$\frac{dn}{dt} = 3.637 \times 10^3 \frac{A_h}{V} \sqrt{\frac{T}{M}} \cdot (n_t) \quad (\text{E.5.5})$$

Συνεπώς ο συντελεστής διαφυγής k_{esc} (s^{-1}) που προκύπτει στην εξίσωση (E.5.5) για την διαδικασία κινητικής πρώτης τάξεως δίνεται στην σχέση (E.5.6):

$$k_{\text{esc}} = \underbrace{3.637 \times 10^3}_{A_{\text{esc}}} \frac{A_{\text{h}}}{V} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{E.5.6})$$

όπου η σταθερά A_{esc} αποτελεί σημαντική παράμετρο της διαδικασίας διαφυγής και εξαρτάται αποκλειστικά από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και τις διαστάσεις της οπής διαφυγής. Ο χρόνος παραμονής (τ) των σωματιδίων στον αντιδραστήρα δίνεται σύμφωνα με την σχέση (E.5.7) και για ένα τυπικό αντιδραστήρα όγκου $V=200\text{cm}^3$ και οπή διαφυγής διαμέτρου 5 mm ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων της ακετόνης σε θερμοκρασία δωματίου είναι περίπου 62 msec:

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{esc}}} \quad (\text{E.5.7})$$

Ο αριθμός κρούσεων Z_{w} (E.5.8) των σωματιδίων με τα τοιχώματα περιγράφεται από το λόγο της επιφάνειας του αντιδραστήρα A_{r} προς την επιφάνεια της οπής διαφυγής:

$$Z_{\text{w}} = \frac{A_{\text{r}}}{A_{\text{h}}} \quad (\text{E.5.8})$$

Για τυπικούς αντιδραστήρες ($V = 100 - 350 \text{ cm}^3$) της τεχνικής VLPR και για διάμετρο της οπής διαφυγής από 1mm έως 5mm ο αριθμός κρούσεων κυμαίνεται από 100 έως 2000 κρούσεις, ενώ ο χρόνος παραμονής έχει εύρος τιμών από 30 έως 8000ms.

Σε συνδυασμό με την γνώση της παροχής των αντιδρώντων σωματιδίων στον αντιδραστήρα αλλά και της διαφυγής τους από αυτόν, θα πρέπει η τεχνική VLPR να είναι ικανή να παράγει μετρήσεις σχετικά με τις συγκεντρώσεις τόσο των αντιδρώντων, όσο και των προϊόντων. Οι συνθήκες στάσιμης κατάστασης της συγκεντρώσεως των αντιδρώντων που επικρατούν στον αντιδραστήρα επιτρέπει τη μετατροπή της εντάσεως του σήματος στον φασματογράφο μάζας σε συγκέντρωση του παρατηρούμενου αντιδρώντος ή προϊόντος. Η στάσιμη συγκέντρωση ενός αντιδρώντος M , στον αντιδραστήρα, ουσιαστικά σημαίνει ότι η παροχή του ισούται με την κατανάλωση αυτού, τόσο μέσω χημικής αντίδρασης όσο και μέσω διαφυγής του από τον αντιδραστήρα. Οι συγκεκριμένες συνθήκες έχουν ως αποτέλεσμα, η συγκέντρωση του αντιδρώντος M στον αντιδραστήρα να παραμένει αμετάβλητη με

το χρόνο υπό συνθήκες σταθερής παροχής αντιδρώντων. Η μαθηματική έκφραση της στάσιμης κατάστασης του αντιδρώντος M δίνεται στην σχέση (E.5.9):

$$\frac{d[M]}{dt} \cong 0 \Rightarrow \frac{\text{αριθμός μορίων που εισέρχονται}}{\text{χρόνος} \times \text{όγκος}} = u_{\text{reaction}} + u_{\text{escape}} \quad (\text{E.5.9})$$

όπου u_{reaction} και u_{escape} ο ρυθμός κατανάλωσης λόγω αντίδρασης και ο ρυθμός διαφυγής των σωματιδίων, από τον αντιδραστήρα, αντίστοιχα.

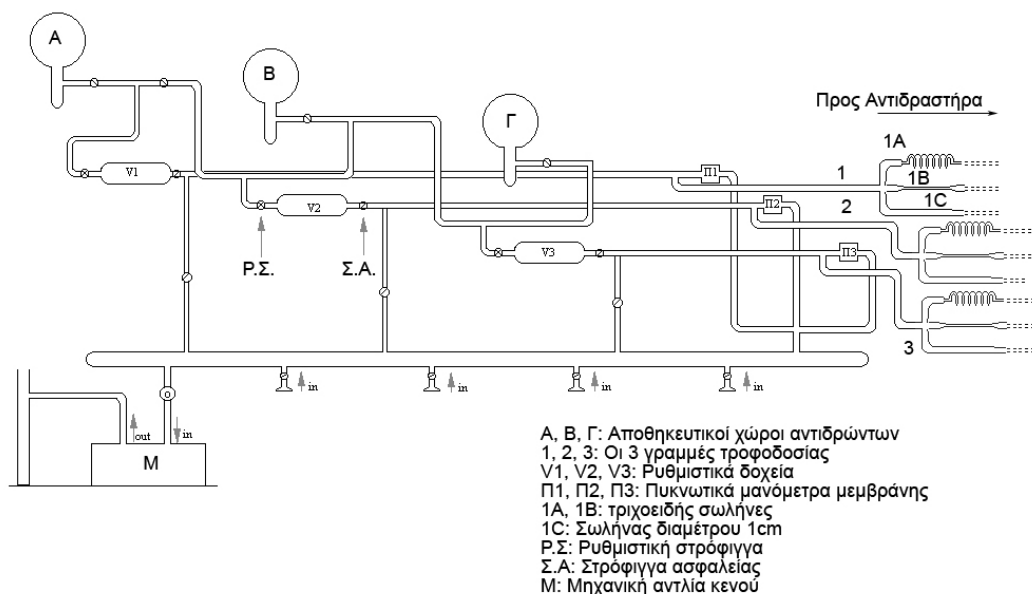
Συμπερασματικά για την εξαγωγή αποτελεσμάτων, σχετικά με μία συγκεκριμένη αντίδραση που πραγματοποιείται στον αντιδραστήρα της τεχνικής VLPR, είναι απαραίτητη η γνώση τριών παραγόντων. Αρχικά θα πρέπει να μετρηθεί η ροή των αντιδρώντων προς τον αντιδραστήρα, εν συνεχεία ο ρυθμός διαφυγής τους από τον αντιδραστήρα και συγκεκριμένα ο συντελεστής διαφυγής k_{esc} του κάθε αντιδρώντος και τελικά η στάσιμη συγκέντρωση των αντιδρώντων που συμμετέχουν στην αντίδραση που μελετάται.

5.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΔΙΑΤΑΞΗΣ VLPR-MS

5.3.1 ΣΥΣΤΗΜΑ ΡΟΗΣ

Το σύστημα ροής (Σ.5.1) αποτελεί το τμήμα της τεχνικής VLPR όπου τα αέρια αντιδρώντα αποθηκεύονται προκειμένου εν συνεχεία να είναι δυνατή η τροφοδοσία τους, κατά την διάρκεια του πειράματος, προς τον αντιδραστήρα. Οι μόνιμοι αποθηκευτικοί χώροι των αέριων αντιδρώντων αποτελούνται από πυρίμαχο γυαλί και ο όγκος τους είναι συνήθως 5 ή 10 lt, ενώ τα αέρια αντιδρώντα εγκλωβίζονται στους χώρους αυτούς με την χρήση βαλβίδων ασφαλείας (double o-ring valve). Γυάλινοι σωλήνες εσωτερικής διαμέτρου 1 cm ενώνουν τους αποθηκευτικούς χώρους με ρυθμιστικά δοχεία (buffer volumes), τα οποία καθορίζουν τον όγκο παροχής πριν τα τριχοειδή. Όπως φαίνεται στο σχήμα (Σ.5.1) το σύστημα ροής δομείται από τρεις όμοιες γραμμές τροφοδοσίας των αντιδρώντων. Αρχικά εισάγεται συγκεκριμένη πίεση αερίου αντιδρώντος από τον αποθηκευτικό χώρο στο ρυθμιστικό δοχείο, μέσω ρυθμιστικής βαλβίδας (needle valve) φτάνοντας στη συνεχεία στον τριχοειδή σωλήνα, όπου και τελικά διαμέσου αυτού καταλήγει στην περιοχή του αντιδραστήρα. Τα ρυθμιστικά δοχεία είναι κατασκευασμένα από πυρίμαχο γυαλί και έχουν μεγάλο όγκο ($V = 0.5 - 1.5 \text{ lt}$), ώστε η παροχή των αντιδρώντων να διατηρείται σταθερή για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς να χρειάζεται να ρυθμίζεται συνεχώς η πίεση. Σε κάθε γραμμή τροφοδοσίας υπάρχουν

δύο γυάλινοι τριχοειδείς σωλήνες διαφορετικού μήκους και εσωτερικής διαμέτρου, οι οποίοι εξασφαλίζουν τις απαιτούμενες μοριακές συνθήκες στον αντιδραστήρα, ανάλογα με την παροχή των αντιδρώντων που επιθυμείται. Επίσης έχει προσαρτηθεί επιπλέον ένας τρίτος γυάλινος σωλήνας διαμέτρου 1cm, ο οποίος χρησιμοποιείται σε ειδικές περιπτώσεις. Ο όγκος του ρυθμιστικού δοχείου και του σωλήνα μέχρι τα τριχοειδή έχει μετρηθεί με εκτόνωση γνωστής πίεσης αερίου He από πρότυπο ογκομετρημένο δοχείο προς την περιοχή του ρυθμιστικού δοχείου.



Σ.5.1 - Το σύστημα ροής και τα επιμέρους τμήματά του.

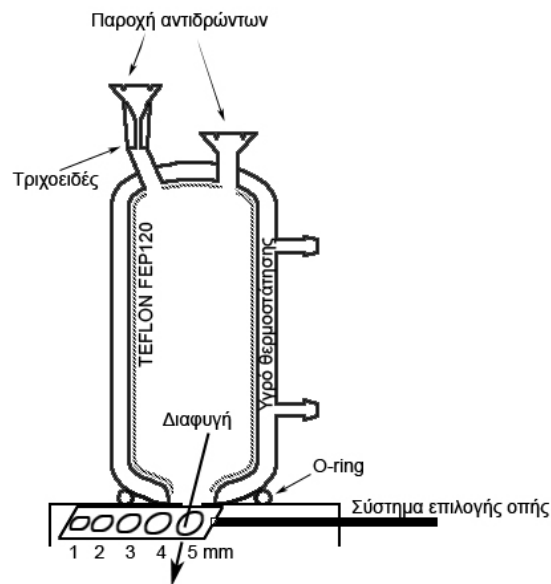
Η μέτρηση της πίεσης του αερίου που υπάρχει στην κάθε γραμμή, και συγκεκριμένα από την περιοχή του ρυθμιστικού δοχείου έως πριν τον τριχοειδή σωλήνα, πραγματοποιείται με την χρήση πυκνωτικού μανομέτρου μεμβράνης (Validyne). Τα ειδικά κατασκευασμένα μανόμετρα αποτελούνται από μέταλλο και ο τρόπος λειτουργίας τους στηρίζεται στη παραμόρφωση της μεμβράνης καθώς εντοπίζει διαφορά πίεσης μεταξύ των δυο πλευρών της. Για το λόγο αυτό, η μία πλευρά της μεμβράνης αντλείται συνεχώς από μία μηχανική αντλία με αποτέλεσμα η μία πλευρά της να «αισθάνεται» την ελάχιστη πίεση του 1 mTorr η οποία αποτελεί και το σημείο αναφοράς (μηδέν) για την μέτρηση της πίεσης στην γραμμή τροφοδοσίας. Τα πυκνωτικά μανόμετρα μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκαν είναι ικανά να μετρούν με ακρίβεια 0.1 Torr στην περιοχή των 0–65 Torr, ενώ για μεγαλύτερες πιέσεις το σφάλμα μέτρησης αυξάνεται. Η βαθμονόμηση των μανομέτρων πραγματοποιείται τροφοδοτώντας το κάθε ρυθμιστικό δοχείο με

διάφορες πιέσεις ευγενούς αερίου, στο εύρος λειτουργίας των μεμβρανών, και αντιπαραθέτοντας τις ενδείξεις με αυτές ενός μανομέτρου υδραργύρου, καθώς και ενός πιο ευαίσθητου μανομέτρου λαδιού, το οποίο έχει βαθμονομηθεί από αυτό του Hg ($1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr} = 12.649 \text{ mmOil}$), τα οποία έχουν προσαρτηθεί κατάλληλα στο σύστημα ροής. Η λειτουργία των πυκνωτικών μανομέτρων μεμβράνης ελέγχεται καθημερινά εφαρμόζοντας την ίδια πίεση αερίου και στις τρεις γραμμές τροφοδοσίας και ρυθμίζοντας το σημείο αναφοράς ώστε οι ενδείξεις στα μανόμετρα να είναι ίδιες.

5.3.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ

Ο αντιδραστήρας αποτελεί ένα από τα βασικότερα τμήματα της πειραματικής διάταξης VLPR. Η μελέτη και η κατασκευή ενός αντιδραστήρα θα πρέπει να περιλαμβάνει την γνώση των παραγόντων που μπορούν να επηρεάσουν την πειραματική διαδικασία, όπως η ετερογενής κατανάλωση των αντιδρώντων στα τοιχώματα του αντιδραστήρα, η ομαλή παροχή και διαφυγή των αντιδρώντων, αλλά και ο χρόνος παραμονής τους σε αυτόν.

Οι αντιδραστήρες, που προορίζονται για την μελέτη αντιδράσεων στην αέρια φάση, κατασκευάζονται εξ ολοκλήρου από πυρίμαχο γυαλί και έχουν κυλινδρικό σχήμα (Σ.5.2).



Σ.5.2 - Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα της τεχνικής VLPR – MS.

Η παροχή των αντιδρώντων γίνεται από τις κατάλληλα προσαρτημένες εισόδους στο πάνω μέρος του αντιδραστήρα, οι οποίες διαθέτουν τριχοειδή κατάληξη ώστε να αποφευχθούν, κατά το δυνατόν, φαινόμενα αντίστροφης ροής των μορίων.

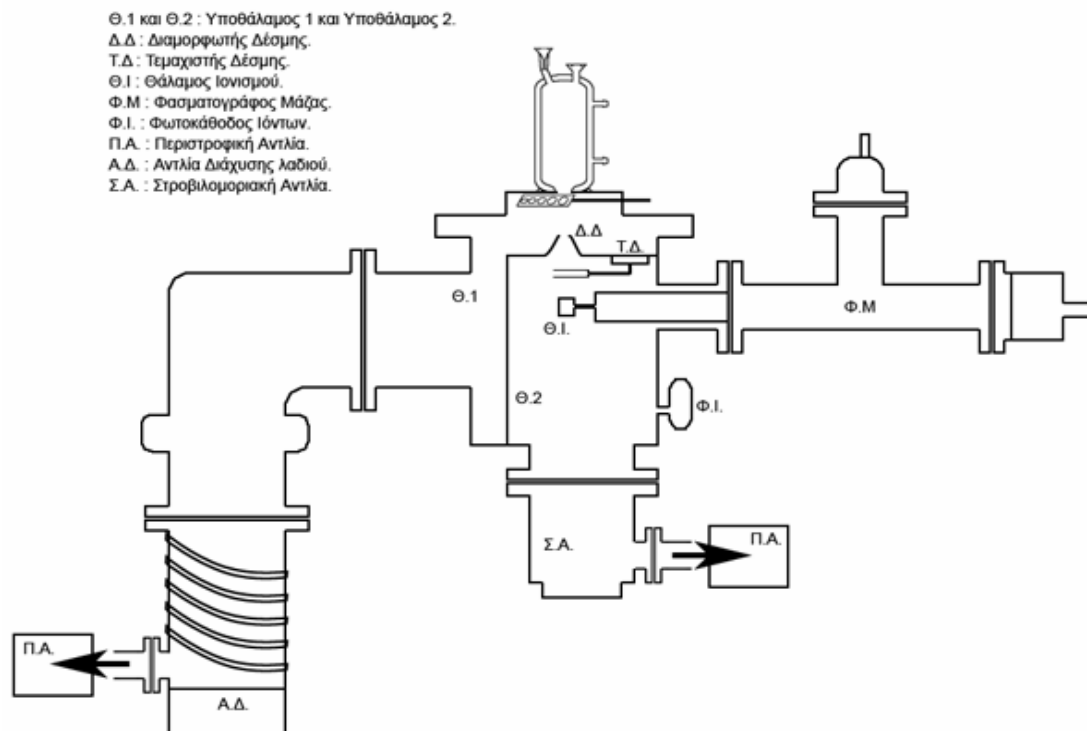
Σημαντικό σημείο για την σωστή διεξαγωγή των πειραμάτων αποτελεί η εξασφάλιση της χημικής αδράνειας των τοιχωμάτων. Για το λόγο αυτό, τα τοιχώματα του αντιδραστήρα επιστρώνονται εσωτερικά κατόπιν ειδικής κατεργασίας, με αδρανές πολυφθοριωμένο πολυμερές (TEFLON® FEP120)¹¹, το οποίο σχηματίζει ένα ομογενές, λεπτό υμένιο σε όλη την επιφάνεια των τοιχωμάτων. Η προσαρμογή του αντιδραστήρα, στην εξωτερική επιφάνεια του θαλάμου υψηλού κενού γίνεται με τη χρήση ελαστικού δακτυλίου (O-ring) στο κάτω χείλος του αντιδραστήρα. Η πλήρης στεγανότητα του αντιδραστήρα εξασφαλίζεται με την κατεργασία της εξωτερικής μεταλλικής επιφάνειας του θαλάμου υψηλού κενού, στο σημείο όπου προσαρτείται ο αντιδραστήρας και εφάπτεται με τον ελαστικό δακτύλιο, με κερί μίγματος αδρανών φθοριωμένων πολυμερών (Perfluoro wax – Halocarbon Products Corporation)¹². Ο αντιδραστήρας τοποθετείται σε τέτοια θέση, ώστε το κέντρο της κυκλικής εξόδου του να συμπίπτει με το κέντρο της οπής διαφυγής προς το θάλαμο υψηλού κενού. Η επιλογή της διαμέτρου (1–5 mm) της κυκλικής οπής διαφυγής γίνεται μέσω ολίσθησης του ειδικά κατασκευασμένου μεταλλικού συστήματος πολλαπλών οπών. Το μέγεθος της διαμέτρου της οπής διαφυγής που θα επιλεγεί εξαρτάται από την ταχύτητα της προς μελέτη αντίδρασης και των φαινομένων που επιθυμείται να παρακολουθηθούν.

Στην περίπτωση των πειραμάτων που διεξήχθησαν για την μελέτη της αντίδρασης ατομικού χλωρίου με το μόριο την ακετόνης, χρησιμοποιήθηκε διπλότοιχος γυάλινος αντιδραστήρας (Σ.5.2) ώστε να πραγματοποιηθούν πειράματα σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η θερμοστάτηση του αντιδραστήρα είναι εφικτή με την κυκλοφορία κατάλληλα επιλεγμένου υγρού στο διάκενο των δύο τοιχωμάτων του αντιδραστήρα. Η επιλογή της θερμοκρασίας του υγρού γίνεται μέσω θερμοστάτη ο οποίος είναι προσαρτημένος στον κυκλοφορητή. Στην περίπτωση της αντίδρασης των ριζών OH με μόρια ακετόνης ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε δυνατότητα θερμοστάτησης, ενώ ορισμένες γεωμετρικές διαφορές που υπάρχουν στο συγκεκριμένο αντιδραστήρα, σε σχέση με αυτόν που περιγράφηκε, αναφέρονται ακολούθως, στο κείμενο ανάπτυξης της τεχνικής επαγόμενου φθορισμού από λέιζερ (Laser Induced Fluoresence – LIF) στο σύστημα VLPR-LIF/MS.

5.3.3 ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ ΜΑΖΑΣ – ΣΥΣΤΗΜΑ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ

Ο μεταλλικός θάλαμος, στον οποίο τοποθετείται ο αντιδραστήρας, κατασκευάζεται από ανοξείδωτο χάλυβα και αποτελεί το θάλαμο υψηλού κενού ο

οποίος φιλοξενεί το σύστημα ανάλυσης της τεχνικής VLPR-MS. Το υψηλό κενό (1×10^{-7} Torr) που επιτυγχάνεται στον θάλαμο που βρίσκεται ο φασματογράφος μάζας, οφείλεται στον διαχωρισμό του κυρίως θαλάμου σε δύο τμήματα και την άντληση αυτών από δύο ξεχωριστά και ανεξάρτητα συστήματα εκκένωσης (Σ.5.3). Ο πρώτος υποθάλαμος (Θ1 – Σ.5.3), που συναντούν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα καθώς διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα, εκκενώνεται από μία αντλία διαχύσεως λαδιού (Balzers DIF 200) με ικανότητα άντλησης 930 lt s^{-1} , δημιουργώντας κενό της τάξης των 10^{-5} Torr.



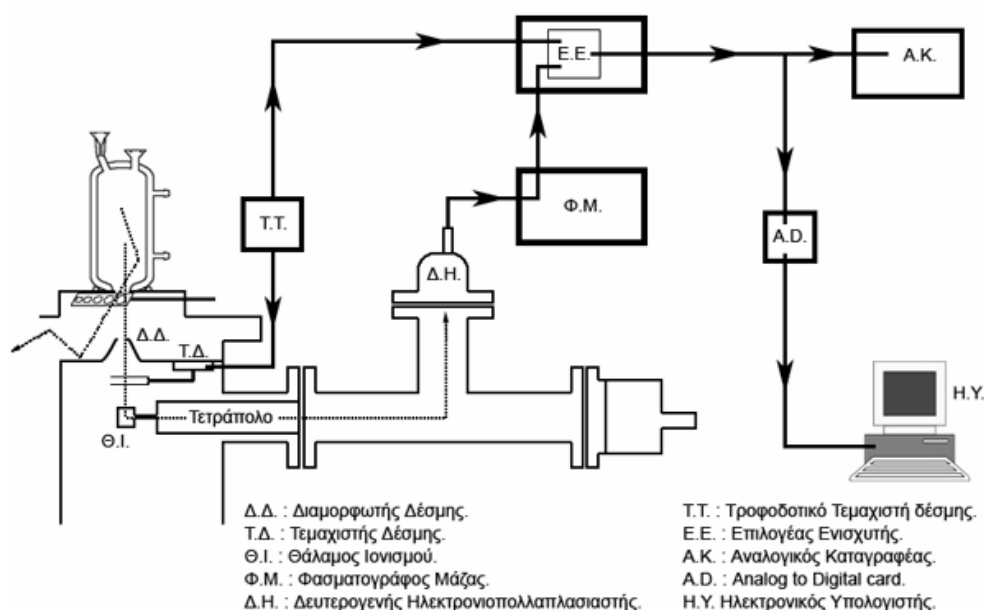
Σ.5.3 – Σχηματική αναπαράσταση του θαλάμου υψηλού κενού της τεχνικής VLPR-MS. Διακρίνεται το σύστημα εκκένωσης και ο φασματογράφος μάζας.

Οι δύο υποθάλαμοι επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω ενός μεταλλικού κώνου (skimmer), ο οποίος έχει την ικανότητα να σχηματίζει μία μοριακή δέσμη σωματιδίων, καθώς αυτά εισέρχονται στον δεύτερο υποθάλαμο (Θ2 – Σ.5.3), μέσω της κυκλικής οπής διαμέτρου 3 mm που διαθέτει. Αξίζει να σημειωθεί ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό των μορίων που διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα φτάνουν στο δεύτερο υποθάλαμο μέσω της οπής του διαμορφωτή δέσμης. Το τμήμα αυτό, που στεγάζει τον αναλυτή της τεχνικής, εκκενώνεται από μία στροβιλομοριακή αντλία (Balzers TPU 170) με ταχύτητα άντλησης 170 lt s^{-1} , επιτυγχάνοντας την αύξηση του κενού σε 1×10^{-7} Torr, καθιστώντας τη λειτουργία του φασματογράφου μάζας εφικτή και αποτελεσματική. Η ακριβής μέτρηση του κενού που επικρατεί στο δεύτερο τμήμα

του θαλάμου υψηλού κενού γίνεται με μία κατάλληλα προσαρτημένη φωτοκάθοδο ιόντων με νήμα βολφραμίου (ionization gauge). Η δημιουργία υψηλού κενού στον θάλαμο επιτυγχάνεται μέσω των δύο αντλιών που αναφέρθηκαν, οι οποίες για να λειτουργήσουν αποτελεσματικά και να αποφευχθεί οποιαδήποτε καταπόνηση τους υποστηρίζονται με δύο περιστροφικές αντλίες της εταιρίας Alcatel, δημιουργώντας αρχικά κενό της τάξης των 10^{-3} Torr, στους δύο υποθαλάμους. Στην περίπτωση του συστήματος VLPR-LIF/MS, όπου διεξήχθησαν τα πειράματα μελέτης της αντίδρασης της ρίζας OH, με το μόριο ακετόνης, η εκκένωση και των δύο υποθαλάμων πραγματοποιείται με την βοήθεια στροβιλομοριακών αντλιών. Στον πλευρικό υποθάλαμο (Θ2) χρησιμοποιείται η στροβιλομοριακή αντλία ATP-400 της εταιρίας Alcatel, ενώ στον θάλαμο που βρίσκεται ο φασματογράφος μάζας είναι προσαρτημένη η αντλία ATP-100 της ίδιας εταιρίας. Η ικανότητα άντλησης των δύο αντλιών είναι 400 lt s^{-1} και 100 lt s^{-1} αντίστοιχα, ενώ οι συνθήκες κενού που επικρατούν στον θάλαμο είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές που προαναφέρθηκαν για το σύστημα VLPR-MS.

Καθώς τα μόρια διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα, ένα μικρό ποσοστό αυτών περνάει στον δεύτερο υποθάλαμο με τη μορφή ευρείας μοριακής δέσμης λόγω της ύπαρξης του διαμορφωτή δέσμης στην είσοδο του υποθαλάμου. Ακολούθως, ακριβώς μετά την είσοδο τους συναντούν ένα μεταλλικό τεμαχιστή δέσμης (Σ.5.4) που διαθέτει δύο παράλληλα ελάσματα τα οποία πάλλονται με συχνότητα 200 Hz. Ο συνδυασμός της περιοδικής κίνησης των ελασμάτων και της κάθετης τοποθέτησης αυτών, ως προς την μοριακή δέσμη, έχει ως αποτέλεσμα την ημιτονοειδή διαμόρφωση της, πριν φτάσει στην περιοχή ιονισμού του φασματογράφου μάζας. Ο ρόλος της διαμόρφωσης της μοριακής δέσμης σε «πακέτα» μορίων είναι ο διαχωρισμός των μορίων που φτάνουν από τον αντιδραστήρα και αυτών που τυχαία κινούνται στο θάλαμο υψηλού κενού, εξυπηρετώντας την ακριβή ανάλυση των αντιδρώντων και των προϊόντων, που συνυπάρχουν στον αντιδραστήρα. Εν συνεχεία η διαμορφωμένη μοριακή δέσμη φτάνει στον θάλαμο ιονισμού (Σ.5.4) όπου και δημιουργούνται θετικά ιόντα, με μοναδιαίο συνήθως, φορτίο, τα οποία ακολούθως διαχωρίζονται από τον τετραπολικό αναλυτή, με βάση τον λόγο της μάζας τους προς το φορτίο (m/z). Τα θετικά ιόντα της επιλεγμένης μάζας ανιχνεύονται από ένα δευτερογενή πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων (Second Electron Multiplier - SEM) (Σ.5.4), ο οποίος τελικά δίνει το ανάλογο ηλεκτρικό σήμα στην κονσόλα χειρισμού του φασματογράφου μάζας. Για την λήψη του τελικού αποτελέσματος, όσον αφορά

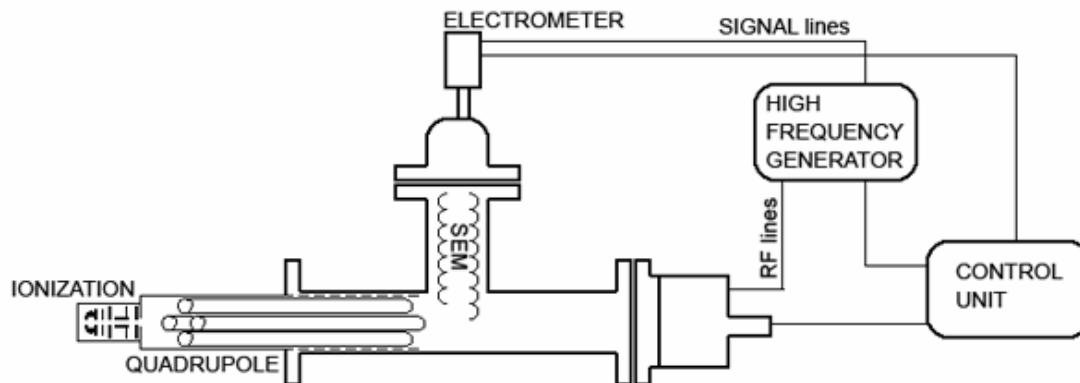
την ένταση του σήματος στο φασματογράφο μάζας, που χαρακτηρίζει το συγκεκριμένο αντιδρών ή προϊόν είναι απαραίτητη η συνδυαστική χρήση, τόσο του φασματογράφου μάζας όσο και του τεμαχιστή δέσμης. Ουσιαστικά με την βοήθεια ενός ηλεκτρονικού επιλογέα ενισχυτή (Lock-In amplifier) (Σ.5.4) η συχνότητα του σήματος του φασματογράφου μάζας συγκρίνεται με την συχνότητα του τεμαχιστή δέσμης (συχνότητα αναφοράς) και αν αυτή είναι ίδια (200 Hz), τότε το ηλεκτρικό σήμα του φασματογράφου μάζας επιλέγεται και ενισχύεται, επιτυγχάνοντας τελικά την αποκλειστική παρακολούθηση της αντίδρασης στο χώρο του αντιδραστήρα και συγχρόνως την ακριβή ανάλυσή της με την τεχνική της φασματογραφίας μαζών.



Σ.5.4 – Κατάλληλη συνδεσμολογία των συσκευών για την μελέτη μίας αντίδρασης με φασματομετρία μάζας.

Η καταγραφή του τελικού ηλεκτρικού σήματος που λαμβάνεται από την συσκευή επιλεκτικής ενίσχυσης πραγματοποιείται είτε απευθείας σε ένα αναλογικό καταγραφέα, είτε αποθηκεύεται σε ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή αφού πρώτα ψηφιοποιηθεί με την βοήθεια μίας κάρτας μετατροπής του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (Analog to Digital Card). Κατά την διαδικασία συλλογής των δεδομένων είναι απαραίτητη η ρύθμιση της χρονικής σταθεράς παρατήρησης του σήματος στον επιλογέα ενισχυτή, ώστε να υπάρχει η μικρότερη δυνατή διακύμανση στην ένταση του σήματος και επομένως να αυξάνεται ο λόγος σήματος προς θόρυβο (signal to noise ratio). Επίσης, είναι σημαντικό να υπάρχει ταχύτατη μετατροπή του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό, αλλά και μεγάλη συχνότητα συλλογής δεδομένων στην κάρτα ψηφιοποίησης που χρησιμοποιείται.

Ο τετραπολικός φασματογράφος μάζας¹³ που χρησιμοποιείται στην τεχνική VLPR-MS απαρτίζεται από το θάλαμο ιονισμού, το τετράπολο, που λειτουργεί ως αναλυτής, τον ανιχνευτή, την γεννήτρια δυναμικού ράδιο-συχνοτήτων και την κονσόλα διαχείρισης (Σ.5.5). Όπως προαναφέρθηκε η μοριακή δέσμη αφού διαμορφωθεί από τον τεμαχιστή εισέρχεται στην περιοχή του θαλάμου ιονισμού, ώστε να δημιουργηθούν τα θετικά ιόντα και τα ιονισμένα θραύσματα των μορίων. Ο ιονισμός των ουδέτερων μορίων, ριζών ή ατόμων ουσιαστικά λαμβάνει χώρα με πρόσκρουση σε αυτά ηλεκτρονίων υψηλής κινητικής ενέργειας (19eV). Η παραγωγή της δέσμης των ηλεκτρονίων γίνεται με αρχική θέρμανση νημάτων ρηνίου (Re) και εν συνεχεία τα εκτοξευμένα, από τα νήματα, ηλεκτρόνια επιταχύνονται λόγω της ύπαρξης διαφοράς δυναμικού προς την περιοχή από όπου διέρχεται η μοριακή δέσμη. Η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται για την επιτάχυνση της δέσμης ηλεκτρονίων ρυθμίζεται ώστε να αποδώσει την επιθυμητή κινητική ενέργεια (10-70eV) στα ηλεκτρόνια πριν την πρόσκρουση. Επίσης η διάταξη του θαλάμου ιονισμού είναι τέτοιας γεωμετρίας ώστε η μοριακή δέσμη να εισέρχεται κάθετα σε σχέση με την δέσμη των ηλεκτρονίων (Cross Beam Ion Source). Τα ιόντα που δημιουργούνται απομακρύνονται από την περιοχή του ιονισμού ταχύτατα με την εφαρμογή κατάλληλου δυναμικού και καθοδηγούνται προς το τετράπολο όπου πρόκειται να διαχωριστούν ανάλογα με τον λόγο της μάζας προς το φορτίο τους.



Σ.5.5 – Σχηματική αναπαράσταση του φασματογράφου μάζας στο σύστημα VLPR-MS.

Ο τετραπολικός αναλυτής (Σ.5.5) αποτελείται από τέσσερις μεταλλικές ράβδους τοποθετημένες συμμετρικά σε έναν κύλινδρο. Το κάθε ζεύγος αντιπαράλληλων ράβδων είναι ενωμένο ηλεκτρικά και αποτελούν τον θετικό και αρνητικό πόλο διαφοράς δυναμικού V , η οποία προέρχεται από την γεννήτρια δυναμικού υψηλών συχνοτήτων. Η τάση V αποτελείται από ένα δυναμικό V_1 και ένα εναλλασσόμενο δυναμικό υψηλών συχνοτήτων ($V_2 \cos \omega t$), οπότε ρυθμίζοντας τις

τιμές αυτών των δύο συνιστωσών του δυναμικού που εφαρμόζεται στις ράβδους είναι εφικτός ο διαχωρισμός των ιόντων σύμφωνα με τον λόγο m/z . Επομένως, οποιοδήποτε άλλο ιόν έχει διαφορετικό λόγο m/z από αυτό που έχει επιλεγεί, συγκρούεται στις ράβδους του τετράπολου και τελικά χάνει το θετικό φορτίο του και δεν ανιχνεύεται. Χαρακτηριστική ένδειξη της ικανότητας ανάλυσης που επιτυγχάνεται με το τετράπολο αποτελεί η διακριτική ικανότητα, η οποία ορίζεται ως ο διαχωρισμός δύο κορυφών με διαφορά μάζας Δm , όταν η αλληλοεπικάλυψη τους είναι μικρότερη από το 10% του ύψους της ψηλότερης κορυφής. Η ποιότητα ανάλυσης με ένα τετραπολικό φίλτρο αυξάνεται με την χρήση μεγαλύτερων ράβδων τόσο σε μήκος όσο και ακτίνα, αλλά και με την αύξηση της συχνότητας του εναλλασσόμενου δυναμικού.

