

ΕΠΕΑΕΚ “ΕΦΗΡΜΟΣΜΕΝΗ ΜΟΡΙΑΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ”

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΚΑΙ
ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΑΤΟΜΩΝ
ΧΛΩΡΙΟΥ Cl ΜΕ ΔΙΩΔΟΜΕΘΑΝΙΟ CH₂I₂ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ**

ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ Γ. ΣΤΕΦΑΝΟΠΟΥΛΟΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΜΑΪΟΣ 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	4
ΔΟΜΗ, ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ	4
ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ	7
ΑΤΟΜΙΚΟ ΧΛΩΡΙΟ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	10
ΑΛΟΓΟΝΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	11
ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΑΛΟΓΟΝΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	13
ΙΩΔΙΩΜΕΝΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	15
ΤΟ CH ₂ I ₂ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ	17
ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	21
ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ	22
ΕΚΦΡΑΣΗ ARRHENIUS	
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	25
ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	25
ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	27
ΤΕΧΝΙΚΗ ΣΩΛΗΝΩΝ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ (SHOCK TUBES)	27
ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΑΧΕΙΑΣ ΡΟΗΣ	28
ΤΕΧΝΙΚΗ ΣΤΙΓΜΙΑΙΑΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ	29
ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ	30
ΤΕΧΝΙΚΗ VLPR	31
ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΕΣΜΗΣ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	31
VLPR	
ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ VLPR	32
ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	35

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΟΧΗΣ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ	38
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΔΙΑΦΥΓΗΣ	42
ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΤΑΣΗΣ ΣΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ	45
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ	47
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	48
ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ	
ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ	50
ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ	51
ΤΟΥ RH	
ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	52
ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ	54
ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ CH ₂ I ₂ ΜΕ ΤΟ ΑΤΟΜΙΚΟ Cl	56
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	57
ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ	57
ΜΕ ΤΟ ΔΙΩΔΟΜΕΘΑΝΙΟ CH ₂ I ₂ ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ	
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ΚΑΙ	75
ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ CH ₂ I ₂	
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	84

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας του πανεπιστημίου Κρήτης όπου τελείωσα τις προπτυχιακές μου σπουδές το οποίο και με δέχτηκε ως μεταπτυχιακό φοιτητή στο πρόγραμμα Εφαρμοσμένης Μοριακής Φασματοσκοπίας. Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές κ. Θεοφάνη Κιτσόπουλο, κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο και κ. Πάνο Παπαγιαννακόπουλο που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή της διατριβής μου. Ιδιαίτερα θα ήθελα ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Πάνο Παπαγιαννακόπουλο που μου έδωσε τη δυνατότητα να εργαστώ σε ένα άρτια εξοπλισμένο ερευνητικό εργαστήριο, το οποίο παράγει υψηλής ποιότητας ερευνητικό έργο. Αισθάνομαι ότι έχω αποκομίσει σημαντικά οφέλη για τη μελλοντική μου καριέρα από την καθοδήγηση και τις συμβουλές του όλα αυτά τα χρόνια.

Στη συνέχεια θα πρέπει να ευχαριστήσω τον Δρ. Γιάννη Γ. Λαζάρου όχι μόνο γιατί ήταν ο πρώτος που με μύησε στην Χημεία από την αρχή των φοιτητικών μου χρόνων αλλά και επειδή έκτοτε με καθοδηγεί στις όποιες ερευνητικές μου προσπάθειες. Πέραν του ότι είχα την τιμή να έχω τέτοιο δάσκαλο, θεωρώ τον Γιάννη έναν από τους καλύτερους φίλους και συμπαραστάτες μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Βασίλη Παπαδημητρίου για την εργαστηριακή του καθοδήγηση, τις γνώσεις χημείας που μου μετέδωσε αλλά και για το ευχάριστο κλίμα στο εργαστήριο κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθώ στους μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου φωτοχημείας και χημικής κινητικής. Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους συναδέλφους Ιωσήφ Ευφραιμίδη, Δημήτρη Παπαναστασίου, Αριστοτέλη Ζάρα, Αλέξανδρο Προσμίτη και Τόνια Αναστασάκη για τις πολλές ευχάριστες στιγμές που μοιραστήκαμε, δουλεύοντας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους φίλους μου Άγγελο Φιλιππίδη, Νίκο Κάπουα, και Μαρία Γραμματικοπούλου για την υποστήριξη τους. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στη Ζαμπία για τη στήριξη, τη συμπαράσταση και τη βοήθειά της τα τελευταία χρόνια.

Για την οικογένεια μου ένα ευχαριστώ θα ήταν λίγο, γιατί πέραν από την οικονομική και ψυχολογική στήριξη με έμαθε να αγωνίζομαι.

Abstract

The present work focuses on the kinetic study of the reaction between atomic chlorine and diiodomethane in the gas phase. The rate constants were measured at the following temperatures 273, 303, 333, 363K, and were measured to be 1.94×10^{-11} , 2.12×10^{-11} , 2.31×10^{-11} , and 2.55×10^{-11} $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively. All kinetic measurements were performed in a Very Low Pressure Reactor (V.L.P.R.) system, using a quadrupole mass analyzer to detect both reactants and products.

The mechanism of the reaction includes both the direct abstraction of iodine leading to the formation of the ICl molecule and the CH_2I radical, as well as the abstraction of hydrogen leading to the formation of HCl and the CHI_2 radical. Even though the total rate constant of the reaction was measured, it was not feasible to estimate their branching ratio.

The examination of the primary products of the diiodomethane oxidation in the atmosphere was also attempted by using a three-inlet reaction cell. Molecular oxygen was added in the reacting mixture (Cl and CH_2I_2) and the products were monitored. The mass spectrometric analysis of the reaction products showed the appearance of the following peaks $m/z = 29$, $m/z = 46$, $m/z = 44$, which correspond to stable products. The first peak is attributed to H_2CO , while the others to HCOOH and CO_2 respectively.

Finally, oxidation experiments were conducted, using fluorine atoms instead of chlorine atoms, because the reaction between fluorine and CH_2I_2 follows mainly the iodine abstraction pathway. The oxidation products were the same as for the Cl-initiated reaction (H_2CO , HCOOH , CO_2).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα διατριβή παρουσιάζεται η κινητική μελέτη της αντίδρασης του ατομικού χλωρίου με διωδομεθάνιο στην αέρια φάση σε θερμοκρασίες 273, 303, 333 και 363K. Οι σταθερές ταχύτητας που μετρήθηκαν είναι $k_{273}=1.94 \times 10^{-11}$, $k_{303}=2.12 \times 10^{-11}$, $k_{333}=2.31 \times 10^{-11}$, $k_{363}=2.55 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, αντίστοιχα. Όλες οι κινητικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα σύστημα συνεχούς ροής - μοριακής δέσμης, V.L.P.R. (Very Low Pressure Reactor), ενώ για την ανίχνευση αντιδρώντων και προϊόντων χρησιμοποιήθηκε ένας τετραπολικός φασματογράφος μάζας.

Ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει τόσο την άμεση απαγωγή ιωδίου προς σχηματισμό ιωδοχλωρίου ICl και της ρίζας CH_2I , όσο και την απαγωγή υδρογόνου προς σχηματισμό υδροχλωρίου HCl και της ρίζας CH_2 . Δεν κατέστη δυνατό να μετρηθεί πιο από τα δύο μονοπάτια είναι το γρηγορότερο, μετρήθηκε όμως ο συνολικός συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης.

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια ανίχνευσης των πρωτογενών προϊόντων οξείδωσης του διωδομεθανίου στην ατμόσφαιρα σε ένα αντιδραστήρα τριών εισόδων. Στο ήδη υπάρχον σύστημα ($\text{Cl} + \text{CH}_2\text{I}_2$) έγινε προσθήκη μοριακού οξυγόνου και επιχειρήθηκε ανίχνευση των προϊόντων. Οι κορυφές που ανιχνεύθηκαν και αντιστοιχούν σε σταθερά προϊόντα είναι η $m/z = 29$, η $m/z = 46$ και η $m/z=44$, οι οποίες και αποδόθηκαν στη φορμαλδεΰδη H_2CO , στο μυρμηγκικό οξύ HCOOH και στο διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , αντίστοιχα.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν πειράματα οξείδωσης με δραστικό αντιδρών φθόριο αντί για χλώριο, διότι η αντίδραση οδηγεί κυρίως στην παραγωγή CH_2I . Τα τελικά προϊόντα που ανιχνεύθηκαν ήταν και πάλι η φορμαλδεΰδη, το μυρμηγκικό οξύ και το διοξείδιο του άνθρακα.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Βασικός στόχος της επιστήμης της Χημείας αποτελεί η διερεύνηση των μεταβολών τις οποίες υφίσταται ένα σύστημα αλληλεπιδρώντων μορίων και ατόμων. Σημαντικότερη συνδρομή στην πληρέστερη, από χημικής άποψης κατανόηση των διαφόρων διεργασιών δύναται να προσφέρει ο κλάδος της χημείας γνωστός ως κινητική αντιδράσεων. Η χημική κινητική ενδιαφέρεται κυρίως για το χρονικό διάστημα μέσα στον οποίο θα συντελεστεί μία χημική μεταβολή και σχετίζεται με μεγέθη όπως ο συντελεστής ταχύτητας και η εξάρτηση του από τη θερμοκρασία. Η χημική κινητική επίσης περιλαμβάνει την διερεύνηση της πορείας μιας χημικής διαδικασίας, που αποτελεί το μηχανισμό της χημικής αντίδρασης.

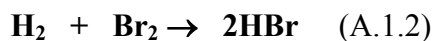
Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της συνεισφοράς της χημικής κινητικής των αντιδράσεων αποτελεί η μελέτη της αντίδρασης του μεθανίου (CH_4) με τις ρίζες υδροξυλίου (OH), που αποτελεί τη διαδικασία αποικοδόμησης του μεθανίου από την ατμόσφαιρα.



Με δεδομένο το γεγονός ότι το μεθάνιο είναι ένα από τα βασικότερα θερμοκηπικά αέρια, η μέτρηση της σταθεράς ταχύτητας της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι ουσιαστικής σημασίας για το προσδιορισμό του ατμοσφαιρικού χρόνου ζωής του.

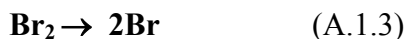
Προκειμένου να αντιμετωπιστούν σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα όπως το φαινόμενο του θερμοκηπίου, η όξινη βροχή και η ραγδαία μείωση του στρατοσφαιρικού στρώματος του όζοντος, έχει γίνει επιτακτική η ανάγκη για ολοκληρωμένη διερεύνηση αυτών των φαινομένων. Έτσι η Ατμοσφαιρική Χημεία βασίζεται μεταξύ άλλων στην κινητική μελέτη χημικών αντιδράσεων, ώστε να επιτύχει μία ικανοποιητική λύση στα όσα προβλήματα την απασχολούν τα τελευταία χρόνια. Είναι λοιπόν εύλογη η σημασία της χημικής κινητικής τόσο στον καθορισμό του «γίνεσθαι» των ατμοσφαιρικών αερίων, όσο και στη κατανόηση πολλών ατμοσφαιρικών φαινομένων.

Η χημική κινητική όμως δεν περιορίζεται μόνο στο προσδιορισμό σταθερών ταχύτητας, αλλά δύναται να παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για το μηχανισμό πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων. Η κινητική μελέτη της αντίδρασης H_2 και Br_2 :



απέδειξε ότι η αντίδραση ολοκληρώνεται σε περισσότερα από ένα στάδια.

Συγκεκριμένα οι στοιχειώδεις που περιγράφουν το αναλυτικό μηχανισμό της αντίδρασης είναι:



Η ακριβής γνώση σύνθετων χημικών μηχανισμών και η εύρεση όλο και περισσότερων κινητικών παραμέτρων, βρίσκουν εφαρμογή σε μια πλειάδα βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Σημαντική είναι λοιπόν η συμβολή της κινητικής στη χημεία των καύσεων, σε διάφορες καταλυτικές και πυρολυτικές βιομηχανικές διεργασίες, σε οργανικές και ανόργανες συνθέσεις, καθώς και σε βιομηχανικές παρασκευές όπως η σύνθεση νέων, «έξυπνων» υλικών (πλαστικά, νανοϋλικά). Επιπλέον ουσιαστικής σημασίας είναι και η κινητική μελέτη πολλών βιολογικών συστημάτων, όπως οι βιολογικοί καταλύτες (ένζυμα), μιας και παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον στην μαζική παραγωγή φαρμάκων και γενικά υλικών μεγάλης προστιθέμενης αξίας.

Επιπλέον η χημική κινητική στοχεύει στη ερμηνεία φαινομένων που προκύπτουν από τα ακόλουθα ερωτήματα¹:

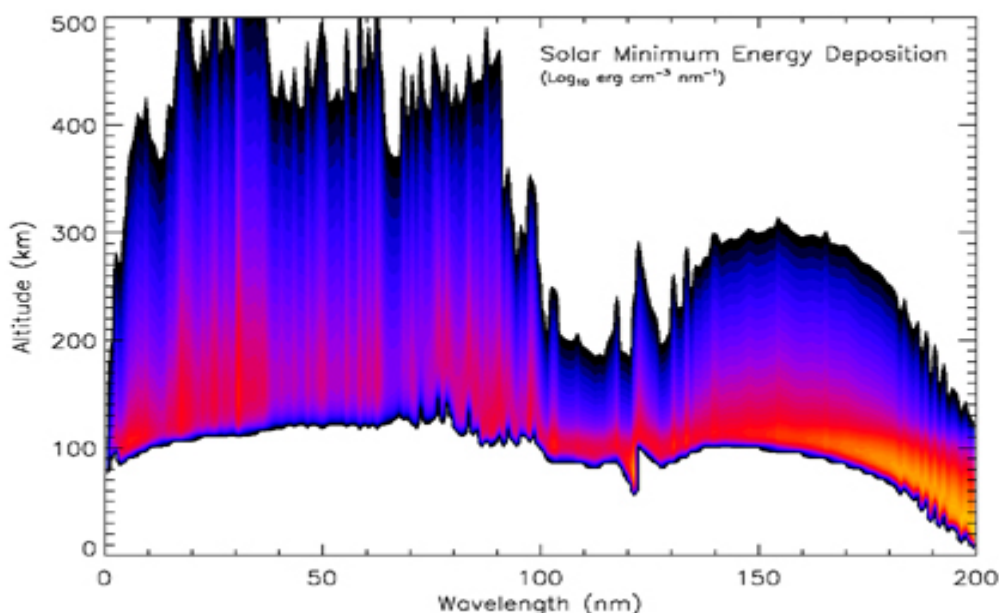
- Γιατί στη φύση κάποιες αντιδράσεις είναι αργές, ενώ άλλες συντελούνται ταχύτατα;
- Για πιο λόγο ο συντελεστής ταχύτητας μερικών αντιδράσεων εμφανίζει κάπως ασυνήθιστη θερμοκρασιακή εξάρτηση;
- Ποιος είναι ο πιο επιτυχής τρόπος για την επιτάχυνση μιας χημικής αντίδρασης;
- Κατά πόσο είναι δυνατό να μελετηθεί η μεταβατική κατάσταση μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων; (Η επίτευξη του συγκεκριμένου εγχειρήματος θα βοηθήσει στην διευκρίνιση του μηχανισμού της αντίδρασης).
- Πως η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης, είναι δυνατόν να κατανεμηθεί στα προϊόντα της;

Η τεχνολογική ανάπτυξη που έλαβε χώρα τον εικοστό αιώνα, συνετέλεσε αποφασιστικά στην εξέλιξη και επέκταση της Χημικής Κινητικής, δίνοντας έτσι πειστικότερες απαντήσεις στα όσα προαναφέρθηκαν. Τα ταχύτητα συστήματα αυτοματισμού, τα laser, οι μικροϋπολογιστές και οι υψηλής ευαισθησίας τεχνικές ανίχνευσης, αποτελούν σημαντικότατο εφόδιο, στη προσπάθεια των ερευνητών να προσεγγίσουν τη γνώση, όχι μόνο γρήγορα αλλά και αξιόπιστα¹.

ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

ΔΟΜΗ, ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

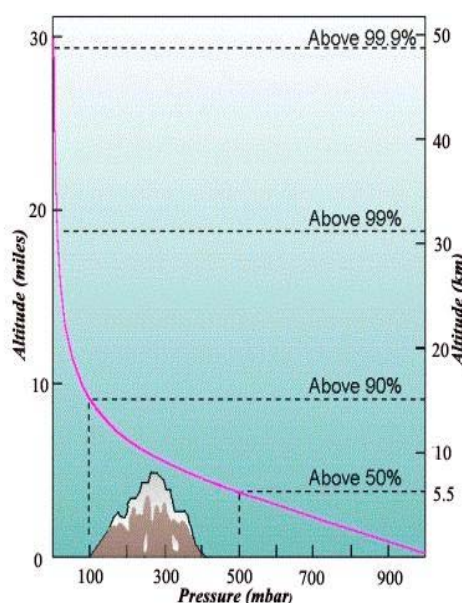
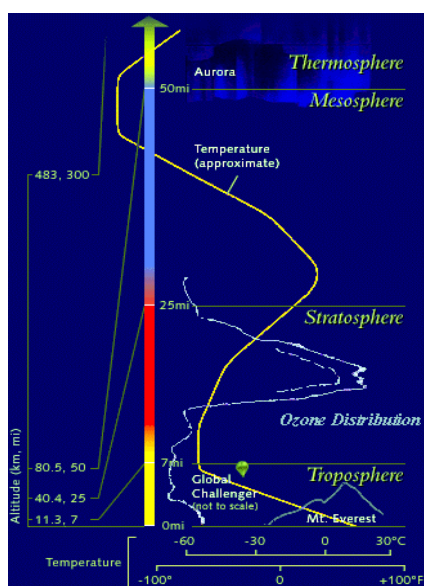
Η σύνθεση της γήινης ατμόσφαιρας σήμερα είναι το αποτέλεσμα δισεκατομμυρίων χρόνων εξέλιξης και έχει μεταβληθεί σχεδόν πλήρως από τότε που δημιουργήθηκε η πρωτογενής ατμόσφαιρα. Θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ως ένας γιγαντιαίος φωτοχημικός αντιδραστήρας, του οποίου τα χαρακτηριστικά, όπως η πίεση, η θερμοκρασία, η ροή ενέργειας και η σύσταση της μεταβάλλονται δυναμικά². Το συνολικό ενεργειακό περιεχόμενο της ατμόσφαιρας, το οποίο και ορίζει τη χημεία της, προέρχεται αποκλειστικά από την ηλιακή ακτινοβολία. Η απορρόφηση του φωτός από τα διάφορα συστατικά της ατμόσφαιρας και την οργανική ύλη, αποτελούν την βασική αιτία ύπαρξης ζωής στο πλανήτη μας. Σχεδόν όλα τα οργανικά μακρομόρια είναι εξαιρετικά ευαίσθητα σε μήκη κύματος μικρότερα των 290 nm και η έκθεση τους οδηγεί σε καταστροφή τους. Το μοριακό οξυγόνο όμως, απορροφά ολοκληρωτικά την ηλιακή ακτινοβολία σε μήκη κύματος μικρότερα των 230 nm, ενώ το εναπομένον υπεριώδες φως απορροφάται από τη στοιβάδα του όζοντος³.



(Σ.2.1) Το Μοριακό οξυγόνο απορροφά πλήρως την ηλιακή ακτινοβολία σε μήκη κύματος μικρότερα των 230 nm, περιορίζοντας τη δράση της σε υψόμετρα μεγαλύτερα των 40 km.

Η ατμόσφαιρα χωρίζεται σε ατμοσφαιρικές στοιβάδες που χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες θερμοκρασιακές διαβαθμίσεις⁴. Η κατώτερη στοιβάδα της

ατμόσφαιρας, η τροπόσφαιρα, εκτείνεται από την επιφάνεια της γης έως τα 18 km στις τροπικές περιοχές, τα 12 km στα μέσα γεωγραφικά πλάτη και 6 με 8 km στους πόλους, ενώ χαρακτηρίζεται από μείωση της θερμοκρασίας με αύξηση του υψομέτρου. Η περιοχή αυτή που περιέχει σχεδόν το 85-90% της ατμοσφαιρικής μάζας, χαρακτηρίζεται συχνά από δυναμική αστάθεια με ταχείες κατακόρυφες ανταλλαγές ενέργειας και μάζας. Επάνω από τη τροποσφαιρική στοιβάδα, η ατμόσφαιρα γίνεται δυναμικά σταθερή, καθώς η κατακόρυφη θερμοκρασιακή διαβάθμιση αντιστρέφεται σε μια δεύτερη περιοχή που ονομάζεται στρατόσφαιρα. Το τμήμα αυτό της ατμόσφαιρας που φτάνει έως την στρατόσφαιρα στα 50 km, περιέχει το 90% του ατμοσφαιρικού όζοντος, ενώ οι χρόνοι παραμονής των υλικών που εγχέονται σε αυτήν είναι μεταξύ ενός και τριών ετών. Στη μεσόσφαιρα μεταξύ των 50 και 90 km, η θερμοκρασία και πάλι μειώνεται με την αύξηση του ύψους, ενώ εμφανίζεται συχνά δυναμική αστάθεια που χαρακτηρίζεται από ταχεία κατακόρυφη ανάμειξη. Στο κομμάτι πάνω από τα 85-90 km, γνωστό ως θερμόσφαιρα, η θερμοκρασία αυξάνεται αγγίζοντας μέγιστες τιμές (μεγαλύτερες των 300K), που εξαρτώνται από την ισχύ της ηλιακής ακτινοβολίας.



(Σ.2.2) Ο διαμερισμός της ατμόσφαιρας με γνώμονα την θερμοκρασιακή τάση και η μονότονη εξάρτηση της ατμοσφαιρικής πίεσης από το υψόμετρο

Από χημικής άποψης η ατμόσφαιρα αποτελείται από ένα μείγμα πολλών χημικών ενώσεων, που προέρχονται από διαφορετικές πηγές, ενώ οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από μερικά ppmv έως εκατοντάδες ppmv. Σε μεγαλύτερη αφθονία βρίσκεται το άζωτο (78%) και το οξυγόνο (21%), τα οποία όπως και τα ευγενή αέρια,

χαρακτηρίζονται από πολύ μεγάλους χρόνους ζωής, με αποτέλεσμα να είναι πολύ καλά αναμεμιγμένα σχεδόν σε όλη την ατμόσφαιρα κάτω των 90 km. Οι ενώσεις που βρίσκονται σε μικρότερη αναλογία, όπως οι υδρατμοί, το διοξείδιο του άνθρακα, το όζον και άλλες ενώσεις παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο παρά τις χαμηλές συγκεντρώσεις τους. Επηρεάζουν τη μεταβίβαση της ηλιακής και της γήινης ακτινοβολίας στη ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να συνδέονται με το φυσικό σύστημα του κλίματος. Είναι πρωταρχικά συστατικά των βιογεωχημικών κύκλων, ενώ επιπλέον καθορίζουν την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας και κατ' επέκταση τον ατμοσφαιρικό χρόνο ζωής των βιογενών και ανθρωπογενών αερίων⁴.

Πίνακας 2.1 Χημική σύσταση της ατμόσφαιρας

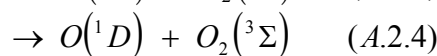
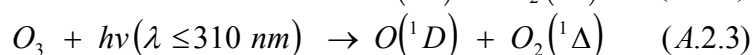
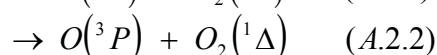
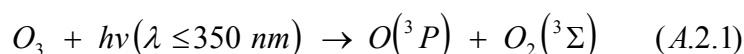
Συστατικό	Χημικός Τύπος	Συγκέντρωση κατ' όγκο σε ξηρό αέρα	Κύριες πηγές
Αζώτο	N ₂	78.084%	Βιολογικές
Οξυγόνο	O ₂	20.948%	Βιολογικές
Αργό	Ar	0.934%	Αδρανές
Διοξείδιο του άνθρακα	CO ₂	360 ppbv	Κάυση, ωκεανοί, βιόσφαιρα
Νέον	Ne	18.18 ppbv	Αδρανές
Ήλιο	He	5.24 ppbv	Αδρανές
Μεθάνιο	CH ₄	1.7 ppbv	Βιογενείς και ανθρωπογενείς
Υδρογόνο	H ₂	0.55 ppbv	Βιογενείς, ανθρωπογενείς και φωτοχημικές
Πρωτοξείδιο του αζώτου	N ₂ O	0.31 ppbv	Βιογενείς και ανθρωπογενείς
Μονοξείδιο του άνθρακα	CO	50-200 ppbv	Φωτοχημικές και ανθρωπογενείς
Όζον (τροπόσφαιρα)	O ₃	10-500 ppbv	Φωτοχημικές
Όζον (στρατόσφαιρα)	O ₃	0.5-10 ppm	Φωτοχημικές
MMYA*		5-20 ppbv	Βιογενείς και ανθρωπογενείς
Αλογονάνθρακες		3.8 ppbv	85% ανθρωπογενείς
Ενώσεις αζώτου	NO _x	10 ppt-1 ppm	Εδάφη, κεραμνοί, ανθρωπογενείς
Αμμωνία	NH ₃	10 ppt-1 ppb	Βιογενείς
Σωματιδιακό νιτρικό	NO ₃	1 ppt-10 ppb	Φωτοχημικές, ανθρωπογενείς
Σωματιδιακό αμμώνιο	NH ₄ ⁺	10 ppt-10 ppb	Φωτοχημικές, ανθρωπογενείς
Υδροξύλιο	OH	0.1-10 ppt	Φωτοχημικές
Υπεροξύλιο	HO ₂	0.1-10 ppt	Φωτοχημικές
Υπεροξειδίο του υδρογόνου	H ₂ O ₂	0.1-10 ppb	Φωτοχημικές
Φορμαλδεΐδη	CH ₂ O	0.1-1 ppb	Φωτοχημικές
Διοξείδιο του θείου	SO ₂	10 ppt-1 ppb	Φωτοχημικές, ηφαιστειακές, ανθρωπογενείς
Διμεθυλοσουλφίδιο	CH ₃ SCH ₃	10-100 ppt	Βιογενείς
Διθειάνθρακας	CS ₂	1-300 ppt	Βιογενείς, ανθρωπογενείς
Καρβονυλοσουλφίδιο	OCS	500 pptv	Βιογενείς, ηφαιστειακές, ανθρωπογενείς
Υδρόθειο	H ₂ S	5-500 ppt	Βιογενείς, ηφαιστειακές
Σωματιδιακό θειικό	SO ₄ ²⁻	10 ppt-10 ppb	Φωτοχημικές, ανθρωπογενείς

*Μη μεθανικοί υδρογονάνθρακες

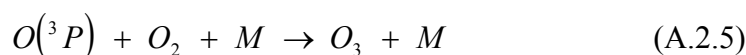
ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Μολονότι το τροποσφαιρικό σε σχέση με το στρατοσφαιρικό όζον είναι αρκετά λιγότερο, ο ρόλος του εξακολουθεί να είναι καθοριστικός καθώς μαζί με τις ρίζες υδροξυλίου είναι σε θέση να ελέγχουν την οξειδωτική δυναμική της τροπόσφαιρας. Σε συνθήκες καθαρής ατμόσφαιρας οι συγκεντρώσεις του τροποσφαιρικού όζοντος καθορίζονται από τη δυναμική μεταφορά του από τη στρατόσφαιρα^{5,6}. Το τροποσφαιρικό όζον είναι γνωστό ως «κακό όζον», εξαιτίας του γεγονότος ότι είναι επιβλαβές τόσο για τα φυτά, όσο και για την ανθρώπινη υγεία, προκαλώντας σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα και καρδιακές παθήσεις. Επίσης έχει χαρακτηριστεί ως θερμοκηπικό αέριο λόγω της ισχυρής απορρόφησης σε μήκη κύματος στην περιοχή των 9.6 μm, με αποτέλεσμα να συνδράμει και αυτό στην περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας του πλανήτη.

Όπως αναφέρθηκε οι ρίζες υδροξυλίου είναι το κυρίαρχο οξειδωτικό της ατμόσφαιρας. Η παραγωγή τους είναι στενά συνδεδεμένη με το τροποσφαιρικό όζον. Το όζον φωτολυόμενο από ακτινοβολία με μήκη κύματος $\lambda \leq 350$, οδηγεί στο σχηματισμό ατομικού και μοριακού οξυγόνου, τόσο στη θεμελιώδη όσο και στην ηλεκτρονικά διεγερμένη κατάσταση. Αναλυτικότερα τα όσα λαμβάνουν χώρα φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



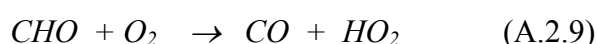
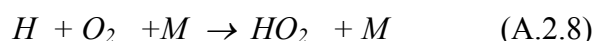
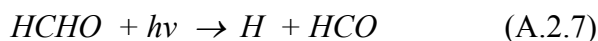
Αυτό που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι το ηλεκτρονικά διεγερμένο οξυγόνο $O(^1D)$ το οποίο μπορεί είτε να επανέλθει μέσω κρούσεων στη θεμελιώδη κατάσταση και στη συνέχεια να επανασυνδιαστεί προς σχηματισμό όζοντος, είτε να αντιδράσει με το νερό δίνοντας ρίζες υδροξυλίου. Η συγκεκριμένη αντίδραση γίνεται αποκλειστικά με διεγερμένο οξυγόνο $O(^1D)$, γιατί η διαδικασία με $O(^3P)$ δεν ευνοείται ενεργειακά (ενδόθερμη κατά 70 kJ/mol).





Άλλες πηγές ριζών υδροξυλίου είναι: η φωτόλυση της φορμαλδεύδης HCHO (παρουσία NO), του νιτρώδους οξέος HONO και του υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂.

Φωτόλυση φορμαλδεύδης (HCHO):



Φωτόλυση του νιτρώδους οξέος HONO:



Φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου H₂O₂:



Οι συγκεντρώσεις των ριζών που έχουν υπολογιστεί με βάση την παγκόσμια συγκέντρωση 1,1,1-τριχλωροαιθανίου CH₃CCl₃ (t=5.7 yrs), για το οποίο τόσο οι εκπομπές του, όσο και τροποσφαιρική αποικοδόμηση του είναι πολύ καλά μελετημένες, είναι της τάξεως^{7,8} των 1.0 x 10⁶ molecule cm⁻³. Παρά το γεγονός ότι οι νιτρικές ρίζες δρουν συμπληρωματικά με τις ρίζες υδροξυλίου στην αποικοδόμηση πτητικών οργανικών ενώσεων, η συνεισφορά τους είναι περιορισμένη, λόγω της ύπαρξής τους μόνο το βράδυ (την ημέρα ταχύτατα διασπώνται φωτοχημικά προς NO₂) και των βραδύτερων χημικών αντιδράσεων που εκκινούν με κεκορεσμένα οργανικά μόρια.

Τα άτομα χλωρίου μαζί με τα άλλα δύο δραστικά συστατικά (OH, NO₃) και το όζον αποτελούν τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, και τα επίπεδα συγκεντρώσεών τους εμφανίζουν εξαιρετικές διακυμάνσεις ανάλογα με το χώρο και το χρόνο. Η μέση τιμή τους είναι υπολογισμένη περίπου σε 1.0 x 10⁴ molecule cm⁻³. Αν και οι διμοριακές

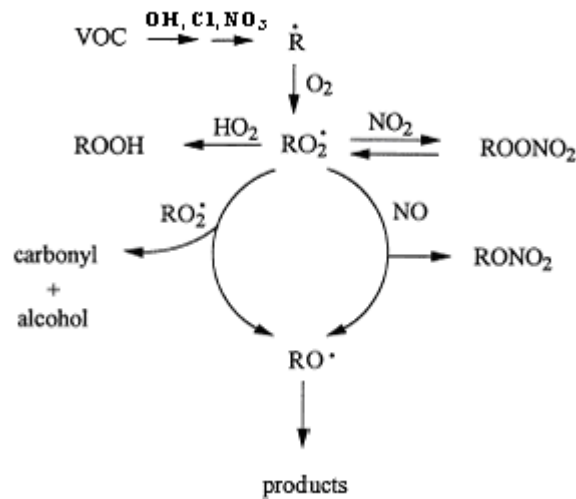
αντιδράσεις των ατόμων Cl είναι γενικά ταχύτερες από τις αντίστοιχες των ριζών OH, η μικρότερη τους συγκέντρωση καθιστά τη συνεισφορά των ατόμων χλωρίου στην αποικοδόμηση των VOCs (πτητικές ενώσεις) σημαντική κυρίως σε παράκτιες περιοχές όπου υπάρχουν σημαντικές πηγές χλωρίου. Σε όλες τις υπόλοιπες περιπτώσεις κυριαρχείται (σχεδόν αποκλειστικά) από τις χημικές αντιδράσεις των ριζών υδροξυλίου. Συνήθως οι αντιδράσεις που εκκινούν όλα τα δραστικά συστατικά (X: OH, Cl, NO₃) είναι διαδικασίες απόσπασης ατομικού υδρογόνου.



