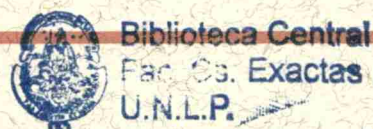




UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Departamento de Química



**ESTUDIOS CINÉTICOS DE REACCIONES DE
RADICALES HALOGENADOS EN FASE
GASEOSA EMPLEANDO LA TÉCNICA DE
FOTÓLISIS FLASH CON LÁSER**

TESIS
NORMA

Norma Beatriz Caballero

Trabajo de Tesis presentado para optar al título de
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas

2005ACION.....
A.....
Fecha 27-12-06.....
Inv. E..... Inv..... B. 58279

El presente trabajo de tesis se realizó bajo la dirección de la Dra. Adela E. Croce en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Se presenta a consideración de las Autoridades de dicha Facultad para acceder al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.

A mis padres y a mi hermano

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a las autoridades del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas por permitir la realización de esta tesis en dicha Institución.

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires por las ayudas económicas otorgadas para realizar las tareas de investigación.

A todas aquellas personas que de una u otra manera hicieron posible la realización de esta Tesis, especialmente:

A la Dra. Adela E. Croce por la dirección de este trabajo y por haberme dado la posibilidad de iniciarme en la investigación científica.

Al Dr. Carlos J. Cobos por brindarme constantemente su conocimiento, orientación, apoyo y por su paciencia,

Al Dr. Enrique Castellano y al Dr. Juan E. Sicre por su generosidad en todo aspecto y por la buena predisposición que siempre tuvieron conmigo.

Al Dr. Alberto Capparelli por haberme dado la posibilidad de aprender enseñando, por los valiosos consejos brindados, por su apoyo y confianza permanente.

Al Dr. Horacio Thomas por su buena predisposición siempre que fue necesario contar con su apoyo.

A mis padres, por su paciencia y respaldo constante, y, en especial por respetar y apoyar mis decisiones.

A María Eugenia Tucceri y María Paula Badenes, por su constante ayuda y compañerismo.

A mis compañeros de trabajo del primer piso del INIFTA, Carlos, Adela, Eugenia, Paula, Mario, Alberto, Gustavo, Juanita, Daniel, Mónica, Ezequiel, Janina, Sebastián, Paula J., Laurita, Andrés, Carolina, Verónica, Franco, Luciano, Paula C., Gabriela P., Laura D., por todos los lindos momentos compartidos.

A mis compañeros de la Cátedra de Fisicoquímica, Laurita, Alberto, Miguel, Pedro, Sebastián, Mónica, Coco, Verónica, Marisa, Guillermo, Janina, Mariano, Lucho, Pablo, Daniela L., Evangelina, Basilio, Jorge por el compañerismo y la generosidad para compartir sus conocimientos y experiencia, y, muy especialmente por el apoyo constante.

A Juanita y Zdzisław Czarnowski por toda su generosidad, por los lindos momentos compartidos, los valiosos consejos brindados y por todo el afecto recibido, Gracias.

A toda la gente del INIFTA que me brindó su amistad, su apoyo constante y que me acompañó en todo momento, muy especialmente a Alicia L., Cristina C., Bárbara B. y Jorge M. por haber estado siempre que los necesité.

A mis amigos: Lucía, Christian, Nelva, Oscar, Néstor, Solange, Verónica B., Verónica M. C., Miguel, por haber recorrido conmigo este largo camino, soportando más de una vez mi mal humor transformando momentos difíciles en momentos de alegría.

A todo el personal científico, técnico y administrativo del INIFTA, por su asistencia permanente.

A Dios, por todo.

GRACIAS!!!

Norma Caballero

INDICE

INTRODUCCIÓN

1 TÉCNICA EXPERIMENTAL

1.1	FOTÓLISIS FLASH CON LÁSER	1
1.2	ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN	2
1.3	DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO	4
1.3.1	Línea de vacío	4
1.3.2	Tren óptico	6
1.3.3	Características del láser	7
1.3.4	Monocromador	9
1.3.4.1	Calibración del monocromador	9
1.3.5	Lámpara de arco de xenón	11
1.3.6	Fotomultiplicador	12
1.3.7	Osciloscopio	13
1.3.8	Generador de pulsos de retardo	14
1.4	ANÁLISIS DE LAS SEÑALES OBTENIDAS	14
1.5	OBTENCIÓN Y PURIFICACIÓN DE LOS GASES UTILIZADOS	16
1.5.1	Tetrafluoroetileno (C_2F_4)	16
1.5.2	Clorotrifluoroetileno (C_2F_3Cl)	16
1.5.3	1,1-dicloro-2,2-difluoroetileno (CFCICFCI)	17
1.5.3.1	Destilación de un reactivo	17
1.5.4	Helio	18
1.5.4.1	Carga de helio	18
1.6	DETERMINACIÓN DE PUREZA Y ANÁLISIS DE LOS GASES UTILIZADOS.	
1.6.1	Espectros Infrarrojos	19
1.6.2	Espectros UV	20
1.6.3	Determinación de la sección eficaz de absorción a 193 nm	22
1.7	DESARROLLO DE UNA EXPERIENCIA	25
	REFERENCIAS	27

2 CÁLCULOS TEÓRICOS

2.1	INTRODUCCIÓN	1
2.2	TIPOS DE CÁLCULO	2
2.2.1	Punto individual (Single Point)	2
✓	Geometría de equilibrio	3
✓	Superficie de energía potencial	3
2.2.1	Optimización de geometría	3
✓	Frecuencias de las vibraciones moleculares	5
2.2.2	Búsqueda del estado de transición	5

2.2.3	Dinámica molecular	6
2.3	Mecánica cuántica	6
2.3.1	Funciones de onda Hartree-Fock	7
2.3.2	Carga y multiplicidad de espín	7
2.4	Cálculos de funciones de onda extendida	8
	✓ Interacción de configuraciones	8
2.5	Propiedades termodinámicas	9
2.5.1	Energía del punto cero	10
2.6	Modelos químicos	10
2.7	Reacciones isodérmicas	11
2.8	Teoría de los funcionales de la densidad	11
2.9	Modelos de los canales estadísticamente adiabáticos (SACM)	15
2.9.1	Constante de velocidad específica para reacciones unimoleculares	16
2.9.2	Potencial efectivo de Morse para osciladores que desaparecen	21
	REFERENCIAS	24

3. FOTÓLISIS FLASH DE CF_2CFCI ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES $\text{CF}_2 + \text{CFCI} \rightarrow \text{CF}_2\text{CFCI}$ Y $\text{CFCI} + \text{CFCI} \rightarrow \text{CFCICFCI}$

3.1	FOTÓLISIS DE C_2F_4	1
3.1.1	Producción de Radicales CF_2	1
3.1.2	Cálculo de la Sección Eficaz de Absorción del CF_2	2
3.2	FOTÓLISIS DE $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$	5
3.2.1	Integración Numérica del Mecanismo de Reacción	6
3.2.2	Determinación de la Eficiencia Cuántica de Formación del CF_2	11
3.3	CÁLCULOS DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD	12
3.3.1	Evaluación de los Datos Termoquímicos	14
3.4	CÁLCULOS CON EL MODELO DEL CANAL ESTADÍSTICAMENTE ADIABÁTICO (SACM)	16
	REFERENCIAS	21

4. FOTÓLISIS FLASH DE LA MEZCLA DE CFCICFCI Y C_2F_4 ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES $\text{CF}_2 + \text{CFCI} \rightarrow \text{CF}_2\text{CFCI}$ Y $\text{CFCI} + \text{CFCI} \rightarrow \text{CFCICFCI}$

4.1	FOTÓLISIS DE LA MEZCLA DE CFCICFCI Y C_2F_4	1
4.2	FOTÓLISIS DE C_2F_4	2
4.3	ANÁLISIS DE LAS SEÑALES OBTENIDAS EN LA FOTÓLISIS DE LA MEZCLA DE CFCICFCI Y C_2F_4	3
	✓ Mecanismo para la fotólisis de mezclas de C_2F_4 con CFCICFCI	6
	✓ Mecanismo para la fotólisis de CF_2CFCI	7

4.3.1	Evaluación de los datos termoquímicos	11
	REFERENCIAS	14

5 ESTUDIO FOTOQUÍMICO DEL CF_2CCl_2 A 193 nm.

5.1	INTRODUCCIÓN	1
5.2	FOTÓLISIS DE C_2F_4	1
5.3	FOTÓLISIS DE CF_2CCl_2 A 193 nm.	3
5.3.1	Integración Numérica del Mecanismo de Reacción	5
5.3.2	Análisis de las Señales Registradas a 278 nm.	9
5.4	CÁLCULO DE LAS ENTALPÍAS DE FORMACIÓN DE LAS ESPECIES QUE PARTICIPAN EN EL MECANISMO DE REACCIÓN	11
	REFERENCIAS	13

6. APLICACIÓN DE LA REGLA DE LA MEDIA GEOMÉTRICA A LAS REACCIONES DE RECOMBINACION DE LOS RADICALES CF_2 Y $CFCl$

6.1	INTRODUCCIÓN	1
6.2	DEDUCCIÓN DE LA EXPRESIÓN	4
6.3	VERIFICACIÓN DE LA RESOLUCIÓN ANALÍTICA PARA MECANISMOS DE REACCIÓN DE SEGUNDO ORDEN	7
6.3.1	Reacciones de recombinación	8
6.3.2	Reacciones de recombinación y desproporcionación con $2 < \phi \leq 4$	11
6.3.3	Reacciones con $\phi < 1$	12
6.3.4	Reacciones con $\phi > 5$	13
6.4	DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA	14
6.5	DEPENDENCIA CON LA NATURALEZA DE LOS PRODUCTOS	17
6.6	CUANDO $k_{AB} \cong 2 k_{AA}$ ó $k_{AB} \cong 2 k_{BB}$	20
6.7	CUANDO $k_{AB} = 2k_{AA}$	22
6.8	DEPENDENCIA CON LA CONCENTRACIÓN	23
6.9	CÁLCULO DEL LÍMITE A APLICABILIDAD DE LA Ec. (6.5)	24
	REFERENCIAS	27

CONCLUSIONES

APÉNDICE A

Reacciones en las que Participa el Radical CF_2

APÉNDICE B

Curvas de Presión de Vapor

INTRODUCCIÓN

Los fluoroclorocarburos (CFC) y sus productos de disociación juegan un papel importante en la química del ozono estratosférico de manera que ellos y su fotoquímica se han convertido en objeto de gran interés.⁽¹⁾ Los radicales metilo cloro y fluoro sustituidos son de gran importancia desde el punto de vista teórico y práctico. No sólo los radicales metilo halogenados juegan un papel significativo en la destrucción de la capa de ozono en la estratosfera superior, sino que los supresores de llamas se basan en los halocarburos y además se utilizan en el grabado de superficies de semiconductores durante la manufacturación de chips.⁽²⁾

Los átomos de cloro generados en la fotólisis de los CFC por la radiación solar en la región de la estratosfera inicia la cadena de reacción conocida como ciclo ClO_x . En la fotólisis se producen además radicales halocarbonados. Los trihalometilos y los dihalometilenos se generan al liberarse uno o dos átomos de un halógeno de los CFC. Los dihalometilenos no son reactivos con moléculas estables como el O_2 , N_2 , NO y N_2O a temperatura ambiente. Sólo se han reportado límites superiores para las constantes de velocidad de estas reacciones. La fotólisis en la estratosfera se debe al flujo solar en la llamada "ventana solar" cuya longitud de onda está comprendida entre 185 y 220 nm, entre las bandas de Schumann-Runge ($\lambda < 185$ nm) de O_2 y las bandas de Hartley ($\lambda > 220$ nm) de O_3 . Puesto que la energía de disociación de los enlaces C-Cl y C-Br son relativamente pequeñas, considerables excesos de energía pueden ser depositados en las moléculas generadas en la fotólisis, incluso liberando dos átomos. Por ejemplo, se liberan aproximadamente 10 kcal mol^{-1} en la fotólisis del freon CFC-12, $\text{CF}_2\text{Cl}_2 + h\nu(200 \text{ nm}) \rightarrow \text{CF}_2 + 2 \text{ Cl}$.⁽³⁾ La velocidad de fotólisis en la atmósfera depende de la sección eficaz de absorción, del flujo solar y de la eficiencia cuántica absoluta de fotólisis. Se demostró que la fotólisis a longitudes de onda cortas, entre 190 y 200 nm, tiene una significativa contribución sobre toda la velocidad de fotólisis estratosférica.⁽⁴⁾

En este trabajo de tesis, se han estudiado las reacciones en las cuales participan el radical difluorocarbenuo, CF_2 . Este radical puede tener significativa relevancia en la química de la tropósfera terrestre donde se produce la fotodisociación UV de los freones CF_2Cl_2 , CF_2Br_2 y CF_2ClBr .^(5,6) El CF_2 también está presente en la química de las llamas de mezclas de CH_4 con C_2F_6 y de C_2F_4 con O_2 , y puede jugar un papel importante en la reducción de la velocidad de ignición por reacción con átomos de hidrógeno y radicales OH.⁽⁷⁾

Recientemente, se detectó el espectro de fluorescencia inducido por radiación láser del CF_2 entre 250 y 314 nm en llamas de CH_4 premezcladas con CCl_2H (HCFC-22) y CF_3CFH_2 (HFC-134a).⁽⁸⁾ Por otra parte el CF_2 es un intermediario relevante que se genera a partir de CF_4 mediante técnicas de descarga. Se lo emplea comúnmente como fuente de átomos de F para el grabado de semiconductores.^(9, 10) El amplio rango de aplicaciones del CF_2 mantiene vivo el interés en las propiedades moleculares de esta especie así también como en la cinética de las reacciones en las que participa.

El radical CF_2 se puede generar fácilmente en el laboratorio y ha sido objeto de una amplia variedad de estudios espectroscópicos y cinéticos. Venkateswarlu⁽¹¹⁾ fue el primero en identificarlo a partir de su extenso sistema de bandas comprendidas entre 234 y 325 nm observadas en experimentos de descargas través de CF_4 . Barrow observó el mismo sistema en absorción y concluyó que el CF_2 era una especie no reactiva y relativamente estable.⁽¹²⁾ Milligan investigó en detalle el espectro infrarrojo del CF_2 en matrices a bajas temperaturas y estimó sus propiedades termodinámicas.⁽¹³⁾ Otro estudio detallado del espectro de absorción del CF_2 en la región próxima a 250 nm fue publicado por Mathews, quien además analizó la estructura rotacional de varias de sus bandas de absorción.⁽¹⁴⁾ Dalby reportó la constante de velocidad para la recombinación del CF_2 a partir de la fotólisis flash del C_2F_4 .⁽¹⁵⁾

El CF_2 es apreciablemente estable, prácticamente no reacciona con especies moleculares a temperatura ambiente. Se han medido las constantes de velocidad para su reacción con NO_2 , $7,5 \times 10^{-16}$ con N_2O , C_2H_4 y C_3H_6 , $< 8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁽¹⁶⁾ Por otra parte reacciona rápidamente con átomos como H, O y N siendo $3,9 \times 10^{-11}$,⁽¹⁷⁾ $1,75 \times 10^{-11}$ ⁽¹⁸⁾ y $7,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁽¹⁹⁾ las respectivas constantes de velocidad. A elevadas temperaturas reacciona lentamente con Br_2 ⁽²⁰⁾, Cl_2 ^(20, 21), HBr ^(22, 23), C_2F_4 ^(15,23) y O_3 ⁽²¹⁾. Recientemente se estimaron límites superiores para la constante de velocidad de CF_2 con H_2 ⁽²¹⁾, O_2 ⁽²¹⁾, CH_4 ⁽¹⁶⁾ y C_2H_4 ⁽¹⁶⁾ a varias temperaturas. No se observó reacción entre el CF_2 y ninguno de estos reactivos a temperaturas menores que 873 K.⁽²⁴⁾ También se midieron constantes de velocidad para las reacciones del radical CFCl con O ,⁽²⁵⁾ y con moléculas como por ejemplo O_2 , CO , C_2H_4 a temperatura ambiente⁽²⁶⁾ y con CF_2 a temperatura ambiente.⁽²⁷⁾ Tanto la disociación multifotónica IR como la fotólisis flash de diferentes halometanos permiten la formación de radicales CF_2 y CFCl , mientras que muchos de los productos observados en estos sistemas se deben a reacciones en las cuales

participan estos radicales. En el Apéndice A se presenta una lista de constantes de velocidad del radical CF_2 .

Los resultados de las investigaciones realizadas se organizaron en seis capítulos y dos apéndices. Cada capítulo se numeró de manera independiente, tanto en lo que respecta a las páginas como también las tablas, figuras y ecuaciones. Además, las referencias correspondientes a los mismos se presentan al final de cada uno de ellos. El capítulo 1 se dedicó a las técnicas experimentales y a los instrumentos empleados, mientras que los modelos teóricos utilizados se discuten en el capítulo 2.

En el capítulo 3 se presenta el estudio de la reacción de radicales CF_2 con radicales CFCl generados en la fotólisis flash de trifluorocloetileno, CF_2CFCl , con un láser de excímero ArF que emite radiación pulsada a 193 nm. Con los datos obtenidos se pudieron determinar las constantes de velocidad para las reacciones de recombinación $\text{CF}_2 + \text{CF}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{M}$, $\text{CF}_2 + \text{CFCl} + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{CFCl} + \text{M}$ y $\text{CFCl} + \text{CFCl} + \text{M} \rightarrow \text{CFCICFCI} + \text{M}$.

Sin embargo, en ese sistema no fue posible descartar la formación de átomos de Cl en el proceso fotolítico primario, por lo que resultó de importancia comparar las constantes de velocidad de la reacción entre los radicales CF_2 y CFCl , así como la de la recombinación de los radicales CFCl , con las que se obtienen en otro sistema en el que se forman estos radicales por una vía diferente. Para ello, los radicales mencionados se generaron por fotólisis simultánea de 1,2-dicloro-1,2-difluoroetileno, CFCICFCI , y tetrafluoroetileno, C_2F_4 , mediante fotólisis flash a 193 nm. Este análisis se describe en el capítulo 4.

En el capítulo 5, se describen los estudios de la cinética de la fotólisis flash a 193 nm de CF_2CCl_2 . Los resultados obtenidos contribuyen a dilucidar la naturaleza del proceso primario como así también las reacciones entre las especies intervinientes.

Los experimentos se complementaron con la información obtenida a partir de cálculos realizados con la teoría del funcional de la densidad al nivel B3LYP. En todos los casos se desarrollaron esquemas de reacciones isodérmicas que se utilizaron para estimar entalpías de formación de diversas moléculas que participan en los mecanismos de reacción postulados para los diferentes sistemas.

En algunos casos se ha llevado a cabo además análisis de las constantes de velocidad en términos del modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM) empleando superficies de energía potencial calculadas mediante la teoría del funcional de la densidad.

Finalmente, en el capítulo 6, se analizó la validez de la regla de la media geométrica $\phi = k_{AB}/(k_{AA} k_{BB})^{1/2}$, donde k_{AA} , k_{BB} y k_{AB} son las constantes de velocidad para las reacciones de recombinación entre dos radicales A, entre dos radicales B y para la reacción cruzada entre A y B, respectivamente. Se realizó una detallada comparación entre los resultados obtenidos por integración numérica de las reacciones diferenciales que describen el mecanismo y los derivados analíticamente para el caso general $\phi \neq 2$.

REFERENCIAS

- 1) R. Schlachta, G. M. Lask, V. E. Bondybey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**(15) (1991) 2407.
- 2) B. P. Tsai, R. D. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 5334.
- 3) K. Yamasaki, A. Tanaka, A. Watanabe, K. Yokoyama, I. Tokue, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 15086.
- 4) *J. Geophys. Res.* **96** (1991) 5025.
- 5) S. Sharpe, B. Hartnett, H. S. Sethi, D. S. Sethi, *J. Photochem.*, **38** (1987) 1.
- 6) W. Hack, M. Wagner, K. Hoyerman, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 10847.
- 7) C. H. Douglass, H. D. Ladouceur, V. A. Shamamian, J. R. Mc-Donald, *Combust. Flame* **100** (1995) 529.
- 8) Y. Su, Y. Gu, G. P. Reck, E. W. Rothe, J. S. Francisco, *Combust. Flame* **113** (1998) 236.
- 9) P. J. Hargis, M. J. Kushner, *Appl. Phys. Lett.*, **40** (1982) 779.
- 10) S. Pang, S. R. J. Bruek, en: R. M. Osgood, S. R. J. Bruek, H. R. Schlossberg (Eds.), *Laser Diagnostic and Photochemical Processing for Semiconductor Devices*, North-Holland, New York, 1983, p. 161.
- 11) P. Venkateswarlu, *Phys. Rev.* **77** (1950) 676.
- 12) R. K. Laird, E. B. Andrews, R. F. Barrow, *Trans. Faraday Soc.* **46** (1950) 803.
- 13) D. E. Milligan, D. E. Mann, M. E. Jacox, *J. of Chem. Phys.*, **41**(5) (1964) 1199.
- 14) C. W. Mathews, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 1068, *Canadian J. of Phys.*, **45** (1967) 2355.
- 15) F. W. Dalby, *J. Chem. Phys.* **41** (1964) 2297.
- 16) J. Edelbuttel-Ginhaus, K. Hoyermann et al., 1989, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **93**, 1413-1416.
- 17) C. Tsai, D. L. McFadden, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 2471.
- 18) J. B. Nee, X. Wang, M. Suto, L. C. Lee, *J. Phys. Chem.*, **82** (2) (1978) 125.
- 19) G. Hancock, P. D. Harrison, A. J. MacRobert. *J. Chem. Soc., Faraday Trans II*, **82** (1986) 647.
- 21) W. Hack, H. Wagner y K. Hoyermann, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 10847.
- 20) K. Sugawara, T. Nakanaga, H. Takeo, C. Matsumura, *Chemical Physics Letters*, **134** (1987) 347.
- 22) S. V. Mel'nikovich, F.B. Moin, *Kinetika y Kataliz*, **27**, (1) (1986) 25.

- S.V. Mel'nikovich, F. B. Moin, *Kinetika y Kataliz*, **29** (2) (1988) 298.
- 24) F. Battin-Leclerc, A. P. Smith, G. D. Hayman, T. P. Murrells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**(18) (1996) 3305.
- 23) S. V. Mel'nikovich, F. B. Moin, M. B. Fagarask, O. I. Drogobitskaya, *Kinetika y Kataliz*, **24** (4) (1983) 993.
- 25) H. Meunier, J. R. Purdi, B. A. Thrush, *J. C. S. Faraday II*, **76** (1980)1304.
- 26) J.J. Tise, F. B. Wampler, W. W. Rice Jr., *Chem. Phys. Lett.*, **73** (1980) 519.
- 27) W. J. R. Tyerman, *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1969) 1188.

1 Técnica Experimental

La técnica de fotólisis flash fue desarrollada a finales de 1940 por R. G. W. Norrish y G. Porter (Premios Nobel de Química junto con M. Eigen en 1967), ha sido y sigue siendo muy utilizada en estudios cinéticos.

Desde el principio, esta técnica es un método de generación y de seguimiento de especies intermediarias. Consiste en someter a una sustancia absorbente a un corto pulso de luz ultravioleta o visible que produce una concentración relativamente grande de especies intermediarias de vida corta. Posteriormente, la evolución temporal de las mismas se detecta en función del tiempo por espectroscopía de absorción u otra técnica apropiada.

En este capítulo se describirá esta técnica y los equipos empleados en el desarrollo de esta tesis, así como los procedimientos de obtención y purificación de las sustancias utilizadas.

1.1 Fotólisis Flash con Láser

1.2 Espectrofotometría de Absorción

1.3 Descripción del Equipo

1.3.1 Línea de Vacío

1.3.2 Tren Óptico

1.3.3 Características del Láser

1.3.4 Monocromador

1.3.4.1 Calibración del Monocromador

1.3.5 Lámpara de Arco de Xénon

1.3.6 Fotomultiplicador

1.3.7 Osciloscopio

1.3.8 Generador de Pulsos de Retardo

1.4 Análisis de las Señales Obtenidas

1.5 Obtención y Purificación de los Gases Utilizados

1.5.1 Tetrafluoroetileno (C_2F_4)

1.5.2 Clorotrifluoroetileno (C_2F_3Cl)

1.5.3 1,2-dicloro-1,2-difluoroetileno (CFCICFCI)

1.5.3.1 Destilación de un reactivo

1.5.4 Helio

1.5.4.1 Carga de Helio

1.6 Determinación de Pureza y Análisis de los Gases Utilizados

1.6.1 Espectros Infrarrojos

1.6.2 Espectros UV

1.6.3 Determinación de la sección eficaz de absorción a 193 nm

1.7 Desarrollo de una Experiencia

1. TÉCNICA EXPERIMENTAL

1.1 FOTÓLISIS FLASH CON LÁSER

Este método fue desarrollado por R. G. W. Norrish y G. Porter en 1948.^(1,2,3,4,5,6) Consiste en irradiar un sistema químico con un haz de luz visible o ultravioleta de gran intensidad durante un período muy corto. Este flash debe poseer cierta longitud de onda a la cual por lo menos una de las especies presentes en el sistema sea fotosensible.⁽¹⁾ Las moléculas que absorben la luz del flash o bien se disocian en radicales, átomos o moléculas más pequeñas que las de origen, o bien son excitadas a estados de mayor energía. Este proceso produce una alta concentración de intermediarios que pueden participar en diversas reacciones rápidas. A su vez, dependiendo de la naturaleza de la molécula y de la longitud de onda utilizada para la fotodisociación, estos átomos o radicales pueden formarse en su estado fundamental o excitado.⁽⁷⁾ El proceso inducido por la absorción de la luz difiere de un caso a otro, pero el método implica seguir la suerte de las especies formadas por la subsiguiente absorción o emisión de la luz.⁽¹⁾ La duración del pulso de luz limita la escala de tiempo de las reacciones a ser estudiadas. Para la fotólisis flash con lámpara que usaron Norrish y Porter, la escala temporal se extiende a los microsegundos. Más recientemente las lámparas han sido reemplazadas por láseres de alta potencia con pulsos que poseen una duración de nanosegundos (10^{-9} s) o menores.

Se denomina fotólisis flash con láser a la técnica que emplea láseres como fuente de radiación, para estudios de reacciones que transcurren a partir de los nanosegundos⁽⁸⁾ permitiendo, por ejemplo, la medida de constantes de velocidad de procesos elementales muy rápidos.

Se definen como reacciones rápidas aquellas cuya vida media está comprendida entre 10^{-3} y 10^{-6} s,⁽⁵⁾ la principal dificultad para estudiarlas es poder iniciar la reacción en una fracción de tiempo despreciable con respecto al período de detección.

Si bien la atmósfera podría compararse con un gran reactor fotoquímico, irradiado por luz de un amplio rango de longitudes de onda, en los laboratorios la mayoría de los estudios fotoquímicos cuantitativos se llevan a cabo utilizando radiación monocromática, puesto que la eficiencia cuántica de un proceso fotoquímico primario, particularmente en fase gaseosa, depende de la energía relacionada con la longitud de onda del cuanto absorbido por la molécula. Del análisis del producto o productos de la reacción

fotoquímica es posible calcular la relación entre el número de moléculas descompuestas por cuanto absorbido, conocida como eficiencia cuántica (ϕ).⁽⁹⁾ Este cálculo requiere la determinación de la intensidad de la luz incidente y de la fracción de luz absorbida. Variando la longitud de onda de la radiación monocromática aplicada a un mismo sistema químico dado, pueden originarse distintos procesos primarios de la reacción. Debido a que la luz debe ser absorbida para efectuar un cambio fotoquímico, es decisivo conocer el espectro de absorción del reactivo estudiado que nos indicará cual será la fuente de luz apropiada para cada caso. El primer paso en cualquier estudio fotoquímico debe ser la determinación del espectro de absorción visible y ultravioleta del reactivo en el mismo estado físico en el cual se estudia el comportamiento fotoquímico.⁽⁹⁾

En la fotólisis se forman grandes concentraciones de intermediarios, que pueden ser identificados por espectrofotometría convencional lo que permite seguir sus reacciones. La absorbancia se mide por la detección de la atenuación de la luz de análisis después de pasar a través de la celda. Por otro lado, la técnica de absorción presenta dos ventajas: primero, se puede obtener una medida directa de la concentración conociendo el coeficiente de absorción y el camino óptico utilizado y segundo, el trazo de un decaimiento completo se registra cada vez que el láser se dispara.^(7,9) En este caso particular, el curso de la reacción se sigue con el método de espectrofotometría de absorción resuelta en el tiempo, que se describe a continuación.

1.2 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN

La absorción de luz por parte de una molécula produce inicialmente una especie electrónicamente excitada, la cual puede sufrir cambios químicos permanentes (formación de un producto) siguiendo una serie de procesos químicos o físicos, o puede volver a su estado fundamental por algún proceso físico.⁽⁸⁾ La absorción de luz ocurre muy rápidamente (~ 10 fs), pero el proceso de decaimiento que sigue a esta absorción cubre un rango de tiempo más amplio que va desde los nanosegundos (para procesos radiativos desde estados singletes más bajos), microsegundos (para el decaimiento de algunos radicales en fase gaseosa, como el CCl cuya vida media es de unos $11 \mu\text{s}$ ⁽¹⁰⁾) y, eventualmente, segundos (para algunos radicales y especies químicas de larga vida).

Para estudiar estos procesos fotoquímicos o fotofísicos se necesitan dos condiciones experimentales. Primero, la reacción que lleve a una especie intermediaria particular debe

ser iniciada en un tiempo muy corto en comparación al proceso de decaimiento de los intermediarios de tal manera a obtener una mezcla homogénea en la celda de reacción. Segundo, el proceso de decaimiento debe estar asociado con algún cambio en uno o más parámetros físicos capaces de dar información para obtener el mecanismo y la cinética de la reacción.⁽⁸⁾

La espectrofotometría de absorción es un método ideal para seguir reacciones rápidas.⁽²⁾ En este caso particular los haces de fotólisis y análisis inciden perpendicularmente entre sí sobre una celda de cuarzo que se emplea como recipiente de reacción. Como fuente de luz para el análisis se emplea una lámpara de arco (de Hg o de Xe) que produce una intensa emisión en la región UV del espectro. Después de incidir sobre la celda de reacción esta luz se enfoca sobre la ranura de entrada de un monocromador provisto de un fotomultiplicador, el monocromador aísla la longitud de onda escogida para el análisis. La elección de ésta se basa en el espectro de absorción del radical que se estudia, cuidando de que no haya otra especie capaz de absorber a la misma longitud de onda. La señal de absorción del radical aumenta instantáneamente (sobre la escala de tiempo de la reacción) siguiendo su generación en el pulso de fotólisis y luego decae siguiendo la desaparición del mismo. Los cambios en la intensidad de la banda observada con el tiempo debido a las especies absorbentes son detectadas y amplificadas por el fotomultiplicador y registradas por un osciloscopio digital. Por último las señales son transferidas a una computadora para su almacenamiento y análisis.

La intensidad de la luz detectada por el fotomultiplicador se registra en el eje vertical y el tiempo en el horizontal. Puesto que la respuesta del fotomultiplicador varía linealmente con respecto a la intensidad de la luz incidente, empleando la ley de Lambert-Beer se puede relacionar la intensidad de luz medida con la absorbancia de la especie detectada. De esta forma:

$$\log \left[\frac{I_0}{I_t} \right] = \epsilon cl = A \quad (1.1)$$

A es la absorbancia de la especie a un cierto tiempo, ϵ el coeficiente de absorción molar, c la concentración molar de la especie absorbente y l el camino óptico.

Cuando el comportamiento cinético es de primer orden respecto a la concentración del intermediario, se aplica la siguiente ecuación, donde k representa la suma de todas las constantes de primer y pseudo-primer orden

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (1.2)$$

Integrando y sustituyendo la ecuación en términos de la absorbancia

$$\ln c_1 - \ln c_2 = k_1 (t_2 - t_1) \quad (1.3)$$

$$\ln c_1 - \ln c_2 = \ln \epsilon c_1 l - \ln \epsilon c_2 l \quad (1.4)$$

$$\ln A_1 - \ln A_2 = k_1 (t_2 - t_1) \quad (1.5)$$

donde c_1 y c_2 corresponden a las concentraciones a los tiempos t_1 y t_2 respectivamente.

Graficando A en función del tiempo, se obtiene una recta con pendiente $-k_1$.

Cuando el comportamiento es de segundo orden se utiliza de nuevo la integración y sustitución. Aquí k representa la suma de todas las constantes de segundo y pseudo-segundo orden

$$-\left[\frac{dc}{dt}\right] = k_2 c^2 \quad (1.6)$$

$$\left[\frac{1}{c_1}\right] - \left[\frac{1}{c_2}\right] = k_2 [t_2 - t_1] \quad (1.7)$$

$$\left[\frac{1}{A_1}\right] - \left[\frac{1}{A_2}\right] = \left[\frac{k_2}{\epsilon l}\right] [t_2 - t_1] \quad (1.8)$$

En este caso, un gráfico de $1/A$ en función del tiempo da una recta de pendiente $-[k_2/\epsilon l]$. El cálculo de una constante de velocidad de segundo orden requiere que se conozca el coeficiente de absorción del intermediario a la longitud de onda analizada o su concentración absoluta. Tanto las cinéticas de segundo como las de primer orden pueden interpretarse correctamente incluso cuando dos especies absorben a la misma longitud de onda, enlazándolas con una simple secuencia de reacciones.^(2,3,4,8,11)

1.3 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

1.3.1 Línea de Vacío

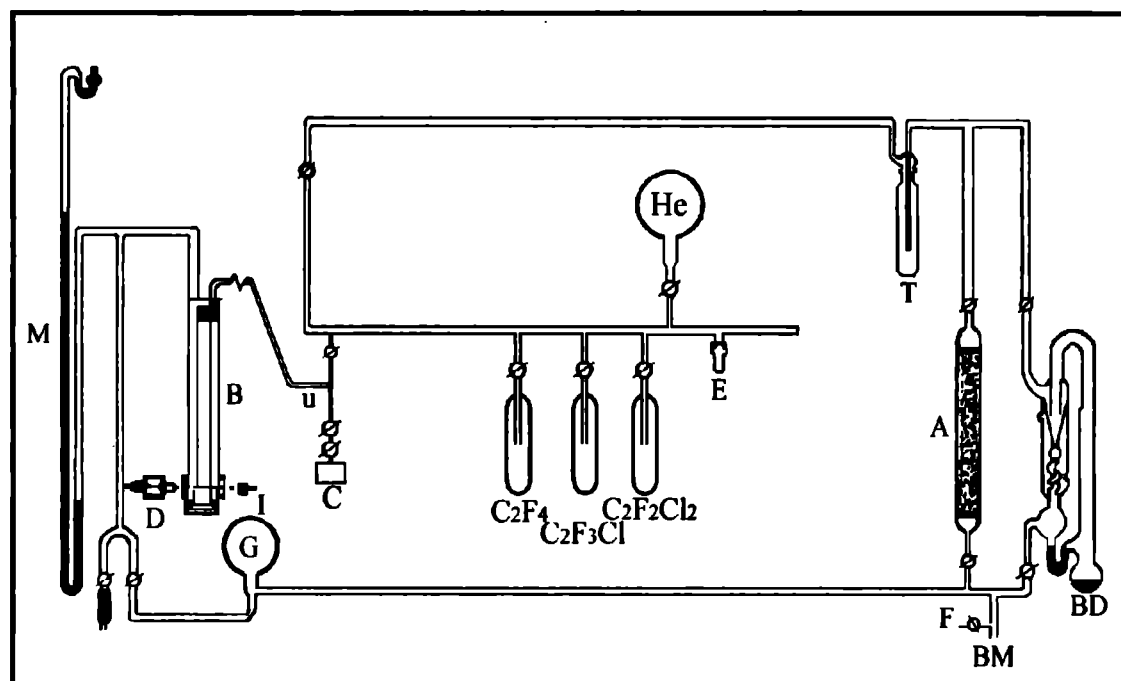
La manipulación de gases y sustancias condensadas a bajas temperaturas requirió la construcción de un aparato de vidrio Pyrex acoplado a una línea de vacío, que se detalla esquemáticamente en la Figura 1.1.

La bomba mecánica (BM) y la bomba difusora (BD) de vapor de mercurio proveen el vacío requerido (menor a 10^{-4} Torr⁽¹²⁾). Una trampa T enfriada a la temperatura del aire líquido separa la bomba difusora y al absorbedor conteniendo cal sodada (A) de la línea de vacío con el fin de evitar la entrada, al sistema de vacío, de humedad y mercurio provenientes de la bomba difusora y la contaminación de ambas bombas con los gases evacuados. El absorbedor cumple la función de absorber los gases agresivos no condensables evitando de esta manera la contaminación de la bomba mecánica.

Los reactivos y gases inertes se almacenan en balones de 2 litros de capacidad (helio) o en trampas enfriadas a la temperatura del aire líquido (1,2-difluoro-1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno).

La línea de vacío consta de una salida al exterior (E). La celda (C) de reacción esta conectada por una parte a la línea de vacío a través de una llave de cuarzo y una unión cuarzo-vidrio (u), y, por otra, a un manómetro de mercurio (M) de rama cerrada a través de un manómetro de espiral de cuarzo de Bodenstein (B), utilizado como instrumento de cero.

Figura 1.1 Esquema de la línea de vacío.



El antejo (D) y la lámpara (I) facilitan la observación de la deflexión de la aguja del manómetro (B). Variando la presión en el manómetro se hace coincidir la aguja móvil

con un puntero fijo de referencia. En ese punto la presión existente en el reactor coincide con la presión leída en el manómetro de mercurio.

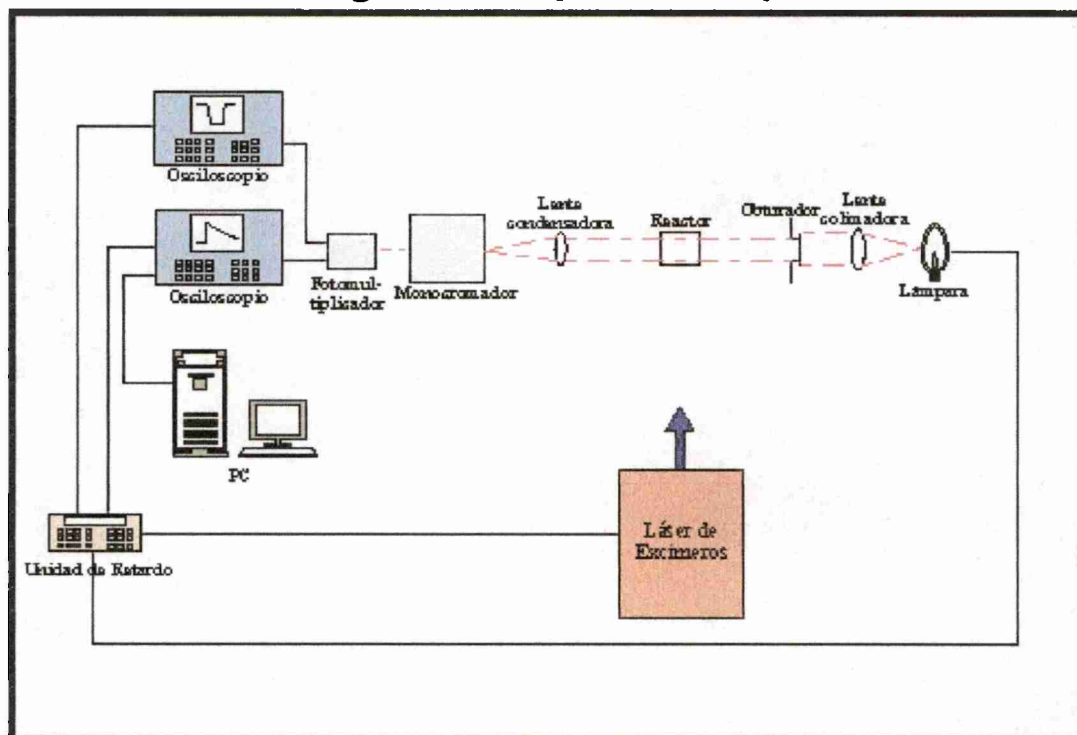
El balón (G) mantenido a presión reducida permite ajustar la presión dentro del manómetro de Bodenstein.

El frasco (F) contiene ácido sulfúrico que actúa como burbujeador permitiendo controlar la velocidad de entrada del aire al sistema de vacío.⁽¹³⁾ Las llaves utilizadas en la línea de vacío son de vidrio Pyrex. Todas las llaves se hallan lubricadas con grasa Halocarbon de consistencia adecuada a la temperatura ambiente y gran resistencia al ataque químico.

1.3.2 Tren Óptico

El tren óptico consta de un láser de excímero ArF a 193 nm (Lambda Physik EMG 101 MSC), como fuente de radiación para el experimento de fotólisis flash. El curso de la reacción se sigue por espectrofotometría de absorción resuelta en el tiempo usando una lámpara de arco de Xe (Hanovia, 150 W, 901C-1) como fuente de luz. Se empleó una celda cilíndrica de cuarzo de 3,5 cm de diámetro y 5,5 cm de longitud como celda de reacción sobre la cual inciden los haces del láser y de la lámpara alineados perpendicularmente entre sí. La luz de análisis se enfoca en la ranura de entrada de un

Figura 1.2 Esquema del tren óptico.



monocromador de red (PTI, 1200 líneas/mm, resolución espectral $\Delta\lambda=1.9$ nm) equipado con un tubo fotomultiplicador (RCA, 1P28) conectado a dos osciloscopios digitales (Nicolet 2090 y LeCroy 9400). Con el primero se registra la intensidad de la luz incidente en la celda antes de cada disparo del láser (I_0) y con el segundo, después de la amplificación se detecta la variación de la intensidad inmediatamente después de ocurrido el disparo ($I(t)$).