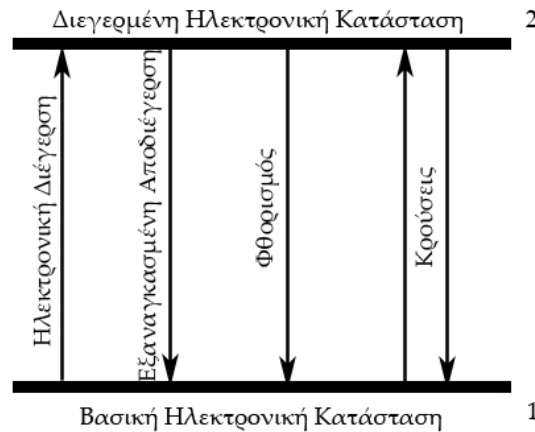
Η ανίχνευση της επιλεγμένης μάζας ιόντων πραγματοποιείται με την χρήση του δευτερογενή πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων (Σ.5.5). Ουσιαστικά, πρόκειται για μία κάθετα τοποθετημένη, ως προς το τετράπολο, διάταξη η οποία είναι ικανή να μετατρέψει το ιονικό ρεύμα σε ηλεκτρικό χρησιμοποιώντας μία σειρά δυνόδων. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα, καθώς προσκρούουν στην πρώτη δύνοδο επιφέρουν την εκτόξευση ηλεκτρονίων από αυτή. Εν συνέχεια τα παραγόμενα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τη δεύτερη κατά σειρά δύνοδο παράγοντας ακόμα μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Η διαδικασία συνεχίζεται λόγω του κατάλληλου προσανατολισμού των 17 δυνόδων, με αποτέλεσμα τη δυνατότητα ανίχνευσης έως και μερικών δεκάδων ιόντων. Το ηλεκτρικό σήμα μετατρέπεται σε δυναμικό, μέσω ενός ευαίσθητου ηλεκτρόμετρου, και τελικά μεταφέρεται στην κονσόλα διαχείρισης του φασματογράφου μάζας.

Η εξασφάλιση κατάλληλων συνθηκών κενού στον θάλαμο επιτρέπει την σωστή και μακροβιότερη λειτουργία του φασματογράφου μάζας και είναι απαραίτητη για την μέγιστη ευαισθησία και απόδοση όλων των τμημάτων που τον απαρτίζουν. Συγκεκριμένα, ο φασματογράφος μάζας τίθεται σε λειτουργία, μόνο εφόσον επιτευχθεί κενό της τάξης των 10^{-6} Torr, εφόσον για συνθήκες μεγαλύτερης πίεσης στον θάλαμο υπάρχει καταπόνηση των νημάτων του θαλάμου ιονισμού, καθώς και των ράβδων του τετραπόλου και σαφής κίνδυνος εκτεταμένης οξειδωσής τους.

5.4 ΦΛΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ LIF

Η φασματοσκοπία επαγόμενου φθορισμού από laser (Laser Induced Fluorescence - LIF)^{14,15} παρατηρήθηκε και αναφέρθηκε από τον Wood¹⁶ το 1905. Η

αρχή λειτουργίας της φασματοσκοπίας LIF στηρίζεται στην επαγόμενη ηλεκτρονική διέγερση ατόμων, μορίων ή ριζών και στην επακόλουθη αυθόρμητη εκπομπή φωτός (φθορισμός), κατά την αποδιέγερση τους. Σε ένα απλό μοντέλο (Σ.5.6) δύο ενεργειακών επιπέδων ενός ατόμου, ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος μπορεί να απορροφηθεί και να διεγείρει το άτομο από τη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση 1 στην διεγερμένη, ίδιας πολλαπλότητας, ηλεκτρονική κατάσταση 2.



Σ.5.6 - Σχηματική αναπαράσταση μεταπτώσεων μεταξύ δύο ενεργειακών επιπέδων ενός ατόμου..

Η ηλεκτρονική διέγερση του ατόμου επιφέρει μία σειρά φαινομένων εκπομπής ακτινοβολίας ή ανταλλαγής ενέργειας, εκ των οποίων ο φθορισμός αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της φασματοσκοπίας LIF. Η ένταση της ακτινοβολίας του φθορισμού, εξαρτάται τόσο από την πιθανότητα της μετάβασης, όσο και από την ανταγωνιστική ή συναγωνιστική δράση φαινομένων, όπως η εξαναγκασμένη αποδιέγερση και η ανταλλαγή ενέργειας μέσω κρούσεων μεταξύ των ατόμων. Το μοντέλο των δύο ενεργειακών καταστάσεων περιγράφει την απλούστερη περίπτωση διέγερσης ενός ατόμου, με αποτέλεσμα τον φθορισμό του. Βέβαια σε περιπτώσεις, όπου μελετάται ένα μόριο ή ρίζα, η ύπαρξη πολλαπλών ενεργειακών καταστάσεων, λόγω του πλήθους δονητικών και περιστροφικών βαθμών ελευθερίας σε κάθε ηλεκτρονική διαμόρφωση, περιπλέκει το φαινόμενο του φθορισμού. Συγκεκριμένα, το μόριο, αφού διεγερθεί ηλεκτρονικά, μπορεί να φθορίσει μεταπίπτοντας σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις, διαφορετικές όμως, από το βασικό ηλεκτρονικό του επίπεδο. Επίσης, είναι δυνατόν το μόριο κατόπιν της αρχικής του διέγερσης να μεταβεί θερμικά αποδιεγειρόμενο σε κάποια χαμηλότερη, αλλά κοντινή του ενεργειακά κατάσταση και ακολούθως να φθορίσει επιστρέφοντας στην βασική κατάσταση. Συνεπώς, η μελέτη ενός μορίου, ατόμου ή ριζας με την φασματοσκοπία

LIF είναι εφικτή, εφόσον έχει προσδιοριστεί και είναι γνωστό το φάσμα διέγερσης και φθορισμού που το χαρακτηρίζει.

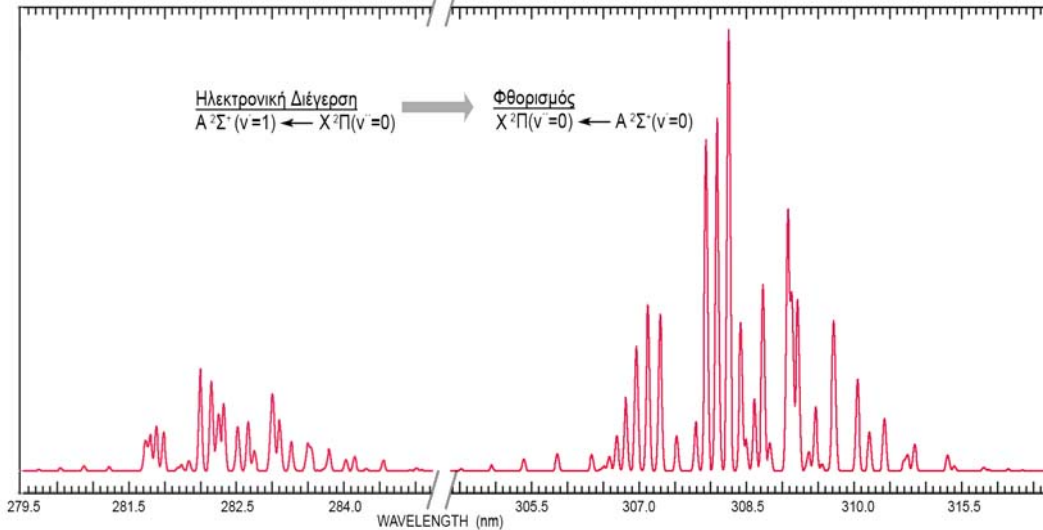
Η φασματοσκοπία LIF παράγει σημαντικές πληροφορίες, που σχετίζονται τόσο με την πληθυσμιακή κατανομή της διεγερμένης και της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης, όσο και με τη θερμοκρασιακή κατανομή στους βαθμούς ελευθερίας ενός μορίου. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει εκτενής χρήση της φασματοσκοπίας LIF, σε συνδυασμό με τεχνικές που αφορούν στην κινητική μελέτη χημικών συστημάτων, για την ανίχνευση και μέτρηση συγκέντρωσης αντιδρώντων ή προϊόντων.

Κατά την παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε η τεχνική του VLPR συζευγμένη με τη συνδυαστική φασματοσκοπία LIF/MS. Πιο συγκεκριμένα η LIF χρησιμοποιήθηκε για την ανίχνευση και μέτρηση των ριζών OH κατά την αντίδρασή τους με την ακετόνη, ενώ η τεχνική της φασματομετρίας μαζών χρησιμοποιήθηκε στην ποσοτική ανίχνευση, τόσο της ακετόνης όσο και των υπόλοιπων σταθερών αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης. Το πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας LIF είναι το χαμηλό σήμα υποβάθρου που τη χαρακτηρίζει, ιδιαίτερα στην περίπτωση, όπου το μήκος κύματος της ακτινοβολίας του laser, που χρησιμοποιείται για την διέγερση, διαφέρει κατά πολύ από το μήκος κύματος εκπομπής του φθορισμού. Ιδιαίτερα σημαντικό πλεονέκτημα της φασματοσκοπίας LIF είναι επίσης, το χαμηλό όριο ανίχνευσης που τη χαρακτηρίζει, εφόσον για την περίπτωση των ριζών OH έχει αναφερθεί όριο ανίχνευσης¹⁷ μέχρι και 10^8 molecules cm^{-3} . Μειονέκτημα της φασματοσκοπίας LIF αποτελεί το γεγονός της αποδιέγερσης των μορίων στην ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση μέσω κρούσεων με άλλα μόρια, το οποίο φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητας της τεχνικής, κατά τις περιπτώσεις που εφαρμόζεται σε συστήματα που επικρατούν συνθήκες υψηλής πίεσης και μελετώνται χημικά μόρια που αποτελούν ικανούς καταστολείς των μορίων της διεγερμένης κατάστασης μέσω κρούσεων (Quenchers). Για παράδειγμα, σε μελέτες της μεθόξυ ρίζας¹⁸ (CH_3O), με φασματοσκοπία LIF, έχει αναφερθεί ότι υπό συνθήκες σχετικά χαμηλής πίεσης (25 Torr) μόρια όπως το H_2 , Xe , CO , CH_4 και $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ αποτελούν ικανούς καταστολείς του φθορισμού.

5.4.1 ΑΝΙΧΝΕΥΣΗ ΡΙΖΩΝ OH

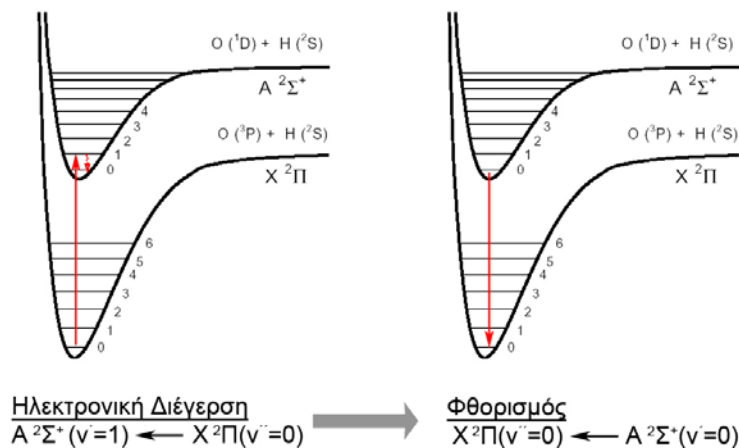
Η φασματοσκοπία LIF έχει χρησιμοποιηθεί κατά κόρον, από ερευνητικές ομάδες για την ανίχνευση και την ποσοτική μέτρηση των ριζών OH¹⁹⁻²³. Το φάσμα

απορρόφησης και φθορισμού των ριζών OH (Σ.5.7)^{24,25} είναι επαρκώς χαρακτηρισμένο και περιλαμβάνει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες που χρειάζονται για την επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος της laser ακτινοβολίας, προκειμένου να εφαρμοστεί η τεχνική LIF για την παρατήρησή τους.



Σ.5.7 – Φάσμα απορρόφησης και φθορισμού της ρίζας OH, για την περιοχή των 280-284 nm και 305-316 nm αντίστοιχα.

Οι παρατηρούμενες μεταπτώσεις στο φάσμα απορρόφησης και φθορισμού των ριζών OH (Σ.5.7), περιέχουν απαραίτητες πληροφορίες σχετικά με τη δομή της δυναμικής ενεργειακής επιφάνειας του OH (Σ.5.8) και των επιτρεπτών μεταπτώσεων μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων, ώστε τελικά οι παρατηρούμενες μεταπτώσεις να χρησιμοποιηθούν, κατά την ανίχνευση του OH με την φασματοσκοπία LIF.



Σ.5.8 – Ενεργειακές μεταπτώσεις στην δυναμική ενεργειακή επιφάνεια της ρίζας OH, κατά την διαδικασία επαγόμενου φθορισμού από λέιζερ ακτινοβολίας 282 nm.

Η ανίχνευση των ριζών OH κατά την εφαρμογή της τεχνικής VLPR-LIF/MS πραγματοποιείται με τη χρήση μονοχρωματικής ακτινοβολίας μήκους κύματος 282 nm, για την διέγερση. Η παρατήρηση του επαγόμενου φθορισμού τους (Σ.5.7), με την

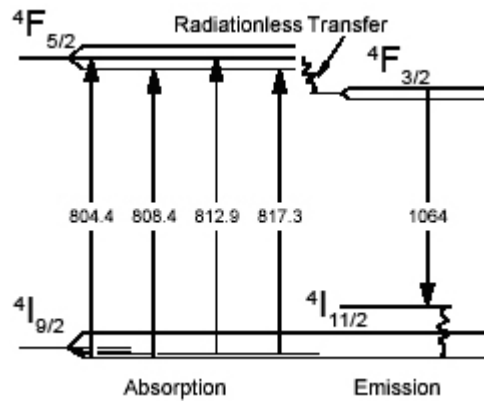
χρήση κατάλληλου ανιχνευτή, γίνεται στην περιοχή των 308nm. Όπως φαίνεται στο σχήμα (Σ.5.8) η μονοχρωματική ακτινοβολία των ριζών OH με 282 nm προκαλεί τη διέγερσή τους στην πρώτη δονητική στάθμη της ηλεκτρονικής κατάστασης $A^2\Sigma^+(v'=1)$. Εν συνεχεία μεταπίπτουν προς το βασικό δονητικό επίπεδο ($v'=0$) της ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης μέσω κρούσεων, είτε με τα τοιχώματα είτε με άλλα μόρια. Τελικά, ο φθορισμός των ριζών OH συμβαίνει στην περιοχή των 308nm και το σύστημα αποδιεγυρόμενο επιστρέφει στη θεμελιώδη του κατάσταση $X^2\Pi(v''=0)$. Ο χρόνος ζωής της ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης $A^2\Sigma^+$ είναι περίπου $1\mu s$ ²⁶. Η μετάβαση $A^2\Sigma^+(v'=0) \rightarrow X^2\Pi(v''=0)$ κατέχει τη σημαντικότερη συνεισφορά στη συνολική ένταση του εκπεμπόμενου φθορισμού, εφόσον η διαδικασία αποδιέγερσης στο βασικό δονητικό επίπεδο της κατάστασης $A^2\Sigma^+$ είναι κατά πολύ ταχύτερη ($\tau=10^{-14}s$). Μπορεί όμως να υπάρχει μικρή συνεισφορά από τον φθορισμό που προκύπτει από την αποδιέγερση της βασικής δονητικής κατάστασης της $A^2\Sigma^+$ προς τις δονητικές καταστάσεις ($v''=1,2..$) της $X^2\Pi$. Για την αποφυγή της συνεισφοράς αυτής αλλά και της συνεισφοράς από δυνητικά υπάρχον διάχυτο φως χρησιμοποιούνται κατάλληλα φίλτρα, ώστε να γίνεται επιλεκτικά μόνο η μέτρηση του φθορισμού της επιλεγμένης μετάπτωσης. Η επιλογή του μήκους κύματος της ακτινοβολίας για τη διέγερση των ριζών OH έγινε με βάση την ικανοποιητική απόδοση κατά την συλλογή της έντασης φθορισμού, εφόσον η διαφορά ($\Delta\lambda=27$ nm) μεταξύ του μήκους κύματος ακτινοβολίας διέγερσης και φθορισμού έχει ως αποτέλεσμα τον υψηλό λόγο έντασης σήματος προς σήμα υποβάθρου (S/N). Όμως έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στην βιβλιογραφία, όπου για τη διέγερση του OH ($A^2\Sigma^+(v'=0) \leftarrow X^2\Pi(v''=0)$) χρησιμοποιείται φως ίδιου μήκους κύματος (308 nm), με αυτό του φθορισμού (Resonance Fluorescence)²⁷, ώστε τελικά να επιτευχθεί μεγάλη ένταση σήματος φθορισμού, στον ανιχνευτή. Το μειονέκτημα της διεργασίας αυτής είναι η ύπαρξη αυξημένου σήματος υποβάθρου και η επακόλουθη περιπλοκή των παρατηρούμενων φαινομένων. Αξίζει να σημειωθεί ότι στο σύστημα VLPR-LIF/MS, λόγω των χαμηλών συνθηκών πίεσης που επικρατούν στον αντιδραστήρα, φαινόμενα αποδιέγερσης των διεγερμένων ριζών OH στην κατάσταση $A^2\Sigma^+$ μέσω κρούσεων με μόρια όπως H_2 , He Ar, Xe, CO_2 και CF_4 (Quenching) είναι πολύ ασθενή.

5.4.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Η πειραματική παρατήρηση και ποσοτική ανίχνευση των ριζών OH με φασματοσκοπία LIF, στην τεχνική VLPR-LIF/MS, προϋποθέτει αρχικά, την ύπαρξη μονοχρωματικής ακτινοβολίας 282 nm, η οποία δημιουργείται από μία κατάλληλα επιλεγμένη συστοιχία *laser* και οπτικών. Εν συνεχεία ο αντιδραστήρας πρέπει να είναι κατάλληλα σχεδιασμένος, ώστε κατόπιν εισόδου της ακτινοβολίας στο εσωτερικό του και διέγερσης των ριζών OH, να συλλέγεται η μεγαλύτερη δυνατή στερεά γωνία του σήματος του σφαιρικά διαδιδόμενου φθορισμού, από κατάλληλα προσαρτημένο ανιχνευτή, προκειμένου να διασφαλιστεί η μέγιστη δυνατή ευαισθησία της τεχνικής.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή της επιθυμητής ακτινοβολίας στα 282 nm αποτελείται από ένα παλμικό *laser* στερεάς κατάστασης (Nd:YAG), ένα παλμικό *laser* χρωστικής (*dye laser*) και ένα μη γραμμικό κρύσταλλο διπλασιασμού συχνότητας (Second Harmonic Generator, BBOIII). Η μονάδα εκπομπής εξαναγκασμένης ακτινοβολίας, στο Nd:YAG²⁸⁻³¹ *laser* αποτελείται από μία κρυσταλλική ράβδο Y₃Al₅O₁₂ (Yttrium Aluminum Garnet - YAG), στο πλέγμα της οποίας μερικά ιόντα Y⁺³ έχουν αντικατασταθεί από Nd⁺³ (~10%). Το χρώμα του κρυστάλλου είναι πορφυρό, η πυκνότητα του Y₃Al₅O₁₂, 4.55 gr cm⁻³ και το σημείο τήξης του 1970 °C. Ωστόσο, το δραστικό και συγχρόνως απαραίτητο συστατικό για την εκπομπή της ακτινοβολίας *laser* είναι τα ιόντα Νεοδυμίου (Nd⁺³) στον κρύσταλλο Y₃Al₅O₁₂ και ακριβώς για το λόγο αυτό ο κρύσταλλος του Y₃Al₅O₁₂ καλείται και κρύσταλλος «φιλοξενίας».

Η συνολική διαδικασία εκπομπής εξαναγκασμένης ακτινοβολίας περιλαμβάνει 4 ενεργειακά επίπεδα του Nd⁺³ (Σ.5.9) οπότε χαρακτηρίζεται ως *lasing* τεσσάρων επιπέδων. Η αρχική διέγερση των ιόντων από τη θεμελιώδη ⁴I_{9/2} κατάσταση του Νεοδυμίου στην διεγερμένη ⁴F_{5/2} προκαλείται από δυο λυχνίες στιγμιαίας λάμψης (*flash lamps*) που περιβάλλουν την κρυσταλλική ράβδο και λειτουργούν εφαρμόζοντας τάση 1680V. Εν συνεχεία ο διεγερμένος πληθυσμός Nd⁺³ της ⁴F_{5/2} μεταπίπτει, μέσω κρούσεων και ανταλλαγή θερμικής ενέργειας, στην κατάσταση ⁴F_{3/2} δημιουργώντας συγχρόνως πληθυσμιακή περίσσεια στην ⁴F_{3/2} κατάσταση συγκριτικά με την ⁴I_{11/2}. Η ακτινοβολία *laser* παράγεται κατά την εξαναγκασμένη αποδιέγερση του πληθυσμού από την κατάσταση ⁴F_{3/2} στην ⁴I_{11/2}.



Σ.5.9 – Ενεργειακές μεταπτώσεις του Nd^{+3} κατά την δημιουργία εξαναγκασμένης εκπομπής.

Η ενεργειακή διαφορά των δύο καταστάσεων αντιστοιχεί σε μήκος κύματος 1064 nm, και αποτελεί τη θεμελιώδη ακτινοβολία που παράγει ένα Nd:YAG laser. Το πλέον κρίσιμο στάδιο για την εκπομπή laser ακτινοβολίας είναι η αναστροφή πληθυσμού. Στην προκειμένη περίπτωση η αναστροφή πληθυσμού διασφαλίζεται λόγω της ιδιότητας των ιόντων Nd^{+3} να μεταπίπτουν πολύ αργά από την κατάσταση $4F_{3/2}$ στην $4I_{11/2}$, ενώ συγχρόνως η θερμική αποδιέγερση από την $4I_{11/2}$ προς την βασική κατάσταση συντελείται τάχιστα. Με τον τρόπο αυτόν, τα ιόντα Nd^{+3} επαναμεταφέρονται, σε ελάχιστο χρόνο, προς τη διεγερμένη $4F_{3/2}$ κατάσταση και συνεχίζεται η διεργασία. Ο χρόνος ζωής της διεγερμένης κατάστασης $4F_{3/2}$ είναι περίπου 270 μs ενώ η διαδικασία μεταφοράς της θερμικής ενέργειας της τάξης των 10^{-14} s.

Το φαινόμενο της εξαναγκασμένης εκπομπής ακτινοβολίας έχει την σημαντική ιδιότητα να παράγει σύμφωνα (coherence) κύματα ίδιας συχνότητας, τα οποία συμβάλλοντας ενισχυτικά μέσα σε μία οπτική κοιλότητα (oscillator) επάγουν τη δημιουργία ενός πολύ στενού παλμού που χαρακτηρίζεται από μικρή διάρκεια (5.6 ns), μεγάλη ένταση και πολύ μικρό φασματικό εύρος. Η οπτική κοιλότητα συνίσταται από δύο κάτοπτρα υψηλής ανακλαστικότητας τα οποία εγκλωβίζουν την μονοχρωματική ακτινοβολία από την αυθόρμητη αποδιέγερση, αναγκάζοντας την να εισέλθει και πάλι από την κρυσταλλική ράβδο. Με τον τρόπο αυτό προκαλείται η εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας και η επακόλουθη ενίσχυση της έντασης της. Το φαινόμενο αυτό δρα ενισχυτικά στην αύξηση της έντασης για το χρονικό διάστημα το οποίο καθορίζεται από την τεχνική Q-switching, με την βοήθεια της οποίας παράγονται παλμοί ακτινοβολίας 1064 nm, με σύντομη διάρκεια (~6 ns) και υψηλή ενέργεια (910 mJ pulse⁻¹), ενώ η συχνότητα των εξερχόμενων παλμών είναι 10 Hz. Η τεχνική Q-switching καθορίζει την χρονική στιγμή κατά την οποία

απελευθερώνεται ο παλμός του λέιζερ, χρησιμοποιώντας μία διάταξη, τοποθετημένη ανάμεσα στους καθρέπτες του ταλαντωτή, που αποτελείται από ένα κελί Pockels και δύο πολωτές. Η αλλαγή της πόλωσης του ηλεκτρομαγνητικού κύματος με την εφαρμογή δυναμικού στο κελί Pockels καθορίζει την απελευθέρωση της ακτινοβολίας λέιζερ από την κοιλότητα. Ο χρόνος που επιλέγεται, μέσω της τεχνικής Q-switching, για την δέσμευση της ακτινοβολίας στην κοιλότητα είναι συγκρίσιμος με τον χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης ${}^4F_{3/2}$ ενώ επιπλέον καθορίζει και την παραγόμενη ενέργεια του λέιζερ.

Η συγκεκριμένη διάταξη του Nd:YAG συμπεριλαμβάνει έναν μη γραμμικό διηλεκτρικό πολωτή διπλασιασμού συχνότητας (Second Harmonic Generator – SHG) προσδίδοντάς της με τον τρόπο αυτό τη δυνατότητα γένεσης της δεύτερης (532 nm) και τρίτης αρμονικής (355 nm) της θεμελιώδους μετάβασης με κατάλληλη σύνθεση φωτονίων. Συγκεκριμένα, η παραγωγή των δύο αρμονικών πραγματοποιείται με την χρήση μη γραμμικών διηλεκτρικών πολωτών. Ο κρύσταλλος διπλασιασμού συνδυάζοντας δύο φωτόνια, με μήκος κύματος 1064 nm, και σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας παράγει την δεύτερη αρμονική της, δηλαδή τα 532 nm:

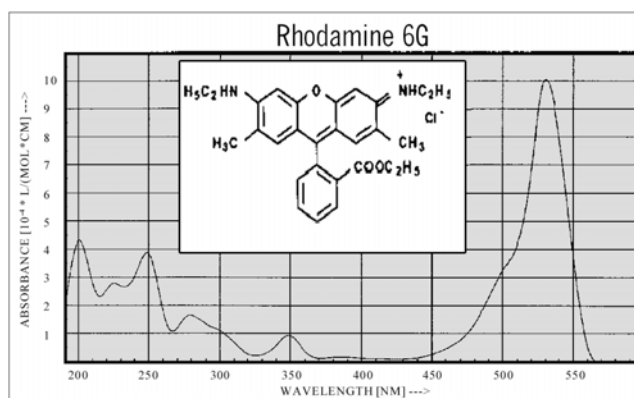
$$\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_p} \quad (\text{E.5.10})$$

Παρόμοια η τρίτη αρμονική ($\lambda=355$ nm) παράγεται με τον συνδυασμό ενός φωτονίου από την θεμελιώδη μετάπτωση των 1064 nm και ενός φωτονίου με μήκος κύματος 532 nm. Η δεύτερη αρμονική παράγεται με μέγιστη ενέργεια $410 \text{ mJ pulse}^{-1}$, ενώ η μέγιστη ενέργεια της τρίτης αρμονικής ισούται με $165 \text{ mJ pulse}^{-1}$.

Για τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη αρμονική (532 nm). Η εξερχόμενη από το Nd:YAG laser, δέσμη κατευθύνεται με δύο κάτοπτρα (ένα μερικής και ένα ολικής ανάκλασης κάτοπτρο) προς το laser χρωστικής (DYE Laser)^{32,33}. Η ακτινοβολία, στα 532 nm, που εισέρχεται στο Dye laser δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 60 mJ pulse^{-1} , ώστε αφενός μεν να μην καταστρέφονται τα οπτικά του dye και αφετέρου δε να μην αποικοδομείται η χρωστική. Η μονοχρωματική ακτινοβολία των 532 nm χρησιμοποιείται ως ακτινοβολία «άντλησης» (αναστροφή πληθυσμών) της χρησιμοποιούμενης χρωστικής.

Εισερχόμενη η δέσμη του Nd:YAG στο λέιζερ χρωστικής κατευθύνεται από μία σειρά οπτικών προς μια διαφανή κυβέττα η οποία περιέχει το διάλυμα της χρωστικής. Στα συγκεκριμένα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ως χρωστική η

Rhodamine 6G με τη μορφή διαλύματός της σε μεθανόλη, περιεκτικότητας 0.1 gr/lit, το οποίο όπως φαίνεται στο σχήμα (Σ.5.10) απορροφά ισχυρά στην περιοχή των 532 nm.

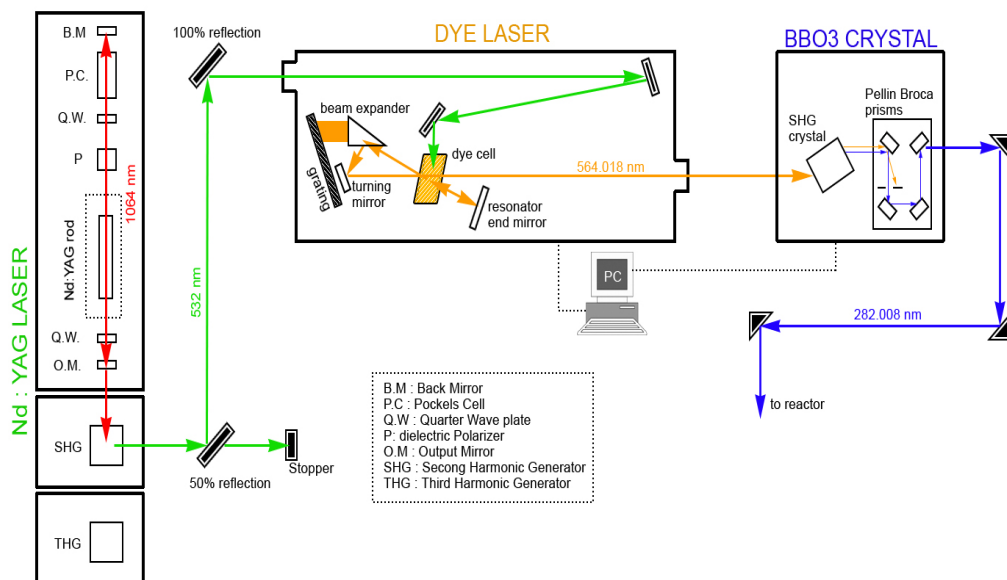


Σ.5.10 – Ο στεροχημικός τύπος της Rhodamine 6G και το φάσμα απορρόφησης της.

Το φάσμα του φθορισμού της Rhodamine 6G εμφανίζει μία σχετικά ευρεία πάντα στην περιοχή των 555 έως 585 nm, με μέγιστη ένταση φθορισμού σε μήκος κύματος 566 nm. Η επιλογή της συγκεκριμένης χρωστικής έγινε σύμφωνα με την μέγιστη εκπομπή φθορισμού της στα 566 nm, εφόσον αυτό το μήκος κύματος είναι κοντά στην ακτινοβολία των 564 nm που επιθυμείται να παραχθεί από το dye laser. Η συνεχής τροφοδοσία και κυκλοφορία του διαλύματος της χρωστικής στην κυβέττα πραγματοποιήθηκε με κατάλληλο κυκλοφορητή που συνοδεύει το laser χρωστικής.

Η διαδικασία παραγωγής της επιθυμητής ακτινοβολίας ξεκινά με την ακτινοβολία της χρωστικής με την δέσμη των 532 nm, οπότε και λαμβάνει χώρα η διέγερσή της, από την βασική κατάσταση 1S_0 στη διεγερμένη 1S_1 . Εξαιτίας της αρωματικότητας της ένωσης και οι δύο καταστάσεις απαρτίζονται από πολλά, κοντινά ενεργειακά επίπεδα με αποτέλεσμα ο φθορισμός που ακολουθεί να μην αποτελείται από διακεκριμένες φασματικές γραμμές αλλά από μία συνεχή μπάντα μεγάλου φασματικού εύρους. Ο φθορισμός εκπέμπεται σφαιρικά προς όλες τις κατευθύνσεις, ενώ ακριβώς δίπλα από την κυβέττα υπάρχει ένα κάτοπτρο, το οποίο ανακλά τον φθορισμό που φτάνει, κατευθύνοντας την ακτινοβολία προς το κέντρο της κυβέττας, για την περαιτέρω ενίσχυση της έντασης φθορισμού. Η διαδικασία αυτή αναφέρεται ως προενισχυτική (preamplifying) για την αύξηση της έντασης του φθορισμού. Η ενισχυμένη ακτινοβολία του φθορισμού της χρωστικής, εξερχόμενη από την κυβέττα κατευθύνεται προς το φράγμα περίθλασης (grating). Στο σημείο αυτό και με ακριβή ρύθμιση της γωνίας του φράγματος περίθλασης, ελεγχόμενης από υπολογιστή, ανακλάται η ακτινοβολία με το επιθυμητό μήκος κύματος (564 nm). Στη

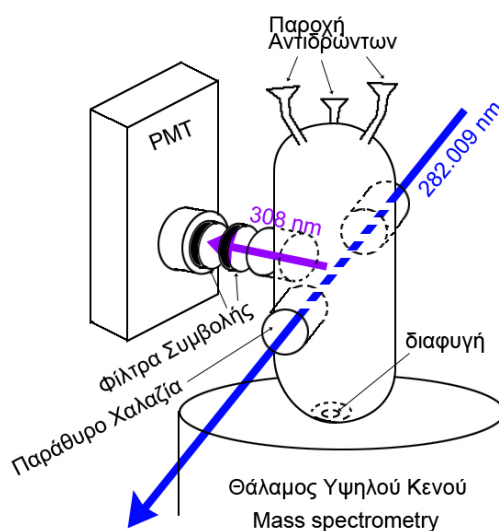
συνέχεια, κατάλληλα περιστρεμμένο κάτοπτρο, στέλνει τη σχηματισμένη δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας διαμέσου της κυβέτας, προκαλώντας την επιλεκτική ενίσχυση του μήκους κύματος που επιθυμείται. Η ενισχυμένη (9 mJ pulse^{-1}) δέσμη των 564 nm , με τη χρήση κατάλληλων οπτικών εξέρχεται του laser, και εισέρχεται στον κρύσταλλο υποδιπλασιασμού του μήκους κύματος. Ο κρύσταλλος που χρησιμοποιείται είναι κατασκευασμένος από βορικό βάριο (Baric Borate – BBO III), ενώ είναι ικανός να διπλασιάσει την συχνότητα μηκών κύματος από 540 έως 835 nm , ανάλογα με την γωνία, που σχηματίζει ως προς την δέσμη. Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στη μη γραμμική αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με τον διηλεκτρικό κρύσταλλο και πρόκειται για την ίδια διαδικασία με αυτή της παραγωγής της δεύτερης αρμονικής συχνότητας στο Nd:YAG λέιζερ. Η παραγόμενη δέσμη περιέχει, κατά κύριο λόγο, ακτινοβολία μήκους κύματος 282 nm , ενώ υπάρχει και μικρή συνεισφορά από το μήκος κύματος της αρχικής ακτινοβολίας (564 nm). Προκειμένου να απομονωθεί το επιθυμητό μήκος κύματος χρησιμοποιείται μία διάταξη τεσσάρων οπτικών πρισμάτων (Pellin Broca) με τη χρήση της οποίας επιτυγχάνεται ο πλήρης διαχωρισμός τους. Η οριζόντια πολωμένη ακτινοβολία που τελικά εξέρχεται από τον BBO III, κατευθύνεται προς τον αντιδραστήρα με την χρήση τριών πρισμάτων.