Ο ατμοσφαιρικός χρόνος ζωής μιας ένωσης, εφόσον ισχύει ότι $[X] \gg [RH]$ όπου (X: δραστικό συστατικό, RH πτητική ένωση) δίνεται από την παρακάτω έκφραση:

$$\tau_{\text{συνολικός}}^{-1} = \sum_X \tau_X^{-1} \quad \tau_X = \frac{1}{k[X]_{\text{μέση}}} \quad (E.2.1)$$

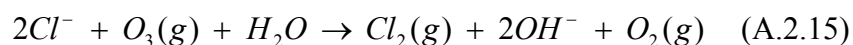
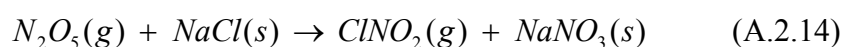
Στο σχήμα (Σ.2.3) φαίνεται ο συνολικός μηχανισμός αποικοδόμησης των πτητικών οργανικών ενώσεων στη τροπόσφαιρα.



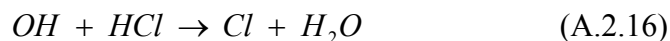
(Σ.2.3) Μηχανισμός τροποσφαιρικής αποικοδόμησης των πτητικών οργανικών ενώσεων

ΑΤΟΜΙΚΟ ΧΛΩΡΙΟ ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ

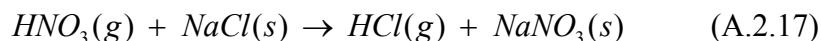
Όπως προαναφέρθηκε το κυρίαρχο δραστικό συστατικό της τροπόσφαιρας είναι οι ρίζες υδροξυλίου. Δεν πρέπει όμως να παραλείψουμε και με βάση πρόσφατες μελέτες ότι το ατομικό χλώριο είναι σε θέση να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στην οξειδωτική τροποσφαιρική χημεία κυρίως σε παράκτιες περιοχές^{9,10,11,12}. Τοπικά, οι εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις ατόμων χλωρίου (μέχρι 10^6 molecule cm^{-3})¹³ οφείλονται κυρίως σε ετερογενείς διαδικασίες, που συμβαίνουν πάνω σε αερολύματα θαλασσιού αλατιού, μεταξύ πεντοξειδίου του αζώτου (N_2O_5) και χλωριούχου νατρίου (NaCl) όπως φαίνεται παρακάτω:



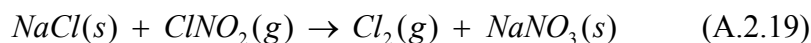
Από τις παραπάνω διαδικασίες παράγονται ClNO_2 και Cl_2 τα οποία φωτολυόμενα από το ηλιακό φως οδηγούν στο σχηματισμό ατόμων χλωρίου. Υπάρχουν ενδείξεις για την παραγωγή και άλλων χλωριωμένων ενώσεων, όπως το HOCl . Επίσης συνεισφορά στην παγκόσμια συγκέντρωση ατόμων χλωρίου φαίνεται να έχει και η αντίδραση μεταξύ ριζών υδροξυλίου και υδροχλωρίου:



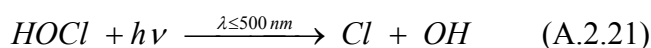
Το υδροχλώριο εκλύεται μέσω φυσικών διαδικασιών (αναθυμιάσεις ηφαιστειών) και μέσω ανθρωπογενών πηγών (καύσεις). Σε θαλάσσιες περιοχές είναι επίσης δυνατόν να παραχθεί με διαδικασίες που συμβαίνουν πάνω σε αερολύματα θαλάσσιου αλατιού:



Επειδή όμως εμφανίζει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό, η συγκέντρωση του παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια. Για τη παραγωγή μοριακού χλωρίου έχει επίσης προταθεί ο ακόλουθος μηχανισμός:



Τόσο το HOCl όσο και το Cl_2 φωτολυόμενα παράγουν δραστικές ρίζες χλωρίου:



Τέλος πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει σημαντικές ανθρωπογενείς εκπομπές μοριακού χλωρίου, από τις γεωργικές καλλιέργειες, τα χυτήρια, την επεξεργασία χαρτιού καθώς και την χημική βιομηχανική σύνθεση.

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία και το συνδυασμό μετρήσεων πεδίου και φωτοχημικών μοντέλων υπολογίζεται πως οι συγκεντρώσεις ατόμων χλωρίου στην τροπόσφαιρα κυμαίνονται από 10^4 έως 10^6 molecule cm^{-3} . Στις παράκτιες περιοχές οι τιμές τους εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως η χρονική στιγμή της ημέρας, το κατακόρυφο ύψος αναφοράς καθώς και η σύσταση των αερίων μαζών. Υπάρχουν σαφείς ενδείξεις ότι η μέση παγκόσμια συγκέντρωση ατόμων χλωρίου φτάνει τα 10^4 molecule cm^{-3} , μια τιμή που αποτελεί όριο στο να συμπεριληφθούν στη φωτοχημεία της ατμόσφαιρας οι αντιδράσεις ατομικού χλωρίου, γνωρίζοντας ότι στη πλειονότητα τους είναι από 10 έως 100 φορές πιο γρήγορες από τις αντίστοιχες με τις ρίζες υδροξυλίου. Εφόσον η φωτοχημεία του ατομικού χλωρίου είναι πράγματι σημαντική στην τροπόσφαιρα και κυρίως στις παράκτιες περιοχές και λαμβάνοντας υπόψη ότι οι αντιδράσεις του είναι γρηγορότερες από εκείνες των ριζών υδροξυλίου, συμπεραίνεται ότι αυτές δεν θα πρέπει να παραλείπονται κατά τον υπολογισμό των ατμοσφαιρικών χρόνων ζωής μιας χημικής ένωσης.

Έτσι ο χρόνος ζωής θα πρέπει να τροποποιηθεί¹⁴ και να παρέχεται μέσω της παρακάτω έκφρασης:

$$\frac{1}{\tau_{\text{συνολικός}}} = \frac{1}{\tau_{OH}} + \frac{1}{\tau_{Cl}} \quad (\text{E.2.2})$$

ΑΛΟΓΟΝΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Οι αλογονούχες χημικές ενώσεις ανθρωπογενούς και φυσικής προέλευσης είναι παρούσες στην ατμόσφαιρα της γης, ως αέρια και αερολύματα. Οι ενώσεις αυτές απαντώνται σε δύο γενικές μορφές, την ανόργανη και την οργανική. Το έναυσμα για τη μελέτη των ανόργανων αλογονούχων ενώσεων δόθηκε από τις προσπάθειες κατανόησης των γεωχημικών κύκλων των θαλάσσιων αλάτων. Σημείο σταθμός στη μελέτη των συγκεκριμένων ενώσεων αποτέλεσε η χρονιά του 1950¹⁵, οπότε και αναγνωρίστηκε ότι αερολύματα θαλασσίων αλάτων μπορούν να

απελευθερώσουν μεγάλες ποσότητες αερίων ανόργανων αλογονούχων ενώσεων όπως υδροχλώριο, μέσω διαδικασιών αφυδάτωσης και οξύνισης¹⁶. Υπάρχουν εκτιμήσεις ότι από τη συγκεκριμένη θαλάσσια πηγή απελευθερώνονται 100-600 Tg/year HCl στην ατμόσφαιρα. Οι συνθετικοί οργανικοί αλογονάνθρακες είναι γνωστοί από το 19^ο αιώνα μιας και τότε άρχισαν να χρησιμοποιούν χλωρομεθάνια CH₃Cl, CH₂Cl₂ σε συστήματα ψύξης.

Στο τέλος της δεκαετίας του 1890 συντέθηκαν τα γνωστά σε όλους CFCs τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως ιδανικά ψυκτικά από τη δεκαετία του 1930 και έπειτα. Από εκείνη τη στιγμή και έπειτα οι αλογονάνθρακες χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στο εμπόριο και τη βιομηχανία, ως προωθητικές ενώσεις, ψυκτικά και διαλύτες. Δεν υπήρχαν, ακόμη τουλάχιστον, ορατά σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα και οι αλογονάνθρακες δεν κίνησαν υποψίες καθώς πληρούσαν πολλά θαυμαστά κριτήρια όπως της έλλειψης τοξικότητας, ευφλεξιμότητας και της μη-διαλυτότητας τους στο νερό. Η χρήση τους ήταν τέτοια που μεγάλες ποσότητες τους απελευθερώνονταν άμεσα στο περιβάλλον. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι παγκόσμιες εκπομπές των ανθρωπογενών αλογονανθράκων αυξήθηκαν σχεδόν από τις αμελητέες ποσότητες του 1940 σε 2.5 Tg το 1990.

Από τη στιγμή που έγινε δυνατή η ανίχνευση του SF₆ και του CFC₃ το 1971 στην ατμόσφαιρα και αναγνωρίστηκε η αδράνεια τους, χρησιμοποιήθηκαν και ως ιχνηθέτες της ατμοσφαιρικής κίνησης των αερίων μαζών. Η μελέτη των αλογόνων εντατικοποιήθηκε όταν ανακαλύφθηκε ότι η αποδόμηση των CFC στη στρατόσφαιρα απελευθέρωνε άτομα χλωρίου τα οποία είχαν τη δυνατότητα να καταστρέφουν το προστατευτικό στρώμα του όζοντος¹⁷. Το ενδιαφέρον έγινε ακόμα πιο έντονο όταν αναγνωρίστηκε ότι πολλοί αλογονάνθρακες είχαν τη δυνατότητα να απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία, να αποτελέσουν σημαντικά θερμοκηπικά αέρια¹⁸. Η ανακάλυψη όμως της σημαντικής καταστροφής του όζοντος στην στρατόσφαιρα πάνω από την Ανταρκτική¹⁹ ήταν αυτή που οδήγησε σε διεθνείς συμφωνίες (πρωτόκολλο Montreal), με στόχο την επίτευξη σημαντικής μείωσης των μελλοντικών εκπομπών ενώσεων που καταστρέφουν το όζον. Τα τελευταία 20 χρόνια μελέτες τοξικότητας δείχνουν ότι πολλοί αλογονομένοι υδρογονάνθρακες είναι μεταλλαξογόνοι και δυνητικά καρκινογόνες ενώσεις. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των CHX₃ (X: Cl, Br) στο πόσιμο νερό ανακαίνισαν το ενδιαφέρον για τη δημόσια υγεία και οδήγησαν στη πράξη για ασφαλές πόσιμο νερό το 1974 και το 1986.

Επιπρόσθετα με τη περιβαλλοντική σημασία της η ομάδα αυτή των χημικών ενώσεων κατέχει και ρόλο κλειδί στη διερεύνηση της ατμοσφαιρικής χημείας και δυναμικής. Η αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου είναι γνωστό ότι αποτελεί σημαντικό μονοπάτι για την αποικοδόμηση πολλών οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Όταν αναγνωρίστηκε ότι η αντίδραση με ρίζες υδροξυλίου αποτελεί σχεδόν το μοναδικό τρόπο απομάκρυνσης κάποιων ανθρωπογενών αλογονανθράκων από την ατμόσφαιρα, έγινε δυνατή η ανάπτυξη τεχνικών για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων ριζών υδροξυλίου και για την εκτίμηση της εγκυρότητας παγκοσμίων φωτοχημικών μοντέλων²⁰.

Γενικά, οι αλογονωμένες ενώσεις αποτελούν μια ομάδα χημικών ενώσεων που απαντώνται στο γήινο περιβάλλον (νερό, ατμόσφαιρα) που έχουν διάφορες ανθρωπογενείς και φυσικές πηγές (κυρίως ωκεανοί). Κάποιες ενώσεις απομακρύνονται σχεδόν αποκλειστικά στη τροπόσφαιρα, άλλες κυρίως στη στρατόσφαιρα και για κάποιες ιδιαίτερα αδρανείς η απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα είναι εξαιρετικά αργή. Οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ζωής τους κυμαίνονται από μερικές ώρες μέχρι πολλούς αιώνες. Οι οργανικές αλογονούχες ενώσεις χρειάζεται να μετρηθούν με μεγάλη ευαισθησία και επιλεκτικότητα, και είναι ιδιαίτερα σημαντικές, τόσο για το μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον τους, όσο και για τη χρησιμότητα τους στην κατανόηση της χημείας και της δυναμικής της ατμόσφαιρας².

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΑΛΟΓΟΝΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Στη ατμόσφαιρα έχει ανιχνευθεί ένας μεγάλος αριθμός οργανικών αλογονούχων²³ ενώσεων γεγονός που έχει εντατικοποιήσει τη μελέτη τους με διάφορες αναλυτικές τεχνικές (ιδίως με αέρια χρωματογραφία). Γίνεται συλλογή δεδομένων για μεγάλες χρονικές περιόδους προκειμένου να γίνουν κατανοητές οι ατμοσφαιρικές τάσεις αυτών των ενώσεων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η προσπάθεια που έγινε το 1990 κατά την οποία συγκεντρώθηκαν δεδομένα που αφορούν σε ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις και τάσεις, ατμοσφαιρικούς χρόνους ζωής, πηγές εκπομπών και πηγές κατανάλωσης για μια πληθώρα αλογονωμένων

ενώσεων. Στο πίνακα που ακολουθεί δίνονται κάποιες από τις σημαντικότερες αλογονούχες ενώσεις καθώς και οι πληροφορίες που έχουν συγκεντρωθεί για αυτές.

Compound	1990 Global Av. Conc. (ppt)	1990 Trend (ppt year ⁻¹)	North/South Ratio	Lifetime (years)	Sources	Sinks
CF ₄ (CFC-4)	75	1.5		> 50000	MM	Mes./Lyman α
C ₂ F ₆ (CFC-116)	5			> 10000	MM	Mes./Lyman α
SF ₆	2	0.2	1.05	3000	MM	Electrons/mes.
C ₂ ClF ₃ (CFC-115)	5			17000	MM	Strat. O(¹ D)/mes.
C ₂ Cl ₂ F ₂ (CFC-114)	15	1		300	MM	Strat. hv/O(¹ D)
C ₂ Cl ₃ F ₃ (CFC-113)	70	6	1.14	90 ± 10	MM	Strat. hv
CF ₂ Cl(CFC-13)	3			640	MM	Strat. O(¹ D)
CCl ₂ F ₂ (CFC-12)	480	17	1.03	110 ± 20	MM	Strat. hv/O(¹ D)
CHClF ₂ (HCFC-22)	90	5	1.15	14 ± 2	MM	Trop. OH
CCl ₁ F(CFC-11)	260	7	1.05	50 ± 10	MM	Strat. hv/O(¹ D)
CH ₃ Cl	610	NDT	1.0	1.4	N(O), BB	Trop. OH
CH ₂ Cl ₂	30			0.4	MM	Trop. OH
CHCl ₃	15	NDT		0.6	MM, N(O)	Trop. OH
CH ₃ CCl ₃	155	5.5	1.42	6 ± 1	MM	Trop. OH
CCl ₄	110	1.5	1.06	45 ± 10	MM	Strat. hv/O(¹ D)
ClH ₂ ClCH ₂ Cl	25			0.4	MM	Trop. OH
C ₂ Cl ₄	12	NDT	4	0.4	MM	Trop. OH
CBrF ₃ (Halon-1301)	2	0.4	1.05	65 ± 10	MM	Strat. hv/O(¹ D)
CBrClF ₂ (Halon-1211)	2	0.2		21 ± 5	MM	Trop. hv/Strat
C ₂ Br ₂ F ₂ (Halon-2402)	1.5			26 ± 5	MM	Trop. hv/strat.
CH ₃ Br	12	0.2	1.20	1.7	N(O), MM, BB	Trop. OH
CH ₂ Br ₂	2			0.2	N(O)	Trop. OH + hv
CHBr ₃	1-2			0.03-0.1	N(O)	Trop. hv
CHBrCl ₂ + CHBr ₂ Cl	1			0.4	N(O)	Trop. OH + hv
CH ₂ BrCH ₂ Br	1			0.4	MM	Trop. OH
CH ₃ I	1		1.0	0.02	N(O)	Trop. hv

ΣF = 1800 ppt (100% man-made)
ΣCl = 3800 ppt (84% man-made)
ΣBr = 30 ppt (45% man-made)
ΣI = 1 ppt (0% man-made)

Lifetime estimates are based on global turnover rates and include all known removal processes.

NDT, no detectable trend; MM, man-made; N(O), natural (oceanic); BB, biomass burning; hv, photolytic decomposition; mes., mesosphere; strat., stratosphere; trop., troposphere. OH, O(¹D), and hv imply that loss by reaction via these processes is important.

Συγκεκριμένα για τις οργανικές αλογονούχες ενώσεις που έχουν φυσική προέλευση έχει παρατηρηθεί ότι στα θαλάσσια περιβάλλοντα κυριαρχεί το βρώμιο και το ιώδιο, ενώ αντίθετα στις ηπειρωτικές περιοχές το κυρίαρχο αλογόνο είναι το χλώριο²¹. Εκτός από τις βιογενείς πηγές των οργανικών αλογονομένων ενώσεων σημαντικό ρόλο στις εκπομπές τους κατέχει και η ανθρωπογενής δραστηριότητα. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές οφείλονται κυρίως στη βιομηχανία, αγροτική παραγωγή, και οικιακή χρήση και είναι κυρίως σημειακές πηγές. Αντίθετα οι βιογενείς πηγές είναι διάσπαρτες στο περιβάλλον και μεταβάλλονται χωρικά και χρονικά. Στο θαλάσσιο περιβάλλον οι πηγές είναι ως επί το πλείστον τοπικές: από αναβλύζοντα ύδατα, ψυχρά νερά ή τροπικές περιοχές με υψηλούς ρυθμούς πρωτογενούς παραγωγής και κοραλλιογενείς υφάλους. Έχει αποδειχθεί ότι *macro* και *micro* φύκη, και κυρίως τα καφέ (brown) φύκη απελευθερώνουν CH₂X₂, CHX₃ καθώς και μεγαλύτερες βρωμιωμένες και ιωδιωμένες ενώσεις. Στις ηπειρωτικές περιοχές η βασική πηγή οργαναλογόνων είναι οι μύκητες που ζουν στο έδαφος.

Οι μηχανισμοί παραγωγής οργανικών αλογονούχων ενώσεων στο θαλάσσιο νερό δεν είναι πλήρως κατανοητοί. Έχει βρεθεί ότι συγκεκριμένα είδη θαλάσσιων

φυκών και μικροβίων περιέχουν και απελευθερώνουν άμεσα CH₃X (X: Cl, Br, I). Το 1975 προτάθηκε ότι τα ιόντα Cl⁻ και Br⁻ στη θάλασσα δύναται να αντιδράσουν με CH₃I προς σχηματισμό CH₃Cl και CH₃Br. Αργότερα όμως το 1983 δεν κατέστη δυνατή η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του CH₃I με τα CH₃Cl και CH₃Br πράγμα που οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικός. Η παραγωγή αυτών των ενώσεων αποδίδεται σε άμεσες εκπομπές από μικροοργανισμούς²² ή στην αντίδραση του διμεθυλοσουλφονικού ιόντος με ιόντα αλογόνου:



Μια άλλη πρόταση για τη παραγωγή²¹ ποικίλων χλωρο- και βρωμο- υποκατεστημένων οργανικών ενώσεων είναι η ακόλουθη αντίδραση:

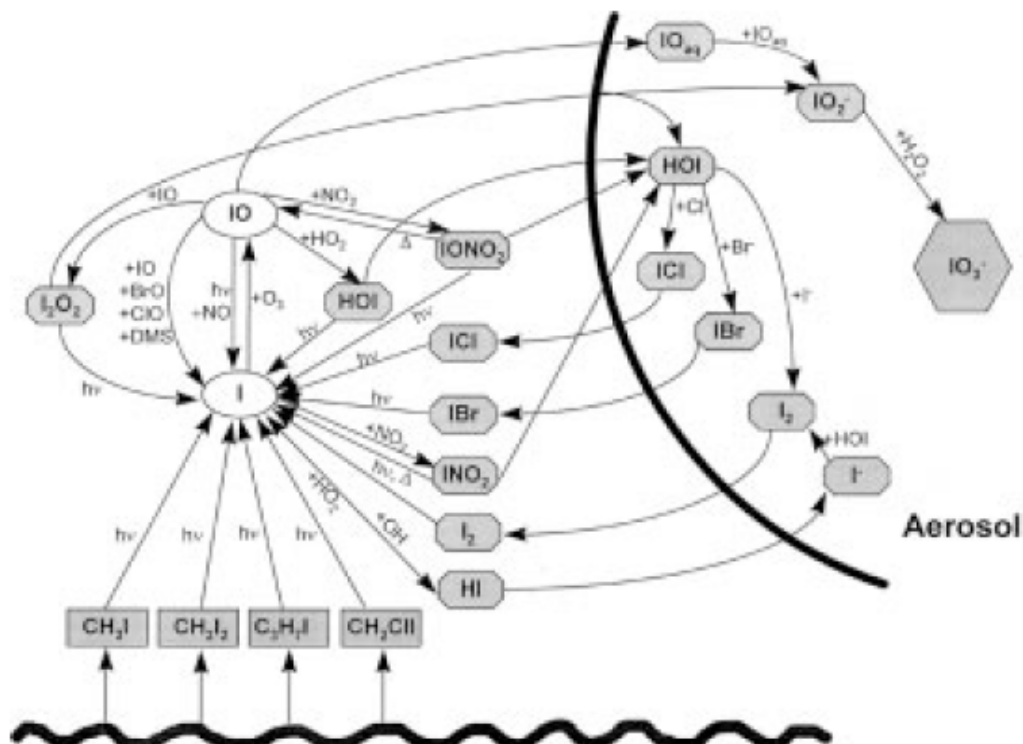


Το πιθανότερο είναι ότι η παραγωγή οργανικών αλογονούχων ενώσεων στη θάλασσα είναι αποτέλεσμα συνδυασμένης δράσης, τόσο του φυτοπλαγκτόν και των φυκών, όσο και των ιονικών αντιδράσεων. Πολλοί από τους μηχανισμούς δεν είναι πλήρως κατανοητοί, έτσι οι παρούσες εκτιμήσεις για τη βαρύτητα των πηγών των φυσικών αλογονανθράκων στην ατμόσφαιρα βασίζονται κυρίως στο ρυθμό απομάκρυνσης τους μέσω της αντίδρασης με τις ρίζες υδροξυλίου. Εάν αποδειχθεί ότι η απομάκρυνση αυτών των ενώσεων με διαδικασίες εναπόθεσης είναι σημαντική, τότε οι υπάρχουσες εκτιμήσεις θα χρειαστούν πλήρη αναθεώρηση.

ΙΩΔΙΩΜΕΝΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Τα ιωδιωμένα αλκάνια υπάρχουν στην ατμόσφαιρα σε πολύ μικρότερα ποσοστά σε σχέση με τους υπόλοιπους υδρογονάνθρακες²⁴. Το γεγονός όμως ότι η φωτοδιάσπαση τους λαμβάνει χώρα γρηγορότερα από ότι στις χλωριωμένες και βρωμιωμένες ενώσεις, κάνει ιδιαίτερα σημαντικό το ρόλο τους στη τροποσφαιρική φωτοχημεία. Για παράδειγμα η διάσπαση του CH₃I οδηγεί στη δημιουργία ατόμων ιωδίου, που είναι πολύ δραστικές ρίζες και μπορούν να δώσουν το έναυσμα για την

εκκίνηση πολλών καταλυτικών κύκλων, όπως η καταστροφή του τροποσφαιρικού όζοντος. Η δράση των ιωδιωμένων οργανικών ενώσεων δεν περιορίζεται μόνο στη τροπόσφαιρα. Παρ' όλο το μικρό χρόνο ζωής^{26,27} τους (<10 ημέρες) δεν αποκλείεται η μεταφορά ενός μικρού μέρους τους στη στρατόσφαιρα όπου και συνεχίζουν τη δράση τους. Στο σχήμα (Σ.3.1) που ακολουθεί παρουσιάζεται συνοπτικά το γίνεσθαι²⁸ των σημαντικότερων ιωδιωμένων ενώσεων.



(Σ.3.1) Μηχανισμός αποικοδόμησης ιωδιωμένων αλκανίων

Πιστεύεται ότι οι ενώσεις του ιωδίου έχουν αποκλειστικά βιογενή προέλευση, αφού δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία για ανθρωπογενείς πηγές παραγωγής τους. Οι ωκεανοί θεωρούνται οι σημαντικότερες πηγές ιωδιωμένων ενώσεων. Ο Lovelock²⁴ σε μελέτες του έδειξε ότι το CH₃I είναι η πρώτη ιωδιωμένη ένωση που βρέθηκε, τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στο θαλάσσιο περιβάλλον. Κατά τη διάρκεια των ερευνών του ανακάλυψε έως και 1000 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις σε περιοχές της Ν.Δ Ιρλανδίας²⁵ πλούσιες σε φύκη, σε σχέση με τις συγκεντρώσεις που βρέθηκαν πάνω από τους ωκεανούς. Βάσει αυτών των παρατηρήσεων πρότεινε ότι τα macro φύκη πρέπει να είναι η πηγή του CH₃I στους ωκεανούς.

Για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα ο ρόλος του μεταφερόμενου ιωδίου στην ατμόσφαιρα είχε αποδοθεί αποκλειστικά στο CH₃I. Πρόσφατες μελέτες όμως έδειξαν

ότι υπάρχουν αρκετές ιωδιωμένες ενώσεις που συνεισφέρουν στο βιογεωχημικό κύκλο του ιωδίου. Οι ενώσεις αυτές έχουν ανιχνευθεί τόσο σε θαλάσσια και αέρια δείγματα, όσο και σαν προϊόντα θαλάσσιων macro φυκών και φυκών των πόλων²⁹. Είναι αρκετά δύσκολο να γίνει ακριβής υπολογισμός της σημαντικότητας των φυκών ως φυσική πηγή ατμοσφαιρικού ιωδίου, μιας και τα δεδομένα για τη παραγωγή και απελευθέρωση των συγκεκριμένων ενώσεων από φύκη είναι αρκετά περιορισμένη. Τελευταία λοιπόν πολλές έρευνες συγκεντρώνουν το ενδιαφέρον τους στη μελέτη εκπομπών πτητικών ιωδιωμένων υδρογονανθράκων από macro φύκη σε διάφορες κλιματικές ζώνες. Περιοχές με αρκετά μεγάλο ενδιαφέρον είναι οι πολικές ζώνες, όχι μόνο γιατί οι πληροφορίες που έχουμε για αυτές είναι ελλιπείς, αλλά και επειδή η απελευθέρωση ιωδίου σε αυτές έχει πιο άμεση επίδραση στο τροποσφαιρικό³⁰ και στρατοσφαιρικό στρώμα όζοντος. Στο πίνακα (Π.3.1) φαίνονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα μιας τέτοιας μελέτης για αρκετές ενώσεις.

compound	polar algae				subtropic algae			all
	brown	green	red	all	green	red	all	
CH ₃ I	0.27	0.02	0.23	0.22	0.23	0.64	0.44	0.30
CH ₃ CH ₂ I	0.64	1.8	0.35	0.54	0.10	0.37	0.24	0.43
CH ₃ CHICH ₃	1.9	4.1	0.21	0.83	1.0	0.08	0.56	0.73
CH ₃ CH ₂ CH ₂ I	0.49	0.15	0.37	0.36	0.13	0.04	0.09	0.26
CH ₂ ClI	0.12	0.45	0.65	0.58	0.23	0.08	0.16	0.43
CH ₃ CH ₂ CHICH ₃	0.12	0.12	0.07	0.08	0.11	0.02	0.07	0.08
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ I	0.07	0.12	0.05	0.06	0.08	0.04	0.06	0.06
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ I	0.00	0.45	0.29	0.27	0.28	0.12	0.20	0.25
CH ₂ I ₂	4.3	7.5	8.8	8.2	5.4	1.9	3.7	6.6
CH ₂ Br ₂	3.7	2.1	4.1	3.8	1.2	2.4	1.8	3.1
CHBr ₃	150	32	45	55	102	102	102	71

(Π.3.1) Τιμές ιωδιωμένων(καθώς και CH₂Br₂ και CHBr₃) ενώσεων που παράγονται από διάφορα φύκη

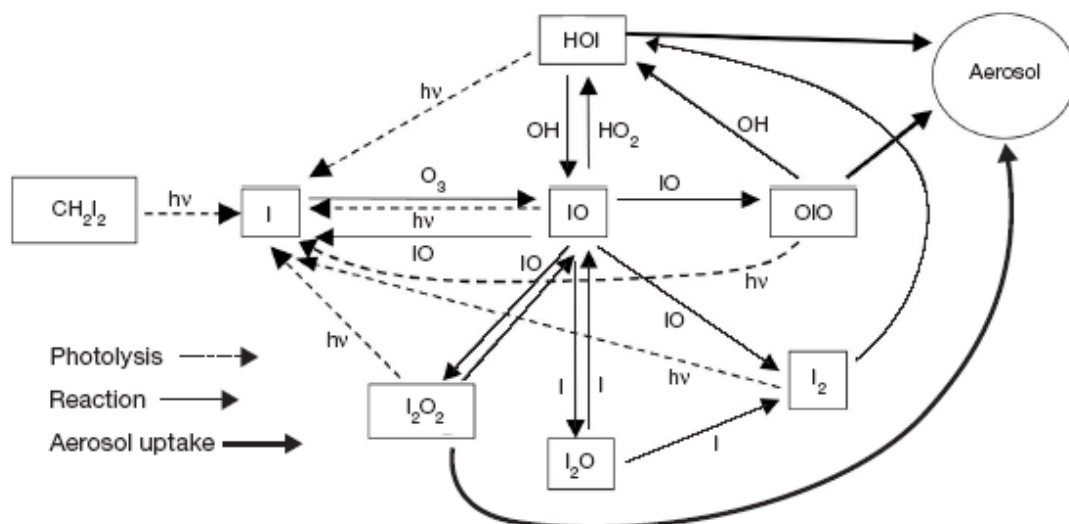
ΤΟ CH₂I₂ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Το στοιχείο που κάνει ιδιαίτερα σημαντικά τα ατμοσφαιρικά αερολύματα είναι η επίδραση τους στο κλίμα. Ανάλογα με τη σύνθεση τους μπορούν να έχουν άμεση επίδραση στο ενεργειακό ισοζύγιο της γης, μέσω σκέδασης ή απορρόφησης της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας, οπότε μπορούν να προκαλέσουν ψύξη ή θέρμανση αντίστοιχα. Η έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα οφείλεται στο ότι μπορούν να δράσουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης για το σχηματισμό συννέφων. Τα αερολύματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα πρωτογενή και τα δευτερογενή. Στη πρώτη κατηγορία ανήκουν αυτά που εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα (π.χ. καύση βιομάζας, βιομηχανικές περιοχές). Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα

αερολύματα που σχηματίζονται έμμεσα στην ατμόσφαιρα από την οξείδωση πρόδρομων αερίων ενώσεων (SO_x , NO_x , VOCs).

Για πολλά χρόνια θεωρείτο ότι πρωτογενής χημική πηγή για το σχηματισμό νέων ατμοσφαιρικών σωματιδίων ήταν η συμπύκνωση ατμών H_2SO_4 και υδρατμών. Η βελτίωση των αναλυτικών τεχνικών επέτρεψε τη παρατήρηση σχηματισμού νέων σωματιδίων ακόμα και κατά τις περιόδους που η συγκέντρωση ατμών H_2SO_4 είναι τόσο χαμηλή ώστε να μη δικαιολογούν το σχηματισμό αερολυμάτων. Σε κάποιες περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι αυξημένες συγκεντρώσεις άλλων ατμοσφαιρικών ουσιών, όπως NH_3 , HNO_3 καθώς και τερπένια μπορούν να δώσουν το έναυσμα για την παραγωγή αερολυμάτων³¹.

