

COMPETENCIA ENTRE CANALES DE REACCION DEL CF_2Cl EN PRESENCIA DE O_2

J. Codnia¹, F. A. Manzano¹, M. L. Azcárate^{1,2}

¹CENTRO DE INVESTIGACION EN LASERES Y APLICACIONES CEILAP (CITEFA-CONICET)
JUAN BAUTISTA DE LA SALLE 4397 - (B1603ALO) - VILLA MARTELLI - BUENOS AIRES - ARGENTINA

²CARRERA DEL INVESTIGADOR CONICET

e-mail : jcodnia@citefa.gov.ar.

La descomposición de compuestos halocarbonados y su posterior oxidación ha sido ampliamente estudiada debido a su importancia en el balance químico de la estratósfera y su efecto sobre la capa de ozono. Sin embargo actualmente existen discrepancias entre los distintos mecanismos de fotooxidación propuestos y los valores de algunas de las velocidades de reacción involucradas. En particular, el consumo de los radicales CF_2Cl en presencia de O_2 se produce a través de dos mecanismos competitivos: la generación de CF_2O mediante la formación de un peróxido y la formación directa de $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$. La importancia relativa de cada uno de estos canales depende fuertemente del grado de excitación de los radicales y de los productos y de su termalización.

The decomposition of halocarbons and their oxidation have been thoroughly studied due to the role they play in the chemical balance of the atmosphere and their effect on the ozone layer. However, discrepancies exist on the different photooxidation mechanisms proposed as well as on some of the reaction rates involved. In particular, the CF_2Cl radical consumption in the presence of O_2 can occur through two competitive mechanisms: the CF_2O generation through the formation of a peroxy radical and the direct formation of $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$. The relative importance of each channel strongly depends on the excitation degree of the radicals and products as well as on their thermalization.

I-INTRODUCCION

Anteriormente se realizaron estudios de reacciones de interés atmosférico mediante el uso de diferentes técnicas: flash fotólisis UV en celda estanca con detección FTIR⁽¹⁾, y, en un sistema de flujo de baja⁽²⁾ y de muy baja presión⁽³⁾ con detección por espectrometría de masas. En estas experiencias se generan radicales CF_2Cl a partir de la reacción de $\text{O}(^1\text{D})$ producido en la disociación UV del O_3 con CF_2Cl_2 . Dichos radicales producen CF_2O como consecuencia de su oxidación con O_2 y O_3 , o $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ por recombinación entre sí. A partir los valores de las velocidades de reacción encontrados en la literatura para las reacciones de CF_2Cl con O_3 ⁽⁴⁾, con O_2 ^(5,6,7) y con CF_2Cl ⁽⁸⁾ el rendimiento cuántico de formación de CF_2O debería ser unitario para presiones de O_2 o de O_3 muy superiores al número de radicales y caer drásticamente a menores concentraciones del agente oxidante. En particular, para las condiciones experimentales utilizadas en la técnica de flash fotólisis a muy baja presión⁽³⁾ se predecía la formación de una cantidad importante de $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$, la cual, sin embargo no se observó. Por esta razón se decidió determinar la competencia entre canales de reacción de CF_2Cl en presencia de O_2 a partir de la disociación multifotónica IR, DMFIR, de CF_2Cl_2 , con el agregado de pequeñas cantidades de O_2 y en presencia (ausencia) de Ar. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de dichas experiencias observándose una gran desproporción en los rendimientos cuánticos de producción de CF_2O y de $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ dependiendo de la presión total del gas buffer.

II- PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias se realizaron en una celda de vidrio Pyrex sellada con ventanas de CINa . Las reacciones se iniciaron al irradiar la celda con un láser de CO_2 TEA, pulsado, 1 J por pulso, 200 ns de ancho de pulso con

una frecuencia repetición de 1 Hz, sintonizado en la línea 10P(42), 923 cm^{-1} , resonante con el modo ν_4 del CF_2Cl_2 . Con el objetivo de definir el modo del haz se colocó un diafragma intracavidad de 1 cm de diámetro ubicado cerca del acoplador de salida. La fluencia se aumentó colocando un telescopio extracavidad. Con este filtrado espacial se obtuvo un modo cuasi gaussiano con un diámetro medio de 3 mm en la celda. Dicho modo se caracterizó midiendo la energía a la salida de un diafragma de prueba ajustable. El análisis cuali y cuantitativo de productos y reactivos se realizó mediante espectrometría infrarroja con un espectrómetro de transformada de Fourier FTIR Perkin Elmer System 2000. Las experiencias se realizaron observando la variación de la concentración de reactivo, CF_2Cl_2 , y de los productos, CF_2O y $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$, con el número de pulsos para distintas presiones iniciales de CF_2Cl_2 , O_2 y Ar.

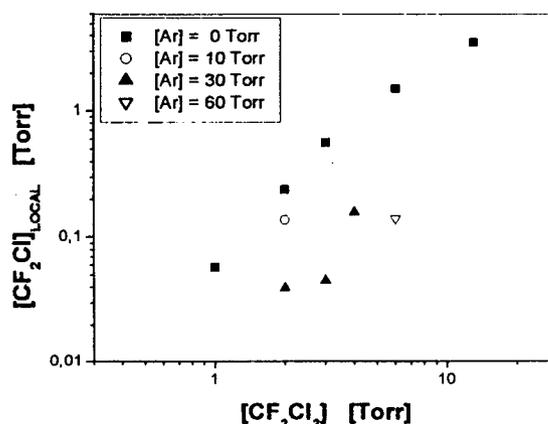


Figura 1. Variación de $[\text{CF}_2\text{Cl}]$ local generada por pulso para distintas presiones iniciales de reactivo.

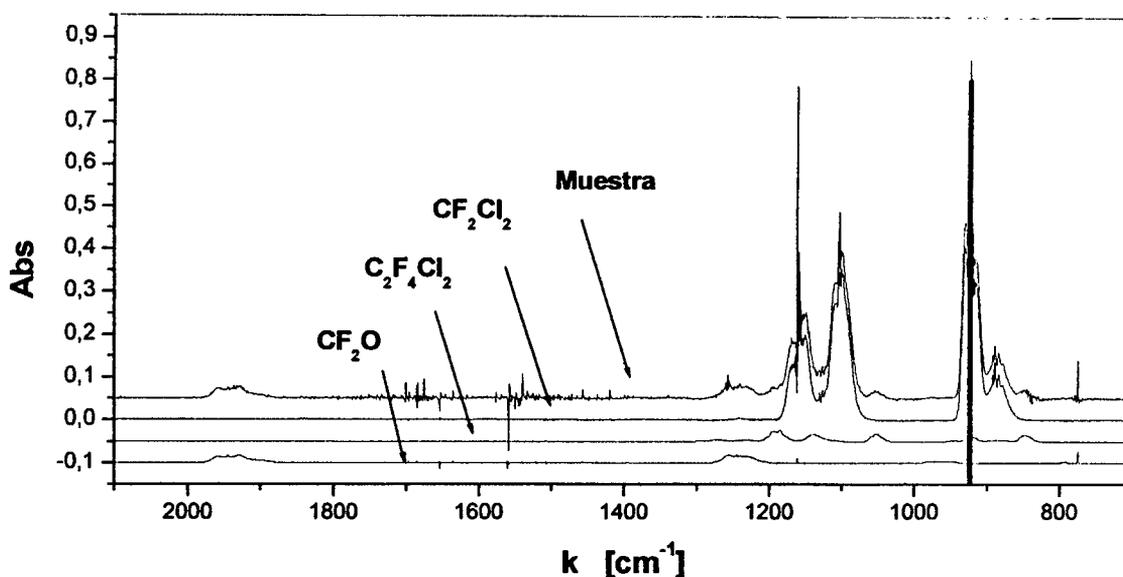


Figura 2. Espectro de la muestra irradiada y de sus componentes CF_2Cl_2 , CF_2O y $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$.

