

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Εργαστήριο Φωτοχημείας και Κινητικής

Διπλωματική Εργασία

**Κινητική και Μηχανιστική Διερεύνηση της Αντίδρασης Ατόμων Χλωρίου
(Cl) με το Αιθυλένιο ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), στην Αέρια Φάση, στο όριο Μηδενικής
Πίεσης.**

Γεωργία Αντωνοπούλου (Α.Μ 1698)

Επιστημονικά Επιβλέπων : Δρ. Βασίλειος Παπαδημητρίου

5/6/2017

Ευχαριστίες

Με το τέλος της πτυχιακής μου εργασίας καθώς και της πορείας μου ως προπτυχιακή φοιτήτρια του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, θέλω να διαθέσω λίγο χώρο για να ευχαριστήσω τους ανθρώπους που μου αφιέρωσαν τον χρόνο τους. Γιατί αν ένα πράγμα έμαθα μέσα από την πορεία μου τα τελευταία πέντε χρόνια στο Ηράκλειο είναι πως αυτό που έχει σημασία είναι να δίνεις αυτό που είσαι και όχι αυτό που έχεις.

Κατ' αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Ανθρώπους από όλες τις βαθμίδες του Τμήματος, που κρατάνε τόσο ψηλά το επίπεδο. Ιδιαίτερο ευχαριστώ στους καθηγητές μου, που με σεβασμό προς την επιστήμη μοιράστηκαν τις γνώσεις τους μαζί μου. Το μεγαλύτερο ευχαριστώ όμως το χρωστάω στον Βασίλη Παπαδημητρίου, που με δέχτηκε στο εργαστήριό του και δέχτηκε με αμέριστη προσήλωση να με εκπαιδεύσει. Τον ευχαριστώ που ήταν πάντα δίπλα μου, σε ότι χρειαζόμουν, και λειτούργησε σαν πρότυπο διδάσκοντάς μου αξίες. Επίσης θέλω να αναφερθώ ειδικά στα παιδιά του εργαστηρίου που από τα πρώτα μου μέχρι και τα τελευταία μου βήματα ήταν δίπλα μου να με βοηθήσουν, να με προστατέψουν και να με στηρίζουν. Ένα τεράστιο ευχαριστώ λοιπόν στην Μαρία Αγγελάκι, τον Μάριο Τσίκο, τον Γιάννη Σαρρή και την Ζωή Φοντούλη. Επίσης ευχαριστώ όλα τα παιδιά του Larikin που αν και δεν είχαμε την ευκαιρία να συνεργαστούμε, μου χάρισαν πολύ όμορφες στιγμές.

Το τελευταίο ευχαριστώ είναι στην οικογένεια και τους φίλους μου, που με διαμόρφωσαν σε αυτό που είμαι σήμερα.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η κινητική της αντίδρασης ατόμων χλωρίου (Cl) με το αιθυλένιο ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), στην αέρια φάση, καθώς επίσης ο μηχανισμός της ατμοσφαιρικής του οξειδωσης. Το $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ αποτελεί την πιο απλή ολεφίνη, είναι αέριο σε συνήθεις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και εκπέμπεται σε μεγάλες ποσότητες στην ατμόσφαιρα από ανθρωπογενείς και βιογενείς πηγές. Η μελέτη της αντίδρασής του με το Cl, ένα από τα κυρίαρχα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας, είναι εξαιρετικού ενδιαφέροντος, πρωτίστως για την σύγκριση της δραστηριότητας του απλούστερου ακόρεστου υδρογονάνθρακα με φθοριωμένα παράγωγά του, ενώσεις που ανήκουν στην τέταρτη γένια εναλλακτικών των χλωροφθορανθράκων (ChloroFluoroCarbons, CFC).

Επιπρόσθετα, το $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ είναι μια ένωση με πλούσια και σημαντική Τροποσφαιρική και Στρατοσφαιρική χημεία, η οποία δεν έχει ακόμα πλήρως διερευνηθεί. Η εξακρίβωση του μηχανισμού της ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης του αερίου αυτού ρύπου, καθώς και των τελικών προϊόντων ατμοσφαιρικής του αποικοδόμησης, αποτέλεσε μέρος της παρούσας μελέτης.

Οι συντελεστές ταχύτητας της εν λόγω αντίδρασης μετρήθηκαν με την μέθοδο μέτρησης απόλυτων ταχυτήτων (Absolute Rate Method). Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (Very Low Pressure Reactor, VLPR), συζευγμένη με τετραπολική φασματομετρία μαζών (QMS), για την ανίχνευση αντιδρώντων και σταθερών προϊόντων. Τα πειράματα διεξάχθηκαν στο όριο μηδενικής πίεσης, ~ 2 mTorr και σε εύρος θερμοκρασιών 253-353 K.

Ο συντελεστής ταχύτητας για την ψευδο-πρώτης τάξης αντίδραση του C_2H_4 με το Cl στους 303K $k(303 \text{ K}, 2 \text{ mTorr}) = (6,63 \pm 0,26) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, (95% όριο εμπιστοσύνης συμπεριλαμβανομένων τυχαίων σφαλμάτων). Τέλος, η εξάρτηση του συντελεστή ταχύτητας από τη θερμοκρασία ακολουθεί μη Arrhenius συμπεριφορά και περιγράφεται ικανοποιητικά από την έκφραση $k(T, 2 \text{ mTorr}) = (3,62) \times 10^{-13} \times T^3 \exp[(-6312,3)/RT] + (1,76) \times 10^{-20} \times T^2 \exp[(1846,7)/RT] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, όπου οι αβεβαιότητες αντιστοιχούν σε 95 % όριο εμπιστοσύνης (2σ) και δεν συμπεριλαμβάνουν συστηματικά σφάλματα.

Στο διάγραμμα εμφανίζεται, που δείχνει ότι η αντίδραση συντελείται με πολύπλοκο μηχανισμό, όπου υπάρχει συνεισφορά ενός μονοπατιού, που συντελείται, μέσω ενδιάμεσου

προϊόντος προσθήκης (Intermediate Adduct). Οι ενέργειες ενεργοποίησης που προσδιορίστηκαν ήταν $E_{a1} = -53,48 \pm 0.01 \text{ KJ mol}^{-1}$, $E_{a2} = 15,35 \pm 0.01 \text{ KJ mol}^{-1}$, για το μονοπάτι προσθήκης και απαγωγής αντίστοιχα.

Abstract

In this work rate coefficients for the reaction of ethylene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) with Chlorine were determined in the gas phase at zero pressure limit. The mechanism of the atmospheric oxidation of $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ is also disguised. Ethylene is the simplest olefin and is in gas phase in standard Temperature and Pressure conditions. It is emitted in large quantities from numerous biogenic and anthropogenic sources. The study of its reaction with one of the main atmospheric oxidants is of great interest, mainly for comparing the reactivity of the simplest unsaturated Hydrocarbon with its fluorinated derivatives, compounds used as CFC alternatives.

Furthermore, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ is a compound with extensive Tropospheric and Stratospheric Chemistry that hasn't fully being investigated. The identification of the mechanism of atmospheric degradation of this pollutant as well as the identification of the end oxidation products was also a part of this study.

Rate coefficients of the reaction were acquired using the Absolute Rate Method. The setup used for the summary of experiments was the VLPR (Very Low Pressure Reactor) technique, coupled with QMS (Quadrupole Mass Spectrometry) as a detection technique. Experiments were conducted at Pressures in the order of 2 mTorr, in a range of Temperature 253-353 K.

Rate coefficient for the pseudo-first order reaction at 303K was measured to be $k(303\text{K}, 2 \text{ mTorr}) = (6,63 \pm 0,26) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (95% Confidence Limit). The dependence of rate coefficient on temperature deviates from Arrhenius behavior and is well described from the equation $k(T, 2 \text{ mTorr}) = (3,62) \times 10^{-13} \times T^3 \exp[(-6312,3)/RT] + (1,76) \times 10^{-20} \times T^2 \exp[(1846,7)/RT] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (95% detection limit, all random errors included). These data are in good agreement with reactions taking place via a complex mechanism where there is a contributing channel, occurring through an Intermediate Adduct. The Activation Energies for the addition and abstraction paths were measured $E_{a1} = -53,48 \pm 0.01 \text{ KJ mol}^{-1}$, $E_{a2} = 15,35 \pm 0.01 \text{ KJ mol}^{-1}$ respectively.

Περιεχόμενα

Σκοπός.....	6
Πειραματική διάταξη	9
Αποτελέσματα.....	22
Συμπεράσματα	35
Βιβλιογραφία	36

Σκοπός

Η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε με στόχο να μελετηθεί η εξάρτηση του συντελεστή της ταχύτητας της αντίδρασης του $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ με το Cl από την θερμοκρασία, σε εύρος θερμοκρασιών 253-353 K, καθώς και να προσδιοριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης αυτής. Επίσης γίνεται μια ποιοτική πρόβλεψη για τον μηχανισμό πραγματοποίησης της αντίδρασης, ενώ η ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς των επιμέρους μηχανιστικών μονοπατιών αποτελεί μελλοντικό στόχο έρευνας.

Η κινητική ανάλυση απλών ακόρεστων ενώσεων μπορεί να λειτουργήσει σαν βάση για τη διευκρίνιση του ρόλου του βαθμού και θέσης φθορίωσης καθώς και σαν υπόβαθρο για τη δόμηση συσχέτισης δομής – δραστηριότητας F-ολεφινών που θα συνδράμει στη σχεδίαση κατάλληλων εναλλακτικών, τον έλεγχο της επίδρασής τους στην ατμόσφαιρα και τέλος στη χάραξη πολιτικών και στρατηγικής παραγωγής τους, χρήσης τους και εκπομπών τους. Η παρακολούθηση αντιδράσεων των ακόρεστων ενώσεων σε πολύ χαμηλές πιέσεις εξάγει σημαντικές πληροφορίες για τον συναγωνισμό των καναλιών προσθήκης-απαγωγής. Η συγκεκριμένη εργασία αποτελεί την πρώτη μελέτη της αντίδρασης του $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ με το Cl σε συνθήκες μηδενικής πίεσης, παράγοντας ένα υπόβαθρο για αντιδράσεις προσθήκης στην ατμόσφαιρα. Η αντίδραση αυτή έχει μελετηθεί διεξοδικά σε εύρος πιέσεων 0.2-700 Torr¹²³. Με τα μετρούμενα κινητικά δεδομένα μπορεί να γίνει ακριβής προσαρμογή της εξάρτησης του k με την πίεση, προκειμένου να συμπεριληφθεί σε φωτοχημικά μοντέλα προσομοίωσης της ατμόσφαιρας και να διερευνηθεί διεξοδικά ο ρόλος της χημείας Cl σε ηλεκτρονιόφιλες αντιδράσεις προσθήκης σε F-ολεφίνες που εκκινούν πιο πολύπλοκους μηχανισμούς. Η μελέτη αντιδράσεων με Cl και όχι μόνο με ρίζες OH κρίνεται απαραίτητη για την πλήρη διερεύνηση της ατμοσφαιρικής αποικοδόμησης των ενώσεων και την εκτίμηση του χρόνου ζωής τους. Οι ρίζες OH αποτελούν το κυρίαρχο οξειδωτικό της ατμόσφαιρας με μέση συγκέντρωση $[\text{OH}] \sim 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$. Τα άτομα Cl αν και βρίσκονται σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα ($[\text{Cl}] \sim 10^3 \text{ atom cm}^{-3}$), έχουν καθοριστική σημασία ιδιαίτερα σε αστικές παράκτιες περιοχές όπου η χημεία τους υπερτερεί λόγω των πολύ ταχύτερων αντιδράσεων, που εκκινούν (~100 φορές) πιο γρήγορες από τις αντίστοιχες των ριζών OH. Τέλος ενώσεις όπως το $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, δεν θεωρούνται υπεύθυνες για την καταστροφή του στρατοσφαιρικού όζοντος, η δυνατότητα όμως προσθήκης του χλωρίου στον διπλό δεσμό μπορεί ενδεχομένως να εκκινήσει την παραγωγή και μεταφορά χλωριωμένων προϊόντων στην στρατόσφαιρα, επιδρώντας έτσι έμμεσα στην αραίωση της στοιβάδας του όζοντος.

Εισαγωγή

Αραιώση της Στοιβάδας του Όζοντος – Ανάγκη Ανεύρεσης Λύσης

Μια από τις σημαντικότερες επιδράσεις του ανθρώπου στο περιβάλλον είναι αυτή της αραιώσης της στοιβάδας του στρατοσφαιρικού όζοντος η οποία οφείλεται στην εκτενή εκπομπή οργανικών ενώσεων γνωστές ως χλωροφθοράνθρακες (Chlorofluorocarbons CFC). Οι CFC ανακαλύφθηκαν την δεκαετία του 1930 από τον T. Midgley και χρησιμοποιήθηκαν για την αντικατάσταση των τοξικών NH_3 και SO_2 , σε συστήματα ψύξης. Οι ενώσεις αυτές, περιέχουν δύο ετεροατομα (Cl, F) άμεσα συνδεδεμένα με άνθρακα, είναι εξαιρετικά σταθερές στην τροπόσφαιρα, διαθέτουν μεγάλο χρόνο ζωής, δηλαδή αποικοδομούνται δύσκολα από τα διάφορα οξειδωτικά που περιέχει (ρίζες OH, άτομα Cl, ρίζες NO_3 και O_3). Οι ενώσεις αυτές μπορούν να μεταφερθούν στην Στρατόσφαιρα όπου και φωτοδιασπώνται από την μεγάλης ενέργειας ηλιακή ακτινοβολία. Τα άτομα χλωρίου που παράγονται, είναι εξαιρετικά δραστικά και συνεπώς είναι ικανά να διασπασούν το όζον. Ενδεικτικά για κάθε άτομο χλωρίου που παράγεται, καταστρέφονται 100.000 μόρια όζοντος. Το στρατοσφαιρικό όζον λειτουργεί φυσικά σαν φίλτρο της ηλιακής ακτινοβολίας μεγάλης ενέργειας η οποία είναι βλαβερή για τους οργανισμούς. Η καταστροφή του λοιπόν μπορεί να προκαλέσει διάφορα προβλήματα τόσο στον άνθρωπο, όσο και στο οικοσύστημα.

Η συνειδητοποίηση της έκτασης αυτού του ανθρωπογενούς παραγόμενου προβλήματος, οδήγησε αρχικά στην κατάργηση τους από το πρωτόκολλο του Montreal, 1987 και εν συνεχεία στην ανεύρεση εναλλακτικών ενώσεων των CFC, οι οποίες πρέπει από την μία να καλύπτουν όλο το εύρος των εφαρμογών που κάλυπταν οι CFC και από την άλλη να είναι φιλικές προς το Στρατοσφαιρικό όζον.