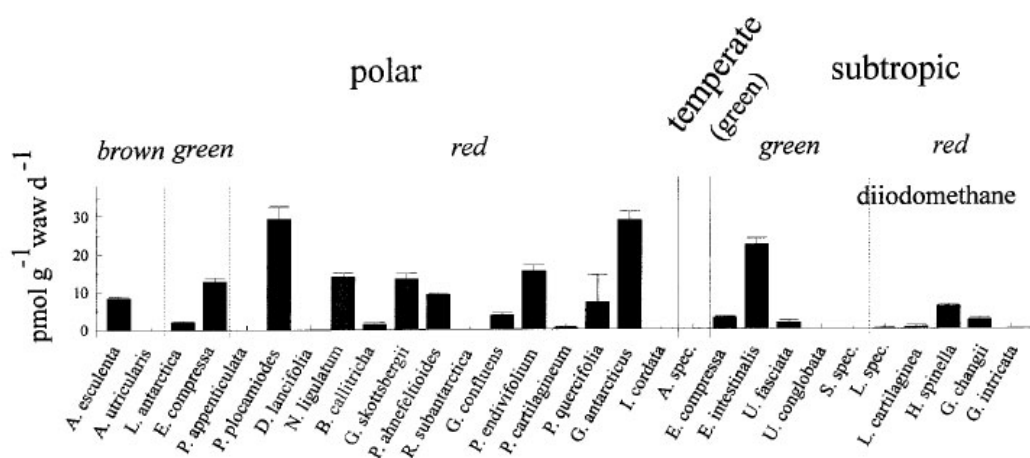
Πρόσφατες έρευνες έχουν αποδώσει μέρος των σχηματιζόμενων αερολυμάτων σε οξειδία του ιωδίου. Ο O'Dowd³¹ και οι συνεργάτες του βασιζόμενοι στο γεγονός ότι διάφορα θαλάσσια φύκη εκπέμπουν ιωδιωμένες ενώσεις που μπορούν να φωτοδιασπαστούν προς παραγωγή οξειδίων του ιωδίου, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι η φωτοδιάσπαση του CH_2I_2 παρουσία O_3 παράγει πληθώρα αερολυμάτων³². Στο σχήμα που ακολουθεί περιγράφονται οι χημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα για τη παραγωγή αερολυμάτων από το CH_2I_2 .



(Σ.3.2) Μηχανισμός αποικοδόμησης του CH_2I_2 με φωτόλυση

Μια από τις προσπάθειες που έγιναν να διεκρινιστούν οι πηγές διάφορων ιωδιωμένων ενώσεων και ιδιαίτερα του CH_2I_2 είναι και αυτή των Giese και Laturnus το 1999. Μελετήθηκαν διάφορα είδη macro φυκών τόσο από πολικές, όσο και από υποτροπικές περιοχές, προκειμένου να προσδιοριστούν οι εκπομπές τους σε πτητικές

ιωδιωμένες ενώσεις. Στο σχήμα απεικονίζονται οι τιμές που μετρήθηκαν για το ρυθμό εκπομπής CH₂I₂ από διάφορα macro φύκη. Μέγιστες τιμές έδωσαν τρία είδη φυκών τα α) P.plocamiodes, β) G.antarcticus και γ) E.intestinalis.



(Σ.3.3) Εκπομπές CH₂I₂ από διάφορα φύκη

Στο πίνακα (Π.3.2) φαίνεται η παγκόσμια ετήσια εισροή ιωδιωμένων υδρογονανθράκων στη ατμόσφαιρα από macro φύκη.

compound	atmospheric input	
	based on av release rates (10 ⁶ g yr ⁻¹)	based on max release rates (10 ⁶ g yr ⁻¹)
CH ₃ I	0.92	11
CH ₃ CH ₂ I	1.5	6.4
CH ₃ CHICH ₃	2.7	26
CH ₃ CH ₂ CH ₂ I	0.98	3.5
CH ₂ CI	1.7	20
CH ₃ CH ₂ CHICH ₃	0.3	0.70
CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ I	0.24	3.0
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ I	0.99	2.8
CH ₂ I ₂	39	172.3
iodine (total)	42	210.4

(Π.3.2) Συνολικές ποσότητες ιωδιωμένων ενώσεων που απελευθερώνονται στη ατμόσφαιρα

Η συνολική ετήσια εισροή υπολογίστηκε στα 4.2 x 10⁷ gr ιωδίου. Είναι εμφανές ότι το CH₂I₂ συνεισφέρει κατά 80% στην ατμοσφαιρική εισροή ιωδίου, ενώ το CH₃I το οποίο για πολύ καιρό θεωρούνταν ο κύριος μεταφορέας ιωδίου από τους ωκεανούς στην ατμόσφαιρα συνεισφέρει μόνο κατά 5% στο συνολικό ποσοστό. Η μέχρι τώρα παγκόσμια μεταφορά ιωδίου από τους ωκεανούς στην ατμόσφαιρα έχει υπολογιστεί στα 10¹¹ – 10¹² gr ιωδίου ανά χρόνο. Η τιμή αυτή είναι 4-5 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτήν που υπολογίστηκε στη συγκεκριμένη έρευνα για τα macro

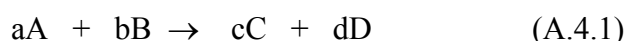
φύκη. Προκύπτει λοιπόν το συμπέρασμα ότι τα θαλάσσια macro φύκη ίσως να μην είναι η κύρια πηγή βιογενούς ιωδίου, αν και έχουν σημαντική τοπική επίδραση στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις ιωδίου. Στις πολικές και παράκτιες περιοχές στις οποίες τα macro φύκη αναπτύσσονται σε μεγάλα βάθη και σε πολλές χιλιάδες χιλιόμετρα ακτογραμμής, έχουν παρατηρηθεί υψηλότερες τιμές πτητικών αλογονανθράκων σε σχέση με αυτές που έχουν βρεθεί στις ανοιχτές θάλασσες.

Οι πτητικές ιωδιωμένες ενώσεις και κυρίως το CH_2I_2 αποτελούν πρόδρομες ενώσεις για το σχηματισμό δευτερογενών αερολυμάτων. Η αφθονία των παραγόμενων σωματιδίων είναι τέτοια που μπορεί να επηρεάσει το ενεργειακό ισοζύγιο της γης. Συνεπώς περαιτέρω μελέτη κρίνεται απαραίτητη προκειμένου να προσδιοριστεί η σημασία αυτών των ενώσεων για τις όποιες κλιματικές αλλαγές. Οι επιστήμονες οφείλουν να προσδιορίσουν επαρκέστερα τις πηγές των ιωδιωμένων ενώσεων αλλά και να στη πληρέστερη κατανόηση του μηχανισμού παραγωγής αερολυμάτων από αυτές. Ένα επιπλέον θέμα που πρέπει να διευκρινιστεί είναι και η έκταση (τοπικό ή παγκόσμιο φαινόμενο) που λαμβάνει χώρα ο παραπάνω μηχανισμός.

ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Υπάρχουν δύο βασικοί λόγοι για τους οποίους η ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων αποτελεί ενδιαφέρον και χρήσιμο αντικείμενο. Ο πρώτος είναι η πρακτική ανάγκη να προβλέπουμε πόσο γρήγορα ένα μίγμα που αντιδρά πλησιάζει την ισορροπία. Ο ρυθμός εξέλιξης της αντίδρασης εξαρτάται από ελεγχόμενες μεταβλητές όπως η συγκέντρωση, η πίεση, η θερμοκρασία και η παρουσία καταλύτη και συνεπώς είναι δυνατόν να επισπευτεί μια χημική διεργασία με κατάλληλη επιλογή συνθηκών. Ο δεύτερος λόγος σχετίζεται με τη μελέτη της ταχύτητας μιας αντίδρασης στην κατανόηση του μηχανισμού της αντίδρασης.

Οι χημικές μεταβολές που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης μπορούν να περιγραφούν από μια στοιχειομετρική εξίσωση:



όπου τα a, b υποδηλώνουν τον αριθμό των μορίων των A, B που αντιδρούν και παράγουν C, D μόρια αντίστοιχα. Η μεταβολή της σύστασης του αντιδρώντος μίγματος με το χρόνο ορίζεται ως η ταχύτητα αντίδρασης³³. Για τη παραπάνω αντίδραση η ταχύτητα ορίζεται ως u :

$$u = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (\text{E.4.1})$$

Οι περισσότερες αντιδράσεις δεν συμβαίνουν όπως δείχνει η στοιχειομετρία της εξίσωσης, αλλά μπορεί να παρεμβαίνουν αρκετά στάδια με το σχηματισμό ενός ή περισσοτέρων ενδιάμεσων ενώσεων. Κάθε επιμέρους στάδιο μιας αντίδρασης είναι γνωστό ως στοιχειώδης αντίδραση, ή αλλιώς, στοιχειώδης είναι μια αντίδραση που συμβαίνει σε ένα μόνο στάδιο. Για μια στοιχειώδη διμοριακή αντίδραση:



η ταχύτητα αντίδρασης ορίζεται όπως παραπάνω, ενώ ο νόμος που την περιγράφει παράγεται εμπειρικά και έχει τη μορφή:

$$u = -k[A][B] \quad (\text{E.4.2})$$

Όπου k ονομάζεται σταθερά ταχύτητας (ή συντελεστής ταχύτητας) και εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία.

Ο καθορισμός του νόμου της ταχύτητας εξυπηρετεί τρεις σκοπούς. Πρώτον παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού της ταχύτητας της αντίδρασης. Δεύτερον, αποτελεί οδηγό για τη διευκρίνιση του μηχανισμού της αντίδρασης και τρίτον επιτρέπει την ταξινόμηση των αντιδράσεων σύμφωνα με τη τάξη τους. Ως τάξη ορίζεται το άθροισμα των εκθετών στο οποίο υψώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων στην έκφραση του νόμου της ταχύτητας. Για παράδειγμα ο νόμος ταχύτητας $u = -k[A]$ περιγράφει μιας πρώτης τάξεως αντίδραση, ενώ ο νόμος ταχύτητας $u = -k[A][B]$ περιγράφει μια αντίδραση δεύτερης τάξης.

Ένας διαχωρισμός που αναφέρεται αποκλειστικά σε στοιχειώδεις αντιδράσεις είναι αυτός βάσει της *Μοριακότητας*, η οποία αντικατοπτρίζει τον αριθμό των αντιδρώντων που εμπλέκονται σε κάθε στοιχειώδες στάδιο. Για στοιχειώδεις αντιδράσεις μοριακότητα και τάξη ταυτίζονται. Σε γενικού τύπου αντιδράσεις, η τάξη αποτελεί μια αποκλειστικά, πειραματικά μετρήσιμη ποσότητα, ενώ η μοριακότητα αναφέρεται μόνο σε στοιχειώδεις διαδικασίες.

ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ – ΕΚΦΡΑΣΗ ARRHENIUS

Όπως έχει αναφερθεί, ο συντελεστής ταχύτητας μιας αντίδρασης είναι ανεξάρτητος των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και του χρόνου, αλλά εξαρτάται όμως από τη θερμοκρασία και σε ορισμένες περιπτώσεις από την πίεση. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία περιγράφηκε από τον *Svante Arrhenius* το 1889³⁴ με πειραματικές μετρήσεις. Ο Arrhenius πρότεινε ότι οι σταθερές ταχύτητας εξαρτώνται εκθετικά προς την αντίστροφη τιμή της θερμοκρασίας, δηλαδή:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{E.4.3})$$

Η παραπάνω σχέση είναι γνωστή ως εξίσωση Arrhenius, ενώ το γράφημα του $\ln k$ συναρτήσει του $1/T$ είναι γνωστό σαν διάγραμμα Arrhenius.

Οι ρίζες της παραπάνω έκφρασης βρίσκονται στις εξισώσεις Van't Hoff (1884)³⁵, βάσει των οποίων περιγράφηκε η εξάρτηση της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας K , από τη θερμοκρασία. Στην εξίσωση Arrhenius, η εξάρτηση του

συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία προέρχεται κυρίως από τον εκθετικό παράγοντα, ενώ ο προεκθετικός παράγοντας A στην πραγματικότητα εξαρτάται ασθενώς από τη θερμοκρασία. Οι μονάδες του A είναι ίδιες με αυτές του συντελεστή ταχύτητας k , εφόσον ο εκθετικός όρος είναι αδιάστατο μέγεθος.

Σε αυτό όμως που αξίζει να δώσουμε μεγαλύτερη βαρύτητα στην εξίσωση Arrhenius είναι η ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία ορίζεται ως εξής:

$$E_{act} = RT^2(\partial \ln k / \partial T)_V \quad (E.4.4)$$

Η E_{act} υποδηλώνει το ποσό της ενέργειας που χρειάζονται τα αντιδρώντα ώστε να αντιδράσουν και να οδηγήσουν σε προϊόντα. Στην περίπτωση που η ενέργεια ενεργοποίησης είναι θετική, ο συντελεστής ταχύτητας k , αυξάνει ανάλογα με τη θερμοκρασία. Υπάρχουν όμως αντιδράσεις, οι οποίες εμφανίζουν αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης (ο συντελεστής ταχύτητας μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας). Τέτοιες αντιδράσεις συνήθως συμβαίνουν με περίπλοκους χημικούς μηχανισμούς, που περιλαμβάνουν συνήθως τη δημιουργία μετασταθών ενδιάμεσων συμπλόκων^{36,37}.

Η βασική και αξιόπιστη μέθοδος για την εύρεση της E_{act} είναι η δημιουργία ενός διαγράμματος Arrhenius του πειραματικά μετρούμενου $\ln k$ συναρτήσει του $1/T$. Η κλίση του διαγράμματος αντιπροσωπεύει το λόγο $(-E_{act}/R)$, ενώ η τομή με το κάθετο άξονα είναι το $\ln A$. Ανάλογα με τις μονάδες που θα χρησιμοποιηθούν για το R υπολογίζεται και η E_{act} σε kJ/mol ή kcal/mol ($1 \text{ cal} = 4.184 \text{ Joule}$).

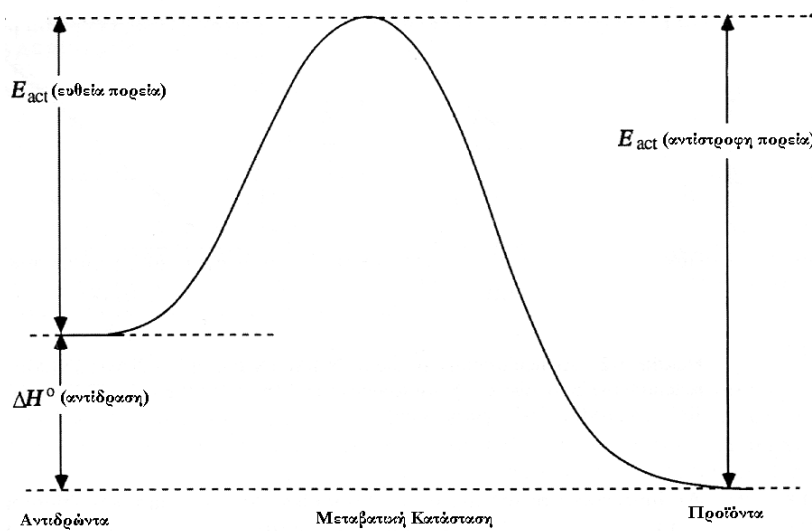
Σε μια δυναμική ενεργειακή επιφάνεια, η ενέργεια ενεργοποίησης προέρχεται από το ενεργειακό φράγμα μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων, ενώ η ενεργειακή διαφορά μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων ισούται με τη διαφορά των ενθαλπιών σχηματισμού τους.

$$\Delta H^0_{αντιδρασης} = \Delta H^0_{προϊόντων} - \Delta H^0_{αντιδρώντων} \quad (E.4.5)$$

Μια ενδόθερμη αντίδραση έχει μεγάλο $\Delta H^0_{αντιδρασης}$ και δεν θα μπορεί να γίνει αυθόρμητα παρά μόνο σε μεγάλες θερμοκρασίες. Αντίθετα μια εξώθερμη αντίδραση μπορεί να συμβεί αυθόρμητα εκτός εάν χαρακτηρίζεται από μεγάλη E_{act} . Σε αυτή την περίπτωση η αντίδραση θα είναι αργή σε χαμηλές θερμοκρασίες και θα παρατηρείται μεγάλη αύξηση της ταχύτητας στις υψηλές θερμοκρασίες. Η ενθαλπία μιας στοιχειώδους αντίδρασης συχνά αποτελεί έναν οδηγό για την κατανόηση ενός πολύπλοκου μηχανισμού. Μια σημαντική σχέση που επίσης μπορεί να εξαχθεί από το

παρακάτω γράφημα είναι μεταξύ των ενεργειών ενεργοποίησης για την ευθεία και αντίστροφη αντίδραση.

$$E_{\text{act}}(\text{ευθείας}) - E_{\text{act}}(\text{αντίστροφης}) = E_{\text{act}}(\text{αντιδρασης})$$



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Βάσει του ορισμού της ταχύτητας αντίδρασης φαίνεται πως για να γίνει κινητική μελέτη μιας αντίδρασης, πρέπει να υπάρξει συσχέτιση των αντιδρώντων και προϊόντων με το χρόνο. Συνεπώς ένα πείραμα χημικής κινητικής πρέπει να πληροί τις ακόλουθες προϋποθέσεις¹:

- Τα αντιδρώντα αναμιγνύονται και φτάνουν σε κατάσταση αντίδρασης, σε χρονικό διάστημα αμελητέο, συγκριτικά με την ταχύτητα της αντίδρασης.
- Οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων μετρούνται συναρτήσει του χρόνου μετά την έναρξη της αντίδρασης.
- Η θερμοκρασία αντίδρασης καθορίζεται με ακρίβεια και είναι δυνατός ο έλεγχος της.

Τα παραπάνω κριτήρια μπορούν εύκολα να εκπληρωθούν σε αργές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην κλίμακα των λεπτών και των ωρών. Στην περίπτωση όμως ταχέων αντιδράσεων που συμβαίνουν στην αέρια φάση και σε μικρές συγκεντρώσεις ο χρόνος αντίδρασης είναι τάξεις μεγέθους μικρότερος. Έτσι για τη μέτρηση ταχέων αντιδράσεων έχουν αναπτυχθεί μια σειρά τεχνικών, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο γενικές κατηγορίες: α)τις σχετικές και β)τις απόλυτες τεχνικές.

ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

Οι σχετικές τεχνικές βρίσκουν εφαρμογή στη μελέτη αντιδράσεων μεταξύ σταθερών μορίων με άτομα ή ρίζες. Απαραίτητη προϋπόθεση για την μέτρηση ενός συντελεστή ταχύτητας είναι η γνώση του συντελεστή ταχύτητας μιας άλλης ένωσης με την οποία αντιδρά το δραστικό συστατικό.



Η εφαρμογή του νόμου της ταχύτητας στις δύο αντιδράσεις περιγράφεται από την έκφραση:

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k[X][RH] \quad (E.4.6)$$

$$-\frac{d[R'H]}{dt} = k_{ref}[X][R'H] \quad (E.4.7)$$

από την ολοκλήρωση των σχέσεων (E.4.6) και (E.4.7) προκύπτει:

$$\ln\left(\frac{[RH]_t}{[RH]_0}\right) = k[X]_{ss} t \quad (E.4.8)$$

$$\ln\left(\frac{[R'H]_t}{[R'H]_0}\right) = k_{ref}[X]_{ss} t \quad (E.4.9)$$

συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις

$$\ln\left(\frac{[RH]_t}{[RH]_0}\right) = \frac{k}{k_{ref}} \ln\left(\frac{[R'H]_t}{[R'H]_0}\right) \quad (E.4.10)$$

Από κατάλληλο γράφημα της παραπάνω σχέσης η κλίση δίνει k/k_{ref} , οπότε γνωρίζοντας το k_{ref} βρίσκουμε το k .

Οι σχετικές μέθοδοι στηρίζονται σε τρεις βασικές υποθέσεις:

- Η κατανάλωση των αντιδρώντων μορίων οφείλεται αποκλειστικά στην αντίδραση τους με το δραστικό συστατικό και όχι σε άλλες διαδικασίες.
- Δεν συμβαίνει επανασηματισμός των αντιδρώντων, με δευτερογενείς διαδικασίες.
- Η μέτρηση των συγκεντρώσεων δεν περιέχει συνεισφορές από τα προϊόντα των αντιδράσεων.

Τα πλεονεκτήματα των σχετικών μεθόδων πηγάζουν από την εξαιρετική απλότητα ανάλυσης, αφού αυτή περιλαμβάνει μόνο τη μέτρηση συγκεντρώσεων σταθερών μορίων. Πιθανές δευτερογενείς αντιδράσεις, καθώς και ετερογενείς διαδικασίες, δεν μπορούν να επηρεάσουν την ακρίβεια των μετρήσεων, σε αντίθεση με τις απόλυτες τεχνικές, οι οποίες πολλές φορές υποφέρουν από τέτοιου είδους προβλήματα. Οι πιο συχνά μελετούμενες, με σχετικές μεθόδους αντιδράσεις, είναι αυτές μεταξύ ριζών $\text{OH}^{38,39}$ και ατόμων αλογόνων^{40,41} (Cl, F) με διάφορες ενώσεις.

ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

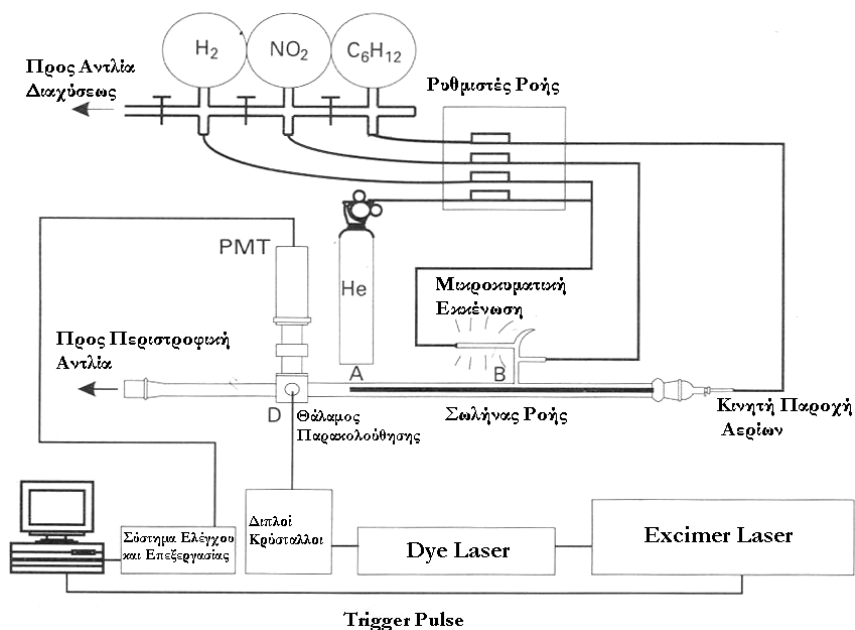
ΤΕΧΝΙΚΗ ΣΩΛΗΝΩΝ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ (SHOCK TUBES)

Η συγκεκριμένη τεχνική¹ χρησιμοποιείται για τη μελέτη στοιχειωδών αντιδράσεων που συμβαίνουν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Όπως αντιδράσεις καύσης και ανάφλεξης μιγμάτων με χρόνους ημιζωής μεταξύ 10^{-3} και 10^{-6} sec. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής έχει ως εξής: Οι πρόδρομες ενώσεις και τα αντιδρώντα, αφού αναμιχθούν στο σωλήνα κλονισμού, εκτίθενται σε μια πολύ γρήγορη αύξηση της πίεσης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την θέρμανση του μίγματος σε μερικές χιλιάδες K και την επαγόμενη διάσπαση των προδρόμων. Η αντίδραση των ενδιαμέσων παρακολουθείται με οπτικές τεχνικές, φασματοσκοπία μάζας, ή τεχνικές απορρόφησης.

Τα μειονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι δύο: Πρώτον η μέθοδος έναρξης της αντίδρασης δεν είναι επιλεκτική. Κάθε αντιδρών μπορεί να διασπαστεί μαζί με τα πρόδρομα μόρια των δραστικών αντιδρώντων, καταλήγοντας σε ένα μίγμα πολύ δραστικών μορίων. Δεύτερον μόνο μια εκθετική πτώση της συγκέντρωσης μπορεί να ληφθεί σε κάθε πείραμα, ενώ χρειάζεται μεγάλος αριθμός μετρήσεων, ώστε να αυξηθεί ικανοποιητικά ο λόγος S/N. Παρόλο αυτά η χρησιμοποίηση laser στις τεχνικές ανίχνευσης έχουν βελτιώσει σημαντικά την ευαισθησία και την ακρίβεια της τεχνικής.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΑΧΕΙΑΣ ΡΟΗΣ

Στο σχήμα (Σ.4.1) φαίνεται το μεγαλύτερο μέρος της τεχνικής:

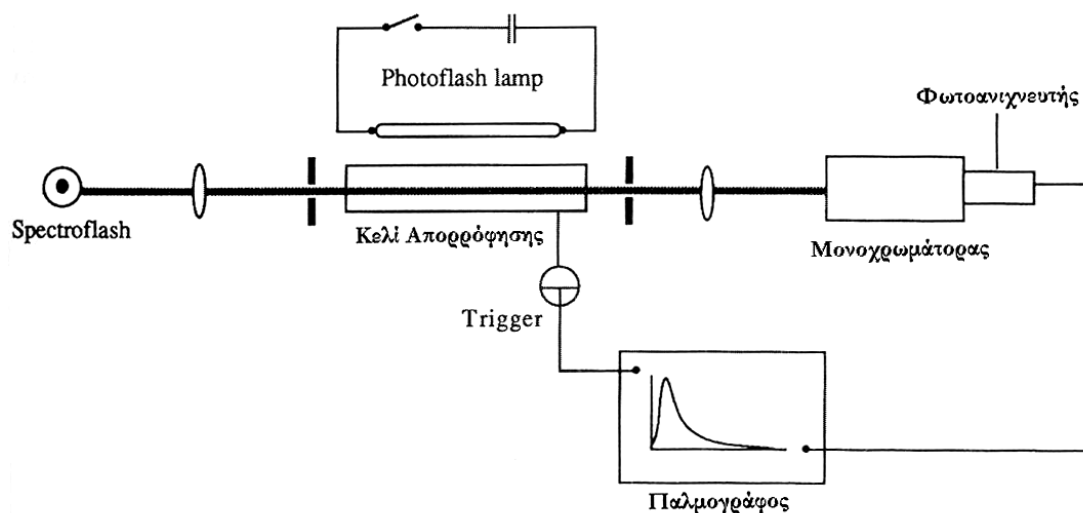


(Σ.4.1) Μικρογραφία της τεχνικής ταχείας ροής

Η σταθερά ταχύτητας στη συγκεκριμένη τεχνική υπολογίζεται από ένα διάγραμμα της εκθετικής πτώσης του δραστικού συστατικού συναρτήσει της απόστασης του εγχυτήρα (και επιπλέον του χρόνου αντίδρασης)⁴². Η σταθερά ψευδοπρώτης τάξης ($[X:OH, Cl] \ll [RH], k' = k[RH]$) μπορεί να υπολογιστεί από το διάγραμμα $[X] = f(t)$, ενώ η ολική k από ένα διάγραμμα της k' ως προς το $[RH]$. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα της τεχνικής είναι η δυνατότητα παραγωγής μιας μεγάλης ποικιλίας ατόμων και ριζών. Μειονέκτημα της τεχνικής είναι οι περιπλοκές που μπορούν να προέλθουν από ετερογενείς διαδικασίες.

ΤΕΧΝΙΚΗ ΣΤΙΓΜΙΑΙΑΣ ΦΩΤΟΛΥΣΗΣ

Στο σχήμα (Σ.4.2) φαίνεται το μεγαλύτερο μέρος της τεχνικής της στιγμιαίας φωτόλυσης.



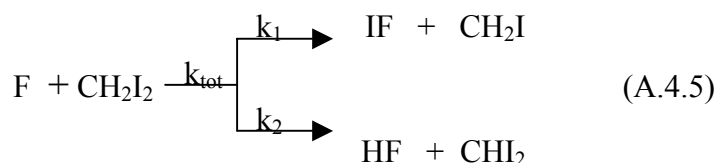
(Σ.4.2) Μικρογραφία της τεχνικής στιγμιαίας φωτόλυσης

Στη συγκεκριμένη τεχνική^{43,44} τα δραστικά αντιδρώντα παράγονται από ένα φωτολυτικό παλμό και καταναλώνονται από τη διμοριακή αντίδραση της οποίας η ταχύτητα πρέπει να μετρηθεί. Συνήθως το δεύτερο αντιδρών βρίσκεται σε περίσσεια, ώστε να εξασφαλίζονται συνθήκες ψευδοπρώτης τάξης. Έτσι η συγκέντρωση του δραστικού συστατικού παρουσιάζει εκθετική μείωση με το χρόνο και η σταθερά της αντίδρασης υπολογίζεται με τη βοήθεια μιας αναλυτικής τεχνικής πραγματικού χρόνου. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα⁴⁵ της τεχνικής είναι: α) η αντίδραση συμβαίνει στο κέντρο του αντιδραστήρα και συνεπώς το σύστημα είναι απαλλαγμένο από ετερογενείς διαδικασίες και β) το χρονικό παράθυρο για τη μέτρηση σταθερών ταχύτητας περιορίζεται από το χρόνο διάρκειας του παλμού του laser.

ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΚΑΙ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Η φασματομετρία μάζας αποτελεί, τόσο μια ποιοτική, όσο και μια ποσοτική αναλυτική τεχνική. Το κυριότερο κριτήριο για την εφαρμογή σε κινητικές μελέτες της συγκεκριμένης τεχνικής, είναι ο πλέον ακριβής προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των διάφορων ενώσεων. Αρχικά γίνεται βαθμονόμηση του συστήματος με τη χρήση προτύπων, ώστε να είναι δυνατή η συσχέτιση της έντασης του σήματος με τη συγκέντρωση. Για το προσδιορισμό της σταθεράς ταχύτητας μετράται η μεταβολή της συγκέντρωσης μιας ένωσης, που περιορίζεται από την ταχύτητα σάρωσης και την ταχύτητα απόκρισης της μεθόδου. Για το λόγο αυτό στα πειράματα πραγματικού χρόνου μετράται συνεχώς μια και μόνη μάζα (1 amu). Για να χρησιμοποιηθεί η συγκεκριμένη τεχνική απαραίτητη προϋπόθεση είναι κάποιες ή όλες οι ενώσεις που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση να βρίσκονται στην αέρια φάση ή να έχουν κάποια τάση ατμών. Έτσι οι αντιδράσεις που μελετούνται συμβαίνουν κατά κανόνα στην αέρια φάση.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνικής αποτελεί το γεγονός ότι μπορούν να παρακολουθούνται ταυτόχρονα οι συγκεντρώσεις πολλών ή και όλων των αντιδρώντων και προϊόντων της αντίδρασης. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για τη διερεύνηση της ύπαρξης δευτερογενών αντιδράσεων, αλλά κυρίως για τη μελέτη αντιδράσεων που μπορούν να καταλήξουν σε διαφορετικά προϊόντα. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η αντίδραση μεταξύ ατόμων F και CH₂I₂.



Η κινητική μελέτη και η εξαγωγή του λόγου διακλάδωσης (branching ratio) k_1/k_2 είναι εξαιρετικά δύσκολη με οποιαδήποτε άλλη τεχνική. Με τη φασματομετρία μάζας παρακολουθώντας τις σχετικές συγκεντρώσεις των IF και HF είναι δυνατό να μετρηθούν οι επιμέρους συντελεστές ταχύτητας των καναλιών (k_1, k_2)⁴⁶ και να προσδιοριστεί το ποσοστό προόδου της αντίδρασης για το κάθε μονοπάτι. Τέλος, τα γενικότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι η καθολικότητα εφαρμογής της και η πολύ μεγάλη ευαισθησία της. Έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για μελέτες σε συστήματα

ταχείας ροής^{47,48}, σχετικών ταχυτήτων, πυρόλυσης σε χαμηλές πιέσεις (VLPP)⁴⁹ και μελέτες με τη μέθοδο του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (VLPR)^{50,51}.

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΕΣΜΗΣ ΜΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ (VLPR)

Ένα από τα σημαντικότερα προβλήματα που έχει να αντιμετωπίσει μια πειραματική τεχνική χημικής κινητικής είναι αυτό της ύπαρξης δευτερογενών αντιδράσεων. Με τον όρο δευτερογενείς αντιδράσεις ορίζονται οι χημικές διαδικασίες που ακολουθούν την κύρια αντίδραση και οφείλονται στα προϊόντα της τελευταίας. Το πρόβλημα όμως γίνεται εντονότερο όταν οι δευτερογενείς διαδικασίες συναγωνίζονται την κύρια αντίδραση, με αποτέλεσμα την εσφαλμένη εκτίμηση του συντελεστή ταχύτητας.