Σ.5.11 - Η διάταξη των λέιζερ που χρησιμοποιήθηκε για τη παραγωγή ακτινοβολίας μήκους κύματος 282 nm .

Η δέσμη κατευθυνόμενη προς τον αντιδραστήρα διέρχεται μέσω μιας ίριδας, μεταβλητής διαμέτρου, ώστε να επιλεγθεί η διατομή της δέσμης και η αντίστοιχη ενέργεια ακτινοβολίας. Η εισερχόμενη δέσμη ακτινοβολίας στο αντιδραστήρα έχει ενέργεια $\sim 200 \mu\text{J pulse}^{-1}$. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιείται στην τεχνική

VLPR-LIF/MS είναι ένα τυπικός αντιδραστήρας τριών εισόδων, με όλα τα χαρακτηριστικά τα οποία προαναφέρθηκαν, αλλά με ορισμένες γεωμετρικές διαφορές που αφορούν στην εισαγωγή της δέσμης, αλλά και στη συλλογή του σήματος φθορισμού των ριζών OH (Σ.5.12). Συγκεκριμένα, κάθετα ως προς την παροχή των αερίων και στο ίδιο επίπεδο διάδοσης της δέσμης, έχουν προσαρτηθεί στον αντιδραστήρα δύο γυάλινα στελέχη τα οποία φέρουν παράθυρα χαλαζία στα άκρα τους, ώστε να είναι εφικτή η εισαγωγή και εξαγωγή της δέσμης από αυτόν. Η διατομή των γυάλινων στελεχών είναι περίπου 2 cm, ενώ το μήκος τους δεν ξεπερνά τα 4 cm. Τα παράθυρα χαλαζία είναι διαπερατά στην υπεριώδη ακτινοβολία και είναι τοποθετημένα σε γωνία 54° (Brewster angle) ως προς το οριζόντιο επίπεδο πόλωσης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, για τον περιορισμό φαινομένων σκέδασης και της επακόλουθης μείωσης του σήματος υποβάθρου. Προκειμένου, επίσης να αποφευχθεί η είσοδος φωτός στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, από τον περιβάλλοντα χώρο και η σκέδασή της να αυξήσει το σήμα υποβάθρου, ο αντιδραστήρας καλύπτεται εξωτερικά με αδιαφανές υλικό. Ο αντιδραστήρας έχει επίσης προσαρτημένο ένα ακόμη στέλεχος, με παράθυρο χαλαζία, κάθετα τοποθετημένο στο μέσο της ευθείας των δύο γυάλινων στελεχών και στο ίδιο ύψος με αυτά.



Σ.5.12 - Ο αντιδραστήρας της τεχνικής VLPR-LIF/MS, για την μελέτη αντιδράσεων ριζών OH.

Διαπερνώντας το συγκεκριμένο παράθυρο χαλαζία, η ακτινοβολία φθορισμού των ριζών OH, κατευθύνεται προς τον φωτοπολλαπλασιαστή (Thorn-EMI 9781R, PMT), ο οποίος αποτελεί τον ανιχνευτή της τεχνικής LIF. Μεταξύ του παράθυρου χαλαζία και της φωτοκαθόδου του PMT, παρεμβάλλονται δύο φίλτρα συμβολής,

ώστε να φτάνει στον PMT, μόνο το φως στο φασματικό εύρος του ενδιαφέροντος φθορισμού. Τα φίλτρα συμβολής έχουν μέγιστη διαπερατότητα 50% σε μήκος κύματος 307.3 nm, οπότε και κρίνονται κατάλληλα για την παρατήρηση του φθορισμού της ρίζας OH, στα 308 nm. Η αρχή λειτουργίας του PMT βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Κατά την πρόσκρουση φωτονίων στη φωτοκάθοδο, απελευθερώνονται ηλεκτρόνια, και κατευθύνονται, με την εφαρμογή κατάλληλων δυναμικών, σε μία επαλληλία δυνόδων όπου προκαλείται η αλληπάλληλη αύξηση του αριθμού τους κατά την πρόσκρουση τους σε αυτές. Τελικά, ο σημαντικά προσαυξημένος αριθμός ηλεκτρονίων φτάνουν στην άνοδο του PMT όπου και επάγουν ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού τους. Το τελικό αναλογικό σήμα του φθορισμού μεταφέρεται από τη έξοδο του φωτοπολλαπλασιαστή σε ένα ψηφιακό παλμογράφο (Le Croy – LT 374), όπου ψηφιοποιείται και καταγράφεται για την περαιτέρω αλγοριθμική επεξεργασία του.

5.5 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ VLPR-MS

Η στάσιμη συγκέντρωση ενός αντιδρώντος ή προϊόντος στον αντιδραστήρα εξαρτάται από τρεις διαδικασίες, σύμφωνα με την σχέση (E.5.9). Συνεπώς, η μέτρηση της στάσιμης συγκέντρωσης περιλαμβάνει τον προσδιορισμό της παροχής των αντιδρώντων στην περιοχή του αντιδραστήρα, τη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής τους, για τις συγκεκριμένες γεωμετρικές παραμέτρους που επιλέγονται (όγκος αντιδραστήρα και διάμετρος της οπής διαφυγής), και τελικά, τη συσχέτιση της εντάσεως του σήματος που λαμβάνεται από το φασματογράφο μάζας, με την συγκέντρωση του αντιδρώντος, στον αντιδραστήρα. Η γνώση των τριών αυτών παραγόντων επιτρέπει την διεξοδική κινητική μελέτη της αντιδράσεως. Ακολούθως, περιγράφονται μαθηματικά οι τρεις διαδικασίες που συμβαίνουν στον αντιδραστήρα.

5.5.1 ΡΟΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ

Η παροχή των αντιδρώντων μορίων στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται από τη γραμμή τροφοδοσίας, διαμέσου ενός τριχοειδή σωλήνα. Η ροή επιτυγχάνεται λόγω της διαφοράς πίεσης που επικρατεί μεταξύ της περιοχής τροφοδοσίας και της περιοχής, μετά τον τριχοειδή σωλήνα. Η ροή αερίων μέσα από σωλήνες ή τριχοειδή περιγράφεται από την εξίσωση Poiseuille³⁴ (E.5.11) και η οποία εφαρμόζεται στην

τεχνική VLPR, ώστε να προσδιοριστεί η παροχή των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα:

$$Q = \frac{\pi a^4}{8nl} P_a (P_f - P_b) \quad (\text{E.5.11})$$

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

l, το μήκος του τριχοειδούς (cm)

a, η ακτίνα του τριχοειδούς (cm)

n, το ιξώδες του αερίου ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

P_b , η πίεση πίσω από το τριχοειδές (Pa)

P_f , η πίεση μετά το τριχοειδές (Pa)

P_a , η μέση πίεση των P_f και P_b (Pa)

Επειδή στην παρούσα πειραματική διάταξη η πίεση P_b στην περιοχή τροφοδοσίας είναι τουλάχιστον 3 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την πίεση P_f , μετά το τριχοειδές, ($P_b \gg P_f$), χωρίς ανιχνεύσιμο πειραματικό σφάλμα, μπορεί προσεγγιστικά

να θεωρηθεί ότι η μέση πίεση είναι $P_a = \frac{P_b}{2}$. Για την έκφραση του ρυθμού ροής σε

μονάδες molecules s^{-1} ($F = \frac{dN}{dt} = Q \frac{N_a}{RT}$), η εξίσωση Poiseuille τροποποιείται στην σχέση (E.5.12):

$$F = \frac{dN}{dt} = - \frac{N_a}{RT} \frac{\pi a^4}{16nl} P_b^2 \quad (\text{E.5.12})$$

όπου N είναι ο αριθμός των μορίων του αντιδρώντος αερίου. Το αρνητικό πρόσημο

δηλώνει τη μείωση του ρυθμού $\frac{dN}{dt}$, καθώς η πίεση, πίσω από το τριχοειδές,

μειώνεται, κατά την πειραματική διαδικασία προσδιορισμού της ροής των αερίων. Η έκφραση (E.5.12) επιτρέπει τον υπολογισμό της ροής ενός αντιδρώντος αερίου, με γνωστό ιξώδες, στον αντιδραστήρα, διαμέσου τριχοειδούς σωλήνα, εφόσον μετράται η πίεση του πίσω από το τριχοειδές. Ωστόσο, ο πειραματικός προσδιορισμός της παροχής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα γίνεται με την παρατήρηση και καταγραφή της πτώσης της πίεσης P_b , συναρτήσει του χρόνου. Για το λόγο αυτό η έκφραση (E.5.12) με χρήση της καταστατικής εξίσωσης λαμβάνει τη μορφή

$\left(\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{N_a V} \frac{dN}{dt}\right)$ και επιτρέπει την μετατροπή του ρυθμού ροής των μορίων του

αντιδρώντος σε ρυθμό πτώσης της πίεσης σύμφωνα με την σχέση (E.5.13):

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{\pi a^4}{\underbrace{16Vnl}_q} P_b^2 \quad (\text{E.5.13})$$

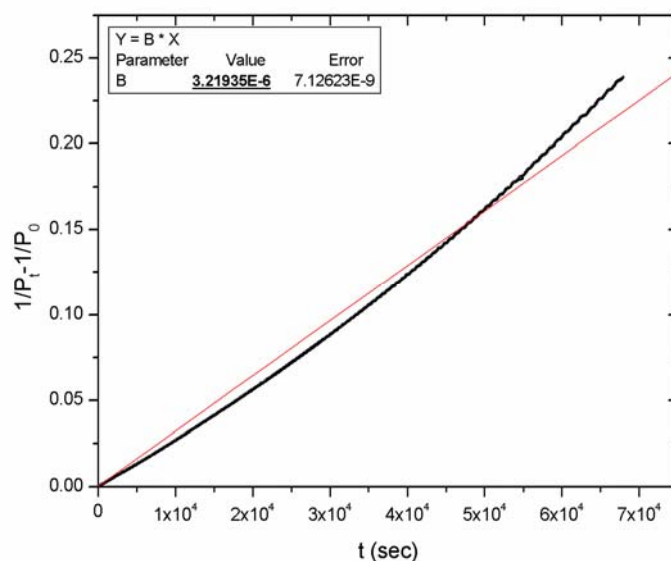
όπου V ο όγκος της γραμμής τροφοδοσίας, μέχρι τον τριχοειδή σωλήνα. Η ολοκλήρωση των όρων της σχέσης (E.5.13) για το χρονικό διάστημα t που παρεμβάλλεται μεταξύ των μετρήσεων της πίεσης δίνει την σχέση (E.5.14):

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = qt \quad (\text{E.5.14})$$

όπου ο συντελεστής q ($\text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$) αποτελεί μία σταθερή ποσότητα και εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του τριχοειδούς και από το ιξώδες του ρέοντος αερίου (E.5.13). Η γραφική αναπαράσταση (Δ.5.1) της διαφοράς των αντίστροφων πιέσεων συναρτήσει του χρόνου πρέπει να παράγει ευθεία γραμμή, της οποίας η κλίση θα ισούται με την μετρήσιμη τιμή του συντελεστή q . Η ροή F των μορίων μέσω του τριχοειδούς σχετίζεται με τον μετρήσιμο συντελεστή q σύμφωνα με την σχέση (E.5.15):

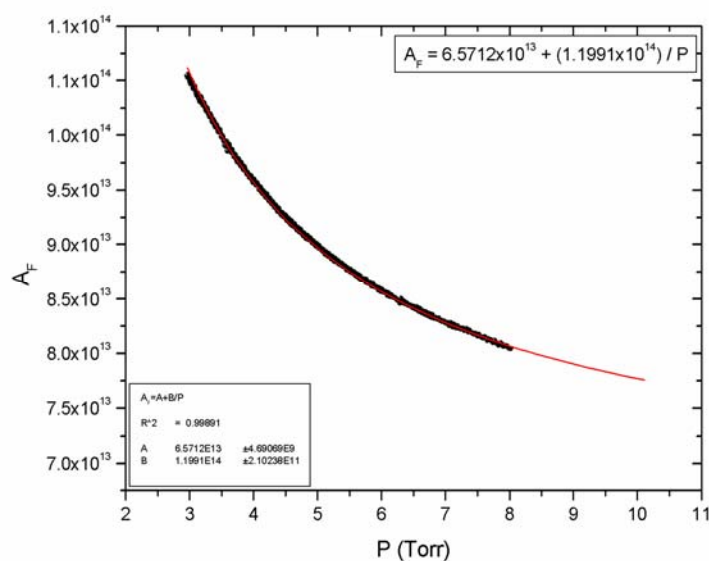
$$F = -\frac{dN}{dt} = \frac{VN_a}{\underbrace{RT}_{A_f}} q P_b^2, \text{ όπου } A_f = \frac{VN_a}{RT} q \quad (\text{E.5.15})$$

Ο συντελεστής A_f ($\text{ molecules Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$) καλείται συντελεστής ροής και η ακριβής μέτρηση του επιτρέπει τον προσδιορισμό της παροχής ενός αντιδρώντος στον αντιδραστήρα. Ωστόσο, όπως φαίνεται στο γράφημα (Δ.5.1) η καμπύλη αποκλίνει από την αναμενόμενη γραμμική συμπεριφορά, στην περιοχή μικρών πιέσεων, και συνακόλουθα η τιμή που λαμβάνεται για τον συντελεστή ροής A_f από την κατασκευή του διαγράμματος (Δ.5.1) να μην θεωρείται ακριβής, στην περιοχή αυτή. Η μη γραμμική συμπεριφορά που παρατηρείται στο διάγραμμα (Δ.5.1) οφείλεται στην μη ικανοποίηση όλων των παραδοχών της εξίσωσης Poiseuille, στην περίπτωση της τεχνικής VLPR. Συγκεκριμένα, για να περιγράφεται ορθώς η ροή ενός αερίου σε έναν τριχοειδή σωλήνα από την εξίσωση Poiseuille πρέπει το αέριο να είναι ασυμπίεστο και η ροή και η ταχύτητα των μορίων να είναι σταθερή σε όλο το μήκος του τριχοειδούς. Επίσης, η εξίσωση Poiseuille ισχύει όταν επικρατούν συνθήκες απουσίας στροβιλώδους ροής και η ταχύτητα ροής στα τοιχώματα του τριχοειδούς είναι μηδενική.



4.5.1 – Διάγραμμα της διαφοράς των αντίστροφων πιέσεων συναρτήσει του χρόνου που παρεμβάλλεται μεταξύ των μετρήσεων. Η πειραματική μέτρηση αφορά το αέριο NO.

Εργαστηριακά, για την ακριβή μέτρηση του συντελεστή ροής A_F συμπεριλαμβάνεται η μη γραμμική συμπεριφορά, που παρατηρείται στο διάγραμμα (4.5.1). Όπως έχει παρατηρηθεί πειραματικά με εξαιρετικά συστηματική επαναληψιμότητα, ο συντελεστής ροής εξαρτάται, πέρα από τα χαρακτηριστικά του αερίου και του τριχοειδούς, και από την πίεση στο χώρο τροφοδοσίας. Η εξάρτηση αυτή φαίνεται στο γράφημα (4.5.2) η καμπύλη του οποίου προσαρμόζεται βέλτιστα, σε όλες τις περιπτώσεις, εφαρμόζοντας τη σχέση $A_F = A + \frac{B}{P}$.



4.5.2 – Γράφημα της εξάρτησης του συντελεστή ροής A_F , του NO, από την πίεση P στον όγκο τροφοδοσίας του αερίου.

Συνεπώς, σε ένα πείραμα ροής αντιδρώντος αερίου μετράται συνεχώς και καταγράφεται η πτώση της πίεσης, στην περιοχή πριν το τριχοειδές, ανά τακτά χρονικά διαστήματα (~60 sec), κατόπιν στατιστικής επεξεργασίας των συλλεγμένων μετρήσεων. Εν συνεχεία, υπολογίζεται ο συντελεστής q σύμφωνα με την σχέση (E.5.14) και από αυτόν, ο συντελεστής ροής A_F , για κάθε πίεση. Τελικά, κατασκευάζεται το γράφημα του συντελεστή ροής συναρτήσει της πίεσης και μετράται με ακρίβεια η εξάρτηση του A_F από την πίεση. Οπότε, πλέον, είναι γνωστή η ροή F του αερίου στον αντιδραστήρα για κάθε πίεση αντιδρώντων, βάσει της σχέσης $F=A_F P^2$. Σε περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται αέριο μίγμα, ενός αντιδρώντος σε κάποιο φέρον αέριο (5% Cl_2 σε He), το οποίο ρέει από το τριχοειδές, η πειραματική διαδικασία είναι ίδια, όμως η ροή του αντιδρώντος είναι πλέον ίση με την συνολικά μετρούμενη ροή πολλαπλασιασμένη με το ποσοστό αφθονίας του αντιδρώντος στο αέριο μίγμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι για αέρια μίγματα, όπου το αντιδρόν βρίσκεται σε πολύ χαμηλή περιεκτικότητα (<5%) το μίγμα έχει τα χαρακτηριστικά ροής του φέροντος αερίου.

5.5.2 ΔΙΑΦΥΓΗ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ

Σημαντική παράμετρος, για την κινητική μελέτη μίας αντίδρασης με την τεχνική VLPR-MS, αποτελεί ο χρόνος παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα, όπως προαναφέρθηκε, ο χρόνος παραμονής των μορίων μίας χημικής ένωσης M , στον αντιδραστήρα εξαρτάται από την ταχύτητα διαφυγής αυτών διαμέσου της κυκλικής οπής διαφυγής. Ο ρυθμός διαφυγής των μορίων M από τον αντιδραστήρα ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης με την συγκέντρωση $[M]$ να μειώνεται εκθετικά:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{esc}^M \cdot [M] \quad (E.5.16)$$

Συμφώνα με την σχέση (E.5.16) κρίνεται απαραίτητη η μέτρηση της συντελεστή ταχύτητας διαφυγής k_{esc} του M , ο οποίος, όπως φαίνεται στην εξίσωση (E.5.17), εξαρτάται αποκλειστικά από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα, τη θερμοκρασία και τη μάζα του αντιδρώντος M . Εφόσον είναι γνωστή η θερμοκρασία και η μάζα του M η μόνη παράμετρος που παραμένει να προσδιοριστεί είναι η σταθερά A_{esc} :

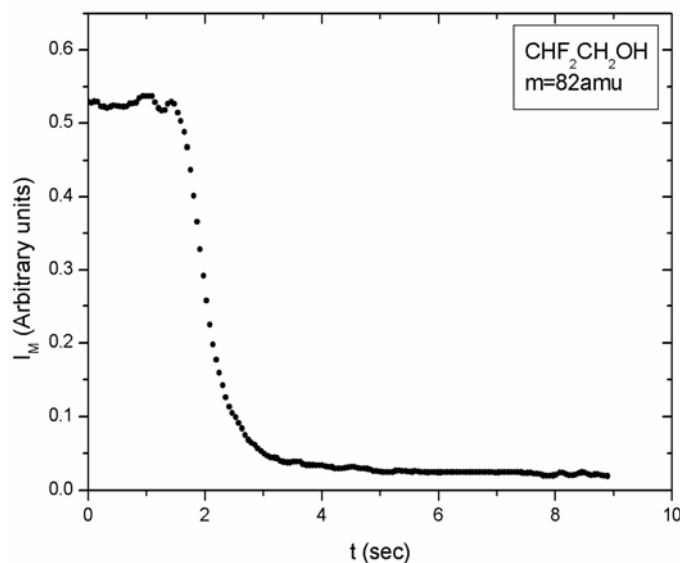
$$k_{\text{esc}} = \underbrace{3.637 \times 10^3 \frac{A_h}{V}}_{A_{\text{esc}}} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{E.5.17})$$

Όπως αποκαλύπτεται στην έκφραση (E.5.17) η σταθερά A_{esc} εξαρτάται μόνο από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και μπορεί να υπολογιστεί εφόσον είναι γνωστή η διάμετρος της οπής διαφυγής και ο όγκος του αντιδραστήρα.

Παρά ταύτα, προτιμάται η ακριβής μέτρηση του συντελεστή A_{esc} κάθε αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται, στις τρέχουσες πειραματικές συνθήκες. Η πειραματική διαδικασία μέτρησης του συντελεστή A_{esc} απαιτεί τη σταθερή ροή ενός αερίου στον αντιδραστήρα, ώστε να μετράται η στάσιμη ένταση του σήματος στον φασματογράφο μαζών. Με απότομη διακοπή της ροής του στον αντιδραστήρα παρατηρείται και καταγράφεται η εκθετική πτώση της εντάσεως του σήματος, για την συγκεκριμένη μάζα που έχει επιλεγεί, καθώς τα μόρια του M διαφεύγουν από τον αντιδραστήρα. Η ολοκλήρωση της σχέσης (E.5.16) δίνει την έκφραση (E.5.18) η οποία περιγράφει την εκθετική μείωση της έντασης που παρατηρείται στον φασματογράφο μάζας:

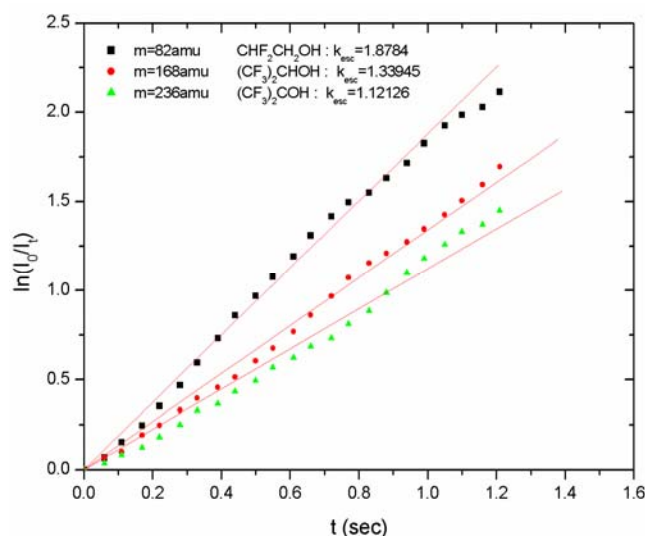
$$I_t = I_0 \exp(-k_{\text{esc}}^M t) \Rightarrow \ln \frac{I_t}{I_0} = -k_{\text{esc}}^M t \quad (\text{E.5.18})$$

Η αναλογία της έντασης του σήματος στον φασματογράφο μάζας με τη στάσιμη συγκέντρωση του M επιτρέπει την μετατροπή των συγκεντρώσεων στην σχέση (E.5.16) σε λόγο εντάσεων στην παραπάνω εξίσωση (E.5.18). Το διάγραμμα (Δ.5.3) δίνει την παρατηρούμενη ένταση του σήματος στον φασματογράφο μάζας, κατά την διεξαγωγή πειράματος μέτρησης της σταθεράς A_{esc} . Αρχικά, σε μικρούς χρόνους, παρατηρείται η σταθερή ένταση του σήματος, όπου αποδεικνύει την ύπαρξη σταθερής συγκέντρωσης M στον αντιδραστήρα, υπό σταθερή παροχή. Εν συνεχεία διακόπτεται η παροχή του M , οπότε η ένταση μειώνεται έως ότου αποκτήσει, σχεδόν, μηδενική τιμή, γεγονός που αποδεικνύει την πλήρη διαφυγή των μορίων από τον αντιδραστήρα. Η εκθετική μείωση που παρατηρείται αποτελεί αποδεικτικό ότι η διαδικασία διαφυγής ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως.



Δ.5.3 – Πειραματική μέτρηση της εκθετικής πτώσης της έντασης κατά την διαφυγή της 2,2-διφθοροαιθανόλης από τον αντιδραστήρα όγκου $V=290\text{cm}^3$ διαμέσου οπής διαμέτρου 5mm.

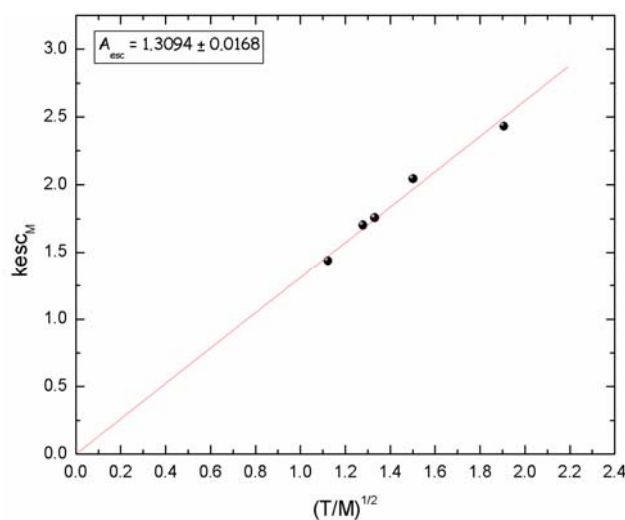
Η γραφική αναπαράσταση (Δ.5.4) της σχέσεως (E.5.18) για την περιοχή όπου παρατηρείται η εκθετική μείωση, καθώς και η γραμμική προσαρμογή των πειραματικών μετρήσεων δίνει την τιμή του συντελεστή διαφυγής, για κάθε μόριο το οποίο μελετάται. Στο διάγραμμα (Δ.5.4) έχει μετρηθεί ο συντελεστής διαφυγής για τρεις χημικές ενώσεις διαφορετικού μοριακού βάρους, ενώ γίνεται ξεκάθαρη η μείωση του k_{esc} καθώς αυξάνεται η μάζα, γεγονός που αυξάνει και τον αντίστοιχο χρόνο παραμονής των ενώσεων στον αντιδραστήρα.



Δ.5.4 – Γραμμική προσαρμογή των πειραματικών σημείων του λογάριθμου της έντασης συναρτήσει του χρόνου για την περιοχή της εκθετικής μείωσης της έντασης.

Η μέτρηση της τιμής του συντελεστή A_{esc} γίνεται εφόσον πρώτα μετρηθεί ο συντελεστής διαφυγής για διαφορετικής μάζας μόρια και σύμφωνα με τη σχέση

(E.5.17) κατασκευάζεται το διάγραμμα (Δ.5.5) του συντελεστή διαφυγής συναρτήσει της ποσότητας $\sqrt{\frac{T}{M}}$. Με γραμμική προσαρμογή των σημείων λαμβάνεται η τιμή του A_{esc} . Με τον τρόπο αυτό κατασκευάζονται παρόμοια διαγράμματα για οποιοδήποτε αντιδραστήρα της τεχνικής VLPR και μετράται ο ρυθμός διαφυγής αντιδρώντων και προϊόντων που αφορούν στην μελέτη μίας αντίδρασης.



Δ.5.5 – Γράφημα μέτρησης του συντελεστή A_{esc} για αντιδραστήρα όγκου $V=290\text{cm}^3$ και οπή διαφυγής διαμέτρου 5mm .

Κατά την πειραματική διαδικασία μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας διαφυγής επιλέγονται ενώσεις με μοριακό βάρος μεγαλύτερο των 40 amu, δεδομένου ότι ενώσεις με μικρή μοριακή μάζα διαφεύγουν ταχύτατα από τον αντιδραστήρα. Συγκεκριμένα σε περιπτώσεις όπου ο συνδυασμός μικρού όγκου αντιδραστήρα ($\sim 100\text{cm}^3$) και μεγάλης διαμέτρου οπής επιτρέπει την ταχεία διαφυγή των σωματιδίων επιλέγονται χημικές ενώσεις με μοριακό βάρος άνω των 100 amu. Απαραίτητη προϋπόθεση για την δειγματοληψία της έντασης του σήματος από τον φασματογράφο μάζας είναι η επιλογή κατάλληλης χρονικής σταθεράς στον επιλογέα - ενισχυτή, ώστε να είναι δυνατή η παρατήρηση του φαινομένου της διαφυγής από τον αντιδραστήρα και η παρακολούθησή του.

5.5.3 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΤΑΣΗΣ-ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ

Η πειραματική μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας για μία αντίδραση, στην αέρια φάση, με την τεχνική VLPR-MS προϋποθέτει τη μέτρηση της παροχής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα, της διαφυγής τους από αυτόν, αλλά και τη μέτρηση της τρέχουσας συγκέντρωσης των αντιδρώντων ή και των προϊόντων, στον

αντιδραστήρα. Ο προσδιορισμός της στάσιμης συγκέντρωσης των μορίων στον αντιδραστήρα συντελείται με τη χρήση της φασματομετρίας μαζών, εφόσον αρχικά συσχετισθεί η ένταση του σήματος, που λαμβάνεται τελικώς από τον επιλογέα - ενισχυτή, με τη συγκέντρωση τους στον αντιδραστήρα.

Όπως προαναφέρθηκε, η διασφάλιση της στάσιμης κατάστασης των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα είναι απόρροια, τόσο της σταθερής παροχής τους σε αυτόν, όσο και της σταθερής διαφυγής τους, από αυτόν. Διατηρώντας, λοιπόν, σταθερή την πίεση του αερίου στο χώρο τροφοδοσίας επιτυγχάνεται σταθερή ροή αντιδρώντων και προϊόντων προς το θάλαμο κενού και υπό συνθήκες σταθερής εκκένωσης εξασφαλίζεται επίσης, η αμετάβλητη ροή τους προς τον θάλαμο ιονισμού. Επομένως, η ανίχνευση των συστατικών του αντιδρώντος μίγματος από το φασματογράφο μάζας και τελικά, η μετρούμενη ένταση του σήματος για τα αντίστοιχα μόρια ενδιαφέροντος M , αναμένεται να είναι ανάλογη με την ροή των σωματιδίων M που φτάνουν στον θάλαμο ιονισμού και να περιγράφεται από την έκφραση (E.5.19):

$$I_M = q_M f_M \quad (\text{E.5.19})$$

όπου q_M είναι ο συντελεστής αναλογίας έντασης I_M και ροής f_M σωματιδίων M στον θάλαμο ιονισμού. Όμως, η ροή των μορίων προς τον θάλαμο ιονισμού σχετίζεται με την φυσική διαδικασία της διαφυγής από τον αντιδραστήρα η οποία με την σειρά της συνδέεται άμεσα με την στάσιμη συγκέντρωση των σωματιδίων M στον αντιδραστήρα. Συνεπώς η ένταση του σήματος που λαμβάνεται από τον φασματογράφο μαζών πρέπει να έχει αναλογική σχέση (E.5.20) με την στάσιμη συγκέντρωση $[M]_{ss}$ των σωματιδίων M :

$$I_M = A_M [M]_{ss} \quad (\text{E.5.20})$$

όπου A_M ο συντελεστής αναλογίας έντασης I_M με την στάσιμη συγκέντρωση του M .

Όταν στον αντιδραστήρα λαμβάνουν χώρα μόνο οι φυσικές διεργασίες της παροχής του αντιδρώντος και της διαφυγής του, η προσέγγιση στάσιμης κατάστασης (E.5.21) του αντιδρώντος υποδηλώνει, ότι η ροή F_{in} (molecules s^{-1}) των μορίων M στον αντιδραστήρα όγκου V (cm^3) είναι ίση με την ροή διαφυγής τους F_{out} . Επειδή η διαδικασία διαφυγής ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης, προκύπτει η έκφραση (E.5.21) που δίνει την στάσιμη συγκέντρωση του $[M]_{ss}$ στον αντιδραστήρα:

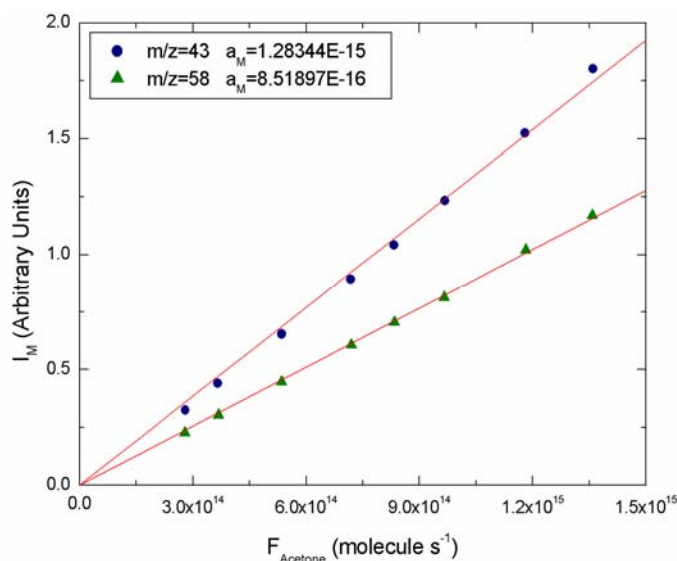
$$\frac{F_{in}}{V} = \frac{F_{out}}{V} \Rightarrow \frac{F_{in}}{V} = k_{esc}^M [M]_{ss} \Rightarrow [M]_{ss} = \frac{F_{in}}{k_{esc}^M V} \quad (\text{E.5.21})$$

Τελικά ο συνδυασμός των σχέσεων (E.5.21) και (E.5.20) δίνει την έκφραση (E.5.22) της συσχέτισης δύο μετρήσιμων ποσοτήτων (ένταση I_M και ροή F_{in}) που αφορούν στην τεχνική VLPR-MS:

$$I_M = a_M F_{in} \quad (E.5.22)$$

όπου a_M ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης-ροής για το M .

Το διάγραμμα (Δ.5.6) που προκύπτει από την γραφική αναπαράσταση της σχέσης (E.5.22) αποδεικνύει την άμεση αναλογία μεταξύ της εντάσεως που παρατηρείται στον φασματογράφο μάζας και της ροής ενός αντιδρώντος στον αντιδραστήρα.



Δ.5.6 – Μέτρηση του συντελεστή βαθμονόμησης a_M για το μόριο της ακετόνης για δύο διαφορετικές κορυφές m/z στον φασματογράφο μάζας.