Οι πρώτες δυο γενιές ενώσεων που προτάθηκαν σαν εναλλακτικές των CFC αποτέλεσαν οι υδροχλωροφθοράνθρακες, (Hydrochlorofluorocarbons, HCFC) και οι υδροφθοράνθρακες (Hydrofluorocarbons, HFC), ενώσεις με κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες και με μεγάλους τροποσφαιρικούς χρόνους ζωής. Οι δυο αυτές κατηγορίες, σύντομα απορρίφθηκαν, καθώς οι μεν HCFC περιέχουν Cl στο μόριό τους και συνεπώς μπορούν να μεταφερθούν στην Στρατόσφαιρα, επιτείνοντας το φαινόμενο, οι δε HFC περιέχουν τον δεσμό C-F, γεγονός που τους καθιστά ισχυρούς απορροφητές υπέρυθρης ακτινοβολίας που σε συνδυασμό με τους σχετικά μεγάλους τροποσφαιρικούς χρόνους ζωής επιφέρουν τη

σημαντική ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου⁴. Η λύση στο πρόβλημα του μεγάλου χρόνου ζωής που φέρουν αυτές οι ενώσεις, δόθηκε με την εισαγωγή ετεροατόμου οξυγόνου στην τρίτη γενιά εναλλακτικών, που αποτελούνταν από τους υδροφθοροαιθέρες (Hydrofluoroethers, HFEs) και τις υδροφθόροαλκοόλες (Hydrofluoroalcohols, HFA). Οι ενώσεις αυτές έχουν την ικανότητα να αποκοδομούνται ταχύτερα από τα «απορρυπαντικά» της ατμόσφαιρας (ρίζες OH, άτομα Cl, ρίζες NO₃ και O₃), μέσω μηχανισμού απαγωγής υδρογόνου, με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται η ενίσχυση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Την τελευταία γενιά εναλλακτικών ενώσεων αποτέλεσαν οι υδροφθοροολεφίνες (Hydrofluoroolefines, HFO), οι οποίες έχουν αυξημένη χημική δραστηριότητα λόγω του διπλού δεσμού που περιέχουν, καθώς συμμετέχουν σε διαφορετικό μηχανισμό αποικοδόμησης.

Το αιθυλένιο που μελετάται σε αυτήν την εργασία, είναι οι πιο απλή ολεφίνη, και εκπέμπεται στην αμόσφαιρα βιογενώς και ανθρωπογενώς. Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται εκτενώς στην βιομηχανία, σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή πολυμερών καθώς και πλήθους άλλων χημικών ουσιών. Η ετήσια παραγωγή του C₂H₄ στην ατμόσφαιρα εκτιμάται να είναι 18-45 τγ¹. Ο διπλός δεσμός που περιέχει το καθιστά εξαιρετικά δραστικό με τα απορρυπαντικά της τροπόσφαιρας, το 3% διαφεύγει στην στρατόσφαιρα⁵. Η μελέτη του συγκεκριμένου μορίου έχει μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς συμμετέχει σε αντιδράσεις παραγωγής και καταστροφής όζοντος, παραγωγής CO, καθώς και απομάκρυνσης χλωρίου από την στρατόσφαιρα. Σε αυτή την διατριβή γίνεται κινητική και μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης του C₂H₄ με το Cl για την εύρεση της θερμοκρασιακής εξάρτησης της του συντελεστή ταχύτητας σε θερμοκρασιακό εύρος 253-353 K στο όριο μηδενικής πίεσης. Η εργασία αυτή αποτελεί την πρώτη κινητική μελέτη της αντίδρασης αυτής σε αυτές τις συνθήκες προσθέτοντας νέα βιβλιογραφικά δεδομένα. Οι αντιδράσεις ακόρεστων H/C με Cl πρέπει να συμπεριληφθούν στην βιβλιογραφία αφενός μεν για την ολοκληρωτική εκτίμηση της επίδρασης τους στο κλίμα αφετέρου δε, για την πρόβλεψη δομών ενώσεων που είναι κατάλληλες για βιομηχανική χρήση ως εναλλακτικών των CFC.

Πειραματική διάταξη

Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων είναι η «Τεχνική του Αντιδραστήρα πολύ χαμηλής πίεσης (VLPR)», συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (QMS), ως μέθοδο ανίχνευσης. Η συγκεκριμένη τεχνική έχει το πλεονέκτημα ότι τα μόρια κινούνται ανεξάρτητα σε μια μοριακή ροή, όπου σε συνδυασμό με την ταχεία διαφυγή τους, διασφαλίζεται ο περιορισμός εμφάνισης δευτερογενών διεργασιών. Με την τεχνική αυτή προσδιορίζεται ο συντελεστής απόλυτης ταχύτητας. Η σταθερή ροή των μορίων στον αντιδραστήρα καθορίζεται από το σύστημα ροής, ενώ τα άτομα χλωρίου παράγονται μέσω μικροκυματικής εκκένωσης. Τέλος, για την ταχεία διαφυγή τους, τα μόρια εξέρχονται προς το σύστημα εκκένωσης που αντλείται διαφορικά από δύο στροβιλομοριακές αντλίες.

Αντιδραστήρας VLPR

Η αντίδραση πραγματοποιείται σε έναν θερμοστατούμενο γυάλινο αντιδραστήρα Knudsen, που αποτελεί και το σημαντικότερο μέρος της διάταξης. Ο αντιδραστήρας έχει δύο εισόδους για την εισαγωγή των μορίων καθώς και μία μεταβαλλόμενου μήκους οπή διαφυγής (1-5 mm). Για την εξασφάλιση μοριακών συνθηκών στον αντιδραστήρα, όπου κυριαρχούν οι κρούσεις με τα τοιχώματα, η πίεση στον αντιδραστήρα είναι $P_{VLPR} \leq 2 \text{ mbar}$. Η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων (λ) είναι περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από την οπή διαφυγής (d). Η διασφάλιση των μοριακών συνθηκών ελέγχεται από τον αριθμό Knudsen

L_k που συσχετίζει αυτά τα μεγέθη και ορίζεται $L_k = \frac{\lambda}{d}$. Η διαφυγή των μορίων από τον αντιδραστήρα ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Ο συντελεστής διαφυγής ορίζεται σαν το αντίστροφο του χρόνου παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα και δίνεται από την ακόλουθη έκφραση :

$$K_{esc} = \frac{1}{t_r} = A_{esc} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (5.1)$$

Η ταυτόχρονη παροχή και διαφυγή των μορίων στον αντιδραστήρα δημιουργεί μια στάσιμη

κατάσταση μέσα στον αντιδραστήρα όπου: $\frac{d[M]}{dt} \simeq 0$. Αυτή η συνθήκη δηλώνει ότι η ταχύτητα εισαγωγής μορίων μέσα στον αντιδραστήρα ισούται με ταχύτητα εξόδου τους.

$$ss : u_{in} = u_{out} \Rightarrow \frac{F_{in}}{V_R} = \frac{F_{out}}{V_R} \quad (5.2)$$

Η πρώτη τάξης διαφυγή φαίνεται από την ακόλουθη έκφραση:

$$\frac{F_{out}}{V_R} = K_{esc}^M [M]^{ss} \quad (5.3)$$

Η συγκέντρωση του μορίου σε αυτή την περίπτωση δίνεται από τον τύπο:

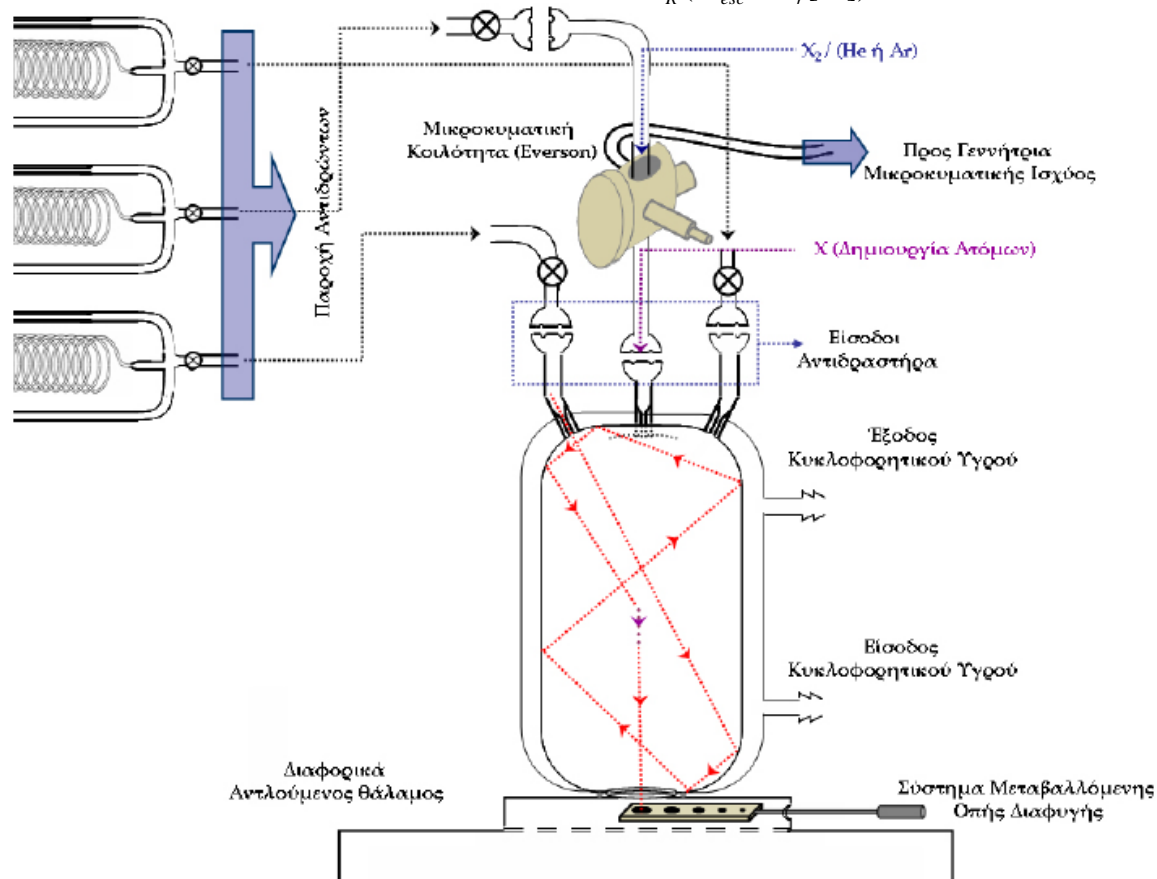
$$[M]^{ss} = \frac{F_M}{V_R k_{esc}^M} \quad (5.4)$$

Στην περίπτωση όπου συντελείται ταυτόχρονα μια αντίδραση, πραγματοποιείται περαιτέρω κατανάλωση λόγω αντίδρασης. Συνεπώς σε αυτή την περίπτωση η συνολική κατανάλωση δίνεται από την σχέση:

$$\frac{F_M}{V_R} = K_{esc}^M [M]_r^{ss} + k_r [M]_r [X]_r \quad (5.5)$$

Η συγκέντρωση του μορίου και από τις δύο διεργασίες ορίζεται:

$$[M]^{ss} = \frac{F_M}{V_R (K_{esc}^M + k_r [X])} \quad (5.6)$$

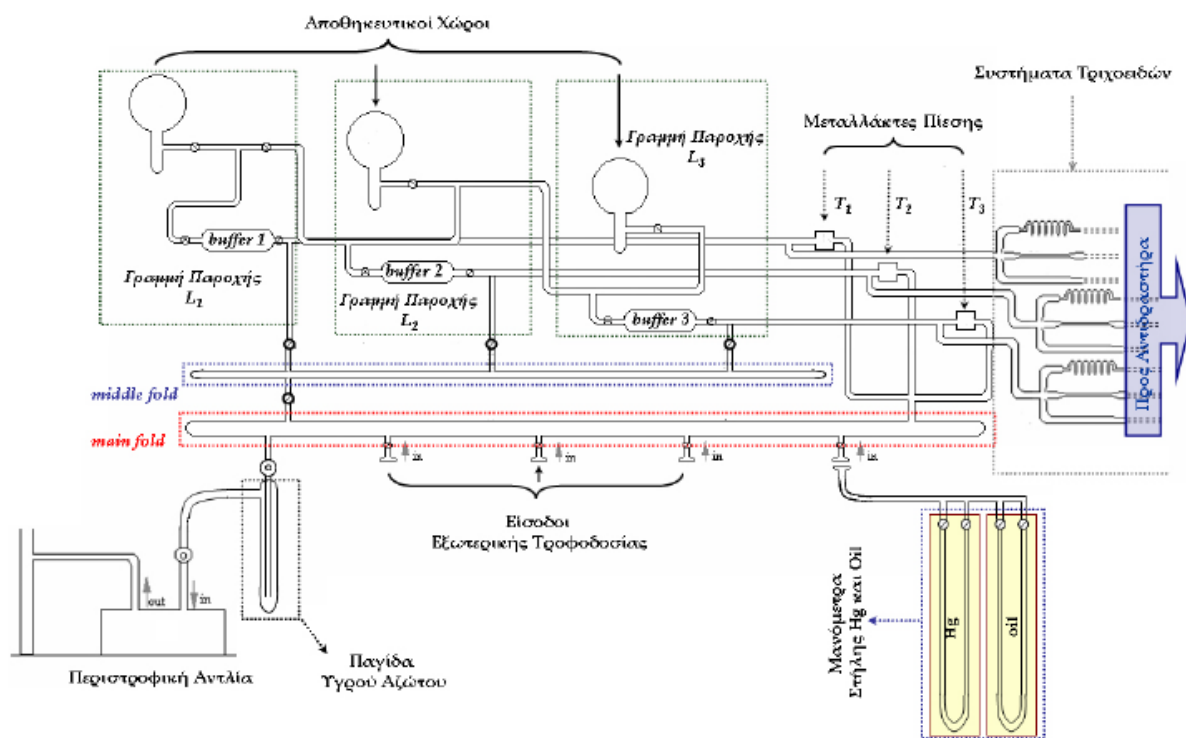


Εικόνα 1 Σχηματική αναπαράσταση α) του αντιδραστήρα, β) της κοιλότητας παραγωγής ατόμων Cl και γ) την μεταβλητού μήκους οπής διαφυγής

Σύστημα Ροής

Το σύστημα παροχής αποτελείται από μια σειρά γυάλινων τμημάτων για την αποθήκευση και μεταφορά των αντιδρώντων στον αντιδραστήρα. Για την αποθήκευση των αερίων χρησιμοποιούνται φιάλες 1, 2, 5 και 10 L. Όπως προαναφέρθηκε η συγκεκριμένη τεχνική

απαιτεί σταθερή ροή μορίων, η οποία διασφαλίζεται από τους ρυθμιστικούς όγκους που χρησιμοποιούνται, καθώς και τη μεγάλη διαφορά πίεσης του συστήματος παροχής και αντίδρασης, που επιτυγχάνεται με τη χρήση τριχοειδών σωλήνων. Η μέτρηση της πίεσης γίνεται διαφορικά μέσω διαφραγματικών μεμβρανών, όπου η μία μεριά επικοινωνεί με το αέριο, ενώ η άλλη μεριά αντλείται συνεχώς από μια περιστροφική αντλία που δημιουργεί κενό της τάξης 10^{-3} Torr. Το αναλογικό σήμα της πίεσης μετατρέπεται σε ψηφιακό μέσω ενός αναλογικού/ψηφιακού μετατροπέα (Analog to Digital Converter, ADC) και αποθηκεύεται σε έναν υπολογιστή.