Υπάρχουν όμως περιπτώσεις που μπορούν να αποφευχθούν οι δευτερογενείς διαδικασίες, είτε μελετώντας την αντίδραση στα αρχικά της στάδια περιορίζοντας το χρονικό παράθυρο παρατήρησης, είτε δημιουργώντας μια τεχνική συνεχούς ροής ώστε τα προϊόντα να απομακρύνονται ταχύτατα, με αποτέλεσμα να μην προλαβαίνουν να αντιδρούν δευτερογενώς. Δηλαδή το πείραμα πρέπει να συντελείται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ώστε ο χρόνος παραμονής των προϊόντων να είναι μικρός και η δειγματοληψία να είναι ταχεία. Η τεχνική του αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης VLPR (Very Low Pressure Reactor) ανταποκρίνεται σε όλες τις παραπάνω απαιτήσεις με πολύ μεγάλη επιτυχία. Η τεχνική VLPR αναπτύχθηκε από τον S.W.Benson και τους συνεργάτες⁴⁹⁻⁵¹ του και έκτοτε έχει χρησιμοποιηθεί για μια ποικιλία εφαρμογών, όπως μονομοριακές και ετερογενείς⁴⁹ αντιδράσεις, αλλά και στη μελέτη διμοριακών αντιδράσεων ατόμου-μορίου ή ελεύθερης ρίζας-μορίου στην αέρια φάση⁵²⁻⁵⁴, με στόχο την μέτρηση συντελεστών ταχύτητας και την εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το εύρος των συντελεστών ταχύτητας που έχουν μετρηθεί με τη συγκεκριμένη τεχνική είναι της τάξεως⁵⁵⁻⁵⁸ από 10^{-16} έως $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ VLPR

Η τεχνική στηρίζεται στην ταχεία ανάμιξη των αντιδρώντων στο χώρο αντίδρασης και ακολούθως στην άμεση και συνεχή εκκένωση αντιδρώντων και προϊόντων προς το θάλαμο υψηλού κενού. Η ροές εισόδου των αντιδρώντων και εξόδου του μίγματος της αντίδρασης (σε molecule s⁻¹) εξισώνονται με συνέπεια τη δημιουργία στάσιμης κατάστασης. Η ανίχνευση αντιδρώντων και προϊόντων καθώς και ο καθορισμός της συγκέντρωσης τους στον αντιδραστήρα γίνεται με την τεχνική της φασματομετρίας μάζας. Με κατάλληλη επεξεργασία των εντάσεων στάσιμης κατάστασης των χαρακτηριστικών κορυφών αντιδρώντων και προϊόντων προκύπτουν οι σταθερές ταχύτητας.

Ο αντιδραστήρας έχει κυλινδρικό σχήμα, είναι κατασκευασμένος από διπλότοιχο πυρίμαχο γυαλί (pyrex), ώστε να είναι εφικτή η θερμοστάτηση του, ενώ διαθέτει δύο ή τρεις εισόδους για την εισροή των αντιδρώντων και μια οπή διαφυγής (διαμέτρου 1-5 mm) προς το θάλαμο υψηλού κενού. Η ολική πίεση στον αντιδραστήρα διατηρείται χαμηλή (<2mTorr), ώστε να επικρατούν συνθήκες μοριακής ροής, δηλαδή η συχνότητα των κρούσεων των μορίων με τα τοιχώματα να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των διαμοριακών κρούσεων. Η απαίτηση που πρέπει να ικανοποιείται για να επικρατούν τέτοιες συνθήκες εκφράζεται με τον αριθμό Knudsen⁵⁹ και περιγράφει το λόγο της μέσης ελεύθερης διαδρομής λ των σωματιδίων προς μια χαρακτηριστική διάσταση του αντιδραστήρα, όπως η διάμετρος D .

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

Έτσι για τιμές του $L < 0.01$ (υψηλές πιέσεις) η ροή παρουσιάζει υδροδυναμική συμπεριφορά και χαρακτηρίζεται ως ιξώδης. Η μοριακή ροή επιτυγχάνεται σε χαμηλές πιέσεις και σε τιμές του $L > 1$, ενώ για τιμές από $0.01 < L < 1$ η ροή βρίσκεται στη περιοχή μεταξύ ιξώδους και μοριακής ροής. Επειδή η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι αρκετά μεγαλύτερη από τη διάμετρο του αντιδραστήρα οι κρούσεις των μορίων με τα τοιχώματα είναι σημαντικά περισσότερες από τις διαμοριακές. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ταχεία και αποτελεσματική ανάμιξη, αλλά και την εξασφάλιση της θερμικής ομογενοποίησης των αντιδρώντων. Επίσης, η μέση ελεύθερη διαδρομή μπορεί να συσχετιστεί με την πίεση από την παρακάτω σχέση:

$$\lambda = \frac{5.09}{P_{\mu}} \quad (\text{E.5.2})$$

λ : μέση ελεύθερη διαδρομή (cm)

P_{μ} : πίεση αντιδραστήρα (mTorr)

Έτσι ο αριθμός Knudsen δίνεται από τη σχέση:

$$L = \frac{5.09}{D \cdot P_{\mu}} \quad (\text{E.5.3})$$

Τα όρια διάκρισης της ροής είναι:

Ιξωδης ροή: $D \cdot P_{\mu} > 500$

Μεταβατική ροή: $5 < D \cdot P_{\mu} < 500$

Μοριακή ροή: $D \cdot P_{\mu} < 5$

Άρα για πιέσεις μερικών mTorr το σύστημα βρίσκεται σε συνθήκες μοριακής ροής.

Στην περίπτωση του αντιδραστήρα VLPR η χαρακτηριστική του διάσταση είναι η διάμετρος της οπής διαφυγής. Απόρροια αυτού του γεγονότος είναι κάθε αντιδραστήρας VLPR να χαρακτηρίζεται από ένα αριθμό κρούσεων Z_w των μορίων με τα τοιχώματα.

$$Z_w = \frac{A_v}{A_h} \quad (\text{E.5.4})$$

A_v : Η συνολική εσωτερική επιφάνεια του αντιδραστήρα

A_h : Η επιφάνεια οπής διαφυγής του αντιδραστήρα

Αν θεωρήσουμε συνθήκες μοριακής ροής, ο ρυθμός με τον οποίο διαφεύγουν τα σωματίδια από τον αντιδραστήρα είναι ίσος με το ρυθμό με τον οποίο συγκεκριμένη αριθμητική πυκνότητα σωματιδίων διέρχεται από την οπή διαφυγής

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4} \cdot c \cdot A_h \cdot (n_i) \quad (\text{E.5.5})$$

n_i : τρέχουσα αριθμητική πυκνότητα (molecule cm^{-3}) των μορίων τη χρονική στιγμή t

c : η μέση ταχύτητα των αερίων

$$c = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (\text{E.5.6})$$

T : απόλυτη θερμοκρασία σε Kelvin

M : μοριακή μάζα σε ατομικές μονάδες

Με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d(N/V)}{dt} \text{ (molecule cm}^{-3} \text{ s}^{-1}) \quad (\text{E.5.7})$$

συνάγεται ότι:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{c \cdot A_h}{4V} (n_t) \quad (\text{E.5.8})$$

Όπως παρατηρείται, η διαφυγή των μορίων περιγράφεται ως μια διαδικασία πρώτης τάξης και ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης ορίζεται ως η σταθερά διαφυγής k_{esc} :

$$k_{esc} = \frac{c \cdot A_h}{4V} \quad (\text{E.5.9})$$

Αντικαθιστώντας από την παραπάνω σχέση παίρνουμε ότι:

$$k_{esc} = 3.637 \times 10^3 \cdot \frac{A_h}{V} \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ s}^{-1} \quad (\text{E.5.10})$$

Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε το χρόνο παραμονής των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα ότι θα είναι αντιστρόφως ανάλογος του k_{esc} , για μια διαδικασία πρώτης τάξης.

$$t_r = \frac{1}{k_{esc}} = \frac{4V}{c \cdot A_h} \quad (\text{E.5.11})$$

Όπως φαίνεται από τη παραπάνω σχέση ο χρόνος επηρεάζει τον αριθμό των κρούσεων, σε αντίθεση με τη συχνότητα των κρούσεων:

$$\omega = \frac{Z_w}{t_r} = Z_w k_{esc} = \frac{c \cdot A_v}{4V} \quad (\text{E.5.12})$$

Παρατηρούμε ότι η συχνότητα των κρούσεων ω εξαρτάται μόνο από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα και είναι ανεξάρτητη του μεγέθους της σπής διαφυγής.

Σε τυπικούς αντιδραστήρες VLPR ο αριθμός των κρούσεων είναι $100 < Z_w < 2000$ molecule cm⁻² s⁻¹, ενώ ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται από $30 < t_r < 800$ ms.

Η τεχνική VLPR είναι σε θέση να μετατρέπει φασματομετρικά σήματα σε συγκεντρώσεις, βασιζόμενη στο γεγονός ότι στο χώρο αντίδρασης επικρατούν συνθήκες στάσιμης κατάστασης. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση των αντιδρώντων

στο αντιδραστήρα δεν μεταβάλλεται χρονικά, όταν η παροχή αντιδρώντων είναι σταθερή.

Η σχέση που περιγράφει την στάσιμη κατάσταση είναι:

$$\frac{d[M]}{dt} = 0 \quad (\text{E.5.13})$$

Όταν το M είναι κάποιο αντιδρών η «τύχη» του καθορίζεται από τρεις διαδικασίες εκ των οποίων οι δύο είναι φυσικές (εισροή, εκροή) και μια χημική λόγω αντίδρασης. Σε αυτή τη περίπτωση, η στάσιμη κατάσταση μπορεί να εκφραστεί ως ο αριθμός των μορίων M που εισέρχονται ανά μονάδα χρόνου και όγκου, και είναι ίσος με τον αριθμό των μορίων που διαφεύγουν στη μονάδα του χρόνου και του όγκου μαζί με τα μόρια που αντιδρούν.

$$\frac{\text{Αριθμός μορίων που εισέρχονται ανα sec}}{V} = u_{\text{esc}} + u_{\text{react}} \quad (\text{E.5.14})$$

Όπως παρατηρούμε η διαφυγή και η κατανάλωση μέσω αντίδρασης είναι συναγωνιστικές διαδικασίες, οπότε για να είμαστε σε θέση να βγάλουμε χρήσιμα συμπεράσματα πρέπει τα δύο μεγέθη να είναι συγκρίσιμα $u_{\text{esc}} \leq u_{\text{react}}$.

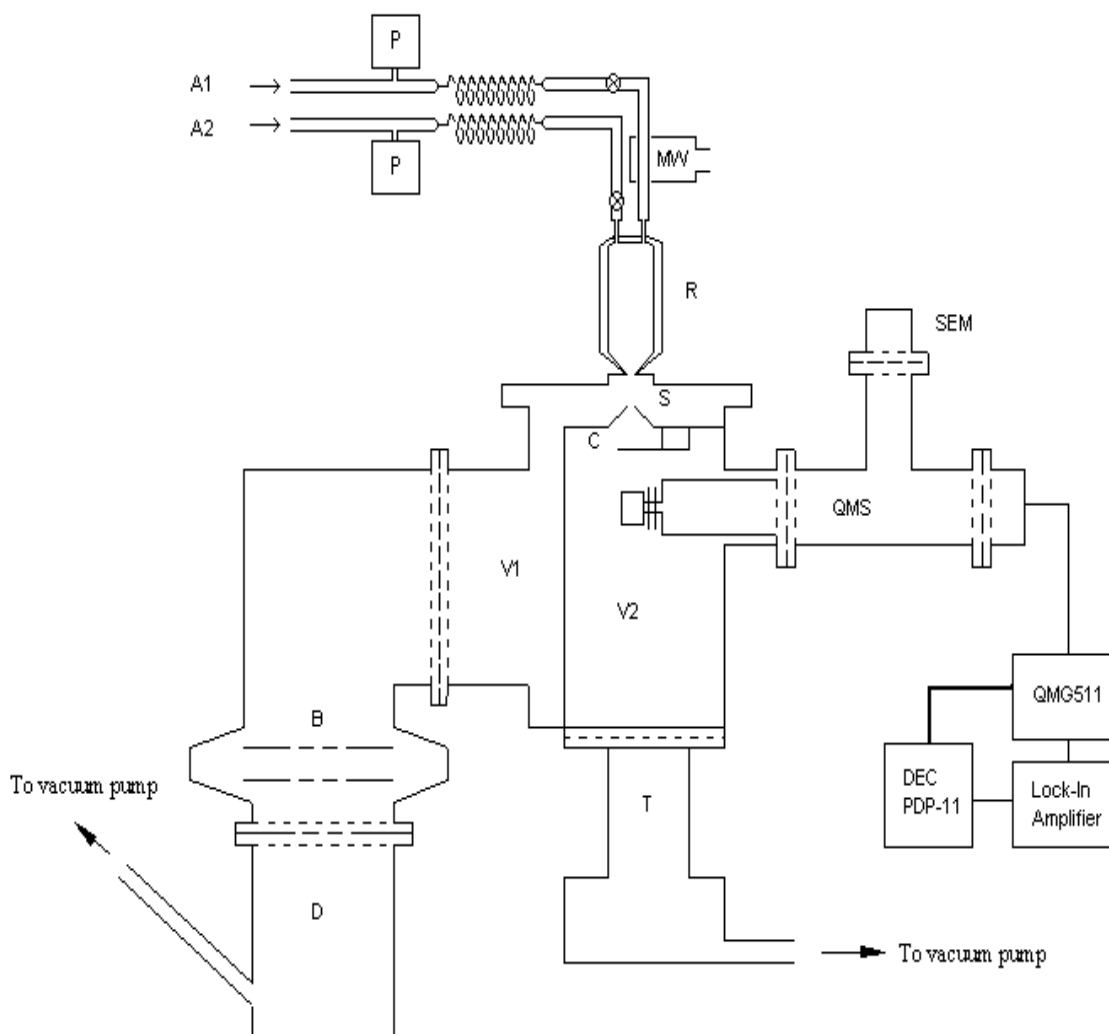
ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Στο σχήμα (Σ.5.1) φαίνεται το μεγαλύτερο μέρος της διάταξης VLPR. Ο αντιδραστήρας είναι κατασκευασμένος από γυαλί pyrex, όπως και ολόκληρη η γραμμή κενού από όπου και διοχετεύονται τα αέρια. Ο όγκος του αντιδραστήρα ποικίλλει από 45-300 cm³ ανάλογα με την αντίδραση που μελετάται. Επίσης είναι διπλότοιχος ώστε να είναι καθορισμένη η θερμοκρασία, με την κυκλοφορία νερού ή άλλου υγρού από ένα κυκλοφορητή (HAAKE D8). Ο αντιδραστήρας προσαρμόζεται πάνω στην εξωτερική επιφάνεια ενός μεταλλικού συστήματος υψηλού κενού και στεγανοποιείται με τη χρησιμοποίηση ενός ελαστικού δακτυλιδιού (O-Ring) στο σημείο επαφής. Η διαφυγή των μορίων από τον αντιδραστήρα στον χώρο υψηλού κενού γίνεται μέσω ενός συστήματος πολλαπλών οπών μεταβλητής διαμέτρου (1-

5mm), το οποίο δίνει τη δυνατότητα ρύθμισης του χρόνου παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα.

Ο θάλαμος υψηλού κενού είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και αποτελείται από δύο υποθαλάμους οι οποίοι αντλούνται ανεξάρτητα. Ο πρώτος θάλαμος αντλείται από μια αντλία διαχύσεως λαδιού (Balzers DIF 200) με ταχύτητα άντλησης 930 lit s^{-1} , ενώ ο δεύτερος από μια στριβιλομοριακή (turbomolecular Alcatel ATP 100) με ταχύτητα άντλησης 100 lit s^{-1} . Το κενό στον εσωτερικό θάλαμο είναι της τάξεως 10^{-7} mbar και μετράται με μανόμετρο ιονισμού καθόδου (Bayard-Alpert Ionization Gauge). Κάτω από την οπή διαφυγής βρίσκεται μια μεταλλική κατασκευή σε σχήμα κώνου (Skimmer), η οποία επιτρέπει την είσοδο στον εσωτερικό θάλαμο στα μόρια εκείνα με κατεύθυνση προς την περιοχή ιονισμού του φασματογράφου μάζας, διαμορφώνοντας έτσι μια μοριακή δέσμη διαμέτρου περίπου 3 mm. Ακριβώς μετά την είσοδο στον εσωτερικό θάλαμο υπάρχει ένας μηχανικός τεμαχιστής δέσμης (Tuning fork chopper) που αποτελείται από δύο μεταλλικές λεπίδες παλλόμενες με συχνότητα 200 Hz. Σκοπός της ύπαρξης του τεμαχιστή είναι η ημιτονοειδής διαμόρφωση της μοριακής δέσμης και ο διαχωρισμός του σήματος που προέρχεται από τη μοριακή δέσμη από το σήμα που προέρχεται από τα μόρια που κινούνται τυχαία στο θάλαμο ιονισμού με την βοήθεια ενός ενισχυτού Lock-in.

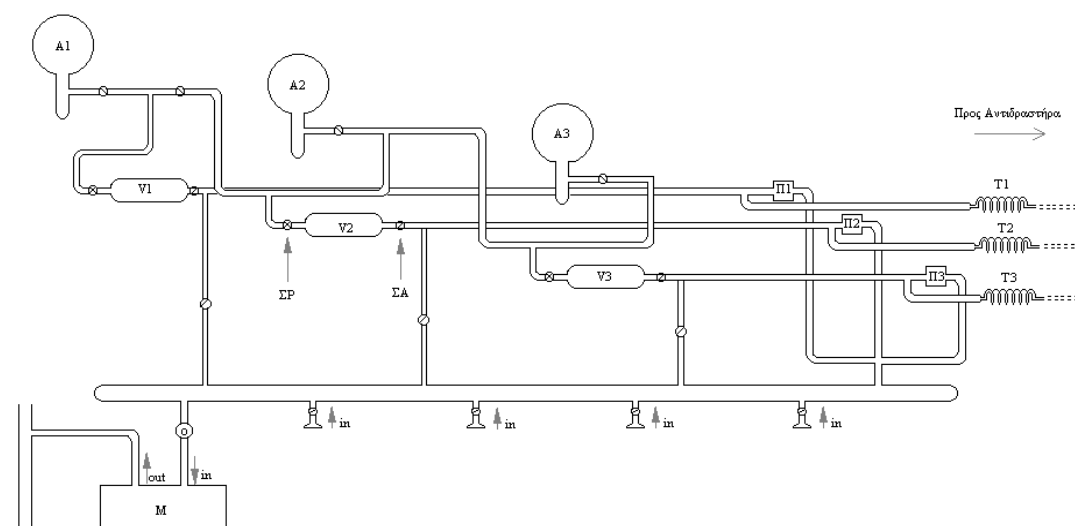
Τα κατιόντα που εξέρχονται από την πηγή ιονισμού διαχωρίζονται από ένα τετραπολικό αναλυτή μαζών (Quadrupole Mass Analyzer, QMA) και ανιχνεύονται με τη βοήθεια ενός δευτερεύοντα ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (Secondary Electron Multiplier, SEM), που βρίσκεται τοποθετημένος κάθετα προς τον άξονα του τετραπόλου. Η τάση που εφαρμόζεται στον ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή κυμαίνεται μεταξύ 1.5 και 3 kV. Το σήμα του φασματογράφου στέλνεται σε ένα ενισχυτή κλειδώματος φάσης (Lock-in Amplifier), στον οποίο εισάγεται ταυτόχρονα και το ημιτονοειδές σήμα του τεμαχιστή δέσμης, στην είσοδο αναφοράς. Ο ενισχυτής είναι σε θέση να διαχωρίσει τη διαφορά φάσης μεταξύ των δύο σημάτων με αποτέλεσμα να μπορεί να ενισχύσει το σήμα του φασματογράφου μάζας περίπου 100 φορές. Η έξοδος του ενισχυτή συνδέεται είτε με ένα καταγράφεα (Yokogawa Type 3033 X-Y Recorder), είτε μέσω μιας κάρτας (Analog-Digital) με έναν μικροϋπολογιστή (DEC microPDP-11/23), όπου και γίνεται η αποθήκευση και η περαιτέρω επεξεργασία των δεδομένων.



(Σ.5.1) Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος VLPR

Στο σχήμα (Σ.5.2) φαίνεται ένα μέρος της γραμμής κενού που τροφοδοτεί τον αντιδραστήρα με τα αέρια αντιδρώντα. Η τροφοδοσία των αερίων στο αντιδραστήρα γίνεται μέσω τριχοειδών σωλήνων διαστάσεως 135 cm x 1 mm, ώστε η παροχή αντιδρώντων να είναι μικρή ($10^{16} - 10^{17}$ molecule s^{-1}) και να πληρούνται οι συνθήκες Knudsen. Η αποθήκευση των αερίων γίνεται μέσα σε γυάλινες φιάλες, ώστε να είναι εύκολη η διοχέτευση τους στον αντιδραστήρα μέσω σωλήνων, ώστε να αποφεύγεται η διαρκής χρήση φιαλών υπερπίεσης. Επίσης χρησιμοποιούνται βοηθητικοί αποθηκευτικοί χώροι (Buffer Volumes), ώστε να επιτυγχάνεται σταθεροποίηση της πίεσης τροφοδοσίας, καθώς και της ροής για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Τα αέρια μπορούν να αποθηκευτούν, είτε καθαρά, είτε αραιωμένα σε κάποιο αδρανές αέριο (He, Ar), υποβοηθώντας την ταχεία ροή και την άμεση θερμική ισορροπία. Ο

προσδιορισμός της πίεσης των αντιδρώντων γίνεται με πυκνωτικά μενόμετρα μεμβράνης (Pressure Transducers), τα οποία είναι τοποθετημένα πριν τα τριχοειδή. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται είναι ειδικές για πιέσεις από 0 έως 60 Torr. Η βαθμονόμηση των μενομέτρων γίνεται σε τακτά χρονικά διαστήματα χρησιμοποιώντας μενόμετρα υδραργύρου και λαδιού. Τα πυκνωτικά μενόμετρα μετρούν τη διαφορά πίεσης που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο πλευρών της μεμβράνης. Για αυτόν ακριβώς το λόγο η πλευρά αναφοράς (Zero Pressure) αντλείται διαρκώς από μια περιστροφική αντλία και βρίσκεται συνεχώς κάτω από την ελάχιστη δυνατή πίεση (10^{-2} mbar).



(Σ.5.2) Σύστημα τροφοδοσίας της τεχνικής VLPR

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΟΧΗΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΩΝ

Ο προσδιορισμός της παροχής των αερίων στον αντιδραστήρα είναι απαραίτητος στην τεχνική VLPR καθώς αποτελεί τη φυσική διαδικασία παραγωγής των αντιδρώντων στο χώρο αντίδρασης. Το καθοριστικό σημείο στη ροή των αερίων είναι η διέλευση τους μέσω των τριχοειδών σωλήνων, οι οποίοι θα εξασφαλίσουν τις απαιτούμενες συνθήκες μοριακής ροής. Η διέλευση αερίων διαμέσου σωλήνων ή τριχοειδών (σωλήνων) περιγράφεται από την εξίσωση Poiseuille⁶⁰:

$$Q = \frac{\pi \alpha^4}{8nl} P_a (P_b - P_f) \quad (\text{E.5.15})$$

όπου Q: ρυθμός ροής (mole s⁻¹ cm⁻³)

l : μήκος τριχοειδούς (cm)

α: ακτίνα τριχοειδούς (cm)

n: ιξώδες αερίου (g cm⁻¹ s⁻¹)

P_b: πίεση πίσω από τα τριχοειδή (Pa)

P_f: πίεση μετά τα τριχοειδή (Pa)

P_a: μέση πίεση των P_b , P_f (Pa)

Τροποποιώντας την έκφραση Poiseuille ώστε να παρέχει το ρυθμό ροής σε μονάδες molecules s⁻¹

$$F = dn_x/dt = Q \frac{N_A}{RT} \quad \text{προκύπτει:} \quad (\text{E.5.16})$$

$$\frac{dn_x}{dt} = \frac{N_A}{RT} \frac{\pi \alpha^4}{8nl} P_a (P_b - P_f) \quad (\text{E.5.17})$$

n_x: ο αριθμός των μορίων του αντιδρώντος στη μονάδα του όγκου (n_x=N_x/V)

R: παγκόσμια σταθερά αερίων

T: απόλυτη θερμοκρασία

N_a: αριθμός Avogadro

Όταν η πίεση πριν τα τριχοειδή (P_b) είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μετά τα τριχοειδή (P_f) δηλαδή (P_b >> P_f) μπορούμε να θεωρήσουμε την εξής προσέγγιση: P_b - P_f = P_b και P_a = P_b/2

Άρα η εξίσωση παίρνει την ακόλουθη μορφή:

$$\frac{dn_x}{dt} = \frac{N_A}{RT} \frac{\pi \alpha^4}{8nl} P_a^2 \quad (\text{E.5.18})$$

Από την παραπάνω έκφραση φαίνεται ότι η παροχή είναι ανάλογη του τετραγώνου της πίεσης εισόδου (P_b) και θα μπορούσε να υπολογιστεί από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά (α, l) του τριχοειδούς και το ιξώδες του αερίου. Παρά ταύτα, είναι

προτιμότερο η παροχή των αερίων να υπολογίζεται πειραματικά μόνο από την πίεση τροφοδοσίας P_b με την παρακάτω διαδικασία:

$$PV = \frac{N}{N_a} RT \quad (\text{E.5.19})$$

Παρατηρούμε ότι ο ρυθμός μεταβολής του αριθμού των μορίων ενός αερίου, εξαιτίας της ροής, είναι ανάλογος του ρυθμού μεταβολής της πίεσης στη μονάδα του όγκου.

$$F = \frac{dN}{dt} = \frac{VN_a}{RT} \frac{dP}{dt} \quad (\text{E.5.20})$$

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει:

$$\frac{dP_b}{dt} = \frac{\pi a^4}{16Vnl} P_b^2 \quad (\text{E.5.21})$$

Θεωρώντας κατά τη διάρκεια του πειράματος δεν αλλάζει η θερμοκρασία δωματίου

η ποσότητα $\frac{\pi a^4}{16Vnl}$ είναι σταθερή ποσότητα (K)

Αν ολοκληρώσουμε τη σχέση από $t=0$ έως t , προκύπτει η σχέση που συνδέει την πίεση με το χρόνο.

$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = qt \quad (\text{E.5.22})$$

όπου P_0 : αρχική πίεση

P_t : πίεση μετά από χρόνο t

Η παραπάνω σχέση προβλέπει ότι ένα διάγραμμα της αντίστροφης πίεσης $1/P$ με το χρόνο t είναι ευθεία γραμμή με κλίση q . Για την κατασκευή του παραπάνω διαγράμματος και τη μέτρηση της σταθεράς q , μια ποσότητα αερίου αφήνεται να ρεύσει για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα μέσω τριχοειδούς, ενώ η πίεση στο δοχείο τροφοδοσίας καταγράφεται σε τακτά χρονικά διαστήματα καθώς μειώνεται συνεχώς. Γνωρίζοντας το q , η ροή υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$F = \frac{dn}{dt} = \frac{N_a}{RT} q P_b^2 \quad \text{ή αλλιώς } F = A_f P_b^2 \quad (\text{E.5.23})$$

Η ποσότητα A_f ονομάζεται συντελεστής ροής και είναι χαρακτηριστικός για κάθε αέριο ή μίγμα αερίων που ρέει. Όταν ο όγκος είναι εκφρασμένος σε lit, η σταθερά k

σε $\text{Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$ και το $R = 62.364 \text{ lt Torr Kelvin}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, οι μονάδες του συντελεστή ροής είναι $\text{Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Στην περίπτωση αερίων μιγμάτων μικρής περιεκτικότητας, η ροή καθορίζεται από τη ροή του φέροντος αδρανούς αερίου (He) και περιγράφεται από την σχέση:

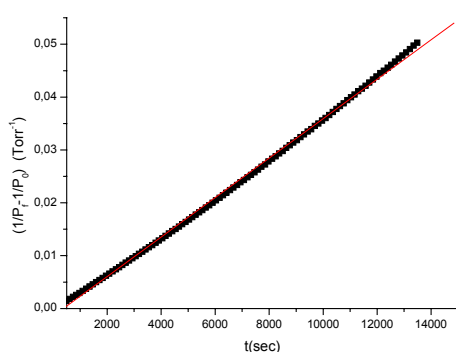
$$F_x = (p_x\%) A_f P_b^2 \quad (\text{E.5.24})$$

Όπου $(p_x\%)$ η επι τοις εκατό περιεκτικότητα του μίγματος στο συστατικό X.

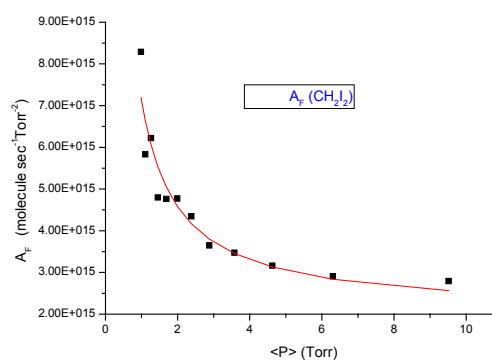
Η εξίσωση Poiseuille προϋποθέτει την ικανοποίηση ορισμένων απαιτήσεων όπως η ασυμπίεστότητα του αερίου, η σταθερότητα της μεταφορικής ταχύτητας του αερίου σε όλο το μήκος του τριχοειδούς, η έλλειψη στροβίλων και η μηδενική ταχύτητα του αερίου στα τοιχώματα του τριχοειδούς. Πειραματικά έχει παρατηρηθεί μια ελαφρά εξάρτηση του συντελεστή A_f από την πίεση τροφοδοσίας, με αποτέλεσμα ο συντελεστής ροής να εμφανίζεται μεγαλύτερος του αναμενομένου σε χαμηλές πιέσεις. Η εξάρτηση αυτή εμφανίζεται σαν καμπυλότητα στο διάγραμμα $1/P$ με το t όπου σε χαμηλές πιέσεις η κλίση αυξάνει. Η μη γραμμική συμπεριφορά λαμβάνεται υπόψη κατά την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων. Έτσι, ο πειραματικός προσδιορισμός του A_f δεν γίνεται με τη λήψη της μέσης τιμής των μετρήσεων, αλλά προβλέπεται η εξάρτηση του από την πίεση, προσομοιώνοντας την καμπύλη του διαγράμματος με μια εξίσωση της μορφής:

$$A_{\text{corr}} = A + \frac{B}{P} \quad (\text{E.5.25})$$

όπου A και B οι συντελεστές που προκύπτουν από την προσομοίωση (fit).



(A.5.1) Διάγραμμα αντίστροφης πίεσης προς το χρόνο



(A.5.2) Διάγραμμα μέτρησης A_f για το CH_2I_2

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΔΙΑΦΥΓΗΣ

Η τεχνική VLPR είναι στην πραγματικότητα μια «σχετική» τεχνική, όπου οι κινητικές μετρήσεις είναι δυνατές εξαιτίας του ανταγωνισμού μεταξύ της χημικής κατανάλωσης (αντίδρασης) ενός συστατικού και της διαφυγής του από τον αντιδραστήρα. Έτσι ο προσδιορισμός της σταθεράς ταχύτητας διαφυγής είναι πολύ σημαντικός παράγων για τρεις κυρίως λόγους: (α) Για το προσδιορισμό του χρόνου παραμονής κάθε ένωσης στον αντιδραστήρα, άρα και του χρόνου που έχει να αντιδράσει. (β) Για την εξαγωγή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης και (γ) για τη συσχέτιση του σήματος του φασματογράφου μάζας με τη συγκέντρωση κάθε ένωσης στον αντιδραστήρα.

Σύμφωνα με τη κινητική θεωρία των αερίων, ο ρυθμός με το οποίο εξέρχονται τα μόρια από ένα δοχείο μέσω μιας οπής ισούται με το ρυθμό το οποίο συγκρούονται τα μόρια ανά μονάδα επιφάνειας (Z_w) επί την επιφάνεια της οπής (A_h).

$$-\frac{dN}{dt} = Z_w A_h \quad (\text{E.5.26})$$

$$\text{ισχύει όμως:} \quad Z_w = \frac{\bar{c} N}{4V} \quad (\text{E.5.27})$$

Η ταχύτητα διαφυγής δίνεται από την μεταβολή της συγκέντρωσης του μορίου στον αντιδραστήρα, στη μονάδα του χρόνου.

$$u_{esc} = -\frac{dN}{dt} \frac{1}{V} = \frac{\bar{c} A_h N}{4V} \frac{1}{V} \quad (\text{E.5.28})$$

η αλλιώς

$$u_{esc} = \frac{\bar{c} A_h N_a}{4V} [M] = K_{esc} [M] \quad (\text{E.5.29})$$

$$\text{όπου} \quad k_{esc} = 3.637 \times 10^3 \frac{A_h}{V} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{ή} \quad k_{esc} = A_{esc} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{E.5.30})$$

Όπως φαίνεται, ενώ η σταθερά ταχύτητας διαφυγής εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και τη μάζα του διαφεύγοντος αερίου, ο συντελεστής διαφυγής A_{esc} εξαρτάται μόνο από τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε αντιδραστήρα.

Με άλλα λόγια προσδιορίζοντας το A_{esc} για ένα συγκεκριμένο αντιδραστήρα είναι δυνατόν να μετρηθεί το k_{esc} οποιουδήποτε μορίου χωρίς ξεχωριστό πείραμα. Παρόλο που είναι εφικτή η μέτρηση του A_{esc} από χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα προτιμάται η πειραματική του μέτρηση, μέσω της απότομης διακοπής της ροής του αερίου και την καταγραφή της χρονικής μεταβολής της έντασης της κορυφής.