III- RESULTADOS

En la figura 1 se muestra la variación de la concentración local de radicales, esto es, dentro del volumen irradiado, al variar la presión inicial de reactivo para distintas presiones de gas buffer. En ausencia de Ar se observa, para presiones de CF_2Cl_2 menores a 3 Torr, un incremento exponencial de los radicales generados al aumentar la presión de reactivo debido a un fuerte intercambio de energía V-V inducido por colisiones resonantes lo que permite superar la anarmonicidad de los primeros niveles vibro-rotacionales. A presiones mayores el gran número de colisiones durante el pulso disminuye la fracción de moléculas cerca del umbral de disociación debido a desactivación colisional por lo que el aumento de radicales generados al aumentar la presión es menor. Se observa también que el efecto del Ar en todos los casos es desactivante.

En la figura 2 se observan por separado el espectro IR de una muestra irradiada con 850 pulsos y los de sus componentes resultantes. La línea vertical ubicada en 923 cm^{-1} , indica la frecuencia del láser correspondiente a la línea 10P(42). En este caso la composición inicial de la muestra era: $(\text{CF}_2\text{Cl}_2 / \text{O}_2 / \text{Ar}) = (2 / 0,07 / 10)$ Torr, y luego de la irradiación: $(\text{CF}_2\text{Cl}_2 / \text{CF}_2\text{O} / \text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2) = (1,66 / 0,14 / 0, 1)$ Torr.

La figura 3 muestra la evolución pulso a pulso de las concentraciones de reactivo disociado, CF_2Cl_2 , y de productos generados, CF_2O y $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$. Como puede observarse inicialmente, en los primeros 100 pulsos, la eficiencia cuántica del CF_2O es prácticamente 1, generándose mucho más CF_2O que $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$. Al consumirse todo el O_2 contenido en la celda, alrededor de los 260 pulsos, ya no se forma CF_2O y todo el CF_2Cl_2 disociado genera $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$.

El espectro IR mostrado en la figura 2 corresponde al último punto de este gráfico (luego de 850 pulsos).

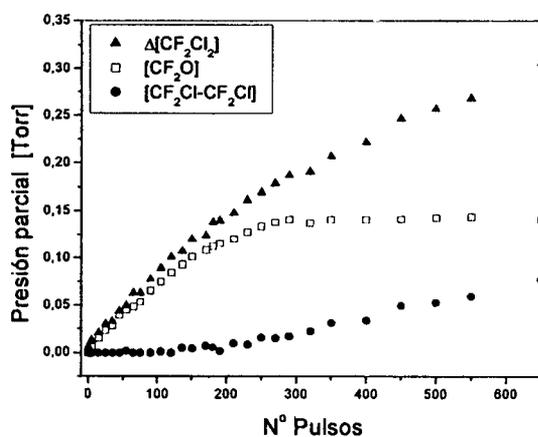


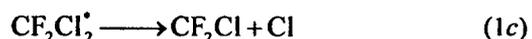
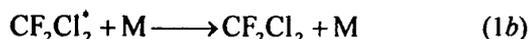
Figura 3. Evolución pulso a pulso de la fracción disociada de reactivo y de los productos.

IV- DISCUSION

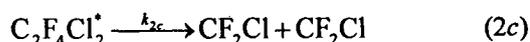
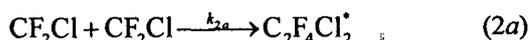
Los resultados obtenidos pueden explicarse de la siguiente forma: un número n de fotones son absorbidos secuencialmente por el reactivo



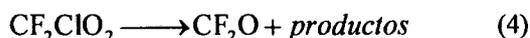
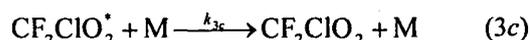
Si consideramos sólo colisiones desactivantes, el reactivo excitado puede desexcitarse o disociarse



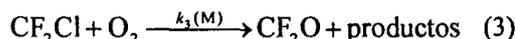
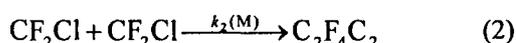
Los radicales generados pueden reaccionar entre sí para dar $C_2F_4Cl_2$ con una dada eficiencia dependiente de la presión



o reaccionar con el O_2 generando CF_2O y Cl_2 como únicos productos estables finales, también con una dada eficiencia dependiente de la presión