Ο συντελεστής βαθμονόμησης a_M εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά ροής του αντιδρώντος μορίου, ενώ διαφοροποιείται ανάλογα και με το θραύσμα του μορίου (λόγος m/z) που σχηματίζεται στον θάλαμο ιονισμού και παρατηρείται τελικά στον ανιχνευτή.

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται, ώστε να μετρηθεί ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης-συγκέντρωσης, για κάθε μόριο το οποίο μελετάται, πραγματοποιείται ταυτόχρονα με το πείραμα μέτρησης της ροής της συγκεκριμένης χημικής ένωσης. Συνεπώς, καθώς καταγράφεται η πτώση της πίεσης του αντιδρώντος όταν ρέει διαμέσου του τριχοειδούς, παρατηρείται και αποθηκεύεται η ένταση του σήματος της επιλεγμένης κορυφής στον φασματογράφο μάζας μέσω του επιλογέα-ενισχυτή. Όπως αναμένεται, τα χαρακτηριστικά της ροής ενός μορίου και ο συντελεστής της δεν μεταβάλλονται από μέρα σε μέρα, εφόσον χρησιμοποιείται πάντα το ίδιο τριχοειδές, καθώς είναι οι μόνες παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται.

Ωστόσο, η ευαισθησία του φασματογράφου μάζας, όσον αφορά στην ανίχνευση των μοριακών ιόντων, μεταβάλλεται, οπότε και κρίνεται απαραίτητη η καθημερινή μέτρηση του συντελεστή a_M , κατά την διάρκεια των πειραμάτων μελέτης μίας αντίδρασης, για την αποφυγή οργανολογικών σφαλμάτων. Ο προσδιορισμός του συντελεστή βαθμονόμησης, για αντιδρώντα και προϊόντα, επιτρέπει την άμεση μετατροπή της έντασης I_M αυτών, σε στάσιμη συγκέντρωση στον αντιδραστήρα, σύμφωνα με την σχέση (E.5.23):

$$[M]_{ss} = \frac{I_M}{a_M k_{esc}^M V} \quad (E.5.23)$$

Η αμεσότητα της πειραματικής μέτρησης στάσιμων συγκεντρώσεων στον αντιδραστήρα, με την βοήθεια της φασματομετρίας μάζας, φανερώνει την υψηλή δυναμική της τεχνικής VLPR-MS, όσον αφορά στη μελέτη αντιδράσεων αέριας φάσης. Συνεπώς, αντιδράσεις που οδηγούν σε ποικιλία προϊόντων, μέσω διαφορετικών μηχανισμών, μπορούν να μελετηθούν μηχανιστικά με την συγκεκριμένη τεχνική, αλλά και να προσδιοριστεί με ακρίβεια η συγκέντρωση του κάθε προϊόντος.

5.6 ΑΤΟΜΙΚΟ ΧΛΩΡΙΟ

Η παραγωγή ατομικού χλωρίου (Cl) στο σύστημα VLPR-MS, πραγματοποιείται μέσω μικροκυματικής εκκένωσης, αέριου μίγματος μοριακού χλωρίου σε ήλιο (5 % Cl₂ / He). Το αέριο μίγμα προετοιμάζεται και αποθηκεύεται σε μία από τις αποθήκες του συστήματος ροής της τεχνικής VLPR. Για την παρασκευή του μίγματος αρχικά τροφοδοτείται η γυάλινη αποθήκη με πίεση Cl₂, η οποία μετράται σε μανόμετρο Hg. Στην συνέχεια με την χρήση υγρού αζώτου (77 K) στερεοποιείται το μοριακό Cl₂, οπότε και επιτρέπεται η τροφοδοσία της αποθήκης με την κατάλληλη πίεση του ευγενούς αερίου He, για την παρασκευή του αραιωμένου μίγματος περιεκτικότητας ~5% Cl₂ σε He. Τελικά το στερεό Cl₂ αφήνεται να επανέλθει στην αέρια κατάσταση, σε θερμοκρασία δωματίου, οπότε και αναμιγνύεται αυθόρμητα με το He. Για την εξασφάλιση της πλήρους ομογενοποίησης, των συστατικών του, το μίγμα αφήνεται να αναμιχθεί στον αποθηκευτικό χώρο για το χρονικό διάστημα των 12 ωρών τουλάχιστον.

5.6.1 ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΙΚΗ ΕΚΚΕΝΩΣΗ

Η διάσπαση του μοριακού χλωρίου με μικροκυματική εκκένωση, πραγματοποιείται σε σωλήνα μήκους 15 cm, κατασκευασμένο από χαλαζία (quartz) και τοποθετημένο σε μία εκ των εισόδων του αντιδραστήρα. Ο χαλαζίας χρησιμοποιείται λόγω της αντοχής του σε υψηλή θερμοκρασία, η οποία αναπτύσσεται στην περιοχή παραγωγής ατομικού χλωρίου, με την τεχνική της μικροκυματικής διάσπασης. Η διάσπαση του μοριακού χλωρίου πραγματοποιείται σε περιοχή 5 cm πάνω από τον αντιδραστήρα, μέσω μίας κοιλότητας McCarrol η οποία τροφοδοτείται συνεχώς με μικροκυματική ακτινοβολία συχνότητας 2.45 GHz. Η παραγωγή της ακτινοβολίας επιτυγχάνεται με την χρήση μίας γεννήτριας μικροκυμάτων (EMS MICROTRON 200MKII), της οποίας η μέγιστη απόδοση είναι 70 Watt.

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

Ο επανασυνδυασμός ατόμων χλωρίου προς μοριακό χλώριο στα τοιχώματα του χαλαζία, οδηγεί σε μείωση της ικανότητας παραγωγής ατόμων χλωρίου. Για την εξάλειψη του φαινομένου ο σωλήνας quartz επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα

μίγματος βορικού (H_3BO_3) και φωσφορικού οξέος (H_3PO_4) σε αναλογία βάρους 2 προς 1. Ο σωλήνας αφού επικαλυφτεί με το επίστρωμα τοποθετείται στον φούρνο, σε θερμοκρασία $200\text{ }^\circ\text{C}$, για την ξήρανση και στερεοποίηση του. Έχει παρατηρηθεί με χρήση φασματομετρίας μαζών, ότι η απόδοση της διεργασίας διάσπασης φτάνει το 99% όταν χρησιμοποιείται επίστρωμα, ενώ στην αντίθετη περίπτωση περί του 50%. Η γήρανση του επιστρώματος οδηγεί σε αύξηση της συγκεντρώσεως του μοριακού χλωρίου στον αντιδραστήρα, γεγονός που μπορεί να περιπλέξει την μελέτη μίας αντίδρασης, με την εμφάνιση δευτερογενών αντιδράσεων του Cl_2 , με προϊόντα της πρωτογενούς. Για τη αποφυγή τέτοιου είδους συνεισφορών χρησιμοποιείται καινούργιο επίστρωμα στον σωλήνα quartz, κάθε 15 μέρες περίπου. Το λεπτό επίστρωμα του μίγματος οξέων έχει παρατηρηθεί ότι συμβάλλει στην παραγωγή υδροχλωρίου (HCl), δεδομένου της πληθώρας διαθέσιμων ατόμων υδρογόνου από τα δύο οξέα. Δυνητικό πρόβλημα κατά τη μικροκυματική ακτινοβολία του αέριου μίγματος Cl_2/He , είναι η παραγωγή μετασταθούς He (3S). Η διέγερση του He από την βασική του κατάσταση λαμβάνει χώρα κατά την σύγκρουση του με τα ηλεκτρόνια υψηλής κινητικής ενέργειας στον χώρο της κοιλότητας. Ο χρόνος ζωής της μετασταθούς κατάστασης καθιστά το διεγερμένο He ικανό να φτάσει στον αντιδραστήρα, οπότε και να αντιδράσει με διάφορα μόρια στον αντιδραστήρα. Το μετασταθές He είναι πιθανό να παράγει ατομικό χλώριο μέσω διάσπασης μοριακού χλωρίου ή χλωριωμένων μορίων. Συνεπώς επιφέρει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του ατομικού χλωρίου στον αντιδραστήρα οδηγώντας σε λάθος μέτρηση του κατά την μελέτη της αντίδρασης. Η διαδικασία παραγωγής διεγερμένου He εξαλείφεται με την χρήση μικροκυματικής ακτινοβολίας ισχύος 35 Watt, για την οποία τιμή έχει διαπιστωθεί ότι το He παραμένει στην βασική του ηλεκτρονική κατάσταση. Η απορρόφηση της μικροκυματικής ακτινοβολίας κατά την διάσπαση μοριακού χλωρίου ελέγχεται συνεχώς παρατηρώντας την ένδειξη της ανακλώμενης ισχύος που υπάρχει στην γεννήτρια παραγωγής μικροκυμάτων. Για την αποφυγή διάχυσης μορίων από τον αντιδραστήρα προς την περιοχή της μικροκυματικής διάσπασης προσαρμόζεται τριχοειδής σωλήνας ακριβώς μετά από την κατάληξη του σωλήνα quartz.

5.6.2 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ

Η διαδικασία παραγωγής ατομικού χλωρίου μέσω μικροκυματικής διάσπασης αποτελεί μία αρκετά ευαίσθητη τεχνική. Παράγοντες όπως η γήρανση του

επιστρώματος των οξέων, αλλά και η διακύμανση του ποσοστού απορρόφησης της μικροκυματικής ακτινοβολίας καθιστούν τη μέτρηση του συντελεστή βαθμονόμησης (a_{Cl}) έντασης – συγκέντρωσης του ατομικού χλωρίου ιδιαίτερα δύσκολη. Η μέτρηση του συντελεστή a_{Cl} , πραγματοποιείται, παρατηρώντας και μετρώντας την ροή του Cl σε σχέση με τις διαδικασίες που την ορίζουν. Η ροή ατομικού χλωρίου εξαρτάται τόσο από την παραγωγή του, μέσω της διάσπασης του μοριακού χλωρίου που ρέει στο quartz, όσο και από την κατανάλωση του προς παραγωγή HCl:

$$F_{Cl} = 2\beta F_{Cl_2} - F_{HCl} \quad (E.5.24)$$

όπου F η ροή των διαφόρων σωματιδίων, στον αντιδραστήρα, που εμπλέκονται στην διεργασία, ενώ β το ποσοστό διάσπασης του μοριακού χλωρίου.

Προκειμένου να προσδιοριστεί ο λόγος των συντελεστών βαθμονόμησης ατομικού χλωρίου και υδροχλωρίου διεξήχθησαν ανεξάρτητα πειράματα αντίδρασης ατομικού χλωρίου με οργανικά μόρια, στα οποία ο μοναδικός μηχανισμός αντίδρασης είναι η μεταφορά υδρογόνου και ο συντελεστής ταχύτητας της διεργασίας είναι γνωστός με ακρίβεια. Πειραματικές μετρήσεις των μεταβολών της έντασης Cl και HCl, κατά την διάρκεια της αντίδρασης, συναρτήσει της συγκέντρωσης του οργανικού μορίου, οδηγούν στον προσδιορισμό του λόγου $\frac{a_{Cl}}{a_{HCl}}$, όπου στην προκειμένη περίπτωση προσδιορίστηκε ότι ήταν 1.55. Χρησιμοποιώντας τη συγκεκριμένη τιμή και λαμβάνοντας υπόψη την συσχέτιση έντασης – ροής του χλωρίου ($I_{Cl}=a_{Cl}F_{Cl}$), η έκφραση της ροής του ατομικού χλωρίου (E.5.24) μετασχηματίζεται στην σχέση (E.5.25):

$$F_{Cl} = \frac{2\beta F_{Cl_2}}{1 + (I_{HCl}/1.55I_{Cl})} \quad (E.5.25)$$

Επομένως, η πρώτη συνθήκη που πρέπει να ικανοποιείται σε ένα πείραμα μέτρησης του συντελεστή βαθμονόμησης a_{Cl} είναι η σταθεροποίηση της μικροκυματικής διάσπασης του μοριακού χλωρίου. Όταν πλέον η παραγωγή ατομικού χλωρίου είναι σταθερή καταγράφεται, στον φασματογράφο μάζας, η ένταση των κορυφών Cl, HCl και Cl₂, στους λόγους m/z 35, 36 και 70 αντίστοιχα. Η συλλογή των πειραματικών μετρήσεων πραγματοποιείται στο εύρος πίεσης από 15 έως 20 Torr Cl₂. Εν συνεχεία, διακόπτεται η μικροκυματική ακτινοβολία του μοριακού χλωρίου, για να πραγματοποιηθεί μέτρηση της ροής και του συντελεστή βαθμονόμησης (a_{Cl_2}) του μοριακού χλωρίου. Συνεπώς, καταγράφεται ταυτόχρονα η πτώση της πίεσης

στην περιοχή τροφοδοσίας και η ένταση της κορυφής $m/z=70$ στον φασματογράφο μάζας, για το ίδιο εύρος πιέσεων (15 έως 20 Torr). Η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων για το μοριακό χλώριο γίνεται σύμφωνα με την διαδικασία που αναλύεται στα υποκεφάλαια (5.5.1) και (5.5.3). Η ακριβής μέτρηση της ροής F_{Cl} γίνεται μέσω της πειραματικής διαδικασίας που περιγράφηκε, μετρώντας τις εντάσεις των κορυφών για το Cl , HCl και Cl_2 . Μοναδικό, ίσως, πρόβλημα στη διαδικασία αυτή είναι η μοριακή θραυσματοποίηση του υδροχλωρίου στον θάλαμο ιονισμού, με αποτέλεσμα την επαύξηση της κορυφής $m/z = 35$, που παρακολουθείται το ατομικό χλώριο. Όμως, το ενδεχόμενο αυτό εξαλείφεται χρησιμοποιώντας ως δυναμικού ιονισμού 19 eV. Η συνεισφορά από την θραυσματοποίηση του Cl_2 , σε ιόν Cl^+ στον θάλαμο ιονισμού, έχει μετρηθεί ίση με 7% της έντασης της κορυφής $m/z = 70$ και συμπεριλαμβάνεται στη στατιστική επεξεργασία των λαμβανομένων εντάσεων ατομικού χλωρίου.

5.6.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ ΜΕ ΑΚΕΤΟΝΗ

α) Πειραματική Διαδικασία

Η αντίδραση ατομικού χλωρίου (Cl) με το μόριο της ακετόνης ($CH_3C(O)CH_3$), μελετήθηκε με την τεχνική VLPR-MS, στο θερμοκρασιακό εύρος των 273 έως 363 K. Η πειραματική διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω είναι ίδια για όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκε η αντίδραση. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε έχει όγκο $V=109 \text{ cm}^3$, ενώ η οπή διαφυγής διάμετρο 5mm. Η σταθερά A_{esc} , για τις συνδυαστικές συνθήκες του συγκεκριμένου αντιδραστήρα με την οπή διαφυγής των 5 mm, είναι ίσος με 2.6609 s^{-1} και έχει μετρηθεί σε ανεξάρτητο πείραμα, σύμφωνα με την διαδικασία που περιγράφηκε στο υποκεφάλαιο (5.5.2). Το αέριο μίγμα Cl_2 (99.8%, Linde) και He που χρησιμοποιήθηκε είχε περιεκτικότητα 4.83 % σε Cl_2 . Η ακετόνη είχε καθαρότητα 99.8% (MERCK) και ήταν αποθηκευμένη, αναραιώτη, σε φιαλίδιο που ήταν προσαρμοσμένο στη γραμμή παροχής, έτσι ώστε να διοχετεύονται οι ατμοί της. Η παροχή της ακετόνης και του μοριακού χλωρίου, στον αντιδραστήρα, πραγματοποιείται διαμέσου τριχοειδών σωλήνων, σε σχήμα σπείρας, μήκους $\sim 1 \text{ m}$ και εσωτερικής διαμέτρου 1 mm.

Η διεξαγωγή του πειράματος προϋποθέτει την εξασφάλιση συγκεκριμένων συνθηκών, τόσο στον αντιδραστήρα όσο και στο θάλαμο κενού. Αρχικά δημιουργείται το κατάλληλο κενό ($<10^{-5}$ Torr) στον θάλαμο, όπου βρίσκεται ο

φασματογράφος μάζας και αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τη σωστή λειτουργία του. Στην συνέχεια αρχίζει η δημιουργία ατομικού χλωρίου, μέσω μικροκυματικής διάσπασης, ώστε να εξασφαλιστούν συνθήκες σταθερής παραγωγής ατομικού χλωρίου, για παροχή 20 Torr Cl₂/He. Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας ρυθμίζεται στα 35 Watt, ενώ ελέγχεται και η ανακλώμενη ισχύς, ώστε να μην υπερβεί τα 5 Watt. Η παραγωγή χλωρίου ελέγχεται με την παρατήρηση της έντασης της κορυφής του Cl και Cl₂ (m/z=35 και m/z=70 αντίστοιχα), στον φασματογράφο μάζας, προκειμένου να προσδιοριστεί το ποσοστό διάσπασης, αλλά και το χρονικό σημείο που σταθεροποιείται ο ρυθμός παραγωγής. Όταν πλέον η παραγωγή ατόμων χλωρίου είναι σταθερή ξεκινάει η διαδικασία συλλογής των πειραματικά μετρούμενων εντάσεων για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης. Οι κορυφές που επιλέχθηκαν, στον φασματογράφο μάζας, είναι αυτές με λόγους m/z =35, 36, 70 και 58, οι οποίες αντιστοιχούν σε Cl, HCl, Cl₂ και το μητρικό ιόν της ακετόνης. Η συλλογή των σημείων της έντασης κάθε κορυφής διαρκεί ~10 sec και η συχνότητα μέτρησης είναι 1000 Hz. Η τελική τιμή της έντασης που λαμβάνεται αποτελεί τον μέσο όρο περίπου 10.000 μετρήσεων, οι οποίες επεξεργάζονται στατιστικά.

Η διαδικασία συλλογής των μετρήσεων ξεκινά με την μέτρηση της έντασης για το ατομικό χλώριο χωρίς την παρουσία ακετόνης στον αντιδραστήρα, ώστε να προσδιοριστεί η αρχική συγκέντρωση του ατομικού χλωρίου. Στην διάρκεια αυτών των μετρήσεων καταγράφεται η ένταση του μοριακού χλωρίου για τον προσδιορισμό της διάσπασης του, αλλά και η ένταση του HCl που παράγεται από την μικροκυματική διάσπαση. Το επόμενο βήμα στην πειραματική διαδικασία είναι η παροχή της ακετόνης στον αντιδραστήρα, και η συλλογή της έντασης όλων των επιλεγμένων κορυφών. Συνεπώς, λαμβάνονται μετρήσεις για την πτώση της έντασης της κορυφής του χλωρίου λόγω αντίδρασης. Επίσης μετράται η ένταση της κορυφής της ακετόνης για τον προσδιορισμό της στάσιμης συγκέντρωσης της, στον αντιδραστήρα. Η ένταση της κορυφής του HCl καταγράφεται, ώστε να μετρηθεί η συγκέντρωση που παράγεται κατά το μηχανισμό μεταφοράς υδρογόνου από την ακετόνη στο χλώριο. Επίσης μετράται και η ένταση του Cl₂, ώστε να προσδιοριστεί η τυχόν κατανάλωσή του μέσω δευτερογενών αντιδράσεων. Το βήμα αυτό επαναλαμβάνεται για διαφορετικές συγκεντρώσεις ακετόνης, στον αντιδραστήρα, παρακολουθώντας με τον τρόπο αυτό την πρόοδο της αντίδρασης. Ενδιάμεσα αυτών των μετρήσεων λαμβάνεται και η ένταση του ατομικού χλωρίου, απουσία ακετόνης,

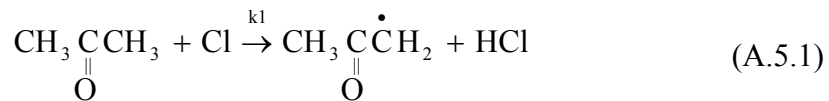
ώστε να προσδιοριστεί τυχόν μείωση της παραγωγής ατόμων χλωρίου, οπότε και να συμπεριληφθεί στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Το προτελευταίο βήμα μέτρησης περιλαμβάνει τη μέτρηση της έντασης για την ακετόνη, χωρίς την παρουσία του δραστικού ατομικού χλωρίου. Συνεπώς, λαμβάνονται μετρήσεις της έντασης I_{58} , για ίδιες συγκεντρώσεις ακετόνης με αυτές κατά την διάρκεια της αντίδρασης και μετράται ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης – συγκέντρωσής της. Στο ίδιο σημείο του πειράματος λαμβάνονται μετρήσεις του σήματος υποβάθρου για τις υπόλοιπες κορυφές (35, 36 και 70), εφόσον τα Cl, HCl και Cl₂ απουσιάζουν από τον αντιδραστήρα. Η τελευταία σειρά μετρήσεων περιλαμβάνει την παροχή μοριακού χλωρίου στον αντιδραστήρα, απουσία μικροκυματικής ακτινοβολίας αλλά και ακετόνης. Κατά το βήμα αυτό καταγράφεται η ένταση I_{70} για τον προσδιορισμό του συντελεστή βαθμονόμησης a_{Cl_2} , ο οποίος χρησιμοποιείται στην εξαγωγή των πειραματικών αποτελεσμάτων για την συγκέντρωση του Cl. Επιπρόσθετα, προσδιορίζεται το ποσοστό θραυσματοποίησης του μοριακού χλωρίου σε ατομικό χλώριο, ώστε να αφαιρεθεί η συνεισφορά του στην κορυφή I_{35} , κατά τη διάρκεια μέτρησης της στα προηγούμενα βήματα. Επίσης, συλλέγεται η ένταση της κορυφής της ακετόνης, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως σήμα υποβάθρου της κορυφής 58, καθώς στις συγκεκριμένες συνθήκες η ακετόνη απουσιάζει από τον αντιδραστήρα.

Η διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες σταθερής παροχής πίεσης 20 Torr Cl₂/He και αυξανόμενης παροχής της ακετόνης ($P = 1.0 - 6.5$ Torr). Η συγκέντρωση ατομικού χλωρίου στον αντιδραστήρα, απουσία ακετόνης, κυμαίνεται μεταξύ 1.2×10^{12} και 2.1×10^{12} atoms cm⁻³. Η μείωση της συγκέντρωσης Cl, κατά την διάρκεια του πειράματος, οφείλεται στην μείωση της απόδοσης διάσπασης, εφόσον η παροχή του παραμένει σταθερή συνεχώς. Η στάσιμη συγκέντρωση της ακετόνης στον αντιδραστήρα, κατά την διάρκεια της αντίδρασης, έχει τιμές μεταξύ 3.5×10^{11} και 1.2×10^{13} molecules cm⁻³. Πέρα από τη μέτρηση των εντάσεων, κάθε κορυφή για αντιδρώντα και προϊόντα πραγματοποιήθηκαν ανεξάρτητα πειράματα μέτρησης της ροής της ακετόνης και του μοριακού χλωρίου, σε μεγάλο εύρος πιέσεων. Η διαδικασία μέτρησης και εξαγωγής των αποτελεσμάτων έχει επεξηγηθεί στο υποκεφάλαιο (5.5.1). Το σύνολο των πειραματικών μετρήσεων που αφορούν τις πιέσεις των αντιδρώντων και τις εντάσεις των κορυφών κάθε μάζας καταγράφονται και αποθηκεύονται σε προσωπικό ηλεκτρονικό υπολογιστή, με την χρήση λογισμικού κατασκευασμένο από ερευνητικό προσωπικό του εργαστηρίου³⁵. Η

επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων πραγματοποιείται, επίσης, με ειδικά κατασκευασμένο λογισμικό, σύμφωνα με την μαθηματική περιγραφή εξαγωγής του συντελεστή ταχύτητας που αναλύεται παρακάτω.

β) Προσδιορισμός του Συντελεστή Ταχύτητας

Η αντίδραση της ακετόνης με το ατομικό χλώριο (A.5.1), οδηγεί σε προϊόντα μέσω του μηχανισμού απόσπασης ατόμου υδρογόνου, ο οποίος βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων αποδεικνύεται και μοναδικός:



Η εξαγωγή του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση της ακετόνης με το ατομικό χλώριο πραγματοποιείται μέσω της συσχέτισης των εξισώσεων στάσιμης κατάστασης, που αφορούν το ατομικό χλώριο, για δύο διαφορετικές περιπτώσεις. Στη μία περίπτωση ο αντιδραστήρας περιέχει μόνο ατομικό χλώριο, οπότε η συνθήκη της στάσιμης κατάστασης του ατομικού χλωρίου (E.5.26), περιγράφεται από την φυσική διαδικασία της παροχής του στον αντιδραστήρα και από την διαδικασία διαφυγής του από αυτόν:

$$\frac{F_{\text{Cl}}}{V_{\text{R}}} = k_{\text{esc}}^{\text{Cl}} [\text{Cl}]_0 \quad (\text{E.5.26})$$

όπου V_{R} , ο όγκος του αντιδραστήρα σε cm^3 , F_{Cl} η παροχή του Cl στον αντιδραστήρα, $k_{\text{esc}}(\text{Cl})$ ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής του ατομικού χλωρίου και $[\text{Cl}]_0$ η συγκέντρωση των ατόμων χλωρίου, απουσία της αντίδρασης με ακετόνη. Η δεύτερη περίπτωση είναι όταν πλέον ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με σταθερή παροχή ακετόνης, οπότε και λαμβάνει χώρα η αντίδραση. Συνεπώς η έκφραση της προσέγγισης στάσιμης κατάστασης για το ατομικό χλώριο (E.5.27), τροποποιείται στη μορφή:

$$\frac{F_{\text{Cl}}}{V_{\text{R}}} = k_1 [\text{Ac}]_{\text{r}} [\text{Cl}]_{\text{r}} + k_{\text{esc}}^{\text{Cl}} [\text{Cl}]_{\text{r}} \quad (\text{E.5.27})$$

όπου k_1 ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης και $[\text{Ac}]_{\text{r}}$, $[\text{Cl}]_{\text{r}}$ οι στάσιμες συγκεντρώσεις της ακετόνης και του ατομικού χλωρίου αντίστοιχα, κατά την διάρκεια της αντίδρασης, και για σταθερή παροχή τους στον αντιδραστήρα.

Η παροχή του ατομικού χλωρίου, στον αντιδραστήρα, παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, για συνθήκες σταθερής τροφοδοσίας μοριακού

χλωρίου στην περιοχή διάσπασης και δεν εξαρτάται από την παρουσία ακετόνης στον αντιδραστήρα. Συνεπώς τα πρώτα μέλη των εξισώσεων (E.5.26) και (E.5.27) είναι ίσα, οπότε προκύπτει η εξίσωση (E.5.28):

$$k_{\text{esc}}^{\text{Cl}} [\text{Cl}]_0 = k_1 [\text{Ac}]_r [\text{Cl}]_r + k_{\text{esc}}^{\text{Cl}} [\text{Cl}]_r \quad (\text{E.5.28})$$

Αναδιάταξη της παραπάνω εξίσωσης δίνει την έκφραση (E.5.29):

$$\left(\frac{[\text{Cl}]_0}{[\text{Cl}]_r} - 1 \right) k_{\text{esc}}^{\text{Cl}} = k_1 [\text{Ac}]_r \quad (\text{E.5.29})$$

Ο λόγος των συγκεντρώσεων ατόμων χλωρίου είναι και λόγος εντάσεων της κορυφής του Cl, εφόσον, όπως έχει αποδειχθεί, είναι μεταξύ τους ανάλογες σύμφωνα με την σχέση $[\text{M}]_{\text{ss}} = \frac{I_{\text{M}}}{a_{\text{M}} k_{\text{esc}}^{\text{M}} V}$. Συνεπώς από ένα διάγραμμα του πρώτου όρου της σχέσης

(E.5.30) συναρτήσει της στάσιμης συγκέντρωσης της ακετόνης προκύπτει ο συντελεστής ταχύτητας για την αντίδραση, ως η κλίση της γραμμικής προσαρμογής των πειραματικών σημείων.

$$(R_1 - 1) k_{\text{esc}}^{\text{Cl}} = k_1 [\text{Ac}]_r \quad (\text{E.5.30})$$

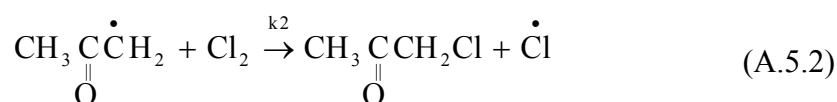
όπου $R_1 = \frac{I_0^{\text{Cl}}}{I_r^{\text{Cl}}}$, ο λόγος της έντασης του Cl, απουσία ακετόνης, προς την ένταση του

κατά την αντίδραση. Συνεπώς, για την εξαγωγή του συντελεστή ταχύτητας σύμφωνα με την σχέση (E.5.30), είναι απαραίτητη η μέτρηση του λόγου των εντάσεων του Cl και ο προσδιορισμός της στάσιμης συγκέντρωσης της ακετόνης, κατά την αντίδραση. Η στάσιμη συγκέντρωση της ακετόνης δίνεται εφόσον έχει προσδιοριστεί ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης-συγκέντρωσης της ακετόνης, σύμφωνα με την διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω. Το πλεονέκτημα της εξίσωσης (E.5.30) είναι η άμεση μέτρηση του λόγου R_1 , εφόσον έτσι παραλείπεται η δύσκολη πειραματική διαδικασία μέτρησης του συντελεστή βαθμονόμησης του Cl, που σχετίζεται με την συγκέντρωση του στον αντιδραστήρα.

Απαραίτητη προϋπόθεση για την σωστή μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης είναι η ακριβής μέτρηση του λόγου R_1 , αλλά και της συγκέντρωσης της ακετόνης. Η στάσιμη συγκέντρωση της ακετόνης όπως μετράται πειραματικά, δίνει εξαιρετικά επαναλήψιμα αποτελέσματα και, μάλιστα, με ελάχιστο σφάλμα. Όσον αφορά στον προσδιορισμό του λόγου R_1 , κρίσιμη παράμετρος είναι η απόδοση της μικροκυματικής διάσπασης του μοριακού χλωρίου. Για τον λόγο αυτό λαμβάνονται μετρήσεις της έντασης του Cl, απουσία ακετόνης, ανά τακτά χρονικά

διαστήματα του πειράματος. Με τον τρόπο αυτό οποιαδήποτε δυνητική διακύμανση συμπεριλαμβάνεται υπόψη και προσδιορίζεται με ακρίβεια η ένταση I_0 (Cl), στο χρονικό σημείο όπου πραγματοποιείται η αντίδραση με συγκεκριμένη συγκέντρωση ακετόνης. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται η ακρίβεια μέτρησης του λόγου R_1 με αποτέλεσμα την εξαγωγή συντελεστών ταχύτητας με μικρό σφάλμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων η διακύμανση ήταν αμελητέα και τα αποτελέσματα δεν τροποποιούνται ακόμα και αν δεν ληφθεί υπόψη.

Η μείωση της απόδοσης διάσπασης του μοριακού χλωρίου επιφέρει επίσης, αύξηση της συγκέντρωσης του μοριακού χλωρίου στον αντιδραστήρα. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην παρουσία της δευτερογενούς αντίδρασης (A.5.2) του Cl_2 με την ακετονυλική ρίζα (acetyl radical), που αποτελεί προϊόν της πρωτογενούς αντίδρασης:



Όπως φαίνεται στην παραπάνω αντίδραση υπάρχει μία επιπλέον πηγή παραγωγής ατομικού χλωρίου, η οποία εάν δεν συμπεριληφθεί στην εξίσωση στάσιμης κατάστασης του ατομικού Cl (E.5.27), οδηγεί σε λάθος μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας k_1 . Συγκεκριμένα αύξηση της έντασης I_r του χλωρίου, κατά την αντίδραση, οδηγεί σε περαιτέρω μείωση του λόγου R_1 . Επομένως η συνολική μείωση του πρώτου όρου της εξίσωσης (E.5.30), οδηγεί σε υποτίμηση του, πειραματικά μετρούμενου συντελεστή k_1 . Το ποσοστό σφάλματος στην μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της πρωτογενούς αντίδρασης, εξαρτάται από τον συντελεστή k_2 της δευτερογενούς, αλλά και από την στάσιμη συγκέντρωση του Cl_2 , στον αντιδραστήρα. Ο τρόπος εξάλειψης του σφάλματος αυτού είναι, να συμπεριληφθεί η δευτερογενής παραγωγή Cl στην σχέση της στάσιμης κατάστασης του Cl (E.5.27), όταν πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k_1 [Ac]_r [Cl]_r + k_{esc}^{Cl} [Cl]_r - k_2 [Acetyl]_r [Cl_2]_r \quad (E.5.31)$$

όπου $[Acetyl]_r$ και $[Cl_2]_r$ οι στάσιμες συγκεντρώσεις της ακετονυλικής ρίζας και του μοριακού χλωρίου, κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Δεδομένου ότι η παροχή του Cl_2 παραμένει σταθερή, ανεξάρτητα της παρουσίας ακετόνης, η στάσιμη κατάσταση του Cl_2 εκφράζεται μέσω της σχέσης (E.5.32):

$$\Delta[\text{Cl}_2] \times k_{\text{esc}}^{\text{Cl}_2} = k_2[\text{Acetony}]_r[\text{Cl}_2]_r \quad (\text{E.5.32})$$

όπου $\Delta[\text{Cl}_2]$ είναι η διαφορά της συγκέντρωσης του Cl_2 , με αντίδραση και χωρίς αντίδραση με την ακετονυλική ρίζα. Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις (E.5.31 και E.5.32) προκύπτει η στάσιμη κατάσταση του ατομικού χλωρίου, παρουσία ακετόνης. Η έκφραση που προκύπτει τελικά, εξισώνεται και πάλι με την σχέση (E.5.26) χωρίς την παρουσία ακετόνης, ώστε να προκύψει η τελική μορφή της σχέσης στάσιμης κατάστασης για το Cl (E.5.33) που συμπεριλαμβάνει και την δευτερογενή διαδικασία:

$$(\text{R}_1 - 1)k_{\text{esc}}^{\text{Cl}} + \frac{\Delta[\text{Cl}_2] \times k_{\text{esc}}^{\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}]_r} = k_1[\text{Ac}]_r \quad (\text{E.5.33})$$

Συνεπώς η γραφική αναπαράσταση των σημείων του αριστερού μέρους της εξίσωσης (E.5.33) συναρτήσει της συγκέντρωσης της ακετόνης δίνει ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση ισούται με τον συντελεστή ταχύτητας k_1 της αντίδρασης ατομικού Cl με ακετόνη.