Εικόνα2 Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος παροχής αερίων. Χαρακτηριστικά φαίνονται οι αποθηκευτικοί όγκοι, οι ρυθμιστικοί όγκοι οι μεμβράνες μέτρησης πίεσης και οι τριχοειδείς σωλήνες.

Προσδιορισμός Παραμέτρων Ροής

Ως ταχύτητα ροής ορίζεται ο ρυθμός μεταβολής του όγκου ενός σωλήνα επί την πίεση:

$$Q = P \frac{dV}{dt} \quad (Q: \text{mTorr dm}^3 \text{ s}^{-1}) \quad (5.8)$$

Η ροή στο πριν τα τριχοειδη συμ βαίνει λόγω της διαφοράς πίεσης, είναι ιξώδης και περιγράφεται από την εξίσωση Poiseuille:

$$Q = \frac{\pi \alpha^4}{8nl} P_{av} (P_f - P_b) \quad (5.9)$$

α : η ακτίνα του σωλήνα ή του τριχοειδούς (cm),

l : το μήκος του τριχοειδούς (cm),

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

P_{av} : η μέση τιμή των πιέσεων P_f , πριν και P_b μετά το τριχοειδές (mTorr).

Η ροή ορίζεται επίσης σαν τον ρυθμό με τον οποίο ρέουν τα μόρια, F (molecule cm^{-1}), απλοποιώντας την εξίσωση Poiseuille:

$$F = \frac{dN}{dt} = Q \frac{N_A}{RT} \quad (5.10)$$

N_A : ο αριθμός Avogadro ($N_A=6.022 \cdot 10^{23}$)

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($R=8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

Αντικαθιστώντας την ροή Q από την εξίσωση Poiseuille προκύπτει η έκφραση:

$$F = \frac{N_A \pi \alpha^4}{RT 8nl} P_{av} (P_f - P_b) \quad (5.11)$$

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, η πίεση πριν το τριχοειδές ήταν 10^2 - 10^3 φορές μεγαλύτερη από αυτή μετά το τριχοειδές. Συνεπώς, μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες προσεγγίσεις, που εμπίπτουν στο τυχαίο πειραματικό σφάλμα των μετρήσεων:

$$P_{av} = \frac{P_f - P_b}{2} \cong \frac{P_b}{2} \quad \text{και} \quad P_f - P_b \cong -P_b \quad (5.12)$$

Βάσει των παραπάνω προσεγγίσεων προκύπτει:

$$F = -\frac{N_A \pi \alpha^4}{RT 16nl} P_b^2 \quad (5.13)$$

Ο παράγοντας $\frac{N_A \pi \alpha^4}{RT 16nl}$ ορίζεται σαν συντελεστής ροής A_f συνεπώς η ροή ισούται με:

$$F = (p\%) A_f P_b^2$$

$p\%$: η περιεκτικότητα του μίγματος

Ανάγοντας την εξίσωση (5.13), βάση καταστατικής, σε ρυθμό μεταβολής της πίεσης προκύπτει

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{V_b} \frac{\pi \alpha^4}{16nl} P_b^2 \quad (5.15)$$

Όπου V_b : ο ρυθμιστικός όγκος του συστήματος παροχής των αερίων.

$$-\frac{1}{V_b} \frac{\pi \alpha^4}{16nl} \quad (5.14)$$

Ο παράγοντας $-\frac{1}{V_b} \frac{\pi \alpha^4}{16nl}$ ορίζεται σαν q_f και συσχετίζεται με τον συντελεστή A_f μέσω της έκφρασης:

$$A_f = q_f \frac{N_A V_b}{RT} \quad (5.16)$$

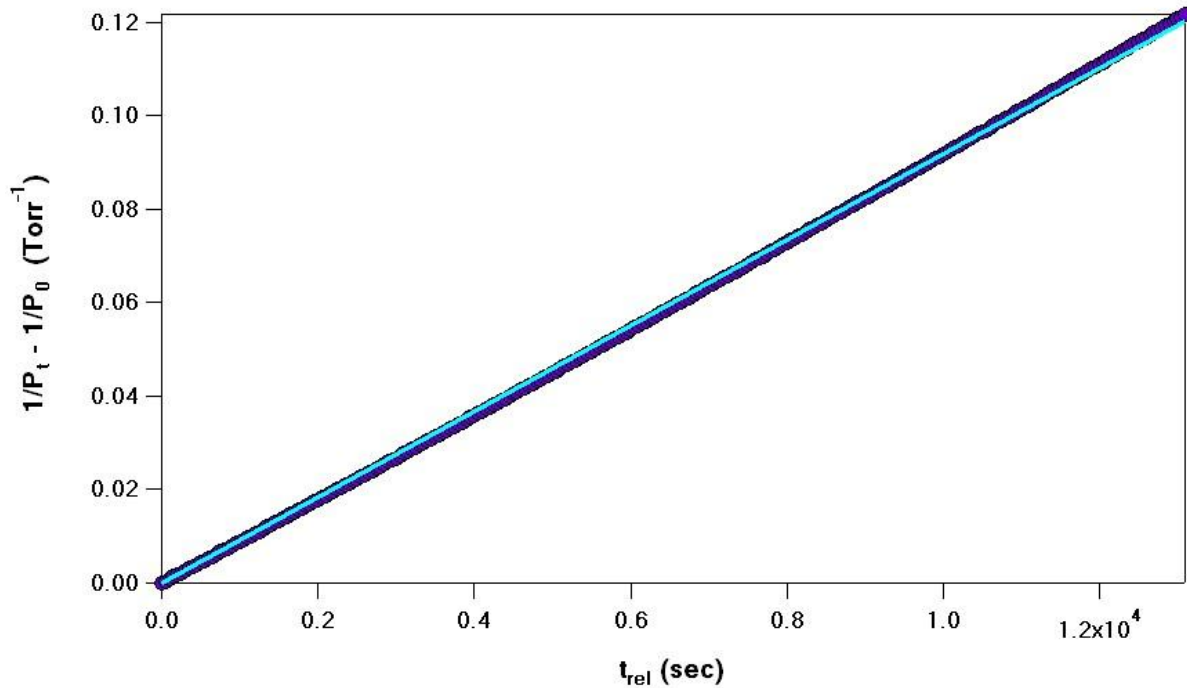
Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ροής του αιθυλενίου, διεξάγεται ένα πείραμα καταγραφής της πτώσης της πίεσης, στο οποίο εισάγεται αρχικά μια ποσότητα αερίου και αφήνεται να ρεύσει προς τον αντιδραστήρα. Καταγράφεται η πτώση της πίεσης συναρτήσει

του χρόνου, στο εύρος των πιέσεων που χρησιμοποιούνται στα πειράματα προσδιορισμού του k .

Επιλύοντας την διαφορική εξίσωση (5.15) προκύπτει η σχέση:

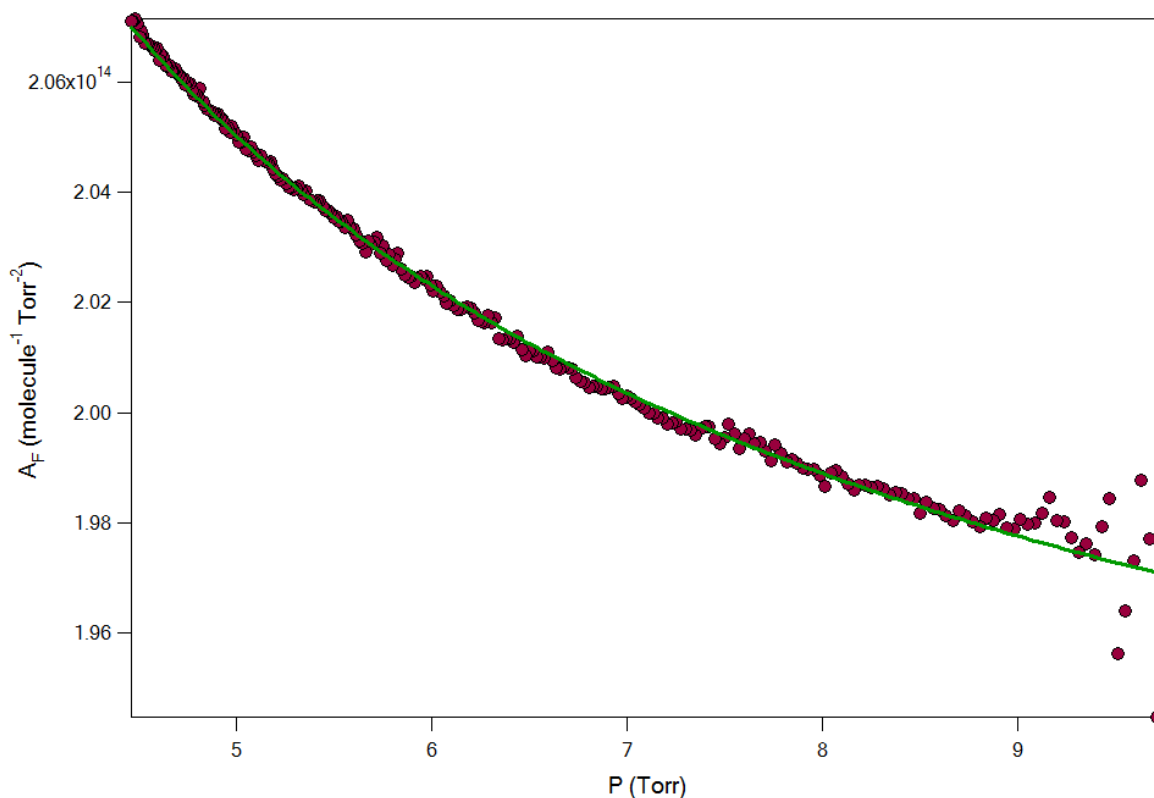
$$\frac{1}{P_t} - \frac{1}{P_0} = q_F \quad (5.17)$$

Κατασκευάζοντας ένα διάγραμμα αντίστροφης πίεσης με τον χρόνο προσδιορίζεται ο συντελεστής q_f



Διάγραμμα 1 Διάγραμμα προσαρμογής αντίστροφης πτώσης πίεσης με το χρόνο

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι παρατηρείται απόκλιση από τη γραμμικότητα της αντίστροφης πίεσης με τον χρόνο, γεγονός που δηλώνει την εξάρτηση του A_F από την πίεση. Για την ποσοτικοποίηση της εξάρτησης αυτής προσδιορίζεται η τιμή του q_F για κάθε αντίστροφη διαφορά πίεσης και ακολούθως προσδιορίζονται οι τιμές του A_F για όλο το εύρος των πιέσεων. Για να είναι εύκολος ο προσδιορισμός του A_F σε διαφορετικές πιέσεις κατασκευάζεται ένα διάγραμμα A_F συναρτήσει της πίεσης και προσδιορίζονται οι παράμετροι B_F , C_F , όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.



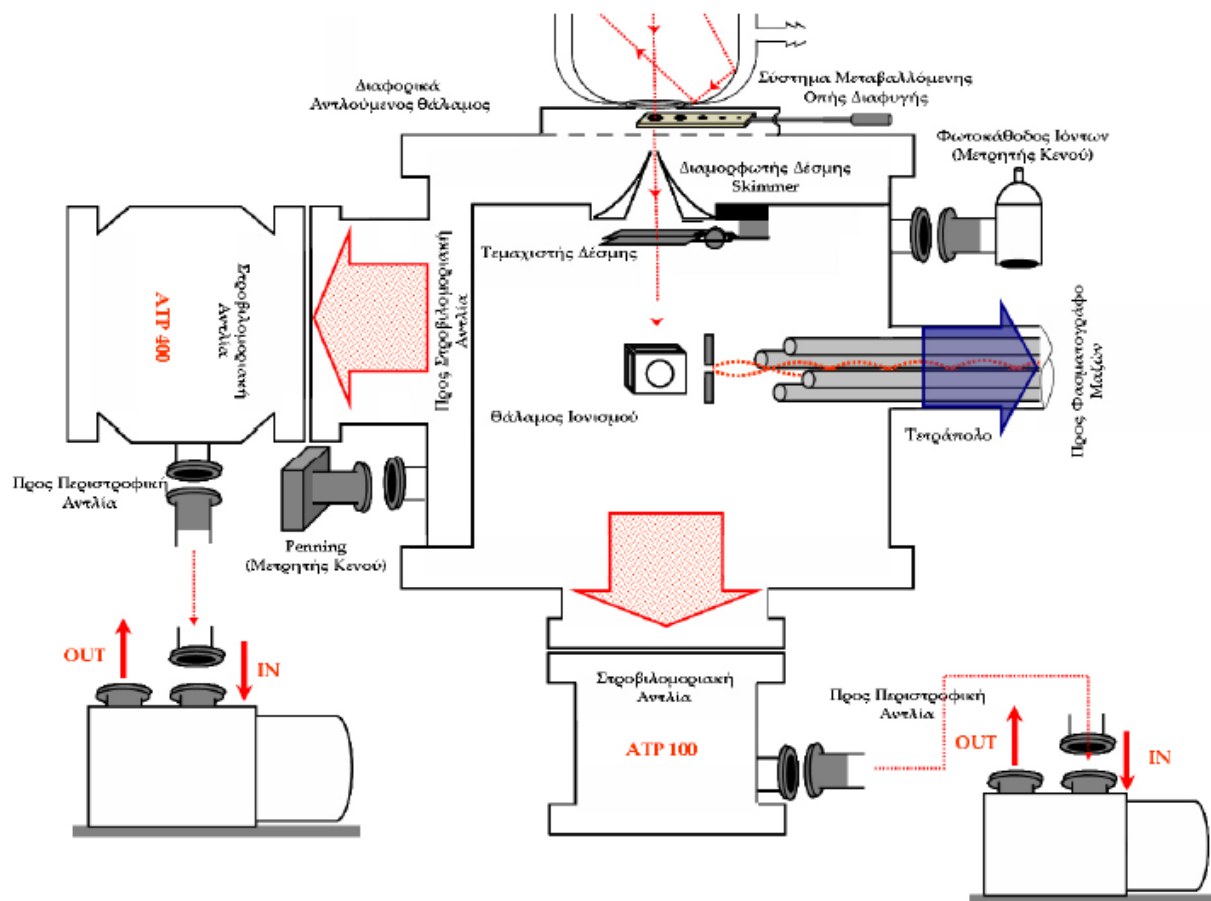
Διάγραμμα 2 Διάγραμμα συσχέτισης του συντελεστή A_F με την πίεση

Η εξάρτηση του A_F από την πίεση δίνεται από την έκφραση:

$$A_F^{corr} = B_F + \frac{C_F}{P_b} \quad (5.18)$$

Σύστημα Εκκένωσης

Το σύστημα εκκένωσης αποτελείται από δυο περιστροφικές αντλίες για την δημιουργία αρχικού κενού (10^{-3} Torr), δύο αντλίες ενίσχυσης του αρχικού κενού (στροβιλομοριακή και διαχύσεως ελαίου) και έναν θάλαμο κενού στον οποίο εδράζεται και το σύστημα ανίχνευσης. Ο θάλαμος κενού χωρίζεται σε δύο υποθαλάμους, ο καθένας από τους οποίους συνδέεται με μία αντλία ενίσχυσης κενού επιτρέποντας έτσι την διαφορική άντληση. Η πρώτη είναι μια αντλία διαχύσεως ελαίου (*Balzers DIF 200 BF...W-Platte Valve*) και αντλεί πλευρικά, ενώ η δεύτερη είναι μία στροβιλομοριακή (*Alcatel ATP 100*) η οποία αντλεί κάθετα. Η συνδυασμένη χρήση των δυο αυτών αντλιών προκαλεί την ενίσχυση του αρχικού χαμηλού κενού, σε υψηλό κενό της τάξης 10^{-7} Torr. Το κενό, στο δεύτερο υποθάλαμο, μετράται με έναν καθοδικό μετρητή ιονισμού, με νήμα βολφραμίου (*Ionization Gauge (W), 0563-K2466301*).