El láser y el osciloscopio están sincronizados con un generador digital de retardo (Stanford Research Systems, DG535) para lograr la coincidencia en el tiempo. Para determinar la intensidad del pulso del láser incidente sobre la celda se emplea un detector piroeléctrico de respuesta rápida (Gentec ED-500). Posteriormente, las señales son transferidas, mediante una interfase IEE 448 de la firma National, a una computadora para su almacenamiento y posterior análisis.

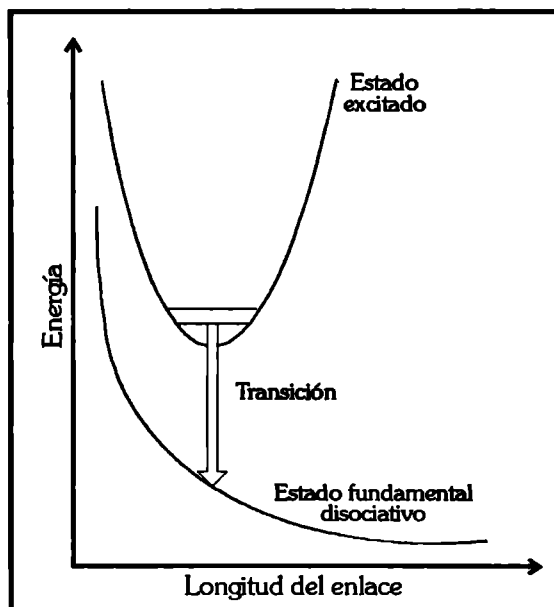
1.3.3 Características del Láser

En este trabajo el flash es generado por un láser de excimeros de alta potencia que emite pulsos muy intensos de radiación de unos 17 ns de duración y de longitudes de onda de 193, 222, 248, 308 y 351 nm que dependen de la mezcla de gases utilizada como se puede ver en la Tabla 1.1.⁽²⁾ Estos láseres tienen la ventaja de poseer pulsos de corta duración, alta velocidad de repetición y un estrecho rango de longitudes de onda definido con precisión. Otra propiedad importante de este tipo de láseres es la elevada intensidad de sus pulsos, con la consecuencia de que

son útiles para generar una cantidad significativa de radicales o especies transitorias a partir de una muy baja concentración del precursor.

La radiación láser se produce al pasar un pulso de descarga eléctrica a través de una mezcla de He con gas noble (Ar, Kr o Xe) y F_2 o HCl. Los iones Ar^+ y F^- son generados de acuerdo con $Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$ y $F_2 + e^- \rightarrow F^- + F$ de tal forma que pueden combinarse para dar especies electrónicas excitadas tales como

Figura 1.3 Curvas de energía potencial para los estados fundamental y excitados del excíplero ArF.

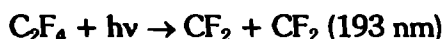


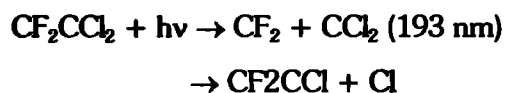
$ArF^*(F^- + Ar^+ + He \rightarrow ArF^* + He)$ donde el asterisco indica que las especies ArF se forma en un estado electrónico excitado (con un mínimo en su curva de energía potencial) a partir de una mezcla de Ar/F₂/He. El He está presente como un tercer cuerpo para llevarse la energía y permitir la formación del ArF. El ArF* decae rápidamente a su estado electrónico fundamental emitiendo radiación láser ultravioleta. El estado fundamental inestable del ArF se disocia inmediatamente para dar Ar y F. La recombinación de los átomos de F da lugar al F₂ de partida. La acción láser ocurre entre este estado electrónico superior y el estado fundamental disociado. La longitud de onda depende de la mezcla de gases involucrados y de la especie excitada que se forma, en este caso para generar radiación láser a 193 nm, se emplea una mezcla de 350 mbar de Ar, 150 mbar de F₂ en He (5 % de F₂ en He) y 1700 mbar de He.⁽¹⁴⁾ Las longitudes de onda cortas junto con la elevada potencia hacen de los láseres de excímero una herramienta ideal para generar una significativa cantidad de radicales o átomos.

Tabla 1.1

Mezcla	Especie excitada	λ (nm)	$E_{fotón}$ (kcal/mol)	$E_{fotón}$ (eV)
Ar/F ₂ /He	ArF	193	148	6,4
Kr/HCl/He	KrCl	222	129	5,6
Kr/F ₂ /He	KrF	248	115	5,0
Xe/HCl/He	XeCl	308	93	4,0
Xe/F ₂ /He	XeF	351	82	3,5

Estas longitudes de onda están en una región fotoquímica particularmente activa como se puede notar al ver que las E del fotón son comparables a las E de disociación de muchos enlaces (17-29 kcal/mol) y por ello la absorción de tales fotones a menudo dan como resultado la ruptura de uno o más enlaces.^(2,8,15) A continuación se dan algunos ejemplos de intermediarios que pueden ser generados con estos láseres:





1.3.4 Monocromador

Se emplea un monocromador con el propósito de descomponer la radiación policromática emitida por la fuente de luz produciendo un espectro del cual se aísla la longitud de onda correspondiente a la absorción del radical.⁽¹⁶⁾ La luz incide sobre la ranura de entrada, que sirve de fuente de radiación, su imagen se enfoca sobre la superficie que contiene la ranura de salida, si la fuente de radiación consta de algunas longitudes de onda discretas, aparece una serie de imágenes de estas superficies como líneas brillantes, cada una de las cuales corresponde a una longitud de onda dada. Puede enfocarse una línea particular sobre la ranura de salida haciendo girar el elemento dispersante. El elemento dispersante es una rendija de reflexión en la que la radiación incidente se refleja en una de las caras del surco, la que de esta forma actúa como una nueva fuente de radiación. Para incrementar la eficiencia de este tipo de rendija es necesario recurrir a los llamados *blazing*. Los *blazing* son unas rendijas dentadas cuyas superficies reflectantes forman caras relativamente amplias en las que se producen la reflexión y caras estrechas que no reflejan la luz. Esta geometría hace que la difracción de la radiación sea sumamente eficiente. Estas rendijas tienen una longitud de onda definida *blaze*, las cuales corresponden a un máximo de eficiencia de difracción. En la región del ultravioleta e IR cercano, un *blaze* a 500 nm cubrirá la región comprendida entre 350-700 nm con una eficiencia moderada. Por debajo de 400 nm es aconsejable usar un *blaze* a 300 nm (rango 200-450 nm).^(8,16,17)

El monocromador utilizado en este trabajo es un PTI 01-001, tiene un número $f=4$. La rendija estándar de 1200 líneas/mm dispersa la luz blanca del espectro (UV a IR) de una lámpara de arco compacta cruzando la ranura de salida con un rango mecánico de registro de 0 a 1,0 nm. Las ranuras montadas sobre el monocromador pueden ser ajustadas continuamente de 0 a 6 mm. Cada vuelta del micrómetro de la ranura es igual a 0,5 mm. El paso de banda es de 4 nm/mm o 2 nm por vuelta del micrómetro.

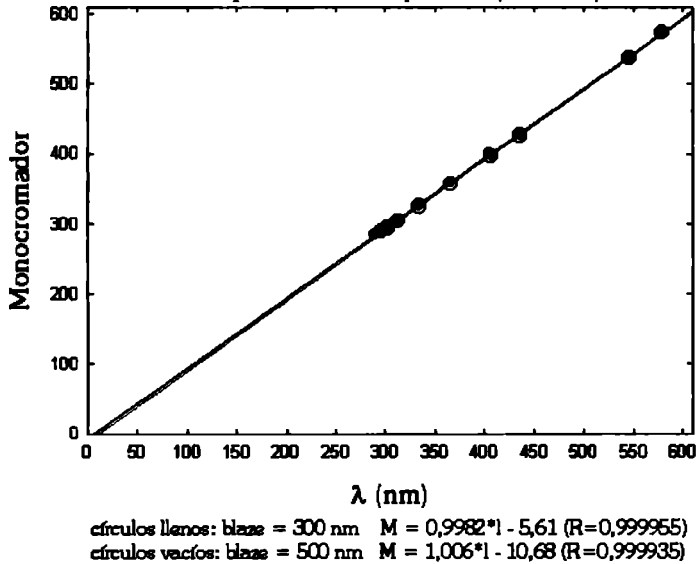
1.3.4.1 Calibración del monocromador

El poder de resolución cromático, $\lambda/\Delta\lambda$ donde λ es la longitud de onda media de

un doblete apenas separado y $\Delta\lambda$ es la diferencia entre las longitudes de onda de las componentes, es la capacidad de cualquier monocromador para separar las longitudes de

Figura 1.4

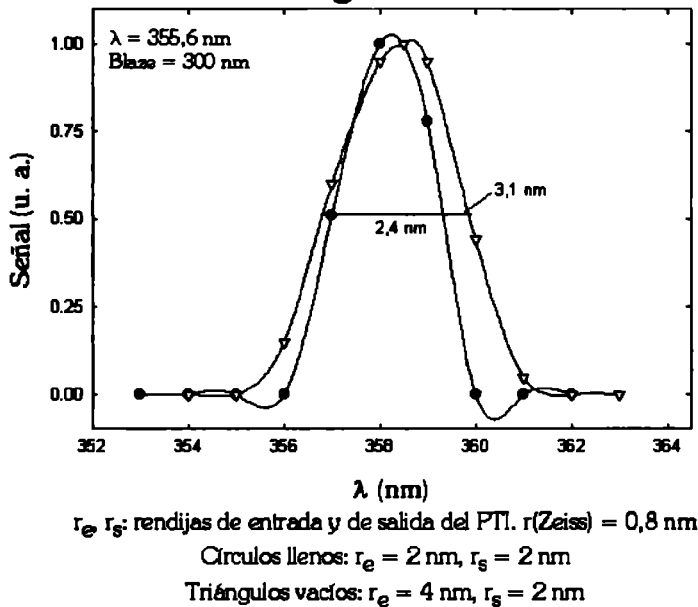
Calibración del monocromador con una lámpara de media presión (HP-100)



onda distintas. Este va a depender no sólo de la longitud de onda sino también del elemento dispersante. Para determinar la resolución del monocromador empleado (PTI 01-001) se procedió a la calibración del mismo tal como se describe en los párrafos siguientes.

Utilizando una lámpara espectral de Hg se colocó el fotomultiplicador en la rendija de salida con ambas rendijas a 0,5 nm y se movió la red de difracción hasta producirse un salto en el voltaje, lo que indica que hay una línea de emisión del Hg, tomándose la posición del monocromador en la que esto ocurre. Luego se le asignó una longitud de onda a cada línea y se graficó Posición del monocromador vs. longitud de onda, se realizó una regresión lineal y la ecuación de la

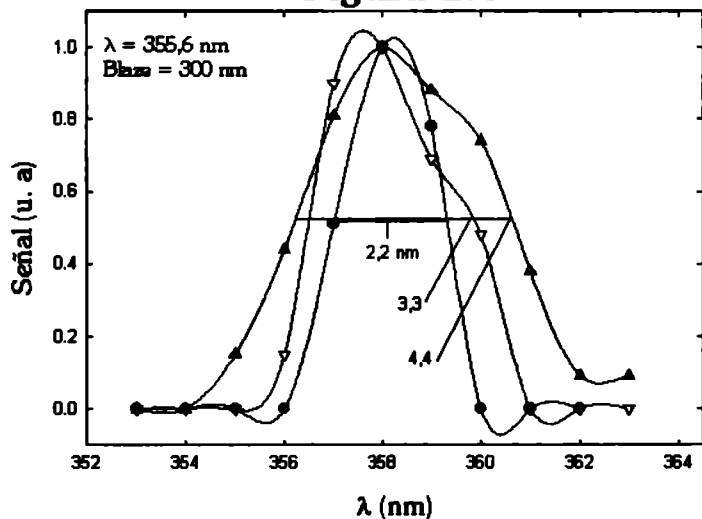
Figura 1.5



recta obtenida es la ecuación de calibración. Esto se hizo con el blaze a 300 y 500 nm.

Para asignar correctamente las longitudes de onda, primero se pasó la luz de la lámpara por un monocromador de prisma que se emplea como referencia. Luego fijando una sola línea de emisión se observa cómo varía la intensidad de esa línea moviendo el contador del monocromador con diferentes

Figura 1.6



r_e, r_s : rendijas de entrada y de salida del PTL. $r(\text{Zeiss}) = 0,8 \text{ nm}$
 Círculos llenos: $r_e = 2 \text{ nm}, r_s = 2 \text{ nm}$
 Triángulos vacíos: $r_e = 3 \text{ nm}, r_s = 3 \text{ nm}$
 Triángulos llenos: $r_e = 4 \text{ nm}, r_s = 4 \text{ nm}$

anchos de rendija de entrada y salida, de esa forma se mide el ancho de línea del monocromador (que es lo mismo que la resolución).

Por último se midió la intensidad para cada uno de los blaze a 300 y a 500 nm, para dos líneas de emisión a rendija constante. Esto se hizo para determinar en qué "blaze" convenía medir para tener una mayor intensidad.

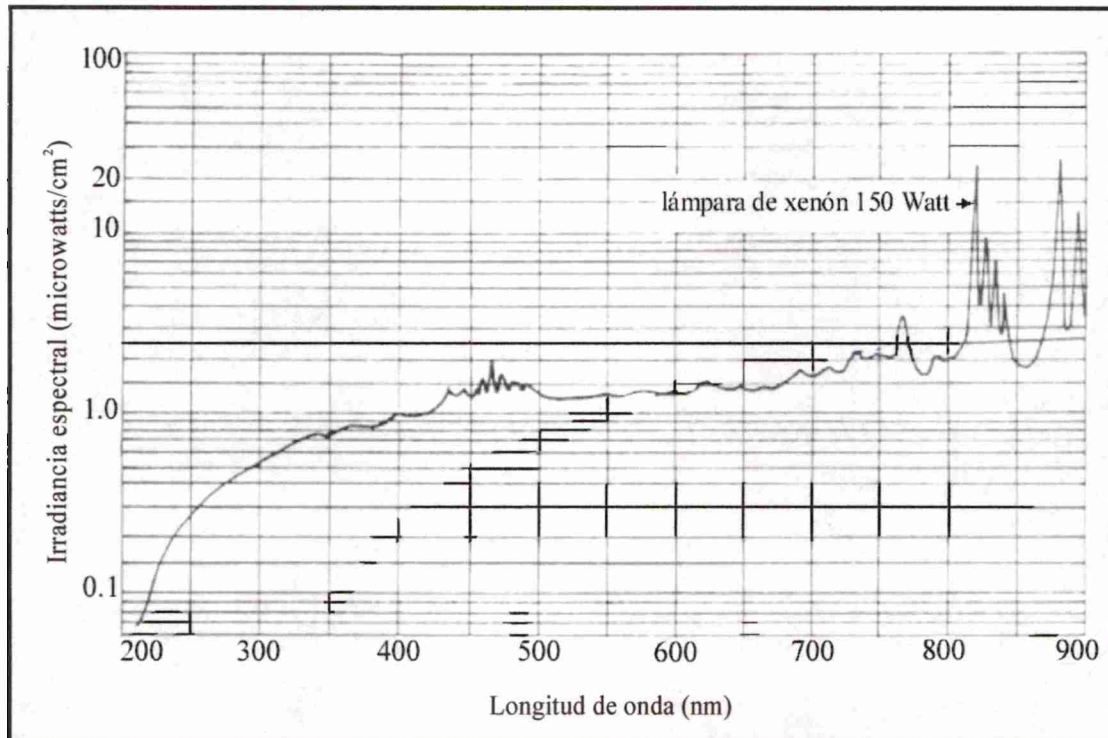
En la Figura 1.4 se muestra los resultados de la regresión lineal con las ecuaciones de calibración obtenidas para los blaze a 300 y 500 nm respectivamente. En las Figuras 1.5 y 1.6 se muestra la resolución obtenida para diferentes anchos de rendija de entrada y salida.

1.3.5 Lámpara de Arco de Xenón

La lámpara de arco de Xe produce una intensa emisión en la región UV del espectro por el paso de corriente eléctrica por una atmósfera de Xe. El espectro es continuo en la gama comprendida entre 190 y 750 nm, con una intensidad máxima a 500 nm.⁽¹⁷⁾ Este tipo de lámparas está compuesta típicamente por dos electrodos, usualmente de tungsteno, que están acomodados en un tubo de cuarzo sellado lleno con Xe. Como la presión dentro de la lámpara es alta (50-70 atm) están provistas de un escudo de metal por razones de seguridad. Se emplea para estudios a tiempos cortos de absorciones débiles y provee un intenso nivel de energía de unos pocos milisegundos de duración.^(3,16)

Una lámpara de Xe se enciende siguiendo tres pasos, primero se aplica a través de los electrodos un voltaje elevado (10-25 kV), segundo se produce un camino de conducción ionizado que facilitará el flujo de corriente y por último se aplica un voltaje de 70-120 V para producir el arco, entonces una vez que se forma el arco y se estabiliza, el voltaje a través de los electrodos cae a un nivel estacionario de operación del orden de 10-60 V.⁽¹⁶⁾

Figura 1.7 Salida espectral de una lámpara de arco de Xenón de 150 Watt



Es importante que la fuente de luz de análisis sea lo más intensa posible en una región espectral particular a fin de reducir los efectos de la luz de fotólisis dispersada y proveer un elevado nivel de luz sobre el fotodetector.^(3,16,17)

1.3.6 Fotomultiplicador

El sistema de fotodetección debe responder a la energía radiante de un amplio intervalo de longitudes de onda. Además, debe ser sensible a bajos niveles de potencia radiante, responder rápidamente a la radiación, producir una señal eléctrica que pueda amplificarse fácilmente y tener un nivel de ruido relativamente bajo. Finalmente, es esencial que la señal producida sea directamente proporcional a la potencia del haz que incide en él.

La luz de la lámpara de arco de Xe, pasa a través de la celda, es dispersada por el monocromador, cuya rendija está montada de manera que la luz de una longitud de onda que es absorbida por el radical cae sobre la rendija de salida y también sobre el cátodo de un fotomultiplicador (PMT).⁽²⁾

La luz de esta longitud de onda es absorbida por los radicales generados por el flash, provocando una caída abrupta en la señal generada por el PMT luego del flash y

retornando al nivel original siguiendo la desaparición de los radicales. Los fotomultiplicadores son fotodetectores que se utilizan en el rango de 200 a 900 nm. Usualmente no se los emplea en condiciones de alta iluminación y se requiere un cuidadoso diseño del circuito de detección para asegurar la exactitud de las mediciones cinéticas.⁽⁸⁾ Es esencial que la salida del PMT (ánodo) sea exactamente proporcional a la intensidad de la luz incidente y lo suficientemente alto como para mostrar una señal apropiada. En nuestros experimentos la salida del ánodo se convierte a una señal de voltaje por medio de una resistencia de carga que se puede variar de acuerdo al tipo de señal que se quiere analizar. En este trabajo, los experimentos se realizaron utilizando resistencias de 5,6 y 22 k Ω . En un experimento dado, empleando la resistencia más grande se obtiene una señal más grande, mejorando la relación señal-ruido, pero se pierde resolución temporal. Con una resistencia pequeña se pueden observar señales a tiempos más cortos, aunque se ven más pequeñas y ruidosas.^(2,3,8)

1.3.7 Osciloscopio

Las señales de voltaje detectadas en tiempo real en el fotomultiplicador son registrados por un osciloscopio, que reproduce el valor instantáneo de esa cantidad eléctrica como una función del tiempo.⁽¹⁸⁾ La elección del instrumento se hace sobre la base de su sensibilidad, ancho de banda y velocidad de escritura.

El cambio de voltaje desde el PMT, que es proporcional al cambio en la intensidad de la luz (que de acuerdo a la Ec. (1.1) está relacionada con la concentración de los radicales) incide en un osciloscopio que registra la señal y la almacena en forma digital en una serie de canales (típicamente 1024) que corresponde a una serie de intervalos de tiempo elegidos para ajustar el decaimiento de los radicales con el tiempo.⁽²⁾ Estos datos se almacenan en una computadora. El disparo del flash de fotólisis y el barrido del osciloscopio se sincronizan variando la velocidad de barrido del osciloscopio o bien retardando el disparo del flash con respecto al barrido del osciloscopio por medio de un generador de pulsos de retardo. El láser se dispara nuevamente y un nuevo grupo de datos se registra y se pasa a la PC. El proceso se repite varias veces y los datos de cada señal se promedian con el objeto de mejorar la relación señal-ruido. La señal de voltaje generada por el PMT no contiene sólo la contribución de la absorbancia por radicales, sino también ruido de una variedad de fuentes, el más importante es el *shot noise* que se produce cada vez que una corriente transfiere electrones u otras partículas cargadas a través de uniones,

en las fotoceldas la unión consiste en el vacío existente entre el ánodo y el cátodo. Esta corriente es la consecuencia de procesos cuantizados, es decir, la transferencia de electrones individuales a través de la unión. En consecuencia, la corriente se produce debido a una serie de fenómenos al azar cuyo número fluctúa de un instante a otro y tiene una marcada importancia a tiempos cortos (alrededor de 0,1 ms). A tiempos largos este efecto puede reducirse disminuyendo el ancho de banda en el sistema de detección. También oscilaciones en la fuente de la lámpara de análisis y movimientos físicos de ésta fuente pueden producir ruido a tiempos largos.^(1, 4) Una manera de reconocer el ruido es por medio de la propiedad que posee la señal de absorbancia de ser reproducible pulso a pulso, mientras que el ruido es aleatorio.

Promediar señales repetidas permite extraer una señal entre grandes cantidades de ruido. Para poder aplicar esta técnica, es necesario que la señal sea repetitiva, de modo que se puedan realizar numerosas medidas de su magnitud. Si se pueden realizar todas las medidas de la misma forma, en las mismas condiciones experimentales, las señales serán aditivas, pero el ruido, que se produce al azar, tiende a anularse y se suma como la raíz cuadrada del número de medidas n . En consecuencia la relación S/R mejora por un factor \sqrt{n} ⁽¹⁷⁾. Con el osciloscopio, el proceso de medida se efectúa en forma repetitiva y la señal se acumula en uno o más canales de memoria. Después de un número adecuado de medidas o barridos se computa el valor medio de la señal.^(3,4,8,15)

1.3.8 Generador de Pulsos de Retardo

El generador de pulsos de retardo permite sincronizar distintos equipos para el desarrollo de un experimento. En este trabajo, este dispositivo controla, secuencialmente, el tiempo de apertura del obturador, el inicio del registro de la señal en el osciloscopio (LeCroy 9400) y el disparo del láser. El segundo osciloscopio del sistema (Nicolet 2090) registra el proceso global con el objeto de medir la intensidad de luz que atraviesa la celda antes de la fotólisis y durante la misma: la ventana temporal (tiempo de apertura del obturador) es lo suficientemente larga como para contemplar todo el proceso.

1.4 ANÁLISIS DE LAS SEÑALES OBTENIDAS

Como se mencionó anteriormente, luego de cada disparo del láser se obtiene una señal de voltaje en función del tiempo, que representa la intensidad de luz transmitida por

el sistema $I(t)$). Luego de promediar varias de estas señales con el osciloscopio, se las convierte en señales de absorbancia en función del tiempo. Para ello se debe considerar el valor de la intensidad de la luz incidente I_0 (en unidades de voltaje) y la expresión (1.1): $A(t) = -\log(I(t)/I_0)$.

Para analizar las señales primeramente se plantea el mecanismo de reacción y sus respectivas ecuaciones diferenciales que representan la variación de la concentración de cada especie en el tiempo. En los casos más sencillos, la aplicación de las ecuaciones [1.5] y [1.8] conducen a los valores de los coeficientes de velocidad de primero y segundo orden respectivamente. Cabe aclarar que en el segundo caso se requiere el conocimiento de la sección eficaz de absorción de la especie monitoreada. En general, sin embargo, se requiere el modelado cinético de las señales. Para ello se emplea el programa comercial *ModelMaker* 3.0.2. Éste requiere la introducción en el mismo de las ecuaciones diferenciales, los valores de las constantes de velocidad de cada reacción planteada en el mecanismo, los datos experimentales de absorbancia en función del tiempo, los coeficientes de absorción de las especies responsables de la señal de absorbancia y/o las concentraciones iniciales. Para ello se integran las ecuaciones diferenciales correspondientes al mecanismo de reacción dado con un método numérico apropiado, y los valores de los parámetros que surgen se ajustan sistemáticamente para obtener un buen acuerdo con los datos experimentales. Esta optimización se efectúa numéricamente en forma iterativa, por ejemplo con el algoritmo de Marquardt (MM), de manera de minimizar la cantidad χ^2 que contempla la diferencia entre los valores que surgen del modelado, m , y los datos experimentales, d , con error e :

$$\chi^2 = \sum \frac{(m-d)^2}{(e)^2} \quad (1.9)$$

El programa *ModelMaker* permite también la elección del método de integración numérica, para el cual es posible seleccionar el rango y la exactitud de integración.

En este trabajo se utilizó el método Runge-Kutta de cuarto orden para la integración de las ecuaciones diferenciales. Este es un método muy eficiente,⁽¹⁹⁾ el cual considera que si $a(t)$ es la concentración de una especie dependiente del tiempo, la concentración a un tiempo posterior $(t+\delta t)$ está dada por:

$$a(t + \delta t) = a(t) + 1/6 (\alpha_0 + 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3) \quad (1.10)$$

donde

$$\alpha_0 = f(a(t)) \delta t$$

$$\alpha_1 = f(a(t) + \frac{1}{2} \alpha_0) \delta t$$

$$\alpha_2 = f(a(t) + \frac{1}{2} \alpha_1) \delta t$$

$$\alpha_3 = f(a(t) + \alpha_2) \delta t$$

siendo $f(a)$ la ecuación diferencial que describe la variación de a en el tiempo, da/dt . Además $f(a)$ es una función de a y usualmente de la concentración de otras especies. De esta forma, si se conocen $a(t)$ y $f(a)$ es posible evaluar la concentración a un tiempo posterior $a(t + \delta t)$. Un análisis más detallado de este método se puede encontrar en la referencia (19).

Es importante resaltar que si bien el programa computacional empleado puede conducir a buenos ajustes de las señales, los resultados pueden ser incorrectos desde el punto de vista cinético. Por ejemplo, para un sistema dado no necesariamente el mecanismo con el mayor número de reacciones posibles es el más apropiado. Los resultados del modelado son más confiables si se incluyen en el mecanismo solamente las reacciones más relevantes.⁽²⁾ Además, es importante que en las simulaciones no haya un número de variables de ajuste muy superior al de constantes, puesto que puede conducir a resultados irreales. Por otro lado, si tienen en cuenta las consideraciones anteriores y se eligen adecuadamente las condiciones de integración y optimización, es posible obtener resultados confiables.

1.5 OBTENCIÓN Y PURIFICACIÓN DE LOS GASES UTILIZADOS

1.5.1 Tetrafluoroetileno

El tetrafluoroetileno provisto por *P. C. R. Research Chemicals, Inc.* tiene punto de ebullición normal de $-76,3^{\circ}\text{C}$ y un inhibidor de polimerización, d-limoneno (4-isopropil-1-metilciclohexeno) de $p.f_n = -74,35^{\circ}\text{C}$ y $p.e_n = 178^{\circ}\text{C}$. Se condensó en una trampa enfriada a la temperatura del aire líquido y posteriormente se purificó por medio de una condensación del volátil a -110°C en una trampa a la temperatura del aire líquido.

1.5.2 Clorotrifluoroetileno

El clorotrifluoroetileno 99,0% de pureza se cargó de un cilindro *P. C. R. Research Chemicals, Inc.* Posee un punto de ebullición normal de $-27,7^{\circ}\text{C}$. Para eliminar el inhibidor tributilamina se destiló a -87°C , temperatura a la cual se condensa el volátil y posteriormente se purificó por medio de una destilación trampa a trampa a una

temperatura de $-66\text{ }^{\circ}\text{C}$ para eliminar cualquier impureza no condensable presente en el reactivo. Se conservó la fracción media.

1.5.3 1,1-dicloro-2,2-difluoroetileno

Se cargó de un cilindro de *P. C. R. Research Chemicals, Inc.* a una trampa enfriada en aire líquido y se lo purificó mediante sucesivas condensaciones trampa a trampa entre $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la temperatura del aire líquido, almacenándolo después en una trampa de vidrio. Su punto de ebullición normal es $21,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.5.3.1 Destilación de un Reactivo

El sistema para destilar consta de una línea de vacío, la trampa ① que contiene el reactivo cargado directamente del cilindro y una trampa ② donde se recoge el destilado que se conecta con la trampa ① y la línea de vacío mediante dos llaves como se puede ver en la Figura 1.8.

Se sumerge la trampa ① en un baño frío a una temperatura tal que la presión de vapor de uno de los componentes difiera apreciablemente de la del otro (o los otros), y la trampa ② vacía en un termo Dewar con aire líquido. Se conecta la trampa ① con la trampa ② manteniendo cerrada la llave que comunica con la línea de vacío y observando la condensación del gas. Luego se sigue la destilación abriendo la conexión a la línea y evacuando con la bomba de vacío para eliminar cualquier sustancia no condensable en aire líquido. Se controla la temperatura de la trampa ① para que no aumente y así impedir el paso del inhibidor (o, en general el componente de menor presión de vapor) a la trampa ②. Si no se observa más condensación en la trampa ② se da por terminada la destilación, desconectando la trampa ② y evacuando la línea. El condensado de la trampa ② se somete a una destilación fraccionada dentro de un rango de temperaturas elegido, almacenando la fracción media y desechando cabeza y cola del destilado.

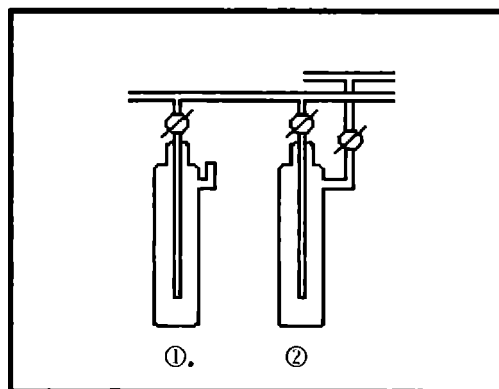


Figura 1.8

1.5.4 Helio

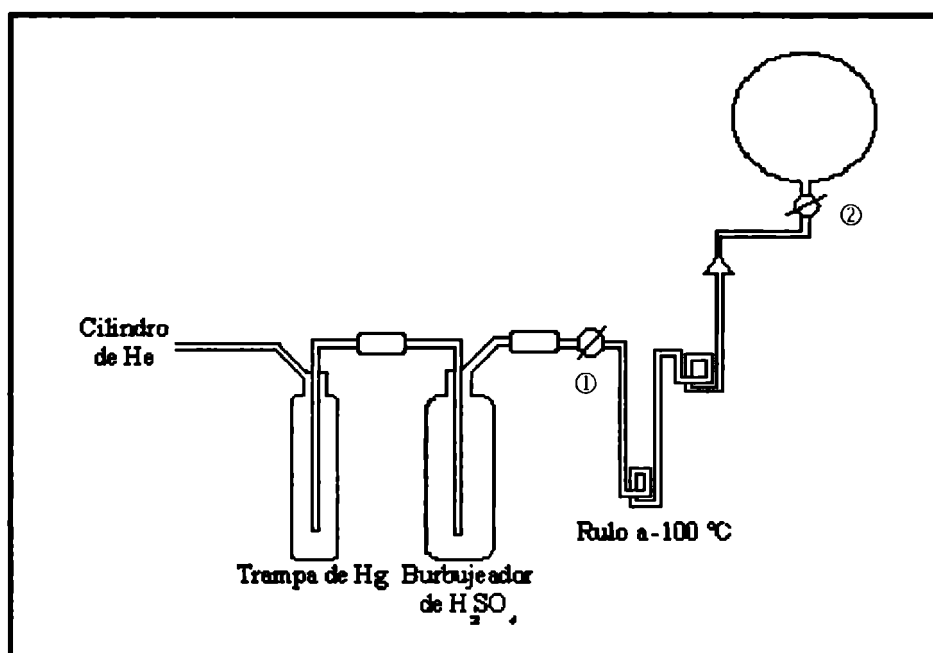
El helio 99,999% de pureza provisto por *Union Carbide* se almacenó en un balón de Pyrex de 2 litros.

1.5.4.1 Carga de Helio

Para la carga del Helio se procede de la siguiente manera: se evacuan la línea de vacío y el balón, luego se hace entrar aire seco a la línea. Se conecta el cilindro de He a un tubo de seguridad de mercurio y este a un burbujeador de ácido sulfúrico que a su vez va conectado a un rulo que se une a la línea, como se muestra en la Figura 1.9, sumergido en un baño a -100°C . Una vez que todo está conectado se evacua la línea y se purga con He. Para purgar la línea se cierra la llave que comunica con la bomba de vacío y se abre la llave ① para hacer entrar el He. Luego se cierra la llave del rulo y se evacua el He.

Se repite la operación varias veces, se observa la fluorescencia del He al aplicar el tester de vacío. Una vez enjuagada la línea, se carga He en la misma con la llave ① abierta y se procede a cargar el balón con una sobrepresión de He en la línea con la llave que comunica a la bomba de vacío cerrada y las llaves ① y ② que comunican al balón abiertas.

Figura 1.9 Esquema del equipo para la carga de He.



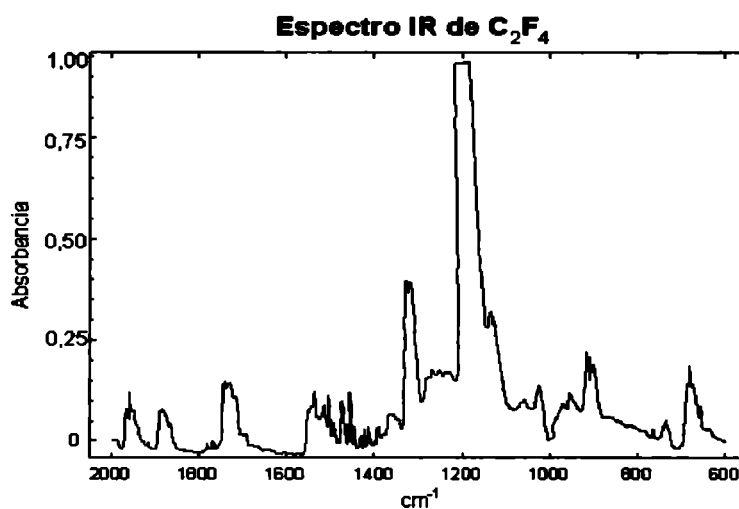
La velocidad de carga se regula con la llave del balón. Se debe cuidar de que en todo momento burbujee el gas en el tubo de seguridad de Hg y en el burbujeador. Si el burbujeador se detiene se regula con la llave del balón, si lo hace el tubo de seguridad se regula con el cilindro. Cuando la llave del rulo está cerrada no debe burbujear gas en el sulfúrico.

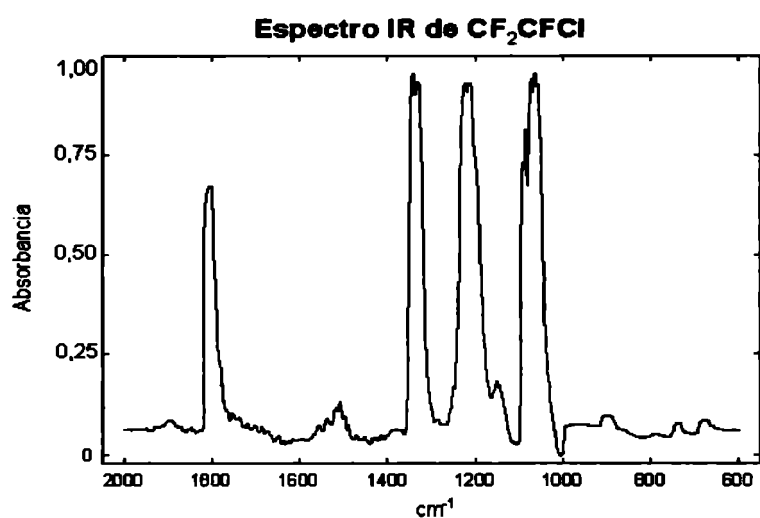
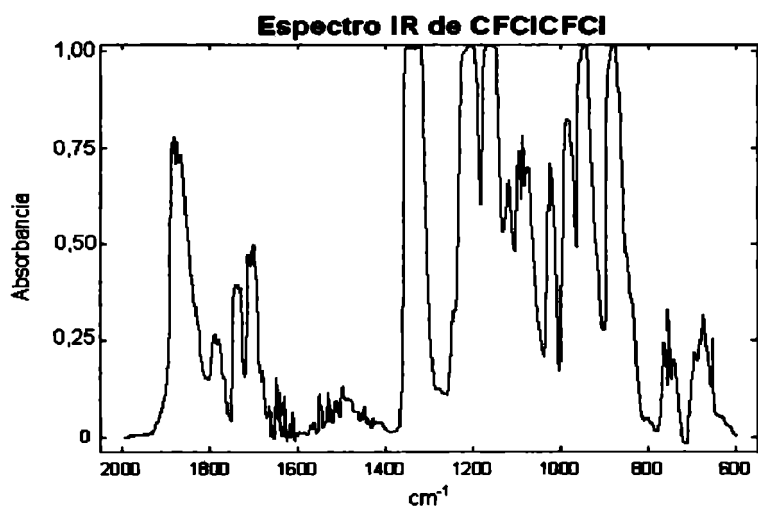
1.6 DETERMINACIÓN DE PUREZA Y ANÁLISIS DE LOS GASES UTILIZADOS.

1.6.1 Espectros Infrarrojos

La determinación del grado de pureza de los gases utilizados se efectuó por espectroscopia infrarroja en el rango $600-2000\text{ cm}^{-1}$. Para la determinación de la pureza se utilizó el espectrofotómetro Perkin Elmer 325 con óptica de cloruro de sodio. Se usaron celdas cilíndricas de vidrio Pyrex de 10,0 cm de longitud provistas de ventanas de NaCl. La determinación se realizó comparando el espectro IR con espectros conocidos aportados por la literatura⁽²⁰⁾.

Figura 1.10 Espectro infrarrojo de los reactivos.