Ολοκληρώνοντας ισχύει:

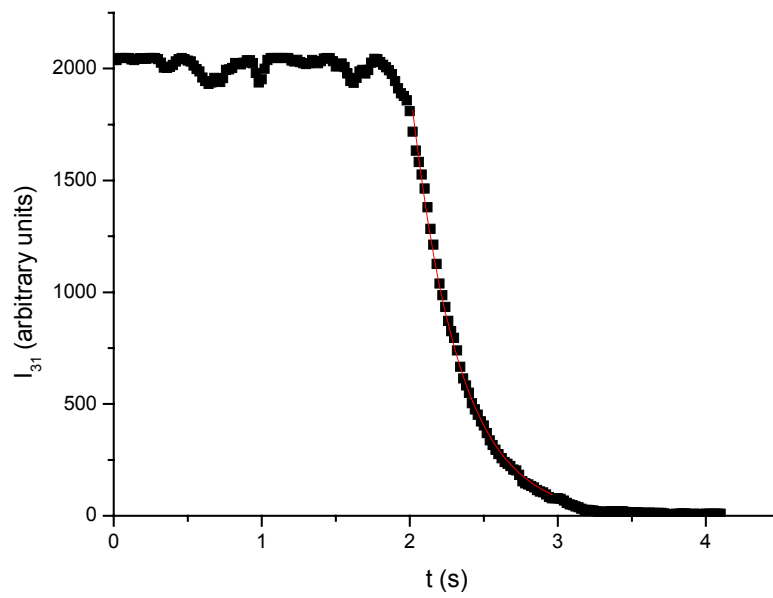
$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = -k_{esc} t \quad \frac{[M]}{[M_0]} = e^{-k_{esc} t} \quad (E.5.31)$$

Η συγκέντρωση του $[M]$ στον αντιδραστήρα συνδέεται γραμμικά με το σήμα μιας συγκεκριμένης κορυφής στο φασματογράφο μάζας, οπότε και η μείωση του σήματος είναι επίσης εκθετική.

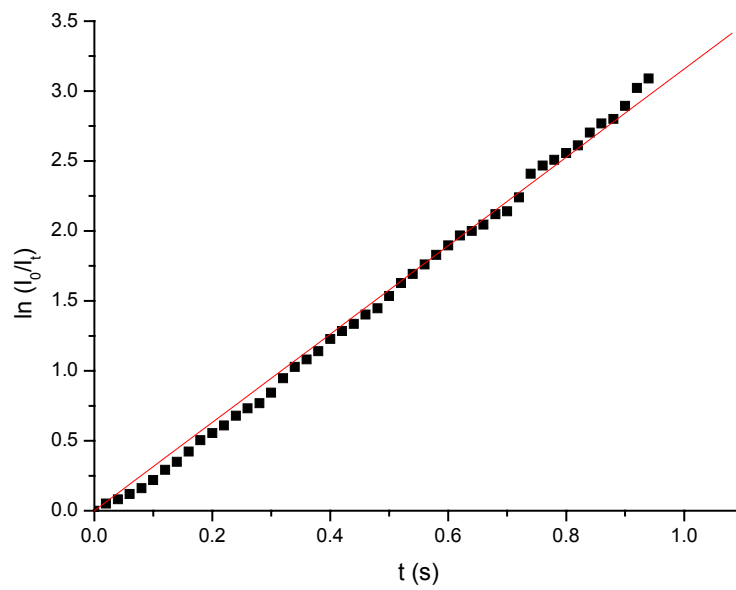
$$\ln \frac{[I]}{[I_0]} = -k_{esc} t \quad \frac{[I]}{[I_0]} = e^{-k_{esc} t} \quad (E.5.32)$$

Η παραπάνω σχέση προβλέπει ότι ένα διάγραμμα $\ln(I)/(I_0)$ με το χρόνο t θα είναι ευθεία με κλίση k_{esc} . Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για το προσδιορισμό του k_{esc} είναι η εξής:

Το αέριο αφήνεται να ρεύσει για μικρό χρονικό διάστημα έως ότου αποκατασταθεί η στάσιμη κατάσταση στον αντιδραστήρα και σταθεροποιηθεί η ένταση μιας χαρακτηριστικής του κορυφής. Η ροή του αερίου διακόπτεται απότομα με το κλείσιμο μιας βαλβίδας τοποθετημένης λίγο πιο πάνω από την είσοδο του αντιδραστήρα, ώστε η μόνη διαδικασία που συντελείται από εκεί και πέρα να είναι η διαφυγή των μορίων. Η όλη διαδικασία μελετάται αποτυπώνοντας την εκθετική μείωση του σήματος στον καταγραφέα ή στον μικροϋπολογιστή, μέσω του ενισχυτή Lock-in. Η μέτρηση της k_{esc} επιβεβαιώνει ότι με τη συγκεκριμένη πειραματική τεχνική μπορούν να μελετηθούν διαδικασίες σε πραγματικό χρόνο. Μάλιστα, οι αντιδράσεις που μπορούν να μελετηθούν περιορίζονται στη κλίμακα των ms, όχι λόγω ταχύτητας απόκρισης της τεχνικής ανίχνευσης, αλλά λόγω ελάχιστου χρονικού παραθύρου ολοκλήρωσης του ενισχυτή Lock-in (10 ms).



(Δ.5.3) Εκθετική μείωση της έντασης κατά τη διαφυγή των μορίων από τον αντιδραστήρα



(Δ.5.4) Λογαριθμική προσαρμογή της έντασης της με το χρόνο

ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΕΝΤΑΣΗΣ ΣΗΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ

Βασική παράμετρος των κινητικών πειραμάτων, όπου η αντίδραση παρακολουθείται με φασματομετρία μάζας, είναι η συσχέτιση της έντασης του σήματος (I_M) με τη συγκέντρωση του αντιδρώντος $[M]$ στην αντίδραση. Έτσι αναμένεται, η ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής του μορίου M , να είναι ανάλογη της ροής των μορίων στο θάλαμο ιονισμού και να σχετίζονται μέσω της σχέσης :

$$I = q_M F_M \quad (\text{E.5.33})$$

q_M : συντελεστής αναλογίας έντασης ροής

F_M : ροή του M στο θάλαμο ιονισμού

Επειδή όμως η F_M είναι ανάλογη της συγκέντρωσης στάσιμης κατάστασης στον αντιδραστήρα, αναμένεται και η ένταση της χαρακτηριστικής κορυφής του M , να είναι ανάλογη της συγκέντρωσης M_{ss} .

$$I = A_M [M]_{ss} \quad (\text{E.5.34})$$

Η συγκέντρωση στάσιμης κατάστασης, για την περίπτωση που δεν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση, μετράται μέσω της σχέσης:

$$\frac{F_{in}}{V} = \frac{F_{out}}{V} \quad (\text{E.5.35})$$

όπου $F = dN/dt$ (molecule s^{-1}) είναι η παροχή του αερίου στον αντιδραστήρα

Αν αντικαταστήσουμε στην έκφραση που περιγράφει την διαφυγή F_{out} προκύπτει:

$$\frac{F_{in}}{V} = k_{esc} [M]_{ss} \quad \text{ή} \quad [M]_{ss} = \frac{F_{in}}{V k_{esc}} \quad (\text{E.5.36})$$

Είναι φανερό ότι αν είναι γνωστή η k_{esc} , και ο όγκος του αντιδραστήρα και λαμβάνοντας υπόψη ότι η σχέση που διέπει τις δύο ποσότητες μπορεί να τροποποιηθεί τελικά στη μορφή:

$$I_M = \alpha_M F_{in,M} \quad (\text{E.5.37})$$

α_M : συντελεστής βαθμονόμησης έντασης και ροής

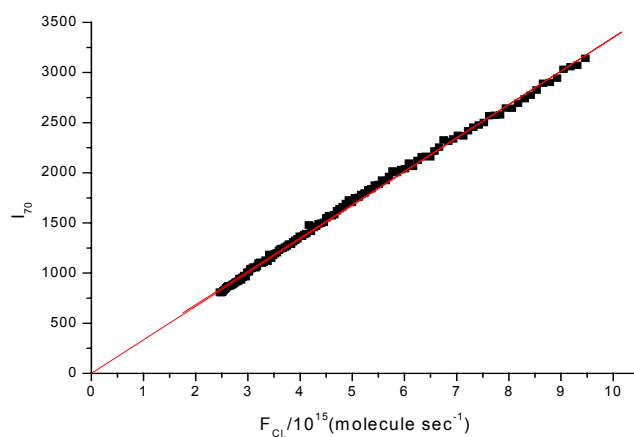
Η ποσότητα α_M ενσωματώνει πληροφορίες τόσο για την ικανότητα εμφάνισης μιας χαρακτηριστικής κορυφής, όσο και για το ποσό των μορίων που εισέρχονται στην

περιοχή ιονισμού. Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις καταλήγουμε στην εξής εξίσωση:

$$[M]_{ss} = \frac{I_M}{a_M V k_{esc}} \quad (\text{E.5.38})$$

Ο συντελεστής a_M για κάποιο είδος μορίων M προκύπτει πειραματικά από την παραπάνω σχέση με την ακόλουθη διαδικασία: Η ένταση μιας κορυφής του M καταγράφεται για ένα σχετικό μεγάλο εύρος παροχής $F_{in,M}$ και στη συνέχεια κατασκευάζεται διάγραμμα της έντασης I_M με την $F_{in,M}$ τα οποία συσχετίζονται γραμμικά και η κλίση της ευθείας δίνει το a_M .

Ενώ ο συντελεστής βαθμονόμησης a_M μιας ένωσης M για μια χαρακτηριστική κορυφή και μια συγκεκριμένη ενέργεια ηλεκτρονίων ιονισμού αναμένεται να είναι σταθερός, εντούτοις παρατηρούνται μικρές μεταβολές με το χρόνο. Οι μεταβολές οφείλονται κυρίως στον ηλεκτρονικό θόρυβο του φασματογράφου μάζας. Για αυτό το λόγο οι μετρήσεις του a_M κάθε ένωσης γίνονται συχνά στα κινητικά πειράματα, σε μεγάλο εύρος πιέσεων, ώστε να εξομοιωθούν οι συνθήκες μέτρησης εντάσεων κορυφών και συγκεντρώσεων.

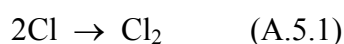


(4.5.5) Διάγραμμα μέτρησης συντελεστή βαθμονόμησης για το Cl_2

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ

Το ατομικό χλώριο παράγεται με μικροκυματική εκκένωση ενός ρέοντος μίγματος Cl₂/He περιεκτικότητας από (5-30%) σε μοριακό χλώριο, χρησιμοποιώντας ακτινοβολία συχνότητας 2450 MHz, οποία παράγεται από μια γεννήτρια μικροκυματικής ισχύος (EMS Microtron 200 MkIII). Η μικροκυματική ακτινοβολία εφαρμόζεται μέσω μιας κοιλότητας McCaroll που βρίσκεται τοποθετημένη (2-5 cm) πάνω από την είσοδο του αντιδραστήρα. Το τμήμα του σωλήνα όπου εφαρμόζεται η μικροκυματική ισχύς, είναι κατασκευασμένο από χαλαζία (για αντοχή σε μεγάλες θερμοκρασίες) και μπορεί να ψύχεται εξωτερικά με παροχή πεπιεσμένου αέρα. Η διαδικασία παραγωγής ατόμων χλωρίου ξεκινάει με τη στιγμιαία δημιουργία ηλεκτρικών φορέων μέσα στο αέριο μίγμα, με τη χρήση ενός πηνίου Tesla και αυτοσυντηρείται με τη μικροκυματική ακτινοβολία (35 W) που εφαρμόζεται εξωτερικά της γραμμής του μίγματος.

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια επιταχύνονται παρουσία του μικροκυματικού πεδίου και αποκτούν υψηλές κινητικές ενέργειες. Ακολούθως με ένα τρόπο όμοιο αυτού της μοριακής θραυσματοποίησης, ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του μητρικού αερίου, με αποτέλεσμα την επιπλέον παραγωγή ηλεκτρονίων και ιόντων. Από το σημείο αυτό και έπειτα η μικροκυματική εκκένωση είναι αυτοσυντηρούμενη και δεν απαιτείται παραγωγή φορτίων με τη χρήση του πηνίου Tesla. Σε μικρή απόσταση από την περιοχή εφαρμογής της μικροκυματικής ισχύος, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια με τα θετικά ιόντα επανασυνδυάζονται για την παραγωγή ηλεκτρικά ουδετέρων ριζών. Όταν η πίεση είναι αρκετά χαμηλή, ο επανασυνδυασμός ριζών δεν είναι πιθανώς, ενώ τυχόν προϊόντα επανασυνδυασμού προέρχονται κυρίως από ετερογενείς διαδικασίες με τη συμμετοχή των τοιχωμάτων.



Για να αποφευχθούν φαινόμενα ετερογενούς επανασυνδυασμού των ατόμων, γίνεται επίστρωση της επιφάνειας του χαλαζία με ένα λεπτό στρώμα μίγματος βορικού/φωσφορικού οξέος, το οποίο έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικό στην ελαχιστοποίηση της ετερογενούς επανασύνδεσης ατόμων χλωρίου. Όταν δεν χρησιμοποιηθεί επίστρωση στο σωλήνα χαλαζία η μετατροπή του Cl₂ σε Cl είναι της τάξεως (50-70%), με μόνο μειονέκτημα την παρουσία Cl₂ στον αντιδραστήρα και τη

συνεισφορά από τη θραυσματοποίηση του ($\text{Cl}_2^+ \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{Cl}$) στην κορυφή $m/z=35$ (~7%).

Μια ακόμη παρατήρηση είναι ότι το ποσοστό διάσπασης του μοριακού χλωρίου αυξάνεται όταν στη περιοχή της μικροκυματικής εκκένωσης υπάρχουν ίχνη υγρασίας, πράγμα που εξηγείται, είτε με καταλυτική δράση των ατόμων υδρογόνου που προέρχονται από τη διάσπαση του νερού, είτε με μηχανισμό μεταφοράς ενέργειας μέσω διεγερμένων μορίων νερού. Ένας πειραματικός παράγοντας που πρέπει να ελέγχεται είναι η ισχύς της γεννήτριας, η οποία για τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες τίθεται ~35 Watt, ώστε να αποφεύγεται το φαινόμενο δημιουργίας μετασταθών ηλεκτρονιακών καταστάσεων των μορίων του φέροντος αερίου.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ

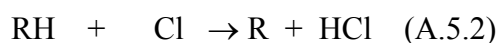
Ο απόλυτος προσδιορισμός του συντελεστή βαθμονόμησης παρουσιάζει αρκετές πειραματικές δυσκολίες, εξαιτίας μιας σειράς εξωγενών παραγόντων που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη. Τα προβλήματα σχετίζονται τόσο με τη σταθερότητα της μικροκυματικής εκκένωσης, όσο και με την τάση του υδροχλωρίου (το οποίο σχηματίζεται κατά τις αντιδράσεις του Cl με τα οξέα του επιστρώματος) να προσροφάται στις επιφάνειες που συναντά στη διαδρομή προς τον αντιδραστήρα. Η ροή του ατομικού χλωρίου στον αντιδραστήρα περιγράφεται από την έκφραση:

$$F_{\text{Cl}} = 2\beta F_{\text{Cl}_2} - F_{\text{HCl}} \quad (\text{E.5.39})$$

Όπου F : η ροή διαφόρων σωματιδίων διαμέσου των τριχοειδών

B : ποσοστό διάσπασης του μοριακού χλωρίου

Ο λόγος των συντελεστών βαθμονόμησης Cl και HCl έχουν υπολογιστεί από πειράματα αντιδράσεων μεταφοράς υδρογόνου.



Όπου καταγράφονταν οι μεταβολές των εντάσεων του ($\Delta I_{Cl}, \Delta I_{HCl}$) αυξανόμενης της συγκέντρωσης του RH. Προέκυψε ότι:

$$\frac{a_{Cl}}{a_{HCl}} \cong 1.3$$

Ισχύει όμως ότι: $I_{Cl} = a_{Cl} F_{Cl}$

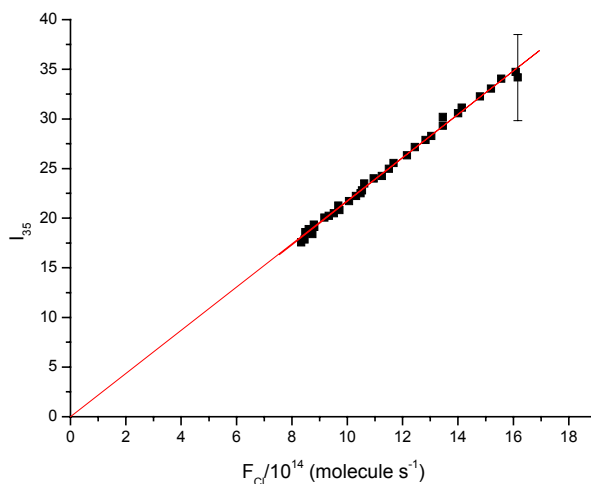
Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι:

$$F_{Cl} = \frac{2\beta F_{Cl_2}}{1 + \frac{I_{HCl}}{1.3I_{Cl}}} \quad (E.5.40)$$

Όπου I_{Cl} : ένταση κορυφής Cl ($m/z=35$)

I_{HCl} : ένταση κορυφής HCl ($m/z=36$)

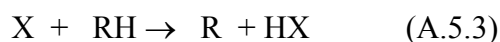
Όπως φαίνεται για το προσδιορισμό του a_{Cl} πρέπει να μετρηθούν ταυτόχρονα οι εντάσεις των κορυφών I_{Cl} , I_{HCl} και I_{Cl_2} , το ποσοστό διάσπασης του Cl_2 , η ροή του F_{Cl_2} αλλά και η πίεση τροφοδοσίας του μίγματος Cl_2/He .



(Δ.5.6) Διάγραμμα μέτρησης του συντελεστή βαθμονόμησης a_{Cl} του Cl

ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

Έστω η απλή διμοριακή αντίδραση:



Με την εισαγωγή των αντιδρώντων X και RH στον αντιδραστήρα και την επίτευξη στάσιμης κατάστασης, η μεταβολή της συγκέντρωσης του δραστικού αντιδρώντος δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{F_{in_X}}{V_c} = k_1 [X]_r [RH]_r + k_{esc} [X]_r \quad (\text{E.5.41})$$

Όπου F_{in_X} : παροχή του X (molecule s^{-1})

$[X]_r, [RH]_r$: στάσιμες συγκεντρώσεις (molecule cm^{-3})

k_{esc} : σταθερά διαφυγής του X

Όταν δεν έχουμε αντίδραση η διαφυγή του μορίου περιγράφεται από τη σχέση:

$$\frac{F_{in_X}}{V_c} = \frac{F_{out_X}}{V_c} = k_{esc_X} [X]_0 \quad (\text{E.5.42})$$

Όταν η παροχή ανά μονάδα όγκου F_{in_X}/V_c κρατηθεί σταθερή προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$k_{esc_X} [X]_0 = k_1 [X]_r [RH]_r + k_{esc_X} [X]_r \quad (\text{E.5.43})$$

ή

$$\Delta[X] k_{esc_X} = k_1 [X]_r [RH]_r \quad \text{με } \Delta[X] = [X]_0 - [X]_r \quad (\text{E.5.44})$$

Επειδή οι συγκεντρώσεις συνδέονται γραμμικά με την ένταση του σήματος του φασματογράφου μάζας ($[X] = \frac{I_X}{a_X k_{esc_X} V_c}$), για την ίδια ένωση οι λόγοι συγκεντρώσεων θα είναι και λόγοι εντάσεων.

$$\frac{\Delta[X]}{[X]_r} k_{esc_X} = \left(\frac{I_{(X)_0}}{I_{(X)_r}} - 1 \right) k_{esc_X} = k_1 [RH]_r \quad (E.5.45)$$

όπου $I_{(X)_0}$: η ένταση του σήματος όταν ρέει μόνο το X

$I_{(X)_r}$: η ένταση του σήματος X κατά την αντίδραση

Είναι εμφανές ότι το διάγραμμα της ποσότητας $(I_{(X)_0}/I_{(X)_r} - 1)k_{esc_X}$ με το $[RH]_r$ θα είναι ευθεία με κλίση k_1 . Άρα κατά την πειραματική διαδικασία πρέπει να μετρηθούν

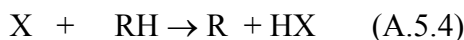
τα $I_{(X)_0}$, $I_{(X)_r}$, η συγκέντρωση του RH μέσω της σχέσης $([RH] = \frac{I_{RH}}{a_{RH} k_{esc_{RH}} V_c})$ και το

k_{esc} του αντιδρώντος.

Στην περίπτωση βραδέων αντιδράσεων ($k \leq 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) είναι δυνατόν με περίσσεια του αντιδρώντος RH να επιτευχθούν συνθήκες ψευδοπρώτης τάξης και η συγκέντρωση (RH) να είναι πρακτικά αμετάβλητη. Τότε η στάσιμη συγκέντρωση του RH μπορεί να υπολογιστεί πιο απλά από τη σχέση:

$$[RH]_r = [RH]_0 = \frac{F_{inRH}}{V_c k_{esc_{RH}}} \quad (E.5.46)$$

ΜΕΤΡΗΣΗ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΤΟΥ RH



Για την παραπάνω αντίδραση η σχέση που εκφράζει την στάσιμη κατάσταση για το αντιδρών RH δίνεται:

$$\frac{F_{inRH}}{V_c} = k_1 [X]_r [RH]_r + k_{esc_{RH}} [RH]_r \quad (E.5.47)$$

η οποία μπορεί να γραφεί:

$$k_{escRH} [RH]_0 = k_1 [X]_r [RH]_r + k_{escRH} [RH]_r \quad (E.5.48)$$

ή

$$\Delta[RH] k_{escRH} = k_1 [X]_r [RH]_r \quad \text{με } \Delta[X] = [X]_0 - [X]_r \quad (E.5.49)$$

$$\frac{\Delta[RH]}{[RH]_r} k_{escRH} = \left(\frac{I_{(RH)_0}}{I_{(RH)_r}} - 1 \right) k_{escRH} = k_1 [X]_r \quad (E.5.50)$$

Άρα μπορεί να κατασκευαστεί ένα διάγραμμα $(I_{(RH)_0}/I_{(RH)_r} - 1)k_{esc,RH}$ με το $[X]_r$ και από τη κλίση της ευθείας να προκύψει ο συντελεστής ταχύτητας k_1 .

Είναι προφανές ότι η σταθερά k που υπολογίζεται με τους δύο παραπάνω τρόπους πρέπει να έχει την ίδια τιμή, μέσα στα όρια του πειραματικού λάθους. Η σύγκριση των δύο σταθερών μπορεί να δείξει αν κάποιο από τα δύο αντιδρώντα καταναλώνονται με κάποια άλλη διαδικασία (δευτερογενή, ετερογενή). Σε αυτή την περίπτωση η σταθερά ταχύτητας που υπολογίζεται με βάση το ένα αντιδρών θα είναι μεγαλύτερη από αυτή που υπολογίζεται με βάση το άλλο. Η παραπάνω σύγκριση ισοδυναμεί με τη σύγκριση της μεταβολής των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων επί τη σταθερά διαφυγής τους ($\Delta[X]k_{esc,X} \approx \Delta[RH]k_{esc,RH}$) που αντιστοιχεί στο ισοζύγιο μάζας των αντιδρώντων (mass balance).

ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Όπως έχει αναφερθεί στη τεχνική VLPR οι δευτερογενείς αντιδράσεις καθώς και οι περιπλοκές που οφείλονται στην παρουσία τους εύκολα μπορούν να ελαχιστοποιηθούν, επιλέγοντας προσεκτικά τις πειραματικές συνθήκες. Για παράδειγμα, έστω η διμοριακή αντίδραση του δραστικού συστατικού X και του αντιδρώντος RH .



Η οποία ακολουθείται από μια δευτερογενή:



Αν εφαρμόσουμε συνθήκες στάσιμης κατάστασης για το R προκύπτει:

$$\frac{F_{in,R}}{V} = k_1[X][RH] - k_2[X][RH] - k_{esc,R}[R] \quad (E.5.51)$$

Επειδή όμως δεν υπάρχει ροή του R ($F_{in,R}/V=0$) παρά μόνο δημιουργία η σχέση παίρνει τη μορφή:

$$k_2[X][R] = k_1[X][RH] - k_{esc,R}[R]_r \quad (E.5.52)$$

όπου k_1 , k_2 , οι σταθερές ταχύτητας των παραπάνω αντιδράσεων αντίστοιχα και k_{esc} η ταχύτητα διαφυγής.

Προβλήματα μπορούν να προκύψουν μόνο όταν η σταθερά ταχύτητας αντίδρασης της δευτερογενούς είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή της κύριας αντίδρασης, οπότε η διατάραξη των συγκεντρώσεων είναι σημαντική. Η σημασία μιας δευτερογενούς αντίδρασης μπορεί να ελεγχθεί μέσω της ανισότητας:

$$t_r k_2[X] \ll 1 \quad (E.5.53)$$

t_r : μέσος χρόνος παραμονής του προϊόντος που καταναλώνεται από τη δευτερογενή αντίδραση.

k_2 : σταθερά ταχύτητας δευτερογενούς

$[X]$: συγκέντρωση αρχικού αντιδρώντος

Έτσι για ελαχιστοποιηθεί η δευτερογενής αντίδραση συνήθως:

α) Χρησιμοποιείται αντιδραστήρας κατάλληλου όγκου, ώστε να μειωθεί ο χρόνος t_r , αλλά να μπορεί να μελετηθεί η κύρια αντίδραση.

β) Το πείραμα διεξάγεται σε μικρές συγκεντρώσεις δραστικού συστατικού ($< 5 \times 10^{11}$ molecule cm^{-3}), που ενδέχεται να συμμετέχει στη δευτερογενή.

γ) Το πείραμα διεξάγεται σε συνθήκες περίσσειας του σταθερού αντιδρώντος μορίου για την ελαχιστοποίηση της συγκέντρωσης του δραστικού αντιδρώντος στον αντιδραστήρα.

Αν παρόλα αυτά η δευτερογενής αντίδραση δεν μπορεί να αποφευχθεί συμπεριλαμβάνεται στην κινητική εξίσωση κατανάλωσης των αντιδρώντων και αφαιρείται η συνεισφορά της. Όταν η σταθερά ταχύτητας της δευτερογενούς k_2 είναι γνωστή, η αφαίρεση της συνεισφοράς είναι απλή. Στην περίπτωση στην οποία η k_2 δεν είναι γνωστή, η τεχνική παρέχει τη δυνατότητα καθορισμού της, αν η σταθερά ταχύτητας της κύριας αντίδρασης καθοριστεί βάση της κατανάλωσης του αντιδρώντος που δεν συμμετέχει στη δευτερογενή αντίδραση.

ΕΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ

Όλες οι τεχνικές χαμηλής πίεσης υποφέρουν από ετερογενείς διαδικασίες κατανάλωσης του δραστικού συστατικού πάνω στις επιφάνειες με τις οποίες έρχεται σε επαφή. Είναι φανερό ότι οι συντελεστές ταχύτητας που μετρούνται με βάση την κατανάλωση του δραστικού αντιδρώντος θα είναι λανθασμένες, όταν οι ετερογενείς διαδικασίες κατανάλωσης δεν λαμβάνονται υπόψη. Οι ετερογενείς διαδικασίες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες: α) Διαδικασίες στις οποίες η σταθερά ταχύτητας ετερογενούς κατανάλωσης του δραστικού συστατικού είναι σταθερή και ανεξάρτητη από την παρουσία άλλων ουσιών. β) Διαδικασίες στις οποίες η ταχύτητα ετερογενούς κατανάλωσης αυξάνεται με την παρουσία άλλων ουσιών.

Οι ετερογενείς διαδικασίες της πρώτης κατηγορίας ελαχιστοποιούνται με ειδικά επιστρώματα, επί της εσωτερικής επιφάνειας του αντιδραστήρα, χημικά αδρανών υλικών (κορεσμένα φθοριωμένα πολυμερή, TEFLON[®] FEP-120), αλλά ακόμα και αν δεν εξαλείφεται η συνεισφορά τους είναι ιδιαίτερα χρήσιμο να μετρηθεί με ακρίβεια και να ληφθεί υπόψη. Η εμφάνιση όμως ετερογενών διαδικασιών της δεύτερης κατηγορίας αποτελεί ένα δύσκολο πρόβλημα, αφού η ταχύτητα κατανάλωσης του δραστικού συστατικού θα περιέχει στην έκφραση της και τη συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας. Η συνεισφορά όμως τέτοιων διαδικασιών είναι σπάνιες στη τεχνική VLPR και τροποποιώντας κατάλληλα τις πειραματικές συνθήκες είναι δυνατό να ληφθούν υπόψη.

Η ετερογενής κατανάλωση ατομικού χλωρίου στη τεχνική VLPR ονομάζεται «φαινόμενο τοιχώματος» (wall effect), ενώ η μέτρηση του στηρίζεται στη μεταβολή της έντασης της κορυφής του ατομικού χλωρίου σαν συνάρτηση του χρόνου παραμονής στον αντιδραστήρα. Η έκφραση της συνθήκης στάσιμης κατάστασης για το ατομικό χλώριο, όταν χρησιμοποιούνται οπές διαμέτρου 2 mm και 5 mm μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\text{Οπή 5mm: } \frac{F_{Cl}}{V} = k_{esc_{Cl}}^5 [Cl]_5 + k_w [Cl]_5 \quad (\text{E.5.54})$$

$$\text{Οπή 2mm: } \frac{F_{Cl}}{V} = k_{esc_{Cl}}^2 [Cl]_2 + k_w [Cl]_2 \quad (\text{E.5.55})$$

Θεωρώντας πάντα ότι η ετερογένεια, είναι πρώτης τάξης ως προς τη συγκέντρωση του Cl

k_{esc}^5, k_{esc}^2 : σταθερές διαφυγής για τις οπές 5mm, 2mm

$[Cl]_2, [Cl]_5$: συγκεντρώσεις ατομικού χλωρίου για τις οπές 2mm, 5mm

Επειδή οι παροχές είναι ίδιες, εξισώνοντας τα δύο μέλη προκύπτουν:

$$k_{escCl}^5 [Cl]_5 + k_w [Cl]_5 = k_{escCl}^2 [Cl]_2 + k_w [Cl]_2 \quad (E.5.56)$$

Αν οι συγκεντρώσεις του ατομικού χλωρίου εκφραστούν σαν συνάρτηση των εντάσεων των κορυφών χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$[Cl] = \frac{I_{Cl}}{a_{Cl} V k_{escCl}} \quad (E.5.57)$$

Αποδεικνύεται ότι η σταθερά k_w είναι:

$$k_w = \frac{(I_{Cl}^5 - I_{Cl}^2) k_{escCl}^2 k_{escCl}^5}{I_{Cl}^2 k_{escCl}^5 - I_{Cl}^5 k_{escCl}^2} \quad (E.5.58)$$

όπου I_{Cl}^5 και I_{Cl}^2 οι εντάσεις των κορυφών του χλωρίου που μετρούνται για τις οπές 5 mm και 2 mm αντίστοιχα.

Όταν η ετερογενής κατανάλωση του χλωρίου δεν ανιχνευτεί με το παραπάνω πείραμα, η πιθανότητα ετερογένειας ελέγχεται και μετρώντας την σταθερά ταχύτητας της προς μελέτη αντίδρασης χρησιμοποιώντας διαφορετικές οπές διαφυγής. Η k που υπολογίζεται σε όλες τις περιπτώσεις θα πρέπει να είναι η ίδια.

ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ CH₂I₂ ΜΕ ΑΤΟΜΙΚΟ Cl

Στόχος της παρούσας διατριβής είναι η μέτρηση των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης του ατομικού χλωρίου με το CH₂I₂, το οποίο είναι η κύρια πηγή ιωδίου στην ατμόσφαιρα. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα πέραν του καθαρού επιστημονικού ενδιαφέροντος, έχουν και ατμοσφαιρικό ενδιαφέρον για την πληρέστερη κατανόηση των μηχανισμών αντιδράσεων των ιωδοαλκανίων.