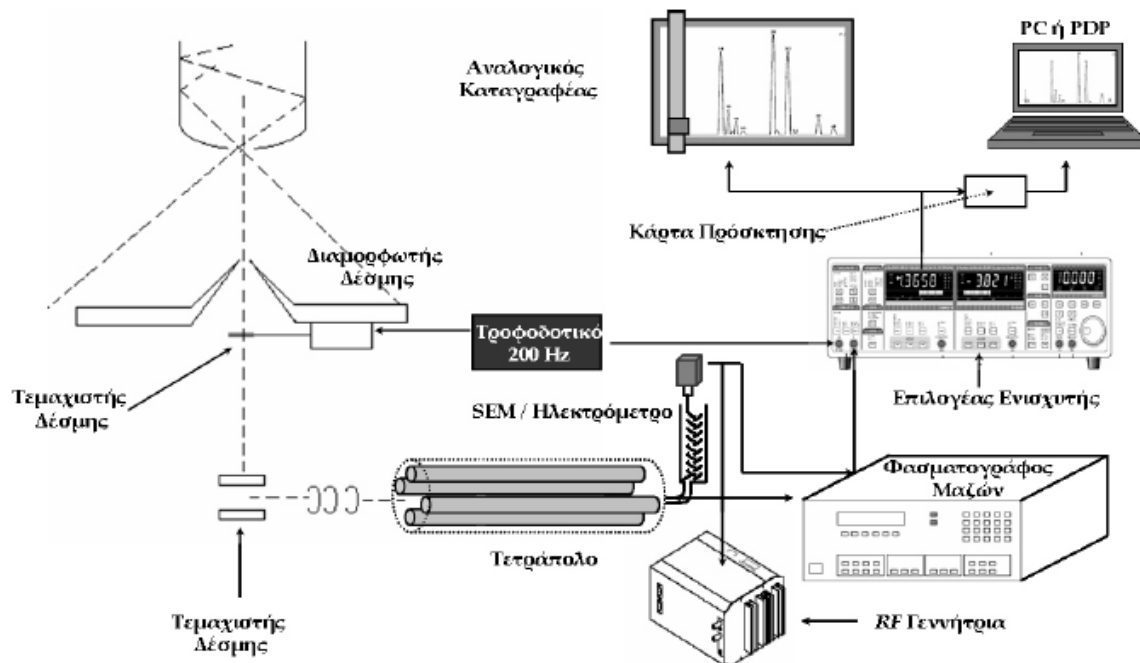


Εικόνα 3 Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος εκκένωσης

Σύστημα Ανίχνευσης

Για την ανίχνευση της αντίδρασης χρησιμοποιείται η τεχνική φασματομετρίας μαζών μοριακής δέσμης. Το σύστημα ανίχνευσης αποτελείται από μια σειρά συσκευών οι οποίες, ενισχύουν και βελτιώνουν το σήμα. Συγκεκριμένα τα μόρια εξέρχονται από τον αντιδραστήρα, μέσω της οπής διαφυγής και εισέρχονται στον πρώτο υποθάλαμο του θαλάμου κενού. Ένα μικρό ποσοστό μορίων (0,1%), διαφεύγει από τον 1^ο υποθάλαμο και εισέρχεται στον 2^ο υποθάλαμο, όπου διαμορφώνεται σε ευρεία μοριακή δέσμη, μέσω ενός Skimmer. Στην συνέχεια η δέσμη των μορίων διέρχεται μέσω ενός τεμαχιστή δέσμης (Chopper), όπου και διαμορφώνεται σε πακέτα μορίων με συχνότητα 200 Hz. Τα πακέτα αυτά εισέρχονται στον θάλαμο ιονισμού και ιονίζονται μέσω της τεχνικής (*Cross Beam – Electron Impact, CB – EI*). Τα ηλεκτρόνια που προσκρούουν στην μοριακή δέσμη προέρχονται από την πυράκτωση δύο νημάτων Ρηνίου (Re) και η ενέργειά τους ρυθμίστηκε στα 19 eV, ώστε να περιοριστεί ο ιονισμός του HCl και να μειωθεί η συνεισφορά του στη μετρούμενη ένταση των ατόμων Cl. Τα ιόντα που παράγονται κατευθύνονται σε ένα τετραπολικό φίλτρο και διαχωρίζονται ανάλογα με το m/z. Τα ιόντα που εξέρχονται από το τετράπολο επιταχύνονται και προσκρούουν σε μια σειρά 17 αλληπάλλληλων δυνόδων χαλκού- βηρυλίου, όπου και γίνεται πολλαπλασιασμός του σήματος,

μέσω έκλυσης δευτερογενών ηλεκτρονίων. Το σήμα που προκύπτει από τον δευτερογενή ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή (Secondary Electron Multiplier, SEM), μεταφέρεται στον ενισχυτή (Lock-in Amplifier), και συγχρονίζεται με το αναφορικό σήμα του τεμαχιστή δέσμης και αφού εξαιρεθούν όλες οι άλλες μη συντονισμένες συνιστώσες, ενισχύεται. Το σήμα αυτό ψηφιοποιείται και αποθηκεύεται σε έναν Η/Υ.



Εικόνα 4 Σχηματική αναπαράσταση συστήματος ανίχνευσης

Βαθμονόμηση Έντασης Ροής

Τα μόρια, που εξέρχονται από τον τριχοειδή σωλήνα, εισάγονται στον αντιδραστήρα, ακολούθως αφού ζήσουν για ένα πεπερασμένο διάστημα στο εσωτερικό του, διαφεύγουν και ενός μέρους αυτών διαμορφώνεται σε ευρεία μοριακή δέσμη, για τη μεταφορά τους προς τον ανιχνευτή του συστήματος. Αναμένεται λοιπόν, το σήμα στον φασματογράφο μάζας να είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των μορίων στον αντιδραστήρα. Η συγκέντρωση των μορίων στον αντιδραστήρα εξαρτάται από τον αριθμό των μορίων που εισέρχονται στον αντιδραστήρα, και αυτών που εξέρχονται, όπως φαίνεται στην σχέση.

(5.19)

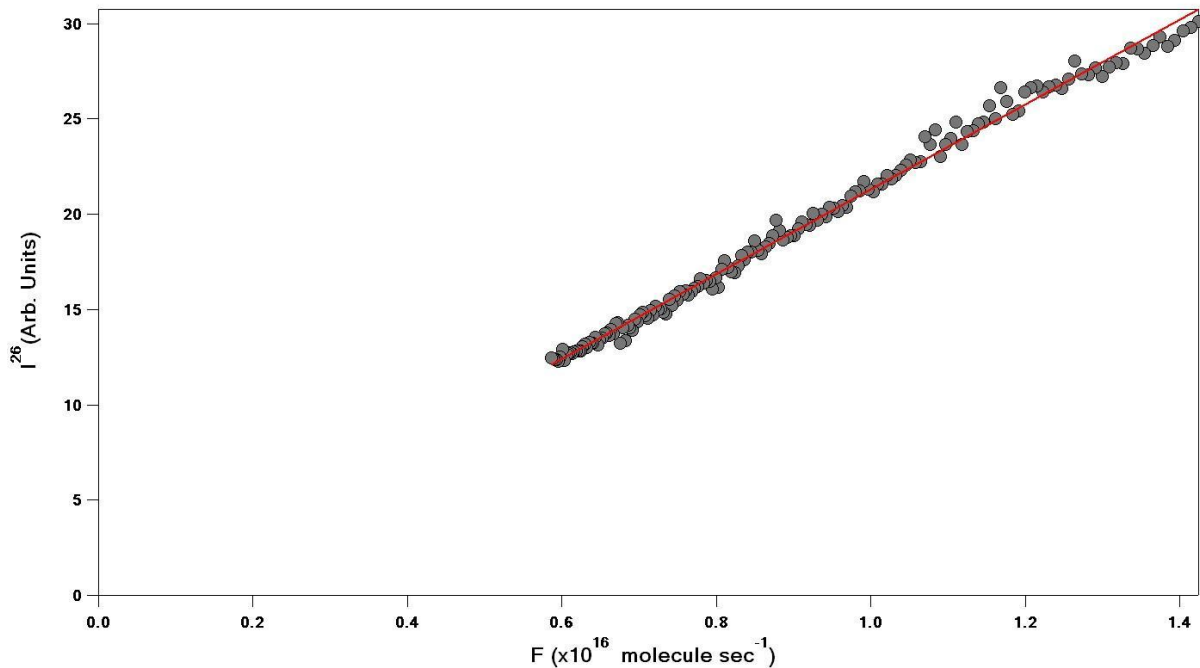
$$\frac{F_M}{V_R} = K_{esc}^M [M]^{ss}$$

F_M : ο ρυθμός παροχής των μορίων στον αντιδραστήρα

K_{esc} : η σταθερά διαφυγής των μορίων από τον αντιδραστήρα

Η ροή των μορίων στον αντιδραστήρα συσχετίζεται άμεσα με την πίεση σύμφωνα με την σχέση $F_M = A_F \times P_b^2$.

Για την βαθμονόμηση της έντασης με την ροή πραγματοποιείται πείραμα Flow – Calibration, όπου παρακολουθείται ταυτόχρονα η πτώση της πίεσης και η πτώση της έντασης μιας επιλεγμένης κορυφής (m/z), που αντιστοιχεί στο μόριο που μας ενδιαφέρει. Κατασκευάζοντας ένα διάγραμμα έντασης συνάρτηση ροής προκύπτει ο συντελεστής βαθμονόμησης a_M όπως φαίνεται παρακάτω.



Διάγραμμα 3 Πείραμα βαθμονόμησης Έντασης-Ροής

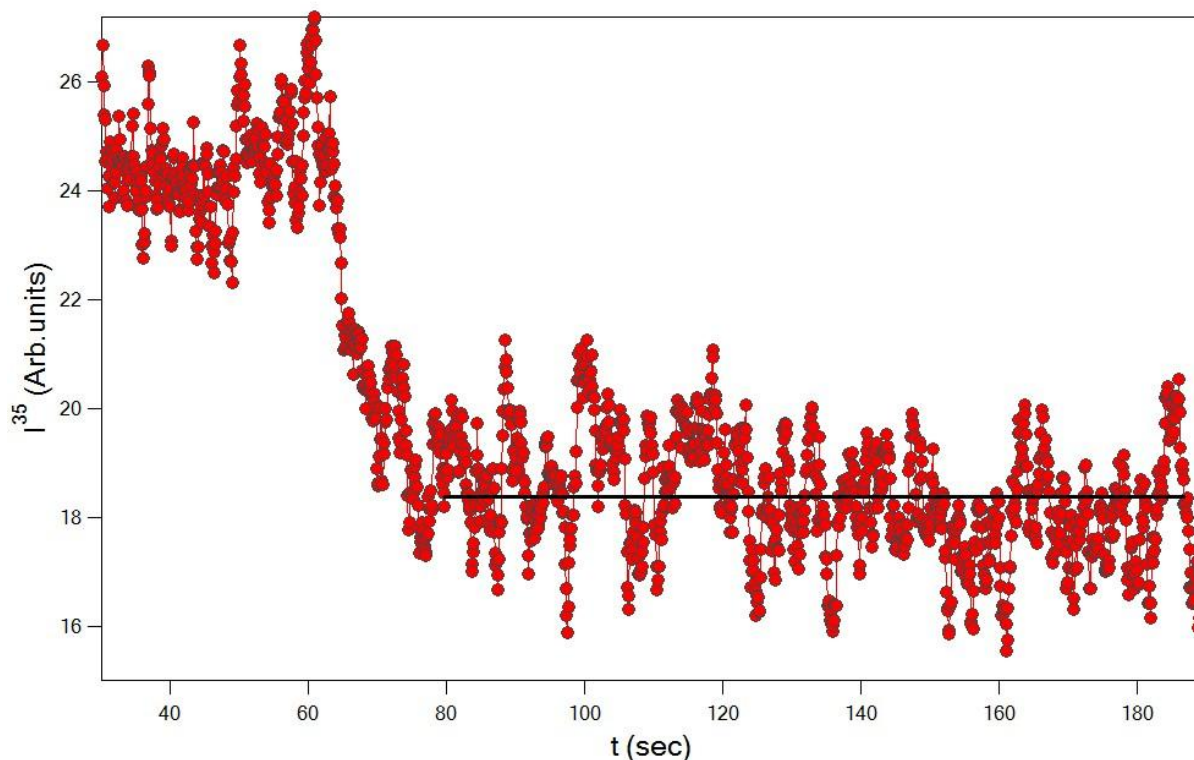
$$[M]_{ss} = \frac{I}{a_M V_M K_{esc}}$$

Με αυτόν τον τρόπο μπορεί άμεσα να προσδιοριστεί η συγκέντρωση ενός μορίου στον αντιδραστήρα, για οποιοσδήποτε συνθήκες, απλής παροχής ή/και αντίδρασης.

Πειραματική Διαδικασία

Ο προσδιορισμός του k της αντίδρασης στηρίζεται στην παρακολούθηση του σήματος των ατόμων Cl σε συνθήκες στάσιμης κατάστασης. Χαρακτηριστικά στο παρακάτω διάγραμμα

απεικονίζεται η ένταση του σήματος του Cl, χωρίς αντίδραση και με αντίδραση με αιθυλένιο.