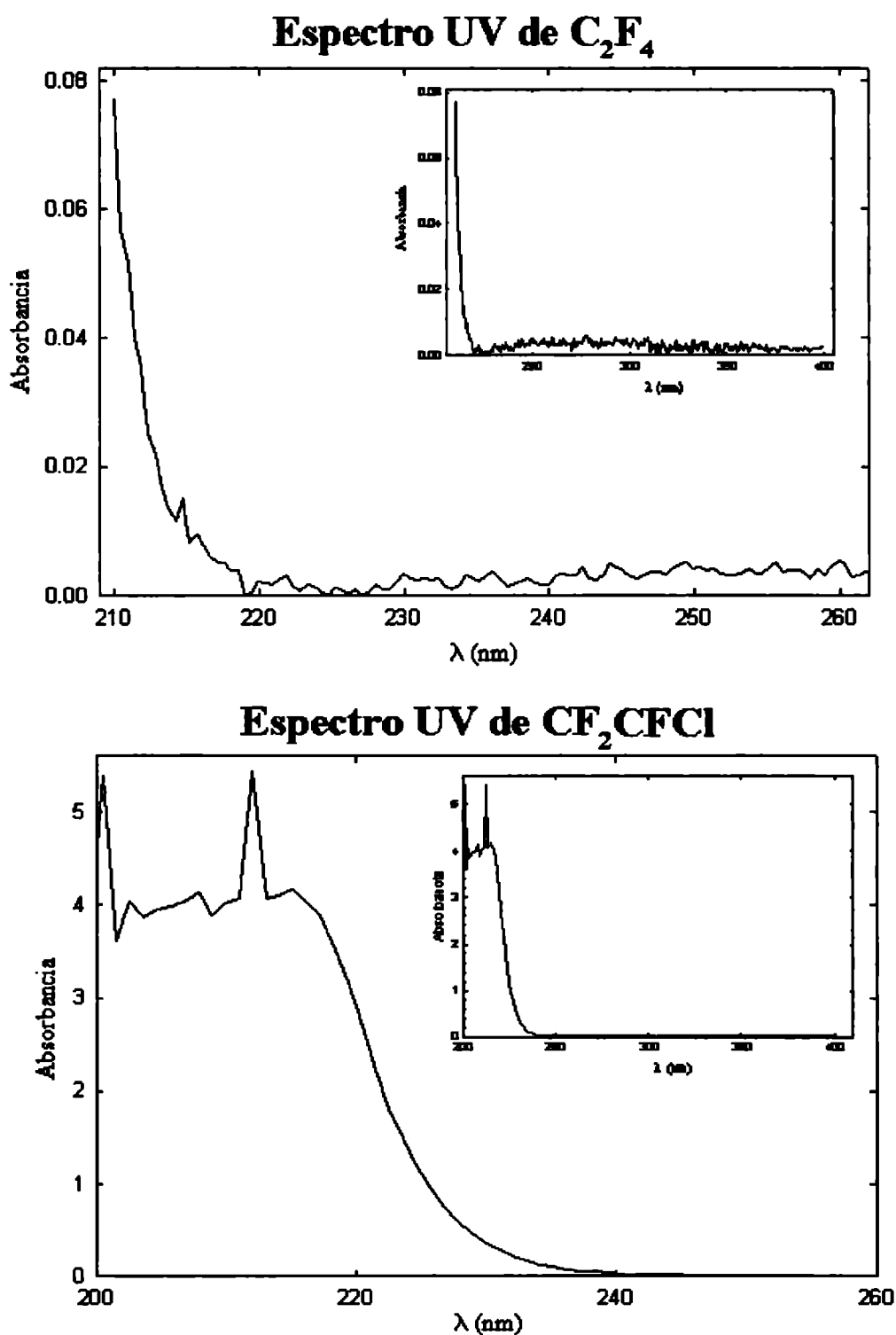
1.6.2 ESPECTROS UV

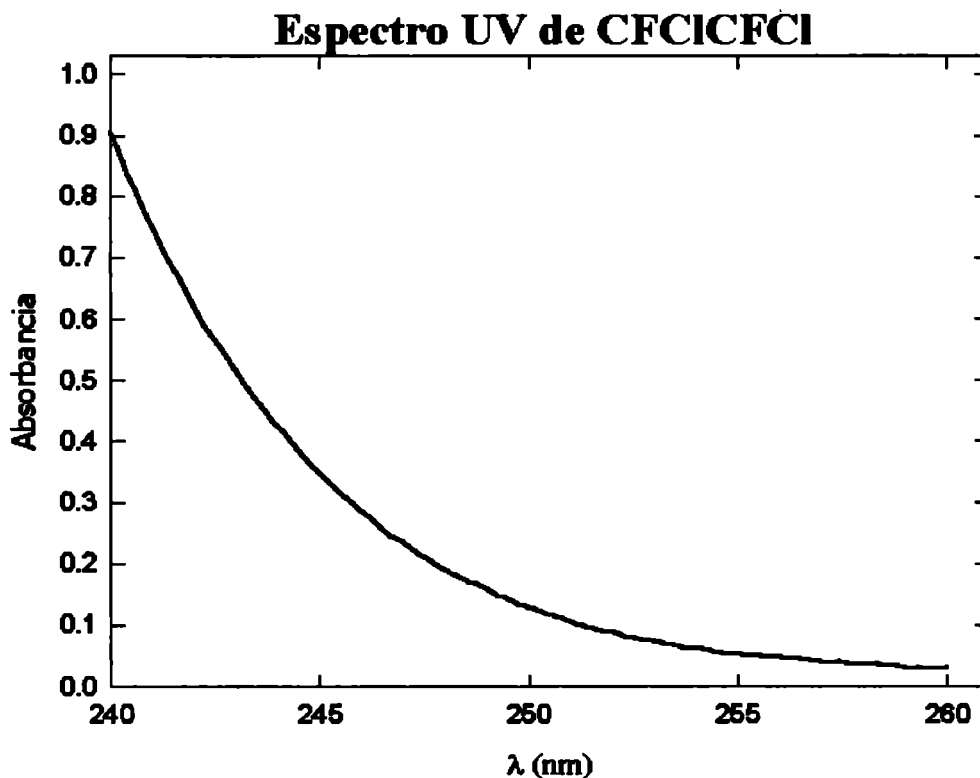
Se realizó un barrido en la región comprendida entre 210 y 400 nm con los espectrofotómetros Cary 3 y 14, con una presión elevada del reactivo en la celda. Este barrido se realizó con dos objetivos: comprobar que ninguno de los reactivos absorbe apreciablemente a las longitudes de onda de análisis utilizadas en los trabajos y comparar la respuesta de ambos espectrofotómetros sobre todo a bajas longitudes de onda.

Para las medidas se cargaron 183,6, 99,2 y 65,8 Torr de C₂F₄, CF₂CFCI y CFCICFCI respectivamente y como puede observarse en la Figura 1.11 los reactivos no absorben apreciablemente por encima de 250 nm y, en consecuencia, tampoco a 258 nm,

longitud de onda a la que se analiza la concentración de los radicales CF_2 , el recuadro interno muestra el espectro completo de 220 a 400 nm.

Figura 1.11 Espectros de absorción UV de los reactivos.





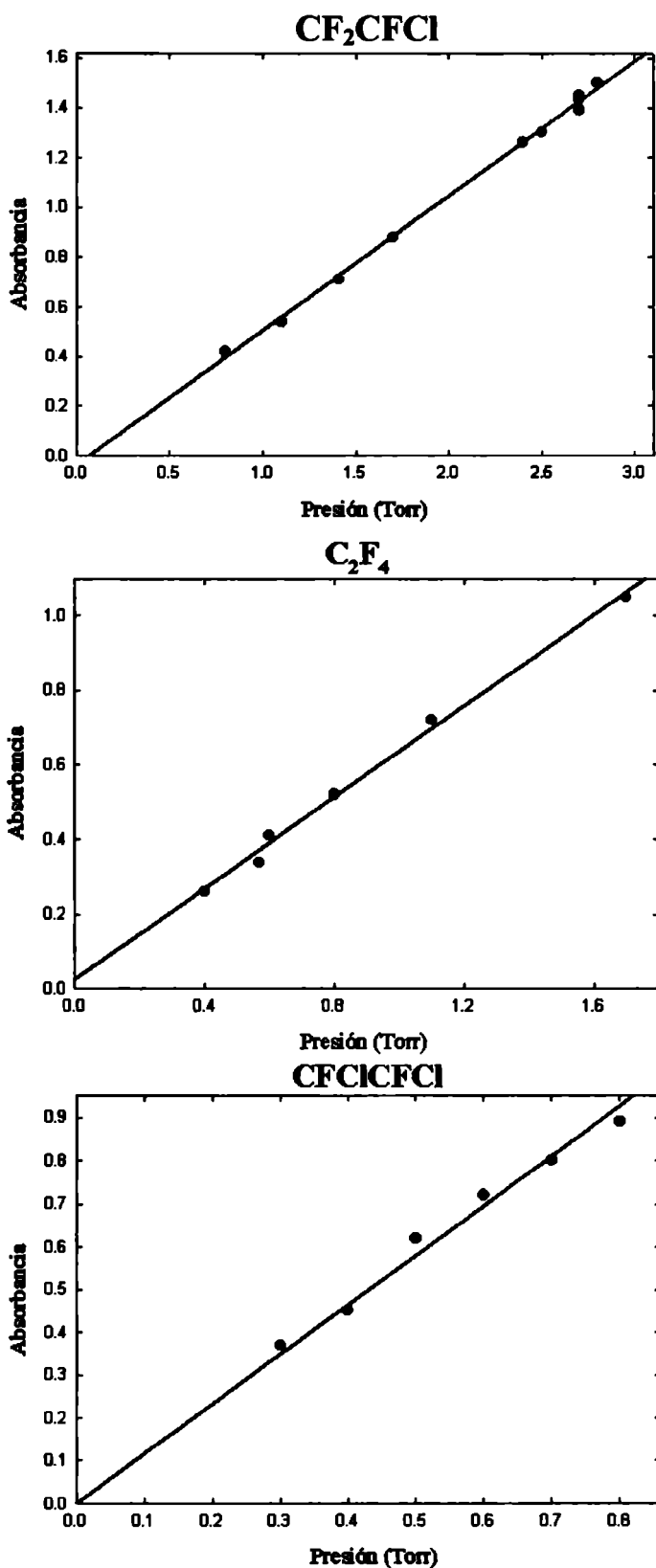
Por otra parte, la absorbancia obtenida a 193 nm con el Cary 3 resulta sistemáticamente menor que la que se obtiene con el Cary 14, y los espectros de las Figuras muestran que los valores de absorbancia obtenidos con el Cary 3 no son confiables por debajo de 210 nm, región en la cual presentan un ruido muy elevado.

1.6.3 Determinación de la Sección Eficaz de Absorción a 193 nm

Se realizó la determinación de la sección eficaz de absorción a 193 nm de los reactivos; CF_2CFCl , C_2F_4 y CFCICFCI empleando la técnica de espectrofotometría UV a una temperatura de 295 ± 2 K. Para ello se midió la absorción a longitud de onda fija con el *Recording Spectrophotometer* Cary 14 para diferentes presiones de cada reactivo.

Para obtener mezclas de baja concentración de reactivo (~ 1 Torr) se lo diluyó en He. Es necesario trabajar con concentraciones bajas para obtener una dependencia lineal de la absorbancia con la concentración. Se trabajó a presiones totales superiores a los 200 Torr. La mezcla de gases se preparó con una concentración conocida del reactivo, con un baño a la temperatura dada por la curva de presión de vapor, utilizando la línea de vacío descrita en 1.3.1. Para facilitar la mezcla se soldó una trampa adicional de volumen mayor que el del reactor a la línea, desde la cual se cargó después la celda. Se utilizó una celda de reacción de 1,6 cm de diámetro exterior y 10 cm de longitud. La celda de

Figura 1.12 Gráficos de la Absorbancia en función de la presión de CF_2CFCl , C_2F_4 y CFCICFCI en Torr.



reacción se conectó por una parte a la línea de vacío a través de una llave de cuarzo y una unión cuarzo-vidrio, y, por otra, a un manómetro de mercurio de rama cerrada a través de un manómetro de espiral de cuarzo de Bodenstein, utilizado como instrumento de cero.

Para realizar las medidas de la sección eficaz se realiza la mezcla del reactivo con He en la trampa utilizando la línea de vacío. Para ello se procede de la siguiente manera: se evacua la línea, el reactor y la trampa, se cierra la línea, se carga el reactivo y se mide la presión del reactivo en la trampa. Se cierra la trampa y se evacua la línea y el reactor, después de cerrar ambas llaves se abre la llave del balón que contiene He, se abre el reactor mirando el manómetro, se abre la trampa (siempre que la $P_{\text{react}} < P_{\text{He}}$), se cierra el balón de He, se mide la presión total (He + reactivo) y se cierra la trampa. Para cargar la celda se evacua la línea y el reactor, se cierran ambas llaves y se carga la celda UV. La

presión del reactivo en la celda se determina a partir de la presión del reactivo en la trampa, la presión total en la misma y la presión de la mezcla reactivo más He dentro de la celda.

Una vez cargada la celda UV se mide la absorbancia a 193 nm en el Cary 14, la misma operación se repite cargando diferentes presiones del reactivo.

Conociendo la presión del gas y la temperatura a la cual se realiza la medición se puede calcular la concentración molar del gas dentro de la celda aplicando la ley general de los gases:

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \Rightarrow \frac{n}{V} = cn \quad (1.11)$$

donde P es la presión en atm., V el volumen en litros, R es la constante de los gases en atm./mol.K y T la temperatura en escala Kelvin. Aplicando la Ley de Lambert-Beer se determina el valor de la sección eficaz de absorción ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) o σ ($\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$, base e):

$$A = \epsilon.l.c \Rightarrow \epsilon = \frac{A}{lc} \quad (1.12)$$

donde A es la absorbancia, l el camino óptico en cm y c la concentración molar. La sección eficaz de absorción calculada a partir de estos espectros, en el rango de presiones utilizado, es independiente de la presión si se cumple la ley de Lambert-Beer. Esto se ilustra en los gráficos de absorbancia en función de la presión del reactivo en Torr, Figura 1.12.

Tabla 1.2

	ϵ ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	σ ($\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$)	σ ($\text{cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$) *
CF ₂ CFCI	964±23	(3,69±0,09)x10 ⁻¹⁸	3,6x10 ⁻¹⁸ [22]
C ₂ F ₄	1134±25	(4,3±0,1)x10 ⁻¹⁸	5,2x10 ⁻¹⁸ [21]
CFCICFCI	2618±121	(1.00±0,05) x10 ⁻¹⁷	

* Valores aportados por la literatura.

En la Tabla 1.2 se muestran los resultados obtenidos. Los valores obtenidos se aproximan bastante a los reportados en la literatura, en el caso del CFCICFCI no se encontraron referencias previas.

1.7 DESARROLLO DE UNA EXPERIENCIA

Para la carga de los reactivos se procede de la siguiente manera: se pone en funcionamiento la bomba mecánica y se realiza vacío en la línea de reactivos abriendo sucesivamente las llaves correspondientes. Se controla el vacío por medio de una bobina de Tesla. Una vez alcanzado el prevacío necesario para conectar la bomba difusora de mercurio, se cierran las llaves que conectan a la bomba mecánica con la línea y se abren las que comunican a la bomba difusora previamente puesta en régimen.

Posteriormente se cargan los gases en las respectivas trampas. Para ello se sumerge en aire líquido la trampa a ser cargada (T, ver Fig. 1.1) cuidando que el vástago quede por encima del nivel del líquido del baño (ya que podría condensar la fase líquida o sólida en el vástago y no en el fondo, con el riesgo de producirse un tapón). Luego se cierra la llave que va a la línea y se abre la llave que comunica al cilindro con la trampa previamente evacuada. Una vez cargada una cantidad suficiente se cierra la llave de la trampa y del cilindro y se evacua la línea.

Para efectuar la carga de reactivos en la celda, una vez alcanzado el vacío necesario se lee la presión de compensación que constituye el cero del manómetro el cual debe restarse a los datos de presión obtenidos posteriormente.

Después de realizar las operaciones anteriormente descritas se procede a la entrada de los reactivos a la celda de reacción para lo cual se cierra la llave de la línea que conecta con el sistema de evacuación, se abre la llave del balón o trampa que contiene el reactivo deseado y luego se abre lentamente la llave que conecta la línea con la celda y el manómetro de Bodenstein hasta enfrenar los punteros a la presión deseada (ver Fig. 1.1) haciendo entrar aire al manómetro de mercurio simultáneamente. La carga se realiza directamente a partir de las trampas o balones de almacenamiento por diferencia de presión. En el caso de las sustancias contenidas en las trampas enfriadas esto se logra regulando la presión de vapor del líquido en un baño enfriado a la temperatura adecuada (para preparar dicho baño se utiliza alcohol etílico y aire líquido, por ejemplo).

Cada vez que se inicia una serie de ensayos o se observa pérdidas en la línea de vacío se secan la línea y la celda por repetidas purgas de aire seco, con el fin de eliminar todo resto de humedad.

REFERENCIAS

- 1) *Comprehensive Chemistry Kinetics*. C. M. Banford, C.F.H. Tipper. Vol. I The practice of kinetics, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1969.
- 2) *Reaction Kinetics*. M. J. Pilling y P.W. Seakins, Oxford, Inglaterra, 1995.
- 3) *Photochemistry*. J. G. Calvert y J. N. Pitts Jr., J. Wiley & Sons Inc. New York, USA, 1966.
- 4) *Investigation of Rates and Mechanisms of Reaction. Part II*. Cap. 10 Flash Photolysis, Sir G. Porter, F. R. S. y M.A. West, 1974.
- 5) *Cinética y Dinámica Molecular Química*. A. González Ureña, EUEMA Universidad Manuales, Madrid, 1991.
- 6) *Techniques of Chemistry Vol. I. Investigation of Rate and Mechanisms Reactions*. John Wiley & Sons, N. Y., 1974, Cap. X Flash Photolysis, G. Porter and M. A. West.
- 7) *Comprehensive Chemistry Kinetics*. C. M. Banford, C. F. H. Tipper. Vol. 24 Modern Methods in Kinetics, Elsevier Publishing Company, Netherlands, 1983.
- 8) *Investigation of Rate and Mechanisms of Reaction. Part II*. C. F. Bernani, 4ª Ed., Technique of Chemistry, Vol. VI, J. Wiley & Sons, 1986.
- 9) *The Foundations of Chemical Kinetics*. S. W. Benson, Mc. Graw-Hill, New York, 1960.
- 10) W. J. R. Tyerman, *Trans Faraday Soc.* **65** (1969) 2948.
- 11) *Physical Chemistry an Advanced Treatise*. Vol. VI B Kinetics of Gas Reactions, Cap. 9 Atom Reaction, Juergen Wolfrum, Academic Press, Inc. New York, 1975.
- 12) *Diffusion pumps. Performance and Operation*. M.H. Hoblanian, AVS Monograph Series, Larian Associates, N.Y., 1983.
- 13) Maria Dos Santos Afonso, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 1981.
- 14) *Manual de Instrucciones del Láser de Excímeros EMG 101 E*, Lambda Physik.
- 15) *Físicoquímica Vol. 2*. Ira N. Levine, Mc.Graw-Hill, 1996, España.
- 16) *Comprehensive Analytical Chemistry*. Vol. XIX Analytical Visible and Ultraviolet Spectrometry. T. Nowicka-Iankowska, K. Gorkainska, A. Michalik y E. Wieteska, Elsevier Publishing Company, Netherlands, 1986.
- 17) *Análisis Instrumental*. D. A. Skoog y D. M. West, Nueva Editorial Interamericana, México D. F. 1986.
- 18) *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*. J. F. Rabek, Part 1, John Wiley & Sons, 1982.
- 19) Model Maker 3.0.2 Cherwell Scientific Publishing Ltd.

20) *Fluorine Chemistry*, Vol. VII, J. H. Simons, Cap. 7, pág. 449.

21) S. Sharpe, *J. Photochem.*, **38** (1987) 1.

22) J. B. Nee, *Chem. Phys.* **113** (1987) 265.

2

Cálculos Teóricos

La química computacional es una disciplina nueva que utiliza herramientas de la Mecánica Cuántica. Su popularidad se ha incrementado junto con las mejoras computacionales en las últimas décadas. Es de suma utilidad para analizar la reactividad de sustancias y entender el mecanismo de procesos químicos elementales. Uno de los desafíos para esta disciplina es la predicción y la caracterización de estructuras y la estimación de su estabilidad a un nivel molecular.

En este capítulo se establecerán las definiciones básicas necesarias y se describirán brevemente los métodos de cálculo empleados.

2 Cálculos Teóricos

2.1 Introducción

2.2 Tipos de cálculo

2.2.1 Punto individual (Single Point)

- ✓ Geometría de equilibrio
- ✓ Superficie de energía potencial

2.2.2 Optimización de geometría

- ✓ Frecuencias de las vibraciones moleculares

2.2.3 Búsqueda del estado de transición

2.3.4 Dinámica molecular

2.3 Mecánica cuántica

2.3.1 Funciones de onda Hartree-Fock

2.3.2 Carga y multiplicidad de spin

2.4 Cálculos de funciones de onda estendida

- ✓ Interacción de configuraciones

2.5 Propiedades termodinámicas

2.5.1 Energía del punto cero

2.6 Modelos químicos

2.7 Reacciones isodésmicas

2.8 Teoría de los funcionales de la densidad

2.9 Modelos de los canales estadísticamente adiabáticos (SACM)

2.9.1 Constante de velocidad específica para reacciones unimoleculares

2.9.2 Potencial efectivo de Morse para osciladores que desaparecen

2. CALCULOS TEÓRICOS

2.1 INTRODUCCIÓN

La química computacional es una disciplina nueva cuyo advenimiento y popularidad se han incrementado junto con las mejoras computacionales en las últimas décadas. Al igual que otras disciplinas químicas, la química computacional utiliza herramientas para entender reacciones y procesos químicos. El desafío para esta disciplina es la caracterización y predicción de las estructuras y estabilidad de los sistemas químicos, para estimar las diferencias de energía entre diferentes estados, y explicar los caminos de reacción y mecanismos a un nivel atómico. Algunos métodos pueden utilizarse no sólo para modelar moléculas estables, sino también estados de transición o intermediarios de vida corta imposibles de observar experimentalmente.

Los *softwares* utilizados en la química computacional a menudo están basados en información empírica. Para usar estas herramientas es necesario entender cómo implementar la técnica y la naturaleza de la base de datos usada para parametrizar el método. Este conocimiento se usa para determinar cual es la herramienta más apropiada para una investigación específica y definir los límites de confianza de los resultados.⁽¹⁾ Las cuatro aproximaciones más importantes para calcular las propiedades moleculares son: los métodos *ab initio*, el método del funcional de la densidad, los métodos semiempíricos y el método de mecánica molecular.^(1,2)

Los **métodos mecanocuánticos moleculares semiempíricos** son de bajo costo computacional, dan una buena descripción cualitativa de los sistemas moleculares, y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para concordar con los datos experimentales o con resultados de cálculos *ab initio*. En contraste, un cálculo *ab initio* usa las constantes físicas fundamentales, da predicciones de alta calidad y cuantitativas, aunque con un costo computacional más alto. El **método del funcional de la densidad (DTF)** no intenta calcular la función de onda molecular, sino que calcula la densidad de probabilidad electrónica molecular, ρ , y calcula la energía electrónica molecular a partir de ρ . Los DTF incluyen efectos de correlación electrónica y dan resultados comparables con los mejores métodos *ab initio*, con un menor costo computacional.

El **método de la mecánica molecular** no es un método mecanocuántico, y no usa un operador Hamiltoniano o función de onda molecular. En lugar de eso, visualiza la molécula como un conjunto de átomos que se mantienen unidos por enlaces, y expresa la energía molecular en términos de constantes de fuerzas para la flexión y tensión del enlace y otros parámetros.⁽²⁾

La mecánica molecular y los métodos mecanocuánticos semiempíricos tienen varias ventajas sobre los métodos *ab initio*. El más importante es que son más rápidos. Otra ventaja es que para un sistema molecular específico y bien parametrizado, este método puede calcular valores que están más cerca de los experimentales que las técnicas *ab initio* de más bajo nivel. Una desventaja de este método es que se debe tener parámetros disponibles antes de comenzar el cálculo. El método *ab initio* puede superar este problema. Sin embargo demanda más tiempo de cálculo que cualquier método de mecánica molecular o semiempírico.

En este capítulo se describirán brevemente los métodos de cálculo empleados en el trabajo y se darán las definiciones necesarias para comprenderlos.

2.2 TIPOS DE CÁLCULO

Básicamente se llevan a cabo tres tipos de cálculo: cálculo del punto individual, optimización de geometría y dinámica molecular.

2.2.1 Punto Individual (Single point)

Un cálculo del punto individual nos da las propiedades estáticas de una molécula. Las propiedades incluyen energía potencial, derivadas de la energía potencial, potencial electrostático, energías de orbitales moleculares, y los coeficientes de orbitales moleculares para estados fundamentales o excitados. La estructura molecular de entrada para un cálculo de punto simple usualmente refleja las coordenadas de un punto estacionario sobre una superficie de energía potencial, típicamente un mínimo o estado de transición. Un cálculo de punto individual se realiza sobre una configuración molecular previamente optimizada.

Un ejemplo característico de este tipo de cálculo, es el de las frecuencias vibracionales, intensidades de absorción infrarroja, y modos normales para la geometría optimizada de una estructura molecular.

También se puede usar este tipo de cálculo para la determinación de energías para estados fundamentales y excitados, usando interacción de configuraciones, para predecir frecuencias e intensidades del espectro UV-visible.

Antes de considerar la optimización de geometría definiremos dos conceptos sumamente importantes y que serán mencionados en las secciones siguientes: la geometría de equilibrio y la superficie de energía potencial.

✓ **Geometría de equilibrio**

La geometría de equilibrio de una molécula corresponde a la disposición nuclear que minimiza U , la energía electrónica molecular incluyendo la repulsión internuclear. En la región de la geometría de equilibrio, la energía de correlación permanece aproximadamente constante, tanto para variaciones de ángulos como para longitudes de enlaces.⁽²⁾

✓ **Superficie de energía potencial (SEP)**

La geometría de una molécula no lineal con N núcleos se define mediante $3N-6$ coordenadas nucleares independientes $q_1, q_2, \dots, q_{3N-6}$, y su energía electrónica U es una función de esas coordenadas. El número 6 se resta del número total de coordenadas nucleares, debido a que 3 grados de libertad translacionales y 3 rotacionales dejan U inalterada. La función U da lo que se llama **superficie de energía potencial (SEP)** de la molécula, así llamada debido a que U es la energía potencial de la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear. Para obtener U debemos resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para un gran número de configuraciones nucleares, lo cual es una tarea formidable para moléculas grandes. El cálculo de U para un agrupamiento particular de los núcleos, se llama **cálculo de punto individual**, ya que da un punto de la SEP molecular.⁽²⁾

2.2.2 Optimización de la Geometría

Para calcular las propiedades de una molécula, es necesario generar una estructura bien definida. El cálculo requiere a menudo de una estructura que represente un mínimo en una superficie de energía potencial. El proceso de obtención del mínimo se denomina **optimización de la geometría**. Para lograr esto se puede calcular propiedades punto

individual de una molécula o usar una estructura optimizada como punto de partida para cálculos posteriores, tales como simulaciones de dinámica molecular.⁽¹⁾

Para llevar a cabo una optimización de geometría se comienza con un grupo de coordenadas cartesianas para una molécula y se trata de encontrar un nuevo grupo de coordenadas con una energía potencial mínima. Puesto que los cálculos de minimización no pueden cruzar o penetrar las barreras de energía, la estructura molecular encontrada durante una optimización puede ser un mínimo local y no global. El mínimo representa la energía potencial mas cercana a la estructura de partida de una molécula.⁽¹⁾

Existen muchos procedimientos matemáticos sistemáticos para encontrar un mínimo local de una función de varias variables. Estos procedimientos encontrarán un mínimo local en U en las proximidades de la geometría inicialmente supuesta. Para una molécula con varias conformaciones, se debe repetir el procedimiento de búsqueda del mínimo local para cada una de las posibles conformaciones, de forma que se localice el mínimo global.^(1,2)

Algunos procedimientos para encontrar el mínimo local de U requieren solamente repetir el cálculo de U para varios valores de sus variables, pero estos procedimientos son muy ineficientes. Procedimientos mas eficientes requieren repetir los cálculos de U y de sus derivadas. Cualquier punto estacionario en una superficie de energía potencial puede ser un mínimo, un máximo, o un punto de ensilladura.⁽²⁾

Para una energía potencial V y coordenadas Cartesianas r_i , la coordenada optimizada satisface esta ecuación:

$$\frac{\partial V}{\partial r_i} = 0 \quad (2.1)$$

La optimización de geometría normalmente se realiza con uno de estos propósitos:

- ✓ Caracterizar una energía potencial mínima. La optimización de una geometría da como resultado una nueva estructura a un mínimo. Se pueden examinar las coordenadas atómicas y la energía de esta estructura.
- ✓ Obtener una nueva estructura estable como punto de partida para un cálculo de punto individual, los cuales proveen un amplio grupo de propiedades electrónicas y estructurales.
- ✓ Preparar a la molécula para una simulación dinámica. Si las fuerzas sobre los átomos son muy grandes, el algoritmo de integración puede fallar durante un cálculo de dinámica molecular.

✓ **Frecuencias de las vibraciones moleculares**

La optimización de la geometría da lugar a una estimación de la energía electrónica molecular U , evaluada en un mínimo de energía local, y una búsqueda conformacional da lugar a una estimación del mínimo de energía global. Sin embargo los núcleos de una molécula vibran en torno a sus posiciones de equilibrio, y es esencial incluir la energía vibracional molecular del punto cero, si se busca una estimación mecanocuántica precisa de las diferencias de energía. Finalmente, el cálculo de las frecuencias vibracionales permite clasificar un punto estacionario encontrado en una SEP por un método de optimización de geometría como mínimo local (todas las frecuencias de vibraciones reales) o como punto de ensilladura de n -ésimo orden (frecuencias imaginarias).

2.2.3 Búsqueda del Estado de Transición

Como se mencionó anteriormente, la superficie de energía potencial puede contener puntos de ensilladura; esto es, puntos estacionarios donde hay una o más direcciones en las cuales la energía es un máximo. Un punto de ensilladura con un eigenvalor negativo corresponde a una estructura de transición para una reacción química o cambio de forma isomérica.

Para encontrar el primer punto de ensilladura (por ej.: una estructura de transición), se debe encontrar un máximo en una (y sólo una) dirección y mínimo en todas las otras direcciones, variando el Hessiano (la matriz de la segunda derivada de la energía con respecto a los parámetros geométricos). Una estructura de transición está caracterizada por el punto donde todas las primeras derivadas de la energía con respecto a la variación de los parámetros geométricos es cero (como para la optimización de geometría) y la matriz de la segunda derivada, el Hessiano, tiene un y sólo un eigenvalor negativo.^(1,2)

Este cálculo se realiza con uno de estos propósitos:

- ✓ Caracterizar un máximo de energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción: la búsqueda del estado de transición resulta en una nueva estructura.
- ✓ Caracterizar una superficie de energía potencial para un cierto número de átomos, por ej.: detectar toda la energía mínima local, el mínimo global

sobre la superficie, y todos los estados de transición entre los diferentes mínimos.

- ✓ Calcular las energías de activación para los procesos químicos y las barreras de energía para la isomerización entre diferentes isómeros de la misma molécula.

El cálculo de las estructuras de transición puede ser muy sensible al nivel de teoría empleado. Los métodos semiempíricos parametrizados para estructuras de mínima energía, pueden ser menos apropiados para la búsqueda de estados de transición que los métodos *ab initio*.

2.2.4 Dinámica Molecular

Una simulación de dinámica molecular muestrea una fase espacial (la región definida por posiciones y velocidades atómicas) integrando numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton. A diferencia de los cálculos de punto simple y optimización de geometrías, la dinámica molecular aporta movimiento térmico. Las moléculas pueden tener suficiente energía térmica para cruzar las barreras potenciales. Los cálculos de dinámica molecular proveen información sobre posibles conformaciones, propiedades termodinámicas y comportamiento dinámico de las moléculas.

2.2 MECÁNICA CUÁNTICA

En esta sección presentamos una revisión de los métodos de cálculo mecanocuánticos. Los métodos mecanocuánticos *ab initio* fueron evolucionando por varias décadas, la velocidad y precisión de éstos mostraron una gran mejora con el desarrollo de algoritmos y la introducción de mejores bases de autofunciones.

Los métodos mecanocuánticos semiempíricos se han desarrollado en las tres últimas décadas y pueden producir muy buenos resultados, a menudo cuantitativos, para grandes sistemas moleculares.

Estos métodos se fundamentan en el hecho de que las moléculas consisten de núcleos y electrones. La mayoría de las aplicaciones de la química cuántica separa el movimiento del núcleo del movimiento de los electrones (aproximación de Born-Oppenheimer). Esta aproximación conduce a un modelo en el que el núcleo se mueve sobre una superficie de energía potencial, con los electrones ajustándose instantáneamente

a los cambios de las posiciones nucleares. El movimiento nuclear está restringido por la interacción entre el núcleo y los electrones. En cualquier posición fija del núcleo, la energía potencial es la suma de las repulsiones entre el núcleo con carga positiva y las atracciones originadas por los electrones.

Las estructuras químicas más importantes son estables, las geometrías moleculares de equilibrio y los estados de transición. Como vimos antes, la geometría de equilibrio de una molécula (longitud y ángulos de enlaces) describe las coordenadas de un mínimo sobre la superficie de energía potencial.

Los puntos de ensilladura sirven como modelos para estados de transición de reacciones químicas. La energía potencial para un punto de ensilladura es un máximo a lo largo de una dirección, llamada coordenada de reacción, y un mínimo a lo largo de las otras.

Usando las coordenadas de geometrías espaciales, mínimos y puntos de ensilladura, junto con valores cercanos de energía potencial, se pueden calcular propiedades espectroscópicas y parámetros termodinámicos y cinéticos, tales como entalpías, entropías y coeficientes de velocidad.

2.3.1 Funciones de Onda de Hartree-Fock

Los cálculos de mecánica cuántica emplean dos tipos de funciones de onda: una función de onda de Hartree-Fock en la que los electrones cuyos espines están apareados ocupan el mismo orbital espacial, recibe el nombre función de onda de Hartree-Fock restringida (RHF), la función de onda RHF se usa para estados electrónicos singuletes, tales como estados fundamentales de la mayor parte de las moléculas estables. La función de Hartree-Fock sin restricciones (UHF) para sistemas de capa abierta, con algunos espines desapareados y que ocupan diferentes orbitales. Si se especifica una multiplicidad uno (singulete) entonces se debe elegir un método RHF, aunque las reacciones resulten en rompimiento de enlace. Si se selecciona una multiplicidad mayor que uno, entonces el sistema es de capa abierta y se trabaja con un método UHF, el cual usa diferentes orbitales para electrones con diferentes espines.^(1, 2)

2.3.2 Carga y Multiplicidad de Espín

La carga y multiplicidad de espín se especifica al iniciar el cálculo. La carga define tanto si el sistema molecular es un sistema neutro, si está positivamente cargado (cati3n), o

si es un sistema con carga negativa (anión). La multiplicidad, que está relacionada a los valores permitidos del momento angular total de espín, es uno para un estado singulete, dos para un doblete, tres para un triplete. Las moléculas de capa cerrada tienen multiplicidad uno (un singulete). Un radical con uno más electrones desapareados tiene multiplicidad de espín dos (un doblete). Un sistema molecular con dos electrones desapareados (usualmente un triplete) tiene una multiplicidad de tres. En algunos casos, como un birradical, con dos electrones desapareados también puede ser un singulete.

2.4 CÁLCULO DE FUNCIONES DE ONDA EXTENDIDA

Interacción de Configuraciones

Empleando la técnica de interacción de configuraciones (CI) se puede extender el cálculo de la función de onda semiempírica de Hartree-Fock.

La interacción de configuraciones (o correlación electrónica) adiciona al determinante de la función de onda Hartree-Fock una combinación lineal de determinantes que juegan un papel importante en los orbitales atómicos. Esto es similar a la construcción de un orbital molecular como una combinación lineal de orbitales atómicos con el requerimiento de que la energía debe ser un mínimo.⁽³⁾

Se usa la interacción de configuraciones para predecir el espectro electrónico de moléculas. Puesto que la función de onda CI provee el estado fundamental y las energías del estado excitado, se pueden obtener frecuencias de absorción electrónica a partir de la diferencia entre la energía de un estado excitado y uno fundamental.

El cálculo de CI está disponible solo para cálculos de punto individual, el estado fundamental de referencia se obtiene de un cálculo RHF.

El cálculo combina todas las funciones de onda que se pueden obtener a partir del estado fundamental excitando electrones a una serie de orbitales desocupados. Las series se especifican como un número fijo (el más alto ocupado o el más bajo desocupado) o por un criterio de energía asociado con la diferencia de energía entre el orbital ocupado y el orbital desocupado.

La Interacción de Configuraciones es un procedimiento sistemático que va más allá de la aproximación de Hartree-Fock. Una aproximación sistemática diferente para encontrar la energía de correlación es la teoría de perturbaciones.

2.5 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

En esta sección discutiremos cómo se pueden calcular las propiedades termodinámicas en fase gaseosa a partir de cantidades moleculares como la energía electrónica, geometría de equilibrio y frecuencias vibracionales.

La energía de disociación del estado fundamental de una molécula D_0 es la energía necesaria para disociar la molécula en su estado vibracional fundamental en átomos (molécula diatómica) o especies moleculares en sus estados fundamentales. D_0 difiere de la energía de disociación de equilibrio, D_e , en la energía vibracional del punto cero, E_{ZPE} :

$$D_0 = D_e - E_{ZPE} \approx D_e - \frac{1}{2} h \sum_{k=1}^{3N-6} \nu_k \quad (2.2)$$

donde en E_{ZPE} se usan las frecuencias vibracionales fundamentales, más que las armónicas. Para calcular D_e , se calcula la energía electrónica molecular U_e para la geometría de equilibrio, se calcula la energía del estado fundamental de cada fragmento de la molécula usando el mismo método y base usados para el cálculo molecular, y se toma la diferencia entre la energía total de los fragmentos y la molecular. Aún cuando la energía en el punto cero de un modo vibracional simple sea más bien pequeña, una molécula de tamaño medio o grande tiene muchos modos de vibración, y su E_{ZPE} es substancial.

Para un proceso en el que una molécula en fase gaseosa se descompone totalmente para formar átomos en fase gaseosa tenemos que $N_A D_0 = \Delta U_0^\circ = \Delta H_0^\circ$ (donde N_A es el número de Avogadro), este proceso se llama atomización, y la energía de atomización en fase gaseosa a 0 K es $\Delta U_{a,0}^\circ = N_A D_0$.

Las entalpías de formación se usan más comúnmente que las energías de atomización, y se calculan realmente a partir de la energía de atomización predicha y de datos termodinámicos conocidos de los elementos. Usando el esquema reactivos \rightarrow átomos \rightarrow productos, podemos calcular ΔH° para la reacción de formación por substracción de la energía de atomización predicha teóricamente de los productos de las energías de atomización experimentales de los reactivos.

A partir del principio de equipartición de la energía de la mecánica estadística se tiene una contribución translacional a la energía interna molar de un gas ideal de $3/2 RT$

para moléculas no lineales, la contribución rotacional es RT para moléculas lineales y $3/2 RT$ para moléculas lineales. Además se tiene también una contribución vibracional.

La mecánica estadística da la entropía molar de un gas ideal como la suma de las contribuciones translacional, rotacional, vibracional y electrónica.

2.5.1 Energía del Punto Cero

La energía del punto cero es una corrección a la energía de la molécula que tiene en cuenta los efectos vibracionales moleculares los cuales persisten incluso a 0 K.⁽⁴⁾

Cuando se comparan resultados calculados para cantidades termodinámicas extrapoladas a 0 K, la energía del punto cero necesita ser agregada a la energía total. Esta cantidad se calcula para eliminar errores sistemáticos conocidos en los cálculos de las frecuencias.

Para predecir la energía de un sistema a una temperatura más alta, se debe adicionar una corrección que tiene en cuenta la energía térmica, la cual incluye las contribuciones translacionales, rotacionales y vibracionales a una temperatura determinada. La energía térmica incluye la energía del punto cero.

2.6 MODELOS QUÍMICOS

Con las definiciones dadas hasta aquí, podemos establecer un modelo químico. Los modelos químicos se caracterizan por la combinación de un procedimiento teórico para la resolución aproximada de la ecuación de Schrödinger y un conjunto de bases⁽⁴⁾. Esta última está relacionada con los orbitales moleculares. Pueden expresarse como combinaciones lineales de un grupo de funciones predefinidas de un electrón, conocidas como funciones base. Las bases están compuestas por combinaciones lineales de funciones gaussianas, llamadas primitivas.

Se designa un modelo químico usando la siguiente convención:

método_energía/base_energía//método_geometría/base_geometría

a la izquierda de // se indica el modelo con el cual se calcula la energía y a la derecha se indica otro con el cual se optimiza la geometría molecular.

Ejemplo:

B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-31G(d)

Significa que el cálculo de la energía se realizó usando el funcional B3LYP y la base 6-311+G(3df) sobre una estructura previamente optimizada con el mismo funcional y la base 6-31G(d).

2.7 REACCIONES ISODÉSMICAS

Una reacción isodésmica es aquella en la cual el número total de cada tipo de enlace es idéntico en los reactivos y productos.⁽⁴⁾

Debido a que se conserva el número total y tipo de enlaces, se obtienen muy buenos resultados (a bajo costo computacional) debido a la cancelación de errores en ambos términos de la reacción. En otras palabras, comparar sistemas muy similares nos permite tomar una máxima ventaja de la cancelación de errores.

La diferencia de energía entre los reactivos y productos se puede comparar con el objeto de predecir la entalpía o calor de formación de una molécula dada del esquema de reacción a 298 K, $\Delta_f H_{298}$. Por ello, las reacciones isodésmicas se pueden usar para predecir los calores de formación de compuestos de interés a través del cálculo de la entalpía de la reacción isodésmica ΔH .

Para calcular el ΔH de cada reacción usando este método se procede de la siguiente forma:

- 1) Se optimizan las estructuras, por ej.: B3LYP/6-31G(d)
- 2) Se le calcula la frecuencia a cada geometría optimizada usando el mismo método para obtener las correcciones térmicas y del punto cero.
- 3) Se calcula la energía total, por ej.: B3LYP/6-311+G(3df)

Después se usan estos valores para calcular E^0 para cada sistema, y se estima la diferencia entre productos y reactivos para obtener el ΔH .

2.8 TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

En los últimos años se ha aplicado la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) a sistemas moleculares, para el cálculo de estructuras, propiedades y energías. Las principales razones por las que se ha incrementado el uso de los métodos DFT en la

química cuántica son, en primer lugar, que los resultados son razonablemente correctos cuando se los compara con cálculos *ab initio* de alto nivel, y en segundo, y quizás la razón más importante, es que el método demanda menor tiempo computacional que los métodos *ab initio*.

En lugar de intentar conocer la función de onda de un sistema, y a partir de ella obtener toda la información posible sobre su estructura, ya desde los comienzos de la química cuántica se pensó en utilizar la densidad de probabilidad electrónica molecular. Esta es una propiedad que se puede detectar experimentalmente y que permite obtener información estructural del sistema estudiado. La principal ventaja de trabajar con la densidad electrónica reside en que la misma depende únicamente de las tres coordenadas del espacio, mientras que la función de onda electrónica de una molécula de n electrones es dependiente de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de espín.^(5, 6,7)

Los métodos DFT calculan la correlación electrónica a través de funcionales de la densidad electrónica. Los funcionales DFT separan la energía electrónica en varios componentes los cuales se calculan por separado: la energía cinética, la interacción núcleo-electrón, la repulsión de Coulomb, y un término de correlación-intercambio que se tiene en cuenta para interacción electrón-electrón remanente (que en formulaciones más actuales de la DFT se divide a su vez en componentes de intercambio y de correlación).

Los métodos DFT proceden de la mecánica cuántica, concretamente del modelo Thomas-Fermi-Dirac (1920) y del trabajo fundamental de Slater (1950). La aproximación DFT se basa en la estrategia de introducir la correlación electrónica usando funcionales (funciones de funciones) de la densidad electrónica. Estos métodos usan el teorema de Hohenberg-Kohn, (1964), en el que se demuestra la existencia de un solo funcional que determina la energía del estado fundamental y la densidad electrónica exactamente. Sin embargo el teorema no da la forma del funcional.