Τα πλαίσια στα οποία θα κινηθεί η συγκεκριμένη εργασία είναι τα εξής:

- Χαρακτηρισμός του μηχανισμού αντίδρασης, αλλά και των πρωτογενών προϊόντων αποικοδόμησης κατά την αντίδραση με το ατομικό χλώριο.
- Μέτρηση των κινητικών παραμέτρων (της ενέργειας ενεργοποίησης και του προεκθετικού παράγοντα) της συγκεκριμένης αντίδρασης για ένα εύρος θερμοκρασιών 273 - 363 K.
- Επιλεκτική δημιουργία ριζών είτε με Cl ή με F για τη μελέτη και το προσδιορισμό των δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης τους, κατά την αντίδραση τους με το O₂.
- Εμπλουτισμός βάσεων κινητικών δεδομένων, για την περαιτέρω εφαρμογή τους σε διάφορα θεωρητικά μοντέλα, στα οποία γίνεται προσπάθεια για τη μελέτη της δυναμικής της ατμόσφαιρας.
- Προσπάθεια προσδιορισμού του χρόνου ζωής της συγκεκριμένης ένωσης, με δεδομένο ότι κινητικά δεδομένα της αντίδρασης του CH₂I₂ με ρίζες υδροξυλίου δεν είναι διαθέσιμα.

Τα πειράματα μελέτης και προσδιορισμού του μηχανισμού αποικοδόμησης του CH₂I₂ στην ατμόσφαιρα και του χαρακτηρισμού των δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης τους διεξήχθησαν ανεξάρτητα της μέτρησης των κινητικών παραμέτρων, με ειδικά σχεδιασμένο πείραμα, που περιελάμβανε τη δημιουργία επιλεγμένων ριζών στον αντιδραστήρα και στη συνέχεια προσθήκη μοριακού οξυγόνου και τέλος καταγραφή των αποτελεσμάτων στο φασματογράφο μάζας.

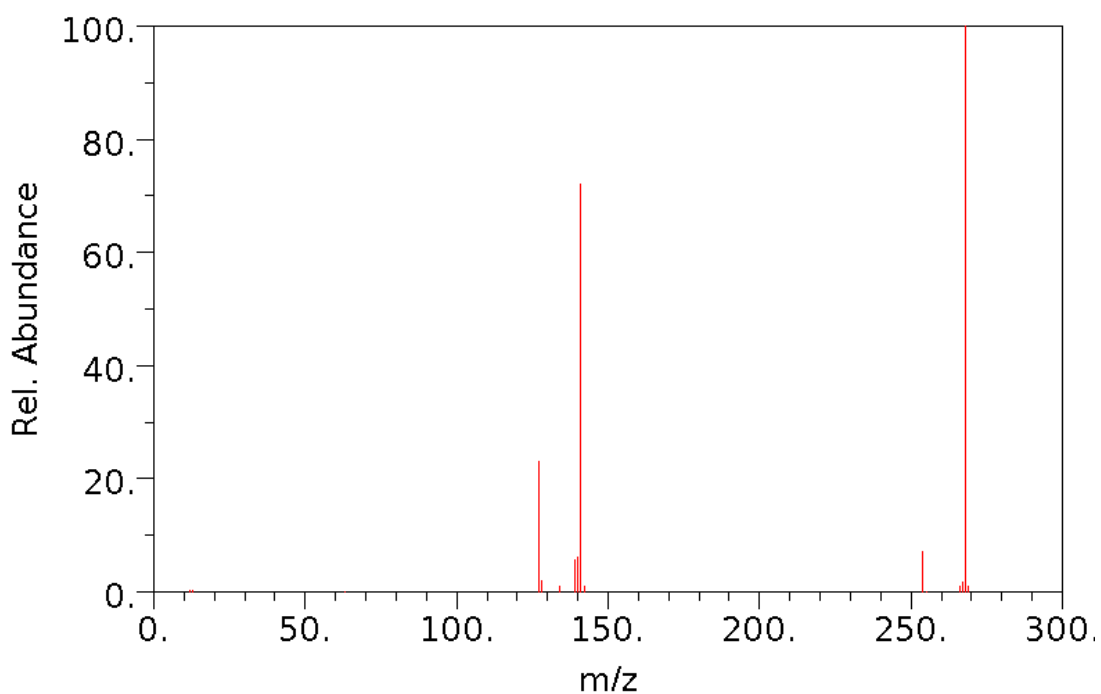
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΟΥ ΑΤΟΜΙΚΟΥ ΧΛΩΡΙΟΥ ΜΕ ΤΟ ΔΙΩΔΟΜΕΘΑΝΙΟ (CH_2I_2) ΣΤΗΝ ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ

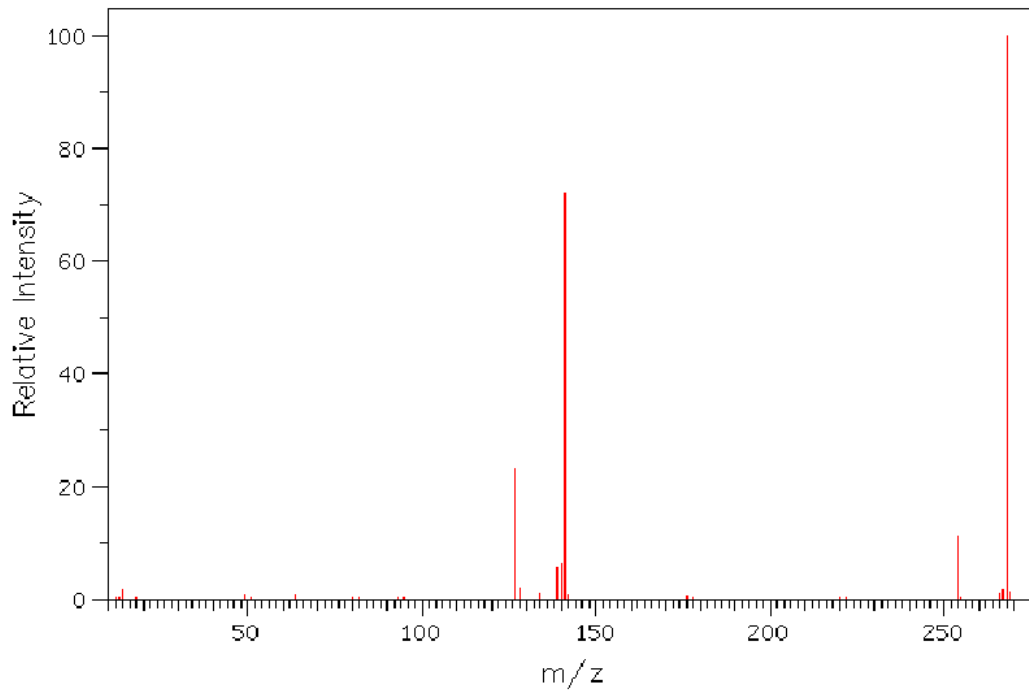
Για τη μελέτη της συγκεκριμένης αντίδρασης ($\text{Cl} + \text{CH}_2\text{I}_2$) χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας όγκου $V = 45 \text{ cm}^3$, ενώ για τη διαφυγή των μορίων επιλέχθηκε σπή με διάμετρο $d = 5 \text{ mm}$. Κριτήριο επιλογής των συγκεκριμένων πειραματικών συνθηκών αποτέλεσε η χρονική επάρκεια πραγματοποίησης της αντίδρασης, σε συνδυασμό με τον ελάχιστο δυνατό χρόνο παραμονής των προϊόντων στον αντιδραστήρα, ώστε να αποφευχθούν πιθανές περιπλοκές από δευτερογενείς διαδικασίες (δευτερογενείς αντιδράσεις). Σαν πρόδρομη ένωση για τη παραγωγή ατομικού χλωρίου χρησιμοποιήθηκε μοριακό χλώριο (99.5%, Linde) αναμεμιγμένο με ήλιο (99.9993%, Linde) με συνολική περιεκτικότητα μίγματος 30% Cl_2/He . Το διωδομεθάνιο είναι εμπορικά διαθέσιμο προϊόν (Aldrich) με αναγραφόμενη καθαρότητα 99%. Σε συνθήκες δωματίου πρόκειται για ελαφρώς υποκίτρινο υγρό με μοριακή μάζα 268 amu, σημείο πήξεως $6 \text{ }^\circ\text{C}$ και σημείο ζέσεως $181 \text{ }^\circ\text{C}$. Για την αποθήκευση του χρησιμοποιήθηκε αποσπώμενος αποθηκευτικός όγκος ο οποίος ήταν πάντα καλυμμένος με σκουρόχρωμο ύφασμα για την αποφυγή φωτοχημικής του διάσπασης.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων το διωδομεθάνιο εισήχθη σε ειδικά κατασκευασμένο αποθηκευτικό χώρο και με κατάλληλη επεξεργασία απαλλάχθηκε από τον εγκλωβισμένο αέρα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής: Το CH_2I_2 ψύχεται σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (77 K) και ο χώρος εκκενώνεται απομακρύνοντας τον αέρα, ο οποίος εξακολουθεί να βρίσκεται στην αέρια φάση. Μετά την επαναφορά του δείγματος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επαναλαμβάνεται η διαδικασία κυκλικά, και για να απομακρυνθεί ολόκληρη η ποσότητα του αέρα χρειάζεται μεγάλος αριθμός επαναλήψεων. Η διαδικασία τελειώνει όταν κατά την άντληση του αποθηκευτικού χώρου δεν παρατηρείται μεταβολή στην πίεση της γραμμής κενού. Ο ακριβής έλεγχος για την ικανοποιητική απαέρωση του δείγματος έγινε ελέγχοντας το φάσμα μάζας του για παραμένοντα ίχνη αέρα.

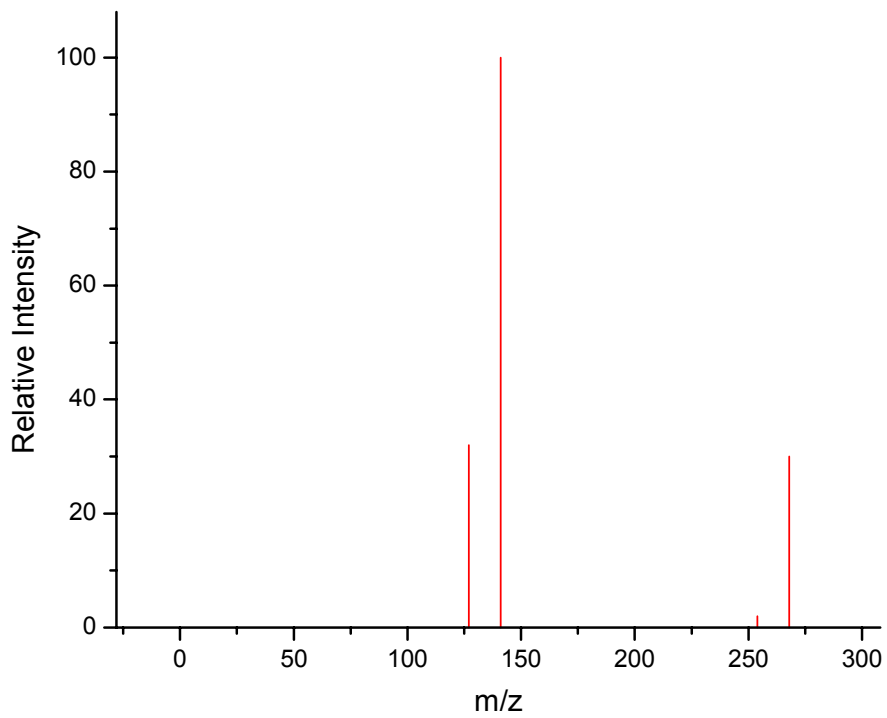
Ο έλεγχος της καθαρότητας του CH_2I_2 αλλά και της καλής λειτουργίας του φασματογράφου μαζών διεξήχθη με την κατά αντιπαράσταση φασμάτων μάζας του CH_2I_2 που ελήφθησαν στο συγκεκριμένο φασματογράφο σε ενέργεια ιονισμού ηλεκτρονίων 19 eV και αντίστοιχων που υπάρχουν διαθέσιμα σε διαδικτυακές βιβλιοθήκες. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα σωματίδια κατά τη διέλευση τους από το θάλαμο ιονισμού αποκτούν συνήθως φορτίο +1, οπότε ο λόγος m/z ταυτίζεται με τη μάζα τους. Η σύγκριση των χαρακτηριστικότερων κορυφών, αλλά και των σχετικών εντάσεων τους παρατίθενται παρακάτω:



α) Φάσμα μάζας CH_2I_2 <http://webbook.nist.gov>



β) Φάσμα μάζας CH_2I_2 www.aist.go.jp



γ) Φάσμα μάζας CH_2I_2 QMG 511

Όπως φαίνεται από τα τρία παραπάνω φάσματα δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές, οπότε δεν υπάρχουν ενδείξεις για την ύπαρξη συγκεκριμένων προσμίξεων στο δείγμα. Τα ίδια συμπεράσματα εξήχθησαν και από τη λήψη φασμάτων με εξαιρετικά μεγάλη ευαισθησία. Όσο αναφορά τη λειτουργία του οργάνου, οι τυχόν παρεκκλίσεις που εμφανίζονται είναι ελάχιστες και ενδεχομένως να οφείλονται σε διαφορετικές συνθήκες συλλογής των φασμάτων, η ακόμη σε διαφορετική επεξεργασία των δειγμάτων.

Το δυναμικό στο θάλαμο ιονισμού ρυθμίστηκε στα 19 eV, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η θραυσματοποίηση του HCl, κατά την οποία παράγονται ιόντα χλωρίου Cl^+ τα οποία και συνεισφέρουν στη μέτρηση του σήματος του ατομικού χλωρίου και διατηρήθηκε σε αυτή τη τιμή μέχρι την ολοκλήρωση των πειραμάτων μέτρησης των συντελεστών ταχύτητας. Για τις συγκεκριμένες συνθήκες ιονισμού έχει παρατηρηθεί πως η συνεισφορά του HCl κατά τη θραυσματοποίηση στην κορυφή I_{35} είναι μικρότερη από 0.02% της συνολικής κορυφής. Για την αποφυγή δημιουργίας ατόμων υδρογόνου εξαιτίας του επιστρώματος του χαλαζία στον οποίο γίνεται η μικροκυματική εκκένωση, και αντίδρασης των με το CH_2I_2 προς σχηματισμό HI, μια ελαφρά στρώση βορικού οξέος έδειξε ότι έχει ικανοποιητική ικανότητα δημιουργίας ατόμων Cl και ταυτόχρονα δεν παράγει άτομα H, καθόσον δεν ανιχνεύθηκε HI (σε $m/z=128$) στα προϊόντα της αντίδρασης. Το τελευταίο στάδιο πριν λάβει χώρα η αντίδραση είναι η επιλογή της κορυφής, όπου θα μετράται η ένωση (CH_2I_2). Η επιλογή της χαρακτηριστικής κορυφής αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό σημείο για την παραγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων (κινητικών παραμέτρων) και επιβάλλεται να μην περιέχει συνεισφορές από θραυσματοποίηση άλλων μορίων (κυρίως προϊόντων), οι οποίες θα οδηγήσουν σε λανθασμένα αποτελέσματα (υποτίμηση συντελεστή ταχύτητας). Συνήθως η ασφαλέστερη κορυφή για την παρακολούθηση της αντίδρασης είναι η μητρική ενός μορίου.

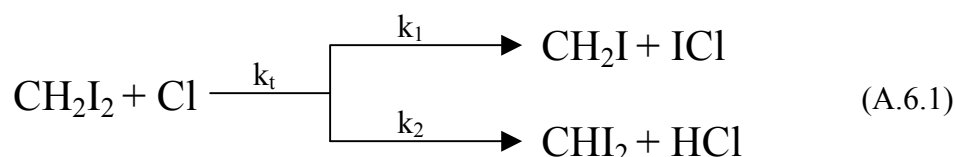
Στην περίπτωση του διωδομεθανίου, η μητρική κορυφή I_{268} ($[\text{CH}_2\text{I}_2]^+$) δεν είναι μεγάλης έντασης κατά τη συλλογή σημείων στον υπολογιστή, για διάφορες πιέσεις δείγματος. Συνεπώς η ασφαλέστερη κορυφή για τη μέτρηση της ένωσης είναι η I_{141} ($[\text{CH}_2\text{I}]^+$), η οποία είναι ικανοποιητικής έντασης και προέρχεται μόνο από το CH_2I_2 και όχι από τυχόν σταθερά πρωτογενή προϊόντα της αντίδρασης. Πρέπει να σημειωθεί ότι λόγω του χαμηλού δυναμικού ιονισμού των ελευθέρων ριζών, αυτές παραγόμενες δεν μπορούν να δώσουν μητρική κορυφή στο φάσμα μάζας αλλά θραυσματοποιούνται εκτενώς προς ελαφρύτερα κατιόντα. Συνεπώς, ο πιθανός

πρωτογενής σχηματισμός της ελεύθερης ρίζας CH_2I δεν αναμένεται να συνεισφέρει στην ένταση της κορυφής I_{141} .

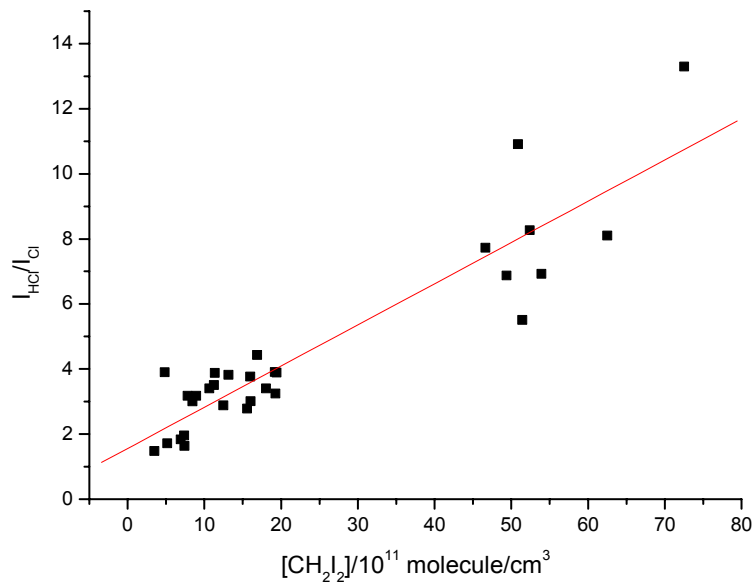
Το επόμενο στάδιο για τη διεξαγωγή των πειραμάτων περιλαμβάνει τον έλεγχο του μηχανισμού μέσω του οποίου λαμβάνει χώρα η αντίδραση και αν είναι δυνατή η ταυτοποίηση των προϊόντων. Η διαδικασία συντελείται είτε στο καταγραφέα, είτε στον υπολογιστή και περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

- Καταγραφή φάσματος του αντιδραστήρα χωρίς να έχουμε ροή αντιδρώντων (φάσμα υποβάθρου)
- Ροή μοριακού χλωρίου (μίγμα 30% Cl_2/He) και καταγραφή φάσματος
- Ροή ατόμων χλωρίου κατόπιν μικροκυματικής εκκένωσης του μίγματος Cl_2/He και λήψη φάσματος
- Εισαγωγή στον αντιδραστήρα CH_2I_2 και καταγραφή του φάσματος της αντίδρασης
- Διακοπή ροής χλωρίου και λήψη φάσματος μόνο του CH_2I_2 .

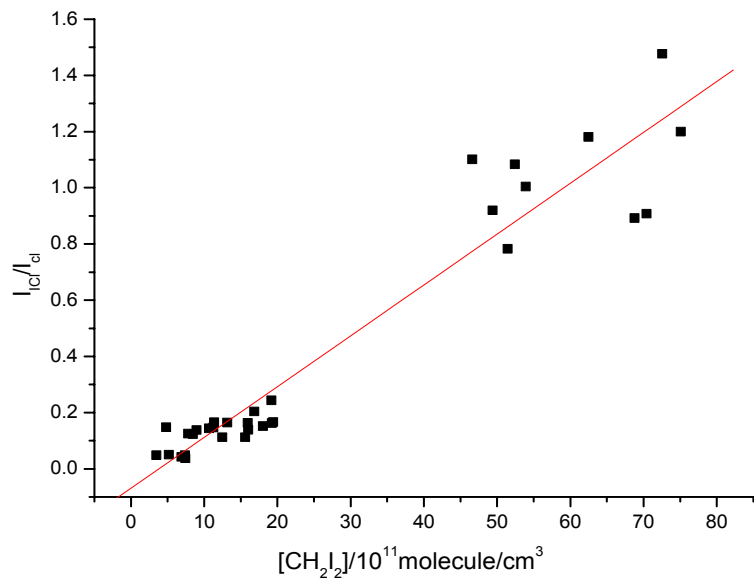
Κατά την συλλογή των φασμάτων παρατηρήθηκε μείωση του ατομικού χλωρίου με την εισαγωγή του CH_2I_2 , πιστοποιώντας την πραγματοποίηση της αντίδρασης και την σύγχρονη εμφάνιση και αύξηση κορυφών που οφείλονται στα προϊόντα. Η συγκεκριμένη αντίδραση φαίνεται να συμβαίνει προς δύο κατευθύνσεις, όπου στη μια έχουμε παραγωγή HCl και στην άλλη παραγωγή ICl :



Οι αντίστοιχες ρίζες δεν ανιχνεύθηκαν, γεγονός που οφείλεται στην τεχνική ιονισμού με βομβαρδισμό ηλεκτρονίων, γνωρίζοντας ότι έχουν χαμηλό δυναμικό ιονισμού ($\text{IP}_{\text{CH}_2\text{I}} = 8.40 \text{ eV}$, $\text{IP}_{\text{CHI}_2} < 8.40 \text{ eV}$) και διασπώνται πριν φτάσουν στον ανιχνευτή. Παρακάτω φαίνονται δύο διαγράμματα που αποδεικνύουν πως το HCl και το ICl είναι προϊόντα της αντίδρασης, εφόσον αυξάνονται με αύξηση της συγκέντρωσης του μορίου.

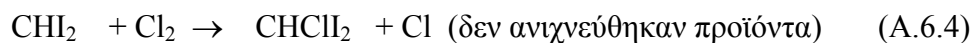


(A.6.1) Διάγραμμα του λόγου των εντάσεων HCl, Cl συναρτήσει της συγκέντρωσης του CH₂I₂

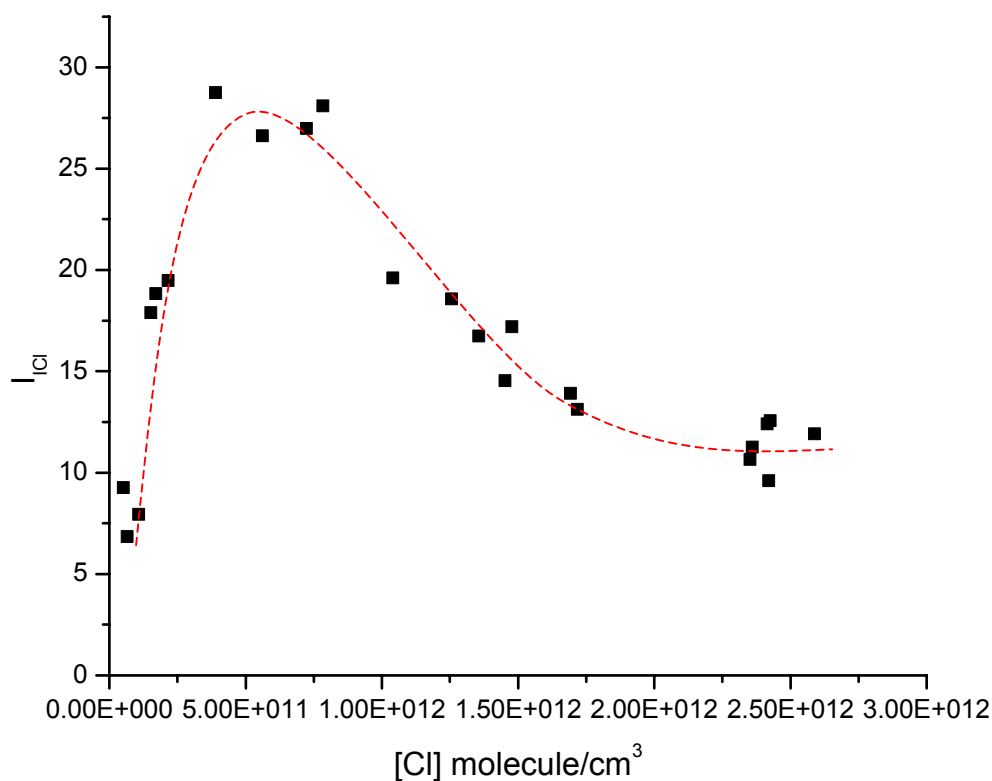


(A.6.2) Διάγραμμα του λόγου των εντάσεων του ICl, Cl συναρτήσει της συγκέντρωσης του CH₂I₂

Επίσης παρατηρήθηκαν και δευτερογενείς αντιδράσεις ανάμεσα στο ατομικό χλώριο με το ICl αλλά και το εναπομείναν μοριακό Cl₂ με τις αντίστοιχες ρίζες:

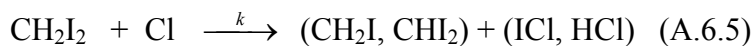


Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η διακύμανση της κορυφής του ICl αυξανόμενης της συγκέντρωσης Cl. Είναι εμφανής η ύπαρξη δευτερογενούς αντίδρασης, εφόσον αρχικά αυξάνεται η ένταση του ICl και από κάποια κρίσιμη συγκέντρωση χλωρίου και έπειτα αρχίζει να μειώνεται.



(Δ.6.3) Διάγραμμα της έντασης του ICl συναρτήσει της συγκέντρωσης του ατομικού χλωρίου

Οι παραπάνω παρατηρήσεις μας οδήγησαν στο συμπέρασμα, ότι η αντίδραση λαμβάνει χώρα σύμφωνα με το γενικό σχήμα:



Αν εφαρμόσουμε τη συνθήκη στάσιμης κατάστασης για το CH_2I_2 στη συγκεκριμένη αντίδραση θα έχουμε:

$$\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]k_{\text{esc}_{\text{CH}_2\text{I}_2}} = k[\text{Cl}]_r[\text{CH}_2\text{I}_2]_r \quad (\text{E.6.1})$$

όπου k: συντελεστής σταθεράς ταχύτητας

$\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2]$: είναι η μεταβολή της συγκέντρωσης του CH_2I_2 κατόπιν αντίδρασης με το χλώριο ($\Delta[\text{CH}_2\text{I}_2] = [\text{CH}_2\text{I}_2]_0 - [\text{CH}_2\text{I}_2]_r$)

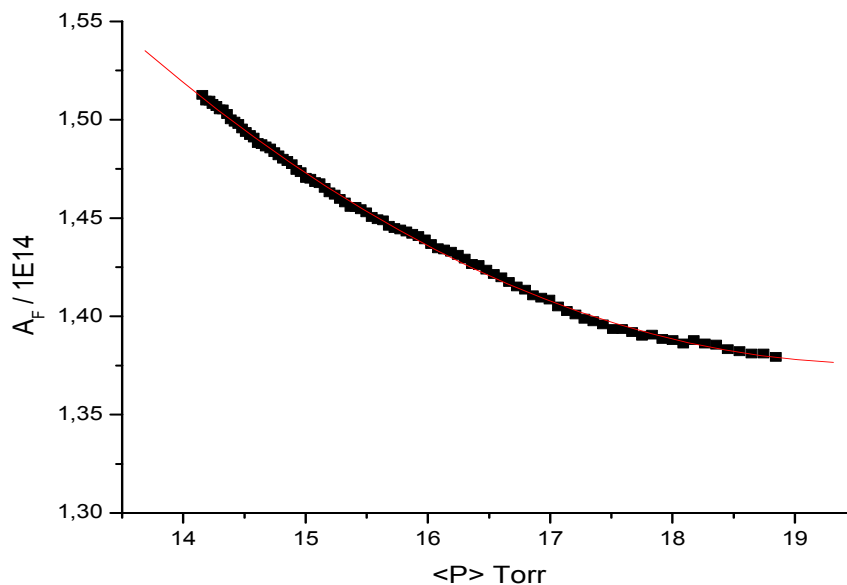
$[\text{Cl}]_r$: τρέχουσα συγκέντρωση του χλωρίου

Με μετασχηματισμό της παραπάνω έκφρασης παίρνουμε τα εξής:

$$(R_2 - 1)k_{\text{esc}_{\text{CH}_2\text{I}_2}} = k[\text{Cl}]_r \quad (\text{E.6.2})$$

$$\text{όπου } R_2 = \frac{I_{[\text{CH}_2\text{I}_2]_0}}{I_{[\text{CH}_2\text{I}_2]_r}} \quad (\text{E.6.3})$$

Από τη παραπάνω σχέση ο λόγος $(R_2 - 1)k_{\text{esc}_{\text{CH}_2\text{I}_2}}$ προς τη συγκέντρωση του χλωρίου $[\text{Cl}]_r$ είναι ευθεία γραμμή και η κλίση της αντιστοιχεί στο συντελεστή ταχύτητας. Όπως παρατηρούμε όλες οι ποσότητες της σχέσης είναι άμεσα μετρήσιμες στο φασματογράφο μάζας, εκτός από την σταθερά ταχύτητας διαφυγής $k_{\text{esc}_{\text{CH}_2\text{I}_2}}$, η οποία μπορεί να προσδιοριστεί από ειδικό πείραμα για ορισμένη θερμοκρασία και μάζα. Για την εύρεση της συγκέντρωσης του χλωρίου απαιτείται προσδιορισμός των χαρακτηριστικών ροής διαμέσου των τριχοειδών σωλήνων. Η αναλυτική διαδικασία έχει περιγραφεί αναλυτικά σε προηγούμενη παράγραφο, ενώ στη συνέχεια παρατίθεται ένα διάγραμμα ροής του μίγματος χλωρίου (30% Cl_2/He) και οι τιμές των σταθερών που προέκυψαν για το συντελεστή ροής A_F .



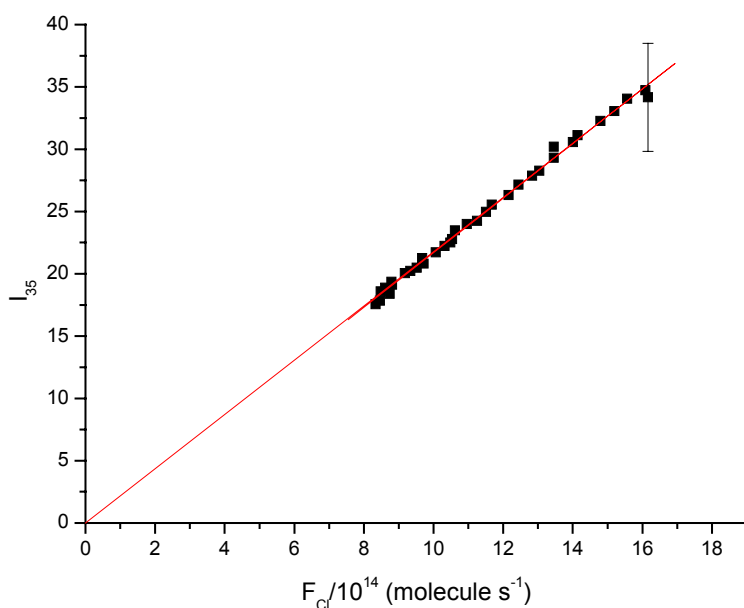
(Δ.6.4) Διάγραμμα του συντελεστή A_F συναρτήσει της πίεσης του μοριακού χλωρίου

Οι τιμές των σταθερών του συντελεστή ροής προέκυψαν από την προσαρμογή της συνάρτησης $A_f^{\text{corr}} = B + C/P$ για τα σημεία της γραφικής παράστασης και προσδιορίστηκαν:

$$B = 5.45 \times 10^{13} \text{ Torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$C = 8.22 \times 10^{14} \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Στη συνέχεια κατασκευάστηκε διάγραμμα ροής ($F = A_f^{\text{corr}} P^2$) και προσδιορίστηκε η κλίση της ευθείας (συναρτήσεως των κορυφών του μίγματος χλωρίου), η οποία αντιστοιχεί στο συντελεστή βαθμονόμησης α_M . Ο λόγος των συντελεστών που μετρώνται για κάθε κορυφή αντικατοπτρίζει τη σχετική αφθονία δύο ιόντων μετά τη θραυσματοποίηση του μορίου στο θάλαμο ιονισμού. Σε αυτό σημείο θα πρέπει να επισημάνουμε πως σε αντίθεση με τη ροή των μορίων ο προσδιορισμός του συντελεστή βαθμονόμησης εξαρτάται από τη καλή λειτουργία του οργάνου αλλά και την εκάστοτε κατάσταση στο θάλαμο ιονισμού, με αποτέλεσμα να έχουμε μικρές διαφορές από μέρα σε μέρα. Για να απαλείψουμε τα συστηματικά σφάλματα (ηλεκτρονικός θόρυβος) και να είναι σωστή η μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, η διαδικασία βαθμονόμησης επαναλαμβάνεται σε καθημερινή βάση κατά τη διάρκεια του πειράματος. Παρακάτω φαίνεται ένα διάγραμμα της έντασης με τη ροή, όπου η κλίση δίνει το α_M .