Εικόνα 5. Ένταση σήματος Cl *a.* σε συνθήκες ροής μόνο ατόμων Cl και *β.* σε συνθήκες ταυτόχρονης εισαγωγής C₂H₄

Οι εξισώσεις που περιγράφουν την στάσιμη κατάσταση του Cl για τις δυο παραπάνω περιπτώσεις είναι:

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = K_{esc}[Cl]_0$$

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = K_{esc}[Cl]_r + k[Cl]_r[C_2H_4]$$

Χρησιμοποιώντας τη συνθήκη στάσιμης κατάστασης, που επικρατεί στον αντιδραστήρα και διατηρώντας σταθερή τις ροές χλωρίου και αιθυλενίου, εξισώνονται τα δυο μέλη των παραπάνω εξισώσεων:

$$\left(\frac{[Cl]_0}{[Cl]_r} - 1 \right) K_{esc}^{Cl} = k[C_2H_4]$$

Εφόσον το α_M είναι χαρακτηριστικό του θραύσματος του μορίου που παρακολουθείται, ο λόγος των συγκεντρώσεων Cl μέσα στον αντιδραστήρα είναι και λόγος εντάσεων. Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις του Cl με το μετρούμενο σήμα I^{35} προκύπτει η έκφραση για τον συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης:

$$\left(\frac{I_0^{35}}{I_r^{35}} - 1\right) K_{esc}^{Cl} = k[C_2H_4]$$

I_0 : Η ένταση του Cl χωρίς αντίδραση

I_r : Η ένταση του Cl με αντίδραση

Έχοντας προηγουμένως βεβαιώσει την ύπαρξη της συνθήκης ψευδο-πρώτης τάξης ως προς το $CH_2=CH_2$, μέσα στον αντιδραστήρα, είναι δυνατή η μέτρηση της συγκέντρωσής του, από τη ροή και κατά επέκταση από το τετράγωνο της πίεσης στο χώρο παροχής με γνωστές τις παραμέτρους ροής που έχουν ήδη προσδιοριστεί σύμφωνα με την σχέση :

$$[C_2H_4] = \frac{(B_f + \frac{C_f}{P_b})P_b^2}{V_R A_{esc} \sqrt{\frac{T}{M}}}$$

Κατασκευάζοντας ένα διάγραμμα $\left(\frac{I_0^{35}}{I_r^{35}} - 1\right) K_{esc}^{Cl}$ συναρτήσει της $[CH_2=CH_2]$, από την κλίση της γραμμικής προσαρμογής, προσδιορίζεται ο συντελεστής k.

Προσδιορισμός συντελεστή ταχύτητας με παρακολούθηση του σήματος του C_2H_4 .

Η μέθοδος αυτή (R_2) διαφέρει από την προηγούμενη (R_1), στην εφαρμογή και παρακολούθηση, της στάσιμης κατάστασης του μορίου, αντί του Cl. Εφαρμόζοντας τις συνθήκες στάσιμης κατάστασης α) σε συνθήκες παροχής μόνο μορίου και β) σε συνθήκες ταυτόχρονης εισαγωγής Cl προκύπτουν οι εκφράσεις:

$$\frac{F_{out}}{V_R} = K_{esc}^M [M]^{ss}$$

$$\frac{F_M}{V_R} = K_{esc}^M [M]_r^{ss} + k[M]_r [X]_r$$

Με εξίσωση των παραπάνω σχέσεων σε συνθήκες σταθερής παροχής αντιδρώντων προκύπτει :

$$k_{esc}^{C_2H_4} \left(\frac{[C_2H_4]_0 - [C_2H_4]_r}{[C_2H_4]_r}\right) = k[Cl]_r \quad \text{ή}$$

$$k_{esc}^{C_2H_4} \left(\frac{I_0^{26}}{I_r^{26}} - 1\right) = k[Cl]_r$$

Η συγκέντρωση του Cl μπορεί να υπολογιστεί με βάση το HCl καθώς τα μεγέθη αυτά εμφανίζουν σταθερό λόγο στους συντελεστές βαθμονόμησης ($\frac{\alpha_{HCl}}{\alpha_{Cl}} = 1.38$). Από πείραμα βαθμονόμησης έντασης-ροής του HCl προκύπτει το $\alpha_{HCl} = (1.405 \pm 0.015) \cdot 10^{-15}$. Και γνωρίζοντας πλέον τον συντελεστή α_{Cl} μπορεί να υπολογιστεί η εκάστοτε συγκέντρωση του Cl σύμφωνα με την σχέση.

$$[Cl]_r = \frac{I^{35}}{\alpha_{Cl} k_{ESC}^{Cl}}$$

Με την κατασκευή ενός διαγράμματος $k_{ESC}^{C_2H_4} \left(\frac{I_0^{35}}{I_r^{35}} - 1 \right)$, συναρτήσει $[Cl]_r$ μπορεί να προκύψει ο συντελεστής ταχύτητας.

Η μέθοδος αυτή αν και απαλλαγμένη από δευτερογένειες, εμφανίζει δυσκολία στην πραγματοποίηση της καθώς απαιτείται καλή συνθηκοποίηση των ποσοτήτων τόσο του μορίου, όσο και του Cl, ώστε να υπάρχει μετρήσιμη κατανάλωση του μορίου.

Λιόρθωση Δευτερογενών Διεργασιών

Τα μόρια μέσα στον αντιδραστήρα διέπονται από μεγάλες ελεύθερες διαδρομές και οι περισσότερες συγκρούσεις συμβαίνουν με τα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Αυτό το χαρακτηριστικό του Knudsen αντιδραστήρα, σε συνδυασμό με την ταχεία διαφυγή τους, μειώνει σημαντικά τις δευτερογενείς αντιδράσεις των μορίων στην αέρια φάση, αλλά αυξάνει την πιθανότητα εμφάνισης ετερογένειας. Τα τοιχώματα του αντιδραστήρα έχουν αδρανοποιηθεί αλλά ετερογενείς διεργασίες είναι ακόμα δυνατό να συμβούν. Σε χαμηλές θερμοκρασίες το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο, καθώς ο χρόνος παραμονής των μορίων στον αντιδραστήρα αυξάνεται και η κινητική τους ενέργεια μειώνεται. Για την ποσοτικοποίηση αυτού του φαινομένου χρησιμοποιείται ένα σύστημα μεταβαλλόμενων οπών διαφυγής, 2 και 5 mm. Συγκεκριμένα, για σταθερή ροή χλωρίου, αν δεν υπάρχει ετερογενής κατανάλωση του, η ένταση I^{35} θα πρέπει να είναι σταθερή και ανεξάρτητη από τη χρησιμοποιούμενη οπή διαφυγής. Το χλώριο εφόσον εισαχθεί στον αντιδραστήρα μπορεί είτε να καταναλωθεί ετερογενώς, είτε να διαφύγει. Οι δύο αυτές διεργασίες είναι παράλληλες, ακολουθούν κινητική 1^{ης} τάξης και περιγράφονται από τις παρακάτω σχέσεις :

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = K_{ESC_{Cl}}^5 [Cl]_0^5 + k_w [Cl]_0^5$$

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = K_{ESC_{Cl}}^2 [Cl]_0^2 + k_w [Cl]_0^2$$

K_{esc}^5 : η σταθερά διαφυγής του Cl από την οπή 5mm.

K_{esc}^2 : η σταθερά διαφυγής του Cl από την οπή 2mm.

K_w : ο συντελεστής ετερογενούς κατανάλωσης του Cl

Η ροή του Cl διατηρείται σταθερή και στις δύο περιπτώσεις, οπότε εξισώνοντάς τις μπορεί να προσδιοριστεί ο συντελεστής K_w .

$$K_{escCl}^5 [Cl]_0^5 + k_w [Cl]_0^5 = K_{escCl}^2 [Cl]_0^2 + k_w [Cl]_0^2$$

Η συγκέντρωση του χλωρίου είναι ανάλογη με την έντασή του I^{35} , αντικαθιστώντας την $[Cl]_0$ με I^{35} που μετρήθηκε σε στάσιμη κατάσταση για τις δύο οπές προκύπτει :

$$k_w = \frac{I_{Cl}^5 - I_{Cl}^2}{K_{escCl}^5 I_{Cl}^2 - K_{escCl}^2 I_{Cl}^5} K_{escCl}^2 K_{escCl}^5$$

Σε συνθήκες πειράματος ο συντελεστής k_w εισάγεται στις σχέσεις ροής με και χωρίς αντίδραση σαν μια διεργασία περαιτέρω κατανάλωσης Cl, όπως φαίνεται στις παρακάτω εκφράσεις:

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = K_{escCl} [Cl]_0 + k_w [Cl]_0 = (K_{escCl} + k_w) [Cl]_0$$

$$\frac{F_{Cl}}{V_R} = k [Cl]_r [C_2H_4]_r + (K_{escCl} + k_w) [Cl]_r$$

Με κατάλληλο μετασχηματισμό, εφ' όσον η ροή διατηρείται σταθερή, ο συντελεστής της ταχύτητας προσδιορίζεται σύμφωνα με την σχέση:

$$(R_1 - 1) (K_{escCl} + k_w) = k [C_2H_4]_r$$

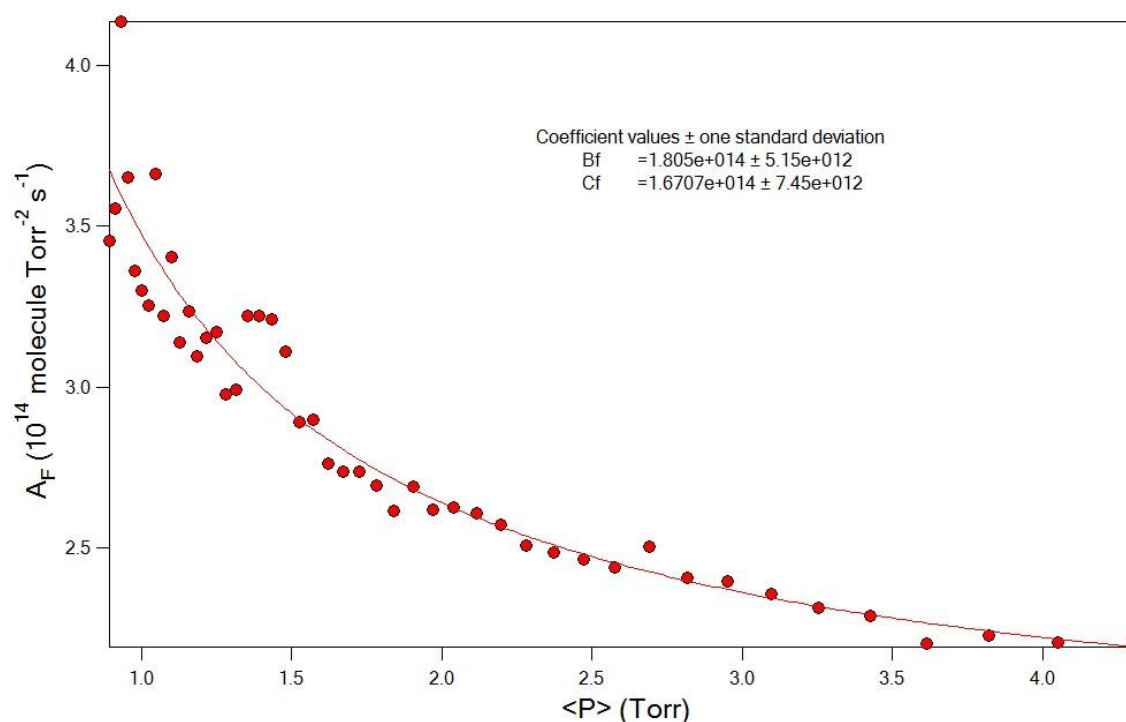
Αποτελέσματα

Προσδιορισμός παραμέτρων ροής

Το σύνολο των πειραμάτων που συντελέστηκαν αφορούσαν την εύρεση του συντελεστή της ταχύτητας της αντίδρασης του C_2H_4 με το Cl σε θερμοκρασιακό εύρος 253 - 353 K και πίεση 2 mTorr. Το πρώτο βήμα για την κινητική αυτή μελέτη, ήταν να ρυθμιστούν οι συνθήκες ψευδο-πρώτης τάξης, ως προς το C_2H_4 . Η συγκέντρωση του C_2H_4 στον αντιδραστήρα κυμάνθηκε σε εύρος $(2-20) \times 10^{12}$ molecule cm^{-3} , ενώ η μέση συγκέντρωση του Cl εκτιμάται δύο τάξεις μεγέθους μικρότερη ($\langle [Cl] \rangle \approx 5 \times 10^{10}$ molecule cm^{-3}). Συνεπώς, η μεταβολή του C_2H_4 κατά την αντίδρασή του με το Cl είναι πειραματικά μη μετρήσιμη ($<1\%$) και μπορεί να θεωρηθεί η συγκέντρωση του αιθυλενίου ίδια, ανεξάρτητα αν ρέει ή όχι Cl. Ως εκ τούτου, η τρέχουσα συγκέντρωση του αιθυλενίου είναι δυνατόν αν προσδιοριστεί απευθείας από τη ροή του και κατά επέκταση από την πίεση στο χώρο παροχής χρησιμοποιώντας την έκφραση:

$$[C_2H_4] = \frac{(B_F + C_F/P_b)P_b^2}{V_R K_{esc}}$$

Οι παράγοντες C_F , B_F έχουν προσδιοριστεί από το πείραμα πτώσης ροής:



Δ.6 Διάγραμμα προσδιορισμού παραμέτρων ροής B_F, C_F

Οι τιμές των δύο παραμέτρων με όριο εμπιστοσύνης 95% ήταν $B_F = (1.80 \pm 0.10) 10^{14}$ (2 σ),

$C_F = (1.67 \pm 0.20) 10^{14}$ (2 σ).

Το σύνολο των αποτελεσμάτων για του συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης ατόμων Cl με το C₂H₄ που μετρήθηκαν σε κάθε θερμοκρασία, συνοψίζονται στον πίνακα 1.

Πίνακας 1 Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων, εύρεσης συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης Cl+C₂H₄, σε εύρος συγκεντρώσεων [C₂H₄]=5-25*10¹² molecule cm⁻³.