Ο μηχανισμός μίας αντίδρασης όπως η (A.5.1), διαπιστώνεται με τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης σύμφωνα με την εξίσωση στάσιμης κατάστασης του προϊόντος. Για την περίπτωση της αντίδρασης ακετόνης με το Cl, η συνθήκη της στάσιμης κατάστασης για το προϊόν HCl περιγράφεται από την σχέση (E.5.34):

$$\frac{F_{\text{HCl}}}{V_R} = k_{\text{esc}}^{\text{HCl}}[\text{HCl}]_r - k_1[\text{Ac}]_r[\text{Cl}]_r \quad (\text{E.5.34})$$

Εφόσον το HCl δεν παρέχεται σε καμία από τις εισόδους του αντιδραστήρα, ο πρώτος όρος της παραπάνω εξίσωσης είναι μηδέν οπότε και τελικά προκύπτει η έκφραση (E.5.35):

$$\frac{[\text{HCl}]_r}{[\text{Cl}]_r} k_{\text{esc}}^{\text{HCl}} = k_1[\text{Ac}]_r \quad (\text{E.5.35})$$

Συνεπώς το διάγραμμα του λόγου $\frac{[\text{HCl}]_r}{[\text{Cl}]_r} k_{\text{esc}}^{\text{HCl}}$ συναρτήσει της στάσιμης συγκέντρωσης ακετόνης δίνει την πειραματική μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας k_1 . Στην περίπτωση, όπου η τιμή του συντελεστή k_1 που προσδιορίζεται από την εξίσωση (E.5.35) είναι ίση με αυτή που μετράται βάσει της σχέσης (E.5.30), τότε αποδεικνύεται ότι ο μοναδικός μηχανισμός αντίδρασης είναι αυτός που παράγει HCl. Βέβαια η πειραματική μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας βάσει της στάσιμης

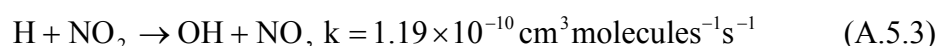
κατάστασης του προϊόντος αποτελεί δύσκολη πειραματική διαδικασία. Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχει παραγωγή HCl από την περιοχή της μικροκυματικής διάσπαση. Επομένως χρειάζεται η ακριβής μέτρηση της έντασης του HCl που προέρχεται από αυτή την διαδικασία, ώστε να αφαιρεθεί η συνεισφορά της στην κορυφή 36, που μετράται το προϊόν HCl. Δεδομένου όμως, ότι η διαδικασία παραγωγής HCl, στην περιοχή της μικροκυματικής διάσπασης, είναι σε ορισμένες περιπτώσεις αδύνατο να μελετηθεί, προτιμάται η εξαγωγή της πειραματικά μετρούμενης τιμής του συντελεστή ταχύτητας σύμφωνα με την στάσιμη κατάσταση του ατομικού Cl.

5.7 ΡΙΖΑ ΥΔΡΟΞΥΛΙΟΥ

Η αντίδραση των ριζών OH με την ακετόνη μελετήθηκε, με την τεχνική VLPR-LIF/MS, σε θερμοκρασία δωματίου (298 K). Η μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση αυτή, προϋποθέτει, αρχικά, τη δημιουργία ριζών OH, η οποία τελικά ανιχνεύεται με τη χρήση φασματοσκοπίας LIF. Συνεπώς, αφού αρχικά παραχθούν οι ρίζες OH μέσω χημικής αντίδρασης, συντελείται πείραμα βαθμονόμησης της έντασης του σήματος φθορισμού των ριζών OH με τη στάσιμη συγκέντρωση που υπάρχει στον αντιδραστήρα. Το τελευταίο στάδιο της πειραματικής μέτρησης, του συντελεστή k της αντίδρασης, περιλαμβάνει την αντίδραση ακετόνης με OH, παρατηρώντας και καταγράφοντας τις επικείμενες πτώσεις των εντάσεων των σημάτων, τόσο της ακετόνης, όσο και του OH, με τη συνδυαστική χρήση φασματομετρίας μαζών και φασματοσκοπίας επαγόμενου φθορισμού από laser (Laser Induced Fluorescence - LIF), αντίστοιχα.

5.7.1 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΡΙΖΩΝ ΥΔΡΟΞΥΛΙΟΥ

Η παραγωγή των ριζών OH, στο σύστημα VLPR-LIF/MS, πραγματοποιήθηκε χημικά, μέσω της αντίδρασης (A.5.3) ατόμων υδρογόνου (H) με μόρια διοξειδίου του αζώτου^{36,37} (NO₂):



Η συγκεκριμένη αντίδραση, όπως φαίνεται είναι εξαιρετικά ταχεία και κρίνεται ικανή για την αποδοτική παραγωγή ριζών OH, ακόμα και στην περίπτωση μικρών συγκεντρώσεων των αντιδρώντων H και NO₂.

Η δημιουργία ατομικού υδρογόνου, συντελείται μέσω μικροκυματικής διάσπασης μοριακού υδρογόνου. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε αέριο μίγμα H_2 σε He και Ar , περιεκτικότητας 29%, 69% και 2% αντίστοιχα. Η μικροκυματική διάσπαση πραγματοποιείται, με την βοήθεια κοιλότητας Evenson, καθώς το αέριο μίγμα ρέει διαμέσου ενός σωλήνα χαλαζία. Η διαδικασία της μικροκυματικής εκκένωσης για την δημιουργία ατόμων υδρογόνου είναι η ίδια με αυτή της παραγωγής ατομικού χλωρίου. Στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν χρειάζεται το επίστρωμα H_3BO_3/H_3PO_4 , εφόσον, όπως έχει αποδειχθεί δεν βοηθάει στην αύξηση της απόδοσης διάσπασης. Το ποσοστό διάσπασης που επιτυγχάνεται με αυτόν τον τρόπο, είναι περίπου 60%, και μετράται με την χρήση της φασματομετρίας μάζας καταγράφοντας την κορυφή του H_2 ($m/z=2$). Το μίγμα κατασκευάζεται ώστε να περιέχει μικρή ποσότητα Ar , το οποίο έχει αποδειχθεί, ότι βοηθάει στην αύξηση της απόδοσης διάσπασης. Αυτό οφείλεται, στην ικανότητα του Ar να ιονίζεται ευκολότερα και αποδοτικότερα σε σχέση με το He , οπότε και να αποτελεί καλή πηγή ηλεκτρικών φορέων για το πρώτο στάδιο της μικροκυματικής εκκένωσης. Βέβαια αποφεύγεται η χρήση μεγάλης συγκέντρωσης Ar , στο μίγμα, εφόσον αυξάνεται η πιθανότητα παραγωγής της μετασταθούς κατάστασης του, με αποτέλεσμα την περιπλοκή των φαινομένων που μελετώνται στον αντιδραστήρα.

Ακολουθώντας το ατομικό υδρογόνο που παράγεται, αντιδρά ταχέως με το NO_2 , στον αντιδραστήρα, προς παραγωγή OH και μονοξειδίου του αζώτου (NO). Η περιοχή της μικροκυματικής διάσπασης τροφοδοτείται συνεχώς και σταθερά, από το σύστημα ροής, με πίεση 20 Torr του αέριου μίγματος H_2 . Επίσης, υπάρχει σταθερή παροχή στον αντιδραστήρα 8 Torr αναραιώτου NO_2 . Η διαδικασία παραγωγής OH , φτάνει στο μέγιστο της απόδοσης της, όταν η διάσπαση του H_2 , μέσω μικροκυματικής εκκένωσης, επέλθει σε ισορροπία. Το χρονικό σημείο στο οποίο, υπάρχει σταθερή παραγωγή OH , ελέγχεται με φασματοσκοπία LIF, και συγκεκριμένα από την σταθεροποίηση της έντασης του σήματος OH , που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή, στον παλμογράφο. Η ισχύς της μικροκυματικής ακτινοβολίας ρυθμίζεται στα 35 Watt, ενώ η συχνότητα της είναι 2.45 GHz. Η ανακλώμενη ισχύς είναι περίπου 5 Watt.

5.7.2 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΤΑΣΗΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ-ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ OH

Η ένταση φθορισμού των ριζών OH, που λαμβάνεται από τον ανιχνευτή της τεχνικής LIF, βρίσκεται σε γραμμική αναλογία (E.5.36) με την στάσιμη συγκέντρωση της ρίζας OH.

$$[\text{OH}]_{\text{ss}} = a_s^{\text{OH}} \times S_{\text{OH}} \quad (\text{E.5.36})$$

όπου $[\text{OH}]_{\text{ss}}$, η στάσιμη συγκέντρωση του OH στον αντιδραστήρα, $a_s(\text{OH})$ ο συντελεστής βαθμονόμησης έντασης φθορισμού-συγκέντρωσης OH και S_{OH} η ένταση του φθορισμού. Η άμεση συσχέτιση της έντασης φθορισμού, που παρατηρείται στο συγκεκριμένο σημείο του αντιδραστήρα, με την συγκέντρωση της ρίζας OH, οφείλεται στην εφαρμογή της προσέγγισης στάσιμης κατάστασης στον αντιδραστήρα VLPR. Επιπλέον, επειδή τα μόρια στο εσωτερικό του αντιδραστήρα κάνουν μερικές χιλιάδες κρούσεις με τα τοιχώματα πριν αλληλεπιδράσουν, επιτυγχάνεται πλήρης ομογενοποίηση του αντιδρώντος μίγματος και δεν παρατηρείται κάποια διαβάθμιση της συγκέντρωσης του OH στον αντιδραστήρα. Συνεπώς η ένταση του φθορισμού που λαμβάνεται στο συγκεκριμένο σημείο, του αντιδραστήρα, είναι χαρακτηριστική της στάσιμης συγκέντρωσης του OH. Η παραπάνω διαπίστωση αποδεικνύεται, πειραματικά, εφόσον δεν υπάρχει καμία αυξομείωση στην τιμή της έντασης φθορισμού, για σταθερή παροχή αντιδρώντων, σταθερή απόδοση διάσπασης H_2 και σταθερή ενέργεια ακτινοβολίας laser.

Σύμφωνα με την αντίδραση (A.5.3) οι παραγόμενες συγκεντρώσεις OH και NO είναι ίσες. Συνεπώς η μέτρηση της συγκέντρωσης του OH, μπορεί να πραγματοποιηθεί έμμεσα, μέσω του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του NO, το οποίο μπορεί να παρατηρηθεί μέσω φασματομετρίας μάζων και να συσχετισθεί στη συνέχεια με το σήμα φθορισμού του OH. Για το λόγο αυτό, διεξάγεται ανεξάρτητο πείραμα μέτρησης της έντασης της κορυφής του NO ($m/z=30$), στον φασματογράφο μάζας, συναρτήσει της ροής του, μέσω του τριχοειδούς, προς τον αντιδραστήρα. Για το λόγο αυτό, διεξήχθησαν ανεξάρτητα πειράματα προσδιορισμού της έντασης της κορυφής του NO ($m/z=30$) στο φασματογράφο μάζας συναρτήσει της ροής του μέσω τριχοειδούς προς τον αντιδραστήρα. Οπότε, από την συσχέτιση της ροής του NO με την ένταση του (I_{30}) προκύπτει η τιμή του συντελεστή βαθμονόμησης a_{NO} και εν συνεχεία βάσει της διαδικασίας που έχει περιγραφεί στο υποκεφάλαιο (5.5.3), συσχετίζεται η μετρούμενη ένταση σήματος του φασματογράφου μάζας με τη

στάσιμη συγκέντρωση του NO στον αντιδραστήρα ($[\text{NO}]_{ss} = \frac{I_{30}}{a_{\text{NO}} k_{\text{esc}}^{\text{NO}} V}$).

Ακολούθως, από την άμεσα μετρούμενη στάσιμη συγκέντρωση του NO προσδιορίζεται η στάσιμη συγκέντρωση των ριζών OH εφαρμόζοντας την προσέγγιση στάσιμης κατάστασης για τις ρίζες OH και το NO (E.5.37 και E.5.38, αντίστοιχα):

$$\frac{F_{\text{OH}}}{V} = k_{\text{esc}}^{\text{OH}} [\text{OH}]_{ss} - k[\text{H}][\text{NO}_2] \quad (\text{E.5.37})$$

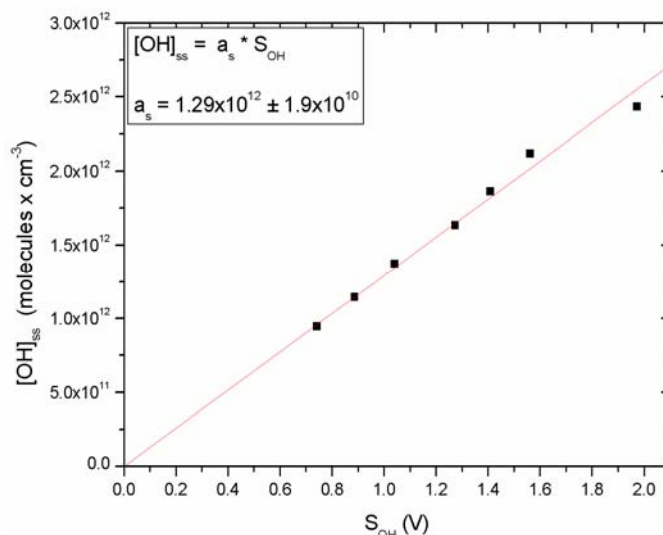
$$\frac{F_{\text{NO}}}{V} = k_{\text{esc}}^{\text{NO}} [\text{NO}]_{ss} - k[\text{H}][\text{NO}_2] \quad (\text{E.5.38})$$

όπου k , ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης (A.5.3). Βέβαια η παροχή F_{OH} και F_{NO} ισούται με μηδέν, εφόσον δεν υπάρχει τροφοδοσία των ενώσεων αυτών, από τις εισόδους του αντιδραστήρα, παρά μόνο παραγωγής τους μέσω της αντίδρασης (A.5.3). Οπότε, ο συνδυασμός των δύο εξισώσεων στάσιμης κατάστασης οδηγεί στην συσχέτιση των στάσιμων συγκεντρώσεων NO και OH, βάσει της έκφρασης:

$$[\text{OH}]_{ss} = \frac{k_{\text{esc}}^{\text{NO}}}{k_{\text{esc}}^{\text{OH}}} [\text{NO}]_{ss} \quad (\text{E.5.39})$$

Συνοψίζοντας, η πειραματική διαδικασία βαθμονόμησης σήματος-συγκέντρωσης ριζών OH, ξεκινάει με την σταθεροποίηση των συνθηκών παραγωγής και ανίχνευσης των ριζών OH. Αυτό σημαίνει σταθερή παραγωγή ατόμων H και σταθερή ενέργεια της μονοχρωματικής ακτινοβολίας laser (282 nm) που χρησιμοποιείται για τη διέγερση των ριζών OH. . Αφού πλέον καθοριστούν αυτές οι παράμετροι πραγματοποιείται τόσο η μέτρηση της έντασης φθορισμού του OH στον παλμογράφο όσο και η μέτρηση της έντασης της κορυφής του NO στον φασματογράφο μάζας. Το βήμα αυτό επαναλαμβάνεται σε ένα εύρος πιέσεων του NO₂ από 4 έως 7 Torr για σταθερή πίεση H₂ στο ρυθμιστικό όγκο (Buffer Volume). Ιδιαίτερα σημαντική παράμετρος αποτελεί η εξασφάλιση συνθηκών περίσσειας ατόμων υδρογόνου στον αντιδραστήρα, ώστε όλη η ποσότητα του NO₂, που παρέχεται, να καταναλώνεται. . Αυτό είναι αναγκαίο για την αποφυγή οποιασδήποτε συνεισφοράς στην ένταση της κορυφής 30, από την θραυσματοποίηση του NO₂ στον θάλαμο ιονισμού η οποία δίνει NO⁺. Σε περίπτωση που εναπομένει κάποια συγκέντρωση NO₂ στον αντιδραστήρα είναι δυνατόν να μετρηθεί η συνεισφορά της θραυσματοποίησης του NO₂ στα 19eV και ακολούθως να αφαιρεθεί Με την μέτρηση της έντασης φθορισμού του OH και της έντασης της κορυφής του NO,

προσδιορίζεται η στάσιμη συγκέντρωση του NO, οπότε και αυτή του OH, σύμφωνα με την σχέση (E.5.39) που τις συνδέει. Ακολούθως κατασκευάζεται το διάγραμμα (Δ.5.7) που περιγράφει την γραμμική αναλογία (E.5.36) της έντασης φθορισμού με την συγκέντρωση OH.



Δ.5.7 – Διάγραμμα βαθμονόμησης της έντασης φθορισμού OH, σε σχέση με την στάσιμη συγκέντρωση των ριζών, στον αντιδραστήρα.

Το εύρος των συγκεντρώσεων της ρίζας OH στο παραπάνω διάγραμμα είναι 9.5×10^{11} - 2.5×10^{12} molecules cm^{-3} , ενώ η γραμμική απόκριση του φθορισμού που λαμβάνεται, δίνει ένταση σήματος, για αυτές τις συγκεντρώσεις, μεταξύ 0.7 έως 1.9V. Το εύρος της συγκέντρωσης OH, επιλέγεται σύμφωνα με τις συγκεντρώσεις που υπάρχουν στο πείραμα μελέτης της αντίδρασης με την ακετόνη. Η μέτρηση του συντελεστή βαθμονόμησης $a_s(\text{OH})$ πραγματοποιείται καθημερινά, τόσο στην αρχή του πειράματος όσο και στο τέλος αυτού. Αυτό πραγματοποιείται δεδομένου ότι ο συντελεστής αλλάζει ελαφρά, κατά την διάρκεια του πειράματος, είτε λόγω μίκρης μείωσης της ενέργειας laser, είτε λόγω μείωσης της απόδοσης της διάσπασης H_2 . Συνεπώς ο ακριβής προσδιορισμός του συντελεστή βαθμονόμησης $a_s(\text{OH})$ είναι πολύ σημαντικός για τον ακριβή προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας των αντιδράσεων ριζών OH.

5.7.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΡΙΖΩΝ OH ΜΕ ΑΚΕΤΟΝΗ

α) Πειραματική Διαδικασία

Η πειραματική μελέτη μίας αντίδρασης OH, με κάποια χημική ένωση, προϋποθέτει την πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος, ώστε όλα τα λειτουργικά

μέρη της τεχνικής να φτάσουν σε κατάσταση σταθερής λειτουργίας και μέγιστης απόδοσης. Επομένως προτού ξεκινήσει η διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας, θα πρέπει η διάταξη των laser να αποδίδει μονοχρωματική ακτινοβολία 282 nm ενέργειας $\sim 200 \mu\text{J pulse}^{-1}$, στο σημείο εισαγωγής της δέσμης στον αντιδραστήρα. Επίσης η παραγωγή της ρίζας OH, θα πρέπει να είναι σταθερή, υπό συνθήκες σταθερής τροφοδοσίας ατόμων υδρογόνου και μορίων NO_2 . Η τελευταία παράμετρος που ελέγχεται, πριν ξεκινήσει το πείραμα, είναι η ύπαρξη κατάλληλου κενού ($<10^{-5}$ Torr), ώστε να μπορεί να λειτουργήσει ο φασματογράφος μάζας, με την μέγιστη εφικτή απόδοση.

Όπως έχει αναφερθεί, τα αντιδρώντα αέρια, τροφοδοτούνται στον αντιδραστήρα, από το σύστημα ροής διαμέσου των τριχοειδών. Το αέριο μίγμα H_2 σε He/Ar παρέχεται σταθερά, στην περιοχή της διάσπασης, διατηρώντας την πίεση του στο ρυθμιστικό δοχείο ίση με 20 Torr. Από την άλλη είσοδο του αντιδραστήρα παρέχεται συνεχώς σταθερή ποσότητα NO_2 , το οποίο έχει πίεση 8 Torr, στην περιοχή πριν το τριχοειδές. Η ακετόνη (99.8%, MERCK), τροφοδοτείται στο ρυθμιστικό δοχείο, και εισάγεται στον αντιδραστήρα, διαμέσου του τριχοειδούς, στην τρίτη και τελευταία είσοδο του. Η πίεση της ακετόνης, στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, κυμαίνεται από 0.5 έως 7 Torr. Το τριχοειδές, της κάθε γραμμής τροφοδοσίας, έχει μήκος 10 cm και εσωτερική διάμετρο 0.1 mm. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε έχει όγκο 290 cm^3 , ενώ η οπή διαφυγής διάμετρο 5 mm. Η πειραματική μέτρηση του συντελεστή A_{esc} , για τον συγκεκριμένο αντιδραστήρα και την οπή διαφυγής που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα, πραγματοποιήθηκε σε ανεξάρτητο πείραμα προσδιορισμού της διαδικασίας διαφυγής ποικιλίας μορίων, και βρέθηκε να είναι ίσος με $A_{\text{esc}}=1.3094 \text{ s}^{-1}$.

Προτού ξεκινήσει η μελέτη της αντίδρασης και η διαδικασία μέτρησης των εντάσεων των κορυφών, τόσο στον φασματογράφο μάζας, όσο και στον παλμογράφο, λαμβάνονται μετρήσεις για το σήμα υποβάθρου της κάθε μέτρησης, ώστε να αφαιρεθούν στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Ο φασματογράφος μάζας χρησιμοποιείται για την ανίχνευση της ακετόνης στην κορυφή $m/z=58$. Επίσης μετράται τόσο η κορυφή 30 του NO , όσο και η κορυφή 46 του NO_2 , για να διαπιστωθεί η κατανάλωση του NO_2 προς OH. Η ένταση της κάθε κορυφής λαμβάνεται από την έξοδο της κάρτας μετατροπής αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (κάρτα AD), και καταγράφεται σε προσωπικό υπολογιστή, με την χρήση κατάλληλου λογισμικού, εσωτερικής κατασκευής. Το σήμα υποβάθρου που καταγράφει ο

παλμογράφος από την αναλογική έξοδο του φωτοπολλαπλασιαστή, συνήθως δεν υπερβαίνει τα 180 mV. Παρόμοια, με το σήμα του φασματογράφου μάζας, το σήμα του παλμογράφου μεταβιβάζεται, μέσω θύρας RS-232, σε ηλεκτρονικό υπολογιστή για την αποθήκευση του από το λογισμικό που συνοδεύει τον παλμογράφο (Scope Explorer). Τόσο η κάρτα AD, όσο και ο παλμογράφος χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μεγάλη συχνότητα συλλογής σημείων, με αποτέλεσμα η ένταση που λαμβάνεται και στις δύο περιπτώσεις να αποτελεί το μέσο όρο χιλιάδων στιγμιαίων μετρήσεων και να διασφαλίζεται με τον τρόπο αυτό πολύ μικρή διακύμανση από το μέσο όρο της μέτρησης.

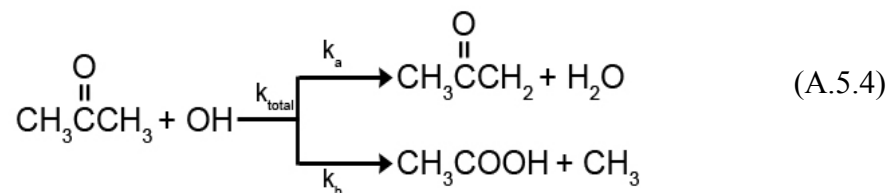
Αρχικά, πριν πραγματοποιηθεί η αντίδραση της ακετόνης με το OH, μετράται πειραματικά ο συντελεστής βαθμονόμησης $a_5(\text{OH})$, ώστε αργότερα καταγράφοντας μονάχα το σήμα φθορισμού του OH, να είναι ταυτόχρονα γνωστή και η συγκέντρωση του στον αντιδραστήρα. Αφού πραγματοποιηθεί η παραπάνω μέτρηση, ξεκινάει μία ακολουθία τριών πειραματικών μετρήσεων. Αρχικά λαμβάνεται η ένταση φθορισμού του OH, απουσία ακετόνης, για τις συγκεκριμένες συνθήκες παροχής αντιδρώντων ατόμων H και NO₂. Το επόμενο βήμα είναι η παροχή συγκεκριμένης συγκέντρωσης ακετόνης στον αντιδραστήρα και λαμβάνεται η πτώση του σήματος φθορισμού, καθώς και η ένταση της κορυφής 58 της ακετόνης στον φασματογράφο μαζών. Ακολούθως, διακόπτεται η παροχή του NO₂ και μετράται η κορυφή 58, χωρίς να συμβαίνει η αντίδραση της ακετόνης με τις ρίζες OH. Η ακολουθία αυτών των τριών πειραματικών βημάτων πραγματοποιείται για διαφορετικές συγκεντρώσεις ακετόνης, ενώ η παροχή του OH παραμένει σταθερή. Ενδιάμεσα των μετρήσεων ελέγχεται, συνεχώς, τόσο η διάσπαση του H₂, όσο και η κατανάλωση του NO₂ από τα άτομα υδρογόνου, παρατηρώντας τη μητρική του κορυφή. Επίσης ελέγχεται η σταθερότητα της ενέργειας των παλμών του laser. Το στάδιο μέτρησης της κορυφής $m/z=58$ της ακετόνης, απουσία OH, αποτελεί ουσιαστικά και την πειραματική μέτρηση του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης συγκέντρωσης για το μόριο της ακετόνης. Το τελευταίο βήμα της πειραματικής διαδικασίας είναι και σε αυτή την περίπτωση, η μέτρηση του συντελεστή συσχέτισης έντασης φθορισμού με την στάσιμη συγκέντρωση ριζών OH, στον αντιδραστήρα.

Πέρα από τα πειράματα που διεξήχθησαν, σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία, έχουν πραγματοποιηθεί επιπλέον πειράματα μέτρησης της ροής της ακετόνης, του NO₂, του μίγματος H₂ αλλά και του NO, σε μεγάλο εύρος πιέσεων.

Όλες οι πειραματικές μετρήσεις που καταγράφονται, μεταφέρονται σε προσωπικό υπολογιστή, ο οποίος έχει εγκατεστημένο ειδικό λογισμικό επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων κατασκευασμένο από ερευνητή του εργαστηρίου, ώστε να εξαχθεί η πειραματική μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας για την αντίδραση που μελετάται.

β) Προσδιορισμός Συντελεστή Ταχύτητας

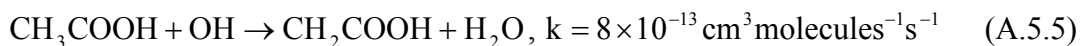
Η αντίδραση ακετόνης με την ρίζα OH (A.5.4), οδηγεί μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών, σε ποικιλία προϊόντων:



Η πειραματική μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας k_{total} μπορεί να εξαχθεί, μέσω της συσχέτισης των δύο στάσιμων καταστάσεων του OH, για αντίδραση με την ακετόνη και χωρίς αντίδραση, όπως ακριβώς και στην περίπτωση του ατομικού χλωρίου. Συνεπώς η έκφραση (E.5.40) παράγει το συντελεστή ταχύτητας k_{total} , με την κατασκευή διαγράμματος του αριστερού όρου συναρτήσει της συγκέντρωσης ακετόνης:

$$\left(\frac{[\text{OH}]_0}{[\text{OH}]_r} - 1\right)k_{\text{esc}}^{\text{OH}} = k_{\text{total}}[\text{Ac}]_r \Rightarrow \left(\frac{S_0^{\text{OH}}}{S_r^{\text{OH}}} - 1\right)k_{\text{esc}}^{\text{OH}} = k_{\text{total}}[\text{Ac}]_r \quad (\text{E.5.40})$$

όπου $S_r(\text{OH})$ και $S_0(\text{OH})$, η ένταση φθορισμού OH, παρουσία και απουσία ακετόνης, αντίστοιχα. Ο συγκεκριμένος τρόπος προσδιορισμού του συντελεστή k , δεν προτιμήθηκε εφόσον υπάρχει το ενδεχόμενο δευτερογενούς κατανάλωσης των ριζών OH από το οξικό οξύ (A.5.5), το οποίο ορισμένες ερευνητικές ομάδες το δίνουν ως πιθανό προϊόν.



Συνεπώς, προκειμένου να αποφευχθούν περιπλοκές από την πιθανή συνεισφορά της ανωτέρω αντίδρασης, που είναι τέσσερις φορές ταχύτερη³⁸ από την πρωτογενή αντίδραση της ακετόνης με το OH, προτιμήθηκε η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων να βασιστεί στην εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για το μόριο της ακετόνης, που δεν εμπλέκεται σε δευτερογενείς διεργασίες που να επηρεάζουν τη μέτρηση του συνολικού συντελεστή ταχύτητας. Αξίζει να σημειωθεί ότι, ακόμα και

σχετικά μικρές συγκεντρώσεις προϊόντος οξικού οξέος, αντιδρούν ταχύτατα με το OH, επηρεάζοντας αρκετά τη στάσιμη κατάσταση για το OH (E.5.40) και μπορεί να οδηγήσουν σε εσφαλμένα πειραματικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, θα οδηγήσουν σε υπερεκτίμηση του k , καθώς η κατανάλωση των OH, θα φαίνεται μεγαλύτερη από αυτήν που οφείλεται μόνο στην αντίδραση τους με ακετόνη.

Η πειραματική μέτρηση του συντελεστή k_{total} περιλαμβάνει συγκεκριμένη διαδικασία μετρήσεων, όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, ώστε τελικά να προσδιοριστεί ο συντελεστής ταχύτητας με τέτοιο τρόπο, που αποφεύγεται η εμφάνιση δευτερογενών διαδικασιών. Ο προσδιορισμός του συντελεστή k_{total} συντελείται βάσει του συνδυασμού των στάσιμων καταστάσεων της ακετόνης, όταν αντιδρά με OH και όταν το OH απουσιάζει από τον αντιδραστήρα. Έτσι σε πλήρη αντιστοιχία με την εξίσωση (E.5.40) που περιγράφει την πτώση του σήματος φθορισμού OH, κατά την αντίδραση του, με συγκεκριμένη συγκέντρωση ακετόνης, υπάρχει και η αντίστοιχη πτώση της έντασης της ακετόνης, όταν αντιδρά με OH στάσιμης συγκέντρωσης $[\text{OH}]_r$, σύμφωνα με την σχέση (E.5.41):

$$\left(\frac{[\text{Ac}]_0}{[\text{Ac}]_r} - 1\right)k_{\text{esc}}^{\text{Ac}} = k_{\text{total}}[\text{OH}]_r \Rightarrow \left(\frac{I_0^{\text{Ac}}}{I_r^{\text{Ac}}} - 1\right)k_{\text{esc}}^{\text{Ac}} = k_{\text{total}}[\text{OH}]_r \quad (\text{E.5.41})$$

όπου I_0^{Ac} είναι η ένταση της κορυφής 58 της ακετόνης, χωρίς αντίδραση, ενώ I_r^{Ac} η ένταση της ακετόνης, με αντίδραση. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης OH γίνεται μέσω της σχέσης $[\text{OH}]_{\text{ss}} = a_s^{\text{OH}} \times S_{\text{OH}}$, όπου το S_{OH} αποτελεί το σήμα φθορισμού, κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Η ένταση I_0^{Ac} , μπορεί να μετρηθεί με δύο τρόπους. Ο πρώτος τρόπος αφορά στην άμεση μέτρηση της, στον φασματογράφο μάζας, αμέσως μετά την καταγραφή της έντασης της ακετόνης (I_r^{Ac}), όταν αντιδρά με το OH, διακόπτοντας την παροχή του μορίου του NO_2 ή την εφαρμογή μικροκυμάτων στο ρέον μίγμα $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{He}$. Ο δεύτερος τρόπος είναι ο προσδιορισμός της μέσω της σχέσης $I_{\text{Ac}} = a_{\text{Ac}} F_{\text{Ac}}$. Για τον δεύτερο τρόπο προσδιορισμού, χρειάζεται ακριβής μέτρηση των χαρακτηριστικών ροής της ακετόνης, αλλά και του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης-συγκέντρωσης για την κορυφή 58 της ακετόνης. Γνωρίζοντας αυτούς τους δύο παράγοντες, προσδιορίζεται η ροή F της ακετόνης, για κάθε πίεση που χρησιμοποιείται, κατά την αντίδρασή της με OH. Οπότε, τελικά, προκύπτει η αντίστοιχη ένταση στον φασματογράφο μάζας σύμφωνα με την παραπάνω σχέση σύνδεσης έντασης-ροής. Τα περισσότερα πειράματα διεξήχθησαν

με την πρώτη μεθοδολογία μέτρησης της έντασης I_0^{Ac} της ακετόνης. Ωστόσο, όλα τα αποτελέσματα αναλύθηκαν και με τους δύο τρόπους και αξίζει να επισημανθεί ότι δεν παρατηρήθηκε καμία σημαντική διαφορά στην ένταση I_0^{Ac} και συνακόλουθα ούτε στη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι ο μοναδικός τρόπος κατανάλωσης της ακετόνης στον αντιδραστήρα είναι η αντίδρασή της με τις ρίζες OH και ότι μπορεί να προσδιοριστεί με ασφάλεια ο συντελεστής ταχύτητας εφαρμόζοντας την προσέγγιση στάσιμης κατάστασης για το μόριο της ακετόνης.