La reacción 4 engloba varios mecanismos de descomposición del peróxido y sólo describe la formación del CF_2O con una eficiencia cuántica unitaria, por lo tanto esta velocidad no interviene en la competencia por los radicales. El esquema cinético se puede simplificar notablemente considerando una disociación efectiva, f , y englobando cada uno de los canales en dos reacciones con velocidades dependientes de la presión



Considerando que para los primeros pulsos la cantidad de O_2 no cambia demasiado el sistema se puede resolver analíticamente. Las expresiones obtenidas para las cantidades de CF_2O y $C_2F_4Cl_2$ generadas por pulso son:

$$\Delta[CF_2O] = [CF_2Cl]_0 \frac{\text{Ln}[\eta]}{\eta} \quad (5)$$

$$\Delta[C_2F_4Cl_2] = \frac{1}{2}[CF_2Cl]_0 \left(1 - \frac{\text{Ln}[\eta]}{\eta}\right) \quad (6)$$

siendo

$$\eta = \frac{2k_2[CF_2Cl]_0}{k_3(M)[O_2]_0} \quad (7)$$

El parámetro η describe la importancia relativa de ambos canales de reacción y dado que en todas las experiencias para los primeros 100 pulsos la eficiencia cuántica del CF_2O era mucho mayor que la del $C_2F_4Cl_2$, este número es pequeño por lo que vale $\eta \ll 1$. En esta aproximación el cociente de las expresiones 5 y 6 queda

$$\frac{\Delta[CF_2O]}{\Delta[C_2F_4Cl_2]} \approx \frac{4}{\eta} \quad (8)$$

Definiendo Ω como un parámetro que tiene en cuenta la competencia entre canales de reacción, reagrupando las ecs. 7 y 8 queda

$$\Omega = \frac{k_3(M)}{k_2} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[CF_2O]}{\Delta[C_2F_4Cl_2]} \frac{[CF_2Cl]_0}{[O_2]_0} \quad (1)$$

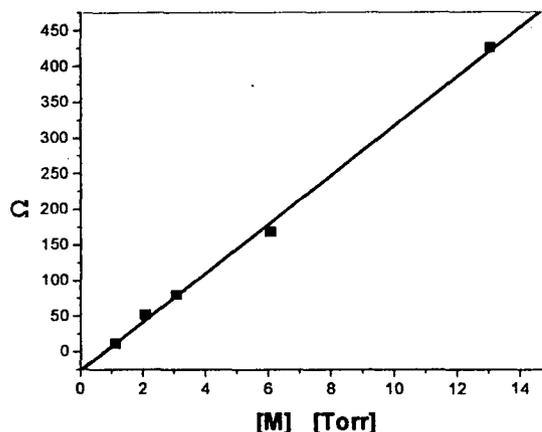


Figura 4a: Competencia entre canales versus presión. Experiencias sin Ar.

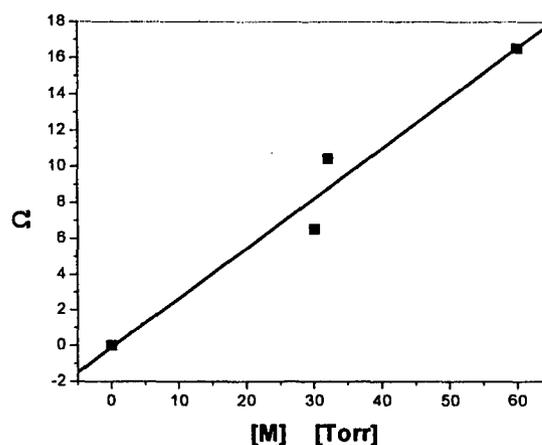


Figura 4b: Competencia entre canales versus presión. Experiencias con Ar.