Siguiendo con el trabajo de Kohn y Sham,⁽⁸⁾ los funcionales aproximados empleados en los métodos DFT dividen la energía electrónica en varios términos:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (2.3)$$

donde E^T es el término de energía cinética (resultante del movimiento de los electrones), E^V incluye términos que describen la energía potencial de la atracción núcleo-electrón y la repulsión entre pares de núcleos, E^J es el término de la repulsión electrón-electrón, y E^{XC} es

el término de correlación-intercambio e incluye la parte remanente de las interacciones electrón-electrón.

Todos los términos, excepto la repulsión núcleo-núcleo, son funciones de ρ , la densidad electrónica. E^J está dada por la siguiente expresión:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\vec{r}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.4)$$

$E^T + E^V + E^J$ corresponde a la energía clásica de la distribución de carga ρ . El término E^{XC} de la Ec. (2.3) cuenta para los términos remanentes en la energía:

- ✓ El intercambio de energía surgido de la antisimetría de la función de onda.
- ✓ Correlación dinámica en los movimientos de los electrones individuales.

Hohenberg y Kohn⁽⁹⁾ demostraron que E^{XC} se determina enteramente por (es un funcional de) la densidad de electrones. En la práctica, E^{XC} usualmente se aproxima como una integral que involucra sólo las densidades de espín y posiblemente sus gradientes:

$$E^{XC}(\rho) = \int f\left(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})\right) d^3\vec{r} \quad (2.5)$$

Usamos ρ_α para referimos a la densidad de espín α , ρ_β para la densidad de espín β , y ρ para la densidad total del electrón ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

E^{XC} usualmente se divide en partes, referidas como las partes de correlación e intercambio, pero en realidad corresponden a interacciones del mismo espín E^X y mezcla de espín E^C respectivamente:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (2.6)$$

Estos tres términos son funcionales de densidad electrónica, y los funcionales que definen el segundo termino de la Ec. (2.6) son llamados funcionales de intercambio y de correlación, respectivamente. Ambos componentes pueden ser de distintos tipos: funcionales locales que dependen sólo de la densidad electrónica ρ , mientras que los funcionales de gradiente corregidos dependen de ρ y de su gradiente, $\nabla\rho$.

El funcional de cambio se define como:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3 \vec{r} \quad (2.7)$$

Este funcional se ha desarrollado para describir la energía de intercambio de un “gas de electrones” pero no describe correctamente los sistemas moleculares.

Se han definido una variedad de funcionales, generalmente distinguidos por la forma en que tratan los componentes de intercambio y de correlación:

- ✓ Intercambio local y funcionales de correlación que involucran sólo los valores de la densidad de espín electrónico. Son muy conocidos los funcionales de cambio de Slater y $X\alpha$, y el tratamiento de densidad local de espín de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) es ampliamente usado como funcional de correlación local.
- ✓ Funcionales de gradientes-correctidos que involucran valores de densidad de espín electrónico y sus gradientes. Un funcional de gradiente-correctido popular es el propuesto por Becke en 1988; un funcional de correlación gradiente-correctido muy usado es el funcional LYP de Lee, Yang y Parr. La combinación de los dos forma el método BLYP.

Becke⁽¹⁰⁾ formuló el siguiente funcional de gradiente correctido, que actualmente es de amplio uso

$$E_{B88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{1 + 6\gamma \sinh^{-1} x} d^3 \vec{r} \quad (2.8)$$

donde LDA = aproximación local de la densidad y $x = \rho^{-1/6} |\nabla\rho|$. El parámetro γ fue definido como 0,0042 u.a. Similarmente, Perdew y Wang⁽¹¹⁾ formularon el siguiente funcional de correlación

$$E^C = \int \rho \sum_c \left[\tau_c \left(\rho \left(\vec{r} \right), \xi \right) \right] d^3 \vec{r} \quad (2.9)$$

Actualmente se emplean funcionales híbridos, que definen el funcional de cambio como una combinación lineal de Hartree-Fock local, y términos de cambio gradiente-correcto; este funcional de cambio se combina con uno local y/o funcional de correlación gradiente-correcto. El más conocido de estos funcionales híbridos es la formulación de tres parámetros de Becke, B3LYP y B3PW91. Este funcional híbrido ha demostrado ser superior a los funcionales tradicionales.

El funcional híbrido B3LYP, viene definido por la expresión:

$$E_{\text{B3LYP}}^{\text{XC}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} + c_0 [E_{\text{HF}}^{\text{X}} - E_{\text{LDA}}^{\text{X}}] + c_X \Delta E_{\text{B3B}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN}}^{\text{C}} + c_0 [E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN}}^{\text{C}}] \quad (2.10)$$

siendo LYP : Lee-Yang-Parr⁽¹²⁾ y VWN : Vosko-Wilk-Nusair.⁽¹³⁾

En la práctica los cálculos de DFT se realizan de una manera interactiva de manera similar a la del campo autoconsistente (SCF). Prácticamente todos los cálculos realizados en este trabajo de tesis se realizaron con el modelo B3LYP con bases de autofunciones 6-311+G(d) y 6-311+G(3df).

2.9 MODELOS DE CANALES ESTADÍSTICAMENTE ADIABÁTICOS (SACM)

A continuación describiremos con cierto detalle el modelo empleado para la interpretación de la parte cinética del presente trabajo.

En el modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM),⁽¹⁴⁾ las curvas de energía potencial de cada canal se construyen para cada estado rovibracional del canal. El potencial $V_a(q)$ está dado por la suma del potencial de Morse $V(q)$ y el autovalor del canal $E_a(q)$ como una función de la coordenada de reacción q , la cual para una reacción de fisión simple es una distancia entre dos fragmentos definidos

$$V_a(q) = V(q) + E_a(q) \quad (2.11)$$

El potencial de Morse está dado por

$$V(q) = D\{1 - \exp[-\beta(q - q_e)]\}^2 \quad (2.12)$$

siendo D , la energía de disociación a lo largo de la coordenada de reacción:

$$D = \Delta H_0^\circ + E_{zo} - E_{zp} \quad (2.13)$$

ΔH_0° es la entalpía de reacción a 0 K, E_{zo} es la energía del punto cero de la molécula que se disocia, y E_{zp} es la energía del punto cero de los fragmentos. El parámetro de Morse β viene expresado por

$$\beta = \sqrt{\frac{f_{RC}}{2D}} \cong \sqrt{\frac{2\pi^2\mu}{Dh^2}} \epsilon_{RC} \quad (2.14)$$

donde f_{RC} es la constante de fuerza que corresponde a la coordenada de reacción, y μ es la masa reducida de los fragmentos.⁽¹⁴⁾

En el SACM el acoplamiento del momento angular se toma en cuenta para cada canal individual de la reacción. Esto permite calcular explícitamente la dependencia de la constante de velocidad específica $k(E,J)$ con J (momento angular total) para reacciones de fisión simple. También se ha demostrado que la restricción del momento angular tiene un marcado efecto sobre el producto de la distribución de energía. En el SACM las propiedades de la superficie potencial han sido representadas de una manera simple por los estados de los reactivos y de los productos, y por la interpolación en términos del parámetro de Morse β que describe el potencial a lo largo de la "coordenada de reacción" y un parámetro de anisotropía α que caracteriza los cambios de las otras coordenadas durante la reacción.

El SACM detallado ha sido aplicado a un número de sistemas relativamente simples. Con el incremento de la complejidad molecular el número de canales se incrementa enormemente tal que pueden surgir problemas numéricos. En este caso, es útil aplicar técnicas de simplificación adecuadas como las que se describen a continuación.

2.9.1 Constante de Velocidad Específica para Reacciones Unimoleculares

Se discutirá brevemente aquí el cálculo de la constante de velocidad específica para reacciones unimoleculares, $k(E, J)$, la cual depende de la energía E y del momento angular J . Desde los años setenta se han realizado numerosas medidas directas de constantes de

velocidad específica, las cuales están en buen acuerdo con los modelos estadísticos. La base de las teorías estadísticas de los procesos unimoleculares es la relación

$$k(E, J) = \frac{W(E, J)}{h\rho(E, J)} \quad (2.15)$$

donde $\rho(E, J)$ es la densidad de estados rotovibracionales, $W(E, J)$ es el número de canales abiertos o el número de estados del complejo activado por debajo de la energía E y el momento angular J y h la constante de Planck.^(15,16) La expresión básica (2.15) está compuesta por constantes de velocidad de canales individuales

$$k_i(E, J) = \frac{1}{h\rho(E, J)} \quad \text{a } E \geq E_{0i} \quad (2.16)$$

y por el número de canales abiertos $W(E, J)$. Se supone que los diferentes canales de reacción no influyen unos a otros. La teoría estadística supone para el estado inicial de la reacción un fuerte acoplamiento no adiabático de los osciladores tales que, a una dada energía, todos los canales abiertos están poblados con igual probabilidad. Por lo tanto es de gran importancia determinar cuantos canales tienen sus energías umbrales E_{0i} por debajo de una energía dada. La construcción de curvas de potencial de canales individuales y sus energías umbrales dependen de la forma de la superficie de energía potencial. Para calcular el patrón $W(E, J)$ de las energías umbrales de los canales individuales se requieren algunos detalles del potencial del canal individual.

En el SACM, los productos y reactivos individuales están correlacionados obedeciendo restricciones en el momento angular total y de simetría para cada canal. Los canales correspondientes a la curva de energía potencial son construidos y analizados para encontrar los complejos activados individuales para cada canal. En este trabajo de tesis, llamaremos a aquellas coordenadas “osciladores que desaparecen” los cuales se convierten en rotores externos o movimientos orbitales, mientras que las otras coordenadas son llamadas “osciladores conservados”.

Una simplificación en el SACM, requerida para manipular moléculas grandes con un gran número de canales abiertos, consiste en separar los grupos de osciladores que desaparecen y los conservados. Como se describe en la versión original del SACM, la

densidad de canales abiertos de los osciladores que desaparecen $\rho_1(E, J)$ se determina primero sin desacoplamiento, y luego se convolucionan con el correspondiente número de canales para los osciladores conservados $W_r(E_r, J)$

$$W(E, J) = \int_0^E W_r(E_r, J) \rho_1(E - E_r, J) dE_r \quad (2.17)$$

A continuación se resumen los pasos seguidos y los principios usados para calcular $k(E, J)$:

- ✓ Para un momento angular dado J , el canal abierto más bajo determina la energía umbral $E_0(J)$. $E_0(J)$ se deriva numéricamente del máximo del canal potencial más bajo,

$$V_s(q) = D\{1 - \exp[-\beta(q - q_e)]\}^2 + \Delta E_e \exp[-\alpha(q - q_e)] + E_{zp} + B_{\text{rot}}(q)J(J+1) \quad (2.18)$$

donde la constante rotacional efectiva $B_{\text{rot}}(q)$, depende de las masas y las distancias de los enlaces entre los átomos que componen la molécula.

- ✓ Para un oscilador que desaparece a $J=0$, la energía patrón del máximo del canal se deriva del SACM. El número correspondiente de canales abiertos se puede expresar clásicamente por

$$W_{sc} \cong \left(\frac{E - D}{\epsilon} \right)^x \quad (2.19)$$

o cuantizado por

$$W \cong \text{Int}(W_{sc} + 0,5) \quad (2.20)$$

donde $\text{Int}(y)$ es un número entero. Se han obtenido relaciones empíricas para ϵ y χ , expresando estos parámetros en términos del cociente α/β . Estas relaciones empíricas son:

$$\chi = \chi_e \exp(-y - y^n) + \chi_\infty [1 - \exp(-y - y^n)]^h \quad (2.21)$$

y

$$\epsilon \cong B_\infty + (\epsilon_e - B_\infty) \exp[-C_3 \alpha/\beta - C_4 (\alpha/\beta)^4] \quad (2.22)$$

ϵ y χ varían entre las energías cuánticas ϵ_e y ϵ_∞ , y los exponentes χ_e y χ_∞ de los reactivos y de los productos respectivamente. ϵ_e expresa el promedio de los

reactivos de todos los osciladores que desaparecen y B_{∞} expresa el promedio de todos los productos rotacionales.

- ✓ El patrón de energía del canal máximo para los osciladores conservados se expresa a través de una interpolación de ε entre el valor correspondiente al reactivo ε_r y al del producto ε_{∞} :

$$\varepsilon \cong \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_r - \varepsilon_{\infty}) \exp(-C_3 \alpha / \beta) \quad (2.23)$$

- ✓ El patrón de energía del canal máximo para osciladores que desaparecen y los conservados se convolucionan dando el $W(E, J=0)$ total.
- ✓ $W(E, J=0)$ se usa también para $J \neq 0$ por un desplazamiento de la escala de energía, p.ej.: $W(E, J) = 0$ para $E < E_0(J)$.
- ✓ La separación de coordenadas considerada viola las restricciones impuestas al momento angular total. Este error se corrige con el factor de acoplamiento de momento angular $F_{AM}(E, J)$.
- ✓ La energía patrón del canal máximo se ha calculado para $J = 0$ y para un oscilador excitado que desaparece. Para $J \neq 0$, la superficie de energía potencial efectiva para el oscilador que desaparece considerado cambia. Esto se corrige modificando el parámetro β de la siguiente manera.

$$\beta_{eff} \cong \beta \sqrt{\frac{D}{D + [E_0(J) - E_{0\infty}] - B_e J(J+1) - b'[E - B_e J(J+1)] / s'}} \quad (2.24)$$

donde $E_{0\infty}$ denota la energía umbral $E_0(J=0)$ para $\alpha/\beta \rightarrow \infty$, B_e es la constante rotacional del reactivo para la rotación alrededor del eje perpendicular a la coordenada de reacción, s es el número de coordenadas internas del reactivo, b' está dado por el número de osciladores reactivos que desaparecen menos 1 y excluyendo el rotor K para una molécula no lineal.

- ✓ Además de $W(E, J)$, se tiene que calcular la densidad de estados rovibracionales $\rho(E, J)$. Esto se hace utilizando la aproximación de Whitten-Rabinovitch.
- ✓ Se tienen que corregir los números de simetría correspondientes a $\rho(E, J)$ y $W(E, J)$. Esto se puede hacer por analogía con F_{AM} dividiendo un número de simetría promedio, que es interpolado como una función de α/β entre los valores correspondientes a los reactivos y productos.

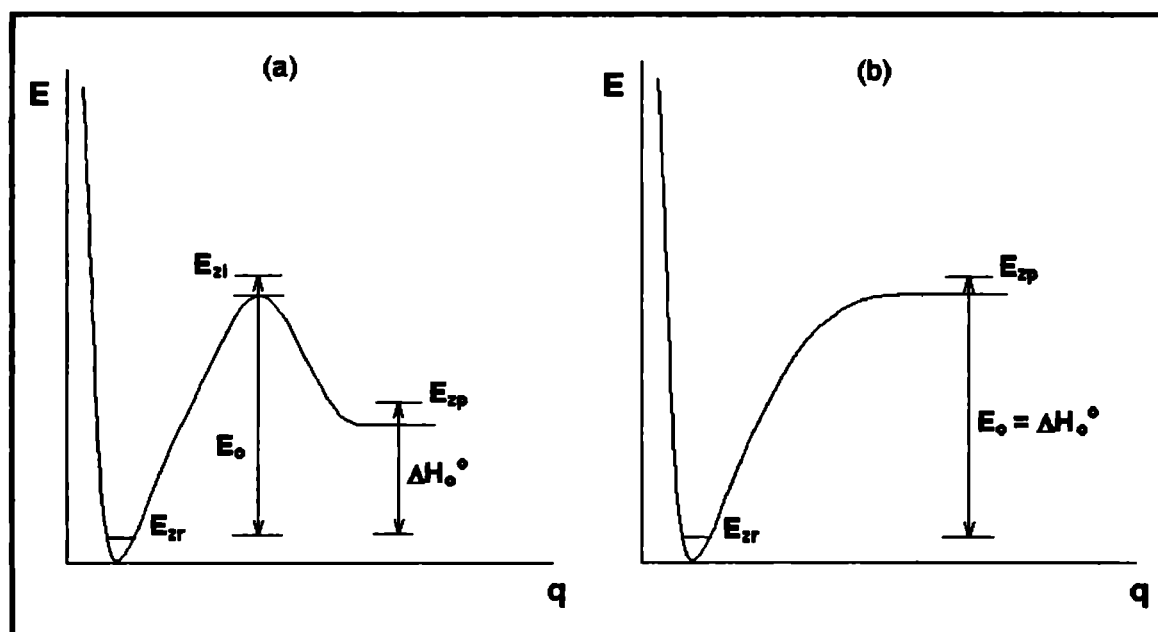
Mientras que SACM trata las constantes específicas de velocidad sobre las bases de propiedades detalladas de todos los canales individuales,⁽¹⁴⁾ a menudo para el patrón de energía umbral $W(E, J)$ son adecuadas expresiones más aproximadas. Para un potencial del tipo de la Figura 1 (a), con barrera en las direcciones directa e inversa de la reacción, los máximos de los canales individuales pueden localizarse muy cerca del máximo de la superficie de energía potencial. Puesto que $W(E, J)$ corresponde al patrón de estados de un sistema de osciladores, es adecuado un proceso convencional de conteo de estados o se pueden emplear expresiones aproximadas como

$$W(E) \cong 1 + \frac{(E - E_0 + a^\# (E - E_0) E_z^\#)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^{s-1} (h\nu_i^\#)} \quad (2.25)$$

donde # denota las propiedades del complejo activado sobre el máximo de la superficie de energía potencial.

Para el caso de un potencial como el de la Figura 1 (b), sin barrera en la dirección de la reacción de recombinación, no es posible la localización del complejo activado sobre una barrera del potencial. En este caso tiene que usarse el SACM o una versión simplificada del mismo.

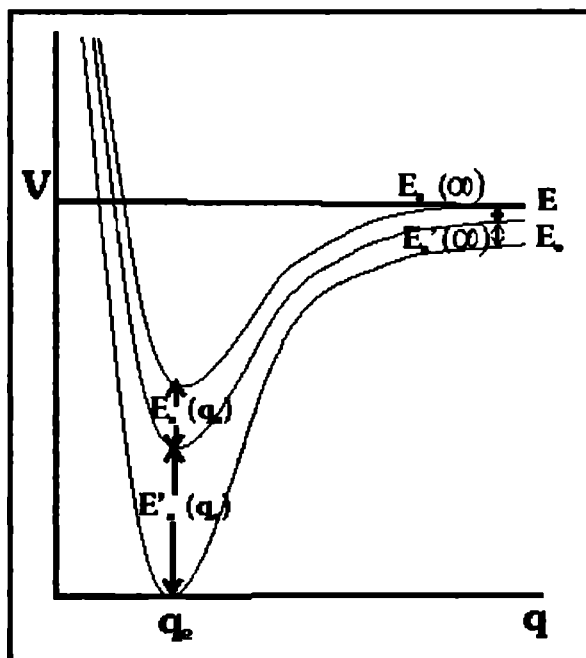
Figura 2.1. Diagramas de energía potencial para reacciones unimoleculares y termoleculares. E es la energía, q representa la coordenada de reacción y E_z corresponde a las energías del punto cero. (a) Reacción compleja de eliminación o isomerización (“Rigid potential”); (b) reacción simple de fisión de enlace o recombinación (“Loose potential”).



2.9.2 Potencial Efectivo de Morse para Osciladores que Desaparecen

El patrón de energía umbral para osciladores que desaparecen se ha analizado superponiendo la energía del canal $E_a(q)$ de un oscilador que desaparece, sobre un potencial de Morse $V(q)$.⁽¹⁶⁾ Si el otro oscilador conservado o que desaparece está excitado, sus canales de energía $E'_s(q)$ también se superponen sobre el potencial de Morse. Como

Figura 2.2



primera aproximación, asumimos que la suma de $E'_s(q)$ y $V(q)$ es una función tipo Morse y obtenemos la excitación promedio $E'_s(q)$ dividiendo la energía en exceso de la energía de enlace, $E - E_0$, entre todos los osciladores conservados y que desaparecen cerca de la posición de equilibrio q_e . La Figura 2.2 muestra la situación resultante, despreciando efecto centrífugo. La curva más baja es el potencial de Morse $V(q)$, la del medio es la suma de $V(q)$ y la energía promedio del canal $E'_s(q)$. La curva de

arriba es la energía del canal abierto más alto. Los canales de energía de osciladores conservados y que desaparecen cambian diferentemente cuando $q \rightarrow \infty$. Para transformaciones de oscilador a oscilador tenemos,

$$E'_s(\infty) = E'_s(q_e)(\epsilon_\infty / \epsilon_e), \quad (2.26)$$

para un rotor K a rotor libre,

$$E'_s(\infty) = E'_s(q_e)[B_\infty / (A_e - B_e)], \quad (2.27)$$

y, para transformaciones oscilador a rotor,

$$E'_s(\infty) = B_\infty [E'_s(q_e)/\epsilon_e]^2 \quad (2.28)$$

La última transformación proviene de la conservación adiabática del número cuántico del canal n sobre $q=q_e$, donde $E'_s(q_e) = (n+1/2)\epsilon_e \approx n\epsilon_e$, a $q \rightarrow \infty$ se tiene $E'_s(\infty) = n(n+1)B_\infty \approx n^2B_\infty$. Estas relaciones conectan $E_s(q_e) + E'_s(q_e)$ con el exceso de energía $E - E_0$. Considerando la suma de las energías, $E_s(q_e) + E'_s(q_e)$, para ser equilibradas entre los osciladores una partición entre las energías promedio $\langle E'_s(q_e) \rangle$ y $\langle E_s(q_e) \rangle$. Las transformaciones descritas arriba dan el valor correspondiente de $\langle E'_s(\infty) \rangle$.

Una modificación adicional del potencial para la rotación de la molécula entra como la diferencia entre el incremento de la energía umbral para un momento angular particular J , $E_0(J) - E_0$, y la energía rotacional $B_e J(J+1)$.

$$D_{\text{eff}}(E, J) = D + E_0(J) - E_0 - B_e J(J+1) + \left[\frac{(b-1)}{b} \right] (E - E_0) + \left[\frac{M}{b - (s-2)/(s-1)} \right] \frac{M}{2N} \times \left\{ \frac{[1 + (E - E_0)4N]^{1/2}}{M^2} - 1 \right\} \quad (2.29)$$

donde

$$M = \frac{1}{(s-1)} \sum_i \frac{\epsilon_{oi}}{\epsilon_{ei}} \quad (2.30)$$

y

$$N = \frac{1}{(s-1)^2} \sum_j \frac{B_{oj}}{(\epsilon_{ej})^2} \quad (2.31)$$

El parámetro s es el número de coordenadas internas incluyendo el rotor K pero excluyendo la coordenada de reacción, y b es el número de osciladores que desaparecen excluyendo el rotor K . La suma sobre i incluye todos los osciladores conservados y rotores libres (incluyendo el rotor K), para el cual $E'_s(\infty)$ depende linealmente de $E'_s(q_e)$ y la suma sobre j incluye todos los $b-1$ osciladores que desaparecen excepto el que esta

siendo particular y explícitamente considerado. Para el oscilador, ε surge de $\varepsilon(\alpha/\beta)$.

REFERENCIAS

- 1) HyperChem[®] Computational Chemistry, Part 2 Theory and Methods, Hypercube, Inc. Canada, 1996.
- 2) Química Cuántica, I. N. Levine, 5ta. Ed., Prentice Hall, España, 2001.
- 3) Introduction to Computational Chemistry, Frank Jensen, John Wiley & Sons, Inglaterra 2001
- 4) Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, James B. Foresman, Eileen Frisch, Gaussian Inc. Pittsburg, PA, 1996.
- 5) A. E. Mattsson, *Science* **298**, 759 (2002).
- 6) O. N. Ventura, M. Kieninger and K. Irving, *Advances in quantum chemistry*, **28**, (1997).
- 7) J. Baker, M. Muir, J. Andzelm and A. Scheiner, ACS Symposium Series 629, Cap. 24, American Chemical Society, Washinton D.C., 1996.
- 8) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133.
- 9) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136** (1964) 864.
- 10) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** (1988) 3098.
- 11) J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 8800; **40** (1989) 3399.
- 12) C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785.
- 13) S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980)1200.
- 14) M. Quack and J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **78** (1974) 40.
- 15) J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 6017.
- 16) L. Brouwer, C. J. Cobos, J. Troe, H.R. Dubal and F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 6171.

3 Fotólisis Flash de CF_2CFCl

En este capítulo se describe el estudio cinético de las reacciones de recombinación $\text{CF}_2 + \text{CFCl} \rightarrow \text{CF}_2\text{CFCl}$ y $\text{CFCl} + \text{CFCl} \rightarrow \text{CFCICFCI}$ a 297 K. Ambos radicales se generaron por fotodisociación de CF_2CFCl en presencia de He a 193 nm. El curso de la reacción se siguió detectando al radical CF_2 por espectrofotometría de absorción resuelta en el tiempo a 258 nm. Esto permitió determinar las constantes de velocidad de las reacciones mencionadas. Se realizó un análisis termodinámico teórico mediante la teoría del funcional de la densidad y cinético con el modelo de canales estadísticamente adiabático.

3.1 Fotólisis de C_2F_4

- 3.1.1 Producción de Radicales CF_2
- 3.1.2 Cálculo de la Sección Eficaz de Absorción del CF_2

3.2 Fotólisis de $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$

- 3.2.1 Integración Numérica del Mecanismo de Reacción
- 3.2.2 Determinación de la Eficiencia Cuántica de Absorción del CF_2

3.3 Cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad

- 3.3.1 Evaluación de los Datos Termoquímicos

3.4 Cálculos con el Modelo del Canal Estadísticamente Adiabático (SACM)

3. FOTÓLISIS FLASH DE CF₂CFCI ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES CF₂ + CFCI → CF₂CFCI Y CFCI + CFCI → CFCICFCI

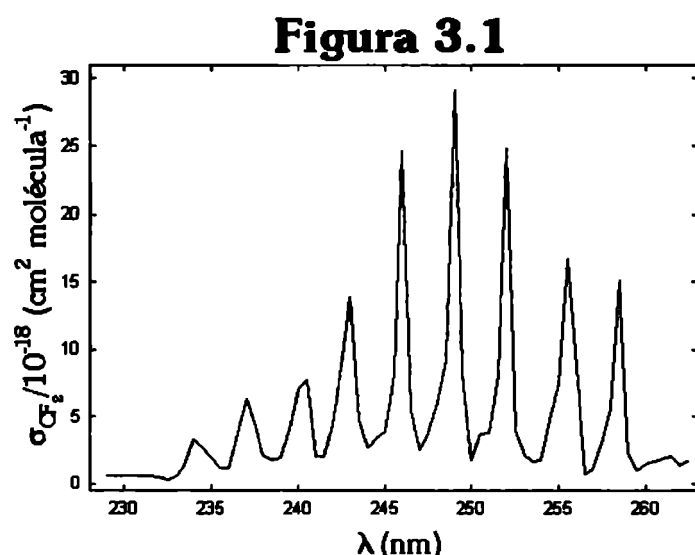
3.1 FOTÓLISIS DE C₂F₄

3.1.1 Producción de Radicales CF₂

Los radicales CF₂ se generaron fotolizando C₂F₄ a 193 nm empleando el equipo descrito en la sección 1.2.2. La técnica experimental fue explicada en detalle en las secciones 1.1.1 y 1.1.2. El objetivo de producir radicales CF₂ es poder conocer su sección eficaz de absorción a la longitud de onda de análisis para, posteriormente, calcular las concentraciones absolutas del mismo y con éstas, realizar las simulaciones numéricas que nos llevarán a conocer las constantes de velocidad de las reacciones en las que participa este radical.

El C₂F₄ es un precursor ideal para la producción de CF₂ porque el enlace C=C es débil (17-29 kcal mol⁻¹)^(1,2) y se rompe fácilmente por irradiación con luz de aproximadamente 200 nm. Se conoce que los dos fotofragmentos de CF₂ se forman en el estado singlete fundamental ¹A₁. Un segundo canal de disociación energéticamente posible, también involucra la ruptura del enlace C=C y la producción de dos fragmentos

de CF₂. Este canal correlaciona la formación de un radical en su estado fundamental CF₂ (¹A₁) y uno en estado excitado CF₂ (³B₁),⁽³⁾ pero éste es ignorado porque la pequeña fracción de radicales CF₂ (³B₁) electrónicamente excitados que se forman, se desexcitan colisionalmente⁽⁴⁾ de forma muy rápida no interfiriendo de esa manera con las



Espectro de absorción del radical CF₂⁽¹⁾

reacciones del CF₂ (¹A₁). El radical CF₂ exhibe un intenso espectro de emisión en el rango de 240-325nm.⁽⁵⁾ El mismo sistema de bandas también se observa en absorción.⁽⁶⁾ Además, se ha determinado para la eficiencia cuántica de formación del CF₂ a ésta

longitud de onda el valor 2 y se conoce su sección eficaz de absorción UV en la región comprendida entre 229,0 y 262,5nm,⁽⁷⁾ como se muestra en la Figura 3.1.

En estos experimentos se promediaron 30 pulsos de láser para obtener señales con una relación señal-ruido confiable para un análisis cinético cuantitativo. Las rendijas de entrada y de salida del monocromador se fijaron en 4 y 2 nm respectivamente y se empleó un blaze de 300. La resolución espectral resultante es $\Delta\lambda_{\text{FWHM}} = 1,9$ nm. Con los datos así obtenidos se graficó la absorbancia y la inversa de la absorbancia en función del tiempo, ésta última se analizó con un ajuste de mínimos cuadrados. Este procedimiento se utilizó para determinar la relación k/σ , que depende linealmente con el tiempo para un proceso de segundo orden, donde k es la constante para la reacción de recombinación de los radicales CF₂ ($\text{CF}_2 + \text{CF}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{M}$) y σ es la sección eficaz efectiva de absorción del CF₂ a una longitud de onda dada. Una vez conocido el valor de σ , se lo utilizó para calcular las concentraciones absolutas de este radical a partir de la absorbancia resuelta en el tiempo.

3.1.2 Determinación de la Sección Eficaz de Absorción del CF₂

Para la reacción $\text{CF}_2 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4$ la ecuación de la velocidad es:

$$-\frac{d[\text{CF}_2]}{dt} = 2k[\text{CF}_2]^2 \quad (3.1)$$

se reagrupa y se integra,

$$-\int_{[\text{CF}_2]_0}^{[\text{CF}_2]} \frac{d[\text{CF}_2]}{[\text{CF}_2]^2} = 2k \int_0^t dt \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{[\text{CF}_2]_0} - \frac{1}{[\text{CF}_2]} = 2kt \quad (3.3)$$

y por la ley de Lambert-Beer se sabe que:

$$[\text{CF}_2] = \frac{\ln(I_0/I)}{l\sigma} \quad (3.4)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente sobre la muestra (el gas que absorbe la radiación) e I la intensidad transmitida luego de pasar por la misma. Reemplazando en (3.3) y reordenando se obtiene:

$$\frac{1}{\ln(I_0/I)} = \frac{2k}{\sigma l} t + \text{constante} \quad (3.5)$$

Luego, graficando $\frac{1}{\ln(I_0/I)}$ en función de t se obtiene una recta con pendiente $m = \frac{2k}{\sigma l}$

de donde conociendo k podemos calcular σ :

$$\sigma = \frac{2k}{l m} \quad (3.6)$$

Para realizar los experimentos se cargó la celda de reacción (como se explicó en 1.4) con 6,0 Torr de C₂F₄ y 544,2 Torr de He. Los experimentos se llevaron a cabo a 297±2 K.

Tras la fotólisis del C₂F₄ se observó una señal típica de absorción que sigue un decaimiento de segundo orden, como se puede apreciar en la Figura 3.2, resultado del promedio de 30 pulsos de láser tras haber irradiado previamente la muestra con otros 31 pulsos. En la Figura 3.3 se ha graficado la dependencia inversa con la absorbancia en

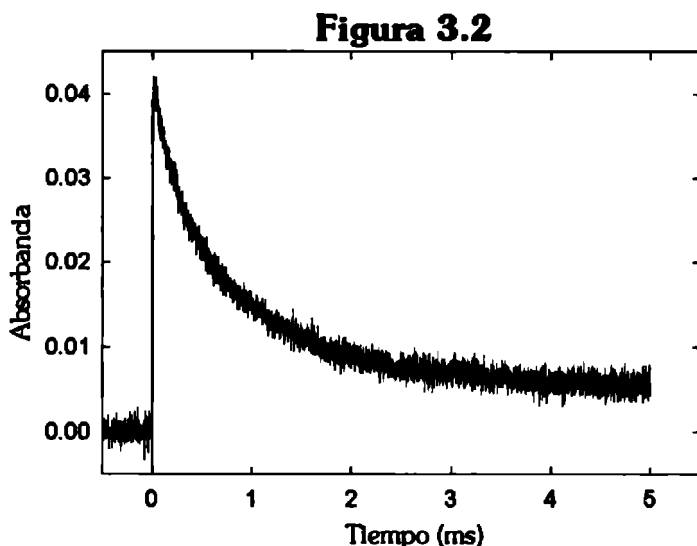


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF₂ a 258 nm tras la fotólisis de 6,2 Torr de C₂F₄ en presencia de 544,2 Torr de He. (HV=1000 V; R_w= 22 kΩ)

función del tiempo anteriormente mencionada. No se observaron reacciones secundarias en este sistema. En efecto, se conoce que el CF₂ dimeriza siguiendo una cinética de segundo orden y no reacciona con el C₂F₄.^(7,8)

De acuerdo con la ec. 3.6, para determinar σ se necesita conocer la constante de velocidad para la recombinación de los radicales CF₂ (reacción III.1). Esta reacción se encuentra en la región alta del

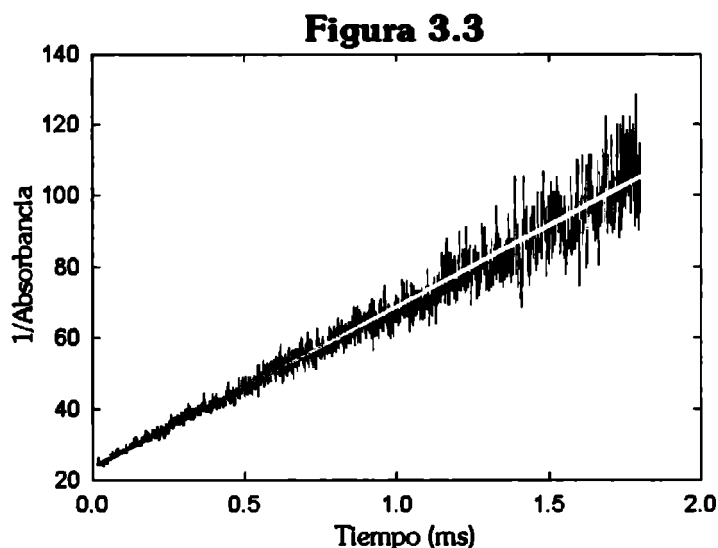


Gráfico de 1/Absorbancia en función del tiempo para la Figura 3.2. El trazo continuo corresponde al ajuste de los datos.

falloff y es, dentro de los errores experimentales, esencialmente independiente de la presión total en la mayoría de las condiciones experimentales.^(7,8-10)

En promedio, las constantes medidas a alta presión informadas en las Ref. [7,8-11] están en muy buen acuerdo con el valor $k_{\infty} = 4,0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtenido más recientemente.⁽⁸⁾

Puesto que el C₂F₄ no se degrada durante la fotólisis, se empleó una sola muestra de C₂F₄/He y se la irradió de acuerdo al detalle indicado en la Tabla 3.1. Los valores de σ se derivaron usando la ec. 3.6 y el k_{∞} indicado arriba.

Tabla 3.1 Resultados del análisis de los experimentos de fotólisis a 193 nm del sistema C₂F₄/He (Figura 3.3)

C ₂ F ₄ (Torr)	He (Torr)	Pulsos	σ (cm ² molécula ⁻¹)
6,0	544,2	31	1,41x10 ⁻¹⁸
6,0	544,2	30	1,64x10 ⁻¹⁸
6,0	544,2	30	1,32x10 ⁻¹⁸

El valor promedio obtenido (base e) a la longitud de onda (258±1,9) nm es

$$\sigma_{\text{CF}_2} = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$$

3.2 FOTOLISIS DE CF₂CFCI

Figura 3.4

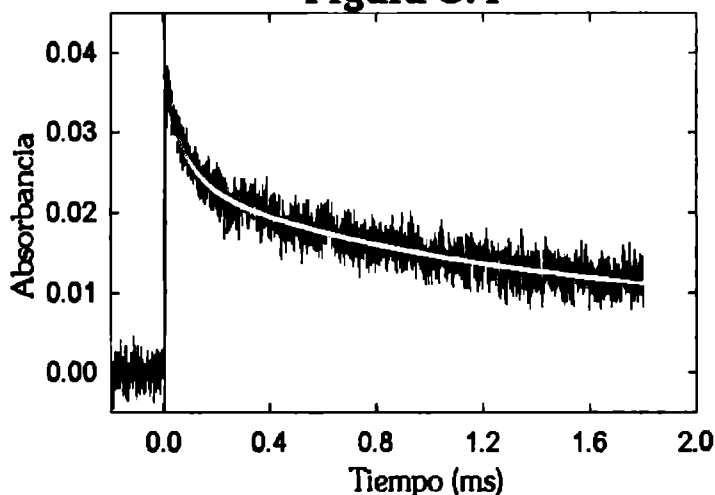


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF₂ a 258 nm, registrado tras la fotólisis de 5,9 Torr de CF₂CFCI en presencia de 583,6 Torr de He. La línea sólida es el resultado del modelado descrito en el texto.

conteniendo 5,9 Torr de CF₂CFCI y 583,6 Torr de He en las mismas condiciones experimentales de la fotólisis de C₂F₄ (sección 3.1.2). En estos experimentos se promediaron con el osciloscopio entre 10 y 30 pulsos de radiación de 193 nm. Como se

Figura 3.5

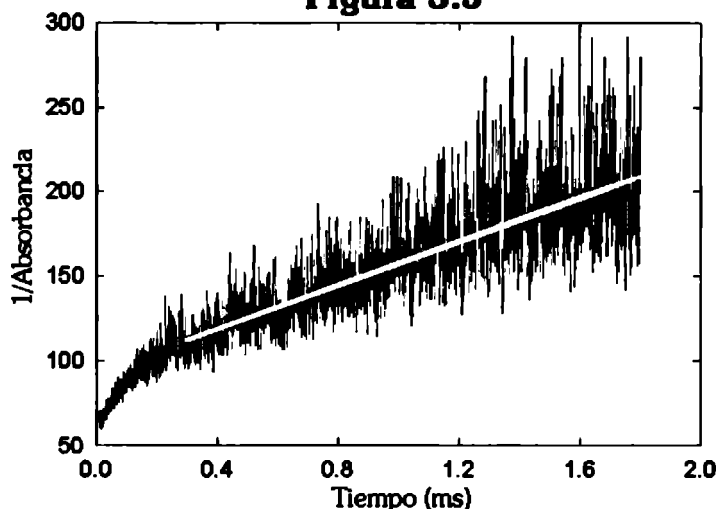


Gráfico de 1/Absorbancia en función del tiempo de la Figura 3.4. La línea recta corresponde al ajuste de la parte de la señal atribuida al decaimiento del radical CF₂ según la Ec. (III.1)

El CF₂CFCI absorbe fuertemente a longitudes de onda mayores que la correspondiente a su límite de disociación del enlace C=C. Por otro lado, no presenta una absorción apreciable a la longitud de onda de análisis de 258 nm,⁽¹²⁾ como se puede ver en la sección 1.5.2, tampoco el radical CFCI presenta absorción a esta longitud de onda.⁽¹³⁾

En la Figura 3.4 se observa una señal obtenida luego de fotolizar una muestra

observa en la figura mencionada, la traza registrada muestra un pronunciado decaimiento de la absorbancia del radical CF₂ a lo largo de los primeros 300 μs después de la fotodisociación, seguido por un decaimiento menos pronunciado, que se puede verse en la Figura 3.4. Una representación más práctica se muestra en la Figura 3.5. Aquí puede apreciarse claramente que no es posible ajustar apropiadamente

la curva experimental mediante un simple proceso cinético de segundo orden. Esta zona de la señal se asignó a la concurrencia simultánea de los procesos de recombinación entre los radicales CF₂ y CFCl para regenerar el CF₂CFCl y la recombinación entre dos radicales CFCl para formar el dímero CFCICFCl. A tiempos más largos la señal sigue una ley de segundo orden similar a la que se observó en la fotólisis del C₂F₄. Esta parte de la señal se puede atribuir exclusivamente a la recombinación de CF₂ porque, dentro de los límites de error, la representación lineal conduce a los mismos valores para la relación k/σ_{CF_2} en los experimentos realizados con C₂F₄ y CF₂CFCl.

3.2.1 Integración Numérica del Mecanismo de Reacción

El análisis cinético de las señales de absorción implica un detallado conocimiento de la evolución temporal de la concentración del radical CF₂. Esto requiere la resolución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales que resultan del mecanismo de reacción. Para realizar un análisis completo de las señales (aproximadamente 25.000 datos de tensión en función del tiempo) se requiere mucho tiempo de cálculo. Por tal motivo se implementó un método simple para disminuir, sin pérdida apreciable de exactitud, la tarea de cálculo. En esta sección se indicará la estrategia seguida para este fin.