Επιπλέον, η μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας, βασιζόμενη στο λόγο των εντάσεων I_0^{Ac} και I_T^{Ac} της ακετόνης, έχει το πλεονέκτημα της αποφυγής σφαλμάτων, λόγω δευτερογενών αντιδράσεων του δραστικού OH. Στην πραγματικότητα, δεν πρόκειται για πειραματική απαλοιφή τους, αλλά για μη επίδρασή της, βάσει της χρησιμοποιούμενης ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Συγκεκριμένα, ο συντελεστής προσδιορίζεται με τέτοιο τρόπο, ώστε η πιθανή δευτερογενής αντίδραση των ριζών OH που πραγματοποιείται, να τροποποιεί μόνο τη διαθέσιμη και ανιχνεύσιμη, προς αντίδραση συγκέντρωση ριζών OH στον αντιδραστήρα και να μην επιδρά στην αναλογία των δύο όρων που παριστάνονται στα διαγράμματα μέτρησης του k . Απαραίτητη, όμως προϋπόθεση για τη σωστή πειραματική μέτρηση του συντελεστή k_{total} είναι η ακριβής μέτρηση της στάσιμης συγκέντρωσης των ριζών OH, όπως επίσης και η ακετόνη να μη καταναλώνεται με οποιοδήποτε άλλο τρόπο, πέραν της αντίδρασής της με OH.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹ Benson, S. W.; Baghal-Vayjooee, M. H.; Collusi, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 3214.
- ² Benson, S. W.; Spokes, G. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *89*, 2525.
- ³ Golden, D. M.; Spokes, G. N.; Benson, S. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1973**, *12*, 534.
- ⁴ Kampanis, K. G.; Lazarou, Y.G.; Papagiannakopoulos, P., *Int.J. Chem. Kinet.*, **1995**, *27*, 343.
- ⁵ Kampanis, K. G.; Lazarou, Y.G.; Papagiannakopoulos, P., *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 8620.
- ⁶ Βασίλης Παπαδημητρίου, *Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης*, **2001**, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
- ⁷ Κυριάκος Καμπάνης, *Διδακτορική Διατριβή*, **1998**, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας
- ⁸ Papadimitriou, V. C.; Kampanis, K. G.; Lazarou, Y.G.; Papagiannakopoulos, P., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 2666.
- ⁹ Papadimitriou, V. C.; Prosmittis, A. V.; Lazarou, Y.G.; Papagiannakopoulos, P., *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 3733.
- ¹⁰ Knudsen, M., *Ann. Physik.*, **1909**, *28*, 75, 999 **1911**, *35*, 389
- ¹¹ World Wide Web, <http://www.teflon.com>
- ¹² World Wide Web, <http://www.halocarbon.com>
- ¹³ World Wide Web, <http://www.pfeiffer-vacuum.de>, Brochure Mass spectrometry.
- ¹⁴ World Wide Web, <http://spot.colorado.edu/~daily/LIF/lifindex.html>
- ¹⁵ Oda T.; Ono R., *APP Spring Meeting, Diagnostics of Non-Equilibrium High Pressure Plasmas, Bad Honnef*, **2001**, pp.61-70.
- ¹⁶ Wood R. W., *Physical Optics*, **1905**, (JRC).
- ¹⁷ Talukdar, K.R.; Gierczak, T.; Goldfarb, L.; Rudich, Y.; Madhava Rao, B.S.; Ravishankara, A.R., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 3037.
- ¹⁸ Wantuck P.J.; Oldenborg R.C.; Baughcum S.L.; Winn K.R., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 3253.
- ¹⁹ Crosley, D. R., *J. Chem. Edu.*, **1982**, *59*, 446.
- ²⁰ Robertshaw, J. S.; Smith, I. W. M., *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, 785.
- ²¹ Tully, F. P., *Chem Phys. Lett.*, **1983**, *96*, 148.
- ²² Hynes, A. J.; Wine, P. H.; Semmes, D. H., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 4148.
- ²³ Kaufman, F., *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 4909.
- ²⁴ J. Luque and D.R. Crosley, "LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5)", SRI International Report MP 99-009 (**1999**).
- ²⁵ J. Luque and D.R. Crosley, *J. Chem. Phys.*, 1998, *109*, 439.
- ²⁶ Inoue, G.; Akimoto, H.; Okuda, M., *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, *63*, 213.
- ²⁷ Vasvari G.*et. all*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*, 551.
- ²⁸ Brilliant BW; *Quantel BrilliantB*; Q-Switched Nd:YAG laser, Instruction Manual
- ²⁹ Dr. W. Luhs and W. Schubert; MEOS, *GmbH 79291*, Merdingen, June-**1992**
- ³⁰ World Wide Web, <http://www.physics.odu.edu/~gee100f/p350/ndyag.htm>
- ³¹ World Wide Web, <http://members.misty.com/don/laserfaq.htm>
- ³² Lambda Physik, *Dye Laser Scanmate*, Instruction Manual
- ³³ World Wide Web, <http://www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/DyeLaser.pdf>
- ³⁴ Dushman, S., *Scientific Foundations of Vacuum Techniques*, **1962**, John Wiley, New York.

³⁵ Γιάννης Γ. Λαζάρου, *Διδακτορική Διατριβή*, **1991**, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.

³⁶ Kaufman, F.; Del Greco, F. P., *Discuss Faraday Soc*, **1962**, 33, 126.

³⁷ Κο, T.; Fontijn, A., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 3984.

³⁸ World Wide Web, <http://kinetics.nist.gov/index.php>

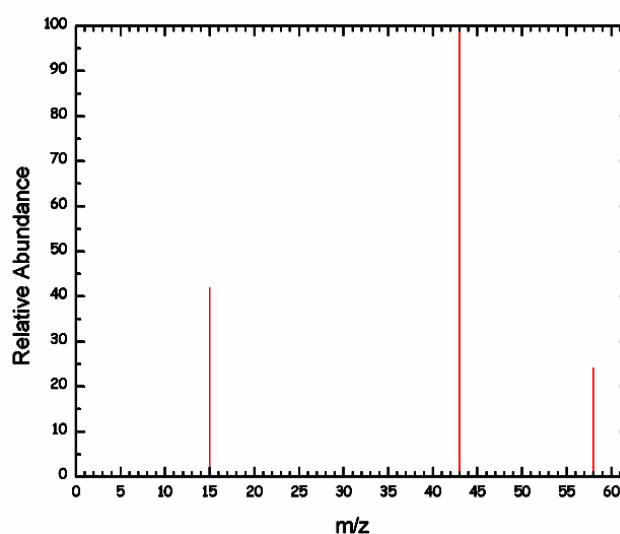
ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 6

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

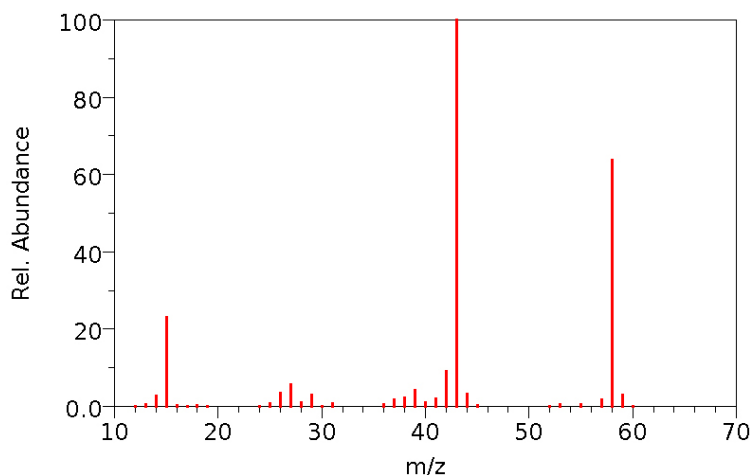
6.1 ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΑΖΑΣ ΤΗΣ ΑΚΕΤΟΝΗΣ

Η ακετόνη που χρησιμοποιήθηκε, στα πειράματα μελέτης των αντιδράσεων της με ρίζες OH και άτομα Cl, είναι εμπορικά διαθέσιμη από την εταιρία MERCK, με αναγραφόμενη καθαρότητα 99.8 %. Αρχικά, η ακετόνη διοχετεύτηκε σε μικρό γυάλινο σωλήνα, ο οποίος προσαρτείται στην γραμμή τροφοδοσίας του συστήματος παροχής των αντιδρώντων. Για την απαέρωση του δείγματος και την απομάκρυνση πτητικών προσμίξεων, η ακετόνη υπόκειται σε μία σειρά κύκλων ψύξης στους 77 K, εκκένωση του αποθηκευτικού χώρου και επαναφορά της σε θερμοκρασία δωματίου, μέχρι να μην παρατηρείται μεταβολή στην υπερκείμενη πίεση της ακετόνης, η οποία στους 77 K στερεοποιείται.

Ακολούθως, ελέγχθηκε η καθαρότητα του δείγματος ακετόνης με την μελέτη του φάσματος μάζας της, το οποίο συγκρίνεται με βιβλιογραφικά διαθέσιμα φάσματα μάζας. Για το λόγο αυτό, ο φασματογράφος μάζας ρυθμίστηκε σε δυναμικό ιονισμού 70eV, και λήφθηκε το φάσμα μάζας του δείγματος της ακετόνης. Η πίεση της ακετόνης στον χώρο τροφοδοσίας ήταν 6 Torr, και αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 5.5×10^{12} molecules cm^{-3} , στον αντιδραστήρα όγκου $V=290$ cm^3 . Το φάσμα μάζας (Δ.6.1) της ακετόνης συγκρίνεται με αυτό που είναι διαθέσιμο στην ηλεκτρονική βιβλιοθήκη¹ του NIST (Δ.6.2).



Δ.6.1 – Φάσμα μάζας της ακετόνης, σε δυναμικό ιονισμού 70eV, που λήφθηκε στο εργαστήριο.



4.6.2 – Φάσμα μάζας της ακετόνης, σε δυναμικό ιονισμού 70eV, από την ηλεκτρονική βιβλιοθήκη NIST..

Επειδή συνήθως, οι περισσότερες ενώσεις μόλις ιονιστούν αποκτούν φορτίο +1, ο λόγος m/z, που μετράται από το φασματογράφο, αντιστοιχεί στη μάζα του ιόντος. Στο φάσμα που λήφθηκε στο εργαστήριο παρατηρούνται τα 3 κυριότερα θραύσματα της ακετόνης με μάζες 15, 43 και 58 και όπως προκύπτει από τη σύγκριση με το φάσμα μάζας της βιβλιοθήκης NIST, το δείγμα της ακετόνης είναι απαλλαγμένο προσμίξεων. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται στο φάσμα που λήφθηκε στο εργαστήριο και αυτού του NIST, οφείλονται κυρίως στη διαφορετική οργάνολογία που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, οι διαφορές στις σχετικές εντάσεις που παρατηρούνται (Π.6.1), οφείλονται πιθανότατα στις διαφορετικές τεχνικές ιονισμού που χρησιμοποιούνται.

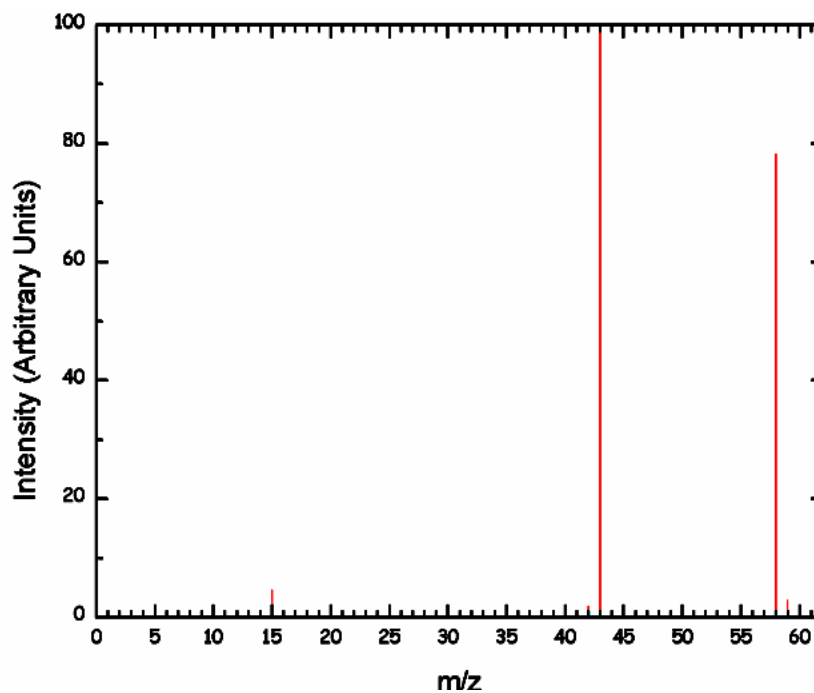
	Θραύσμα	$(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)^+$	$(\text{CH}_3\text{CO})^+$	$(\text{CH}_2\text{CO})^+$	$(\text{CH}_3)^+$
	m/z	58	43	42	15
NIST	Σχετική ένταση(%)	63.7	100	9	22.9
MS εργαστηρίου	Σχετική ένταση(%)	24.2	100	<1	42

Π.6.1 – Σχετική ένταση των μοριακών θραυσμάτων της ακετόνης.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων των ατόμων Cl με την ακετόνη, το δυναμικό ιονισμού ρυθμίστηκε στα 19 eV, ώστε να αποφευχθεί η συνεισφορά του προϊόντος HCl στην κορυφή I₃₅, η οποία επιλέγεται για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ατόμων Cl. Στις συγκεκριμένες συνθήκες προσδιορίστηκε πειραματικά, ρέοντας αποκλειστικά HCl στον αντιδραστήρα, ότι η θραυσματοποίησή του προς Cl⁺ ήταν σημαντικά μικρότερη του 1%. Συνεπώς, με τον τρόπο αυτό, καθίσταται δυνατή η μέτρηση του παραγόμενου HCl από την αντίδραση. Επίσης η

κορυφή μάζας 35, η οποία αντιστοιχεί στο ατομικό χλώριο, δεν περιέχει καμία άλλη συνεισφορά, πέραν του γνωστού ποσοστού θραυσματοποίησης του μοριακού χλωρίου, που όπως επίσης προσδιορίστηκε πειραματικά είναι περίπου ίση με το 7% της έντασης της κορυφής 70 και η οποία λαμβάνεται υπόψη κατά την επεξεργασία.

Όσον αφορά την πειραματική μελέτη της αντίδρασης των ριζών OH με την ακετόνη, διεξήχθησαν πειράματα ρυθμίζοντας το δυναμικό ιονισμού του φασματογράφου, τόσο στα 19, όσο και στα 70 eV. Αξίζει να σημειωθεί ότι και στις δύο περιπτώσεις τα αποτελέσματα ήταν ταυτόσημα. Στα περισσότερα πειράματα το δυναμικό ιονισμού ρυθμίστηκε στα 19 eV, λόγω της μικρής έκτασης της θραυσματοποίησης και της καθαρότερης παρατήρησης του μητρικού ιόντος της ακετόνης (Δ.6.3), με λόγο $m/z=58$, καθώς αποτελεί την ασφαλέστερη κορυφή για την παρατήρησης της ακετόνης κατά την διάρκεια των πειραμάτων.



4.6.3 – Φάσμα μάζας ακετόνης, σε δυναμικό ιονισμού 19 eV, που λήφθηκε στο εργαστήριο.

Το παραπάνω φάσμα, αντιστοιχεί σε πίεση 5 Torr ακετόνης στο χώρο τροφοδοσίας των αντιδρώντων, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα όγκου 290 cm^3 , και σπή διαφυγής 5 mm. Είναι εμφανές ότι, υπάρχει αυξημένη σχετική ένταση της κορυφής 58 σε αυτό το δυναμικό ιονισμού και συγκεκριμένα αντιστοιχεί σε ποσοστό 78.3% της έντασης της κορυφής 43. Επίσης, υπάρχει μείωση της σχετικής έντασης της κορυφής 15 (4.6%), σε σχέση με το φάσμα σε δυναμικό ιονισμού 70 eV.

Τα πειράματα μελέτης των δύο αντιδράσεων, στηρίχθηκαν στην παρατήρηση της ακετόνης, με την φασματομετρία μάζας, στην κορυφή $m/z=58$. Όμως, σε

ορισμένα πειράματα για τη μέτρηση της συγκέντρωσης της ακετόνης έχει χρησιμοποιηθεί και η κορυφή I_{43} της ακετόνης, χωρίς όμως να διαφοροποιείται το τελικό αποτέλεσμα που αφορά στους συντελεστές ταχύτητας των δύο αντιδράσεων. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει, ότι τόσο η βασική κορυφή μέτρησης της ακετόνης, όσο και η κορυφή I_{43} , αποτελούν καθαρές και ασφαλείς κορυφές για την παρατήρηση της ακετόνης και δεν υπάρχουν συνεισφορές από προϊόντα της αντίδρασης. Επιπλέον, η διατήρηση της αναλογίας τους, καθ' όλη την πρόοδο της διεργασίας, υποδεικνύει ότι υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες της αντίδρασης, φαίνεται να μην παράγεται CH_3COOH , το οποίο συνεισφέροντας μόνο στην κορυφή I_{43} , θα τροποποιούσε το λόγο τους.

6.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΡΙΖΩΝ OH ΜΕ ΑΚΕΤΟΝΗ

Η αντίδραση των ριζών OH με την ακετόνη, σε θερμοκρασία 298 K, πραγματοποιήθηκε με την τεχνική VLPR-LIF/MS, χρησιμοποιώντας αντιδραστήρα με όγκο 290 cm^3 , ενώ η διάμετρος της οπής διαφυγής ήταν 5 mm. Όπως προαναφέρθηκε, τα πειράματα μελέτης της αντίδρασης έχουν διεξαχθεί σε συνθήκες μικρής περίσσειας συγκέντρωσης ατομικού υδρογόνου, σε σχέση με την συγκέντρωση του NO_2 , στον αντιδραστήρα, ώστε να μην απομένει NO_2 , το οποίο μπορεί να περιπλέκει το προς μελέτη χημικό σύστημα. Οι συγκεκριμένες συνθήκες περίσσειας είναι ασφαλείς, καθώς η αντίδραση της ακετόνης με άτομα υδρογόνου έχει συντελεστή ταχύτητας² της τάξης των $10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, στους 298 K, οπότε η επίδρασή της στην παρατηρούμενη κορυφή της ακετόνης είναι αμελητέα. Οι βέλτιστες πιέσεις, για την εξασφάλιση αυτής της συνθήκης, είναι 20 Torr μίγματος H_2 σε He/Ar και 8 Torr καθαρού NO_2 . Η παροχή αυτών των δύο αντιδρώντων διατηρείται σταθερή σε όλη την διάρκεια του πειράματος, και πραγματοποιείται διαμέσου τριχοειδών σωλήνων, μήκους 10 cm και εσωτερικής διαμέτρου 0.1 mm.

Πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, λήφθηκαν φάσματα μάζας υπό όλες τις συνθήκες του αντιδρώντος μίγματος στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, με σύγχρονη παρατήρηση του σήματος φθορισμού των ριζών OH, στον παλμογράφο. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε η αντίδραση της ακετόνης με το OH, για ορισμένες πιέσεις ακετόνης, οπότε παρατηρώντας την πτώση του σήματος φθορισμού του OH, προσδιορίστηκε το εύρος των πιέσεων (0.5 έως 7 Torr) ακετόνης που πρέπει να χρησιμοποιηθεί, για την

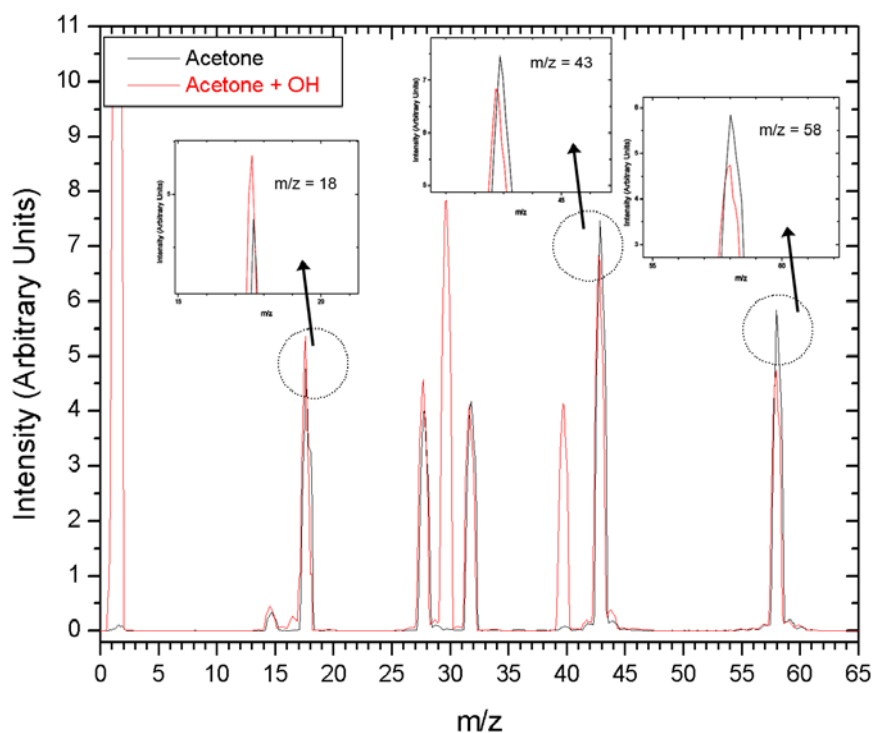
διεξαγωγή των πειραμάτων. Επιπρόσθετα, ελήφθησαν τα φάσματα μάζας, σε δυναμικό ιονισμού 19eV, τόσο με την ροή μόνο ακετόνης στον αντιδραστήρα (5 Torr) όσο και με την παρουσία ριζών OH, τα οποία παρουσιάζονται στο διάγραμμα (Δ.6.4). Στο διάγραμμα αυτό παρατηρείται μείωση των κορυφών I₄₃ και I₅₈ της ακετόνης, που οφείλεται στην αντίδραση της ακετόνης με το OH, ενώ συγχρόνως παρατηρείται αύξηση της κορυφής 18, η οποία αντιστοιχεί στο H₂O και αποτελεί το βασικό προϊόν της αντίδρασης (A.6.1):



Επιπρόσθετα στο φάσμα μάζας της αντίδρασης εμφανίζεται η νέα κορυφή με λόγο m/z = 30, η οποία αντιστοιχεί στο μονοξείδιο του αζώτου και είναι το δεύτερο προϊόν της αντίδρασης παραγωγής ριζών OH (A.6.2):



Αξίζει να σημειωθεί ότι, λόγω των συνθηκών περίσσειας ατόμων υδρογόνου, η κορυφή 46 του NO₂, δεν εμφανίζεται στο φάσμα μάζας αποδεικνύοντας την πλήρη κατανάλωση του.



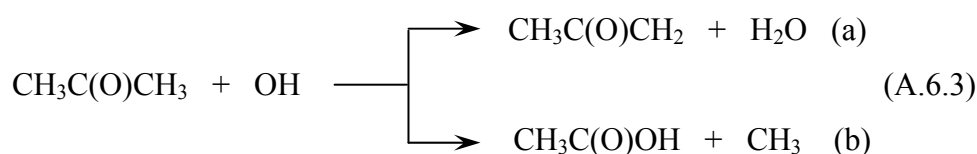
Δ.6.4 – Σύγκριση φασμάτων μάζας, της ακετόνης, χωρίς αντίδραση και με αντίδραση με την ρίζα OH.

Οι κορυφές 28 και 32, αντιστοιχούν στο N₂ και O₂ αντίστοιχα, και προέρχονται από ελάχιστες ποσότητες αέρα, που εισρέουν στο σύστημα VLPR. Επίσης, λόγω των μικρών, αναπόφευκτων, διαρροών στο σύστημα και του τρόπου εφαρμογής της

διαφορικής άντλησής του, υπάρχει πάντα υπόβαθρο στην κορυφή του H_2O , καθώς αποτελεί ένα από τα δυσκολότερα προς άντληση μόρια, από τις στροβιλομοριακές αντλίες, ιδιαίτερα όταν στο σύστημα υπάρχουν μεταλλικές επιφάνειες. Η κορυφή με λόγο $m/z = 40$ αντιστοιχεί στο Ar , το οποίο περιέχεται στο αέριο μίγμα του H_2 . Η παραπάνω πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται, τόσο για την βελτιστοποίηση των συνθηκών στον αντιδραστήρα (παροχή αντιδρώντων), όσο και για να παρατηρηθούν ενδείξεις, σχετικά με το μηχανισμό αντίδρασης της ακετόνης με τις ρίζες OH .

Επιπλέον πειράματα πραγματοποιήθηκαν για να ελεγχθεί η πιθανή αλληλεπίδραση της ακετόνης με την ακτινοβολία στα 282 nm. Συγκεκριμένα, υπό συνθήκες παροχής της ακετόνης στον αντιδραστήρα, για πίεση 5 Torr στο χώρο τροφοδοσίας, διήλθε διαμέσω των παραθύρων του αντιδραστήρα μονοχρωματική ακτινοβολία 282 nm. Όπως διαπιστώθηκε, δεν παρατηρήθηκε, αύξηση του σήματος υποβάθρου, στον φωτοπολλαπλασιαστή, γεγονός που σημαίνει ότι η ακετόνη δεν φθορίζει, στην περιοχή μηκών κύματος που ανιχνεύει ο PMT. Επίσης, δεν παρατηρήθηκε μείωση στην ενέργεια ανά παλμό που εξέρχεται από τον αντιδραστήρα, γεγονός που δηλώνει ότι η παρουσία της ακετόνης δεν επηρεάζει τη διεργασία διέγερση-φθορισμό των ριζών OH . Τέλος, παρατηρώντας την κορυφή I_{58} της ακετόνης, στον φασματογράφο μάζας, δεν παρατηρήθηκε μείωση στην έντασή της, γεγονός που σημαίνει ότι η ακετόνη δεν φωτολύεται όταν υπόκειται σε ακτινοβολία 282 nm, ενέργειας $200\mu\text{J pulse}^{-1}$. Η διαδικασία αυτή επαναλήφθηκε για πιέσεις ακετόνης από 1 – 10 Torr, χωρίς να παρατηρηθούν αλλαγές στα αποτελέσματα. Επιπρόσθετα ελέγχθηκε, εάν υπάρχει αντίδραση μεταξύ των ατόμων υδρογόνου και της ακετόνης, παρατηρώντας την ένταση της κορυφής 58, η οποία παρέμεινε σταθερή, ακόμα και μετά την εισαγωγή σταθερής συγκέντρωσης ατόμων υδρογόνου, στον αντιδραστήρα. Ο συντελεστής ταχύτητας της συγκεκριμένης αντίδρασης² είναι $k = 6.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, οπότε, λόγω του σχετικά μικρού χρόνου παραμονής των αντιδρώντων, στον αντιδραστήρα, δεν συμβαίνει η συγκεκριμένη διεργασία.

Ο προσδιορισμός του συντελεστή ταχύτητας k_1 για την αντίδραση των ριζών OH με την ακετόνη, βασίζεται στην εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για την CH_3COCH_3 . Η αντίδραση της ακετόνης με τις ρίζες OH (A.6.3), όπως προαναφέρθηκε, μπορεί να συμβεί μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών, οδηγώντας σαφώς, σε διαφορετικά προϊόντα:



Με εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για την περίπτωση της ακετόνης (E.6.1), καταγράφεται η πτώση του σήματος της κορυφής ($\frac{I_0^{\text{Ac}}}{I_r^{\text{Ac}}}$), επιλέγοντας την κορυφή I_{58} στον φασματογράφο μάζας, ενώ συγχρόνως καταγράφεται η τρέχουσα στάσιμη συγκέντρωση για τις ρίζες OH ($[\text{OH}]_r$), παρακολουθώντας το σήμα φθορισμού τους στον ψηφιακό παλμογράφο.

$$\left(\frac{[\text{Ac}]_0}{[\text{Ac}]_r} - 1\right)k_{\text{esc}}^{\text{Ac}} = k_1[\text{OH}]_r \Rightarrow \left(\frac{I_0^{\text{Ac}}}{I_r^{\text{Ac}}} - 1\right)k_{\text{esc}}^{\text{Ac}} = k_1[\text{OH}]_r \quad (\text{E.6.1})$$

όπου $\frac{I_0^{\text{Ac}}}{I_r^{\text{Ac}}} = R_2$. Με τον τρόπο αυτό, προσδιορίζονται πειραματικά τόσο η πτώση του

σήματος της κορυφής I_{58} άρα και ο λόγος ($\frac{I_0^{\text{Ac}}}{I_r^{\text{Ac}}}$), όσο και η στάσιμη συγκέντρωση των ριζών OH ($[\text{OH}]_r$).

Η παραπάνω ανάλυση για τον προσδιορισμό του συντελεστή k_1 , παρέχει το πλεονέκτημα, απαλλαγής των μετρήσεων από πιθανές δευτερογενείς αντιδράσεις των δραστικών ριζών OH. Αυτό συμβαίνει γιατί η μοναδική παράμετρος που επιδρά είναι η στάσιμη συγκέντρωση των ριζών OH, που είναι διαθέσιμη στον αντιδραστήρα για να αντιδράσουν με την ακετόνη, ανεξάρτητα από τους τρόπους παραγωγής ή κατανάλωσής τους, καθώς παρακολουθείται η μεταβολή της έντασης της ακετόνης και όχι αυτή των ριζών OH. Το μοναδικό πρόβλημα κατά τη διεξαγωγή της παρούσας ανάλυσης, που θα μπορούσε να προκύψει, θα ήταν αν η ακετόνη συμμετείχε σε δευτερογενείς διεργασίες. Όντας, όμως, σταθερό μόριο και όχι ρίζα, η ακετόνη είναι πολύ λιγότερο δραστική από το OH και είναι πιο σπάνιο να εκκινεί δευτερογενή χημεία. Μοναδικό μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθοδολογίας μπορεί να θεωρηθεί η απαιτούμενη μεγάλη ευαισθησία για την παρακολούθηση των πολύ μικρών μεταβολών στις συγκεντρώσεις των σταθερών αντιδρώντων μορίων, καθώς οι συγκεντρώσεις αυτές είναι σε περίσσεια. Το γεγονός αυτό ωστόσο δεν αποτέλεσε πρόβλημα κατά τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων, εφόσον η ταχεία συλλογή και καταγραφή των εντάσεων και η στατιστική τους επεξεργασία, που έχει

επιτευχθεί με την ψηφιοποίηση όλων των μετρούμενων σημάτων και την κατασκευή ειδικών προγραμμάτων ανάλυσης, εσωτερικής κατασκευής του εργαστηρίου, προσδίδει τη δυναμική ποσοτικής μέτρησης πολύ μικρών μεταβολών των μετρούμενων εντάσεων. Η επιλογή του συγκεκριμένου τρόπου ανάλυσης έγινε με γνώμονα το γεγονός της πρότασης του εναλλακτικού μηχανισμού (A.6.3.1b) και την επακόλουθη κατανάλωση των ριζών OH, μέσω της δευτερογενούς αντίδρασής τους με το CH₃C(O)OH. Επιπλέον, το μεγάλο εύρος συντελεστών ταχύτητας που υπάρχουν στη βιβλιογραφία³⁻¹² (η τιμή του k₁ κυμαίνεται μεταξύ 1.3×10⁻¹³ έως 6.2×10⁻¹³ cm³ molecules⁻¹ s⁻¹) και η μη αναμενόμενη κατά Arrhenius συμπεριφορά, που παραπέμπει σε εναλλακτικό μηχανισμό, πλην της αμιγούς απαγωγής ατόμων υδρογόνου, συνετέλεσαν στην επιλογή της συγκεκριμένης μεθόδου ανάλυσης, ώστε να προσδιοριστεί με ασφάλεια, σε πρώτο στάδιο, ο συντελεστής ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης.

Σύμφωνα με την έκφραση (E.6.1) της στάσιμης κατάστασης της ακετόνης, για τον απόλυτο προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας k₁ της αντίδρασης απαιτείται ο προσδιορισμός τριών μεγεθών: (α) ο λόγος των εντάσεων $\frac{I_0^{Ac}}{I_r^{Ac}}$, (β) ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής k_{esc} της ακετόνης και (γ) η στάσιμη συγκέντρωση των ριζών OH ([OH]_r). Ο συντελεστής διαφυγής k_{esc} των μορίων ακετόνης υπολογίζεται μέσω της σχέσης (E.6.2):

$$k_{esc} = A_{esc} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (E.6.2)$$

Η σταθερά διαφυγής A_{esc}, για τον αντιδραστήρα όγκου V=290 cm³ με οπή διαφυγής 5 mm, έχει μετρηθεί ότι είναι A_{esc} = 1.3094 s⁻¹. Γνωρίζοντας ότι το μοριακό βάρος της ακετόνης είναι 58 amu, ο συντελεστής k_{esc} για την ακετόνη, σε θερμοκρασία 298 K, είναι k_{esc,acetone} = 2.96 s⁻¹ και ο χρόνος παραμονής της, στον αντιδραστήρα, τ_{acetone} = 337ms.

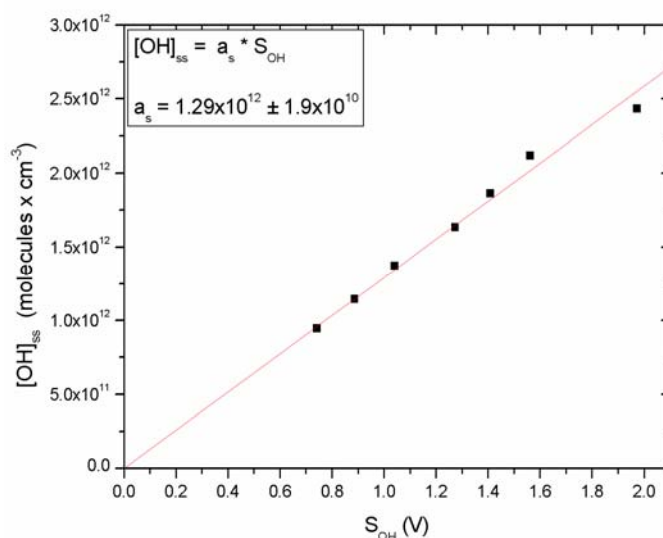
Η στάσιμη συγκέντρωση των ριζών OH, σχετίζεται άμεσα (E.6.3) με την ένταση φθορισμού τους, στον ανιχνευτή της τεχνικής LIF.

$$[OH]_{ss} = a_s^{OH} \times S_{OH} \quad (E.6.3)$$

Ο συντελεστής βαθμονόμησης a_s^{OH} προσδιορίζεται στην αρχή και στο τέλος κάθε πειράματος, ώστε να ελέγχεται πιθανή διακύμανσή του. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει την συσχέτιση της συγκέντρωσης OH με αυτή του NO, που αποτελούν

τα προϊόντα της αντίδρασης (Α.6.2). Συνεπώς, μετρώντας την ένταση της κορυφής στα $m/z = 30$ (NO^+) με τον φασματογράφο μάζας (λαμβάνοντας υπόψη πιθανή συνεισφορά του NO_2) προκύπτει εμμέσως η στάσιμη συγκέντρωση των ριζών OH . Κατά τη διαδικασία αυτή καταγράφεται συγχρόνως η ένταση φθορισμού των ριζών OH , για διάφορες πιέσεις NO_2 , επομένως και διαφορετικές συγκεντρώσεις OH , διατηρώντας πάντα την περίσσεια ατόμων H , και κατασκευάζεται διάγραμμα (Δ.6.5) που ακολουθεί, όπως φαίνεται, τη σχέση (Ε.6.3). Η διαδικασία μέτρησης του συντελεστή βαθμονόμησης $a_s(\text{OH})$ περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο (5.7.2).

Στο σημείο αυτό πρέπει να επισημανθεί, ότι τόσο η ένταση φθορισμού του OH , όσο και η ένταση που λαμβάνεται από τον φασματογράφο μαζών, αποτελούν το μέσο όρο χιλιάδων μετρήσεων (~ 10000 σημεία), με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση του σφάλματος μέτρησης της κάθε έντασης. Η συχνότητα συλλογής σημείων τόσο από τον παλμογράφο, όσο και από την κάρτα μετατροπής αναλογικού σήματος σε ψηφιακό ανέρχεται σε 1GHz και 1 MHz, αντίστοιχα.