Temperature (K)	$k_{\text{exp}} \pm 2\sigma^c$ (10 ⁻¹² cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
253	2.29 ± 0.26
	2.20 ± 0.41
$\langle k \rangle = (2.26 \pm 0.21) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
263	2.09 ± 0.21
$\langle k \rangle = (2.09 \pm 0.21) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
273	1.65 ± 0.20
	1.61 ± 0.24
$\langle k \rangle = (1.63 \pm 0.16) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
283	1.70 ± 0.28
	1.30 ± 0.30
$\langle k \rangle = (1.52 \pm 0.16) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
303	0.62 ± 0.18
	0.65 ± 0.03
	[0.69 ± 0.07] ^a
$\langle k \rangle = ([0.66 \pm 0.26]^b) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
333	1.02 ± 0.11
$\langle k \rangle = (1.02 \pm 0.11) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
353	0.83 ± 0.09
	0.93 ± 0.13
	1.04 ± 0.14
$\langle k \rangle = (0.90 \pm 0.07) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	

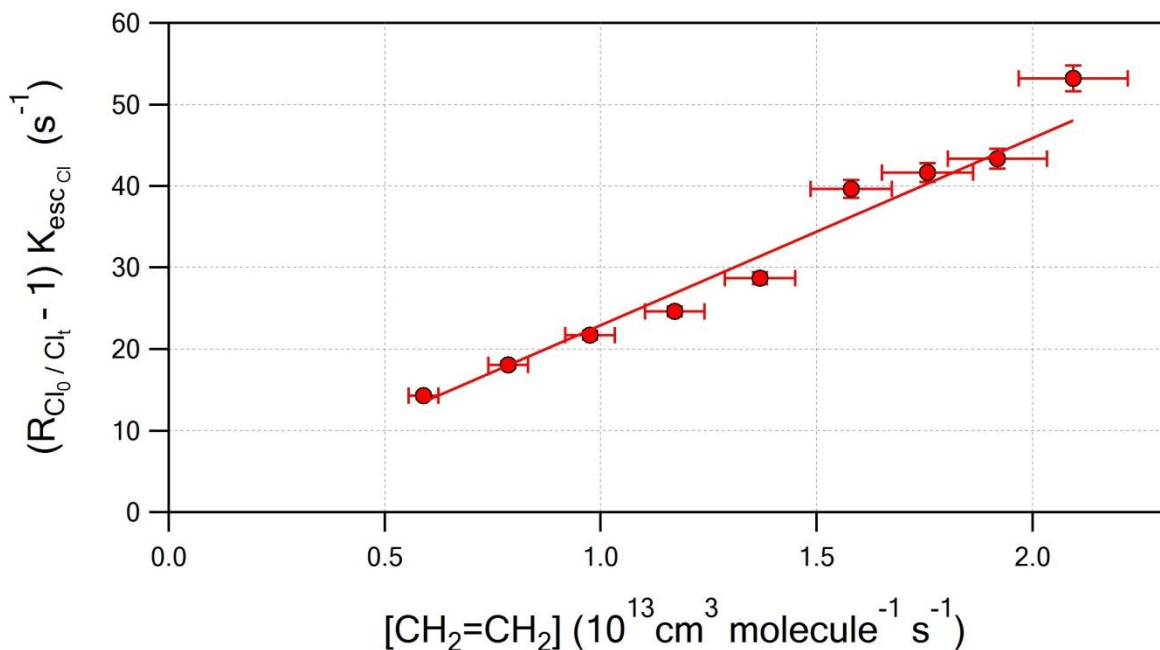
^a Ο συντελεστής έχει προσδιοριστεί μέσω μέτρησης R2 (σελ19-20)

^b Ο αθροιστικός συντελεστής για την συγκεκριμένη θερμοκρασία έχει προκύψει μέσω μέσης τιμής και όχι μέσω γραμμικής προσαρμογής του συνόλου των σημείων.

^c Οι αβεβαιότητες που δίνονται περιλαμβάνουν τα τυχαία σφάλματα των πειραμάτων.

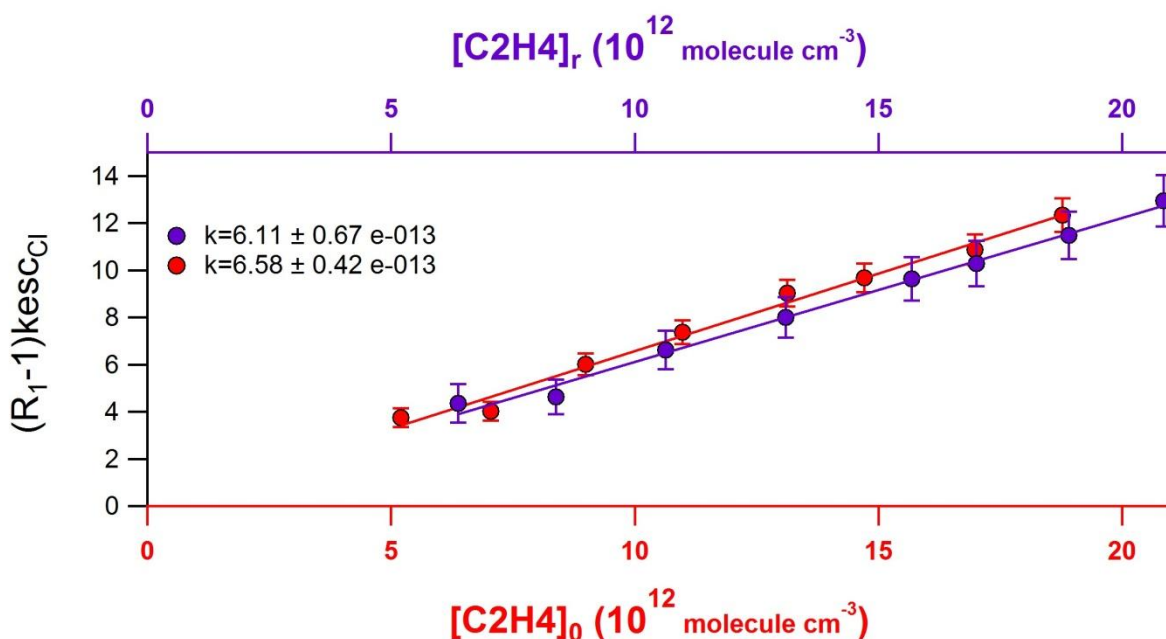
Προσδιορισμός Συντελεστή Ταχύτητας Αντίδρασης

Στο διάγραμμα Δ2 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης, σε θερμοκρασία 253 K.



Δ.2 Τυπικό πείραμα προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας σε θερμοκρασία 253 K. Η συγκέντρωση του C₂H₄ προσδιορίζεται με βάση το flow και ο συντελεστής ταχύτητας καθορίζεται μετρώντας την στάσιμη κατάσταση του Cl, σύμφωνα με την σχέση: $(I_0/I_R - 1) \cdot k_{esc} = k[C_2H_4]$.

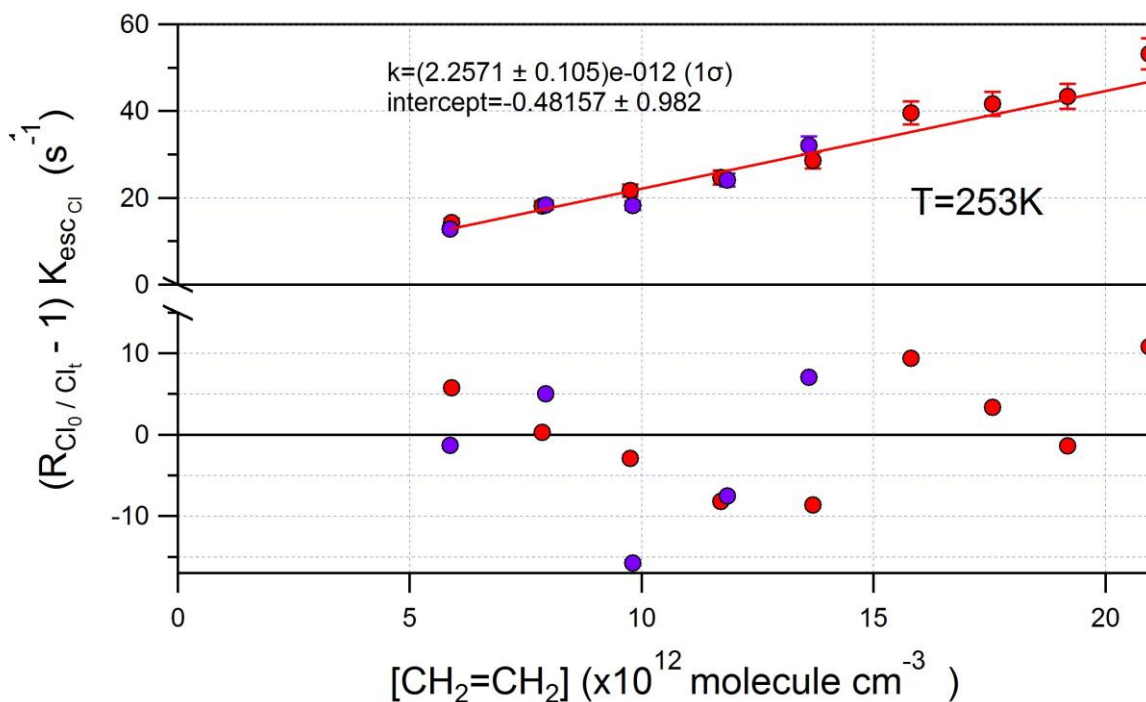
Για την εξασφάλιση της συνέπειας της συνθήκης ψευδο-πρώτης τάξης, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του μορίου από το σήμα στο MS και συγκρίθηκε με την συγκέντρωση που προκύπτει από την ροή. Η συσχέτιση των δυο μεθόδων προσδιορισμού του συντελεστή ταχύτητας αναπαρίσταται στο διάγραμμα Δ.3



Δ 3 Διάγραμμα Προσδιορισμού του k α) σύμφωνα με την προσέγγιση ψευδο-πρώτης τάξης (κοκκίνο) και β) με άμεση μέτρηση έντασης του μορίου (μωβ).

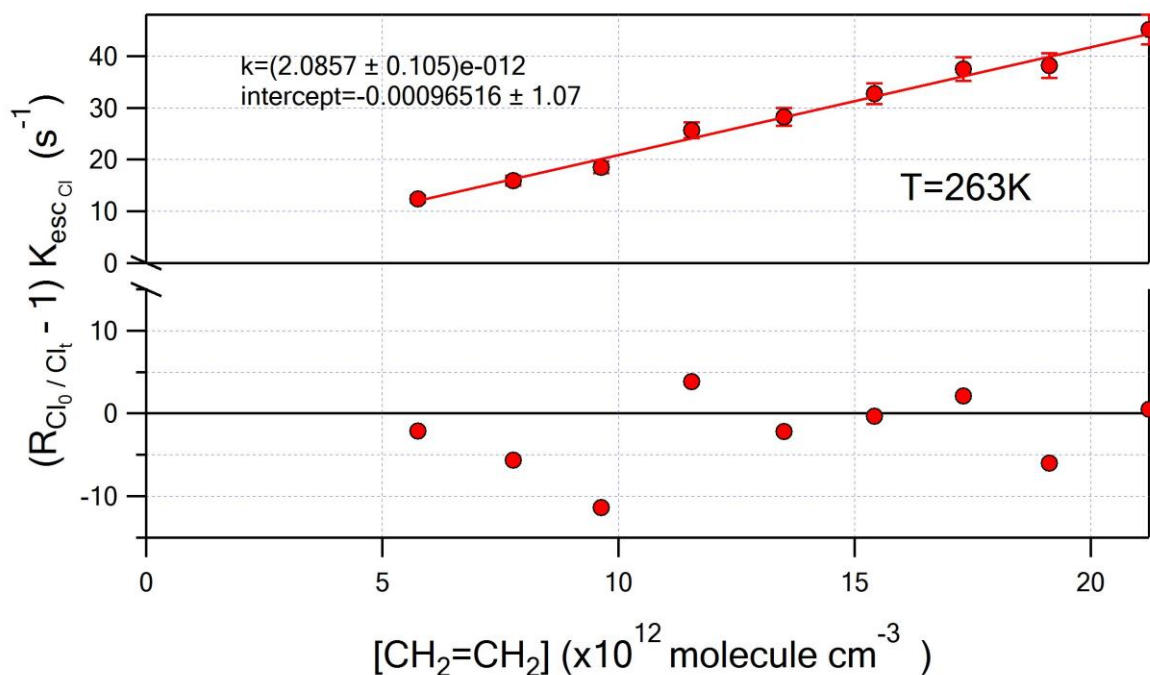
Στο διάγραμμα Δ.3 φαίνεται ότι υπάρχει μεγάλη συσχέτιση των δυο μεθόδων και συνεπώς είναι ασφαλής η χρήση της προσέγγισης ψευδο-πρώτης τάξης για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων στο σύνολο των πειραμάτων.

Για την πλειονότητα των θερμοκρασιών που μετρήθηκε το k , διεξήχθησαν επαναληπτικά πειράματά, προκειμένου να ελεγχθούν η επαναληψιμότητα και η αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων, καθώς και ενδεχόμενα συστηματικά σφάλματα. Για την ποσοτικοποίηση της απόκλισης των σημείων από την βέλτιστη ευθεία προσαρμογής, χρησιμοποιείται ένα υπολειμματικό διαγράμματα που επί τοις % (Residual), το οποίο αντικατοπτρίζει την απόκλιση του κάθε σημείου από το fit. Στο διάγραμμά Δ3 φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του C_2H_4 με Cl σε θερμοκρασία 253 K, συμπεριλαμβάνοντας το σύνολο των πειραμάτων που διεξήχθησαν στην εν λόγω θερμοκρασία. Ο συντελεστής ταχύτητας προέκυψε από την γραμμική προσαρμογή του συνόλου των σημείων και η αβεβαιότητα περιγράφει το σύνολο των τυχαίων σφαλμάτων (επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα), σε όριο εμπιστοσύνης 95.4 % (2σ).



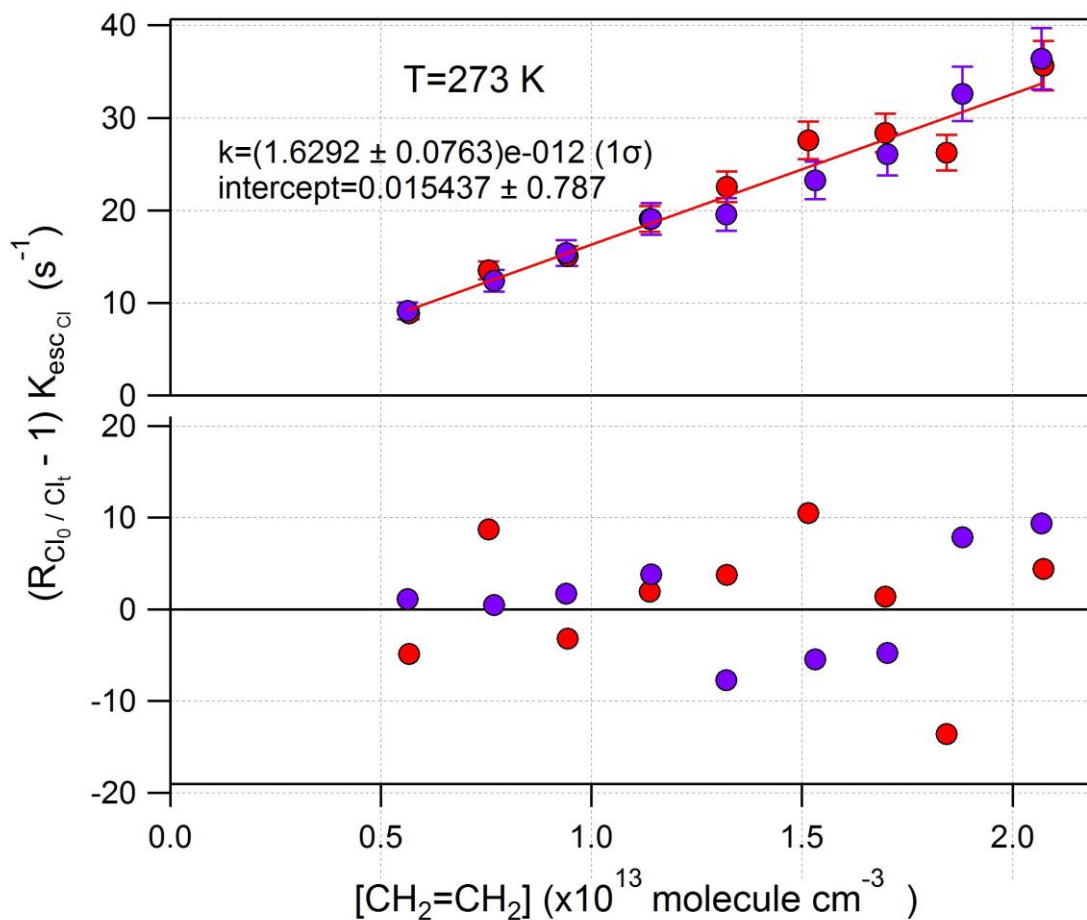
Δ.4 Διάγραμμα προσδιορισμού του k μετρώντας την στάσιμη κατάσταση του Cl σε $T=253$ Με διαφορετικά χρώματα συμβολίζονται τα διαφορετικά πειράματα. Η γραμμική προσαρμογή των σημείων έγινε με εξίσωση της μορφής $y=bx+a$. Το fit, ακολουθεί ικανοποιητικά την φυσική τάση αυτών, καθώς η απόκλιση των σημείων από την ευθεία είναι της τάξης του 10 %. Τα error bars απεικονίζουν την αβεβαιότητα μέτρησης κάθε τιμής. Σε αυτά έχουν συμπεριληφθεί όλα τα τυχαία σφάλματα του πειράματος.)

Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης προσδιορίστηκε $k=(253 \text{ K} , 2 \text{ mTorr})= 2.26 \pm 0.21 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Η αβεβαιότητα αναφέρεται σε επίπεδο 2σ και δεν συμπεριλαμβάνει συστηματικά σφάλματα. Αντίστοιχη ήταν η ποιότητα των αποτελεσμάτων για το σύνολο των πειραμάτων που διεξήχθησαν σε όλες τις θερμοκρασίες, όπως φαίνεται ακολούθως. Στο διάγραμμα Δ5 φαίνονται τα πειραματικά αποτελέσματα για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας σε θερμοκρασία 263 K.



Δ.5 Διάγραμμα προσδιορισμού του k μετρώντας την στάσιμη κατάσταση του Cl σε $T=263\text{ K}$ Η γραμμική προσαρμογή των σημείων έγινε με εξίσωση της μορφής $y=bx+a$. Το fit, ακολουθεί ικανοποιητικά την φυσική τάση αυτών, καθώς η απόκλιση των σημείων από την ευθεία είναι της τάξης του 10 %. Τα error bars απεικονίζουν την αβεβαιότητα μέτρησης κάθε τιμής.

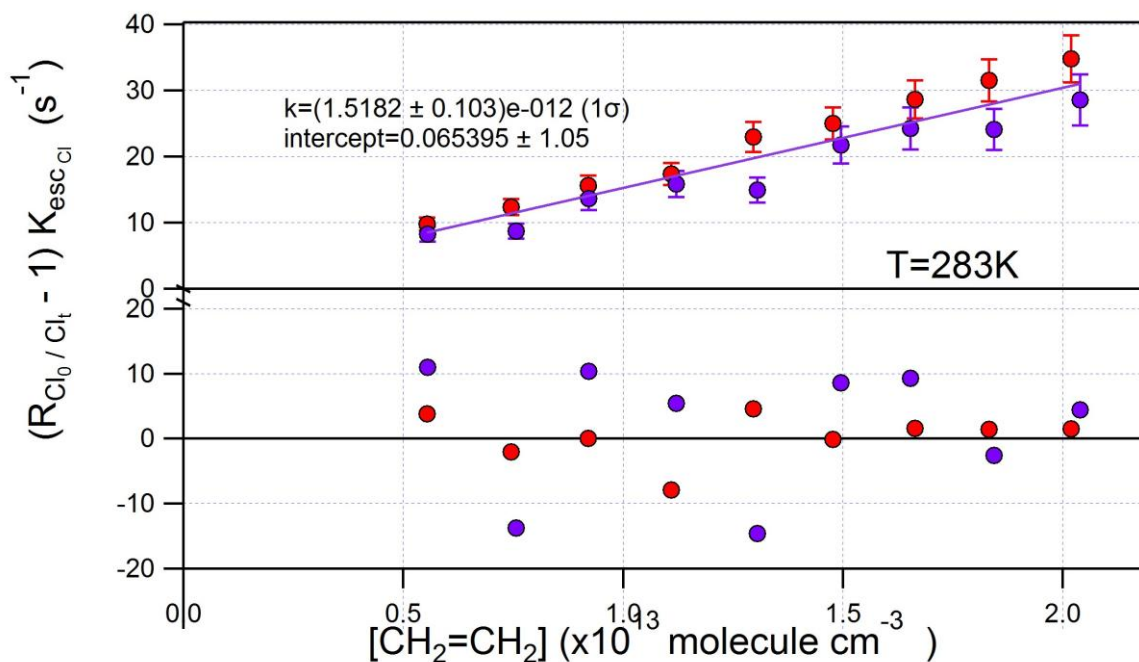
Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης προσδιορίστηκε $k=(263\text{ K}, 2\text{ mTorr})=2.09\pm 0.21 \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ Στο διάγραμμα Δ6 φαίνονται τα συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας σε θερμοκρασία 273 K.



Δ.6 Διάγραμμα προσδιορισμού του k μετρώντας την στάσιμη κατάσταση του Cl σε $T=273 \text{ K}$ Με διαφορετικά χρώματα συμβολίζονται τα διαφορετικά πειράματα. Το fit είναι της μορφής $y=a+bx$ και ακολουθεί ικανοποιητικά την φυσική τάση των σημείων, καθώς η απόκλιση των σημείων από την ευθεία είναι της τάξης του 10 %. Τα error bars απεικονίζουν την αβεβαιότητα μέτρησης κάθε τιμής.

Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης προσδιορίστηκε $k (273 \text{ K}, 2 \text{ mTorr}) = 1.63 \pm 0.16 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

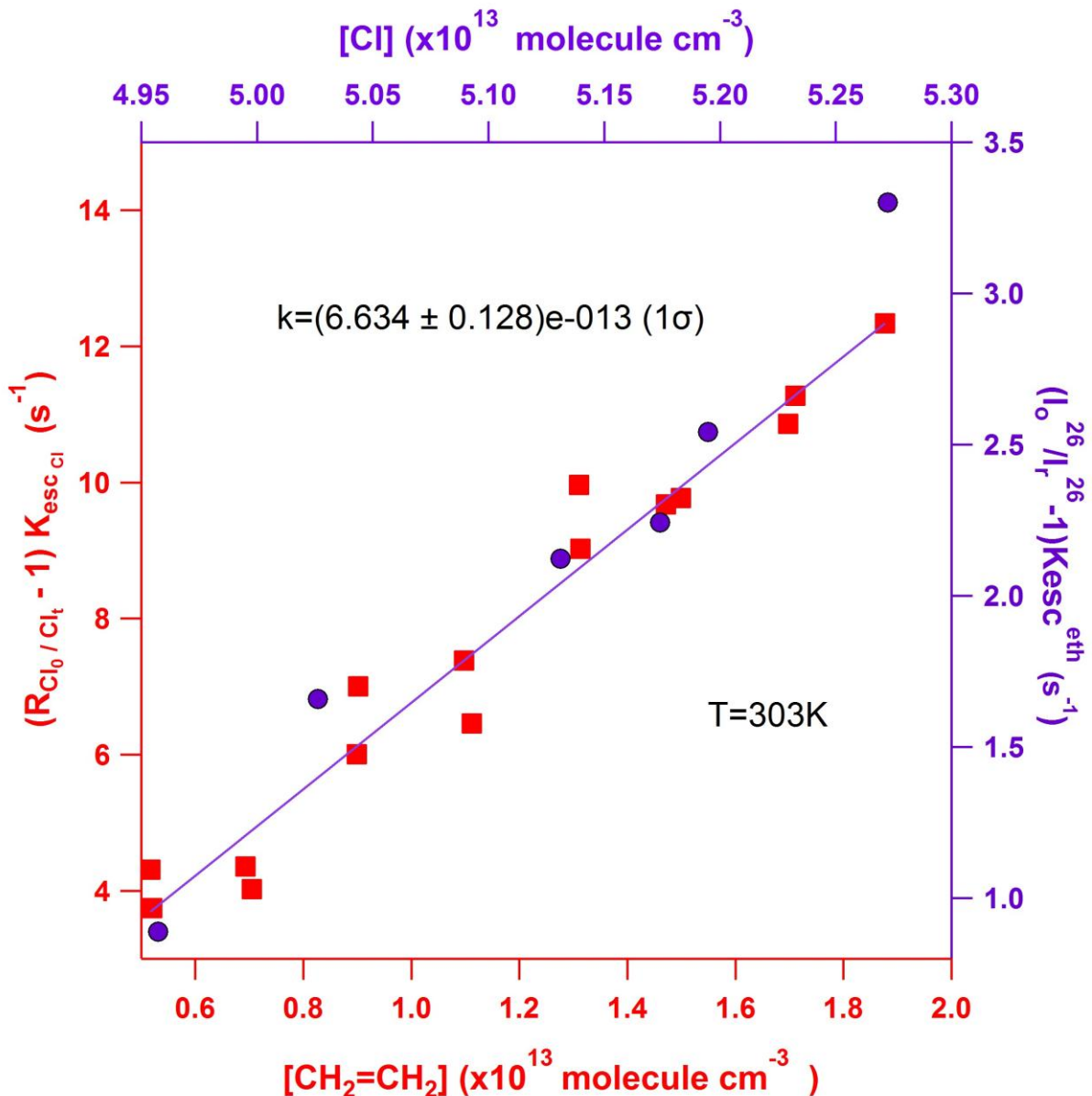
Στο διάγραμμα Δ7 φαίνεται το συγκεντρωτικό διάγραμμα προσδιορισμού συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης του C₂H₄ με Cl σε θερμοκρασία 283 K



Δ.7 Διάγραμμα προσδιορισμού του k μετρώντας την στάσιμη κατάσταση του Cl σε $T=283 K$ Με διαφορετικά χρώματα συμβολίζονται τα διαφορετικά πειράματα. Το fit είναι της μορφής $y=a+bx$ και ακολουθεί ικανοποιητικά την φυσική τάση των σημείων, καθώς η απόκλιση των σημείων από την ευθεία είναι της τάξης του 10 %. Τα error bars απεικονίζουν την αβεβαιότητα μέτρησης κάθε τιμής.

Στο διάγραμμα Δ8 απεικονίζονται δυο πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 283 K. Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης προσδιορίστηκε $k(283 K, 2 \text{ mTorr}) = 1.52 \pm 0.16 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

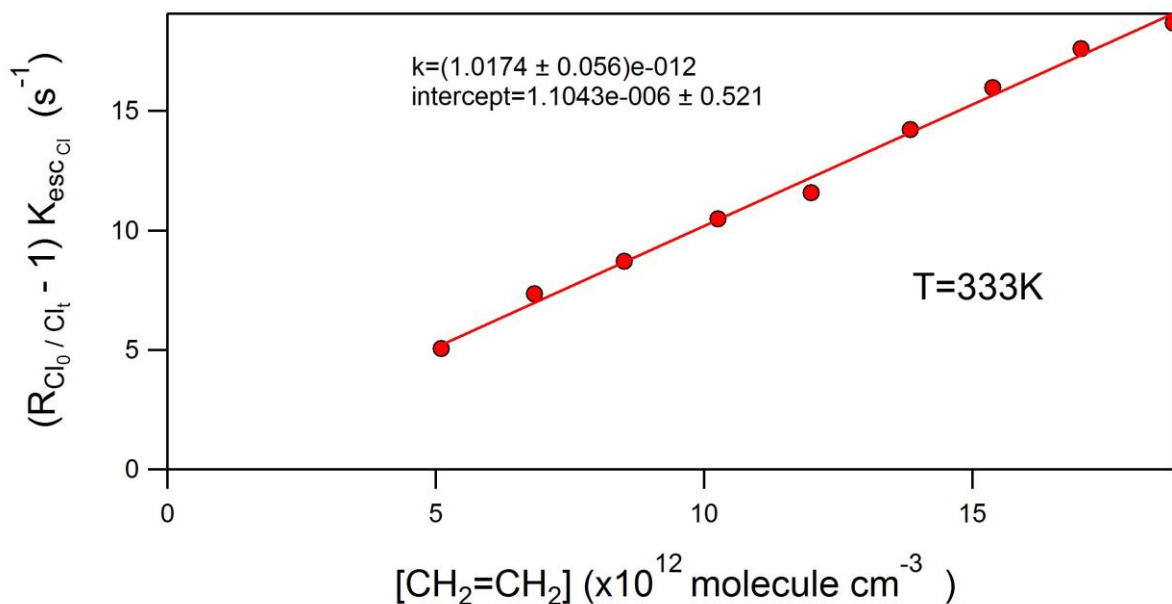
Για την εύρεση του συντελεστή ταχύτητας της αντίδρασης σε θερμοκρασία 303 K, εκτός από τα πειράματα παρακολούθησης του σήματος του χλωρίου (R1), έγινε και ένα πείραμα παρακολούθησης κατανάλωσης του C₂H₄ (R2), ώστε να ελεγχθεί ενδεχόμενη επίδραση δευτερογενών διεργασιών, καθώς το C₂H₄ όντας σταθερότερο από το Cl, δεν εκκινεί αντιδράσεις με μόρια κλειστής στοιβάδας στην αέρια φάση και η συμμετοχή του σε δευτερογενείς διεργασίες είναι πρακτικά αμελητέα. Στο ακόλουθο διάγραμμα απεικονίζονται συνδυαστικά τα πειράματα R1 και R2.



Δ.8 Διάγραμμα προσδιορισμού του k α)μετρώντας την στάσιμη κατάσταση του Cl (κόκκινο), β) μετρώντας την στάσιμη κατάσταση του C₂H₄ (μωβ) σε T=303 K

Ο συντελεστής ταχύτητας που προσδιορίστηκε για θερμοκρασία $T=303\text{ K}$ σαν μέση τιμή των k ισούται, $k(R1,R2)= 6.63 \pm 0.26 \times 10^{-13}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

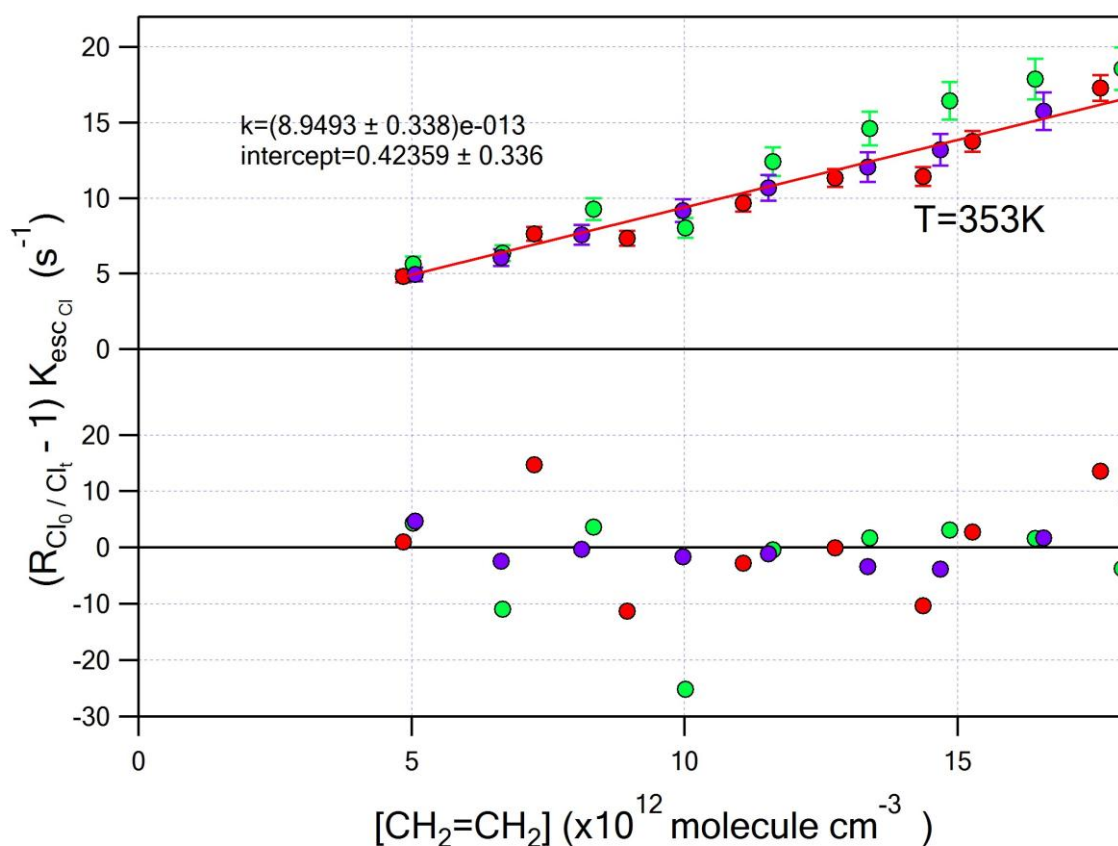
Στο διάγραμμα Δ9 φαίνονται τα συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας σε θερμοκρασία 273 K .