En principio se observó que resultaba más práctico analizar la señal linealizada indicada, por ejemplo, en la Figura 3.5. Se consideró inicialmente la parte de la curva comprendida entre 0 y 0,12 ms. Se realizó para ello un primer ajuste lineal aproximado con el objeto de establecer la ecuación de la recta que mejor representaba a esta región de la traza, $A+B*t$. Posteriormente, se repitió el procedimiento para la región comprendida entre 0,2 y 1,8 ms, derivándose así $C+D*t$. Una vez obtenidas las dos rectas se usó una función exponencial simple para obtener una expresión analítica que correlacionara suavemente ambas partes de la señal de absorción. Luego de probar varias funciones de *switching* se eligió la siguiente

$$1/\ln(I_0/I) = (A+B*t) \exp(-E*t) + (C+D*t) (1 - \exp(-E*t)) \quad (3.7)$$

Usando como primera aproximación los parámetros A, B, C y D obtenidos al ajustar por separado ambas porciones de la curva, se buscaron los valores finales de A, B, C, D y el parámetro de la función de *switching* E que mejor ajustaba a la señal en

consideración. Para el caso particular de la señal mostrada en la Figura 3.5 los parámetros obtenidos son: A=25,96, B=24,39 ms⁻¹, C=40,92, D=27,47 ms⁻¹ y E=-10,20 ms⁻¹. Posteriormente, se empleó la ecuación derivada para calcular valores de absorbancia y concentración del radical CF₂ a ciertos tiempos a fin de reproducir la curva experimental con un número reducido de puntos y emplearla para realizar la simulación numérica de las reacciones que interpretan el comportamiento observado y así, calcular las constantes de velocidad k₂ y k₃.

El comportamiento observado se interpretó con el siguiente mecanismo:



donde M es un tercer cuerpo, en este caso He, que ayuda a estabilizar el aducto vibracionalmente excitado formado inicialmente en el proceso de asociación. Se supone que, como en el sistema similar C₂F₄/He, ni el CF₂ ni el CFCI reaccionan con la CF₂CFCI.

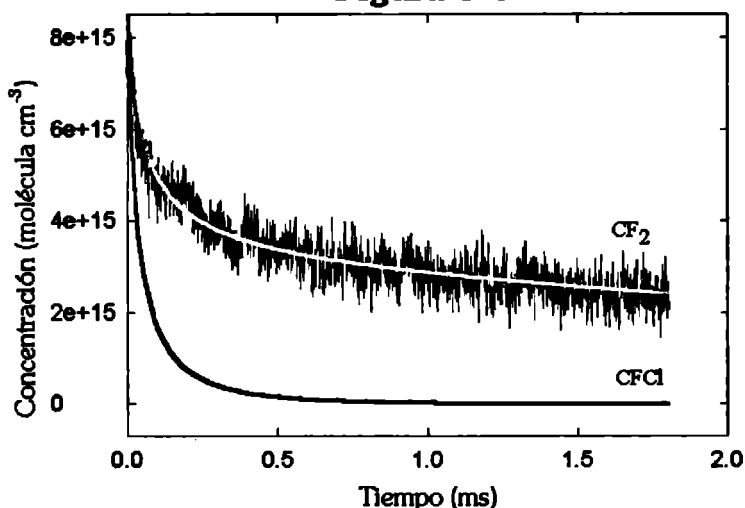
Para la integración del sistema de ecuaciones diferenciales se empleó el método de Runge-Kutta. Los parámetros de partida utilizados para el cálculo de la señal de la Figura 3.4 son [CF₂]₀ = [CFCI]₀ = 4,56x10¹⁵ moléculas cm⁻³, [CF₂CFCI]₀ = 1,9x10¹⁷ moléculas cm⁻³, k₁ = 4x10⁻¹⁴ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ y principalmente k₂ y k₃.

Para analizar las señales obtenidas para las distintas presiones de CF₂CFCI se procedió de forma general como se describe a continuación:

- ✓ Se utilizó el programa *ModelMaker 3.0.2* para integrar el sistema de ecuaciones diferenciales arriba detallado correspondiente al mecanismo de reacción III.1-III.3.
- ✓ Se tomó como primera aproximación [CF₂]₀=[CFCI]₀= 4,56x10¹⁵ molécula cm⁻³ (este valor se obtuvo por extrapolación del gráfico 1/absorbancia vs. tiempo), k₁=(4,01±0,51)x10⁻¹⁴,⁽⁸⁾ k₂=(10±8)x10⁻¹³⁽¹⁰⁾ y k₃= 1,3x10⁻¹³⁽¹⁴⁾ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹, valores tomados de la literatura para condiciones experimentales diferentes a las nuestras. Dejando fijos los valores de las tres constantes se ajustó primero la concentración inicial de ambos radicales. Una vez hecho esto, se fijaron los valores de [CF₂]₀, [CFCI]₀, y k₁ y se procedió a ajustar k₂ y k₃.

- ✓ Teniendo las concentraciones iniciales, k_2 y k_3 , que mejor ajustan a la señal, se repitió la operación fijando k_1 y ajustando todos los demás parámetros hasta encontrar la combinación de valores que mejor ajustan a los datos experimentales. También se probó ajustando k_1 , pero los valores obtenidos para esta constante de velocidad están, dentro de los errores experimentales, en muy buen acuerdo con los datos de la literatura. La calidad de los ajustes obtenidos se muestra en las Figuras 3.5 y 3.6.

Figura 3.6



Dependencia de la concentración de CF₂ con el tiempo observada a 258 nm, tras fotolizar 10,1 Torr de CF₂CFCI. La línea sólida es el resultado del modelado descrito en el texto. La línea de puntos muestra la evolución de la concentración de CFCI.

En la Figura 3.6 también se representa la evolución temporal de la concentración calculada de CFCI. Como se puede observar la concentración de CFCI decae con mayor rapidez que la de CF₂, como es de esperarse, debido a que de los dos caminos por los cuales se consume este radical, $CFCI + CFCI + M \rightarrow CFCICFCI + M$, posee una constante de velocidad más elevada.

En un análisis preliminar, se obtuvo la sección eficaz de absorción del radical CF₂ (σ_{CF_2}) para cada señal obtenida tras la fotodisociación de CF₂CFCI, esto se consiguió analizando matemáticamente la porción de la señal que corresponde al decaimiento de este radical, como se muestra en la Figura 3.5, aplicando la Ec. (3.7) se obtiene el coeficiente D que representa la pendiente de esa porción de la señal, luego se aplica la Ec. (3.6) y se obtiene σ_{CF_2} . Con la sección eficaz de absorción obtenida de cada señal como parámetro de partida y los valores conocidos de k_1 , k_2 y k_3 , se realizó un ajuste de estos parámetros. Se procedió de forma similar a la descrita anteriormente pero tras ajustar las constantes de velocidad se ajustó σ_{CF_2} . Los resultados de estas simulaciones se muestran

en la Tabla 3.2. Como se puede ver, $k_1 = (3 \pm 1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ concuerda bastante bien con los valores conocidos: $(1,4 \pm 1,0) \times 10^{-14}$,⁽⁹⁾ $(3,6 \pm 0,3) \times 10^{-14}$,⁽¹⁰⁾ $(4,3 \pm 0,6) \times 10^{-14}$ ⁽⁷⁾ y $(4,0 \pm 0,5) \times 10^{-14}$ ⁽⁸⁾ $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Por otro lado $\sigma_{\text{CF}_2} = (1,9 \pm 1,5) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ se aproxima bastante al valor obtenido experimentalmente en la sección 3.1.2.

Tabla 3.2

Resultado de la simulación numérica del mecanismo que incluye las reacciones (III.1)-(III.3) para el análisis de la fotólisis del sistema C₂F₃Cl/He a 193 nm. Se presentan las presiones de los reactivos en Torr, junto con los resultados de la concentración inicial del radical CF₂ (molécula cm⁻³), las constantes de velocidad para las tres reacciones del mecanismo (cm³ molécula⁻¹ s⁻¹) y la sección eficaz de absorción de CF₂ (cm² molécula⁻¹, base e).

C ₂ F ₃ Cl (Torr)	He (Torr)	[CF ₂] ₀	k ₁	k ₂	k ₃	σ _{CF₂}
3,8	546,2	9,89x10 ¹⁵	2,2 x10 ⁻¹⁴	4,9 x10 ⁻¹³	1,1 x10 ⁻¹²	1,7 x10 ⁻¹⁸
3,8	546,2	7,58 x10 ¹⁵	2,8 x10 ⁻¹⁴	8,8 x10 ⁻¹³	1,2 x10 ⁻¹²	4,9 x10 ⁻¹⁸
3,8	546,2	8,23 x10 ¹⁵	1,1 x10 ⁻¹⁴	8,3 x10 ⁻¹³	6,3 x10 ⁻¹³	8,7 x10 ⁻¹⁸
3,8	546,2	7,03 x10 ¹⁵	3,3 x10 ⁻¹⁴	6,7 x10 ⁻¹³	8,0 x10 ⁻¹³	1,1 x10 ⁻¹⁸
5,9	583,6	1,08 x10 ¹⁶	4,2 x10 ⁻¹⁴	7,9 x10 ⁻¹³	1,5 x10 ⁻¹²	1,3 x10 ⁻¹⁸
5,9	583,6	8,25 x10 ¹⁵	3,0 x10 ⁻¹⁴	4,3 x10 ⁻¹³	7,4 x10 ⁻¹³	1,5 x10 ⁻¹⁸

Como se puede ver $k_1 = (3 \pm 1) \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ resultante como promedio de las simulaciones realizadas concuerda bastante bien con los valores conocidos^(1, 8, 9, 10) de la misma dentro de los errores experimentales y $k_2 = (7 \pm 2) \times 10^{-13}$, $k_3 = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $\sigma_{\text{CF}_2} = (1,9 \pm 1,5) \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ (base e).

Empleando los resultados mostrados en la Tabla 3.2 como parámetros de partida se realizó un nuevo ajuste, ésta vez se dejó fijo el valor conocido de $k_1 = (4,01 \pm 0,51) \times 10^{-14}$ ⁽⁶⁾ $\text{cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, con el que se había calculado la sección eficaz de absorción del CF₂ en la sección 3.1.2 y se ajustaron las constantes de velocidad correspondientes a las reacciones (III.2) y (III.3), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.

Por último y para verificar que nuestros resultados experimentales concuerdan con los valores obtenidos en trabajos previos se realizó un tercer ajuste. Esta vez se empleó la Ec. (3.7) derivada en la sección 3.3.1 para calcular valores de absorbancia y concentración del radical CF₂ a ciertos tiempos. Esto permite reproducir la curva experimental con un número reducido de puntos y sin emplear el valor de σ_{CF_2} obtenido en la sección 3.1.2.

La simulación numérica de las curvas resultantes empleando las tres reacciones conduce a las constantes, k_1 , k_2 y k_3 , que interpretan el comportamiento observado. Los resultados se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.3

Resultado de la simulación numérica del mecanismo que incluye las reacciones (III.1)-(III.3) para el análisis de la fotólisis del sistema C₂F₃Cl/He a 193 nm. Se presentan las presiones de los reactivos en Torr, junto con los resultados de la concentración inicial del radical CF₂ (molécula cm⁻³) y las constantes de velocidad para las reacciones (III.2) y (III.3) del mecanismo (cm³ molécula⁻¹ s⁻¹).

C ₂ F ₃ Cl (Torr)	He (Torr)	[CF ₂] ₀	k ₂	k ₃
3,8	546,2	1,02x10 ¹⁶	9,4 x10 ⁻¹³	4,6 x10 ⁻¹²
3,8	546,2	7,60 x10 ¹⁵	1,2 x10 ⁻¹²	1,8 x10 ⁻¹²
3,8	546,2	8,30 x10 ¹⁵	1,5 x10 ⁻¹²	1,4 x10 ⁻¹²
3,8	546,2	7,00 x10 ¹⁵	8,4 x10 ⁻¹³	9,5 x10 ⁻¹³
5,9	583,6	1,06 x10 ¹⁶	6,7 x10 ⁻¹³	1,1 x10 ⁻¹²
5,9	583,6	8,39 x10 ¹⁵	5,9 x10 ⁻¹³	1,5 x10 ⁻¹²

Los valores promedio resultantes de las simulaciones realizadas son $k_2 = (1,0 \pm 0,3) \times 10^{-12}$ y $k_3 = (2 \pm 1) \times 10^{-12}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹.

Tabla 3.4

Resultado de la simulación numérica del mecanismo que incluye las reacciones (III.1)-(III.3) para el análisis de la fotólisis del sistema C₂F₃Cl/He a 193 nm. Se presentan las presiones de los reactivos en Torr, junto con los resultados de la concentración inicial del radical CF₂ (molécula cm⁻³) y las constantes de velocidad para las tres reacciones del mecanismo (cm³ molécula⁻¹ s⁻¹).

C ₂ F ₃ Cl (Torr)	He (Torr)	[CF ₂] ₀	k ₁	k ₂	k ₃
3,8	546,2	9,89x10 ¹⁵	1,9 x10 ⁻¹⁴	4,3 x10 ⁻¹³	9,5 x10 ⁻¹³
3,8	546,2	7,58 x10 ¹⁵	3,6 x10 ⁻¹⁴	1,2 x10 ⁻¹²	1,6 x10 ⁻¹²
3,8	546,2	8,23 x10 ¹⁵	1,8 x10 ⁻¹⁴	1,4 x10 ⁻¹²	1,0 x10 ⁻¹²
3,8	546,2	7,03 x10 ¹⁵	4,3 x10 ⁻¹⁴	8,8 x10 ⁻¹³	1,1 x10 ⁻¹²
5,9	583,6	1,08 x10 ¹⁶	4,6 x10 ⁻¹⁴	8,8 x10 ⁻¹³	1,7 x10 ⁻¹²
5,9	583,6	8,25 x10 ¹⁵	3,0 x10 ⁻¹⁴	4,3 x10 ⁻¹³	7,5 x10 ⁻¹³

Como se puede ver $k_1=(3\pm 1)\times 10^{-14}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ promedio resultante de las simulaciones realizadas concuerda bastante bien, dentro de los errores experimentales, con los valores conocidos: $(1,4\pm 1,0)\times 10^{-14}$,⁽⁷⁾ $(3,6\pm 0,3)\times 10^{-14}$,⁽⁸⁾ $(4,3\pm 0,6)\times 10^{-14}$ ⁽¹⁾ y $(4,0\pm 0,5)\times 10^{-14}$ ⁽⁶⁾ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ de la misma. Para las reacciones (III.2) y (III.3) se obtuvieron $k_2=(9\pm 2)\times 10^{-13}$ y $k_3=(1,2\pm 0,2)\times 10^{-12}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ respectivamente.

3.2.2 Determinación de la Eficiencia Cuántica de Formación del CF₂

Hasta ahora se ha supuesto que la fotodisociación de CF₂CFCl conduce a la formación de solamente radicales CF₂ y CFCl. Sin embargo, nuestros experimentos no permiten excluir la formación de otras especies tales como CF₂CF y Cl ó CF₂CCl y F. Sin embargo, experimentos posteriores a la finalización de esta investigación sugieren que los tres procesos mencionados contribuyen al proceso fotolítico primario.⁽¹⁵⁾ Un análisis considerando la formación de CF₂CF y Cl además de CF₂ y CFCl se detalla a continuación. La simulación numérica con todos estos procesos primarios se considera en el Capítulo 4.

Si además del CF₂ también el CF₂CF absorbe a la longitud de onda de análisis de 258 nm, la eficiencia cuántica de formación de CF₂ (ϕ_{CF_2}) en la fotodisociación de CF₂CFCl se puede deducir a partir de las señales de absorbancia obtenidas de la fotólisis de C₂F₄ y C₂F₃Cl. En la expresión (3.8)

$$\phi_{CF_2} = 2 \left(\frac{A_{C_2F_4}}{A_{C_2F_3Cl}} \right) \left(\frac{A_{2,t=0} - A_{C_2F_3,t=0}}{A_{1,t=0}} \right) \quad (3.8)$$

el número 2 es la eficiencia cuántica de formación del CF₂ en la fotólisis de C₂F₄ a 193 nm.⁽¹⁾ La relación de las absorbancias para el C₂F₄ y C₂F₃Cl se calculó usando los valores de la secciones eficaces de absorción de C₂F₄ ($5,2\times 10^{-18}$ cm² molécula⁻¹ ⁽¹⁾) y de C₂F₃Cl ($3,6\times 10^{-18}$ cm² molécula⁻¹ ⁽¹²⁾) a 258 nm, resultando $A_{C_2F_4}/A_{C_2F_3Cl} = 1,5$. Los valores $A_{1,t=0} = 0,044$ y $A_{2,t=0} = 0,016$ se obtuvieron extrapolando a tiempo cero los gráficos de 1/absorbancia en función del tiempo para las señales obtenidas en las fotólisis de C₂F₄ y C₂F₃Cl. Con $A_{C_2F_3,t=0}$ se denota la eventual contribución del CF₂CF a la absorbancia inicial a 258 nm. Si se considera que el único canal operativo es el que da CF₂ + CCIF se obtiene, a partir de la expresión 3.8, el valor $\phi_{CF_2} = 1,1$. Se obtendría un valor similar de

ϕ_{CF_2} si el radical CF₂CF se formara apreciablemente pero tuviera una sección eficaz de absorción muy pequeña a 258 nm. Desgraciadamente, no se conoce el espectro de absorción completo del radical CF₂CF. El único dato conocido ha sido estimado a partir del modelado del mecanismo de reacción de la fotólisis de C₃F₆ a 193 nm.⁽⁸⁾ El valor determinado a 249 nm es 1,6x10⁻¹⁸ cm² molécula⁻¹. Sin embargo, debido a la posible estructura fina del espectro (ver Figura 3.1 para el CF₂) no se puede inferir a partir de este valor el correspondiente a 258 nm. Por consiguiente, no se puede conocer con precisión la concentración del radical CF₂CF a partir de nuestros experimentos. En el capítulo 4 se detalla la simulación numérica del sistema considerando las eficiencias de formación de los tres canales arriba indicados.

Similarmente al sistema CF₂/C₂F₄,^(7,8,10) se encontró que ni el CF₂ ni el CFCl reaccionan con el CF₂CFCl. Experimentos llevados a cabo variando la presión del CF₂CFCl entre 6 y 50 Torr muestran una evolución en el tiempo similar del CF₂. Estos resultados son consistentes con el límite superior de la constante de velocidad de 1x10⁻¹⁵ cm³ molécula⁻¹s⁻¹ estimada para la reacción entre el CFCl y el CF₂CFCl.⁽¹⁴⁾

Los coeficientes de velocidad k_2 y k_3 fueron determinados a partir de la simulación numérica de los decaimientos observados con las reacciones (III.1) a (III.3). La velocidad de decaimiento no se alteró con el cambio de la presión del gas diluyente. De hecho, no se observó una dependencia apreciable entre 6 Torr y 750 Torr de He. Esto indica que las constantes de velocidad medidas están muy próximas a sus respectivos límites de alta presión. Los valores siguientes fueron obtenidos de un promedio de 19 experimentos:

$$k_{\infty,2} = (9 \pm 2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\infty,3} = (1,2 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

A continuación se da una justificación de las reacciones asociativas propuestas (III.2) y (III.3) frente a otros procesos.

3.3 CÁLCULOS DE LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

Para justificar el mecanismo propuesto se realizó el análisis termoquímico de otros posibles mecanismos de reacción de los radicales formados en la fotodisociación de CF₂CFCl, en los que se propone la formación de átomos de cloro.

Para ello se tuvieron en cuenta las siguientes reacciones:



Estos procesos, según un trabajo reciente, constituyen el proceso secuencial que lleva a la formación de átomos de Cl en la descomposición térmica de CCl₃F en experimentos de ondas de choque reflejadas en un rango de temperaturas comprendido entre 1279 y 1950 K.⁽¹⁶⁾ En este trabajo se determinó la constante de velocidad para el proceso global formado por las reacciones (III.4) y (III.5). El valor hallado, ajustando la dependencia de la concentración de los átomos de Cl con el tiempo medida por espectroscopia de absorción de resonancia atómica, fue $1,0 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ante la eventualidad de que se formaran átomos de Cl en nuestras condiciones experimentales, se exploró la posible participación de estas reacciones junto con la reacción (III.6):



Para estos cálculos se usó la teoría del funcional de la densidad. Esta teoría, se ha aplicado en muchos sistemas que involucran la participación de especies fluorocarbonadas, prediciendo estructuras moleculares, frecuencias vibracionales armónicas, energías de disociación de enlaces, entalpías de formación, estados de transición y energías de reacción. Un método en particular, el popular funcional B3LYP, ofrece resultados que concuerdan aceptablemente con datos experimentales. Este método emplea una combinación lineal de tres factores: la energía de Hartree-Fock (HF), la corrección del gradiente de densidad de Becke,^(17,18) y la corrección de correlación LYP de Lee, Yang y Parr.⁽¹⁹⁾ Los tres parámetros fueron determinados mediante un ajuste de mínimos cuadrados a un grupo numeroso de datos experimentales que incluyen energías de atomización, potenciales de ionización, y afinidades electrónicas. Los cálculos fueron ejecutados con el programa Gaussian 98.⁽²⁰⁾

Las geometrías de equilibrio de todas las moléculas involucradas fueron optimizadas con la base 6-311+G(d). La base es la representación matemática de los orbitales moleculares. Los valores calculados que se esperan para el operador $\langle S^2 \rangle$ para el

Cl, C₂F₃ y CFCICF están cerca del valor correcto 0,75 para un doblete puro. Las frecuencias vibracionales armónicas fueron calculadas usando derivadas analíticas de energía. Ninguna de las frecuencias vibracionales fue llevada a escala porque el factor de escala para B3LYP con la base empleada es muy cercano a la unidad.⁽²¹⁻²²⁾ Para obtener energías más confiables, se realizaron cálculos de energía (*single-point*) con el funcional B3LYP/6-311+G(3df) con geometrías optimizadas al nivel B3LYP/6-311+G(d). Este nivel de teoría proporciona resultados confiables para un gran número de moléculas con desviaciones absolutas medias típicas de aproximadamente 3 kcal mol⁻¹.⁽²³⁾ En la Tabla 3.5 se dan las entalpías de las reacciones calculadas.

Tabla 3.5

 Entalpías de reacción (kcal mol⁻¹)

Reacción	$\Delta_r H^\circ_0$	$\Delta_r H^\circ_{298}$
CFCl + CF ₂ → CF ₂ CFCI	-80,5	-81,5
CFCl + CFCI → CFCICFCI	-92,0	-92,9
Cl + C ₂ F ₃ → CF ₂ CFCI	-91,3	-90,6
Cl + CFCICF → CFCICFCI	-91,3	-90,7
Cl + C ₂ F ₂ → CFCICF	-41,3	-40,8

A partir de estos valores, se pudieron estimar las entalpías de reacción para las reacciones (III.4) y (III.6). Los valores encontrados fueron de -0,7 y 10,8 kcal mol⁻¹ a 0 K, -2,2 y 9,1 kcal mol⁻¹ respectivamente a 298 K. Las entalpías calculadas indican que el CF₂CFCI se forma seguramente en la reacción de asociación entre los radicales CF₂ y CFCI y, en las presentes condiciones, se puede despreciar la formación de los átomos de Cl por la reacción (III.6) que es endotérmica. Por otro lado, los cálculos muestran que la reacción (III.4) es casi termoneutra y, en consecuencia, se debe desarrollar un análisis cinético detallado para dilucidar que papel juega la reacción (III.4) a temperatura ambiente.

3.3.1 Evaluación de los Datos Termoquímicos

Antes del desarrollo del análisis cinético, es importante evaluar la confiabilidad de los datos termoquímicos. Para esto se utilizó la aproximación de esquemas de reacciones isodérmicas que permite evaluar la entalpía de formación de las moléculas C₂F₂Cl₂, C₂ClF₂ y C₂F₃. En esta clase de reacciones los reactivos y productos contienen el mismo número y tipo de enlaces.⁽²⁴⁾ Por esto, el número de enlaces disociados y formados se conservan, y

puede decirse que los errores debido a defectos en la base y la energía electrónica de correlación se cancelan. Debe notarse que las reacciones de formación de enlaces dadas en la Tabla 3.5 no son isodérmicas. Todos los cálculos se realizaron con el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p). Para un grupo dado de moléculas son posibles muchas opciones diferentes de reacciones. La entalpía de reacción $\Delta_r H_{298}^\circ$ se calcula sumando a la energía total de cada molécula, la energía del punto cero y la corrección térmica de la energía interna (298 K, 1 atm). Luego se calcula la entalpía de formación de la molécula de interés, $\Delta_f H^\circ$ empleando para las otras moléculas que forman la reacción, valores experimentales de entalpías de formación bien conocidos. Se han seleccionado las reacciones presentadas en la Tabla 3.6 y las siguientes entalpías de formación experimentales estándares para analizarlas: -58 (CHF₂), -15 (CHClF), -120,8 (C₂ClF₃), -67 (CClF₂), -22 (CCl₂F), -112 (CF₃), -157,4 (C₂F₄), -166,8 (CHF₃), -8 (CH₂F), 30 (CHF), -124 (C₂H₂F₃), -17,9 (CH₄), -17 (C₂H₄F), -19,6 (CH₃Cl), -71 (C₂H₃F₂) y 29 kcal mol⁻¹ (CH₂Cl). El valor de la Ref. [25] se usa para el CF₂CFCI y el de la Ref. [26] se emplea para el C₂F₄ y CHF. Todas las otras entalpías se tomaron de la Ref. [27]. Si las energías de enlace fueran estrictamente aditivas, los valores de $\Delta_r H_{298}^\circ$ deberían ser cero. Las entalpías de formación calculadas para las moléculas CFCICFCI, CFCICF y C₂F₃, se resumen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.6

Entalpías de reacciones isodérmicas y entalpías de formación de CFCICFCI, CFCICF y CF₂CF (kcal mol⁻¹).

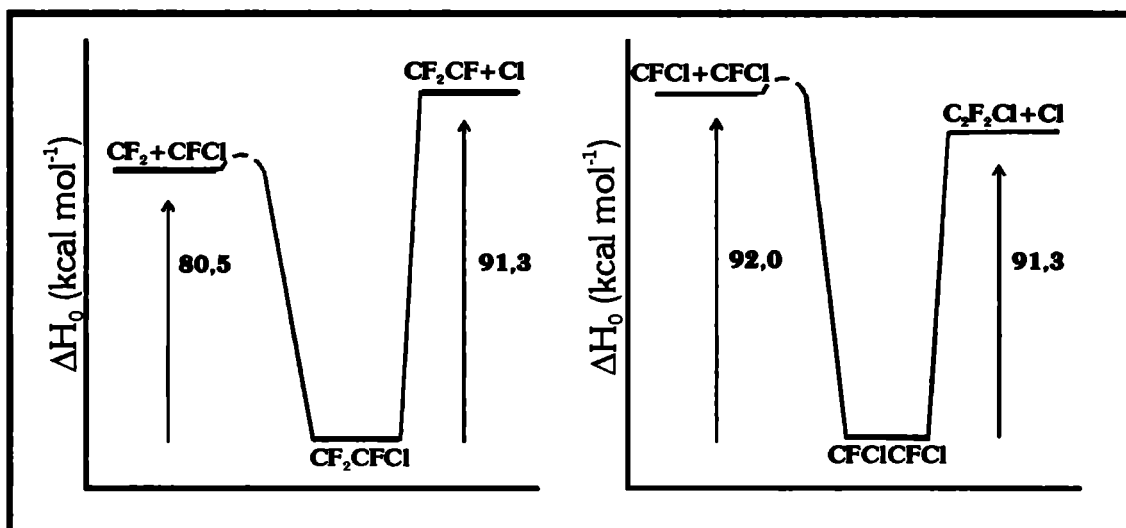
Reacción	$\Delta_r H_{298}^\circ$	$\Delta_f H_{298}^\circ$
CFCICFCI + CHF ₂ → CHClF + CF ₂ CFCI	1,1	-78,9 (CFCICFCI)
CFCICFCI + CClF ₂ → CCl ₂ F + CF ₂ CFCI	2,8	-78,6 (CFCICFCI)
CFCICFCI + CF ₃ → CClF ₂ + CF ₂ CFCI	4,0	-79,8 (CFCICFCI)
CFCICFCI + 2 CF ₃ → 2 CClF ₂ + C ₂ F ₄	8,6	-76,0 (CFCICFCI)
CFCICF + CHF ₃ + CH ₂ F → CClF ₂ + CHF + C ₂ H ₂ F ₃	32,3	-18,5 (CFCICF)
CFCICF + CH ₄ + CF ₃ → CClF ₂ + CHF + C ₂ H ₃ F ₂	39,6	-17,7 (CFCICF)
CFCICF + CHF ₂ + CH ₄ → CClF ₂ + CHF + C ₂ H ₄ F	39,9	-18,0 (CFCICF)
CFCICF + CHClF + CH ₄ → CCl ₂ F CHF + C ₂ H ₄ F	42,2	-18,3 (CFCICF)
CF ₂ CF + CH ₂ F + CH ₃ Cl → CClF ₂ + CHF + C ₂ H ₄ F	33,2	-59,6 (CF ₂ CF)
CF ₂ CF + CH ₄ → CHF + C ₂ H ₃ F ₂	35,6	-58,7 (CF ₂ CF)
CF ₂ CF + CHF ₃ + CH ₂ Cl → CClF ₂ + CHF + C ₂ H ₂ F ₃	37,3	-60,5 (CF ₂ CF)
CF ₂ CF + CH ₄ + CHClF → CClF ₂ + CHF + C ₂ H ₄ F	39,5	-60,8 (CF ₂ CF)

Las entalpías de formación promedio resultantes para las moléculas CFCICFCI, CFCICF y CF₂CF son -78,3±4, -18,1±4 y -59,9±4 kcal mol⁻¹. Los errores se estimaron a partir de las incertidumbres experimentales de las moléculas consideradas en los esquemas isodésimicos.

3.4 CÁLCULOS CON EL MODELO DEL CANAL ESTADÍSTICAMENTE ADIABÁTICO (SACM)

Como se mencionó anteriormente, los cálculos mecano-cuánticos muestran que la reacción (III.4) es casi termoneutra y este hecho indica que debería analizarse con detalle el mecanismo de recombinación del CFCI. En principio, podría establecerse la competencia entre la descomposición unimolecular de un aducto altamente excitado vibracionalmente CFCICFCI* para dar CFCICF y átomos de Cl a través de la reacción (III.5), y su estabilización colisional por las moléculas estabilizantes M para generar moléculas estables CFCICFCI. En la Figura 3.7 se muestra esquemáticamente la región de la superficie de energía potencial relevante para este caso.

Figura 3.7 Diagrama simplificado de la superficie de energía potencial de las reacciones III.4 (CFCI + CFCI → CFCICF + Cl) y III.6 (CF₂ + CFCI → CF₂CF + Cl)



En forma simplificada, el coeficiente de velocidad para la recombinación de los radicales CFCI puede aproximarse mediante la expresión ⁽²⁸⁾

$$k \approx k_{\infty} \left(\frac{k_c[M] + k_d(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)}{k_c[M] + k_d(E_T, J_T) + k_i(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)} \right) \quad (3.9)$$

Aquí, $k_c = \beta_c Z_{LJ}$ es la constante de velocidad bimolecular para la estabilización por colisiones del aducto energizado CFCICFCI y el gas diluyente M que opera de tercer cuerpo. Con Z_{LJ} se denota la frecuencia de colisión calculada para un potencial de Lennard-Jones y β_c es la eficiencia de colisión débil que tiene en cuenta la energía promedio perdida en las colisiones. Con $k_d(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)$ se indica la constante específica de velocidad para la descomposición de CFCICFCI* hacia los productos calculada con el SACM para valores promedio de energías totales $\langle E \rangle_T$ y momento angular total con número cuántico $\langle J \rangle_T$ a la temperatura T.

$$K_d(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T) = \frac{W(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)}{h\rho(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)} \quad (3.10)$$

En esta expresión, $W(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)$ es el número de canales abiertos de reacción, $\rho(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)$ es la densidad de estados vibracionales y rotacionales de la molécula que se disocia y h es la constante de Planck.^(29,30) En $W(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)$ los modos transicionales y conservados se calculan individualmente y luego se considera el acoplamiento entre ellos mediante factores específicos. Tanto $W(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)$ como $\rho(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)$ se calcularon por cuenta directa de estados. En la Ec. 3.9, la constante $k_d(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)$ tiene en cuenta la reacción de disociación inversa de CFCICFCI* para regenerar los reactivos.

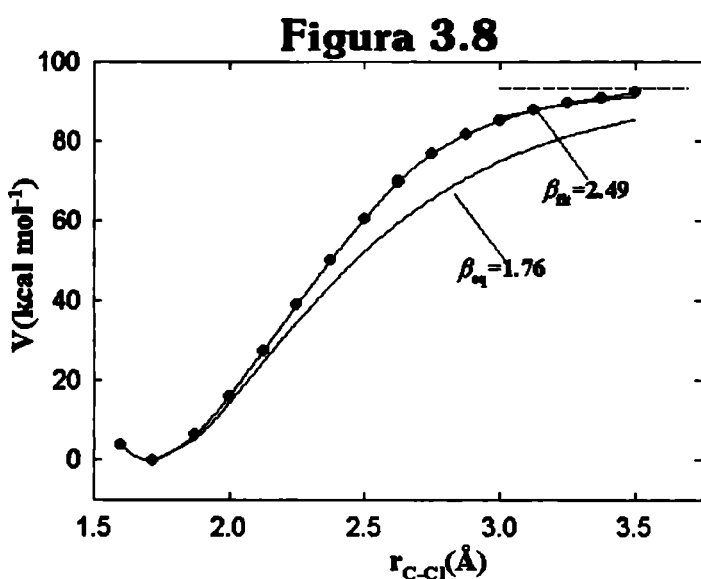
Los valores de Z_{LJ} se calcularon empleando los parámetros de Lennard-Jones $\sigma_{LJ} = 5,0, 6,0$ y $2,55 \text{ \AA}$ y $\epsilon_{LJ}/k = 360, 300$ y 10 K , para el CFCICFCI*, CF₂CFCl y He respectivamente.^(31,32) Se emplearon valores típicos para las eficiencias colisionales de $\beta_c = 0,6$ y $0,2$ para el CF₂CFCl y He respectivamente.^(32,33) Los valores calculados de $k_c[M]$ se presentan en la Tabla 3.7.

La constante de específica velocidad $k_d(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)$ fue calculada usando el SACM^(29,30) con la relación estándar $\alpha/\beta = 0,5$ entre el parámetro de anisotropía promedio, α , y el parámetro del potencial de Morse β .⁽³⁴⁾ Se ha encontrado que este cociente estándar α/β es muy útil para interpretar un gran número de reacciones de recombinación-disociación.^(34-42,43-46) En la Figura 3.8 se muestra el camino de mínima energía obtenido al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d) por elongación del enlace C-Cl en el CF₂CFCl.

Los cálculos incluyen regiones de alta energía: en particular la región donde se espera que estén localizados los estados de transición. No se observa un máximo en el

potencial electrónico. El potencial de Morse de equilibrio calculado con un parámetro $\beta=1,76 \text{ \AA}^{-1}$ evaluado con la frecuencia de estiramiento de equilibrio ($\nu_{\text{st}} = 870 \text{ cm}^{-1}$) y la energía de disociación del enlace C-Cl ($D_e = 93,3 \text{ kcal mol}^{-1}$), no ajusta bien el potencial electrónico. Este comportamiento se ha observado para otros sistemas.⁽⁴⁷⁾ Por esta razón se eligió un parámetro de Morse modificado que ajusta la parte del potencial relevante para los cálculos SACM.⁽⁴⁸⁾ El valor apropiado para interpretar el potencial en el rango de distancias de enlace que van desde 3,0 a 3,5 Å es $\beta = 2,49 \text{ \AA}^{-1}$. Como se esperaba, este parámetro resulta más grande que el valor correspondiente al equilibrio.

Las frecuencias obtenidas en los cálculos con el funcional B3LYP se usaron en los cálculos SACM. Para el CFCICFCI, se emplearon los siguientes valores: 132, 177, 290, 365, 424, 427, 556, 636, 870, 1165, 1197 y 1758 cm⁻¹. Para el radical CFCICF se usaron los valores 194, 241, 353, 464, 481, 830, 1077, 1264 y 1777 cm⁻¹. Las constantes

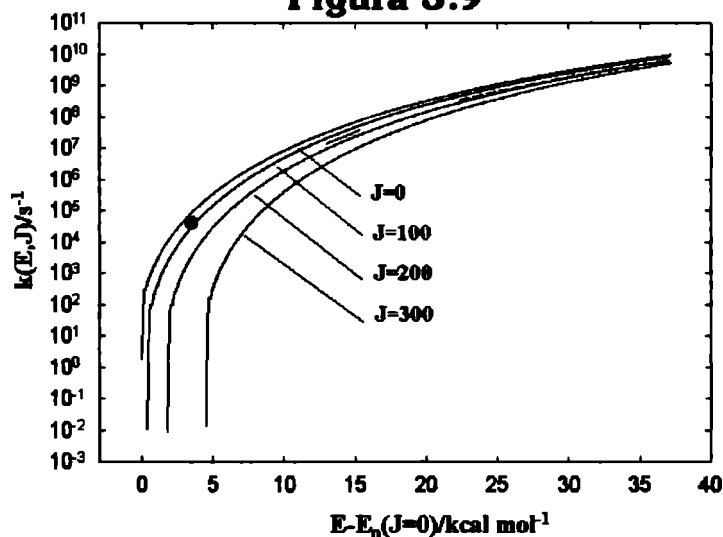


Potencial electrónico normalizado ($D_e=93,3 \text{ kcal mol}^{-1}$) para la reacción $\text{CFCICFCI} \rightarrow \text{CFCICF} + \text{Cl}$ calculado al nivel B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d)

rotacionales evaluadas con las geometrías moleculares calculadas para el CFCICFCI son 0,143, 0,0498 y 0,0369 cm⁻¹ y para el CFCICF son 0,300, 0,0812 y 0,0639 cm⁻¹. Las frecuencias 132, 177, 290, 305 y 424 cm⁻¹ corresponden a modos de deformación CFCICFCI los cuales llegan a ser los modos transicionales a lo largo del camino de mínima energía de la reacción de disociación. Los valores calculados de $k_f(E,J)$ con el valor promedio obtenido de la

distribución térmica de energías y momento angular a 297 K se ilustra en la Figura 3.9. La constante específica de velocidad correspondiente a 297 K también se muestra en la Tabla 3.7. Se puede ver que este valor correspondiente a $k_f(\langle E \rangle_T = 42 \text{ kcal mol}^{-1}, \langle J \rangle_T = 86 \text{ h})$ es más de tres órdenes de magnitud menor que la estimada $k_c[M]$. Por consiguiente,

Figura 3.9



Constantes de velocidad específica para la reacción $\text{CFCICFCI} \rightarrow \text{CFCICF} + \text{Cl}$ evaluadas con el SACM. El círculo denota el valor promedio correspondiente a 297 K. La línea sólida indica los valores promedio para el rango de temperaturas comprendido entre 1279 y 1950 K.

= K_r , $\sigma_{LJ} = 3,66 \text{ \AA}$, $\epsilon_{LJ}/k = 178 \text{ K}$ y $\beta_c = 0,05$ ^(51,52) y $k_d(\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)$ listado en la Tabla 3.7 indica que a temperaturas más altas la participación de la reacción (III.4), de acuerdo con las conclusiones de Kumaran et al, ⁽¹⁶⁾ es ciertamente predominante. Debe notarse, sin embargo, que aunque las rediseñaciones de los complejos energizados a radicales CFCI también pueden ser importantes, la formación de átomos de Cl probablemente es el canal más relevante. Por otra parte, la baja energía de disociación de enlace Cl-CFCF (Tabla 3.5) indica que la reacción (III.5) seguramente debe ocurrir a temperaturas elevadas. ⁽¹⁶⁾

Tabla 3.7

Velocidades de estabilización colisional de CFCICFCI y constantes de velocidad específica para su disociación a CFCICFCI y Cl.

Temperatura (K)	[M] (molécula cm ⁻³)	k_c [M] (s ⁻¹)	$K_d (\langle E \rangle_T, \langle J \rangle_T)$ (s ⁻¹)
297	$3,2 \times 10^{17}$	$8,7 \times 10^7$	$7,8 \times 10^4$
297	$2,4 \times 10^{19}$	$2,6 \times 10^9$	$7,8 \times 10^4$
1279	$2,1 \times 10^{18}$	$4,2 \times 10^7$	$4,1 \times 10^8$
1950	$2,1 \times 10^{18}$	$4,7 \times 10^7$	$6,6 \times 10^9$

Se estudió la descomposición térmica de CHCl₂F en un reactor de flujo continuo sobre un rango de temperatura comprendido entre 823 y 943 K. ⁽⁴⁹⁾ De mediciones

según la Ec. 3.9, la reacción de asociación entre los radicales CFCI para formar CFCICFCI predomina sobre la reacción (III.4).