Las figuras 4a y 4b muestran la dependencia de Ω de la presión total, M , obtenidas experimentalmente. En el caso de la figura 4a, las experiencias se realizaron sin el agregado de Ar y M es la presión de reactivo, CF_2Cl_2 . En el caso de la figura 4b M indica la presión de Ar. Las pendientes de estas rectas corresponden a la relación de velocidades entre los canales. Se observa que la pendiente de la figura 5b es 100 veces menor que la de la figura 5a indicando una mejor termalización de $C_2F_4Cl_2^*$ por colisiones con Ar lo cual inhibe su descomposición espontánea, descrita por la reacción 2c.

IV- CONCLUSIONES

Se irradiaron muestras conteniendo CF_2Cl_2 en presencia de O_2 y Ar.

Se midió la variación de la cantidad de CF_2Cl_2 disociado y las de CF_2O y $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ formado.

Se propuso un modelo cinético para explicar los resultados experimentales obtenidos.

De estas experiencias se puede concluir que:

- En ausencia de Ar el canal predominante es el de formación de CF_2O , aún para presiones de O_2 muy bajas, debido a la descomposición espontánea del $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ altamente energizado (ec. 2c).
- El agregado de Ar termaliza tanto a los radicales CF_2Cl como al producto $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ favoreciendo la recombinación de radicales en un factor 100 aún para bajas concentraciones de los mismos en el volumen de irradiado.

En la literatura el valor más aceptado para la velocidad de la reacción termolecular (ec. 3) es $3 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^6 \text{ molec}^{-2} \text{ s}^{-1}$, estimado por comparación con el radical CFCl_2 y no obtenido por una medición directa⁽⁹⁾. Por otro lado el único valor reportado para la velocidad de la reacción 2 es $2,33 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y corresponde a un único trabajo realizado en un régimen de muy alta presión⁽⁸⁾.

La relación de velocidades obtenida en este trabajo en las experiencias con Ar es 0,27, valor 6 veces mayor que el calculado a partir de los datos de la literatura (0,042). Esta discrepancia puede deberse a diferencias en la presión y tipo de gas buffer utilizado y a un posible efecto de difusión que no está contemplado en el modelo. Por otro lado en las experiencias sin Ar el valor de la relación de velocidades obtenido es 34,26 (800 veces mayor). Esto se debe a que en estas condiciones experimentales la termalización colisional V-T resulta ineficiente como consecuencia de rápidas transferencias de energía V-V entre modos vibracionales cuasi resonantes de $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$, CF_2Cl_2 y CF_2Cl . McDoniel et al.⁽¹⁰⁾ observaron el efecto de estabilización por presión en la reacción de combinación de los radicales CFCl_2 para presiones de gas buffer superiores a 10 Torr.

A partir de estos resultados se concluye que en las experiencias de flash fotólisis UV en el sistema de flujos no se observó $\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$ pues si bien los radicales se generaron fríos, la exotermicidad de la reacción (ec. 2a) genera al producto excitado y las condiciones de muy baja presión impedían estabilizarlo.

Referencias

1. Codnia, J., Azcárate, M.L., Anales AFA, vol. 12, 90-93 (2000)
2. Codnia, J., Manzano, F. A., Azcárate, M.L., Anales AFA, vol. 13, 48-52 (2001)
3. Codnia, J., Azcárate, M.L., Manzano, F. A., Anales AFA, vol. 14, 67-72 (2002)
4. Ralph, D. G., Wayne, R. P., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 78, 1815-1823 (1982)
5. Tuckerman, R. T., Whittle, E., J. Photochem, 31, 7-19 (1985)
6. Soung, J. Y., Carr, R. W. Jr., J. Photochem, 19, 295-302 (1982)
7. Caralp, F., Lesclaux, R., Chem. Phys. Lett., 102, 54-58 (1983)
8. Majer, J.R., Olavsen, C., Robb, J.C., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 65, 2988 (1969)
9. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. Evaluation 11, JPL Publications, 94-26, 1994.
10. McDoniel, J. B., Holmes, B. E., J. Phys. Chem., 100, 3044-3050 (1996)