Δ.9 Διάγραμμα προσδιορισμού του k μετρώντας την στάσιμη κατάσταση του Cl σε $T=333\text{ K}$ Το fit είναι της μορφής $y=a+bx$.Τα error bars απεικονίζουν την αβεβαιότητα μέτρησης κάθε τιμής.

Ο συντελεστής ταχύτητας που προσδιορίστηκε στους 333 K , ισούται με $k(333\text{ K}, 2\text{mTorr})= 1.02 \pm 0.11 \times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

Στο διάγραμμα Δ10 φαίνονται τα συγκεντρωτικά πειραματικά αποτελέσματα για τον προσδιορισμό του συντελεστή ταχύτητας σε θερμοκρασία 353 K.

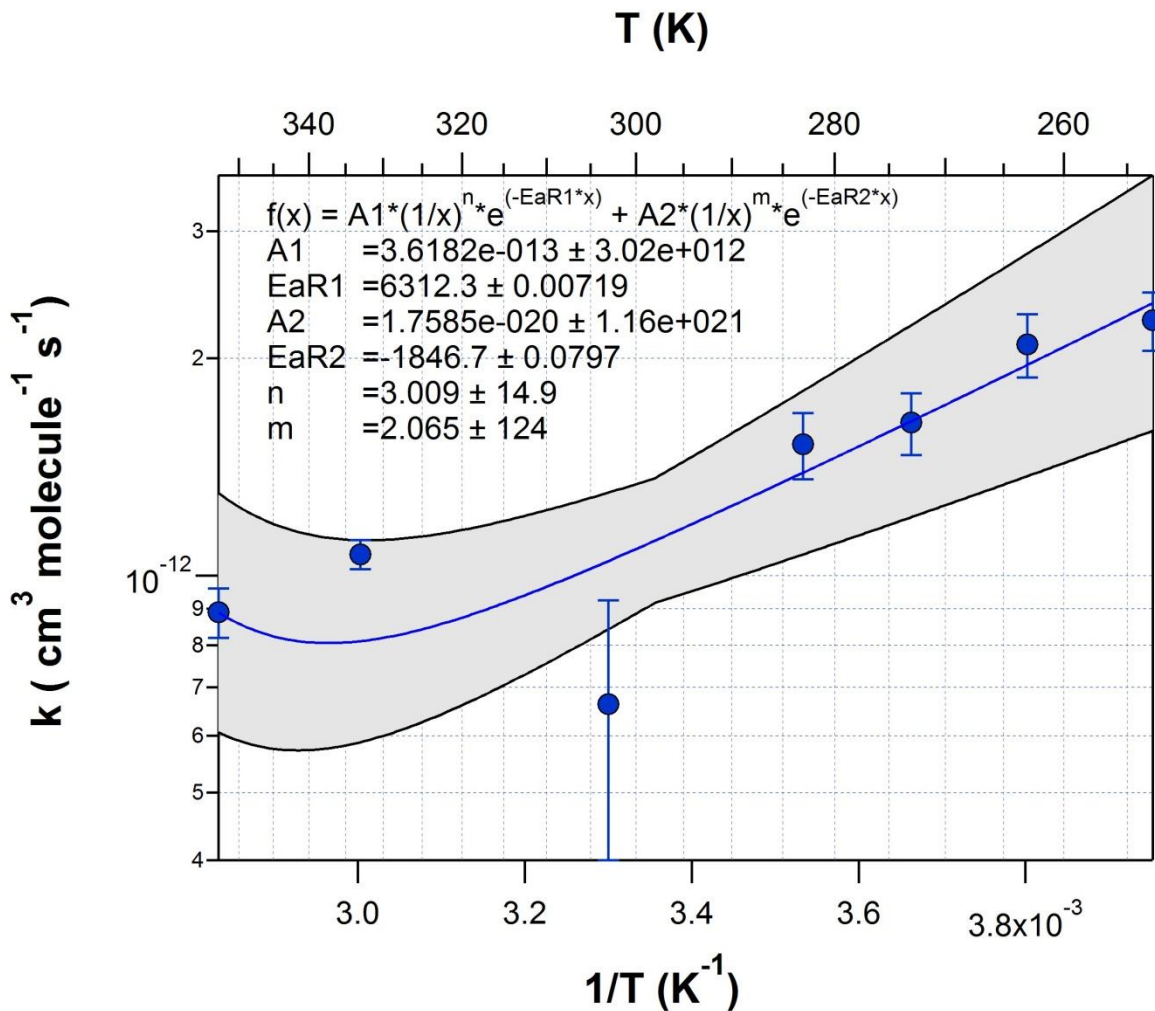


Δ.10 Διάγραμμα προσδιορισμού του k μετρώντας την στάσιμη κατάσταση του Cl σε $T=353$ K. Με διαφορετικά χρώματα συμβολίζονται τα διαφορετικά πειράματα. Το fit είναι της μορφής $y=a+bx$ και ακολουθεί ικανοποιητικά την φυσική τάση των σημείων, καθώς η απόκλιση των σημείων από την ευθεία είναι της τάξης του 10 %. Τα error bars απεικονίζουν την αβεβαιότητα μέτρησης κάθε τιμής.

Στο διάγραμμα Δ9 απεικονίζεται το σύνολο των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 353 K. Ο συντελεστής ταχύτητας της αντίδρασης προσδιορίστηκε $k(353$ K , 2 mTorr) $= 8.95 \pm 0.07 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Θερμοκρασιακή Εξάρτηση του k

Κατόπιν μέτρησης του συντελεστή ταχύτητας της εν λόγω αντίδρασης σε κάθε θερμοκρασία, κατασκευάστηκε διάγραμμα τύπου Arrhenius, προκειμένου να προσδιοριστούν οι κινητικές παράμετροι της εξάρτησης και να εξαχθούν πληροφορίες για το μηχανισμό της διεργασίας. Στο διάγραμμα Δ10 αναπαρίσταται η εξάρτηση του συντελεστή της ταχύτητας k από την θερμοκρασία. Για την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων και λαμβάνοντας υπόψη ότι η αντίδραση εξελίσσεται μέσω δύο παράλληλων μονοπατιών απόσπασης ατόμων $-H$ και προσθήκης στο διπλό δεσμό, χρησιμοποιήθηκε έκφραση με διπλό εκθετικό ($k = A_1 T^3 e^{-E_{a1}/RT} + A_2 T^2 e^{-E_{a2}/RT}$), για την ανεξάρτητη και συνδυαστική περιγραφή των δύο μηχανισμών.



Δ.11 Διάγραμμα τύπου Arrhenius της αντίδρασης Cl+C₂H₄ σε T=253-353K, P=2mTorr. Με γρι γραμμοσκίαση φαίνεται η απεικόνιση του συνόλου των σφαλμάτων όπως περιγράφεται στο NASA JPL. Προσδιορίστηκαν οι παράμετροι f(298), g που

περιγράφουν τα σφάλματα στους 298 K, $f(298)= 1.22$ και τα σφάλματα στα άκρα των μετρήσεων $g= 350$.

Πιο συγκεκριμένα, δεδομένου ότι το $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ διαθέτει έναν διπλό δεσμό, στον οποίο είναι δυνατή η προσθήκη του Cl, η αντίδραση αυτή αναμένεται να ευνοείται σε μεγάλες πιέσεις όπου το adduct μπορεί να σταθεροποιηθεί λόγω της παρουσίας τρίτου σώματος, δρώντας ως απαγωγός ενέργειας, καθώς επίσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπου επίσης το ενδιάμεσο σταθεροποιείται, λόγω της περιορισμένης κινητικής του ενέργειας. Στην συγκεκριμένη μελέτη το σύνολο των πειραμάτων διεξάχθηκαν σε συνθήκες πολύ χαμηλής πίεσης και παρατηρήθηκαν οι εξής τάσεις. Σε μεγάλες θερμοκρασίες (303-353 K) υπάρχει μια φθίνουσα τάση του k με την σύγχρονη μείωση της θερμοκρασίας, φαινόμενο που παρατηρείται σε στοιχειώδεις αντιδράσεις. Για το συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών κυριαρχεί η απαγωγή Υδρογόνου και η ενέργεια ενεργοποίησης για αυτό το κανάλι προσδιορίστηκε $E_{a2}=15,35\pm 0.01 \text{ KJ mol}^{-1}$. Στο διάγραμμα $\Delta x x$, όπως φαίνεται, υπάρχει ένα σημείο αναστροφής της παρατηρούμενης τάσης του k με το T πλησίον των 303 K. Σε θερμοκρασίες $<303 \text{ K}$ υπάρχει μια αντίστροφη εξάρτηση του k από την θερμοκρασία, γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί από την κυριάρχηση του καναλιού της προσθήκης του Cl στον διπλό δεσμό σε σχέση με την στοιχειώδη διεργασία απαγωγής υδρογόνου. Η ενέργεια ενεργοποίησης για αυτό το εύρος θερμοκρασιών μετρήθηκε $E_{a1}=-53,48\pm 0.01 \text{ KJ mol}^{-1}$. Από τα παραπάνω προκύπτει ένα πολύπλοκο μηχανιστικό σχήμα, όπου φαίνεται πως τα δύο παράλληλα μονοπάτια, για το εύρος θερμοκρασιών που μελετήθηκαν δρουν συναγωνιστικά και με συγκρίσιμους συντελεστές ταχύτητας, στα 2 mTorr.

Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε η κινητική και μηχανιστική μελέτη της αντίδρασης αέριας φάσης ατόμων Cl με το $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, στο όριο μηδενικής πίεσης και σε θερμοκρασιακό εύρος 253-353 K. Οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης προσδιορίστηκαν με την μέθοδο απόλυτων ταχυτήτων και η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στο σύνολο των πειραμάτων ήταν η τεχνική συνεχούς ροής του Αντιδραστήρα Πολύ Χαμηλής Πίεσης (Very Low Pressure Reactor, VLPR), συζευγμένη με τετραπολική φασματομετρία μαζών (QMS). Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την μελέτη της αντιδράσεων σε πιέσεις ~ 2 mTorr, όπου δεν υπήρχαν βιβλιογραφικά δεδομένα για την συγκεκριμένη αντίδραση. Με βάση τους μετρούμενους συντελεστές ταχύτητας κατασκευάστηκε διάγραμμα τύπου Arrhenius, όπου παρατηρήθηκε καμπύλωση, βάσει της οποίας εξάγονται σημαντικές πληροφορίες για τον μηχανισμό της αντίδρασης. Συγκεκριμένα οι συντελεστές ταχύτητας σε μεγάλες θερμοκρασίες (303-353 K) εμφανίζουν αυξητική τάση με σύγχρονη αύξηση της θερμοκρασίας, συμπεριφορά που είναι συμβατή με στοιχειώδεις αντιδράσεις απαγωγής απευθείας ατόμων υδρογόνου. Αντίθετα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες διακρίνεται μια αντίστροφη εξάρτηση του k από την θερμοκρασία, συμπεριφορά που συμφωνεί με αντιδράσεις που συντελούνται μέσω ενδιάμεσου προϊόντος προσθήκης (adduct). Συνεπώς, διαπιστώθηκε ότι ακόμα και στα 2 mTorr, η προσθήκη ατόμων Cl δεν είναι δυνατόν να αγνοηθεί, ιδιαίτερα σε χαμηλές θερμοκρασίες, που το adduct σταθεροποιείται αποτελεσματικότερα, λόγω του χαμηλού ενεργειακού του περιεχομένου. Για τα δυο αυτά παράλληλα μονοπάτια προσδιορίστηκαν οι ενέργειες ενεργοποίησης, μέσω προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων με διπλή εκθετική συνάρτηση, ώστε να συμπεριληφθούν και οι δύο μηχανισμοί. Το μονοπάτι της προσθήκης του Cl στον διπλό δεσμό ανοίγει νέους τομείς έρευνας για την διερεύνηση του δυναμικού καταστροφής Στρατοσφαιρικού όζοντος, καθώς αφενός εκκινεί πολύ ταχύτερες αντιδράσεις (~ 100 φορές) από τις αντίστοιχες των ριζών OH, αποσβένοντας σχεδόν για τα χαμηλότερα ατμοσφαιρικά του επίπεδα, ιδιαίτερα σε παράκτιες και ρυπασμένες περιοχές και αφετέρου γιατί τα πλέον σύγχρονα προτεινόμενα εναλλακτικά των CFC, οι φθορο-ολεφίνες, δύνανται να δρουν σαν μεταγωγείς του αποθεματικού χλωρίου της τροπόσφαιρας, στην στρατόσφαιρα και να επιδρούν έμμεσα στην αραίωση της στρατοσφαιρικής στοιβάδας του όζοντος, επιτείνοντάς την.

Βιβλιογραφία

- (1) Coquet, S.; Ariya, P. A. *J. Chem. Kinet* **2000**, *32*, 478.
- (2) Iwasaki, E.; al., e. *Chem. Phys. Letters* **2010**, *494*, 174.
- (3) Kaiser, E. W.; Wallington, T. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4111.
- (4) Tsai., W.-T. *Chemosphere* **2005** *61*, 1539.
- (5) Sawada, S.; Totsuka, T. *Atmos. Environ.* **1986**, *20*, 821.
- (6) Benson, W. S. *J. Am. Chem. Soc* **1978**, *100*, 3214.
- (7) Παπαδημητρίου, Β. Χ., Δ.Δ., Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2005