Se realizaron cálculos similares sobre el promedio de ambas energías (23,1-37,4 kcal mol⁻¹) y momento angular (165-198 h) correspondiente al rango de temperaturas 1279-1950 K de los experimentos de onda de choque de la Ref. [16]. En contraste con las conclusiones previas, una comparación entre la $k_c[M]$ (M

indirectas, los autores sostienen que obtuvieron una constante de velocidad $k_3 = 8,3 \times 10^{-12}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹. Un análisis posterior de los datos de Kushima et al.,⁽⁴⁹⁾ hecho por Mennier et al.⁽¹⁴⁾ demuestra que este valor en realidad corresponde al factor preexponencial de la reacción. Usando este valor y nuestro $k_{3,\infty}$ medida se obtiene una energía de activación aproximada de 1 kcal mol⁻¹. Este valor es muy cercano a aquellos reportados para reacciones similares.^(8,9,10)

REFERENCIAS

- 1) M. J. Pilling y P.W. Seakins, *Reaction Kinetics*. Oxford, Inglaterra, 1995.
- 2) *Investigation of Rate and Mechanisms of Reaction. Part II*. C. F. Bernani, 4^a Ed., *Technique of Chemistry*, Vol. VI, J. Wiley & Sons, 1986.
- 3) T. K. Minton, P. Felder, R. C. Scales, J. R. Huber, *Chem. Phys.*, **164** (1989) 113.
- 4) S. Koda, *J. Phys. Chem.*, **83** (1979) 2065.
- 5) P. Venkateswarlu, *Phys. Rev.*, **77** (1950) 676.
- 6) R. K. Laird, E. B. Andrews, R. F. Barrow, *Trans. Faraday Soc.*, **46** (1950) 803.
- 7) S. Sharpe, B. Hartnett, H. S. Sethi, D. S. Sethi, *J. Photochem.*, **38** (1987) 1.
- 8) F. Battin-Leclerc, A. P. Smith, G. D. Hayman, T. P. Murrells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**(18) (1996) 3305.
- 9) F. W. Dalby, *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 2297.
- 10) W. J. R. Tyerman, *Trans. Faraday Soc.*, **65** (1969) 1118.
- 11) S. K. Sarker, D.K. Palit, K. V. S. Rama Rao, J. P. Mital, *Chem. Phys. Lett.*, **131** (1986) 303.
- 12) J. B. Nee, X. Wang, M. Suto and L. C. Lee, *Chem. Phys.*, **113** (1987) 265.
- 13) R. Schlachta, G. M. Lask, V. E. Bondybey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (1991) 2407.
- 14) H. Meunier, J. R. Purdi, B. A. Thrush, *J. C. S. Faraday II*, **76** (1980)1304.
- 15) Y.R. Lee, L.D. Wang, Y.T. Lee and S.M. Lin, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 6107.
- 16) S. S. Kumaran, M. C. Su, K.P. Lim, J. V. Michael, A. F. Wagner, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 7533.
- 17) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1983) 5648.
- 18) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** (1988) 3098.
- 19) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785.
- 20) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. V. Ortiz, M. A. Al-Laham, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, V. G. Zakrzewski, J. B. Foresman, J. Ciolowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, GAUSSIAN 94, Revision E.1, Gaussian, Pittsburgh, PA, 1995.

- 21) A.P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 16502.
- 22) M.W. Wong, *Chem. Phys. Lett.*, **256** (1996) 391.
- 23) J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd edn., Gaussian, Pittsburgh, 1993, 1995-1996, p. 146.
- 24) W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- 25) P. A. Erastov, V. P. Kolesov, *J. Chem. Thermodyn.*, **14** (1982) 103.
- 26) M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr.*, **9** (1998) 1.
- 27) W. B. DeMore, S. P. Sander, D. M. Golden, R.F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*, Evaluation Number 12, JPL Publication 97-4, 1997.
- 28) J. Troe, *Int. J. Mass Spectrom., Ion Processes* **80** (1987) 17.
- 29) J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 6017.
- 30) L. Brouwer, C. J. Cobos, J. Troe, H. R. Dübal, F. F. Crim, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 6171.
- 31) R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd edn., Mc. Graw-Hill, New York, 1977.
- 32) H. Hippler, J. Troe, J. Wendelken, *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 6709.
- 33) H. Hippler, J. Troe, in: M. N. R. Ashfold, J. E. Baggott (Eds.), *Bimolecular Collisions*, the Royal Society of Chemistry, London, 1989, p. 209.
- 34) C. J. Cobos, J. Troe, *J. Chem. Phys.*, **83** (1985) 1010.
- 35) A. E. Croce de Cobos, C. J. Cobos, E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 274.
- 36) A. E. Croce, C. J. Cobos, E. Castellano, *Chem. Phys. Lett.*, **158** (1989) 157.
- 37) A. E. Croce, *J. Photochem. Photobiol. A*, **51** (1990) 293.
- 38) A. E. Croce, C. J. Cobos, E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* **64** (1992) 15.
- 39) C. J. Cobos, A. E. Croce, E. Castellano, *J. Photochem. Photobiol. A*, **84** (1994) 101.
- 40) C. J. Cobos, A. E. Croce, E. Castellano, *J. Fluorine Chem.*, **79** (1996) 157.
- 41) A. E. Croce, C.J. Cobos, E. Castellano, *J. Fluor. Chem.*, **82** (1997) 91.
- 42) C. J. Cobos, A. E. Croce, E. Castellano, *Chem. Phys. Lett.*, **266** (1997) 253.
- 43) P. Borrell, C. J. Cobos, K. Luther, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 4377.
- 44) C. J. Cobos, A. E. Croce, H. Hippler, E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 3089.

- 45) C. J. Cobos, A. E. Croce, E. Castellano, *Chem. Phys.*, **211** (1996) 215.
- 46) C. J. Cobos, *React. Kinet. Catal. Lett.* **49** (1993) 167.
- 47) R. J. Duchovic, W. L. Hase, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, K. Ragavachari, *Chem. Phys. Lett.*, **89** (1982) 120.
- 48) C. J. Cobos, J. Troe, *Chem. Phys. Lett.*, **113** (1985) 419.
- 49) I. D. Kushina, A. L. Bel'ferman, V. U. Shevchuk, *Kinet. Catal.*, **13** (1972) 758.
- 50) C. A. Longfellow, L. A. Smoliar, Y. T. Lee, Y. R. Lee, C. Y. Yeh, S. M. Lin, *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 338.

4

Fotólisis Flash de la Mezcla de CFCICFCI y C₂F₄

En este capítulo se presenta un estudio alternativo de la cinética de las reacciones elementales estudiadas en el capítulo anterior. Para ello, se generaron las especies reactivas CF₂ y CFCI por procesos fotoquímicos diferentes. Se fotolizaron simultáneamente las moléculas CFCICFCI, y C₂F₄ mediante fotólisis flash a 193 nm. Como antes, la cinética se siguió monitoreando en tiempo real la especie CF₂ a 258 nm. Se estableció un mecanismo de reacción relativamente complejo que permitió determinar las constantes de velocidad de varios de sus procesos elementales entre los que se incluyen las reacciones del capítulo 3. Además se estudió teóricamente la energética de todos los procesos intervinientes.

4.1 FOTÓLISIS DE LA MEZCLA DE CFCICFCI y C₂F₄

4.2 FOTÓLISIS DE C₂F₄

4.3 ANÁLISIS DE LAS SEÑALES OBTENIDAS EN LA FOTÓLISIS DE LA MEZCLA CFCICFCI-C₂F₄

- ✓ Mecanismo para la fotólisis de mezclas de C₂F₄ con CFCICFCI
- ✓ Mecanismo para la fotólisis de CF₂CFCI

4.3.1 Evaluación de los datos termoquímicos

4. FOTÓLISIS FLASH DE LA MEZCLA DE CFCICFCI Y C₂F₄

ESTUDIO CINÉTICO DE LAS REACCIONES $CF_2 + CFCI \rightarrow CF_2CFCI$ Y $CFCI + CFCI \rightarrow CFCICFCI$

En el capítulo anterior se estudió la reacción de los radicales CF₂ con los radicales CFCI generados en la fotólisis flash con láser de CF₂CFCI a 193 nm. Sin embargo, como ya se mencionó brevemente en la sección 3.3.2, en este sistema no fue posible descartar la formación de átomos de Cl o de F. Por tal motivo, resulta de importancia comparar las constantes de velocidad de la reacción de asociación entre los radicales CF₂ y CFCI (reacción III.2), así como también la correspondiente a la asociación de los radicales CFCI (reacción III.3), con las que se obtienen a partir de otro sistema en el que ambos radicales se producen por una vía diferente. Para ello, se generaron los radicales CF₂ y CFCI por fotólisis simultánea de los precursores 1,2-dicloro-1,2-difluoroetileno, CFCICFCI, y C₂F₄, mediante fotólisis flash con láser de excímero ArF. En este capítulo se presentan los resultados de este estudio.

4.1 FOTÓLISIS DE LA MEZCLA DE CFCICFCI Y C₂F₄

En estos experimentos los radicales CF₂ y CFCI fueron generados por fotodisociación simultánea de C₂F₄ y CFCICFCI en presencia de He con el láser de excímero, operando en la transición del ArF a 193 nm. A esta longitud de onda estos compuestos presentan los siguientes valores para las secciones eficaces de absorción: $\sigma_{C_2F_4} = 5,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ ⁽¹⁾ y $\sigma_{CFCICFCI} = (1,00 \pm 0,05) \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$ (sección 1.6.3). La evolución temporal de la concentración del radical CF₂ se detectó por espectrofotometría de absorción UV resuelta en el tiempo a 258 nm. El radical CFCI no absorbe a esta longitud de onda, ⁽²⁾ por lo que no interfiere a 258 nm ni tampoco lo hacen los compuestos C₂F₄ y CFCICFCI. El aparato empleado es el que se describió en la sección 1.3.2 y las operaciones pertinentes para la realización de las experiencias son similares a las descritas en la sección 1.7.

En el caso de la fotólisis de CF₂CFCI, la señal detectada a 258 nm proviene de los radicales CF₂ producidos juntamente con los radicales CFCI, mientras que en este caso los

radicales CF₂ se forman exclusivamente a partir de la fotodisociación del C₂F₄ y los radicales CFCI a partir de CFCICFCl.

En experimentos preliminares, se fotolizó a 193 nm una mezcla de 21,5 Torr de CFCICFCl puro y 263,4 Torr de He sin agregado de C₂F₄. En ellos las rendijas de entrada y salida del monocromador se fijaron en 4 y 2 nm respectivamente, con un blaze de 300 nm, en el circuito del fotomultiplicador se usó una resistencia de trabajo de 22 kΩ y se lo alimentó con un tensión de 1000 V. En tales condiciones no se observó ninguna señal entre 258 y 460 nm cuando se varió la longitud de onda de análisis en pasos de 20 nm. Esta observación es consistente con estudios de emisión de fluorescencia de CFCI⁽²⁾ En efecto, este radical presenta el origen de banda en $T_0=25.287 \text{ cm}^{-1}=392 \text{ nm}$ y un máximo de absorción localizado cerca de 360 nm. Sin embargo, no se conoce su sección eficaz de absorción. Como se verá, de acuerdo con los resultados del presente trabajo de tesis la absorción del CFCI es despreciable entre 258 y 460 nm.

4.2 FOTÓLISIS DE C₂F₄

Figura 4.1

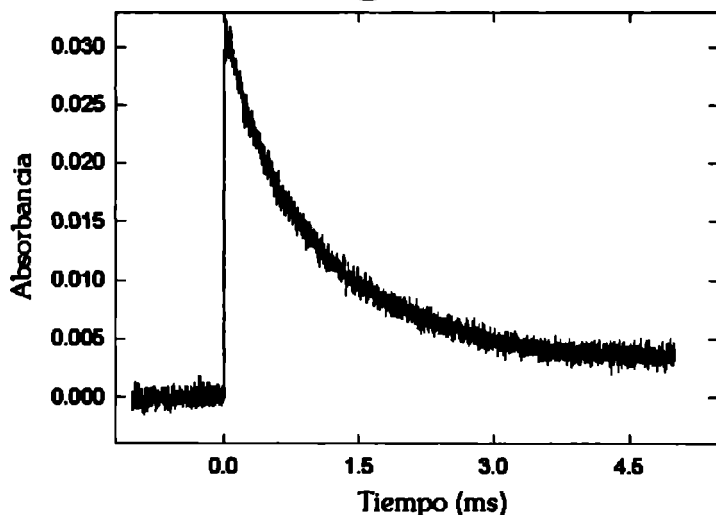


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF₂ a 258 nm tras la fotólisis de 20,7 Torr de C₂F₄ en presencia de 281,2 Torr de He. (HV=1000 V; R_w=22 kΩ)

En las mismas condiciones experimentales definidas anteriormente, se fotolizaron mezclas de C₂F₄ y He. En la Figura 4.1 se muestran los resultados para un experimento típico obtenido luego de fotolizar 20,7 Torr de C₂F₄ en presencia de 281,2 Torr de He. Esta señal es el resultado de promediar 20 pulsos del láser. El decaimiento observado se atribuye a la

reacción de recombinación de radicales CF₂, la cual se utiliza para calcular las concentraciones absolutas del mismo. En efecto, como se indicó en la sección 3.1.2, la reacción $\text{CF}_2 + \text{CF}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{M}$ se utiliza para calibrar el sistema de detección

determinándose la relación k/σ experimental y, a partir de ella σ_{CF_2} dado que es conocida

la constante de velocidad de recombinación^(1,3-5) de éste radical.

Con los datos así obtenidos se graficó la absorbancia y la inversa de la absorbancia en función del tiempo para la señal a 258 nm. De esta última se puede obtener la sección eficaz de absorción del CF₂ como se detalla en la sección 3.1.2 del capítulo anterior.

En la Figura 4.1 se reproduce una señal de

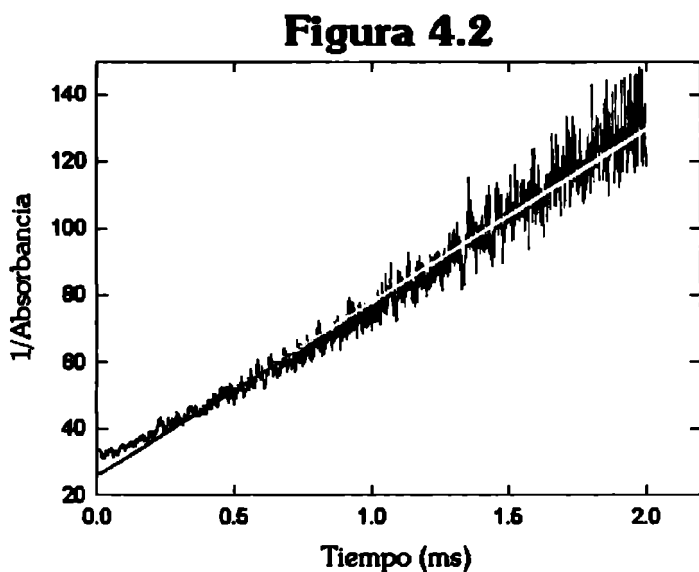


Gráfico de 1/Absorbancia en función del tiempo para la Figura 4.1. El trazo continuo corresponde al ajuste de los datos.

absorción típica detectada a 258 nm luego de la fotodisociación de C₂F₄ a 193 nm y a temperatura ambiente, mientras que en la Figura 4.2 se puede advertir que el lento decaimiento observado en la absorbancia sigue una cinética de segundo orden demostrado por la linealidad del gráfico de 1/Absorbancia vs. tiempo. Esto indica que el CF₂ se consume predominantemente por la reacción de recombinación $CF_2 + CF_2 \rightarrow C_2F_4$.

La sección eficaz de absorción para el radical CF₂ obtenida en estas condiciones es de:

$$\sigma_{CF_2} = 1,4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$$

valor que está en buen acuerdo con los resultados de experimentos anteriores.

4.3 ANÁLISIS DE LAS SEÑALES OBTENIDAS EN LA FOTÓLISIS DE LA MEZCLA DE CFCICFCI Y C₂F₄

En estos experimentos se fotolizaron mezclas de CFCICFCI y C₂F₄. Se muestra en la Figura 4.3 una traza obtenida para un experimento particular. En este caso se irradiaron

Figura 4.3

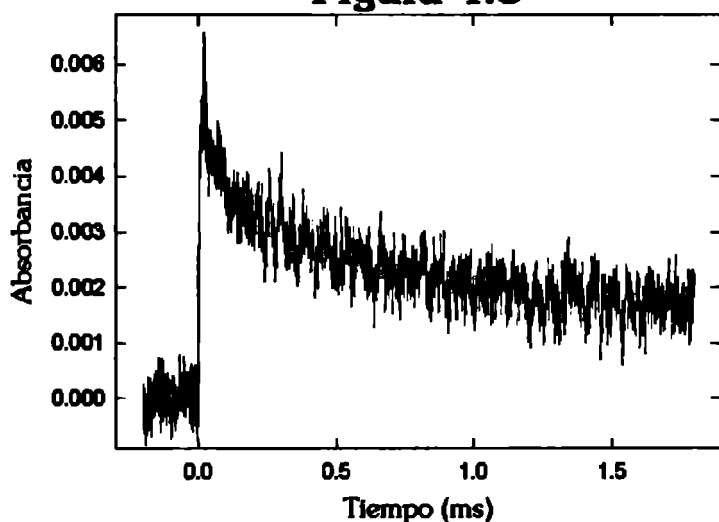


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF₂ a 258 nm, registrado tras la fotólisis de 20,6 Torr de C₂F₄ y 10,1 Torr de CFCICFCl en presencia de 223,6 Torr de He.

Figura 4.4

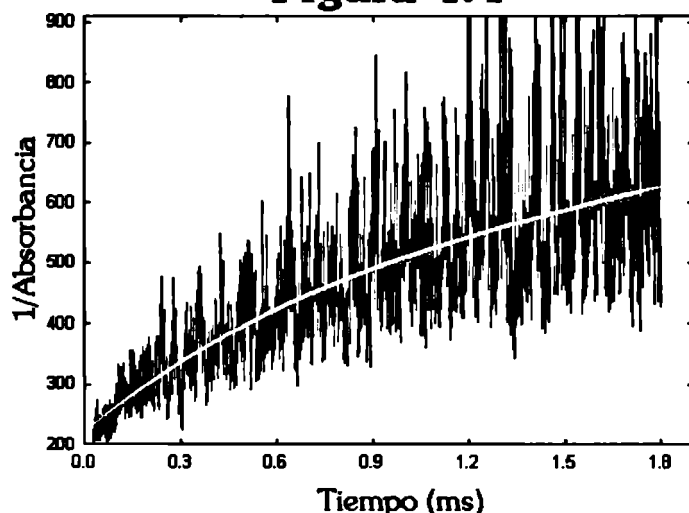
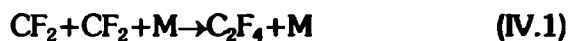


Gráfico de 1/Absorbancia en función del tiempo de la Figura 4.3. El trazo continuo corresponde al ajuste de la parte de la señal atribuida al decaimiento del radical CF₂ según la Ec. (IV.1)

concentración de CF₂ en función del tiempo empleando el método de Runge-Kutta para la integración de sistema de ecuaciones diferenciales, con el mismo mecanismo estudiado en el sistema anterior,



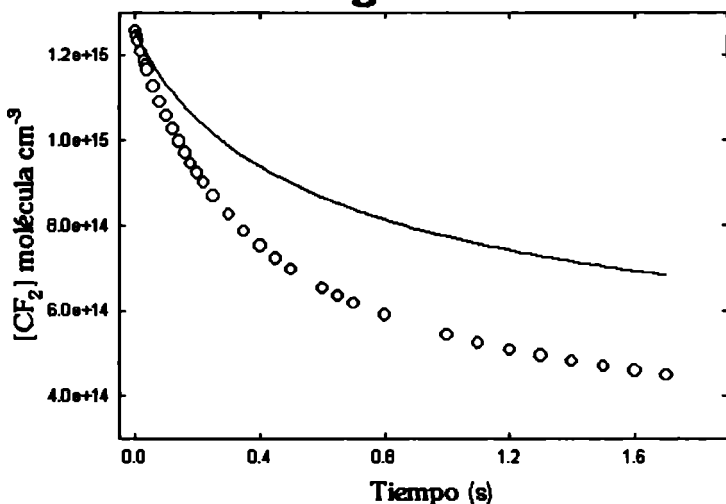
10,1 Torr de CFCICFCl y 20,6 Torr de C₂F₄ diluidos con 223,6 Torr de He. La elección de las presiones se fundamenta en las diferencias de absorción de los precursores de los radicales CF₂ y CFCI. En efecto, la sección eficaz de absorción a 193 nm del CFCICFCl es aproximadamente un factor dos mayor que la del C₂F₄. La señal de la Figura 4.3 se obtuvo luego de promediar 45 pulsos del láser. Como se esperaba, la señal resulta muy parecida a la obtenida en la fotólisis del CF₂CFCI. Se observa un rápido decaimiento en los primeros 300 μs, para seguir después a tiempos suficientemente largos con una cinética de aproximadamente segundo orden, similar a la observada en la fotólisis de C₂F₄.

Para comparar ambos sistemas, se calculó la



Se empleó para ello los valores derivados anteriormente para las reacciones (IV.1) a (IV.3): $k_1 = 4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$,^(1,3-5) $k_2 = 9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$,⁽⁶⁾ $k_3 = 1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁽⁶⁾ Además, con el objeto de hacer coincidir la concentración inicial de la señal experimental con la simulada, se empleó en los cálculos el valor $[\text{CF}_2]_0 = [\text{CFCl}]_0 = 1,26 \times 10^{15} \text{ molécula cm}^{-3}$. La Figura 4.5 muestra el decaimiento de la concentración de

Figura 4.5



Los círculos vacíos representan valores experimentales extraídos de la Figura 4.4 y la línea continua el decaimiento calculado

CF₂ en función del tiempo. Los círculos vacíos representan valores experimentales extraídos de la Figura 4.3 y el trazo continuo muestra el decaimiento calculado empleando las constantes mencionadas arriba. En este gráfico puede apreciarse que la curva experimental decae con mayor rapidez que la calculada. Esto indica que

las reacciones que consumen CF₂ en el sistema C₂F₄/CFCICFCI/He tendrían constantes de velocidad más elevadas que las obtenidas previamente, o que el simple mecanismo formado solamente por las reacciones (IV.1) a (IV.3) es insuficiente para explicar los resultados de este sistema mixto.

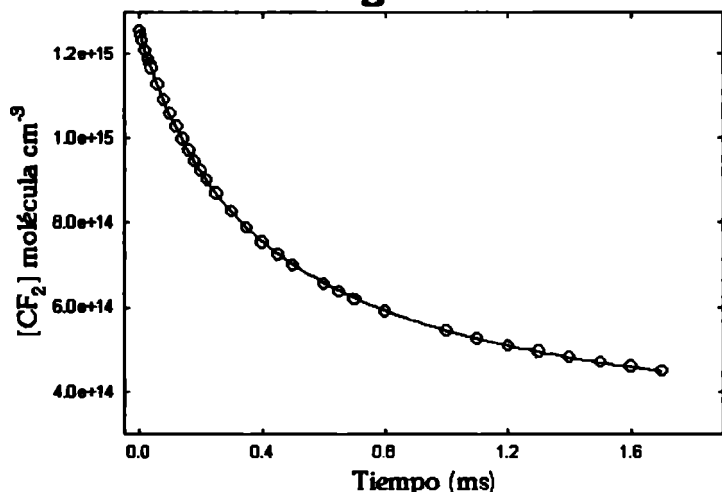
Para dilucidar esta situación, se emplearon los datos experimentales consignados en la Figura 4.5 para realizar el ajuste numérico de las constantes de velocidad de las reacciones (IV.2) y (IV.3) manteniéndose constante el valor $k_1 = 4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^(1,3-5) Los valores obtenidos para estas constantes de velocidad son:

$$k_2 = 1,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 6,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Con estos valores se calculó nuevamente la concentración de CF₂. En la Figura 4.6 se muestra la calidad del ajuste obtenido. Estos valores difieren apreciablemente de los derivados en el capítulo anterior, por lo que se continuaron estas investigaciones

Figura 4.6

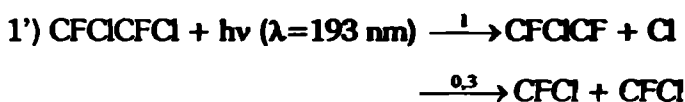


Círculos vacíos representan valores experimentales extraídos de la Figura 4.4, y la línea de trazo el resultado del ajuste numérico de las constantes de velocidad correspondientes a la reacciones (IV.2)-(IV.3).

analizando las señales obtenidas con ambos sistemas mediante mecanismos más completos que incluyan la formación de átomos de Cl en la fotólisis de CF₂CFCI a 193 nm. La fotodisociación de CFCICFCI a 193 nm ha sido estudiada recientemente empleando la técnica de espectroscopia traslacional de productos.⁽⁷⁾ En este estudio se encontró un cociente de

ramificación para la ruptura C-Cl a C=C de aproximadamente 1:0,3. Este cociente se empleó en el análisis del sistema C₂F₄/CFCICFCI. Este análisis se emprendió con el objetivo de dirimir por la vía cinética una controversia que se ha planteado recientemente con respecto a la formación de átomos de CF⁽⁸⁾ en la fotodisociación de CF₂CFCI. Con ese propósito se realizó el ajuste numérico de las señales anteriores empleando métodos de integración de sistemas de ecuaciones diferenciales con el siguiente mecanismo (las constantes de velocidad en unidades cm³ molécula⁻¹ s⁻¹):

1. Mecanismo para la fotólisis de mezclas de C₂F₄ con CFCICFCI

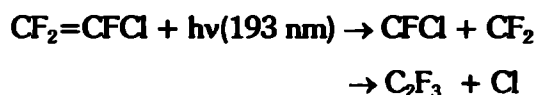


4) CF ₂ + CF ₂ + M → C ₂ F ₄ + M	4x10 ⁻¹⁴ (1,3-5)
5) CF ₂ CFCI + Cl + M → CF ₂ CICFCl + M	6,5x10 ⁻¹²
6) CF ₂ + Cl + M → CF ₂ Cl + M	9,6x10 ⁻¹¹
7) CFCICFCl + CFCICF + M → CFCICFCFCICFCl + M	6x10 ⁻¹²
8) CFCICF + Cl + M → CFCICFCl + M	2x10 ⁻¹²
9) CF ₂ Cl + CF ₂ Cl + M → CF ₂ CICF ₂ Cl + M	3,22x10 ⁻¹¹ (9)
10) CFCICFCl + Cl + M → CFCICFCl ₂ + M	2,8x10 ⁻¹³
11) CFCI + Cl + M → CFCI ₂ + M	3,6x10 ⁻¹³

En este mecanismo fueron ajustadas las constantes de velocidad k_2 , k_3 y las constantes de velocidad correspondientes a las reacciones 5-9, los resultados se muestran en color azul. El análisis de sensibilidad mostró que las reacciones $\text{CFCI}_2 + \text{CFCI}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CFCI}_2\text{CFCI}_2 + \text{M}$ y $\text{CFCI}_2 + \text{CF}_2\text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{CFCI}_2\text{CF}_2\text{Cl} + \text{M}$ solo juegan un papel menor en el ajuste con este mecanismo. Puesto que además no se conocen sus constantes de velocidad, no se incluyeron en el esquema de reacción propuesto. Las concentraciones iniciales que mejor ajustan los resultados experimentales son: $[\text{CF}_2]_0 = 6,7 \times 10^{15}$, $[\text{Cl}]_0 = [\text{CFCICF}]_0 = 1,13 \times 10^{16}$ y $[\text{CFCI}]_0 = 0,3[\text{Cl}]_0 = 3,4 \times 10^{15}$ molécula cm^{-3} .

2. Mecanismo para la fotólisis de CF₂CFCI

En el estudio de la fotólisis de CF₂=CFCI a 193 nm por espectroscopía translacional Y. T. Lee y colaboradores [8] determinaron la distribución relativa de los productos. Sus resultados permiten concluir que, por ruptura del doble enlace, se forman radicales CF₂ y CFCI, mientras que los radicales C₂F₃ y átomos de Cl se forman por ruptura del enlace C-Cl según



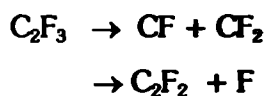
con un rendimiento relativo de 1,0:1,4 respectivamente.

Por otra parte la ruptura de una unión C-F conduce a



con un rendimiento relativo de productos menor que 0,1.

A su vez, el 30 % de los radicales C₂F₃ formados con un alto contenido de energía interna se disocian para dar radicales CF, CF₂, CF₂CCI y átomos de F según



Estos resultados conducen a las siguientes relaciones que se han utilizado en el ajuste de la señal mostrada en la Figura 4.7.

Dado que [CFCI]/[Cl] = 1,0/1,4 ó, lo que es equivalente, [Cl] = 1,4*[CFCI], que Cl se forma exclusivamente en la reacción (2) y suponiendo, por simplicidad y a falta de mayor información, que [CF] = [C₂F₂] surge

$$[\text{CF}_2] = [\text{CFCI}] + (0,30/2)*1,4*[\text{CFCI}] = 1,2*[\text{CFCI}]$$

puesto que CF₂ se forma por la reacción (1) y por la reacción (4). Por su parte C₂F₃ se forma por la reacción (2) y se descompone por las reacciones (4) y (5), de modo que

$$[\text{C}_2\text{F}_3] = 1,4*[\text{CFCI}] - 0,30*1,4*[\text{CFCI}] = 0,58*[\text{CFCI}]$$

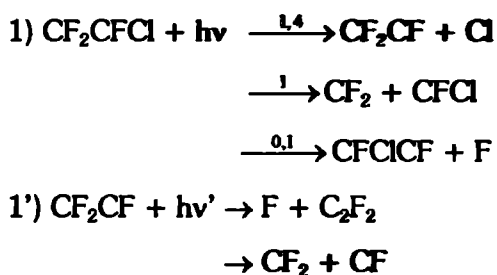
Dado que [CF₂CCI] ≅ 0,1*[CFCI], resultan

$$[\text{F}] = 0,1*[\text{CFCI}] + (0,30/2)*1,4*[\text{CFCI}] = 0,30*[\text{CFCI}]$$

y

$$[\text{CF}] = (0,30/2)*[\text{Cl}] = (0,30/2)*1,4*[\text{CFCI}] = 0,21*[\text{CFCI}] = [\text{C}_2\text{F}_2]$$

Teniendo en cuenta la formación de estos productos se propone el siguiente mecanismo:



2) CFCI + CF ₂ + M → CF ₂ CFCI + M	9,2x10 ⁻¹³
3) CFCI + CFCI + M → CFCICFCl + M	8,4x10 ⁻¹³
4) CF ₂ + CF ₂ + M → C ₂ F ₄ + M	4x10 ⁻¹⁴ (1,3-5)
5) CF ₂ CFCI + Cl + M → CF ₂ CICFCl + M	6,5x10 ⁻¹²
6) CF ₂ + Cl + M → CF ₂ Cl + M	9,6x10 ⁻¹¹
7) CFCICFCl + CFCICF → CFCICFCFCICFCl	6x10 ⁻¹²
8) CFCICF + Cl + M → CFCICFCl + M	2x10 ⁻¹²
9) CF ₂ Cl + CF ₂ Cl + M → CF ₂ CICF ₂ Cl + M	3,22x10 ⁻¹¹ (9)
10) CFCI + CF + M → CFCICF + M	3x10 ⁻¹¹
11) CFCI + F + M → CF ₂ Cl + M	6x10 ⁻¹³
12) CF ₂ + F + M → CF ₃ + M	4,15x10 ⁻¹¹ (10)
13) CF + Cl + M → CFCI + M	8x10 ⁻¹³
14) CF ₂ CFCI + F + M → CF ₂ CF ₂ Cl + M	9x10 ⁻¹²
15) CF ₃ + CF ₃ + M → C ₂ F ₆ + M	1,04x10 ⁻¹¹ (11)
16) CF ₂ CF + Cl + M → C ₂ F ₃ Cl + M	2x10 ⁻¹³
17) C ₂ F ₂ + F + M → CF ₂ CF + M	3x10 ⁻¹³

En este mecanismo se conocen las constantes de velocidad $k_2, k_3, k_4, k_{10}=4,15 \times 10^{-11}$ (10) y $k_{13}=1,04 \times 10^{-11}$ (11) $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$. Las concentraciones iniciales de las especies CF₂, Cl, CF, CF₂CF, F, CFCICF y CFCI se calcularon empleando las relaciones:

$$\begin{aligned}
 [\text{CF}_2]_0 &= 1,2[\text{CFCI}]_0 \\
 [\text{Cl}]_0 &= 1,4[\text{CFCI}]_0 \\
 [\text{CF}]_0 &= [\text{C}_2\text{F}_2]_0 = 0,21[\text{CFCI}]_0 \\
 [\text{CF}_2\text{CF}]_0 &= 0,58[\text{CFCI}]_0 \\
 [\text{F}]_0 &= [\text{CFCICF}]_0 = 0,3[\text{CFCI}]_0,
 \end{aligned}$$

De esta manera, se emplearon los siguientes valores para las concentraciones iniciales: $[\text{CF}_2]_0=1,34 \times 10^{16}$, $[\text{CFCI}]_0=1,12 \times 10^{16}$, $[\text{CF}_2\text{CF}]_0=6,48 \times 10^{15}$, $[\text{Cl}]_0=1,56 \times 10^{16}$, $[\text{CF}]_0=[\text{C}_2\text{F}_2]_0=2,35 \times 10^{15}$ y $[\text{F}]_0=[\text{CFCICF}]_0=3,35 \times 10^{15} \text{molécula cm}^3$.

La calidad de los ajustes se muestra en las Figuras 4.7 y 4.8.

Como se puede apreciar, los valores correspondientes a las constantes de velocidad de las reacciones 2-9 son análogos en ambos mecanismos. Se ajustaron k_2 a k_8 , dejando

Figura 4.7

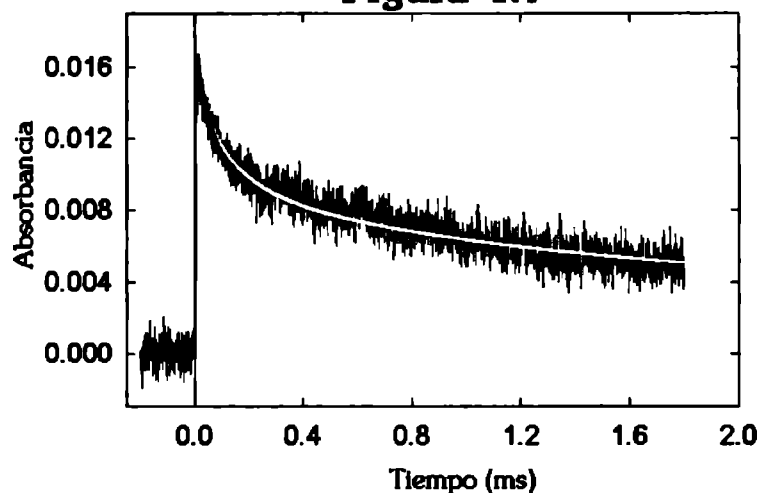


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF₂ a 258 nm, registrado tras la fotólisis de 5,9 Torr de CF₂CFCI en presencia de 583,6 Torr de He. La línea sólida es el resultado del modelado descrito en el texto.

Figura 4.8

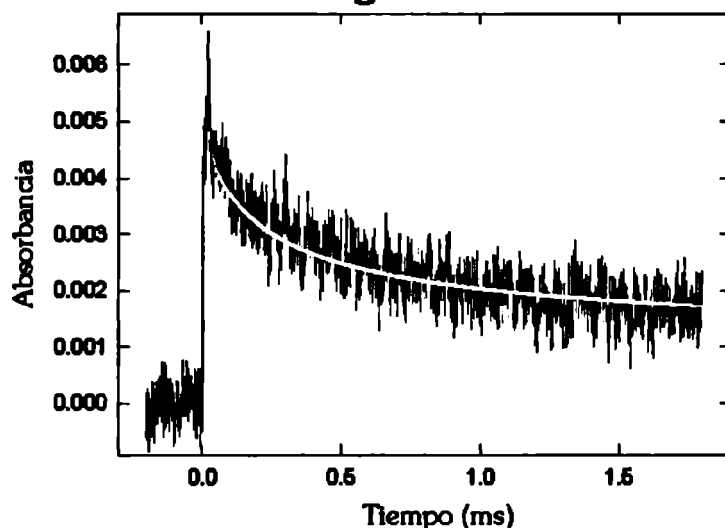


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF₂ a 258 nm, registrado tras la fotólisis de 20,6 Torr de C₂F₄ y 10,1 Torr de CFCICFCl diluido en 223,6 Torr de He. El trazo continuo corresponde al resultado del modelado descrito en el texto.

fija k_4 , en el mecanismo de la mezcla y luego las demás constantes, una vez obtenido un ajuste satisfactorio se llevó los valores de las constantes de velocidad de las reacciones que se repiten en ambos mecanismos a la señal obtenida en la fotólisis de CF₂CFCI, se modificaron levemente estas constantes hasta ajustar bien la señal y se volvió al mecanismo de la mezcla con los nuevos valores para ajustar las otras constantes. Se procedió de esa manera hasta que ambos mecanismos tuvieran todas las constantes de velocidad de las reacciones participantes ajustadas y verificando que las reacciones que aparecen en ambos tengan constantes de velocidad que ajusten los dos mecanismos con valores coincidentes.

Los valores obtenidos para k_2 y k_3 en estas condiciones son:

$$k_2 = 9,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 8,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

k_2 se compara muy bien con el valor de $(9 \pm 2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtenido anteriormente y k_3 se compara mejor que en el ajuste del Capítulo III con el valor derivado por extrapolación de altas concentraciones iniciales de CFCI en experimentos de descarga de flujo a una presión total de 1,4 Torr, de $1,3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁽¹²⁾ resultando muy cercano al valor obtenido en el ajuste numérico de k_2 y k_3 al principio del capítulo.

4.3.1 Evaluación de los Datos Termoquímicos

Las reacciones que participan en el mecanismo de reacción se seleccionaron sobre la base de un análisis termoquímico apoyado en cálculos de entalpías de formación de las especies intervinientes. Antes de realizar estos análisis, y con el fin de evaluar la confiabilidad de los datos termoquímicos, realizó un análisis basado en esquemas de reacciones isodésmicas. Éstas se utilizaron para evaluar la entalpía de formación de las moléculas C₂F₃Cl₂ (CF₂ClCFCl), C₂Cl₃F₂ (CFCICFCl₂), CF₂CF₂Cl y C₄F₄Cl₃ (CFCICFCFCICFCl).

En este análisis se utilizaron cálculos de química cuántica que se realizaron con el funcional de tres parámetros de Becke ^(13,14) con el funcional de correlación de Lee et al. ⁽¹⁵⁾ ejecutados con el programa Gaussian 98. Todos los cálculos se realizaron con el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p).

Se han seleccionado las reacciones presentadas en la Tabla 4.1 y las siguientes entalpías de formación experimentales estándares para analizarlas: -57,1 (CHF₂), -165,6 (CHF₃), -7,6 (CH₂F), -56,8 (CH₃F), -17,8 (CH₄), -19,6 (CH₃Cl), -111,3 (CF₃), -34,6 (CH₃CCl₃), 35,05 (CH₃), 21,3 (CHCl₂), 28,0 (CH₂Cl), -22,8 (CH₂Cl₂), -66,7 (CF₂Cl), -21,3 (CFCl₂), -4,56 (C₂HCl₃), -14,5 (CHFCl), -75,9 (CH₂CF₂Cl), -128,2 (CH₃CF₂Cl), -123,6 (CH₂CF₃) y -72,3 kcal mol⁻¹ (CH₃CF₂). Todas las entalpías se tomaron de la Ref. [16].

Las entalpías de formación promedio calculadas para el C₂F₃Cl₂, C₂Cl₃F₂, CF₂CF₂Cl y C₄F₄Cl₃ fueron -127,9, -74,2, -159,8 y -141,4 kcal mol⁻¹ respectivamente. Estas entalpías de formación fueron calculadas para determinar las entalpías de reacción que son proporcionales a las energías de disociación de las reacciones que participan en los

mecanismos que se detallaron previamente. Ninguna de ellas habían sido calculadas con anterioridad. En la Tabla 4.2 se resume la termoquímica de todas las reacciones empleadas en este capítulo.