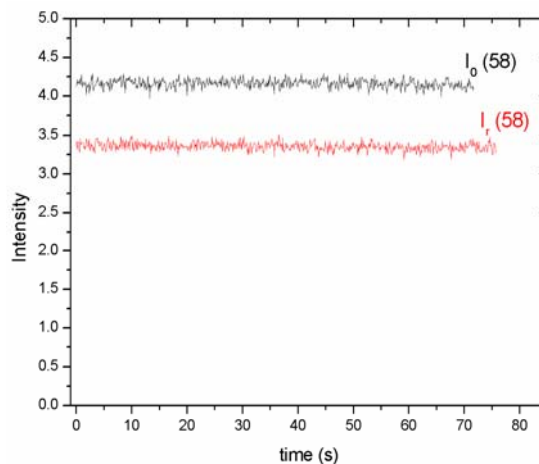


Δ.6.5 – Τυπικό διάγραμμα βαθμονόμησης της έντασης φθορισμού OH , σε σχέση με την στάσιμη συγκέντρωσή της, στον αντιδραστήρα.

Η στάσιμη συγκέντρωση των ριζών OH , στα πειράματα μελέτης της αντίδρασης τους με ακετόνη, κυμάνθηκε από 7.5×10^{11} έως 5×10^{12} molecules cm^{-3} .

Η τελευταία ποσότητα η οποία μετράται είναι ο λόγος R_2 των εντάσεων της ακετόνης. Η ένταση I_r της κορυφής 58 αντιστοιχεί σε συνθήκες αντίδρασης της ακετόνης με την παρουσία ριζών OH , ενώ η ένταση I_0 αντιστοιχεί σε συνθήκες απουσίας ριζών OH . Ο προσδιορισμός του R_2 , μπορεί να πραγματοποιηθεί, είτε με την διακοπή της μικροκυματικής διάσπασης μορίων H_2 , είτε με την διακοπή της παροχής μορίων NO_2 . Το διάγραμμα (Δ.6.6) δείχνει τις μετρήσεις των εντάσεων I_r

και I_0 για σταθερή τροφοδοσία ακετόνης ($p = 3.5 \text{ Torr}$ στην περιοχή πίσω από το τριχοειδές). Η σταθερότητα του σήματος, που καταγράφεται συναρτήσει του χρόνου αποτελεί άμεση απόδειξη της δημιουργίας στάσιμης συγκέντρωσης της ακετόνης στον αντιδραστήρα, εφόσον τόσο η παροχή της σε αυτόν όσο και η διαφυγή της από αυτόν παραμένουν σταθερές. Στο συγκεκριμένο τυπικό διάγραμμα, έχουν καταγραφεί περίπου 3500 στιγμιαίες μετρήσεις της έντασης της κορυφής 58, για το χρονικό διάστημα των 75 s περίπου. Η τελική τιμή της έντασης που λαμβάνεται αποτελεί τον μέσο όρο αυτών των μετρήσεων.

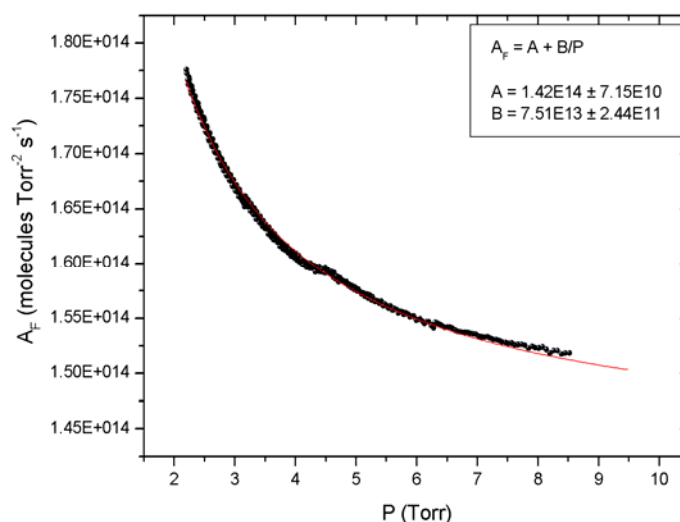


Δ.6.6 – Καταγραφή της μετρούμενης έντασης της κορυφής 58, στο φασματογράφο μάζας, τόσο για την περίπτωση όπου η ακετόνη αντιδρά με το OH (κόκκινο), όσο και όταν το OH απουσιάζει από τον αντιδραστήρα (μαύρο).

Εναλλακτικά, η μέτρηση της έντασης I_0 της ακετόνης μπορεί να γίνει μέσω της σχέσης (E.6.4), που συνδέει την ένταση της ακετόνης με την ροή της, προς τον αντιδραστήρα:

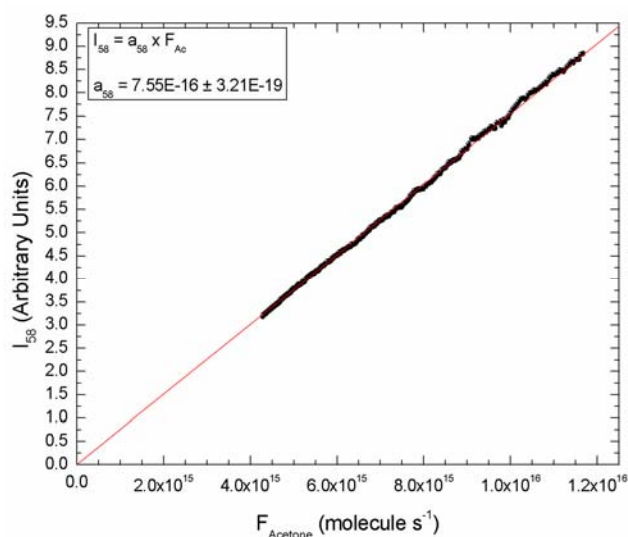
$$I_{Ac} = a_{Ac} F_{Ac} \quad (\text{E.6.4})$$

Απαραίτητη προϋπόθεση, για την μέτρηση της I_0 , από την παραπάνω σχέση, είναι η ακριβής γνώση των χαρακτηριστικών ροής της ακετόνης, διαμέσου του τριχοειδούς σωλήνα, για το εύρος πιέσεων, που συντελούνται τα πειράματα. Η διαδικασία μέτρησης της ροής ενός αντιδρώντος, διαμέσου του τριχοειδούς, έχει αναλυθεί στο υποκεφάλαιο (5.5.1). Το διάγραμμα (Δ.6.7) που ακολουθεί, περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των παραμέτρων ροής A και B, για την ακετόνη, για εύρος πιέσεων 2 έως 8.5 Torr. Η διεξαγωγή πειραμάτων για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ροής της ακετόνης, γινόταν σχεδόν καθημερινά, χωρίς βέβαια να παρατηρηθούν αλλαγές στα μεγέθη A και B, για το μόριο της ακετόνης.



Δ.6.7 – Τυπικό διάγραμμα μέτρησης των χαρακτηριστικών ροής της ακετόνης.

Πέραν του προσδιορισμού της ροής της ακετόνης, είναι απαραίτητη και η μέτρηση του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης–συγκέντρωσης για τη μητρική κορυφή I_{58} , της ακετόνης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την μέτρηση του συντελεστή $a_{Ac}(58)$, περιγράφεται στο υποκεφάλαιο (5.5.3). Παρακάτω δίνεται ένα διάγραμμα μέτρησης του συντελεστή βαθμονόμησης για την κορυφή 58 της ακετόνης (Δ.6.8). Η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία, είναι απαραίτητο να πραγματοποιείται καθημερινά, λόγω πιθανών μικρών αλλαγών της ευαισθησίας του φασματογράφου μάζας και των πιθανών διαφορετικών πειραματικών συνθηκών.

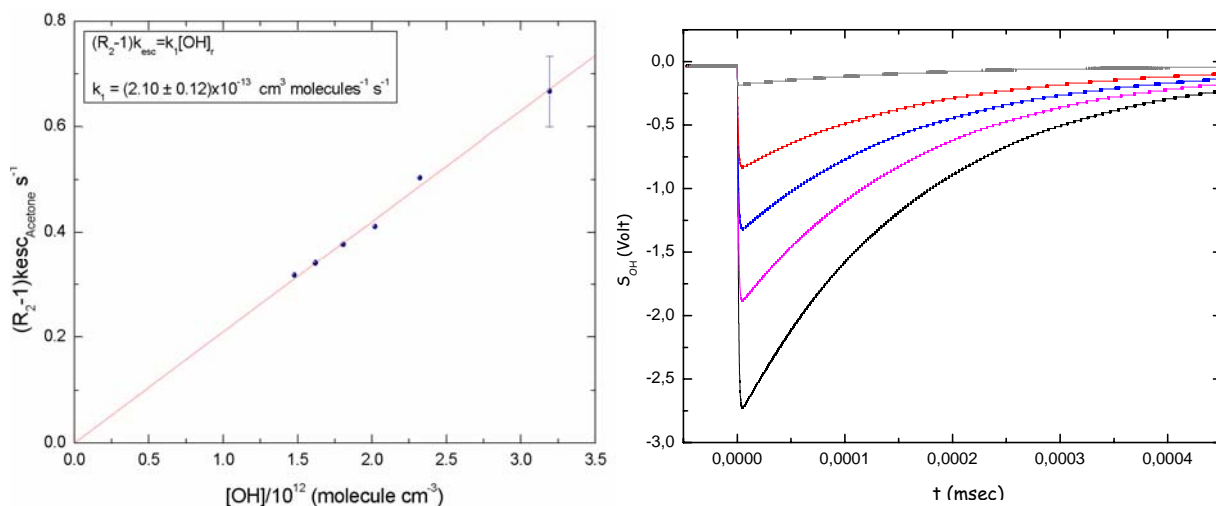


Δ.6.8 – Διάγραμμα βαθμονόμησης έντασης-συγκέντρωσης ακετόνης, για την κορυφή 58.

Συμπερασματικά η εύρεση της έντασης I_0 , της ακετόνης, μέσω της σχέσης (E.6.4), περιλαμβάνει τόσο την μέτρηση της ροής της ακετόνης, για τις πιέσεις της αντίδρασης, όσο και την ακριβή μέτρηση του συντελεστή βαθμονόμησης έντασης–συγκέντρωσης για την κορυφή, στην οποία παρακολουθείται η ακετόνη, στον

φασματογράφο μάζας. Αξίζει να σημειωθεί, ότι και οι δύο διαδικασίες μέτρησης της έντασης I_0 καταλήγουν σε αδιαχώριστα αποτελέσματα, και ότι όλα τα πειράματα μελέτης της αντίδρασης της ακετόνης με την ρίζα OH, έχουν αναλυθεί και με τους δύο τρόπους.

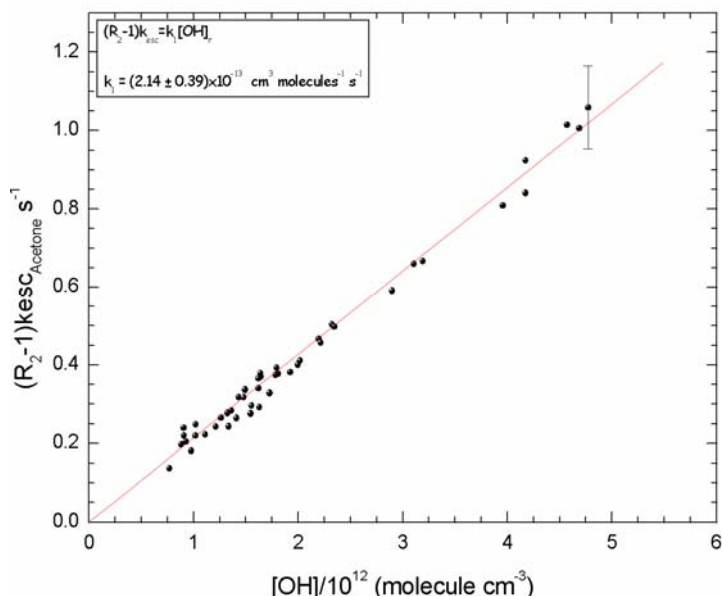
Πλέον γνωρίζοντας όλα τα μεγέθη που χρειάζονται για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας k_1 , της αντίδρασης της ακετόνης με τις ρίζες OH, σύμφωνα με την σχέση (E.6.1), κατασκευάζεται το διάγραμμα (Δ.6.9) του όρου $(R_2-1)k_{esc}$, συναρτήσεως της στάσιμης συγκέντρωσης των ριζών OH. Το παρακάτω διάγραμμα, απεικονίζει την πειραματική μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας k_1 , καθώς και την αντίστοιχη πτώση του σήματος φθορισμού του OH, κατά την αντίδραση, για ένα τυπικό πείραμα μελέτης της αντίδρασης ακετόνης με ρίζες OH. Η συγκέντρωση των ριζών OH κυμαίνεται από 1.5×10^{12} έως 3.3×10^{12} molecules cm^{-3} , ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση της ακετόνης, για το συγκεκριμένο πείραμα, κυμάνθηκε μεταξύ 5.9×10^{11} και 4.8×10^{12} molecules cm^{-3} .



Δ.6.9 – Τυπικό διάγραμμα μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας k_1 , για την αντίδραση ακετόνης με τις ρίζες OH, σε θερμοκρασία 298 K, καθώς και η αντίστοιχη πτώση του σήματος φθορισμού, για αυξανόμενη συγκέντρωση ακετόνης.

Για την κινητική μελέτη της αντίδρασης της ακετόνης με τις ρίζες OH, διεξήχθησαν και αναλύθηκαν περισσότερα από 10 πειράματα, με την πειραματική διαδικασία, που αναπτύχθηκε στο υποκεφάλαιο (5.7) δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους, ώστε να ελεγχθεί τόσο η επαναληψιμότητα (repeatability), όσο και η αναπαραγωγιμότητα (reproducibility) των μετρήσεων. Το σύνολο των πειραματικών αποτελεσμάτων συγκεντρώνεται στο διάγραμμα (Δ.6.10), με το εύρος της στάσιμης συγκέντρωσης των ριζών OH να είναι από 7.5×10^{11} έως 5×10^{12}

molecules cm^{-3} , και η αντίστοιχη στάσιμη συγκέντρωση της ακετόνης, κατά την διάρκεια της αντίδρασης, να κυμαίνεται μεταξύ 7×10^{11} και 4.5×10^{12} molecules cm^{-3} .



4.6.10 – Συγκεντρωτικό διάγραμμα, των πειραματικών μετρήσεων, για το συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης της ακετόνης με τις ρίζες OH.

Ο πειραματικά μετρούμενος, συντελεστής ταχύτητας k_1 της αντίδρασης ριζών OH με την ακετόνη σε θερμοκρασία δωματίου (298 K) προσδιορίστηκε ίσος με:

$$k_1 = (2.14 \pm 0.39) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Η αντίδραση των ριζών OH με την ακετόνη, έχει αναφερθεί ότι πραγματοποιείται μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών (A.6.3a και A.6.3b). Σύμφωνα με τον μηχανισμό μετάθεσης υδρογόνου, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι η ακετονυλική ρίζα και το H_2O . Στην άλλη περίπτωση ο μηχανισμός κατά τον οποίο το OH προσκολλάται αρχικά στην ακετόνη, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης, το οποίο τελικά δίνει ως προϊόντα οξικό οξύ (CH_3COOH) και ρίζες μεθυλίου (CH_3). Κατά την διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων αποπειράθηκε η διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης, στη θερμοκρασία δωματίου 298 K, όπου υπάρχει η διαφωνία σχετικά με το ποσοστό που συμμετοχής των δυο καναλιών στη συνολική αντίδραση. Συγκεκριμένα, ελήφθησαν φάσματα μάζας, σε δυναμικό ιονισμού 19eV, καθαρού οξικού οξέος, όπου διαπιστώθηκε ότι η μητρική κορυφή του στα $m/z = 60$ αποτελεί την κορυφή με την μέγιστη ένταση. Συνεπώς, κατά την διάρκεια της παρούσας μελέτης μετρήθηκε και η ένταση της κορυφής στα $m/z = 60$, που αντιστοιχεί στο μητρικό ιόν $(\text{CH}_3\text{COOH})^+$. Από τις μετρήσεις αυτές υπό διαφορετικές συνθήκες δεν παρατηρήθηκε το προϊόν αυτό. Αντίθετα όσον αφορά στο κανάλι A.6.3.a, η κορυφή του H_2O αυξανόταν με τη

σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης της ακετόνης, υποδηλώνοντας καθαρά ότι πρόκειται το H₂O είναι προϊόν της αντίδρασης. Ωστόσο τα πειράματα αυτά έδωσαν μόνο μια ποιοτική εκτίμηση της παραγωγής H₂O, καθώς η ποσοτική εκτίμηση δεν είναι εφικτή λόγω του σχετικά μεγάλου και ασταθούς ορισμένες φορές, υπόβαθρου υγρασίας στο σύστημα. Τέλος, αποπειράθηκε και η ανίχνευση της ακετονυλικής ρίζας, αλλά λόγω της αστάθειας της, (θραυσματοποιείται εκτεταμένα στο θάλαμο ιονισμού του φασματογράφου μαζών) και της περιπλοκότητας του φάσματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης δεν κατέστη δυνατή η εξαγωγή ασφαλών ποσοτικών συμπερασμάτων.

6.3 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ ΜΕ ΑΚΕΤΟΝΗ

Η αντίδραση ατόμων χλωρίου (Cl) με το μόριο της ακετόνης (CH₃C(O)CH₃), μελετήθηκε με την τεχνική VLPR-MS, στο θερμοκρασιακό εύρος των 273 – 363 K. Η πειραματική διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο (5.6.3). Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε, για τα πειράματα σε όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκε η αντίδραση, είχε όγκο V= 109 cm³ και η οπή διαφυγής που επιλέχθηκε είχε διάμετρο 5mm. Η παροχή της ακετόνης και του μίγματος του μοριακού χλωρίου, στον αντιδραστήρα, πραγματοποιείται διαμέσου τριχοειδών σωλήνων, σε σχήμα σπείρας, μήκους ~1 m και εσωτερικής διαμέτρου 1 mm.

Η αντίδραση του ατομικού χλωρίου με την ακετόνη, σύμφωνα με τις βιβλιογραφικές αναφορές, πραγματοποιείται αποκλειστικά, μέσω μηχανισμού απόσπασης ατόμων υδρογόνου, προς παραγωγή υδροχλωρίου και της αντίστοιχης ακετονυλικής ρίζας (A.6.4).



Πρώτο στάδιο μελέτης και για αυτή την αντίδραση, αποτελεί η ρύθμιση και η βελτιστοποίηση των παραμέτρων του πειράματος, όπως την επιλογή των κατάλληλων κορυφών μέτρησης, στον φασματογράφο μάζας, αλλά και τον προσδιορισμό του εύρους πίεσεων, τόσο της ακετόνης, όσο και του μοριακού χλωρίου, που θα χρησιμοποιηθούν. Στα συγκεκριμένα πειράματα επιλέχθηκε να μετρηθούν οι κορυφές I₄₃ και I₅₈ της ακετόνης, η κορυφή I₃₆ του προϊόντος HCl, αλλά και η κορυφή I₃₅ του ατομικού χλωρίου και η I₇₀, του μοριακού χλωρίου, που απαιτούνται για την ανάλυση και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Η πίεση του αέριου μίγματος Cl₂/He διατηρείται σταθερή στα 20 Torr, σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Τα άτομα Cl

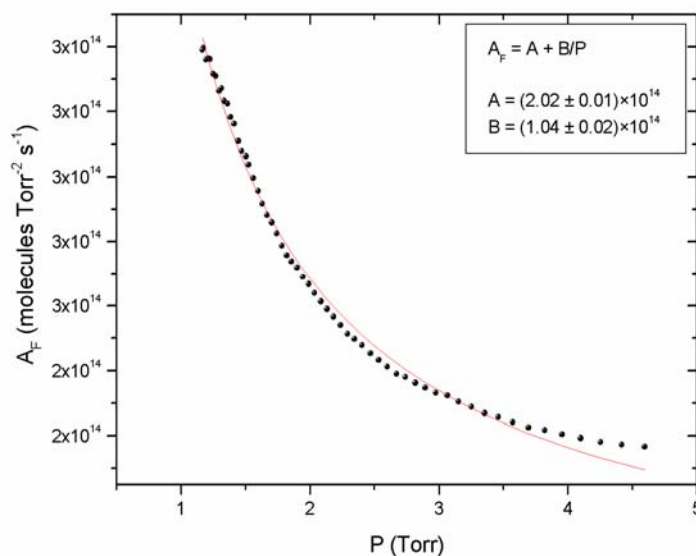
παράγονται υποβάλλοντας το μίγμα του μοριακού χλωρίου σε μικροκυματική διάσπαση, εφαρμόζοντας ακτινοβολία ισχύος 35 Watt. Η απόδοση της διάσπασης ήταν σχεδόν ποσοτική (>95%) σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν. Το δυναμικό ιονισμού, του φασματογράφου μάζας, ρυθμίστηκε στα 19 eV, ώστε να αποφευχθεί η θραυσματοποίηση του HCl, και η συνεισφορά του στην κορυφή I₃₅ (Cl⁺), όπου παρατηρούνται τα άτομα Cl. Η πίεση της ακετόνης κυμάνθηκε από 1 έως 6.5 Torr, στην περιοχή του χώρου τροφοδοσίας. Ο προσδιορισμός του συντελεστή ταχύτητας k₂, της αντίδρασης (A.6.4) του ατομικού χλωρίου με την ακετόνη, πραγματοποιείται, με την εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για τα άτομα χλωρίου (E.6.5), υπό συνθήκες αντίδρασης, και υπό συνθήκες αποκλειστικής παροχής ατομικού χλωρίου.

$$(R_1 - 1)k_{\text{esc}}^{\text{Cl}} = k_2[\text{Ac}]_r \quad (\text{E.6.5})$$

όπου $R_1 = \frac{I_0^{\text{Cl}}}{I_r^{\text{Cl}}}$, ο λόγος της έντασης του Cl, απουσία ακετόνης, προς την ένταση του

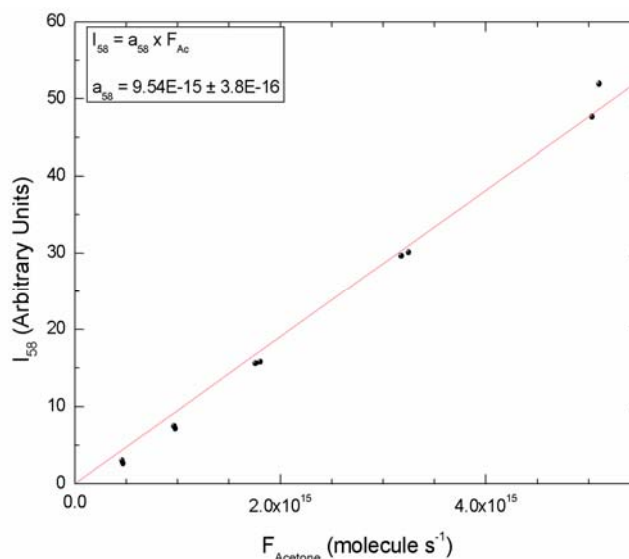
κατά την αντίδραση, [Ac]_r η στάσιμη συγκέντρωση της ακετόνης, στον αντιδραστήρα, κατά την αντίδραση της με ατομικό χλώριο και k_{esc,Cl} ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής του ατομικού χλωρίου. Η σταθερά διαφυγής A_{esc} για το συγκεκριμένο αντιδραστήρα και οπή διαφυγής διαμέτρου 5 mm μετρήθηκε ίσος με A_{esc} = 2.6609s⁻¹. Γνωρίζοντας, συνεπώς τη μοριακή μάζα του ατομικού χλωρίου m_{Cl}=35 amu προκύπτει ο συντελεστής διαφυγής k_{esc} για το ατομικό χλώριο για τις θερμοκρασίες που διεξήχθησαν τα πειράματα. Στην περίπτωση των 303 K ο συντελεστής διαφυγής k_{esc}, του ατομικού χλωρίου, προσδιορίστηκε ότι ήταν k_{esc,Cl} = 7.76 s⁻¹, και ο χρόνος παραμονής του στον αντιδραστήρα ήταν τ_{Cl} = 129 ms.

Η μέτρηση της στάσιμης συγκέντρωσης [Ac]_r της ακετόνης, προϋποθέτει τον προσδιορισμό του συντελεστή βαθμονόμησης a_{Ac} έντασης-συγκέντρωσης, τόσο για την κορυφή I₄₃, όσο και για την κορυφή I₅₈ της ακετόνης. Βέβαια για τον προσδιορισμό του συντελεστή βαθμονόμησης a_{Ac}, σύμφωνα με την σχέση (E.6.4), πρέπει να μελετηθεί αρχικά η ροή της ακετόνης, διαμέσου του συγκεκριμένου τριχοειδούς. Για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ροής, της ακετόνης διεξήχθη ανεξάρτητο πείραμα βάσει της διαδικασίας που περιγράφεται στο υποκεφάλαιο (5.5.1). Η ροή της ακετόνης μέσω του τριχοειδούς, μετράται σχεδόν καθημερινά, χωρίς βέβαια να παρατηρηθούν αποκλίσεις στα αποτελέσματα (Δ.6.11).



Δ.6.11 – Μέτρηση των χαρακτηριστικών ροής της ακετόνης, στο σύστημα VLPR-MS, για θερμοκρασία 298K.

Ο συντελεστής βαθμονόμησης a_{Ac} , της κορυφής I_{58} και I_{43} της ακετόνης μετράται καθημερινά, για το εύρος των πιέσεων που διεξήχθησαν τα πειράματα μελέτης της αντίδρασης ατομικού χλωρίου με την ακετόνη. Παρακάτω δίνεται το διάγραμμα (Δ.6.12) προσδιορισμού του συντελεστή βαθμονόμησης για την κορυφή I_{58} της ακετόνης σύμφωνα με την σχέση (E.6.4).



Δ.6.11 – Τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή βαθμονόμησης a_{Ac} , για την κορυφή I_{58} της ακετόνης.

Αυτό που απομένει, σύμφωνα με την σχέση (E.6.5), να προσδιοριστεί είναι ο λόγος R_1 της έντασης της κορυφής I_{35} του ατομικού χλωρίου, για το προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας k_2 , της αντίδρασης. Η μέτρηση του R_1 , είναι άμεση και προσδιορίζεται σε κάθε συγκέντρωση της ακετόνης, παρατηρώντας και

καταγράφοντας την ένταση του χλωρίου I_{35} , χωρίς αντίδραση (I_0), και κατόπιν εισάγοντας ακετόνη στον αντιδραστήρα (I_r), κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Η ακριβής πειραματική διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται αναλυτικά στο υποκεφάλαιο (5.6.3).

Τα πειράματα μελέτης της αντίδρασης ατομικού χλωρίου με την ακετόνη, διεξήχθησαν σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες: 273, 303, 333 και 363 K. Κατόπιν επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων κατασκευάστηκαν διαγράμματα του πρώτου όρου της εξίσωσης (E.6.5), συναρτήσεως της στάσιμης συγκέντρωσης της ακετόνης. Συνεπώς, ο προσδιοριζόμενος συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης, προκύπτει ως η κλίση της γραμμικής προσαρμογής των πειραματικών σημείων (Δ.6.12). Το εύρος των συγκεντρώσεων, τόσο της ακετόνης όσο και του ατομικού χλωρίου, για το σύνολο των πειραμάτων, σε κάθε θερμοκρασία, δίνονται στον πίνακα (Π.6.2):

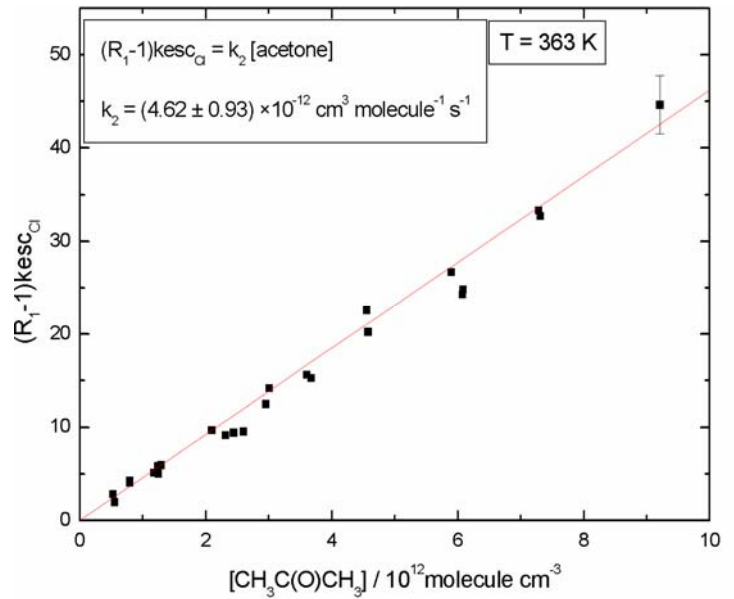
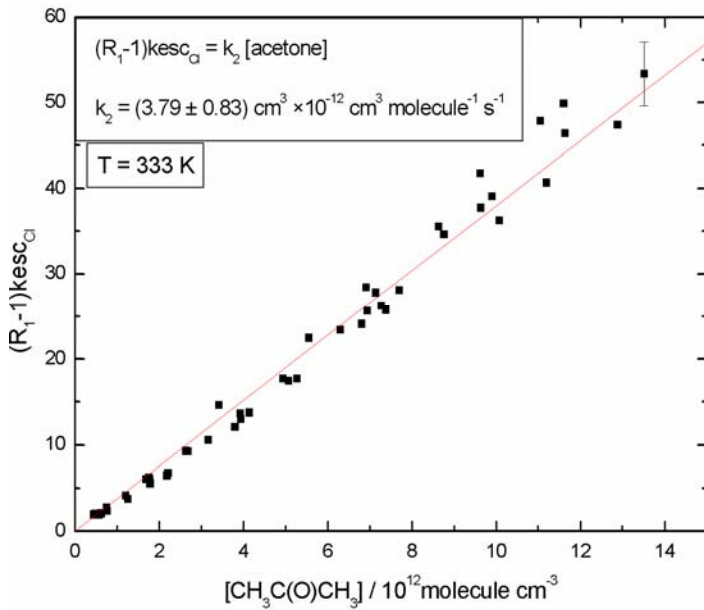
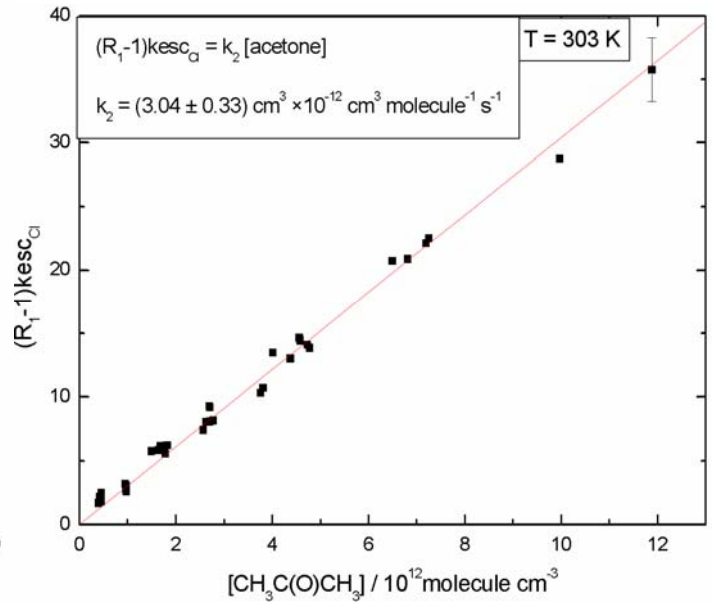
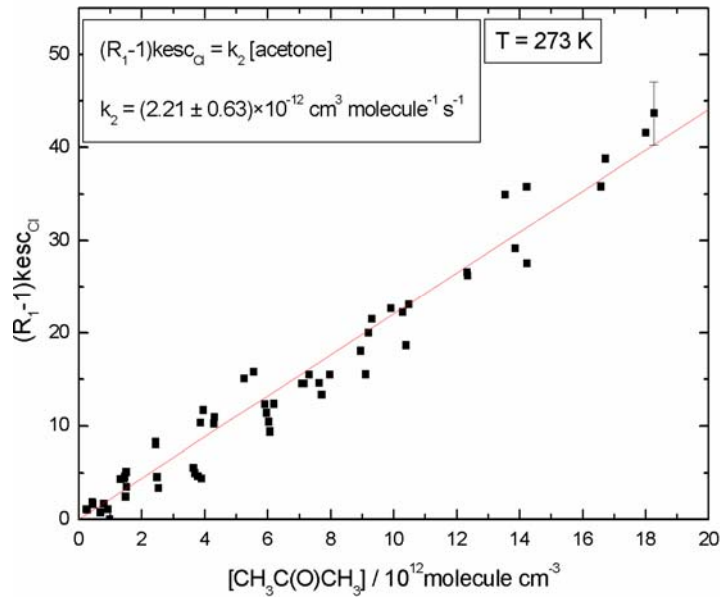
	273 K	303 K	333 K	363 K
$[Ac]_r$ ($\times 10^{12}$ molecules cm^3)	0.19 – 12.4	0.35 – 11.6	0.38 – 12.8	0.42 – 6.86
$[Cl]_r$ ($\times 10^{12}$ molecules cm^3)	0.18 – 1.39	0.25 – 1.01	0.58 – 1.55	0.24 – 1.45

Π.6.2 – Εύρος συγκεντρώσεων των δύο αντιδρώντων, για το σύνολο των πειραμάτων σε κάθε θερμοκρασία.

Οι προκύπτουσες πειραματικές του συντελεστή ταχύτητας k_2 της αντίδρασης ατομικού χλωρίου με την ακετόνη, σε κάθε θερμοκρασία, καθώς και το τυπικό σφάλμα 2σ της τιμής του συντελεστή, παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (Π.6.3).

	273 K	303 K	333 K	363 K
$k_2 \pm 2\sigma$ (10^{-12} cm^3 molecules $^{-1}$ s $^{-1}$)	2.21 \pm 0.63	3.04 \pm 0.33	3.80 \pm 0.83	4.62 \pm 0.93

Π.6.3 – Πειραματικά μετρούμενες τιμές του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης ατομικού χλωρίου με την ακετόνη.



4.6.12 – Απόλυτη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του ατομικού χλωρίου με την ακετόνη, για τις θερμοκρασίες 273, 303, 333 και 363K.