(Δ.6.5) Διάγραμμα μέτρησης του συντελεστή βαθμονόμησης για το ατομικό χλώριο

Αφού προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά ροής για το μίγμα χλωρίου (30% Cl₂/He) και ο συντελεστής βαθμονόμησης για την επιλεγμένη κορυφή I₃₅, η τρέχουσα συγκέντρωση στάσιμης κατάστασης για το χλώριο προκύπτει από την έκφραση:

$$[Cl]_r = \frac{I_{35}}{\alpha_{Cl} k_{escCl} V_R} \quad (E.6.4)$$

όπου I₃₅: η ένταση της κορυφής του χλωρίου

[Cl]_r: τρέχουσα συγκέντρωση χλωρίου κατά την αντίδραση

α_{Cl}: συντελεστής βαθμονόμησης για τη κορυφή I₃₅

k_{esc(Cl)}: συντελεστής ταχύτητας διαφυγής για το χλώριο

V_R: όγκος αντιδραστήρα

Με αυτό το τρόπο είναι δυνατή η μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, καταγράφοντας τις εντάσεις των χαρακτηριστικών κορυφών του ατομικού χλωρίου και του CH₂I₂ μεταβάλλοντας το λόγο των σχετικών συγκεντρώσεων τους στον αντιδραστήρα. Αυτό επιτυγχάνεται διατηρώντας σταθερή τη πίεση του μοριακού χλωρίου καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και αυξάνοντας σταδιακά την πίεση του CH₂I₂. Επίσης διεξήχθησαν πειράματα στα οποία διατηρήθηκε σταθερή η πίεση του CH₂I₂ και αυξανόταν σταδιακά αυτή του μοριακού χλωρίου.

Τα όρια μεταξύ των οποίων κυμαίνεται η μεταβολή στην πίεση, καθορίζεται από την αρχική εμφάνιση της αντίδρασης, που διαπιστώνεται με την πτώση της κορυφής του CH₂I₂ (I₁₄₁) και την ολοκληρωτική του κατανάλωση που αντιστοιχεί στο μηδενισμό της έντασης της κορυφής I₁₄₁. Μια άλλη ένδειξη για το τέλος της αντίδρασης είναι αυτή που εξάγεται από τις κορυφές των προϊόντων (ICl, HCl), όπου αναμένεται να μην αυξάνονται πέραν του σημείου αυτού. Η περιοχή πιέσεων του CH₂I₂, όπου διεξήχθησαν τα πειράματα για τη συγκεκριμένη αντίδραση ήταν από 0.6 έως 1.2 Torr και αντίστοιχα το εύρος των συγκεντρώσεων στον αντιδραστήρα κυμάνθηκε από 1.8 x 10¹¹ - 2.5 x 10¹³ molecule cm⁻³. Αντίστοιχα οι τιμές για την πίεση του μίγματος χλωρίου (30% Cl₂/He) ήταν από 18 – 25 Torr, ενώ η τρέχουσα συγκέντρωση κυμάνθηκε μεταξύ 9.0 x 10¹⁰ – 3.8 x 10¹² molecule cm⁻³.

Καθορισμένων πλέον όλων των συνθηκών, πραγματοποιήθηκαν πειράματα στις θερμοκρασίες T= 273, 303, 333, 363 K, κατά την οποία αυξάνοντας τη πίεση του μοριακού χλωρίου στο χώρο τροφοδοσίας, ανάλογα με το τετράγωνο της πίεσης ([M] ανάλογο του P²_{b,M}), συλλέχθηκαν σημεία στον υπολογιστή για προεπιλεγμένες

χαρακτηριστικές κορυφές αντιδρώντων και προϊόντων. Συγκεκριμένα, για τη μέτρηση των συντελεστών ταχύτητας επιλέχθηκαν οι κορυφές:

I₃₅: μέτρηση ατομικού χλωρίου

I₇₀: μέτρηση μοριακού χλωρίου

I₃₆: μέτρηση υδροχλωρίου

I₁₄₁: μέτρηση CH₂I₂

I₁₆₂: μέτρηση ICl

Η συλλογή των σημείων περιλαμβάνει τέσσερα ξεχωριστά στάδια μετρήσεων, ώστε να είναι εφικτή ή πλήρης απεικόνιση της αντίδρασης.

- Αρχικά συλλέγονται σημεία, όπου έχουμε παραγωγή ατομικού χλωρίου, κατόπιν εφαρμογής μικροκυματικής εκκένωσης
- Στη συνέχεια εισάγεται το CH₂I₂ και συλλέγονται σημεία που αντιστοιχούν στην αντίδραση
- Ακολούθως συλλέγονται σημεία κατά την παροχή μίγματος μοριακού χλωρίου (30% Cl₂/He)
- Τέλος λαμβάνονται σημεία, όπου έχουμε ροή μόνο του CH₂I₂

Στη συνέχεια δεδομένου ότι είναι ήδη γνωστός ο συντελεστής διαφυγής του αντιδραστήρα ($A_{esc} = 4.967$), προσδιορίστηκε ο συντελεστής ταχύτητας διαφυγής όλων των σωματιδίων σε κάθε θερμοκρασία μέσω της έκφρασης:

$$k_{esc_M} = 4.967 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{E.6.5})$$

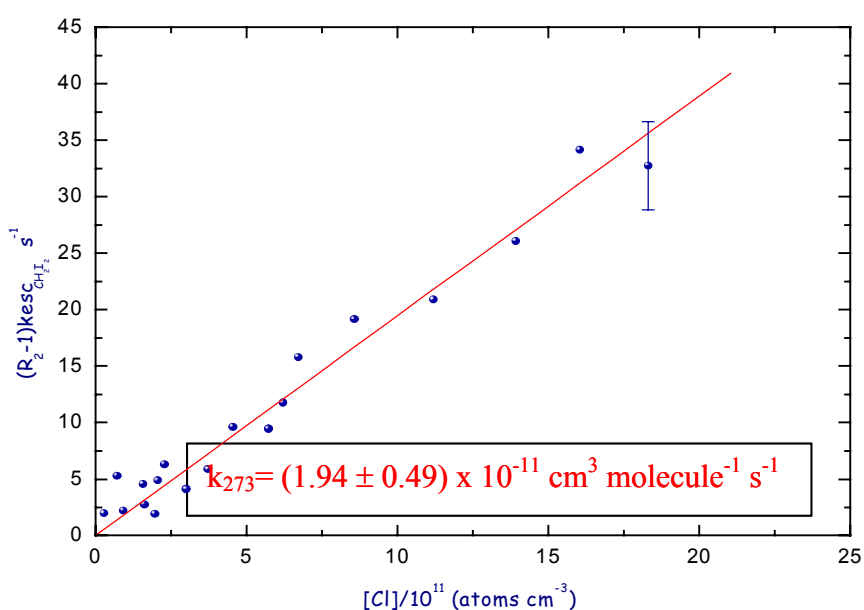
Στο παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα για όλα τα σωματίδια σε δύο θερμοκρασίες

Σωματίδιο	Cl ₂	Cl	CH ₂ I ₂	HCl	ICl
k_{esc273} (s⁻¹)	9.81	13.87	5.01	13.69	6.45
k_{esc363} (s⁻¹)	11.31	15.99	5.78	15.77	7.44

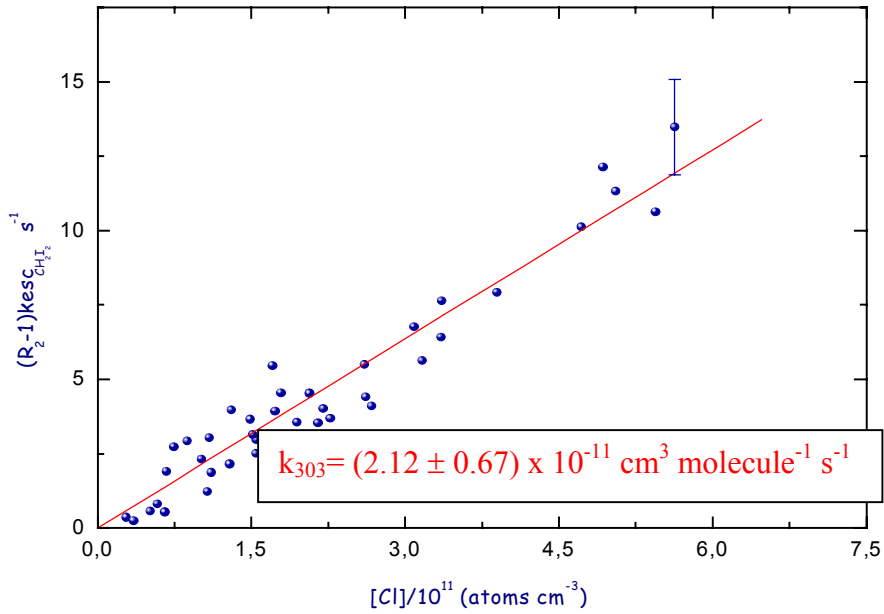
Τελευταίο στάδιο της κινητικής μελέτης αποτελεί η επεξεργασία των δεδομένων που ελήφθησαν και διαγραμμάτων της ποσότητας $(R_2 - 1)k_{esc_{CH_2I_2}}$ με τη τρέχουσα συγκέντρωση χλωρίου [Cl]_r. Από τη γραμμική προσαρμογή των σημείων του παραγόμενου γραφήματος προκύπτει ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης για τη θερμοκρασία όπου έχει διεξαχθεί το πείραμα. Το βασικό στάδιο της επεξεργασίας έγινε με προγράμματα του εργαστηρίου και τα αποτελέσματα

συγκρίθηκαν με προγράμματα τα εμπορικά διαθέσιμα, όπως το ORIGIN[®] V 6.0, όπου και κατασκευάστηκαν τα τελικά διαγράμματα. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί πως για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων και την παραγωγή αξιόπιστων μετρήσεων, πραγματοποιήθηκαν πολλές σειρές πειραμάτων με τυχαία ακολουθία στη κλίμακα των θερμοκρασιών, ώστε να αποφευχθούν συστηματικά σφάλματα.

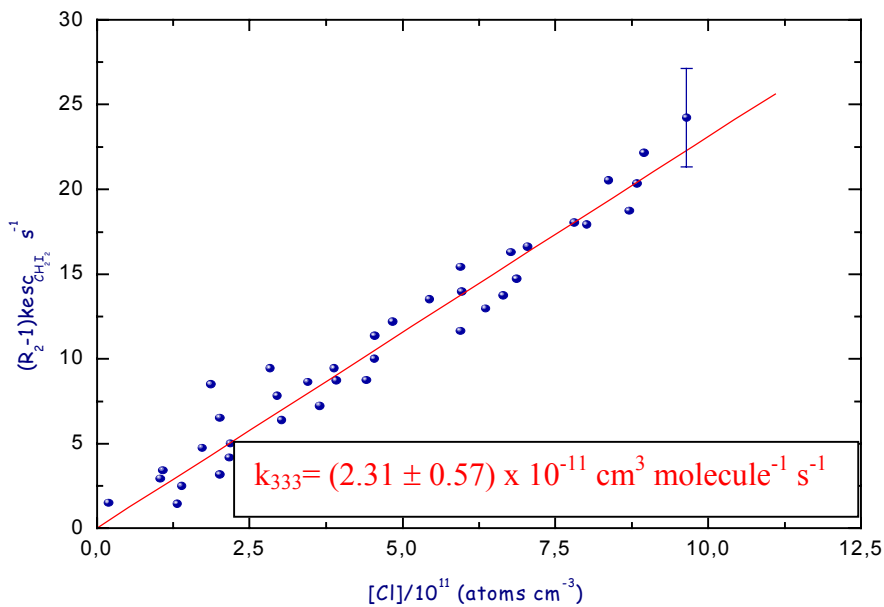
Παρακάτω φαίνονται τα τελικά διαγράμματα σε κάθε θερμοκρασία και η γραμμική προσαρμογή επί των σημείων.



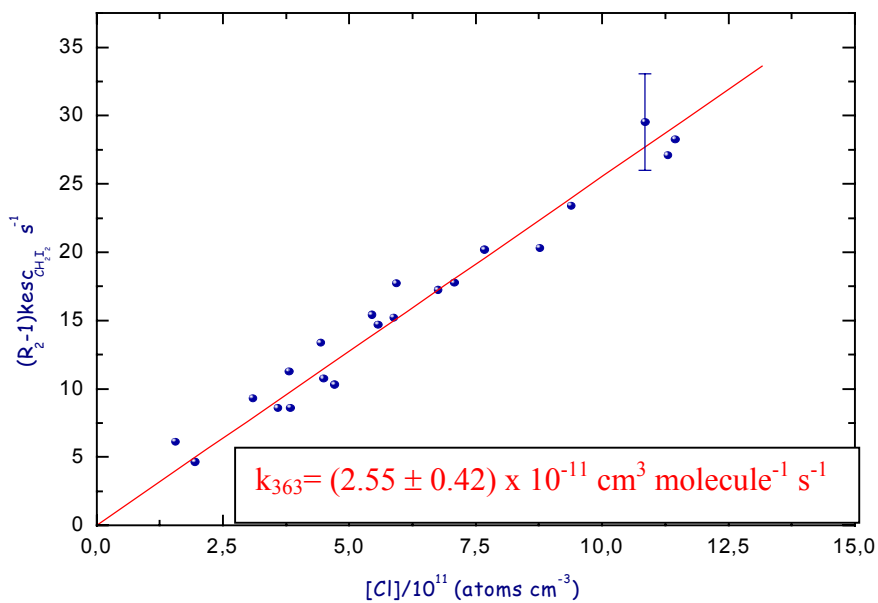
(Δ.6.6) Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών μετρήσεων για την αντίδραση του CH₂I₂ με ατομικό χλώριο σε θερμοκρασία T=273 K. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων δίνει το συντελεστή ταχύτητας.



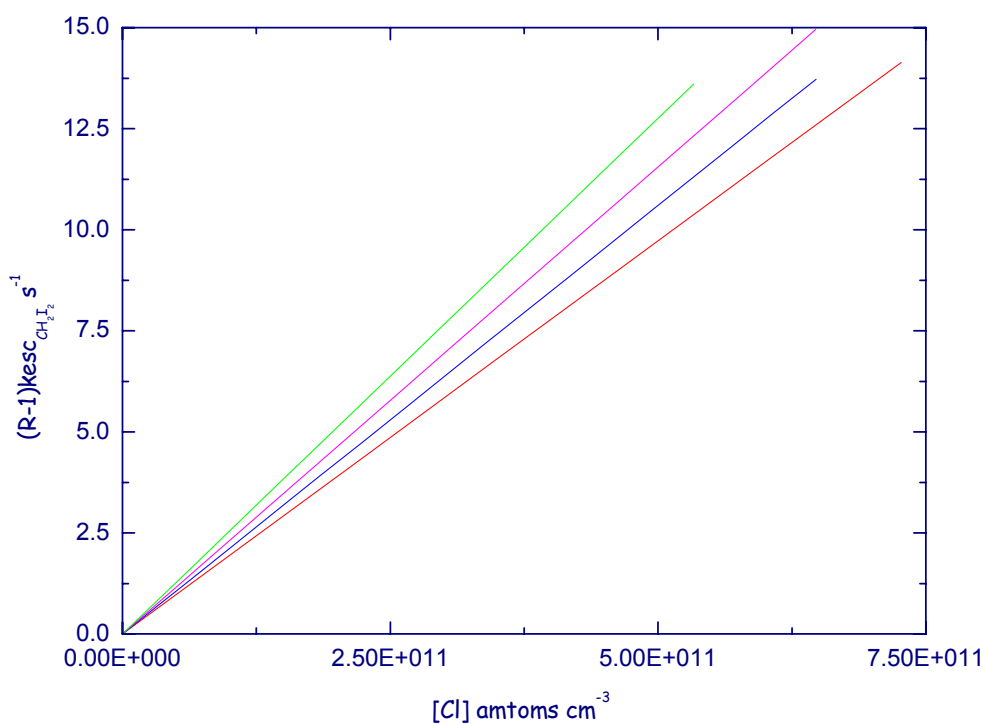
(Δ.6.7) Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών μετρήσεων για την αντίδραση του CH_2I_2 με ατομικό χλώριο σε θερμοκρασία $T=303 \text{ K}$. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων δίνει το συντελεστή ταχύτητας.



(Δ.6.8) Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών μετρήσεων για την αντίδραση του CH_2I_2 με ατομικό χλώριο σε θερμοκρασία $T=333 \text{ K}$. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων δίνει το συντελεστή ταχύτητας.



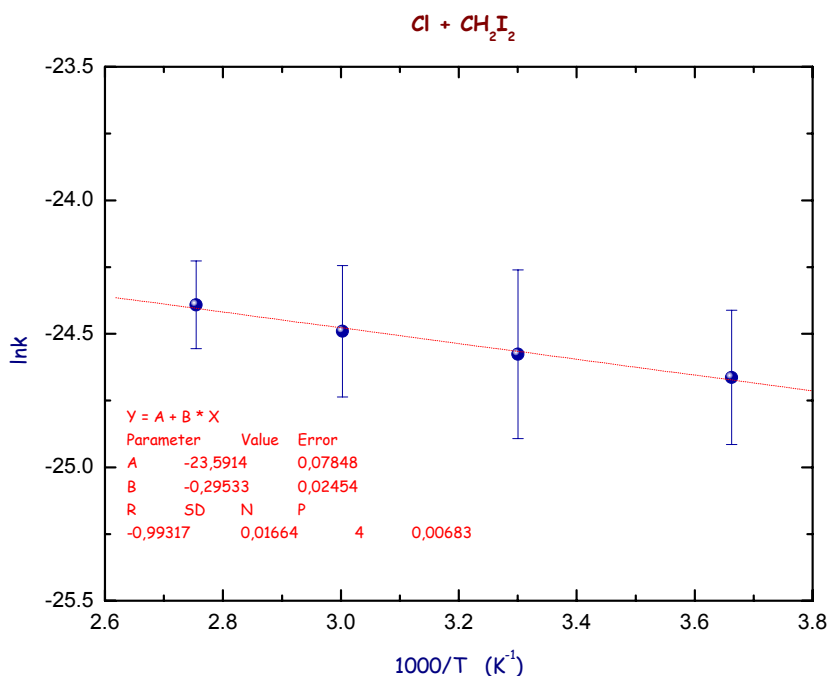
(Δ.6.9) Συγκεντρωτικό διάγραμμα πειραματικών μετρήσεων για την αντίδραση του CH_2I_2 με ατομικό χλώριο σε θερμοκρασία $T=363 \text{ K}$. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων δίνει το συντελεστή ταχύτητας.



(Δ.6.10) Συγκεντρωτικό διάγραμμα για όλες τις θερμοκρασίες αυξανόμενου του συντελεστή ταχύτητας.

Για τον έλεγχο των πειραματικών μετρήσεων πραγματοποιήθηκαν πειράματα με αντιδραστήρα μεγαλύτερου όγκου ($V_r = 109 \text{ cm}^3$), όπου τα αποτελέσματα των συντελεστών ταχύτητας συμφωνούν ικανοποιητικά. Τέλος θα πρέπει να σημειωθεί ότι για την μέτρηση του συντελεστή ταχύτητας καταγράφεται η πτώση της κορυφής του μορίου I_{141} και όχι η πτώση του χλωρίου η οποία πιθανώς εμπεριέχει σφάλματα τόσο από δευτερογενείς όσο και από ετερογενείς διαδικασίες.

Το τελευταίο στάδιο επεξεργασίας των πειραμάτων και έχοντας προσδιορίσει τους συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης για κάθε θερμοκρασία είναι δυνατόν να κατασκευαστεί διάγραμμα *Arrhenius* ($\ln k, 1/T$), ώστε να προσδιοριστούν οι κινητικές παράμετροι της αντίδρασης.



(Δ.6.11) Διάγραμμα μέτρησης των κινητικών παραμέτρων ενέργειας.

Οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας, που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή του διαγράμματος *Arrhenius* ήταν αυτές που προέκυψαν από τα συνδυαστικά γραφήματα. Στο παραπάνω γράφημα φαίνεται η απεικόνιση της εξάρτησης του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία

$$k_{Cl+CH_2I_2} = [5.68 \pm 0.18] \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{295 \pm 98}{T}\right)$$

Η έκφραση αυτή προβλέπει ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης του CH₂I₂ με το χλώριο είναι:

$$E_a = 2.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

και ο χαρακτηριστικός προεκθετικός παράγοντας:

$$A = (5.68 \pm 0.18) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Οι τιμές των συντελεστών ταχύτητας σε θερμοκρασία δωματίου, καθώς και των παραμέτρων *Arrhenius* μπορούν να συγκριθούν με τις αντίστοιχες τιμές των χημικών αντιδράσεων των ιωδοαλκανίων, καθώς και των διαλογονομένων μεθανίων CH₂X₂ (X = F, Cl, Br) με τα άτομα Cl, με άτομα F καθώς και με μόρια OH και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Μόριο	Αντιδρών	Προϊόντα	k ₂₉₈ (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	E _a (kJ mol ⁻¹)	A (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)	Αναφορά
CH ₃ I	Cl	CH ₂ I + HCl	1.34x10 ⁻¹²	5.73	1.33x10 ⁻¹¹	36
CH ₂ Cl	Cl	CH ₂ Cl + ICl	3.12x10 ⁻¹¹	0.00	3.12x10 ⁻¹¹	61
CH ₂ I ₂	Cl	(CH ₂ I + ICl, CHI ₂ + HCl)	2.12x10 ⁻¹¹	2.45	5.68x10 ⁻¹¹	Παρούσα Εργασία
CF ₃ I	Cl	CF ₃ + ICl	4.36x10 ⁻¹³	12.39	6.26x10 ⁻¹¹	62
CH ₂ F ₂	Cl	CHF ₂ + HCl	5.24x10 ⁻¹⁴	13.55	1.2x10 ⁻¹¹	63
CH ₂ Cl ₂	Cl	CHCl ₂ + HCl	4.45x10 ⁻¹³	11.26	3.11x10 ⁻¹¹	63
CH ₂ Br ₂	Cl	CHBr ₂ + HCl	4.03x10 ⁻¹³	7.57	8.40x10 ⁻¹²	64
CH ₃ I	F	CH ₂ I + HF	7.21x10 ⁻¹¹	-	-	65
		CH ₃ + IF	1.28x10 ⁻¹⁰	-	-	65
CH ₂ I ₂	F	CHI ₂ + HF	3.01x10 ⁻¹¹	-	-	46
		CH ₂ I + IF	1.69x10 ⁻¹⁰	-	-	46
CF ₃ I	F	CF ₃ + IF	9.93x10 ⁻¹¹	2.98	4.3x10 ⁻¹¹	66
CH ₃ I	OH	CH ₂ I + H ₂ O	7.43x10 ⁻¹⁴	9.31	3.11x10 ⁻¹²	63
CF ₃ I	OH	CF ₃ + HOI	6.23x10 ⁻¹⁴	11.31	5.8x10 ⁻¹²	67

Οι αντιδράσεις των ατόμων Cl με ιωδοαλκάνια είναι σχετικά γρήγορες διαδικασίες με εξαίρεση το CF₃I, πιθανά λόγω του υψηλού δυναμικού ιονισμού του (10.2 eV) συγκριτικά με τα CH₃I (9.54 eV) και CH₂I₂ (9.46 eV), το οποίο προκαλείται από το ισχυρό επαγωγικό φαινόμενο της ομάδας CF₃. Συγκρίνοντας τους συντελεστές ταχύτητας των ιωδομεθανίων CH₃I, CH₂ClI και CH₂I₂ (περιέχουν άτομα υδρογόνου), παρατηρείται ότι ταχύτερα αντιδρά το CH₂ClI προς παραγωγή μόνο ICl, σε αντίθεση με το CH₂I₂ το οποίο αντιδρά δίνοντας ICl και HCl, ενώ η αντίδραση με το CH₃I οδηγεί μόνο σε παραγωγή HCl. Αυτή η διαφοροποίηση στο μηχανισμό φαίνεται ότι συμβαδίζει με την τάση των συντελεστών ταχύτητας των αντιδράσεων καθώς και με την τάση των ενεργειών διάσπασης των δεσμών C-H και C-I. Έχει υπολογιστεί θεωρητικά (στο επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/IBDT) ότι ο δεσμός CH₂Cl-I είναι ο ασθενέστερος (218.6 kJ mol⁻¹), ακολουθούμενος από τον CH₂I-I (225.3 kJ mol⁻¹) και τον CH₃-I (240.6 kJ mol⁻¹). Οι ενέργειες διάσπασης των δεσμών C-H είναι 410.3, 403.0 και 427.8 kJ mol⁻¹ για τα CH₂ClI, CH₂I₂ και CH₃I, αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες ενθαλπίες των αντιδράσεων σε T = 298.15 K παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

Αντιδρώντα	Προϊόντα	$\Delta H_{r,298}$ (Πειραμ.) kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{r,298}$ (Θεωρ.) CCSD(T)/IBDT kJ mol ⁻¹
CH ₃ I + Cl	CH ₃ + ICl	+27.6	+37.8
	CH ₂ I + HCl	-10.3	-4.8
CH ₂ ClI + Cl	CH ₂ Cl + ICl	-	+15.8
	CHClI + HCl	-	-22.2
CH ₂ I ₂ + Cl	CH ₂ I + ICl	-4.2	+22.3
	CHI ₂ + HCl	+0.3	-21.5

Στην περίπτωση του CH₂ClI, η χαμηλότερη ενδοθερμικότητα σχηματισμού του ICl ευνοεί σημαντικά το κανάλι απαγωγής I σε σύγκριση με το κανάλι απαγωγής H, ιδιαίτερα αν θεωρηθεί ότι η αντίδραση ότι προχωράει μέσω σχηματισμού ενδιάμεσου προϊόντος πρόσθεσης CH₂ClI...Cl (adduct), όπως υποδεικνύουν πειραματικά και

θεωρητικά δεδομένα. Η μονομοριακή απόσπαση HCl από το ενδιάμεσο adduct δεν ευνοείται εντροπικά (είναι απόσπαση 4-κέντρων) αν και είναι αρκετά εξώθερμη και έτσι το ICl παράγεται σαν το μόνο προϊόν της αντίδρασης. Αντίστοιχα, ο σχηματισμός ICl είναι πολύ ενδόθερμος στην αντίδραση $\text{CH}_3\text{I} + \text{Cl}$, και παρατηρείται μόνο η παραγωγή HCl. Στην περίπτωση όμως του CH_2I_2 , ο σχηματισμός του HCl μπορεί και συναγωνίζεται τον σχηματισμό ICl (περισσότερο ενδόθερμος από τον αντίστοιχο στο CH_2ClI) και παρατηρούνται και οι δύο πορείες αντίδρασης. Η σύγκριση των συντελεστών ταχύτητας μεταξύ ατόμων Cl και CH_2X_2 (X = F, Cl, Br, I) δείχνει μία συνεχή μείωση των ενεργειών ενεργοποίησης και μία απότομη αύξηση του προεκθετικού παράγοντα στην περίπτωση του CH_2I_2 , πιθανά λόγω του ενδιάμεσου σχηματισμού του προϊόντος πρόσθεσης $\text{CH}_2\text{I}_2 \dots \text{Cl}$. Αυτή η τάση οδηγεί αντίστοιχα σε μία προοδευτική αύξηση των συντελεστών ταχύτητας. Οι συντελεστές ταχύτητας των ατόμων F είναι σημαντικά (μία τάξη μεγέθους) υψηλότεροι από τους αντίστοιχους των ατόμων Cl, όπως αναμένεται, λόγω της μεγαλύτερης δραστηριότητας των ατόμων F, σαν συνέπεια της αυξημένης ηλεκτραρνητικότητας του και της μεγαλύτερης ισχύος των δεσμών R-F σε σύγκριση με R-Cl (όπου R οποιαδήποτε ομάδα ή άτομο). Παρατηρείται επίσης ότι στην περίπτωση των αντιδράσεων του F, το κανάλι απαγωγής I υπερτερεί έναντι της απαγωγής H. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί μέσω της ισχυρής τάσης σχηματισμού των ενδιάμεσων προϊόντων πρόσθεσης $\text{RI} \dots \text{F}$ (adducts), όπως υποδεικνύεται από πειραματικά και θεωρητικά αποτελέσματα, ευνοώντας την λιγότερο εξώθερμη αλλά εντροπικά ευνοϊκότερη απόσπαση IF από την απόσπαση HF.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟΙΚΟΛΟΜΗΣΗΣ ΚΑΙ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ ΤΟΥ CH₂I₂

Εφόσον προσδιορίστηκαν οι κινητικές παράμετροι για τη αντίδραση του ατομικού χλωρίου με το διωδομεθάνιο, έγινε προσπάθεια χαρακτηρισμού τόσο των πρωτογενών προϊόντων, όσο και των δευτερογενών προϊόντων οξείδωσης των παραγόμενων ριζών.