Tabla 4.1

Reacción	$\Delta_r H^\circ (298K)$	$\Delta_f H^\circ (298K)$
$\text{CHCl}_2 + \text{CHF}_3 + \text{CH}_3\text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$	8,31	-128,19 (C ₂ F ₃ Cl ₂)
$\text{CH}_2\text{F} + \text{CF}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}$	-10,41	-127,71 (C ₂ F ₃ Cl ₂)
$\text{CF}_3 + \text{CH}_3\text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$	-1,47	-127,77 (C ₂ F ₃ Cl ₂)
$\text{CHCl}_2 + \text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_2 + \text{CH}_3$	15,3	-74,3 (C ₂ Cl ₃ F ₂)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_2\text{F}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_2 + \text{CH}_4$	6,4	-74,5 (C ₂ Cl ₃ F ₂)
$\text{CFCl}_2 + \text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_2 + \text{CH}_2\text{F}$	15,8	-73,7 (C ₂ Cl ₃ F ₂)
$\text{CHF}_2 + \text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl} + \text{CH}_4$	6,6	-160,9 (CF ₂ CF ₂ Cl)
$\text{CHF}_2 + \text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl} + \text{CH}_3$	8,3	-159,8 (CF ₂ CF ₂ Cl)
$\text{CHFCI} + \text{CH}_2\text{CF}_3 \rightarrow \text{CF}_2\text{CF}_2\text{Cl} + \text{CH}_3$	14,3	-158,8 (CF ₂ CF ₂ Cl)
$\text{CH}_3\text{CF}_2 + \text{CH}_2\text{CF}_3 + \text{C}_2\text{HCl}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_3 + \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{F}$	38,4	-140,3 (C ₄ F ₄ Cl ₃)
$\text{CH}_3\text{CF}_2 + \text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{HCl}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_3 + \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}$	25,6	-141,4 (C ₄ F ₄ Cl ₃)
$\text{CH}_3\text{CF}_2 + \text{CH}_3\text{CF}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{HCl}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_3 + \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{Cl}$	25,3	-142,4 (C ₄ F ₄ Cl ₃)

Tabla 4.2
Entalpías de reacción (kcal mol⁻¹)

Reacciones que participan en los mecanismos 1 y 2	ΔH°₂₉₈
CFCl + CF ₂ + M → CF ₂ CFCI + M	-84,2
CFCI + CFCI + M → CFCICFCI + M	-93,1
CF ₂ + CF ₂ + M → C ₂ F ₄ + M	-69,4
CF ₂ CFCI + Cl + M → CF ₂ ClCFCI + M	-36,1
CF ₂ + Cl + M → CF ₂ Cl + M	-51,7
CFCICFCI + CFCICF + M → CFCICFCFCICFCI + M	-45,0
CFCICF + Cl + M → CFCICFCI + M	-89,2
CF ₂ Cl + CF ₂ Cl + M → CF ₂ ClCF ₂ Cl + M	-87,7
CFCICFCI + Cl + M → CFCICFCI ₂ + M	-24,9
CFCI + CF + M → CFCICF + M	-83,8
CFCI + F + M → CF ₂ Cl + M	-93,0
CF ₂ + F + M → CF ₃ + M	-86,2
CF + Cl + M → CFCI + M	-79,9
CF ₂ CFCI + F + M → CF ₂ CF ₂ Cl + M	-57,9
CF ₃ + CF ₃ + M → C ₂ F ₆ + M	-201,5
CF ₂ CF + Cl + M → C ₂ F ₃ Cl + M	-89,9
C ₂ F ₂ + F + M → CF ₂ CF + M	-83,8

REFERENCIAS

- 1) S. Sharpe, B. Martnett, H.S. Sethi, D.S. Sethi, *J. of Photochem.*, **38** (1987) 1.
- 2) R. Schlachta, G. M. Lask, V. E. Bondybey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (1991) 2407 y referencias citadas.
- 3) F. Battin-Leclerc et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92** (1996) 3305.
- 4) F. W. Dalby, *J. Chem. Phys.*, **41**, (1964) 2297.
- 5) W. J. R. Tyerman, *Trans. Faraday Soc.*, **65** (1969) 1118.
- 6) N.B. Caballero, E. Castellano, C.J. Cobos, A.E. Croce, G.A. Pino, *Chem. Phys.*, **246** (1999) 157.
- 7) Y.R. Lee, C.C. Chen, S.M. Lin, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 8327.
- 8) Y.R. Lee, L.D. Wang, Y.T. Lee and S.M. Lin, *J. Chem. Phys.*, **113** (2000) 6107.
- 9) J. R. Majer, C. Olausen, J. C. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **65** (1969) 1988.
- 10) N. I. Butkovskaya, M. N. Larichev, I. O. Leipunskii, I. I. Morozov, V. L. Talroze, *Kinet. Catal.*, **21**(1980), 263.
- 11) P. Pagsberg, J. T. Jodkowski, E. Ratajczak, E. Sillesen, *Chem. Phys. Letter.*, **286** (1998), 138.
- 12) H. Meunier, J. R. Pudrý, B. A. Thrush, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **76** (1980) 1304.
- 13) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1983) 5648.
- 14) A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38** (1988) 3098.
- 15) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785.
- 16) Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Atmospheric Studies. JPL Publication Nro. 02-25 (Evaluation 14) (Up-date February 24, 2003)

5 Estudio Fotoquímico de CF_2CCl_2 a 193 nm

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la fotólisis flash a 193 nm de CF_2CCl_2 . Sobre la base de un estudio previo del proceso fotoquímico primario, se postuló un mecanismo de reacción que incluye a todas las especies formadas en el mismo, Cl, CF_2 , CCl_2 y CF_2CCl . Se detectó el CF_2 a 258 nm y al radical CCl a 278 nm. Este último se forma por reacción del CCl_2 con el CF_2CCl . Se determinaron las constantes de velocidad de las reacciones que intervienen en mecanismo y las secciones eficaces de absorción de los radicales CCl y CF_2CCl .

5.1 INTRODUCCIÓN

5.2 FOTÓLISIS DE C_2F_4

5.3 FOTÓLISIS DE CF_2CCl_2 A 193 nm

5.3.1 Integración Numérica del Mecanismo de Reacción

5.3.2 Análisis de las Señales Registradas a 278 nm

5.4 CALCULO DE LAS ENTALPÍAS DE FORMACIÓN DE LAS ESPECIES QUE PARTICIPAN EN EL MECANISMO DE REACCIÓN

5. ESTUDIO FOTOQUÍMICO DE CF_2CCl_2 A 193 nm

5.1 INTRODUCCIÓN

Continuando con el estudio sistemático de reacciones en las que participa el radical CF_2 se estudió la fotólisis flash a 193 nm de 1,1-difluoro-2,2-dicloroetileno, CF_2CCl_2 . En estudios fotoquímicos previos de CF_2CCl_2 se concluyó que esta molécula se fragmenta generando los radicales CF_2 y CCl_2 .⁽¹⁾ También se postuló la formación del radical CCl como posible producto de la fotólisis secundaria del CCl_2 ó como producto de la reacción de dos de estos radicales. Anteriormente se había identificado por espectroscopía de masas y cromatografía gaseosa la formación de C_2Cl_4 como producto de la fotodisociación de esta olefina.⁽²⁾ Más recientemente, se han publicado datos para la fotodisociación de CF_2CCl_2 medidos mediante la técnica de espectroscopia traslacional de los productos de la disociación.⁽³⁾ En este estudio, se propusieron como canales prioritarios del proceso los siguientes: $\text{CF}_2\text{CCl}_2 + h\nu(193 \text{ nm}) \rightarrow \text{CF}_2 + \text{CCl}_2$ y $h\nu(193 \text{ nm}) \rightarrow \text{CF}_2\text{CCl} + \text{Cl}$.

En el presente trabajo de tesis los radicales se generaron por fotodisociación de 10-25 Torr de CF_2CCl_2 en presencia de 100-450 Torr de He con el láser de excímero ArF a 193 nm. El curso de la reacción se siguió por espectrofotometría de absorción UV resuelta en el tiempo a las longitudes de onda 258,⁽⁴⁾ 278, 366 y 515 nm, usando una lámpara de arco de Xe como fuente de luz. Al igual que en el capítulo anterior se monitoreó la señal a 258 nm que se debe exclusivamente a los radicales CF_2 . A mayores longitudes de onda este radical no absorbe apreciablemente radiación pero si lo hacen las especies CCl y CCl_2 que absorben 278 y 515 nm respectivamente.^(5,6)

5.2 FOTÓLISIS DE C_2F_4

Debido a la sensible dependencia de la sección eficaz de absorción del radical CF_2 (ver Figura 3.1) con la longitud de onda, se calibró el sistema de detección antes de cada experimento. Para ello se fotolizó C_2F_4 en condiciones experimentales idénticas a las empleadas en la fotólisis de CF_2CCl_2 . A partir de las señales de absorción obtenidas a 258 nm se calcularon las concentraciones absolutas de CF_2 generados y se determinó la relación $k/\sigma=2,3 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ que caracteriza la velocidad de decaimiento de segundo

Figura 5.1

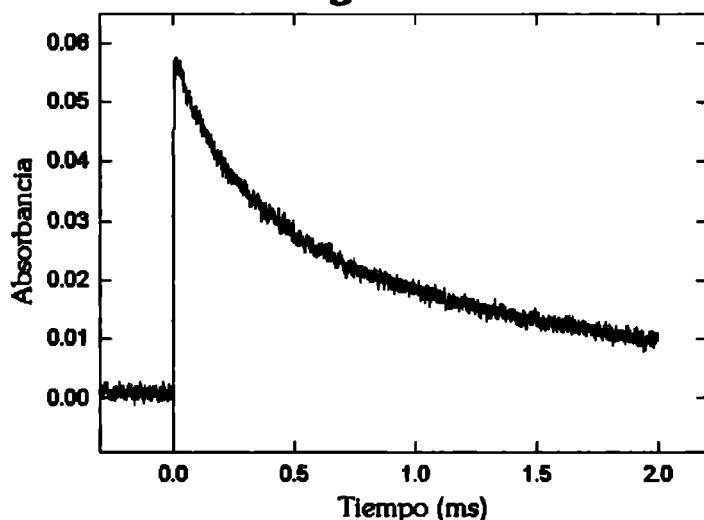


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF_2 a 258 nm tras la fotólisis de 9,1 Torr de C_2F_4 en presencia de 481,4 Torr de He.

fotomultiplicador y la tensión empleada al mismo con el objeto de mejorar algunas señales muy pequeñas que aparecieron a longitudes de onda algo mayores que 270 nm.

Estas señales no se consideraron en el análisis de la fotodisociación del CF_2CCl_2 debido a que su intensidad era despreciable con respecto a las correspondientes al CCl_2 .

Tras cargar 9,1 Torr de C_2F_4 y 481,4 Torr de He en la celda de reacción se fotolizó

Figura 5.2

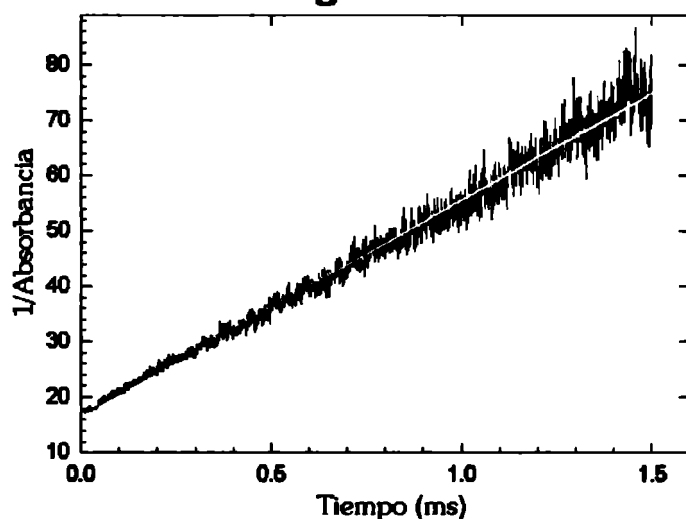


Gráfico de $1/\text{Absorbancia}$ en función del tiempo para la Figura 5.1. El trazo continuo corresponde al ajuste de los datos.

orden del sistema. Posteriormente se modificó la longitud de onda de análisis para observar el comportamiento de este radical a longitudes de onda más grandes. En otros experimentos se modificaron las condiciones experimentales, como ser la abertura de las rendijas de la entrada y salida del monocromador, resistencia de trabajo del

esta muestra empleando el tren óptico descrito en 1.3.2. Para estos experimentos se cambió el fotomultiplicador IP28 por uno Hamamatsu R777, se empleó una resistencia de trabajo de 22 $\text{k}\Omega$ y una tensión de 850 V en el fotomultiplicador. Las rendijas de entrada y salida del monocromador PTI se modificaron, según lo indicado en el manual, para

obtener un ancho de banda a mitad de su altura de 1,9 nm. Los valores finales seleccionados para un blaze de 300 nm son $r_e = 4$ nm y $r_s = 2$ nm.

Se promediaron 20 pulsos de láser y con los datos obtenidos se graficó la absorbancia y la inversa de la absorbancia en función del tiempo para la señal a 258 nm. A partir de esta última, se obtuvo la sección eficaz de absorción del CF_2 :

$$\sigma_{\text{CF}_2} = 1,75 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$$

En la Figura 5.1 se muestra la señal de absorción a 258 nm obtenida en la fotólisis flash de C_2F_4 a 193 nm. Como se puede ver en la Figura 5.2, dicha señal sigue un decaimiento típico de segundo orden debido a la reacción $\text{CF}_2 + \text{CF}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{M}$.

5.3 FOTÓLISIS DE CF_2CCl_2 A 193 nm

El CF_2CCl_2 no absorbe apreciablemente a 258 nm ni a longitudes de onda más altas,⁽⁷⁾ lo que permite estudiar sin interferencias las señales obtenidas a esta longitud de onda y también a 278 y 515 nm en busca de los radicales CCl y CCl_2 respectivamente.

En la Figura 5.3 se muestra la señal detectada a 258 nm atribuida al radical CF_2 tras la fotólisis flash de 24,6 Torr de CF_2CCl_2 y 97,4 Torr de He, manteniéndose las

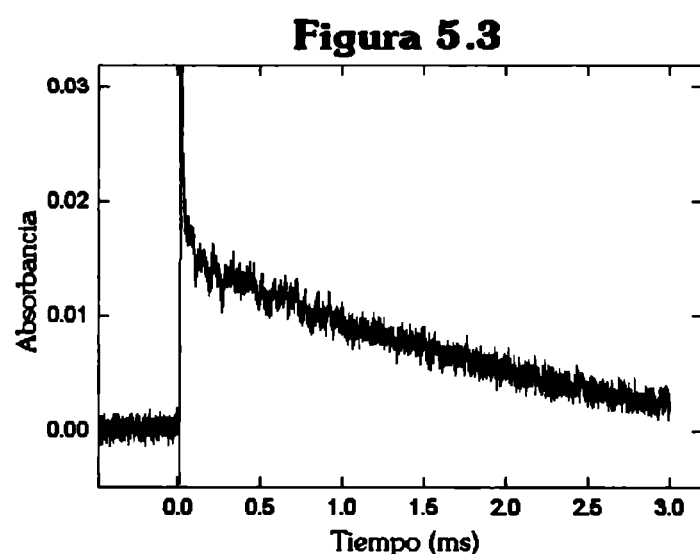


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF_2 a 258 nm, registrado tras la fotólisis de 24,6 Torr de CF_2CCl_2 en presencia de 97,4 Torr de He.

condiciones experimentales especificadas en la sección 5.1. Se puede apreciar que el aspecto general de la señal obtenida luego de promediar 20 pulsos de láser es diferente a las que se detectaron en los experimentos de fotólisis de C_2F_4 puro, de C_2F_4 en mezclas con CFCICFCl o por fotodisociación de CF_2CFCl .

Figura 5.4

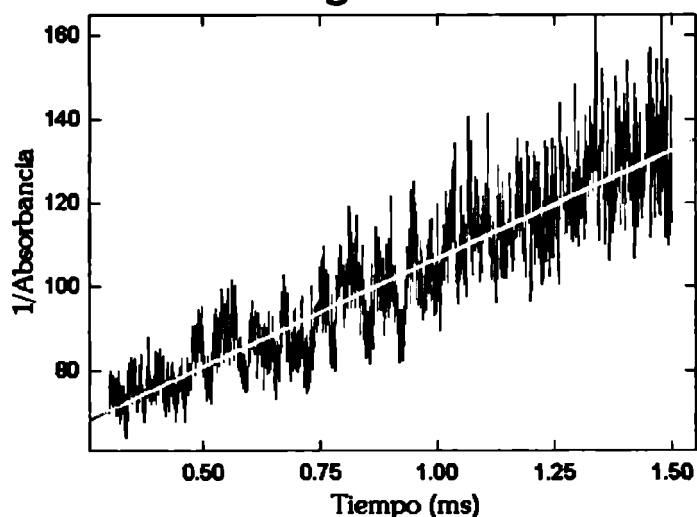


Gráfico de $1/\text{Absorbancia}$ en función del tiempo de la Figura 5.3. La línea recta corresponde al ajuste de la parte de la señal atribuida al decaimiento del radical CF_2 .

tiempos suficientemente largos. De la pendiente calculada para la recta se obtiene una relación $k/\sigma = 6.5 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, muy cercana a la obtenida a partir de la Figura 5.2 ($\text{CF}_2 + \text{CF}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{M}$). Esto claramente indica que en la fotólisis del CF_2CCl_2 se genera

Figura 5.5

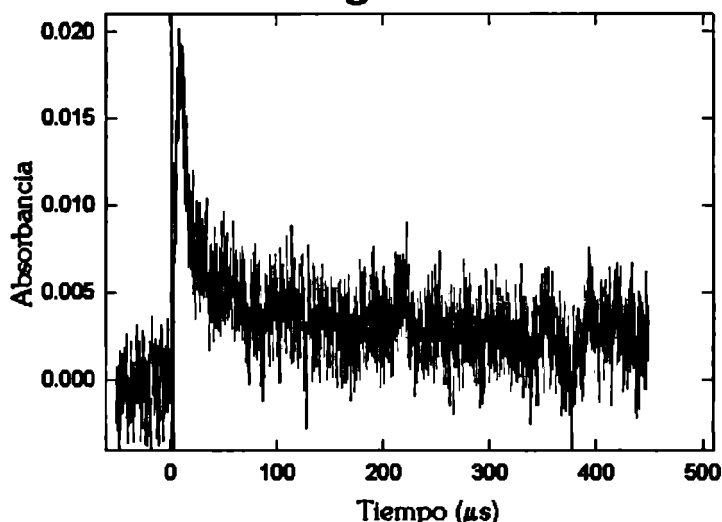


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CCl a 278 nm, registrado tras la fotólisis de 24,6 Torr de CF_2CCl_2 en presencia de 97,4 Torr de He.

Se observa que luego de su formación por fotólisis, la concentración de CF_2 decae rápidamente en los primeros 200 μs posteriores al pulso del láser. A tiempos mayores, la señal decrece mucho más lentamente. El análisis ilustrado en la Figura 5.2 indica que los radicales CF_2 siguen una ley de segundo orden similar a la observada en la fotólisis del C_2F_4 o de CF_2CFCl a

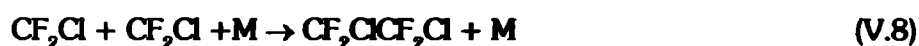
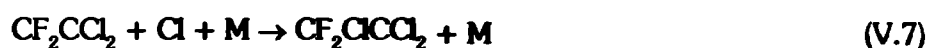
CF_2 con alta eficiencia.

La energía del fotón de 193 nm equivale a $148 \text{ kcal Einstein}^{-1}$. Esta energía alcanza para disociar al CF_2CCl_2 en $\text{CF}_2 + \text{CCl}_2$ y en $\text{CF}_2\text{CCl} + \text{Cl}$. La olefina se encuentra en gran proporción de manera que es de esperar que varios de los intermediarios reaccionen con ella, con una velocidad acorde con la

escala temporal del sistema. La Figura 5.5 muestra la absorbancia del CCl_2 en función del tiempo a 278 nm obtenida a partir de la fotólisis del CF_2CCl_2 . Comparando la forma de las señales a 258 y 278 nm se puede apreciar que a tiempos cortos se observa la rápida formación de un producto primario que luego decae, mientras que a 278 nm no se observa lo mismo. A tiempos largos ambas señales son muy parecidas. No se observó señal a 515 nm, longitud de onda a la cual se ha encontrado un máximo en el espectro de absorción del radical CCl_2 .⁶⁹ La posición de esta banda es totalmente consistente con las predicciones de la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo.^(8, 9) En efecto, se realizaron cálculos a los niveles TD-B3LYP/6-311+G(3df) y TD-B98/6-311+G(3d2f) encontrándose máximos de absorción en 520 y 507 nm con fuerzas de oscilador similares de 0,017. Sin embargo, la reacción entre el CCl_2 y el CF_2CCl_2 tiene una constante de velocidad de $6.48 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁽¹⁾ la cual combinada con la presión media de etileno empleada, $\text{CF}_2\text{CCl}_2 \approx 25$ Torr, conduce a una vida media para el CCl_2 de aproximadamente 200 ns, muy por debajo de la escala temporal de los experimentos presentados. En consecuencia, de formarse radicales CCl_2 , no serían detectados en estos experimentos.

5.3.1 Integración Numérica del Mecanismo de Reacción

Los experimentos se interpretaron considerando un esquema de reacción que incluye todas las especies formadas en el proceso fotoquímico primario: CF_2 , CCl_2 , CF_2CCl y Cl y a las reacciones más probables. Como anteriormente, la evolución temporal de las señales de absorción se ajustó a partir del sistema de ecuaciones diferenciales que resultan de mecanismo siguiente:





El mecanismo anterior incluye las reacciones de los intermediarios CCl_2 y Cl , con el reactivo CF_2CCl_2 , que se encuentra en elevada concentración. Se conoce que el CF_2 no reacciona significativamente con el CF_2CCl_2 , por lo que no se incluyó este proceso en el mecanismo.⁽⁴⁾ Solamente se conocen las constantes de velocidad de las reacciones (V.5), $k_5 = 6,48 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁽¹⁾, y (V.10), $k_{10} = 4 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^(4, 10, 11) Los valores para las constantes de velocidad de los restantes procesos elementales se obtuvieron a partir de la simulación numérica empleándose en todos los casos el criterio de sensibilidad de las mismas. La estabilidad de los intermediarios y la factibilidad de tales procesos se fundamenta en los cálculos mecanocuánticos que se mencionan en la sección 5.3. En el análisis se empleó la sección eficaz de absorción del CF_2 determinada en la sección 5.1 para transformar las concentraciones en absorbancias y, así, confrontarlas con las experimentales. En las simulaciones se utilizó una relación 1:0,3 entre los canales de disociación C-Cl y C=C.⁽⁹⁾ En las Figuras 5.6 a 5.8 se muestran las trazas obtenidas y la

Figura 5.6

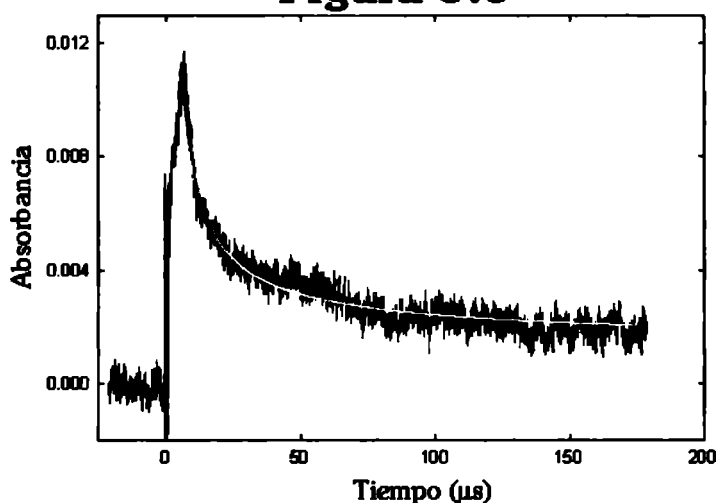


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF_2 a 258 nm, registrado tras la fotólisis de 18,9 Torr de CF_2CCl_2 en presencia de 219,8 Torr de He.

calidad de los ajustes alcanzados con el mecanismo precedente. En mayor o menor medida se aprecia en las mismas el efecto que tienen los fenómenos de transporte de material generados, probablemente, por la disipación energía interna de los radicales excitados formados inicialmente en el proceso fotoquímico primario.

Figura 5.7

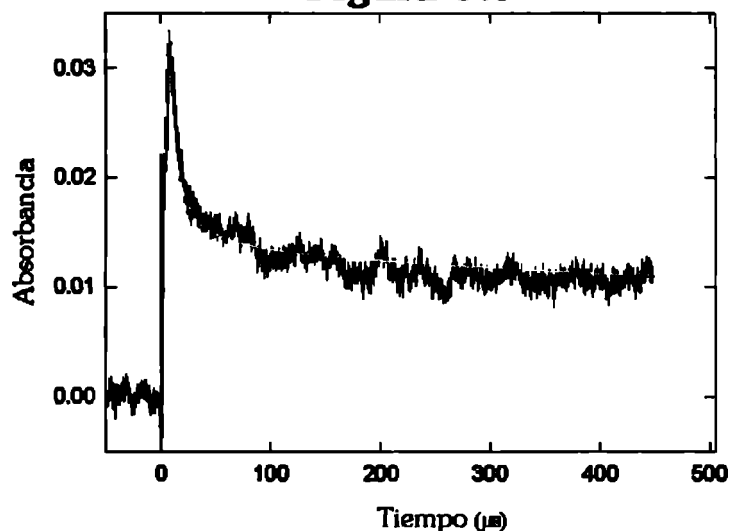


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF_2 a 258 nm, registrado tras la fotólisis de 24,6 Torr de CF_2CCl_2 en presencia de 97,4 Torr de He.

Figura 5.8

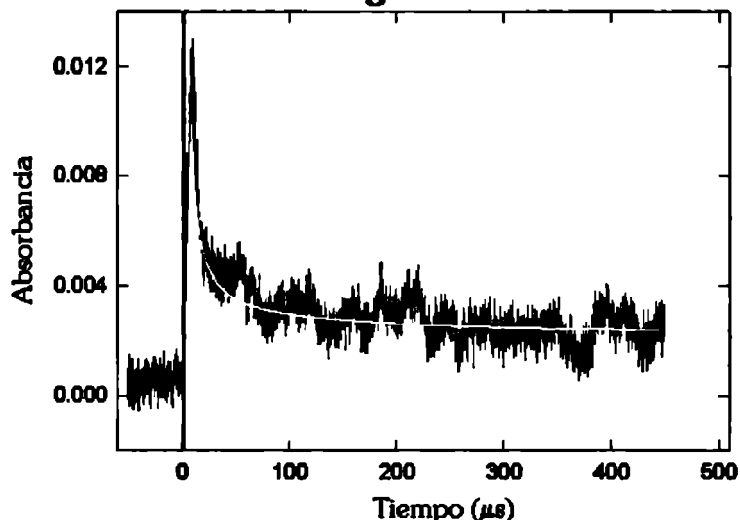


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CF_2 a 258 nm, registrado tras la fotólisis de 20,9 Torr de CF_2CCl_2 en presencia de 241,4 Torr de He.

Estas pequeñas variaciones locales de la densidad dentro del reactor son especialmente sensibles a la naturaleza del gas diluyente empleado y a la geometría del recipiente de reacción. Sin embargo, estos fenómenos no afectan el comportamiento cinético global del sistema, que pudo ser inferido sin mayores problemas a partir de las cálculos mencionados. Las simulaciones reproducen satisfactoriamente el abrupto crecimiento inicial de las señales y su rápido decaimiento seguido por un mucho más lento originado a partir de aproximadamente 20 μs . En la Tabla 5.1 se presentan los resultados obtenidos.

Como se puede observar, el valor de la constante de

velocidad hallado para la reacción 8, $(9,6 \pm 0,3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, es un factor tres más pequeño que el determinado por Majer et al.⁽¹²⁷⁾ para un rango de temperaturas comprendido entre 486-541 K, $3,22 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esto podría deberse a la posible presencia de una pequeña energía de activación (del orden de 1 kcal mol⁻¹) o a efectos de *falloff* no estudiados en el presente trabajo.

Tabla 5.1

Resultado de la simulación numérica del mecanismo que incluye las reacciones (V.3)-(V.12) para el análisis de la fotólisis del sistema CF_2CCl_2/He a 193 nm. Se presentan las presiones de los reactivos en Torr, junto con los resultados de la concentración inicial de los radicales CF_2 , CCl_2 , CF_2CCl y Cl (molécula cm^{-3}) y las constantes de velocidad para las reacciones del mecanismo (cm^3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$).

CF_2CCl_2	He	$[CF_2]_0 = [CCl_2]_0$	$[CF_2CCl]_0 = [Cl]_0$	k_3	k_4	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{11}	k_{12}
20,9	241,4	$4,4 \times 10^{15}$	$1,47 \times 10^{16}$	$9,5 \times 10^{-12}$	$1,2 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-13}$	$9,2 \times 10^{-12}$	$8,9 \times 10^{-12}$	$4,8 \times 10^{-12}$	$9,9 \times 10^{-12}$
20,9	241,4	$3,9 \times 10^{15}$	$1,3 \times 10^{16}$	$9,6 \times 10^{-12}$	$1,4 \times 10^{-11}$	$3,7 \times 10^{-12}$	$1,1 \times 10^{-13}$	$9,8 \times 10^{-12}$	$8,6 \times 10^{-12}$	$2,3 \times 10^{-12}$	$9,7 \times 10^{-12}$
18,9	219,8	$3,2 \times 10^{15}$	$1,07 \times 10^{16}$	$9,8 \times 10^{-12}$	$9,8 \times 10^{-12}$	$3,6 \times 10^{-12}$	$2,9 \times 10^{-13}$	$9,8 \times 10^{-12}$	$8,2 \times 10^{-12}$	$7,6 \times 10^{-12}$	$6,5 \times 10^{-12}$
26,4	97,4	$1,08 \times 10^{16}$	$3,6 \times 10^{16}$	$9,4 \times 10^{-12}$	$2,2 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-12}$	$2,4 \times 10^{-13}$	$9,7 \times 10^{-12}$	$8,4 \times 10^{-12}$	$3,0 \times 10^{-12}$	$8,4 \times 10^{-12}$

Los valores promedio calculados para cada constante son: $k_3 = (9,6 \pm 0,2) \times 10^{-12}$, $k_4 = (1,4 \pm 0,5) \times 10^{-11}$, $k_6 = (3,5 \pm 0,2) \times 10^{-12}$, $k_7 = (2,0 \pm 0,8) \times 10^{-13}$, $k_8 = (9,6 \pm 0,3) \times 10^{-12}$, $k_9 = (8,5 \pm 0,3) \times 10^{-12}$, $k_{11} = (4,4 \pm 2,4) \times 10^{-12}$, $k_{12} = (8,6 \pm 1,6) \times 10^{-12}$ cm^3 molécula $^{-1}$ s $^{-1}$.

5.3.2 Análisis de las Señales Registradas a 278 nm

Tras haber analizado las señales detectadas a 258 nm, haber establecido el mecanismo de reacción para la fotólisis de CF_2CCl_2 y determinado constantes de velocidad desconocidas, se procedió al análisis de las señales obtenidas a 278 nm, longitud de onda a la que absorbe el radical $\text{CCl}^{(6)}$ pero no el CF_2 .

Para tal fin se realizaron experimentos con presiones de CF_2CCl_2 del orden de 25 Torr en presencia de aproximadamente 100 Torr de He. Para el análisis de estas señales, se tomaron los valores promedio de las constantes de velocidad dadas en la sección 5.2.1 y se consideró la sección eficaz de absorción del radical CCl como un parámetro ajustable. Estas simulaciones indicaron que de esta manera sólo se puede explicar la parte inicial de las señales, los primeros 120 μs . Esto sugiere que la absorción a tiempos mayores debería estar determinada por la presencia de otra especie absorbente.

Para dilucidar la situación, se estudió el comportamiento de los otros radicales formados en la fotólisis a partir de las señales a 278 nm. Se comprobó que sólo el CF_2CCl sobrevive a tiempos suficientemente largos y se le atribuyó en principio un valor pequeño para su sección eficaz de absorción. No se conoce si este radical absorbe por encima de 200 nm. Con estos datos y asumiendo que el CCl tiene una sección eficaz de absorción ligeramente mayor que el CF_2 se inició el análisis. En primera instancia se asignaron

concentraciones iniciales para los radicales similares a las empleadas en las señales monitoreadas a 258 nm. Posteriormente, se modificaron las secciones eficaces de absorción de ambos radicales hasta conseguir reproducir la forma de la señal y finalmente cambiando ligeramente algunas de las constantes de velocidad se obtuvo un ajuste satisfactorio.

Figura 5.9

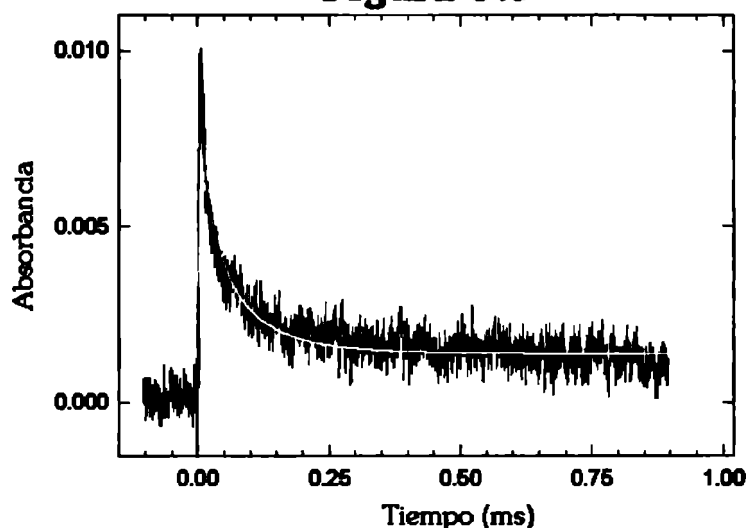


Gráfico de la Absorbancia en función del tiempo del radical CCl a 278 nm, registrado tras la fotólisis de 24,6 Torr de CF_2CCl_2 en presencia de 97,4 Torr de He. La línea continua representa el resultado del modelado.

La calidad del ajuste obtenido se puede observar en la Figura 5.9. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5. 2

Resultados de la simulación numérica del mecanismo que incluye las reacciones (V.3)-(V.12) para el análisis de las señales obtenidas a 278 nm. Se presentan las presiones de los reactivos en Torr, junto con los resultados de la concentración inicial de los radicales CF₂, CCl₂, CF₂CCl y Cl (molécula cm⁻³), las constantes de velocidad para las reacciones del mecanismo (cm³ molécula⁻¹ s⁻¹) y las secciones eficaces de absorción de los radicales CCl y CF₂CCl (cm² molécula⁻¹)(base e).

CF ₂ CCl ₂	24,6	24,6	24,6
He	97,4	97,4	97,4
[CF ₂] ₀ =[CCl ₂] ₀	8,4x10 ¹⁵	5,4x10 ¹⁵	7,5x10 ¹⁵
[CF ₂ CCl] ₀ =[Cl] ₀	2,8x10 ¹⁶	1,8x10 ¹⁶	2,5x10 ¹⁶
σ(CCl)	2,75x10 ⁻¹⁷	2,6x10 ⁻¹⁷	2,35x10 ⁻¹⁷
σ(CF ₂ CCl)	1,99x10 ⁻²⁰	9,0x10 ⁻²¹	1,7x10 ⁻²⁰
k ₃	9,6x10 ⁻¹²	9,6x10 ⁻¹²	9,6x10 ⁻¹²
k ₄	9,8x10 ⁻¹²	9,8x10 ⁻¹²	1,0x10 ⁻¹¹
k ₆	3,4x10 ⁻¹²	3,3x10 ⁻¹²	3,2x10 ⁻¹²
k ₇	2,8x10 ⁻¹³	2,8x10 ⁻¹³	2,8x10 ⁻¹³
k ₈	9,6x10 ⁻¹²	9,6x10 ⁻¹²	9,6x10 ⁻¹²
k ₉	8,6x10 ⁻¹²	9,9x10 ⁻¹²	8,8x10 ⁻¹²
k ₁₁	6,4x10 ⁻¹²	6,5x10 ⁻¹²	6,0x10 ⁻¹²
k ₁₂	8,2x10 ⁻¹²	9,8x10 ⁻¹²	9,0x10 ⁻¹²

Como se puede ver, las constantes de velocidad fueron modificadas dentro del error estimado para cada una de ellas en el análisis de la sección 5.2.1. Los valores promedio obtenidos para la sección eficaz de absorción de los radicales CCl y CF₂CCl son:

$$\sigma_{\text{CCl}} = (2,6 \pm 0,2) \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$$

$$\sigma_{\text{CF}_2\text{CCl}} = (1,5 \pm 0,6) \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ molécula}^{-1}$$

En conclusión, el mecanismo propuesto para la fotólisis de CF_2CCl_2 a 193 nm, ya sea monitoreando el radical CF_2 a 258 nm ó los radicales CCl y CF_2CCl a 278 nm permite explicar satisfactoriamente todos los resultados obtenidos. Se determinaron constantes de velocidad no reportadas anteriormente y estimaciones para las secciones eficaces de absorción de CCl y CF_2CCl a 278 nm. Los resultados son además consistentes con estimaciones energéticas basadas en la teoría del funcional de la densidad.

5.4 Cálculo de las Entalpías de Formación de las Especies que Participan en el Mecanismo de Reacción

Las reacciones que se incluyeron en el mecanismo de reacción de la sección 5.2.1 se seleccionaron sobre la base de un análisis termoquímico apoyado en cálculos de entalpías de formación de las especies intervinientes. Antes de realizar las simulaciones del mecanismo, y con el fin de evaluar la confiabilidad de los datos termoquímicos, se realizó una aproximación basada en esquemas de reacciones isodérmicas. Éstas se utilizaron para evaluar la entalpía de formación del radical CF_2CCl_2 y la de su dímero $(\text{CF}_2\text{CCl}_2)_2$. Otras especies y reacciones inicialmente postuladas fueron eliminadas del mecanismo por ser significativamente endotérmicas y por consiguiente muy lentas a temperatura ambiente.

En este análisis se utilizaron cálculos con el funcional intercambio de tres parámetros de Becke^(13, 14) con el funcional de correlación de Lee et al.⁽¹⁵⁾ Todos los cálculos se realizaron con el nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d).

Las estimaciones para CF_2CCl_2 y $(\text{CF}_2\text{CCl}_2)_2$ (indicado como $\text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_6$) se realizaron a partir de las reacciones listadas en la Tabla 3.2 y las siguientes entalpías de formación (en kcal mol^{-1}): -57,1 (CHF_2), -17,8 (CH_4), -24,6 (CHCl_3), 17,0 (CCl_3), -34,6 (CH_3CCl_3), 35,05 (CH_3), -72,3 (CH_3CF_2), -123,6 (CH_2CF_3), -4,56 (C_2HCl_3), 71,5 (C_2H_3) y -7,6 (CH_2F). Todos estos valores las entalpías se tomaron de la Ref. [16] excepto -74,2 kcal mol^{-1} (CFClCFCl_2) que fue calculada en el capítulo anterior. Las entalpías de formación calculadas para las moléculas CF_2CCl_2 y $\text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_6$ se resumen en la Tabla 5.3.

La entalpía de formación promedio calculada para el CF_2CCl_2 es de - 82,8 kcal mol^{-1} y para el $(\text{CF}_2\text{CCl}_2)_2$ es de -215,3 kcal mol^{-1} .

Al igual que en los capítulos anteriores, estas entalpías de formación fueron calculadas para determinar la entalpía de reacción que son proporcionales a las energías de disociación de las reacciones que participan en los mecanismos que se detallaron

previamente. No existen datos en la literatura para ninguna de ellas. En la Tabla 5.4 se resume la termoquímica de todas las reacciones empleadas en este capítulo.

Tabla 5.3

Reacción	$\Delta_r H^\circ (298K)$	$\Delta_f H^\circ (298K)$
$\text{CHCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{CICCl}_2 + \text{CH}_4$	-4,3	-83,4 (CF ₂ CICCl ₂)
$\text{CHF}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 \rightarrow \text{CF}_2\text{CICCl}_2 + \text{CH}_4$	-8,6	-82,5 (CF ₂ CICCl ₂)
$\text{CCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{CICCl}_2 + \text{CH}_3$	6,4	-82,6 (CF ₂ CICCl ₂)
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_6 + \text{CH}_4 + \text{CH}_3 + \text{CHCl}$	39,2	-215,6 (C ₄ F ₄ Cl ₆)
$\text{CHCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3 + \text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 \rightarrow \text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_6 + \text{CH}_4 + \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{F}$	48,4	-216,4 (C ₄ F ₄ Cl ₆)
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{F}_4\text{Cl}_6 + \text{CH}_4 + \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}$	32,1	-213,9 (C ₄ F ₄ Cl ₆)

Tabla 5.4

Entalpías de reacción de las reacciones que participan del mecanismo propuesto en kcal mol⁻¹.

Reacciones que participan en el mecanismo	$\Delta_r H^\circ_{298}$
$\text{CF}_2 + \text{CCl}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{CCl}_2 + \text{M}$	-90,8
$\text{CF}_2 + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{Cl} + \text{M}$	-51,6
$\text{CF}_2\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{M}$	-23,7
$\text{CF}_2\text{CCl} + \text{CCl}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{CCl}_2 + \text{CCl} + \text{M}$	-10,8
$\text{CF}_2\text{CCl}_2 + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{CICCl}_2 + \text{M}$	-31,4
$\text{CF}_2\text{Cl} + \text{CF}_2\text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{CICF}_2\text{Cl} + \text{M}$	-87,7
$\text{CF}_2 + \text{CCl} + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{CCl} + \text{M}$	-80,0
$\text{CF}_2 + \text{CF}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + \text{M}$	-69,4
$\text{CF}_2 + \text{CF}_2\text{CICCl}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CF}_2\text{CCl}_2 + \text{CF}_2\text{Cl} + \text{M}$	-20,2
$\text{CF}_2\text{CICCl}_2 + \text{CF}_2\text{CICCl}_2 + \text{M} \rightarrow (\text{CF}_2\text{CICCl}_2)_2 + \text{M}$	-50,8

REFERENCIAS

- 1) W. J. R. Tyerman, *Trans. Faraday Soc.*, **65** (1969) 2948.
- 2) J. P. Simons, *Nature*, **205** (1965), 1308.
- 3) Ya-R Lee, C. Chu, S.-M. Lin, *J. Chem. Phys.*, **117** (2002) 8327.
- 4) S. Sharpe, B. Hartnett, H. S. Sethi, D. S. Sethi, *J. Photochem.*, **38** (1987) 1.
- 5) D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 703.
- 6) J. S. Shirk, *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) 3608.
- 7) J. D. Scott, B. R. Russell, *Chem. Phys. Letters*, **9** (1971) 375.
- 8) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Peterson, J. V. Ortiz, M. A. Al-Laham, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, V. G. Zakrzewski, J. B. Foresman, J. Ciolowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, GAUSSIAN 94, Revision E.1, Gaussian, Pittsburgh, PA, 1995.
- 9) M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.*, **108** (1998) 4439.
- 10) F. Battin-Leclerc, A. P. Smith, G. D. Hayman, T. P. Murrells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92** (1996) 3305.
- 11) W. J. R. Tyerman, *Trans. Faraday Soc.*, **65** (1969) 1118.
- 12) J. R. Majer, C. Olausen, J. C. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*: **65** (1969) 1988.
- 13) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1983) 5648.
- 14) A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.
- 15) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
- 16) Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Atmospheric Studies. JPL Publication Nro. 02-25 (Evaluation 14) (Up-date February 24, 2003)

6 Aplicación de la Regla de la Media Geométrica a las Reacciones de Recombinación de los Radicales CF₂ y CFC1

En este capítulo se analizó la validez de la regla de la media geométrica $\phi = k_{AB} / (k_{AA} k_{BB})^{1/2}$, donde k_{AA} , k_{BB} y k_{AB} son las constantes de velocidad para las reacciones de asociación entre dos radicales A, entre dos radicales B y para la reacción cruzada entre A y B, respectivamente. Se realizó una detallada comparación entre los resultados obtenidos por integración numérica de las reacciones diferenciales que describen el mecanismo y los derivados analíticamente empleando una expresión que relaciona la concentración de ambos radicales, [A] y [B], con las restricciones $k_{AB} \neq 2k_{AA}$ y $k_{AB} \neq 2k_{BB}$ para el caso general $\phi \neq 2$.