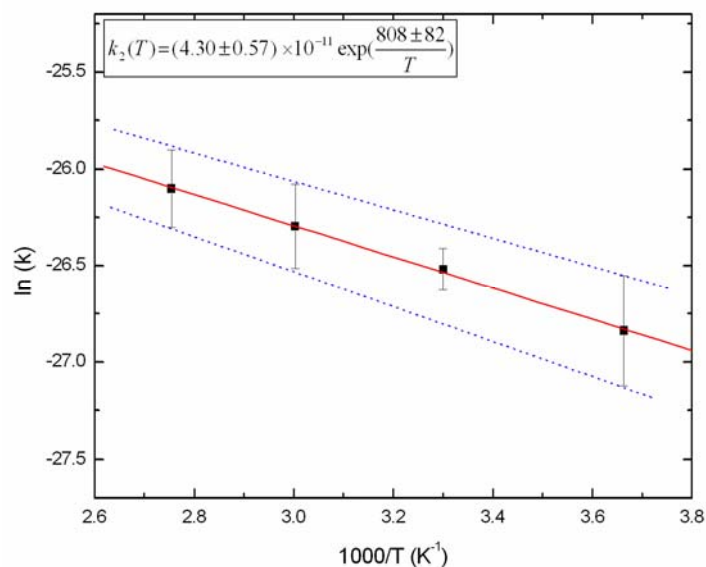
Η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης από τη θερμοκρασία, όπως προέκυψε από τα πειραματικά αποτελέσματα, περιγράφεται από την έκφραση:

$$k(T) = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{E.6.6})$$

Λογαριθμίζοντας, με βάση το φυσικό λογάριθμο, την εξίσωση (E.6.6) προκύπτει:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{E.6.7})$$

Από την εξίσωση E.6.7 προκύπτει το διάγραμμα Arrhenius για τη συγκεκριμένη αντίδραση (Δ.6.13).



Δ.6.13 – Διάγραμμα Arrhenius της αντίδρασης ατομικού χλωρίου με την ακετόνη, για το θερμοκρασιακό εύρος των 273-363 K.

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα Arrhenius, προκύπτει τόσο η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, όσο και ο προεκθετικός παράγοντας A_a :

$$k_2(T) = (4.30 \pm 0.57) \times 10^{-11} \exp\left(\frac{808 \pm 82}{T}\right) \quad (\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$E_a = 6.72 \pm 0.68 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{και} \quad A_a = (4.30 \pm 0.57) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Όπως προαναφέρθηκε η αντίδραση του ατομικού χλωρίου με την ακετόνη, πραγματοποιείται μέσω του μηχανισμού απόσπασης ατομικού υδρογόνου, αποδίδοντας ως προϊόντα HCl και την ακετονυλική ρίζα. Προκειμένου να ελεγχθεί αν πράγματι το συγκεκριμένο μονοπάτι αποτελεί και το μοναδικό της αντίδρασης, διεξήχθησαν ποσοτικά πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, τα οποία βασίστηκαν στην εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης για το προϊόν HCl. Αυτό επιτεύχθη καταγράφοντας την κορυφή 36 του HCl, καθώς αυξανόταν η στάσιμη συγκέντρωση της ακετόνης, κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Σύμφωνα με την εξίσωση (E.6.8), ο συντελεστής ταχύτητας k_2 της αντίδρασης, μπορεί να προκύψει από την εξίσωση στάσιμης κατάστασης του προϊόντος HCl.

$$\frac{[\text{HCl}]_r}{[\text{Cl}]_r} k_{\text{esc}}^{\text{HCl}} = k_2 [\text{Ac}]_r \quad (\text{E.6.8})$$

Κριτήριο ελέγχου για τη συγκεκριμένη αντίδραση είναι το ποσοστό συμφωνίας των συντελεστών ταχύτητας που θα προκύψουν από τις δύο αναλύσεις. Σε περίπτωση ταύτισης σημαίνει ότι το HCl αποτελεί το μοναδικό προϊόν της αντίδρασης, ενώ σε περίπτωση όπου προκύψει μικρότερος σημαίνει ότι υπάρχει επιπρόσθετο κανάλι που ακολουθεί η διεργασία.

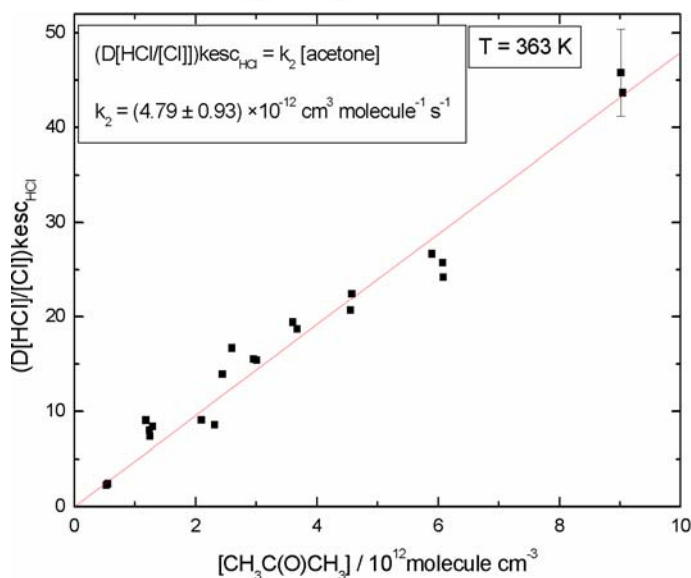
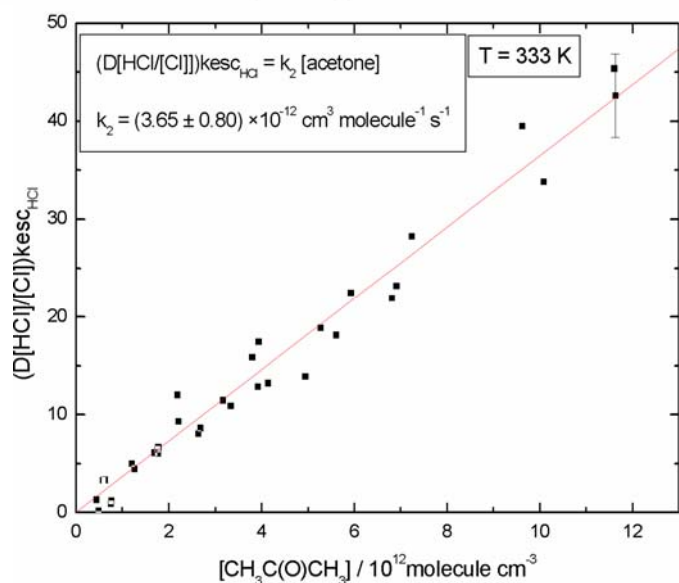
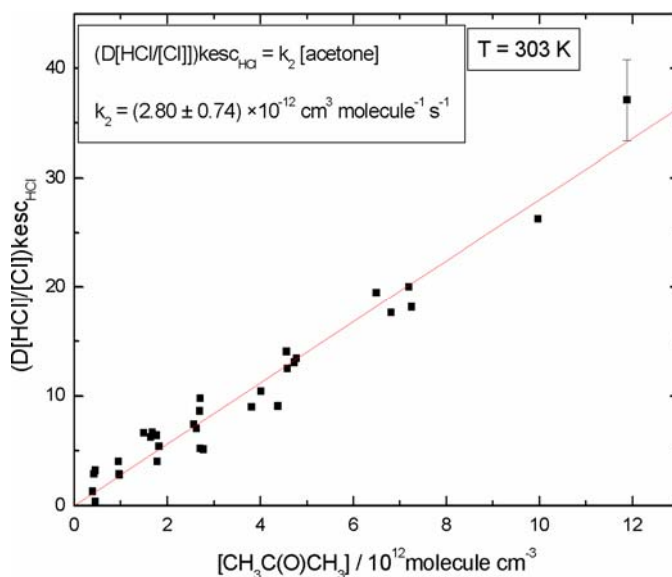
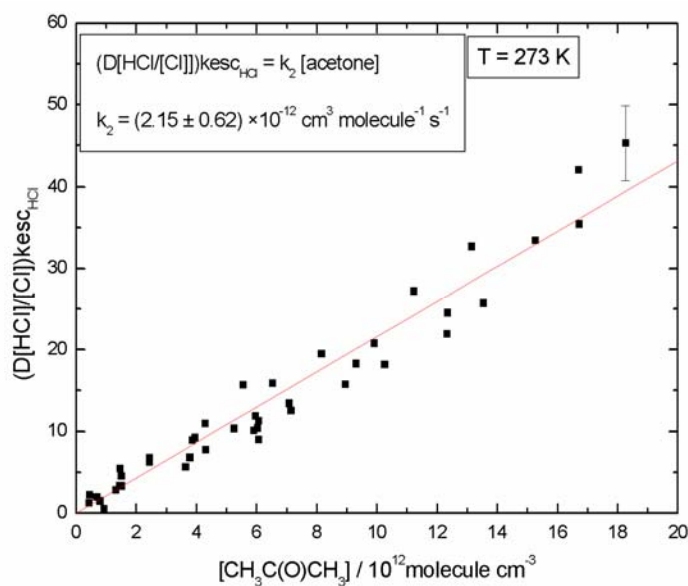
Η χρήση της εξίσωσης (E.6.8) της στάσιμης κατάστασης του προϊόντος HCl, προϋποθέτει τη μέτρηση στάσιμης συγκέντρωσης τόσο του HCl, όσο και του ατομικού χλωρίου, κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Ο λόγος των στάσιμων συγκεντρώσεων υδροχλωρίου και χλωρίου, στην παραπάνω έκφραση (E.6.8) τροποποιείται, με την χρήση της σχέσεως συσχέτισης έντασης και συγκέντρωσης, οπότε τελικά προκύπτει η εξίσωση (E.6.9):

$$\frac{[\text{HCl}]_r}{[\text{Cl}]_r} = \frac{\frac{I_{\text{HCl}}}{a_{\text{HCl}} k_{\text{esc}}^{\text{HCl}} V_R}}{\frac{I_{\text{Cl}}}{a_{\text{Cl}} k_{\text{esc}}^{\text{Cl}} V_R}} = \frac{I_{\text{HCl}}}{I_{\text{Cl}}} \frac{a_{\text{Cl}} k_{\text{esc}}^{\text{Cl}}}{a_{\text{HCl}} k_{\text{esc}}^{\text{HCl}}} \quad (\text{E.6.9})$$

Προκειμένου να προσδιοριστεί ο λόγος $\frac{a_{\text{Cl}}}{a_{\text{HCl}}}$ των συντελεστών βαθμονόμησης HCl

και Cl, πραγματοποιήθηκαν ανεξάρτητα πειράματα σύμφωνα με την διαδικασία που αναλύεται στο υποκεφάλαιο (5.6.2), και η τιμή που προέκυψε ήταν 1.55. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ακριβή μέτρηση της εντάσεως της κορυφής I_{36} του προϊόντος HCl, είναι ο προσδιορισμός της συνεισφοράς στην ένταση της I_{36} , του υποβάθρου από την δημιουργία HCl, στην περιοχή της μικροκυματικής διάσπασης του μοριακού Cl_2 . Η συνεισφορά της κορυφής I_{36} , η οποία προκύπτει από την παραπάνω διαδικασία παραγωγής ατομικού χλωρίου, αφαιρείται από την συνολική ένταση που μετράται, κατά την διάρκεια της αντίδρασης, ώστε τελικά να προκύψει αποκλειστικά η ένταση του HCl, που παράγεται από την αντίδραση ατομικού χλωρίου και ακετόνης.

Τα διαγράμματα (Δ.6.14) που ακολουθούν, έχουν προκύψει σύμφωνα με την έκφραση (E.6.8) της στάσιμης κατάστασης του προϊόντος HCl, στα οποία η εφαρμογή της γραμμικής προσαρμογής των σημείων δίνει τον πειραματικά μετρούμενο συντελεστή ταχύτητας k_2 , της του μονοπατιού της αντίδρασης που παράγει HCl (A.6.4).



Δ.6.12 – Απόλυτη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του ατομικού χλωρίου με την ακετόνη, σύμφωνα με την εξίσωση στάσιμης κατάστασης του προϊόντος HCl, για τις θερμοκρασίες 273, 303, 333 και 363 K.

Ο πειραματικά προσδιοριζόμενος συντελεστής ταχύτητας k_2 του συγκεκριμένου καναλιού της αντίδρασης, σε κάθε θερμοκρασία, σύμφωνα με την εξίσωση της στάσιμης κατάστασης του HCl, καθώς και το τυπικό σφάλμα 2σ της τιμής του συντελεστή, παρατίθενται στον πίνακα που ακολουθεί (Π.6.4).

	273 K	303 K	333 K	363 K
$k_2 \pm 2\sigma$ ($10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	2.15 ± 0.62	2.80 ± 0.74	3.65 ± 0.80	4.80 ± 0.93

Π.6.4 – Προσδιοριζόμενες τιμές του συντελεστή ταχύτητας k_2 , σύμφωνα με την εξίσωση στάσιμης κατάστασης του προϊόντος HCl.

Η μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας k_2 , σύμφωνα με την εξίσωση στάσιμης κατάστασης του HCl, έδωσε παρεμφερείς τιμές για τον συντελεστή k_2 (Π.6.4), σε σχέση με αυτές που προέκυψαν (Π.6.3) από την εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης του ατομικού χλωρίου, ενώ οι διαφοροποιήσεις τους ήταν πάντα εντός των ορίων των πειραματικών σφαλμάτων. Συγκεκριμένα η τιμή του συντελεστή k_2 , που προέκυψε με τις δύο διαφορετικές επεξεργασίες, για όλες τις θερμοκρασίες που συντελέστηκαν τα πειράματα, δεν διέφεραν περισσότερο από 10%.

Το γεγονός αυτό πιστοποιεί, ότι η αντίδραση των ατόμων χλωρίου με την ακετόνη συμβαίνει αποκλειστικά με την απόσπαση ατόμων υδρογόνου από τα άτομα χλωρίου και την παραγωγή HCl και της αντίστοιχης αφυδρογωνομένης ρίζας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

-
- ¹ World Wide Web, <http://webbook.nist.gov>
- ² Ambidge, P.F.; Bradley, J.N.; Whytock, D.A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1976**, 72.
- ³ T.J.Wallington; M.J.Kurylo, *J.Phys.Chem.*, **1987**, 91, 5050.
- ⁴ S.LeCalve; D.Hitier; G.LeBras; A.Mellouki, *J.Phys.Chem. A*, **1998**, 102, 4579.
- ⁵ M.Wollenhaupt; S.A.Carl; A.Horowitz; J.N.Crowley, *J.Phys.Chem.A*, **2000**, 104, 2695.
- ⁶ G.Vasvári; I.Szilágyi; A.Bencsura; S.Dóbé; T.Bérces; E.Henon; S.Canneaux; F.Bohr, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2001**, 3, 551.
- ⁷ T.Gierczak; M.K.Gilles; S.Bauerle; A.R.Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 5014.
- ⁸ M.Wollenhaupt; J.N.Crowley, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 6429.
- ⁹ G.S.Tyndall; J.J.Orlando; T.J.Wallington; M.D.Hurley; M.Goto; M.Kawasaki, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2002**, 4, 2189.
- ¹⁰ R.K. Talukdar; T. Gierczak; D.C. McCabe; A.R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5021.
- ¹¹ S.Vandenberk; L.Vereecken; J.Peeters, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2002**, 4, 461.
- ¹² C. Chiorboli; C. A. Bignozzi; A. Maldotti; P. F. Giardini; A. Rossi; V. Carassiti, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1983**, 15, 579.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ - 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ακετόνη αποτελεί μία από τις πιο άφθονες χημικές οξυγονούχες ενώσεις, στην ατμόσφαιρα, με την συγκέντρωση της να φτάνει ιδιαίτερα υψηλά επίπεδα (1140ppb) στην περιοχή της ανώτερης τροπόσφαιρας¹. Είναι, πλέον, γνωστό ότι η ακετόνη, αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή ριζών HO_x (OH και HO₂)², στην περιοχή της τροπόσφαιρας, μέσω μίας σειράς, φωτοχημικών, αντιδράσεων αποικοδόμησης της. Επιπρόσθετα, η ακετόνη συμβάλει στην παραγωγή των πέροξυ-ακέτυλο-νιτρυλίων (PAN), που αποτελούν παροδική αποθήκη και μέσο μεταφοράς του ρυπαντή NO₂, στην τροπόσφαιρα. Η έμμεση παραγωγή, ριζών HO_x και PAN, κατά την τροποσφαιρική αποικοδόμηση της ακετόνης, επιφέρει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του «κακού» τροποσφαιρικού όζοντος (O₃). Το σύνολο των χημικών διεργασιών που εκκινεί η ακετόνη, στην ανώτερη τροπόσφαιρα, σε συνδυασμό με τις υψηλές συγκεντρώσεις της στην περιοχή, καθιστά το ρόλο της ακετόνης ενδεχομένως, εξαιρετικά σημαίνοντα στη γενικότερη χημεία της ατμόσφαιρας. Συνεπώς, η διεξοδική μελέτη της πρωτογενούς χημικής αποικοδόμησης της ακετόνης, στην τροπόσφαιρα, τόσο με το κύριο οξειδωτικό της, τις ρίζες OH, όσο και με τα λιγότερο άφθονα, αλλά δραστικότερα, άτομα χλωρίου, είναι απαραίτητη και έχει απασχολήσει πρόσφατα πολλές ερευνητικές ομάδες.

Κατά την παρούσα ερευνητική εργασία, μελετήθηκαν, κινητικά και μηχανιστικά, οι αντιδράσεις της ακετόνης με τα δύο σημαντικότερα απορρυπαντικά της ατμόσφαιρας, τις ρίζες OH και τα άτομα Cl, στην αέρια φάση. Συγκεκριμένα για την περίπτωση των ριζών OH χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας (k₁) στους 298 K η τεχνική VLPR-LIF/MS. Η τεχνική VLPR-LIF/MS, έχει αποδειχθεί, στο παρελθόν, ότι παράγει αξιόπιστες πειραματικές μετρήσεις συντελεστών ταχύτητας αντιδράσεων, αέριας φάσης³.

Η αντίδραση ριζών OH με την ακετόνη, πραγματοποιείται μέσω δύο διαφορετικών μηχανισμών, εκ των οποίων ο πρώτος περιλαμβάνει την απόσπαση ατομικού υδρογόνου από την ακετόνη, δίνοντας ως προϊόντα την ακετονυλική ρίζα και το H₂O. Ο δεύτερος μηχανισμός πραγματοποιείται με την προσκόλληση του OH, στο καρβονυλικό άνθρακα της ακετόνης, αποδίδοντας ως τελικά προϊόντα οξικό οξύ και ρίζες μεθυλίου. Η σχετικά πρόσφατη διαπίστωση ότι η θερμοκρασιακή εξάρτηση

του συντελεστή ταχύτητας k_1 της αντίδρασης, εμφανίζει αποκλίσεις⁴⁻⁸ από την κατά Arrhenius προβλεπόμενη συμπεριφορά, ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 298 K είχαν σαν αποτέλεσμα την επαναφορά της ακετόνης στο προσκήνιο και τη διερεύνηση πιθανών εναλλακτικών μηχανισμών πλην της απευθείας απόσπασης ατόμου υδρογόνου. Ωστόσο, παρατηρούνται σημαντικές διαφωνίες σχετικά, τόσο με το ποσοστό συμμετοχής κάθε μονοπατιού στη συνολική αντίδραση, όσο και με την ίδια την τιμή του συντελεστή ταχύτητας, ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Συγκεκριμένα, δύο ερευνητικές (Wollenhaupt *et al.*, Vasvári *et al.*) ομάδες^{7,9} προτείνουν ότι το οξικό οξύ συνεισφέρει κατά 50%, στην συνολική παραγωγή προϊόντων, σε θερμοκρασία 298 K, το οποίο έρχεται σε πλήρη αντίθεση, με αναφορές¹⁰⁻¹², άλλων ερευνητικών ομάδων που υποστηρίζουν ότι το ανώτερο όριο παραγωγής οξικού οξέος είναι 5%.

Η κινητική μελέτη της αντίδρασης των ριζών OH με την ακετόνη, χρησιμοποιώντας την τεχνική VLPR-LIF/MS, αποτελεί την πρώτη αναφορά, στην οποία έχει μετρηθεί η στάσιμη συγκέντρωση των ριζών OH, κατά την διάρκεια της αντίδρασης και συγχρόνως είναι δυνατή η καταγραφή όλων των σταθερών προϊόντων της αντίδρασης. Επιπρόσθετα, η μελέτη της αντίδρασης, βασίζεται στην στάσιμη κατάσταση της ακετόνης, γεγονός που επιτρέπει την απόλυτη μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας k_1 , της αντίδρασης, αποκλείοντας την επίδραση στον προσδιοριζόμενο συντελεστή (k_1), δευτερογενών αντιδράσεων που πιθανώς να εκκινήσουν οι δραστικές ρίζες OH. Η τιμή του συντελεστή ταχύτητας k_1 για την αντίδραση των ριζών OH με την ακετόνη, σε θερμοκρασία 298 K, προσδιορίστηκε ίση με $k_1 = (2.14 \pm 0.39) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, η οποία τιμή βρίσκεται σε εξαιρετική συμφωνία με την αντίστοιχη αποδεκτή βιβλιογραφική τιμή^{4,13}. Η μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης, με την χρήση της φασματομετρίας μαζών, έδειξε ότι η αντίδραση πραγματοποιείται, κατά το πλείστον, μέσω μετάθεσης ατόμου υδρογόνου, προς σχηματισμό H₂O και ακετονυλικής ρίζας. Το οξικό οξύ, που αποτελεί προϊόν του δεύτερου μονοπατιού, δεν ανιχνεύτηκε στις χαρακτηριστικές του κορυφές (I₄₃ και I₆₀), ενώ η διεξαγωγή πειραμάτων βασισμένοι στην κορυφή I₄₃ της ακετόνης δεν επέφερε καμία μεταβολή στα αποτελέσματα. Οι συγκεκριμένες παρατηρήσεις αποκλείουν τη σημαντική συνεισφορά του δεύτερου καναλιού. Θεωρώντας τη στάσιμη κατάσταση για την περίπτωση του οξικού οξέος και με βάση το όριο ανίχνευσης της τεχνικής που προσδιορίστηκε με ανεξάρτητο πείραμα

βαθμονόμησης προκύπτει ως ανώτερο όριο συμμετοχής του συγκεκριμένου μονοπατιού το 10%.

Η αντίδραση της ακετόνης με άτομα χλωρίου, στην αέρια φάση, έχει μελετηθεί από διάφορες ερευνητικές ομάδες¹³⁻¹⁷, για την θερμοκρασία των 298 K. Ωστόσο, όσον αφορά στη θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας (k_2), υπάρχει μία μοναδική αναφορά¹⁶ σε θερμοκρασιακό εύρος, που κυμάνθηκε μεταξύ 215 και 298 K. Στην παρούσα ερευνητική εργασία, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική VLPR-MS, τόσο για την μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας k_2 , σε θερμοκρασίες μεταξύ 273 και 363 K, όσο και για την διερεύνηση του μηχανισμού πραγματοποίησης της αντίδρασης. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας k_2 , προσδιορίστηκε και περιγράφεται σύμφωνα με την έκφραση $k(T) = (4.30 \pm 0.57) \times 10^{11} \exp\left(\frac{808 \pm 82}{T}\right)$. Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων χλωρίου με την ακετόνη, για την θερμοκρασία των 298 K, προσδιορίστηκε ότι είναι $k_2^{298} = (3.04 \pm 0.33) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$, τιμή η οποία βρίσκεται σε καλή συμφωνία με αναφορές, στις οποίες έχει μετρηθεί ο συντελεστής ταχύτητας k_2 , με απόλυτες τεχνικές κινητικής μελέτης αντιδράσεων. Πέραν του προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας k_2 , σύμφωνα με την στάσιμη κατάσταση του ατομικού χλωρίου, διερευνήθηκε επίσης ο μηχανισμός της αντίδρασης, καθώς η συγκεκριμένη τεχνική παρέχει τη δυνατότητα της ποσοτικής παρακολούθησης όλων των σταθερών προϊόντων της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, το προϊόν HCl, παρατηρήθηκε στο φασματογράφο μάζας, και καταγράφηκε η ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής του, ώστε τελικά να προκύψει ο συντελεστής ταχύτητας k_2 , εφαρμόζοντας τη στάσιμη κατάσταση για το HCl. Οι τιμές του συντελεστή ταχύτητας k_2 που μετρήθηκαν, βάσει του HCl, είναι σε πλήρη συμφωνία με τις αντίστοιχες που προέκυψαν από την εφαρμογή της στάσιμης κατάστασης, για το Cl, σε όλες τις θερμοκρασίες διεξαγωγής των πειραμάτων. Όπως προκύπτει συνεπώς από τα πειραματικά αποτελέσματα, η αντίδραση των ατόμων χλωρίου με την ακετόνη, πραγματοποιείται αποκλειστικά, μέσω μετάθεσης υδρογόνου από την ακετόνη στο Cl, προς παραγωγή HCl και ακετονυλικής ρίζας.

Συνοψίζοντας, οι συντελεστές ταχύτητας k_1 και k_2 , των αντιδράσεων της ακετόνης με ρίζες OH και άτομα Cl, αντίστοιχα, που προσδιορίστηκαν πειραματικά, σε δύο ανεξάρτητα VLPR συστήματα, εφοδιασμένα με τις κατάλληλες τεχνικές ανίχνευσης, βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τις πλέον αποδεκτές

βιβλιογραφικές τιμές τους. Επιπλέον, η μηχανιστική διερεύνηση των αντιδράσεων που μελετήθηκαν (Cl, OH), έδειξε ότι και οι δύο συντελούνται μέσω του μηχανισμού μετάθεσης ατόμου υδρογόνου αποδίδοντας ως προϊόντα την ακετονυλική ρίζα και HCl και H₂O, αντίστοιχα. Με βάση τα προκύπτοντα πειραματικά αποτελέσματα, ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής που προκύπτει για την ακετόνη, θεωρώντας ως μοναδικό τρόπο κατανάλωσης της, την χημική της αποικοδόμηση, μέσω των αντιδράσεών της με τα βασικότερα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας (OH και Cl), παρέχεται από την έκφραση:

$$\frac{1}{\tau_{acetone}} = \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{Cl}}, \left(\tau_{OH} = \frac{1}{k_{OH}^{298} [OH]_{avg}}, \tau_{Cl} = \frac{1}{k_{Cl}^{298} [Cl]_{avg}} \right)$$

όπου [OH]_{avg} και [Cl]_{avg}, οι μέσες συγκεντρώσεις^{18,19} των ριζών OH και ατόμων Cl, αντίστοιχα ([OH]_{avg}=10⁶ molecules cm⁻³ και [Cl]_{avg}=10⁴ atoms cm⁻³).

Όπως τελικά προκύπτει, ο χρόνος ζωής της ακετόνης στην τροπόσφαιρα, αν δεν φωτολυόταν θα, ήταν περίπου 47 ημέρες. Επίσης, υπολογίζεται ότι η αντίδραση της ακετόνης με τις ρίζες OH συνεισφέρει κατά 85% στην χημική τροποσφαιρική της αποικοδόμηση, με τη συνεισφορά των ατόμων Cl να ανέρχεται στο 15 %.

Βέβαια, η φωτοαποδόμηση, αποτελεί τη βασική οδό απομάκρυνσης της ακετόνης από την τροπόσφαιρα (~60%), αλλά η συγκεκριμένη σύγκριση καταδεικνύει, αφενός ότι μεταξύ των χημικών τρόπων αποικοδόμησης κυριαρχεί η αντίδρασή της με το OH, αλλά αφετέρου, ότι ο ακριβής υπολογισμός του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής της, με τη χρήση φωτοχημικών μοντέλων προσομοίωσης απαιτεί να συμπεριληφθεί και η χημεία του χλωρίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- ¹ Singh, H. B.; Kanakidou, M.; Crutzen, P. J.; Jacob, D. J., *Nature*, **1995**, 378, 50.
- ² Barbara J. Finlayson-Pitts; James N. Pitts, Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, **2000**.
- ³ Ιωσήφ Π. Ευφραιμίδης, *Διατριβή μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης*, **2004**, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας.
- ⁴ T.J.Wallington; M.J.Kurylo, *J.Phys.Chem.*, **1987**, 91, 5050.
- ⁵ S.LeCalve; D.Hitier; G.LeBras; A.Mellouki, *J.Phys.Chem. A*, **1998**, 102, 4579.
- ⁶ M.Wollenhaupt; S.A.Carl; A.Horowitz; J.N.Crowley, *J.Phys.Chem.A*, **2000**, 104, 2695.
- ⁷ G.Vasvári; I.Szilágyi; A.Bencsura; S.Dóbé; T.Bérces; E.Henon; S.Canneaux; F.Bohr, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2001**, 3, 551.
- ⁸ T.Gierczak; M.K.Gilles; S.Bauerle; A.R.Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 5014.
- ⁹ M.Wollenhaupt; J.N.Crowley, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 6429.
- ¹⁰ G.S.Tyndall; J.J.Orlando; T.J.Wallington; M.D.Hurley; M.Goto; M.Kawasaki, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2002**, 4, 2189.
- ¹¹ R.K. Talukdar; T. Gierczak; D.C. McCabe; A.R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 5021.
- ¹² S.Vandenberk; L.Vereecken; J.Peeters, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2002**, 4, 461.
- ¹³ S. Carr; D.E. Shallcross; C.E. Canosa-Mas; J.C. Wenger; H.W. Sidebottom; J.J. Treacy; R.P. Wayne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 3874.
- ¹⁴ B. E. R. Olsson; M. Hallquist; E. Ljungstrom; J. Davidsson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1997**, 29, 195.
- ¹⁵ A. Notario; A. Mellouki; G. Le Bras, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2000**, 32, 62.
- ¹⁶ J. J. Orlando; G. S. Tyndall; L. Vereecken; J. Peeters, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 11 578.
- ¹⁷ L. K. Christensen; J. C. Ball; T. J. Wallington, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 345.
- ¹⁸ R. Prinn; D. Cunnold; P. Simmonds; F. Alyea; R. Boldi; A. Crawford; P. Fraser; D. Gutzler; D. Hartley; R. Rosen; R. Rasmussen, *J. Geophys. Res.*, **1992**, 97, 2445.
- ¹⁹ Spicer, C. W.; Chapman, E. G.; Finlayson-Pitts, B., Jr.; Plastridge, A.; Hubbe, J. M.; Fast, J. D. and Berkowitz, C. M., *Letters to Nature*, **1998**, 394, 353–356

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας Α – Βιβλιογραφικές τιμές των κινητικών παραμέτρων για την αντίδραση των ριζών OH με την ακετόνη.

Ερευνητική Ομάδα	Τεχνική	k_{298} (10^{-13} cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹)	$k(T)$ (cm ³ molecules ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)	αναφορά
Yamada <i>et al.</i>	PLP/LIF ^a	1.56±0.08	$(3.99 \pm 0.40) \times 10^{-24} T^4 \exp\left(\frac{453 \pm 44}{T}\right)$	298-832	(1)
Wollenhaupt <i>et al.</i>	PLP/RF-LIF ^b	1.77±0.03	$(8.8 \pm 3.6) \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{1320 \pm 163}{T}\right) + (1.7 \pm 0.9) \times 10^{-14} \exp\left(\frac{423 \pm 109}{T}\right)$	202-395	(2)
Gierczak <i>et al.</i>	PLP/LIF	1.77±0.16	$1.38 \times 10^{-13} + 3.86 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{1997}{T}\right)$	199-383	(3)
Vasvári <i>et al.</i>	DF/RF-LIF ^c	1.73±0.05	---	---	(4)
Carr <i>et al.</i>	RR ^d	2.2±0.5	---	---	(5)
Kerr <i>et al.</i>	RR	2.6±0.8	---	---	(6)
Wallington <i>et al.</i>	FP/RF ^e	2.16±0.16	$(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{600 \pm 75}{T}\right)$	240-440	(7)
Calvé <i>et al.</i>	PLP/LIF	1.89±0.12	$(1.25 \pm 0.22) \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{561 \pm 57}{T}\right)$	243-372	(8)
Raff <i>et al.</i>	RR	2.08±0.22	$(9.84^{+1.55}_{-1.34} \times 10^{-13}) \exp\left(-\frac{484 \pm 44}{T}\right)$	253-373	(9)

^a Pulsed Laser Photolysis (PLP), Laser Induced Fluorescence (LIF), ^b Resonance Fluorescence (RF), ^c Discharge Flow (DF),

^d Relative Rate (RR), ^e Flash Photolysis (FP)

Πίνακας Β – Βιβλιογραφικές τιμές των κινητικών παραμέτρων για την αντίδραση των ατόμων Cl με την ακετόνη.

Ερευνητική Ομάδα	Τεχνική	k_{298} (10^{-12} cm^3 molecules^{-1} s^{-1})	$k(T)$ (cm^3 molecules^{-1} s^{-1})	T (K)	αναφορά
Orlando <i>et al.</i>	RR	2.02±0.3	$(3.1 \pm 0.15) \times 10^{-11} \exp(-\frac{815 \pm 150}{T})$	215-298	(10)
Carr <i>et al.</i>	RR	2.2±0.4	---	---	(5)
Wallington <i>et al.</i>	RR	2.37±0.12	---	---	(11)
Olsson <i>et al.</i>	RR	1.69±0.32	---	---	(12)
Notario <i>et al.</i>	FP/RF	3.06±0.38	---	---	(13)
Albaladejo <i>et al.</i>	PLP/RF	2.93±0.2	---	---	(14)
Christensen <i>et al.</i>	RR	2.2±0.4	---	---	(15)

¹ T. Yamada; P.H. Taylor; A. Goumri; P Marshall, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 20, 10600.² M.Wollenhaupt; S.A.Carl; A.Horowitz; J.N.Crowley, *J.Phys.Chem.A*, **2000**, *104*, 2695.³ T.Gierczak; M.K.Gilles; S.Bauerle; A.R.Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 5014.⁴ G.Vasvári; I.Szilágyi; A.Bencsura; S.Dóbe; T.Bérces; E.Henon; S.Canneaux; F.Bohr, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2001**, *3*, 551.⁵ S. Carr; D.E. Shallcross; C.E. Canosa-Mas; J.C. Wenger; H.W. Sidebottom; J.J. Treacy; R.P. Wayne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 3874.⁶ J.A. Kerr; D.W. Stocker, *J. Atmos.Chem.*, **1986**, *4*, 253.⁷ T.J.Wallington; M.J.Kurylo, *J.Phys.Chem.*, **1987**, *91*, 5050.⁸ S.LeCalve; D.Hitier; G.LeBras; A.Mellouki, *J.Phys.Chem. A*, **1998**, *102*, 4579.⁹ J.D. Raff; P.S. Stevens; R.A. Hites, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 4728.¹⁰ J. J. Orlando; G. S. Tyndall; L. Vereecken; J. Peeters, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 11 578.¹¹ T. J. Wallington; J. M. Andino; J. C. Ball; S. M. Japar, *J. Atmos. Chem.*, **1990**, *10*, 301.¹² B. E. R. Olsson; M. Hallquist; E. Ljungstrom; J. Davidsson, *Int. J. Chem. Kinet.*, **1997**, *29*, 195.¹³ A. Notario; A. Mellouki; G. Le Bras, *Int. J. Chem. Kinet.*, **2000**, *32*, 62.¹⁴ J. Albaladejo; A. Notario; C.A. Cuevas; B. Ballesteros; E. Martinez, *J. Atmos.Chem.*, **2003**, *45*, 35.¹⁵ L. K. Christensen; J. C. Ball; T. J. Wallington, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 345.