Για τη διεξαγωγή των συγκεκριμένων πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας με τρεις εισόδους και όγκου $V_R = 168 \text{ cm}^3$. Για τη διαφυγή των μορίων επιλέχθηκε οπή διαμέτρου $d = 2 \text{ mm}$, ώστε ο χρόνος παραμονής να είναι αρκετός για να παρατηρηθούν οι προς μελέτη αντιδράσεις. Το γενικό πλάνο του πειράματος ήταν ο χαρακτηρισμός των προϊόντων οξείδωσης της παραγόμενης ρίζας από τη κύρια αντίδραση, με τη προσθήκη μοριακού οξυγόνου στον αντιδραστήρα. Επειδή γενικά οι αντιδράσεις του μοριακού οξυγόνου είναι σχετικά αργές, οι εντάσεις των χαρακτηριστικών κορυφών εμφανίστηκαν αρκετά μικρές. Για το λόγο αυτό αυξήθηκε η ευαισθησία του οργάνου και λήφθηκαν φάσματα στον καταγραφέα πρώτα, κατά την εξέλιξη της πρωτογενούς αντίδρασης και στη συνέχεια κατόπιν προσθήκης μοριακού οξυγόνου στον αντιδραστήρα. Κατά τη διαδικασία αυτή παρατηρήθηκαν τέσσερις νέες κορυφές που δεν εμφανίζονταν στο φάσμα της κύριας αντίδρασης και αντιστοιχούσαν σε $m/z = 29, 30, 44$ και 46 . Οι πιο πιθανές ενώσεις, για το συγκεκριμένο σύστημα, που αντιστοιχούν σε αυτούς τους λόγους μάζας προς φορτίο είναι οι H₂CO, HICO, CO₂, και HCOOH, αντίστοιχα. Με βάση αυτές τις ενδείξεις, ένας προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης των πρωτογενών προϊόντων είναι:



Επειδή η ένταση των κορυφών ήταν σχετικά μικρή (ως αναμενόταν) και ο θόρυβος που εισαγόταν στον καταγραφέα εξαιτίας της αυξημένης ευαισθησίας τις καθιστούσε δυσδιάκριτες, η ύπαρξη τους επιβεβαιώθηκε συλλέγοντας σημεία στον υπολογιστή. Ο μεγάλος αριθμός σημείων που συλλέγονται στην περιοχή πάνω στο μέγιστο της κορυφής ελαττώνει σημαντικά τη συνεισφορά του θορύβου καθιστώντας τη κορυφή ευκρινέστερη. Για το πληρέστερο έλεγχο του αντιδρώντος συστήματος επιλέχθηκαν

και μετρήθηκαν οι κορυφές I₂₉, I₃₀, I₃₂, I₃₅, I₄₄, I₇₀, I₁₂₇, I₁₂₈, I₁₄₁, I₁₄₃, I₁₄₄, I₁₅₉, I₂₆₈, I₂₈₂, που αντιστοιχούν στα θραύσματα [CHO]⁺, [HCHO]⁺, [O₂]⁺, [Cl]⁺, [CO₂]⁺, [Cl₂]⁺, [I]⁺, [CH₂I]⁺, [IO]⁺, [HOI]⁺, [IO₂]⁺, [CH₂I₂]⁺, [ICOI]⁺ και θα μπορούσαν να αποβούν χρήσιμες κατά τον προσδιορισμό των προϊόντων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιέχει τα εξής στάδια:

- Συλλογή σημείων για την κύρια αντίδραση



- Συλλογή σημείων κατόπιν προσθήκης μοριακού οξυγόνου



- Συλλογή σημείων κατά τη παροχή μόνο CH₂I₂ που χρησιμοποιείται ως υπόβαθρο

Κατά τη διάρκεια του πειράματος η πίεση του μίγματος Cl₂/He στο χώρο τροφοδοσίας διατηρήθηκε σταθερή στα 20 Torr, όπως και η πίεση του CH₂I₂, ώστε να έχουμε πλήρη κατανάλωση του Cl. Το μοριακό οξυγόνο καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων βρισκόταν σε περίσσεια μέσα στον αντιδραστήρα, ενώ για τον έλεγχο του ενδεχομένου αντίδρασης του με το ατομικό χλώριο κατά το σχήμα:



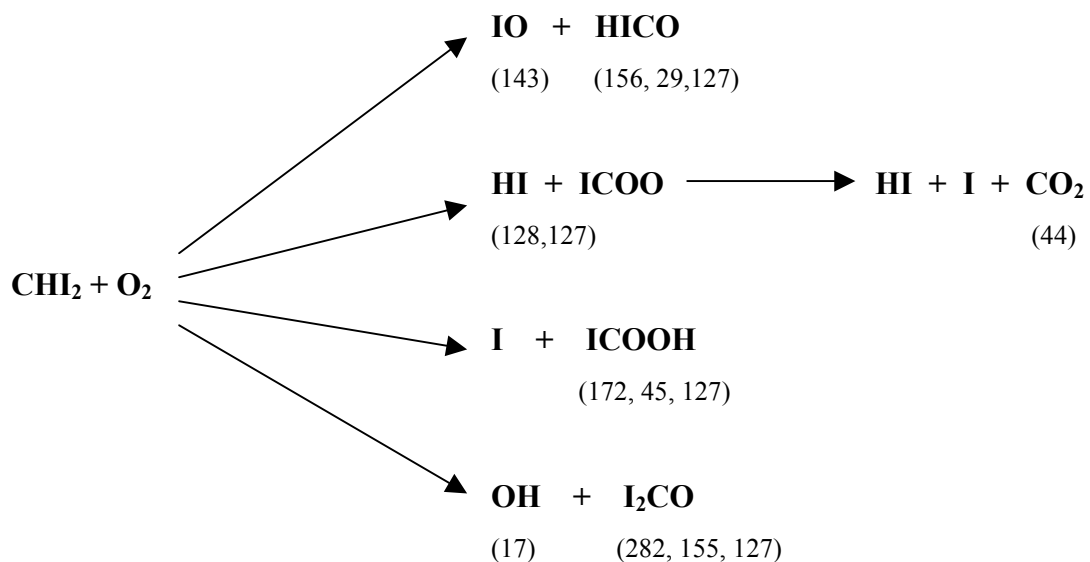
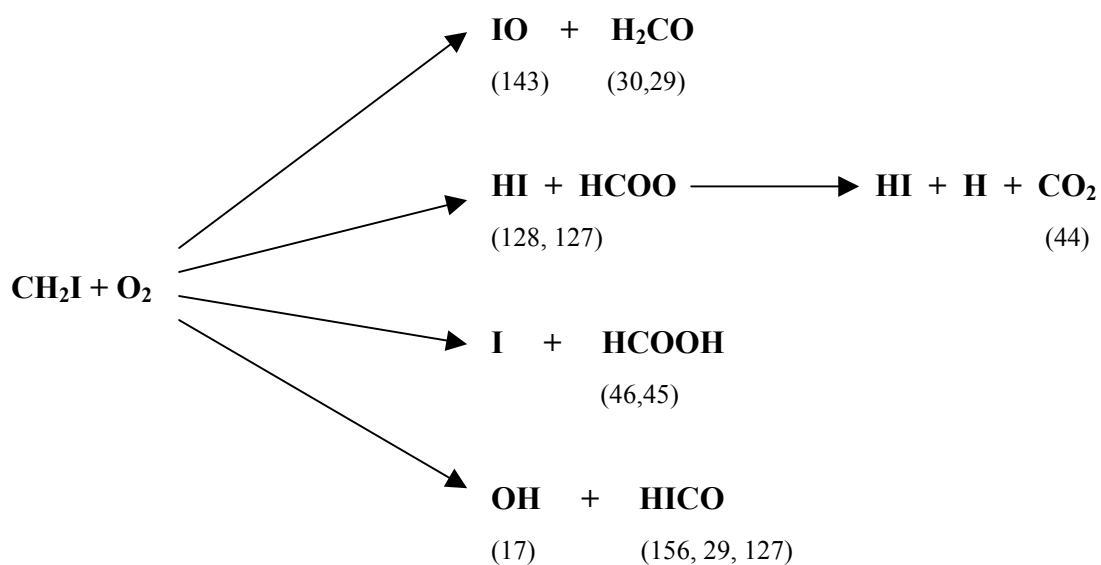
διαπιστώθηκε από τη χαρακτηριστική σταθερότητα της κορυφής του ατομικού χλωρίου, ότι δεν συμβαίνει στις συγκεκριμένες συνθήκες.

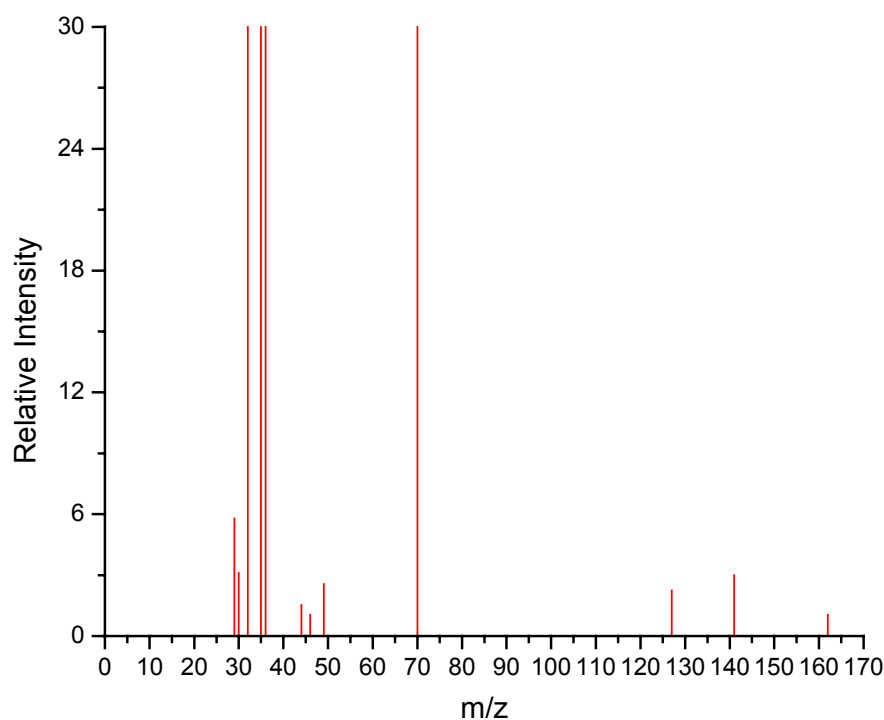
Η ελάττωση της χαρακτηριστικής κορυφής του μοριακού οξυγόνου, σε συνδυασμό με την αδράνεια ως προς το ατομικό χλώριο, πιστοποιεί την εμφάνιση των αντιδράσεων του με τις πρωτογενώς παραγόμενες ελεύθερες ρίζες. Ένα άλλο γεγονός που πιστοποιεί την ύπαρξη των συγκεκριμένων αντιδράσεων είναι η πτώση της έντασης I₄₉ [CH₂Cl]⁺ που οφείλεται αποκλειστικά στο δευτερογενές προϊόν CH₂ClI από την αντίδραση των προϊόντων της κύριας αντίδρασης με το εναπομείναν μοριακό χλώριο:



Ακολούθως η εμφάνιση των κορυφών I₂₉ (CHO⁺), I₃₀ (H₂CO⁺), I₄₄ (CO₂⁺), I₄₅ (HCOO⁺), I₄₆ (HCOOH⁺) δηλώνει ότι πρόκειται για χαρακτηριστικές κορυφές θραυσματοποίησης προϊόντων των αντιδράσεων με το μοριακό οξυγόνο.

Τα πειραματικά δεδομένα από τη φασματομετρία μάζας συνηγορούν στην πρόταση του ακόλουθου μηχανισμού, ο οποίος μπορεί να περιλαμβάνει τον ενδιάμεσο σχηματισμό των ασταθών ενδιάμεσων υπεροξυαλκυλοριζών ICH_2OO και I_2CHOO , αντίστοιχα:

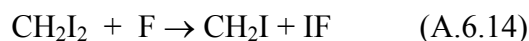




(A.6.12) Φάσμα μάζας κατά την αντίδραση του CH_2I_2 με Cl και προσθήκη O_2

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε παραπάνω πραγματοποιήθηκε επίσης με δραστικό αντιδρών ατομικό φθόριο και αυτό διότι κατά την αντίδραση με το CH_2I_2 το κανάλι απαγωγής ιωδίου είναι μία τάξη μεγέθους γρηγορότερο⁴⁶ από το κανάλι απαγωγής υδρογόνου. Για τη πληρέστερη κατανόηση του μηχανισμού του συστήματος επιλέχθηκαν να μετρηθούν οι κορυφές I_{19} , I_{20} , I_{29} , I_{44} , I_{45} , I_{46} , I_{127} , I_{141} , I_{143} , I_{146} , I_{156} , I_{159} , που αντιστοιχούν στα θραύσματα $[\text{F}]^+$, $[\text{HF}]^+$, $[\text{HCO}]^+$, $[\text{CO}_2]^+$, $[\text{HCOO}]^+$, $[\text{HCOOH}]^+$, $[\text{I}]^+$, $[\text{CH}_2\text{I}]^+$, $[\text{IO}]^+$, $[\text{IF}]^+$, $[\text{HICO}]^+$, $[\text{IO}_2]^+$ και θα μπορούσαν να δώσουν χρήσιμες πληροφορίες για το μηχανισμό αντίδρασης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

- Συλλογή σημείων για την κύρια αντίδραση



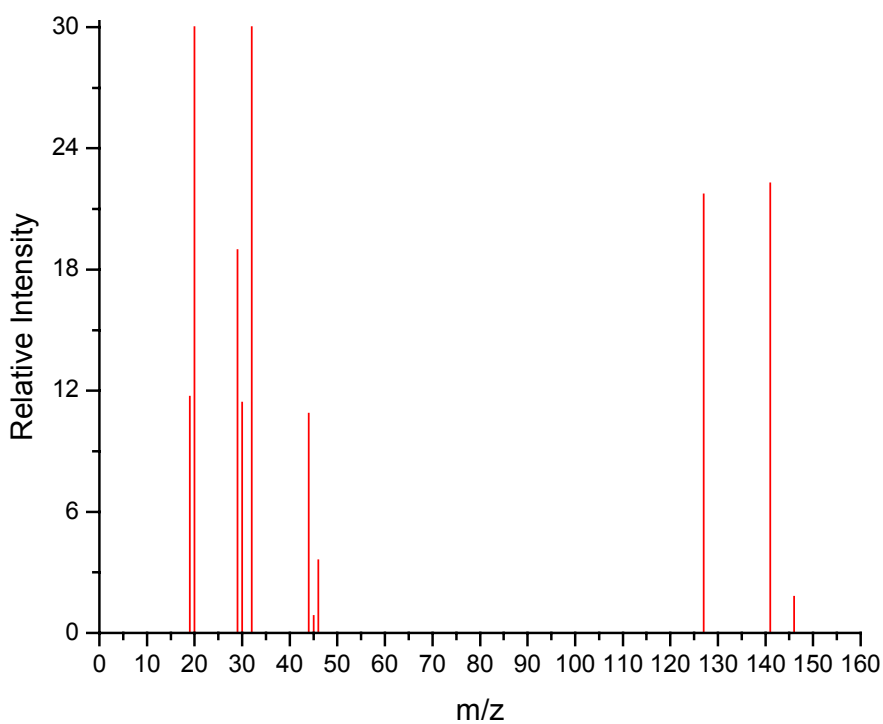
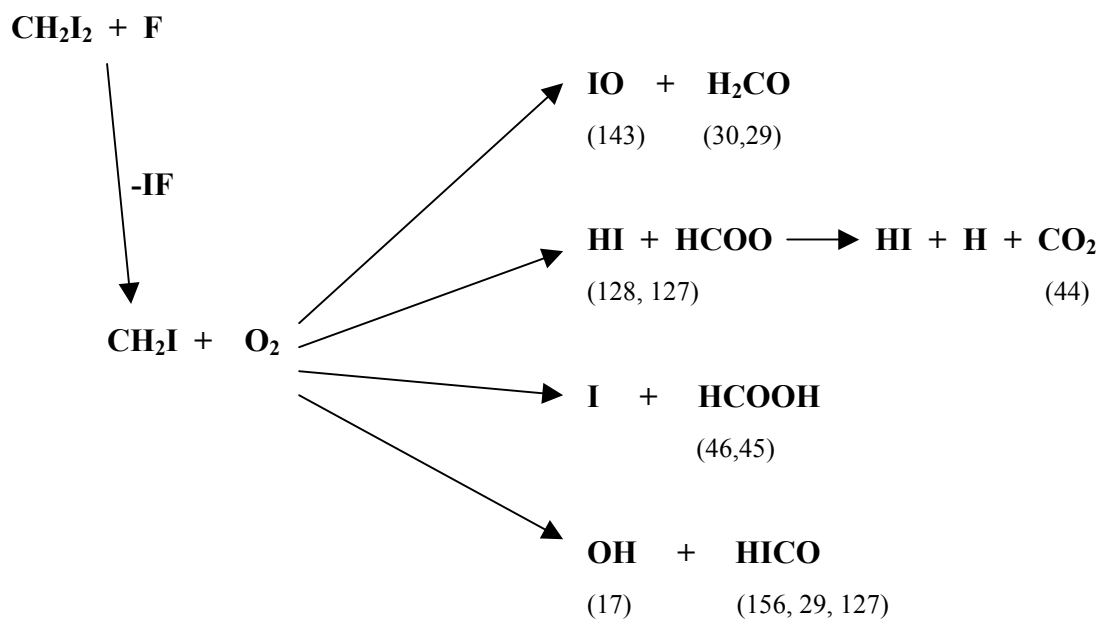
- Συλλογή σημείων κατόπιν προσθήκης μοριακού οξυγόνου



- Συλλογή σημείων κατά τη παροχή μόνο CH_2I_2 που χρησιμοποιείται ως υπόβαθρο

Ως πρόδρομη ένωση για τη παραγωγή ατομικού φθορίου χρησιμοποιήθηκε μίγμα 6.75% SF_6/He και για τη διάσπαση του χρησιμοποιήθηκε μικροκυματική

εκκένωση. Ο πλήρης μηχανισμός αποικοδόμησης του CH_2I_2 με άτομα F και τα προϊόντα οξείδωσης των πρωτογενών προϊόντων φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



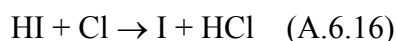
(Δ.6.13) Φάσμα μάζας κατά την αντίδραση του CH_2I_2 με το F και τη προσθήκη O_2

Οι προτεινόμενες πορείες αντίδρασης των πρωτογενώς παραγομένων ριζών CH_2I και CHI_2 με μοριακό O_2 είναι θερμοχημικά δυνατές (εξαιρετικά εξώθερμες) σύμφωνα με τις αντίστοιχες ενθαλπίες των αντιδράσεων που υπολογίστηκαν με βάση τις πειραματικές ενθαλπίες σχηματισμού ΔH_{298} από τη βιβλιογραφία ή από αξιόπιστους θεωρητικούς υπολογισμούς ($\pm 15 \text{ kJ mol}^{-1}$) στο επίπεδο θεωρίας CCSD(T)/IBDT, και παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα.

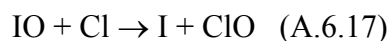
Αντιδρώντα	Προϊόντα	$\Delta H_{r,298}$ (Πειραμ.) kJ mol^{-1}	$\Delta H_{r,298}$ (Θεωρ.) CCSD(T)/IBDT kJ mol^{-1}
$\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{I} + \text{ICl}$	-4.2	+22.3
	$\text{CHI}_2 + \text{HCl}$	+0.3	-21.5
$\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{F}$	$\text{CH}_2\text{I} + \text{IF}$	-74.6	-30.5
	$\text{CHI}_2 + \text{HF}$	-136.0	-158.9
$\text{CH}_2\text{I} + \text{O}_2$	$\text{IO} + \text{H}_2\text{CO}$	-158.4	-202.1
	$\text{OH} + \text{HICO}$	-	-246.1
	$\text{HI} + \text{HCOO}$	-341.8	-309.7
	$\text{I} + \text{HCOOH}$	-489.4	-470.8
	$\text{HI} + \text{H} + \text{CO}_2$	-366.7	-363.5
$\text{CHI}_2 + \text{O}_2$	$\text{IO} + \text{ICHO}$	-	-230.5
	$\text{OH} + \text{I}_2\text{CO}$	-	-258.8
	$\text{HI} + \text{ICOO}$	-	-320.4
	$\text{I} + \text{ICOOH}$	-	-479.0
	$\text{HI} + \text{I} + \text{CO}_2$	-594.3	-548.5

Το θερμοχημικά ευνοϊκότερο κανάλι της αντίδρασης μεταξύ του CH_2I και του μοριακού O_2 οδηγεί στο σχηματισμό HCOOH και ατομικού I , ενώ το αμέσως λιγότερο ευνοϊκό οδηγεί στο σχηματισμό HI και της ρίζας HCOO , η οποία πιθανά

διασπάται μονομοριακά προς άτομο H και CO₂. Τα θερμοχημικά λιγότερο ευνοϊκά κανάλια οδηγούν στον σχηματισμό OH και HICO καθώς και IO και H₂CO. Τα προϊόντα οξείδωσης HCOOH, CO₂ και H₂CO ανιχνεύθηκαν με φασματομετρία μάζας που υποδεικνύει ότι και τα τρία μονοπάτια της οξείδωσης της ρίζας CH₂I είναι πιθανά, χωρίς όμως να είναι δυνατή η εκτίμηση της συνειφοράς του καθενός. Μόνο ίχνη του προϊόντος HI ανιχνεύθηκαν, πιθανά λόγω της πολύ ταχείας χημικής αντίδρασης του με τα άτομα Cl ($k = 1.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$):



Η χαρακτηριστική αναμενόμενη κορυφή της ρίζας IO (I₁₄₃) δεν κατέστη δυνατό να ανιχνευτεί για πολλούς λόγους, όπως χαμηλή συγκέντρωση, διμερισμός της προς I₂O₂ (στερεό), προσρόφηση στο τοίχωμα του αντιδραστήρα, καθώς και λόγω της γρήγορης ($k = 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) διμοριακής αντίδρασης της με το ατομικό Cl:



Το θερμοχημικά ευνοϊκότερο κανάλι της αντίδρασης μεταξύ του CHI₂ και του μοριακού O₂ οδηγεί στο σχηματισμό ICOOH και ατομικού I, ενώ το αμέσως λιγότερο ευνοϊκό οδηγεί στο σχηματισμό HI και της πολύ ασταθούς ρίζας ICOO, η οποία διασπάται μονομοριακά προς άτομο I και CO₂. Τα θερμοχημικά λιγότερο ευνοϊκά κανάλια οδηγούν στον σχηματισμό IO και HICO καθώς και OH και I₂CO. Τα πιθανά προϊόντα οξείδωσης HICO, ICOOH και I₂CO δεν κατέστη δυνατό να ανιχνευθούν στις μητρικές τους κορυφές, πιθανά λόγω εκτενούς θραυσματοποίησης τους στον θάλαμο ιονισμού καθώς και λόγω της μη πτητικότητας του I₂CO, και τα πιθανότατα θραύσματα των δύο πρώτων εμφανίζονται στις κορυφές I₂₉ και I₄₅, αντίστοιχα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρουσία των αλογονούχων ενώσεων στην ατμόσφαιρα έχει αποδειχθεί ότι συνεισφέρει σε δύο σημαντικά προβλήματα που αντιμετωπίζει σήμερα ο πλανήτης μας: α) την καταστροφή της προστατευτικής στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος λόγω χλωριωμένων και βρωμιωμένων ενώσεων και β) την ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου και τις επακόλουθες κλιματικές αλλαγές κυρίως λόγω της παρουσίας φθοριωμένων ενώσεων. Η επίδραση των ιωδιωμένων ενώσεων φαίνεται ότι είναι μικρότερης σημασίας και περιορίζεται σε τροποσφαιρικά ύψη και παραθαλάσσιες περιοχές.

Οι πηγές των ιωδιωμένων ενώσεων φαίνεται ότι είναι αποκλειστικά βιογενείς, εφόσον δεν υπάρχουν χαρακτηρισμένες ανθρωπογενείς πηγές. Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες αλογονούχες ενώσεις, η χημεία των ιωδιωμένων ενώσεων στην αέρια φάση έχει ελάχιστα μελετηθεί, κυρίως λόγω πειραματικών δυσκολιών (πολυπλοκότητα χημικών μηχανισμών, περιπλοκές από ετερογενείς διαδικασίες).

Στη παρούσα εργασία έγινε μια προσπάθεια μέτρησης των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης του ατομικού χλωρίου με το διωδομεθάνιο (CH_2I_2). Έναυσμα για την επιλογή της συγκεκριμένης ένωσης αποτέλεσε το γεγονός ότι στο CH_2I_2 οφείλεται το 80% του ιωδίου που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα και θεωρείται ως η κύρια πρόδρομη ένωση για τη παραγωγή δευτερογενών αερολυμάτων όπως IO_x και HOI ³².

Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η αντίδραση του ατομικού χλωρίου με το CH_2I_2 προχωράει μέσω της απαγωγής τόσο ατόμων ιωδίου όσο και ατόμων υδρογόνου. Οι συντελεστές ταχύτητας που μετρήθηκαν για τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες $T=273, 303, 333, 363 \text{ K}$ ήταν $k_{273} = 1.94 \times 10^{-11}$, $k_{303} = 2.12 \times 10^{-11}$, $k_{333} = 2.31 \times 10^{-11}$, $k_{363} = 2.55 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, αντίστοιχα. Με την προσαρμογή των συντελεστών ταχύτητας στην έκφραση *Arrhenius*, προέκυψαν η ενέργεια ενεργοποίησης $E_a = 2.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ και ο προεκθετικός παράγοντας $A = (5.68 \pm 0.18) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Προκειμένου να διερευνηθεί περαιτέρω η τροποσφαιρική αποικοδόμηση του CH_2I_2 διεξήχθησαν πειράματα οξείδωσης των πρωτογενών προϊόντων της κύριας αντίδρασης με την προσθήκη μοριακού οξυγόνου σε κατάλληλα κατασκευασμένο αντιδραστήρα. Η ανάλυση των προϊόντων με φασματομετρία μαζών έδειξε ότι η

οξειδωση των πρωτογενώς παραγομένων ριζών CH_2I και CH_2 οδηγεί στο σχηματισμό H_2CO , CO_2 και HCOOH . Η χρησιμοποίηση ατομικού φθορίου ως δραστικό αντιδρών είχε σαν αποτέλεσμα την ποσοτικότερη παραγωγή της δραστικής ρίζας CH_2I , της οποίας η οξείδωση από μοριακό οξυγόνο οδήγησε στον σχηματισμό H_2CO , CO_2 και HCOOH , τα οποία ανιχνεύθηκαν επίσης με φασματομετρία μάζας.

Η συγκεκριμένη εργασία αποτελεί την πρώτη προσπάθεια προσδιορισμού των κινητικών παραμέτρων της αντίδρασης ατόμων Cl με CH_2I_2 και κατανόησης του μηχανισμού της τροποσφαιρικής του αποικοδόμησης. Μετά την έκλυση του στην ατμόσφαιρα, το CH_2I_2 αποικοδομείται μέσω της φωτόλυσης του και των χημικών αντιδράσεών του με άτομα Cl και ρίζες OH . Ο χρόνος ζωής του καθορίζεται κυρίως από την φωτόλυση, ο οποίος σε συνθήκες έντονης ηλιοφάνειας έχει υπολογιστεί ότι είναι της τάξεως μερικών λεπτών της ώρας⁶⁸. Όσον αφορά τις πρωτογενείς του αντιδράσεις με τα «απορρυπαντικά» της ατμόσφαιρας φαίνεται ότι στις παράκτιες περιοχές, όπου συντελείται το μεγαλύτερο μέρος της χημείας του CH_2I_2 , τα άτομα Cl παίζουν πρωτεύοντα ρόλο. Σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει γενικά στην τροπόσφαιρα όπου οι ρίζες OH καθορίζουν τη «μοίρα» των VOC , στη θαλάσσια ατμόσφαιρα ο συνδυασμός των συγκριτικά υψηλών συγκεντρώσεων ατόμων Cl (έως και $10^6 \text{ atom cm}^{-3}$) με το γεγονός ότι εκκινούν σημαντικά ταχύτερες αντιδράσεις με οργανικά μόρια περιέχοντα ασθενείς δεσμούς C-H όπως τα ιωδιωμένα, τα καθιστά κυρίαρχα δραστικά συστατικά. Χαρακτηριστικά, η αντίδραση του CH_3I με άτομα Cl είναι περίπου 20 φορές ταχύτερη από την αντίστοιχη με τις ρίζες OH , οδηγώντας σε τ_{Cl} σημαντικά μικρότερο από τον τ_{OH} , στη θαλάσσια ατμόσφαιρα. Οι χαλαρότεροι δεσμοί C-H και C-I στο CH_2I_2 καθώς και κινητικά βιβλιογραφικά δεδομένα ιωδιωμένων ενώσεων υποδηλώνουν ότι ο λόγος $k_{\text{Cl}}/k_{\text{OH}}$ αναμένεται ακόμα μεγαλύτερος, καθιστώντας απαραίτητο να συμπεριληφθεί σε φωτοχημικά μοντέλα της τροποσφαιρικής αποικοδόμησης του CH_2I_2 πέραν της φωτόλυσης και η αντίδραση του με άτομα Cl .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Michael O. Pilling and Paul W. Seakins, Reaction Kinetics, Oxford Science Publications
- 2) Hanwant B. Singh, Composition Chemistry and Climate of the Atmosphere
- 3) World Wide Web, [http://www.gsfc.nasa.gov/~Understanding Ozone](http://www.gsfc.nasa.gov/~Understanding_Ozone)
- 4) Brasseur G.P., Orlando J.J., Tyndall G.S., Atmospheric Chemistry and Global change, 1st Edition Oxford University Press 1999
- 5) Logan, J.A., *J. Geophys. Res.*, 1985, 90, 10463 – 10482
- 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 – 15866
- 7) Prinn, R., Cunnold, D., Simmonds, P. F., Boldi, A. R., Crawford A., Fraser, P., Gutzler, D., Hartley, D., Rosen, R. and Rasmussen, R., *J. Geophys. Res.*, 1992, 97, 2445
- 8) Hein, R., Crutzen, P. J., *Global Biogeochemical Cycles*, 1997, 11, 43-76
- 9) Spicer, C. W., Chapman, E. G., Finlayson-Pitts, B., Jr., Plastridge, A., Hubbe, J. M., Fast, J. D., Berkowitz, C. M., *Letters to Nature*, 1998, 394, 353–356
- 10) Oum, K. W. *Science* 1998, 279, 74–77
- 11) Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N., Jr. *Science* 1997, 276, 1045–1052
- 12) Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*, Academic Press, San Diego, 2000
- 13) Graedel, T. E., Keene, W. C., *Global Biogeochemical Cycles*, 1995, 9, 45
- 14) Tyndall, G.S., Orlando, J.J., Wallington, T.J., Dill, M., Kaiser, E.W., *Int. J. Chem. Kinet.* 1997, 29, 44 – 55
- 15) Cauer H., *Arch. Meteorol. Geophys. Bioklim. Ser.B.1*, 1949, 221-226
- 16) Junge A.m *Tellus*, 1957, 9, 528-537
- 17) Molina M.J., Rowland F.S. *Nature*, 1974, 249, 810-812
- 18) Ramanathan, V., Cicerone, R.H., Singh, H.B., Kiehl, J., *J. Geophys.Res.*, 1985, 90, 5547-5566
- 19) Farman J.C., Gardiner, V. and Shanklin, J.D. *Nature*, 1985, 315, 207-210

- 20) Singh, H. B. *Geophys. Res. Lett.* 1977, 4, 101-104
- 21) Ballschmiter K., *Chemosphere*, 2003, 52, 313-324
- 22) Zafiriou O., *J. Marine Res.*, 1975, 33, 75-81
- 23) Platt U., Honninger G., *Chemosphere*, 2003, 52, 325-338
- 24) Lovelock, J. E., Maggs, R.J. and Wade, R.J. *Nature*, 1973, 241, 194-196
- 25) Carpenter L.S., Malin G., Kuepper F., Liss P.S., *Global Biogeochem. Cycles* 2000, 14, 1191
- 26) Cotter E.S.N., Booth N.J., Canosa-Mas C.E., Wayne R.P., *Atmospheric Environment*, 2001, 35, 2169-2178
- 27) Mossinger J.C., Shallcross D.E., Cox A., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998 94, 1391-1396
- 28) Vogt, R., Sander, R., Von Glasow, R. Crutzen P.J. *J. Atmos. Chem.* 1999, 32, 375
- 29) Giese B., Laturus, F., Adams F.C., Wiencke C., *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 2431
- 30) Carpenter L.J., Hebestreit K., Platt U., Liss P.S. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2001, 1, 193-220
- 31) Kolb C.E., *Nature*, 2002, 417
- 32) O'Dowd, C.D., Jimenez J.L., Bahreini R., Flagan R.C., Seinfeld J.H., Hamerl K., Pirrjola L., Kulmala M., Jennlings S.G, Hoffmann T., *Nature*, 2002, 417 632
- 33) Laidler K. J. *Theories of Chemical Rates*, 1969
- 34) Arrhenius S., *Z. Physik.Chem.* 1889, 4, 226
- 35) van't Hoff J.H., *Lectures on Theoretical and Physical Chemistry, pt1, Chemical Dynamics*, Edward Arnold, 1898
- 36) Kambanis K.G., Lazarou Y.G., Papagiannakopoulos P., *Chem. Phys. Lett.* 1997, 268, 498
- 37) Lazarou Y.G., Kambanis K.G., Papagiannakopoulos P., *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 271, 280
- 38) Sommeriade R., Rarkar H., Wrobel D., Kochs P., *Env. Sci. Technol.* 1993 27 2435
- 39) Hsu K. J., DeMore W. B., *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 1235
- 40) R. Atkinson, E.C. Tunazon, E.S.C. Kwok, J. Arey, S. M. Aschmann, I. Bridier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* , 1995 91 3033

- 41) Atkinson R., Aschmann S. M., *Int. J. Chem. Kinet.* 1985, 17,33
- 42) Howard C.J., *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 3
- 43) Christie M. I., Norrish R. G. W., Porter G., *Proc. Roy. Soc.* 1952, A216, 152
- 44) Hynes A. G., Wine P. H., *J. Atmos. Chem.* 1996, 24, 23
- 45) Fang T. D., Taylor P. H., Dellinger B., Ehlers C. J, Berry R. J., *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 5758
- 46) Worsdorfer U., Heydtmann H., *Ber. Bunnsgenges Phys. Chem.* 1989 93, 1132,
- 47) Talhaoui A., Louis F., Meriaux B., Devolder P., Sawerysyn J., *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 2107
- 48) Louis F., Talhaoui A., Sawerysyn J. P., Rayez M. T., Rayez J. C., *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 8503
- 49) Golden D. M., Spokes G. N., Benson S.W., *Angew. Chem. Internat. Edit* 1973, 12, 7, 534
- 50) Dobis O., Benson S. W., *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 637
- 51) Lazarou Y.G, Michael C., Papagiannakopoulos P., *J. Phys. Chem.* 1992, 96 1705
- 52) Kambanis, K.G., Lazarou, Y.G, Papagiannakopoulos, P. *Int. J. Chem. Kinet.* 1995, 27, 343
- 53) Kambanis K., Lazarou Y.G., Papagiannakopoulos P., *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102, 8620
- 54) Κυριάκος Καμπάνης, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 1998
- 55) Dobis O., Benson S. W., Mitchell T. J., *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 12284
- 56) Dobis O., Benson S. W., *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 1305
- 57) Dobis O., Benson S. W., *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117,817
- 58) Dobis O., Benson S. W., *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 4986
- 59) M. Knudsen, *Ann. Physik.*, 28, 75, 999, 1909 35, 389, 1911
- 60) D. Worden, *Flow Conductance and Impedance, Chapter2*, 1956
- 61) Kambanis K.G., Argyris, D.Y., Lazarou Y.G., Papagiannakopoulos P., *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 3210
- 62) Manke, G.C. II, Setser, D.W. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 153
- 63) DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J. *Chemical*

*Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling, JPL
Publication 97-4, 1997.*

- 64) Kambanis K.G., Lazarou Y.G., Papagiannakopoulos P., *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 8496
- 65) Sehested, J, Ellerman, T, Nielsen, O.J. *Int. J. Chem. Kinet.* 1994, 26, 259
- 66) Morris, R.A., Donohue, K., McFadden, D.L. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 1358
- 67) Berry, R.J., Yuan, J., Misra, A., Marshall, P. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 5182.
- 68) Mössinger, J., Shallcross, D. E., Cox, R. A., *J. Chem. Soc. Far.*, 1998, 10, 1391