6.1 Introducción

6.2 Deducción de la expresión

6.3 Verificación de la resolución analítica para mecanismos de reacción de segundo orden

6.3.1 Reacciones de Recombinación

6.3.2 Reacciones de Recombinación y

Desproporciónación con $2 < \phi \leq 4$

6.3.3 Reacciones con $1 < \phi$

6.3.4 Reacciones con $\phi > 5$

6.4 Dependencia con la temperatura

6.5 Dependencia con la naturaleza de los productos

6.6 Cuando $k_{AB} \approx 2k_{AA}$ ó $k_{AB} \approx 2k_{BB}$

6.7 Cuando $k_{AB} = 2k_{AA}$

6.8 Dependencia con la concentración

6.9 Cálculo del límite de aplicabilidad

6. APLICACIÓN DE LA REGLA DE LA MEDIA GEOMÉTRICA A LAS REACCIONES DE RECOMBINACIÓN DE LOS RADICALES CF_2 Y $CFCI$.

6.1 INTRODUCCIÓN

Las reacciones entre radicales hidrocarbonados en fase gaseosa intervienen en muchos mecanismos de la química de los combustibles, del cracking de hidrocarburos y de la contaminación ambiental. Además, por tratarse de reacciones inversas de descomposiciones unimoleculares sus coeficientes de velocidad se emplean para ser comparados con los resultados de las teorías de reacción. Los datos cinéticos disponibles en la literatura corresponden tanto a reacciones de radicales iguales, alquílicos por ejemplo, como también a reacciones entre radicales diferentes (reacciones cruzadas).

Por otro lado, los radicales vinilo y otros radicales insaturados pueden jugar un rol químico importante en las atmósferas planetarias a bajas temperaturas y también a altas temperaturas en los procesos de pirólisis y combustión de hidrocarburos.⁽¹⁾

Las reacciones entre radicales iguales han sido muy estudiadas, no sólo por su interés intrínseco, sino también por su importancia en los procesos de combustión y como referencia en estudios cinéticos de reacciones en fase gaseosa. Recientemente las medidas de las constantes de velocidad para las reacciones de recombinación de radicales alquilo se han llevado a cabo por medio de técnicas tales como la fotólisis flash y la espectrometría de modulación molecular, en las cuales la concentración de los radicales se mide usualmente por espectroscopia de absorción.⁽²⁾ También se emplean técnicas que implican el uso de reactores de descarga en flujo y espectrometría de masas, con los cuales se han determinado los parámetros cinéticos de reacciones de recombinación de radicales vinilo y reacciones cruzadas de radicales metilo y vinilo.⁽³⁾ En el caso de la combinación cruzada entre radicales diferentes, las constantes de velocidad sólo se pueden medir indirectamente, en forma de relación entre constantes de velocidad, por medio del análisis de los productos finales.⁽²⁾

En estos sistemas, dados los radicales A y B, el comportamiento cinético se puede interpretar por medio de un mecanismo simple en el que compiten las reacciones de recombinación de cada radical y la reacción de recombinación cruzada:





que corresponden a reacciones de recombinación en el límite de altas presiones y siguen una ley de segundo orden.

Kerr y Trotman-Dickenson⁽⁴⁾ han definido el cociente de recombinación cruzada de las constantes de velocidad para el par de radicales como:

$$\phi = \frac{k_{AB}}{\sqrt{k_{AA}k_{BB}}} \quad (6.1)$$

donde k_{AB} , k_{AA} y k_{BB} son las constantes de velocidad de las reacciones de recombinación en el límite de altas presiones. Este cociente es cercano a 2 para muchas reacciones de radicales hidrocarbonados. La teoría de colisión de esferas rígidas da $\phi = 2$ cuando las masas y diámetros de colisión de los radicales son iguales y las reacciones se producen sin energía de activación,^(2, 4, 5) además se asume que todas las colisiones son igualmente efectivas en la formación de productos.⁽⁵⁾ En otras condiciones el modelo normalmente conduce a valores ligeramente más altos que 2⁽⁶⁾ y claramente no tiene en cuenta efectos estéricos que podrían conducir a ϕ menores o marcadamente mayores que 2.⁽⁶⁾ De hecho, se encontró que calculando ϕ a partir de datos experimentales, éste vale aproximadamente 2 en numerosos casos. De ahí que la regla de la media geométrica:

$$k_{AB} = 2\sqrt{(k_{AA}k_{BB})} \quad (6.2)$$

se emplea para estimar k_{AB} cuando solamente se conocen k_{AA} y k_{BB} .

Estos autores (Kerr y Trotman-Dickenson) midieron los productos formados en reacciones de recombinación para calcular ϕ ,⁽⁴⁾ de manera que se excluye cualquier otro canal de reacción diferente del sistema (VI.1)-(VI.3). Además, la integración analítica del sistema (VI.1)-(VI.3) se realizó exclusivamente para la condición $k_{AB} = 2 k_{AA}$ y $k_{AB} = 2 k_{BB}$, que conduce a un valor de $\phi = 2$,⁽⁷⁾ estableciéndose que no existe solución analítica cuando $k_{AB} \neq 2 k_{AA} \neq 2 k_{BB}$.⁽⁷⁾ En los casos en los cuales la recombinación y la desproporción contribuyen simultáneamente a la reacción, se toma en cuenta la suma de las dos constantes de velocidad para el cálculo de ϕ .⁽⁶⁾

En muchos casos, particularmente para reacciones en las que intervienen radicales polares como CH_3O y CH_3CO y radicales no derivados de los hidrocarburos como FC(O)OO , ϕ se aparta considerablemente del valor 2.

Más aún, la revisión detallada de los datos de coeficientes de velocidad de la literatura⁽⁶⁾ muestra que el valor $\phi = 2$ representa una singularidad y que ϕ depende fuertemente de la precisión de las medidas.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto anteriormente y con el objeto de encontrar una resolución analítica para el mecanismo formado por las reacciones (VI.1)-(VI.3), que conduce al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k_{AA}[A]^2 + k_{AB}[A][B] \quad (6.3)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = 2k_{BB}[B]^2 + k_{AB}[A][B] \quad (6.4)$$

se obtuvo una expresión que relaciona la concentración de ambos radicales, [A] y [B], con las restricciones $k_{AB} \neq 2k_{AA}$ y $k_{AB} \neq 2k_{BB}$:⁽⁶⁾

$$\ln \frac{[B]}{[B]_0} = \frac{2k_{BB}}{k_{AB} - 2k_{BB}} \ln \left[\frac{[A]/[B]}{[A]_0/[B]_0} \right] + \frac{1}{2k_{AA} - k_{AB}} \left[k_{AB} - \frac{2k_{BB}(2k_{AA} - k_{AB})}{k_{AB} - 2k_{BB}} \right]$$

$$\ln \left[\frac{(2k_{AA} - k_{AB}) \left(\frac{[A]}{[B]} \right) + (k_{AB} - 2k_{BB})}{(2k_{AA} - k_{AB}) \left(\frac{[A]_0}{[B]_0} \right) + (k_{AB} - 2k_{BB})} \right] \quad (6.5)$$

La Ec. (6.5) es válida si se cumplen las condiciones mencionadas arriba, las cuales conducen a un valor positivo de ϕ . Sin embargo, esta ecuación no es válida cuando $k_{AB} = 2k_{AA}$ ni cuando $k_{AB} = 2k_{BB}$, que conducen a un valor de $\phi = 2$, es decir, cuando se mantiene la regla de la media geométrica.

6.2 DEDUCCIÓN DE LA EXPRESIÓN

Teniendo en cuenta el mecanismo que involucra las reacciones (VI.1)-(VI.3), que conduce al sistema de ecuaciones diferenciales expresadas en (6.3) y (6.4) para las cuales, según libros de cinética química clásicos,⁽⁷⁾ no existe solución analítica cuando, $k_{AB} \neq 2k_{AA}$ y $k_{AB} \neq 2k_{BB}$. Pero si $k_{AA} = k_{BB}$ y si, además se mantiene la regla de la media geométrica, entonces $k_{AB} = 2k_{AA} = 2k_{BB}$, esto puede demostrar que

$$[B] = -[A] + \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + 2k_{AA}([A]_0 + [B]_0)t} \quad (6.6)$$

y

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + 2k_{AA}([A]_0 + [B]_0)t} \quad (6.7)$$

Las ecuaciones (6.6) y (6.7) son aplicables a muy pocos resultados y se afirmaba que no existía solución analítica para el caso $\phi \neq 2$.

Sin embargo, sin poner restricciones sobre ϕ , o sobre los valores de cualquiera de las tres constantes de velocidad, la Ec. (6.3) y la (6.4) pueden combinarse como sigue

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{d[A]/dt}{d[B]/dt} = \frac{2k_{AA}[A]^2 + k_{AB}[A][B]}{2k_{BB}[B]^2 + k_{AB}[A][B]} \quad (6.8)$$

Esta expresión es independiente de la presión total de los gases inertes empleados, dado que las reacciones (VI.1)-(VI.3) están en el régimen de alta presión. La aplicación de la "regla de la cadena" para calcular la derivada $d[A]/d[B]$ requiere que $2k_{BB}[B]^2 + k_{AB}[A][B] \neq 0$, lo cual es cierto porque k_{BB} , k_{AB} , $[A]$ y $[B]$ son positivos en todo el dominio de integración, de $[A]_0$ y $[B]_0$ para $t=0$ a $[A]$ y $[B]$ para un tiempo t de reacción dado.

Sustituyendo $u = [A]/[B]$, derivando y reagrupando se obtiene:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = [B] \frac{du}{d[B]} + u \quad (6.9)$$

que también es independiente de los valores de las constantes de velocidad. Para el caso particular de $k_{AB} = 2k_{AA} = 2k_{BB}$, que da $\phi=2$, la Ec. (6.3) conduce a $d[A]/d[B]=u$, la Ec. (6.9), a una relación $[A]/[B]$ constante, y cuando este resultado se reemplaza en las ecuaciones (6.3) y (6.4), las ecuaciones (6.6) y (6.7) se obtienen fácilmente.

Ahora igualando las ecuaciones (6.8) y (6.9) y distribuyendo resulta la siguiente ecuación

$$\frac{d[B]}{[B]} = \frac{du}{u \frac{(u(2k_{AA} - k_{BB}) + (k_{AB} - 2k_{BB}))}{(2k_{BB} + uk_{AB})}} \quad (6.10)$$

expresión todavía válida para $k_{AB} = 2k_{AA}$ ó $k_{AB} = 2k_{BB}$ pero no para $k_{AB} = 2k_{AA} = 2k_{BB}$. La integración de la Ec. (6.10) conduce a

$$\ln \left[\frac{[B]}{[B]_0} \right] = \int_{u_0}^u \left(\frac{2k_{BB}}{u(au + b)} \right) du + \int_{u_0}^u \left(\frac{k_{AB}}{au + b} \right) du \quad (6.11)$$

donde $a=2k_{AA}-k_{AB}$ y $b=k_{BB}-2k_{BB}$.

Para el caso particular $k_{AB} = 2k_{AA}$ ó $k_{AB} = 2k_{BB}$, la integración de la Ec. (6.10) es inmediata.

De hecho se obtiene

$$\ln \left[\frac{[B]}{[B]_0} \right] = \left(\frac{k_{AB}}{k_{AB} - 2k_{BB}} \right) \left\{ \left(\frac{[A]}{[B]} \right) - \left(\frac{[A]_0}{[B]_0} \right) + \ln \left[\frac{([A]/[B])}{([A]_0/[B]_0)} \right] \right\} \quad (6.12)$$

para $k_{AB} = 2k_{AA}$ y $k_{AB} \neq 2k_{BB}$, y para $k_{AB} = 2k_{BB}$ y $k_{AB} \neq 2k_{AA}$ resulta

$$\ln \left[\frac{[B]}{[B]_0} \right] = \left(\frac{k_{AB}}{2k_{AA} - k_{AB}} \right) \left\{ \left(\frac{[B]}{[A]} \right) - \left(\frac{[B]_0}{[A]_0} \right) + \ln \left[\frac{([A]/[B])}{([A]_0/[B]_0)} \right] \right\} \quad (6.13)$$

Para el caso general $k_{AB} \neq 2k_{AA}$ y $k_{AB} \neq 2k_{BB}$, también se puede llevar a cabo la integración de (6.11). El primer término se resuelve por descomposición en fracciones simples.

$$\frac{1}{u(au+b)} = \frac{C_1}{u} + \frac{C_2}{(au+b)} = \frac{C_1au + C_1b + C_2u}{u(au+b)} = \frac{u(C_2 + C_1a) + C_1b}{u(au+b)} \quad (6.14)$$

y por comparación, $bC_1=1$, que implica $C_1=b^{-1}=(k_{AB}-2k_{BB})^{-1}$, y $C_2+C_1a=0$, tal que $C_2=-a/b = -(2k_{AA}-k_{AB})/(k_{AB}-2k_{BB})$.

Por lo tanto, C_1 y C_2 toman valores finitos si $k_{AB} \neq 2k_{BB}$. Reemplazando en el segundo miembro de la Ec. 6.11 se obtiene

$$\int_{u_0}^u \left\{ \frac{2k_{BB}}{u(au+b)} \right\} du = \left(\frac{2k_{BB}}{b} \right) \int_{u_0}^u \frac{du}{u} - \left(\frac{2k_{BB}a}{b} \right) \int_{u_0}^u \frac{du}{(au+b)} \quad (6.15)$$

Después de la integración, resulta la relación analítica final entre [A] y [B]

$$\ln \frac{[B]}{[B]_0} = \frac{2k_{BB}}{k_{AB} - 2k_{BB}} \ln \left[\frac{[A]/[B]}{[A]_0/[B]_0} \right] + \frac{1}{2k_{AA} - k_{AB}} \left[k_{AB} - \frac{2k_{BB}(2k_{AA} - k_{AB})}{k_{AB} - 2k_{BB}} \right]$$

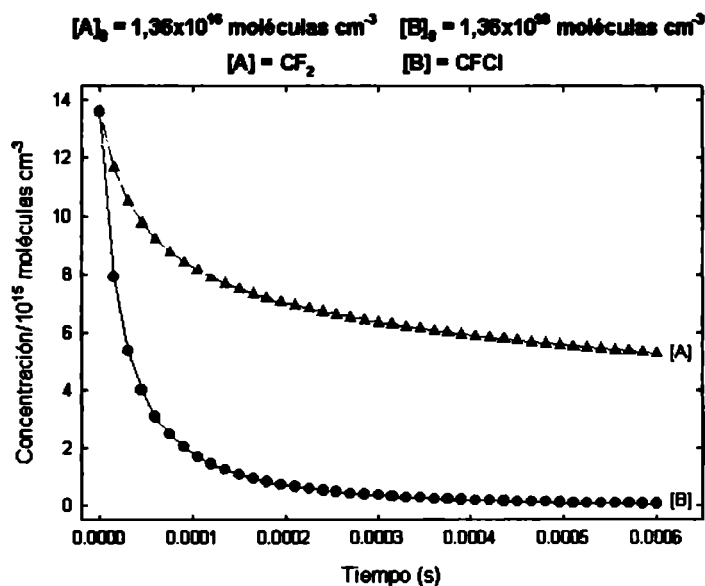
$$\ln \left[\frac{(2k_{AA} - k_{AB}) \left(\frac{[A]}{[B]} \right) + (k_{AB} - 2k_{BB})}{(2k_{AA} - k_{AB}) \left(\frac{[A]_0}{[B]_0} \right) + (k_{AB} - 2k_{BB})} \right]$$

válida si $k_{AB} \neq 2k_{AA}$ y $k_{AB} \neq 2k_{BB}$.

6.3 VERIFICACIÓN DE LA RESOLUCIÓN ANALÍTICA PARA MECANISMOS DE REACCIÓN DE SEGUNDO ORDEN.

En este capítulo se presenta la comparación de los resultados de la integración numérica del mecanismo con los de la analítica para el caso general $\phi \neq 2$. Para realizarla se tomaron los ejemplos que aparecen en las distintas tablas a lo largo del capítulo, en ellas se consignan las especies consideradas así como sus respectivas constantes de recombinación y el valor de ϕ calculado para cada caso. En todos los sistemas considerados se integró analíticamente el sistema (6.3)-(6.4) utilizando el algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden, y en cada caso las condiciones iniciales están indicadas en el gráfico correspondiente. Para hacer los cálculos se utilizaron constantes de velocidad de reacciones de recombinación de la literatura,⁽⁹⁾ cuidando que estén en el límite de alta presión y determinadas a la misma temperatura para cada sistema. Se consideraron tanto casos en los que las determinaciones se hicieron en forma conjunta (midiendo las tres constantes bajo las mismas condiciones experimentales) así como aquellas que se obtuvieron por separado. Para cada ejemplo se realizó la integración numérica de las ecuaciones diferenciales empleando el programa ModelMaker 3.02,⁽¹⁰⁾ obteniéndose las concentraciones de A y B para un intervalo de tiempo dado. Luego se tomaron algunos valores selectos de [A] resultantes de esta integración numérica, como se muestra en la Figura 6.1. Para cada uno de estos valores se resolvió la ecuación (6.5) utilizando el

Figura 6.1



programa Derive 5.06.⁽¹¹⁾

Así se obtuvieron los valores de [B] que se compararon con los obtenidos en la integración numérica. La comparación entre los resultados de la integración numérica y los del cálculo correspondiente al ejemplo de la Figura 6.1 se muestra en la Figura 6.2. Se puede verificar la validez de la

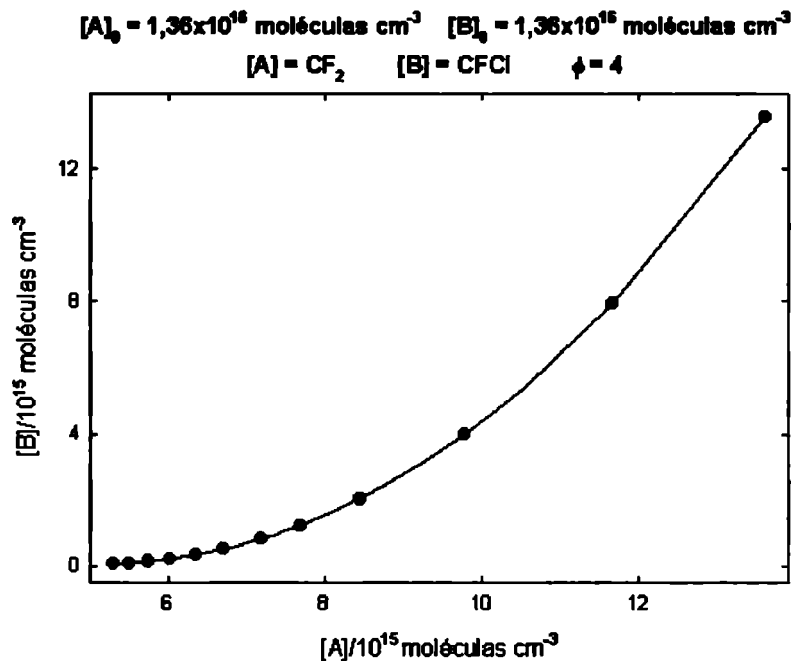
ec. (6.5) en un caso en el que ϕ se aleja considerablemente de 2, en este caso $[A] = \text{CF}_2$ y $[B] = \text{CFCl}$, las constantes de recombinación se muestran en la Tabla 6.1 y las concentraciones iniciales $[A]_0 = [B]_0 = 1,36 \times 10^{16} \text{ molécula cm}^{-3}$.

Tabla 6.1

A	B	ϕ	k_{AA}^*	Ref.	k_{BB}^*	Ref.	k_{AB}^*	Ref.
CF_2	CFCl	4,11	$0,004 \pm 0,0005$	12	$0,12 \pm 0,02$	13	$0,09 \pm 0,02$	13

* $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Figura 6.2



6.3.1 Reacciones de Recombinación

Para comprobar la validez de la Ec. (6.5), se la aplicó a numerosos ejemplos, en la mayoría de ellos se usaron concentraciones iniciales de $[A]_0 = 3,19 \times 10^{17} \text{ moléculas cm}^{-3}$ y $[B]_0 = 3,87 \times 10^{17} \text{ moléculas cm}^{-3}$, correspondientes al sistema $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_5^{(2)}$ éstas fueron escogidas arbitrariamente y usadas en todos los casos para poder establecer una comparación entre los distintos sistemas. La escala de tiempo para la integración numérica se varió en algunos casos para obtener concentraciones dentro del mismo rango con el objeto de facilitar la comparación entre los sistemas que incluye cada uno de los gráficos.

Los valores de ϕ se calcularon con la Ec (6.1), y cada resultado expresado con la precisión correspondiente, de conocerse la de los datos experimentales empleados.

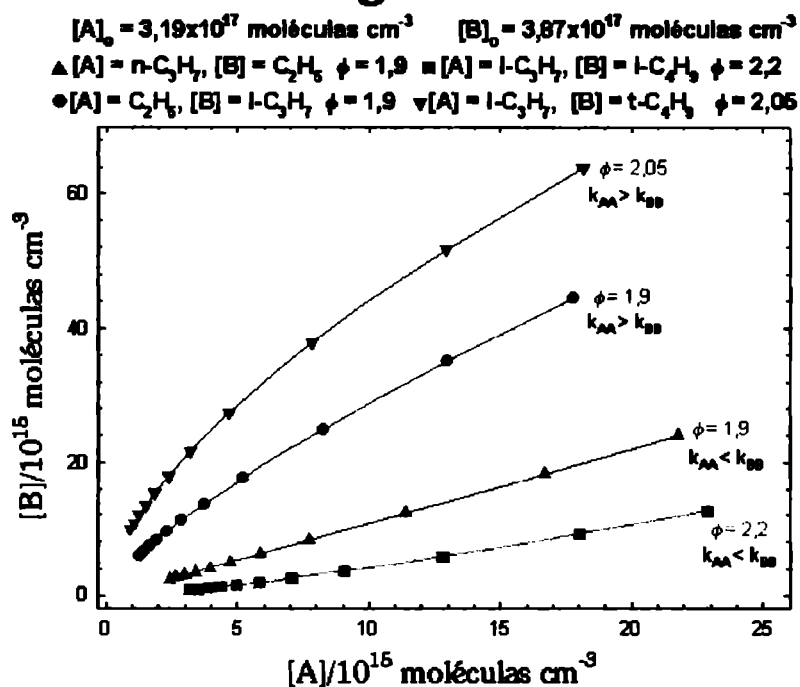
En la Tabla 6.2 se muestran valores de ϕ para algunos ejemplos. Todas las constantes corresponden a reacciones de recombinación determinadas a 300 K. Los resultados se muestran en la Figura 6.3, 6.4 y 6.5.

Tabla 6.2

A	B	ϕ	k_{AA}^*	Ref.	k_{BB}^*	Ref.	k_{AB}^*	Ref.
i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉	2,05	0,997	14	0,396	15	1,29	15
C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	1,9	1,79	16	0,997	14	2,6	14
n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	1,9	1,69	14	1,79	16	3,3	14
i-C ₃ H ₇	i-C ₄ H ₉	2,2	0,997	14	1,69	15	2,9	15
i-C ₃ H ₇	CH ₃ O	2	0,997	14	0,301	16	1,0	14
C ₂ H ₃	CH ₃	2	9,5	17	5	17	12	17
CH ₃ CO	i-C ₃ H ₇	1,1	2,01	16	0,997	14	1,5	10
CH ₃ CO	CH ₂ OH	1,1	2,01	16	1,6	18	2,01	18
CH ₃ CO	C ₂ H ₅	1,58	2,01	16	1,79	16	3,01	16
n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	1,5	1,69	14	1,79	16	2,6	14
CH ₂ OH	C ₂ H ₅	1,2	1,6	18	1,79	16	2,01	18
i-C ₃ H ₇	HCO	2	0,997	14	3,01	16	3	14

* $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$

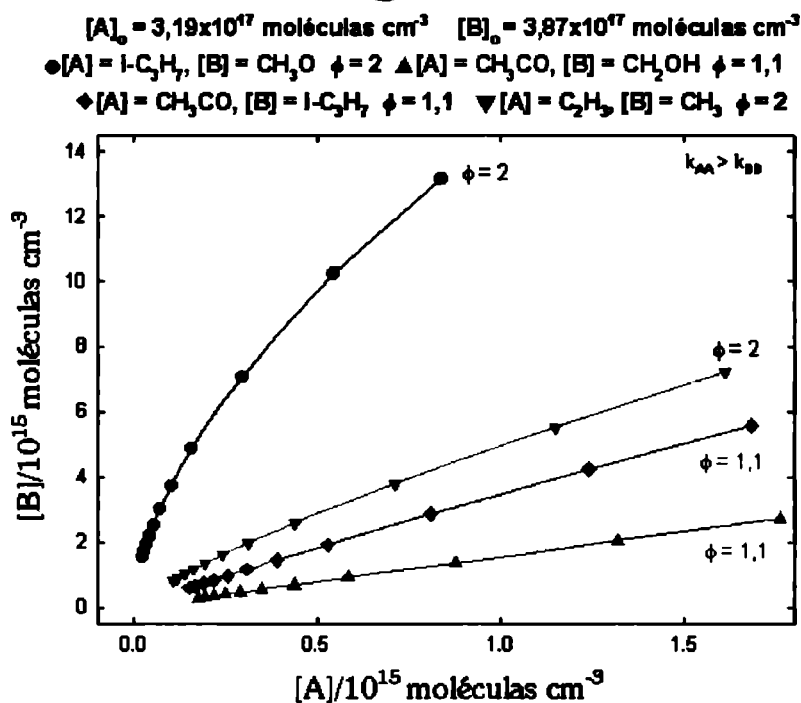
Figura 6.3



En la Figura 6.3 se presenta la comparación entre cuatro sistemas diferentes de hidrocarburos, como se puede ver cuando $k_{AA} > k_{BB}$ el valor de ϕ decrece en el gráfico, mientras que cuando $k_{AA} < k_{BB}$, ϕ presenta el comportamiento opuesto. Las curvas mostradas en la Figura 6.3 corresponden a los primeros cuatro sistemas de la Tabla 6.1. En este gráfico se presentan valores de $\phi = 2,0 \pm 0,2$.

En la Figura 6.4 se presentan cuatro sistemas, en todos ellos $k_{AA} > k_{BB}$ y como se puede ver hay dos sistemas con $\phi = 2$ y dos con $\phi = 1,1$. En el primer caso se compara un sistema en el que reacciona un radical polar (CH_3O) con un radical hidrocarbonado ($i\text{-C}_3\text{H}_7$) con otro en el que participan dos radicales hidrocarbonados ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH}_3$). En el segundo, $\phi = 1,1$, se compara un sistema en el que interviene un radical polar de mayor peso molecular (CH_3CO) y un radical hidrocarbonado ($i\text{-C}_3\text{H}_7$) con otro en el que participa el mismo radical polar con CH_2OH .

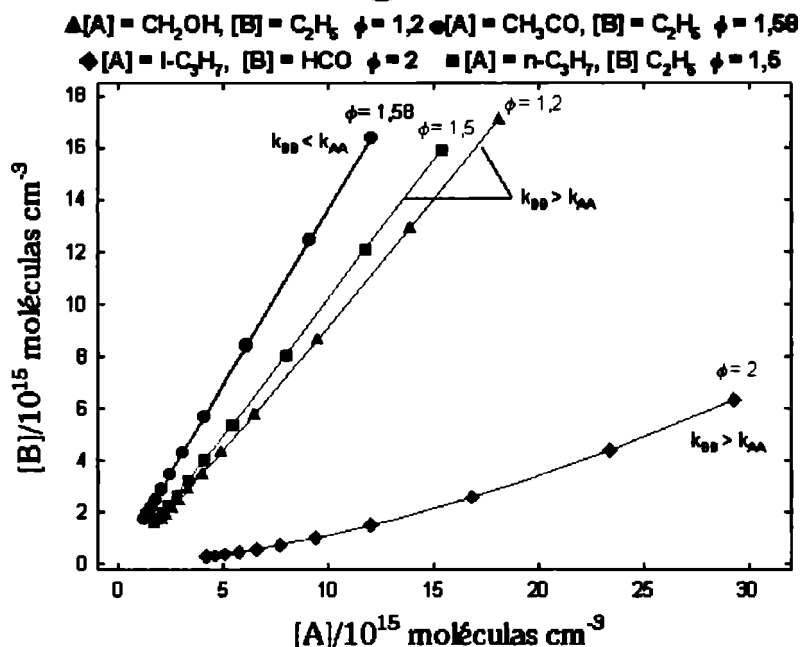
Figura 6.4



En la Figura 6.5 se muestran tres sistemas con $k_{AA} < k_{BB}$, se puede ver que ϕ aumenta de izquierda a derecha en el gráfico como es de esperarse, salvo para el sistema en el que participan el radical CH_2OH y un radical hidrocarbonado. En este ejemplo se puede apreciar el efecto que tiene sobre el valor de ϕ la diferencia de masa que hay entre

el CH_2OH y el CH_3CO que al ser mayor conduce a un ϕ más alto. El otro sistema graficado es el que corresponde a un radical polar (CH_3CO) y un radical hidrocarbonado (C_2H_5) en el que se da la condición $k_{AA} > k_{BB}$.

Figura 6.5



6.3.2 Reacciones de Recombinación y Desproporción con $2 < \phi \leq 4$.

En la Figura 6.6 se presentan ejemplos con $2 < \phi \leq 4$, en estos casos los cálculos se realizaron con constantes de velocidad correspondientes a reacciones de recombinación y de desproporción indistintamente, también determinadas a 300 K. Aquí aparece un ejemplo de radicales no derivados de hidrocarburos y ejemplos con radicales polares que conducen a ϕ mayores a 2. En la Tabla 6.3 se detallan los datos empleados, los dos primeros sistemas corresponden a reacciones de desproporción mientras que los dos últimos a reacciones de recombinación.

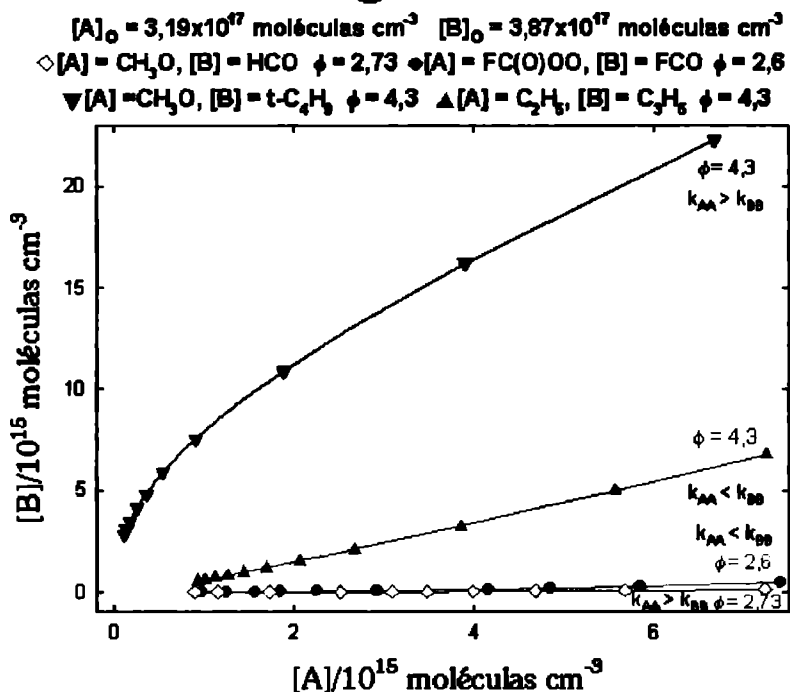
Se puede ver que para $\phi = 4,3$ el comportamiento es distinto dependiendo que k_{AA} sea mayor o menor que k_{BB} y de la presencia de un radical polar en uno de los casos. Los otros dos sistemas corresponden a reacciones de desproporción y se incluye a radicales no derivados de hidrocarburos.

Tabla 6.3

A	B	ϕ	k_{AA}^*	Ref.	k_{BB}^*	Ref.	k_{AB}^*	Ref.
FC(O)OO	FCO	2,6	0,48	19	1,31	21	2,1	20
CH ₃ O	HCO	2,73	10	16	3,01	16	15	16
t-C ₄ H ₉	CH ₃ O	4,3	0,396	15	0,301	16	1,5	15
C ₂ H ₅	C ₃ H ₅	4,3	1,9	6	2,6	6	9,5	6

* $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Figura 6.6



6.3.3 Reacciones con $\phi < 1$

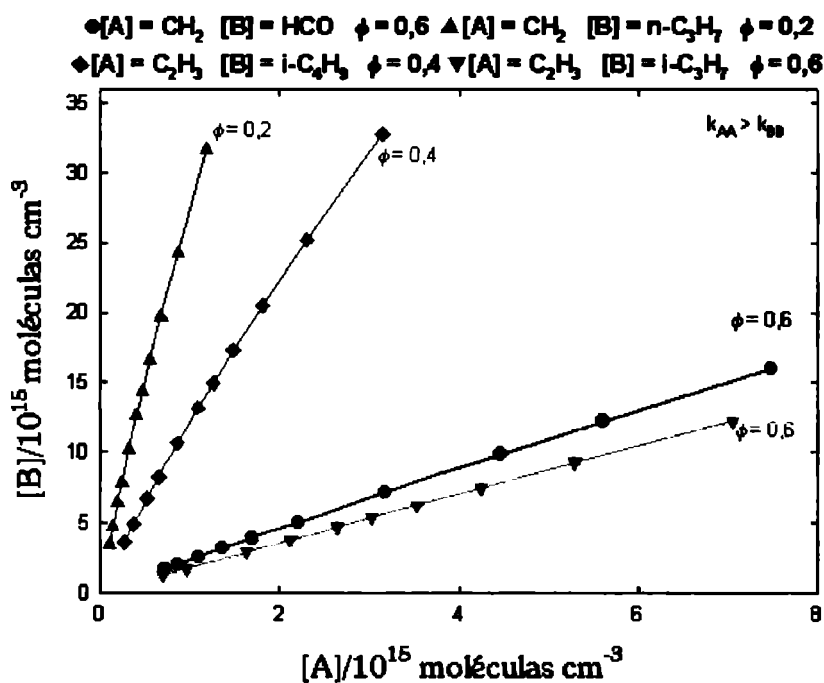
En la Figura 6.7 se presentan los resultados para sistemas que poseen valores de $\phi < 1$, en la Tabla 6.4 se detallan los datos empleados, todas los ejemplos considerados corresponden a reacciones de desproporcionación obtenidas a 300 K. Estos valores de ϕ tan bajos podrían explicarse considerando una posible dificultad para que los radicales se aproximen debido a su configuración espacial.

Tabla 6.4

A	B	ϕ	k_{AA}^*	Ref.	k_{BB}^*	Ref.	k_{AB}^*	Ref.
CH ₂	n-C ₃ H ₇	0,2	5,3	16	0,281	14	0,301	14
C ₂ H ₃	i-C ₄ H ₉	0,4	1	6	0,13	15	0,14	15
C ₂ H ₃	i-C ₃ H ₇	0,6	1	6	0,648	14	0,466	14
CH ₂	HCO	0,6	5,3	16	3,01	16	3,01	16

* 10⁻¹¹ cm³ moléculas⁻¹ s⁻¹

Aquí, en todos los casos $k_{AA} > k_{BB}$, como se puede ver, una vez más se repite que ϕ aumenta de izquierda a derecha en el gráfico, en los casos en que ϕ tiene el mismo valor se puede considerar el efecto estérico debido a las diferencias de masas y diámetros de colisión entre los radicales participantes.

Figura 6.7


6.3.4 Reacciones con $\phi > 5$

La Figura 6.8 muestra los resultados para dos sistemas, en ambos casos se trabajó con constantes de velocidad correspondientes a reacciones de desproporción como se puede ver en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5

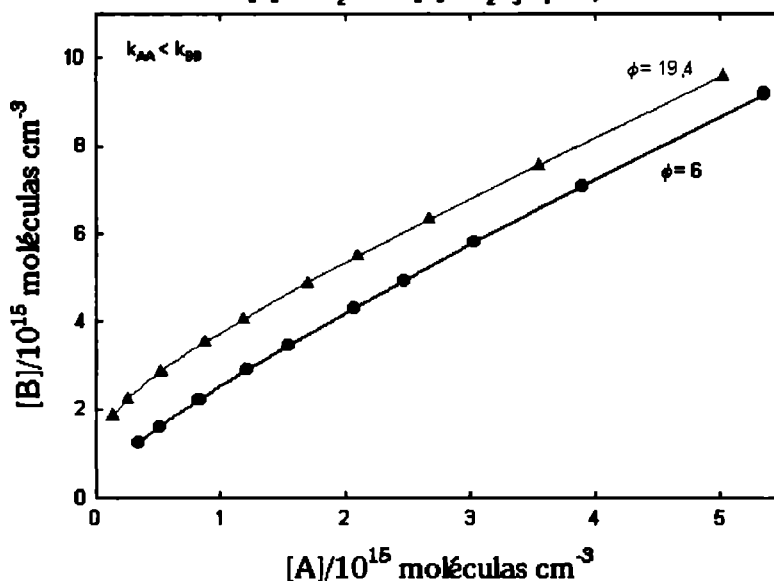
A	B	ϕ	k_{AA}^*	Ref.	k_{BB}^*	Ref.	k_{AB}^*	Ref.
CH ₂ OH	C ₂ H ₃	6,0	0,8	18	1	6	5	22
CH ₂ OH	HCO	19	0,8	18	3,01	16	30,1	18

* $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$

En ambos casos, uno de los reactivos es el CH₂OH y $k_{AA} < k_{BB}$.

Figura 6.8

Δ [A] = CH₂OH [B] = HCO $\phi = 19,4$
 \bullet [A] = CH₂OH [B] = C₂H₃ $\phi = 6,0$



6.4 DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA

También se pudo comprobar que la Ec. (6.5) es válida independientemente de la temperatura, como se muestra en los ejemplos de las Tablas 6.6 y 6.7. En estos casos las constantes de velocidad dependen de la temperatura cumpliendo con la ecuación de Arrhenius y han sido determinadas para un amplio rango de ellas. Los resultados de la comparación se pueden apreciar en las Figuras 6.9 y 6.10.

Tabla 6.6 [A] = $i\text{-C}_3\text{H}_7$ [B] = $t\text{-C}_4\text{H}_9$ $\phi = 2,05$

T (K)	$k_{AA} \cdot (14)$	$k_{BB} \cdot (15)$	$k_{AB} \cdot (16)$
300	0,997	0,396	1,29
400	0,815	0,257	0,941
500	0,697	0,184	0,736
600	0,613	0,14	0,602
700	0,551	0,111	0,508
800	0,502	0,091	0,439
900	0,462	0,0762	0,385
1000	0,429	0,0651	0,343
1100	0,401	0,0564	0,309
1200	0,378	0,0495	0,281

$\cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$

En la Figura 6.9 se representa el comportamiento a distintas temperaturas para un sistema con ϕ muy próximo a 2 y con $k_{AA} > k_{BB}$, en el ejemplo de la Figura 6.10 $\phi < 2$ y $k_{AA} < k_{BB}$, en ambos casos las constantes corresponden a reacciones de recombinación.

Figura 6.9

[A] = $i\text{-C}_3\text{H}_7$ [B] = $t\text{-C}_4\text{H}_9$ $\phi = 2,05$

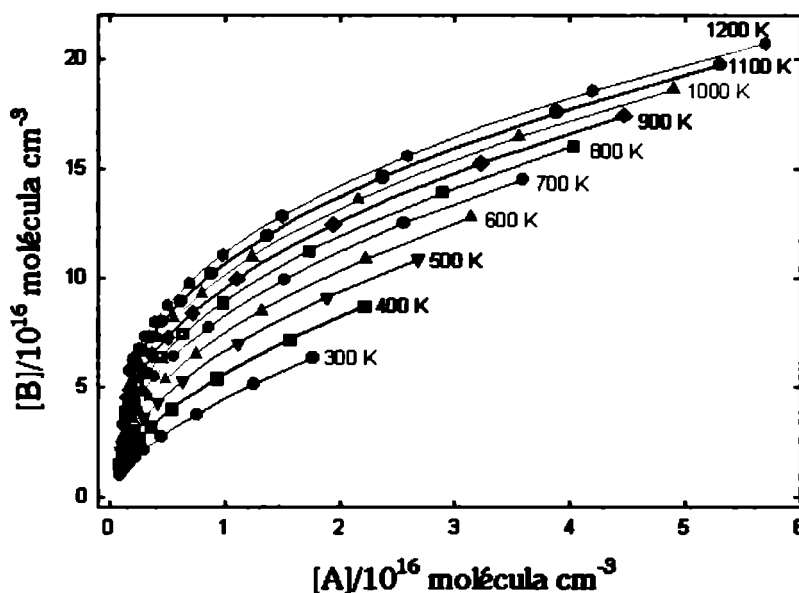


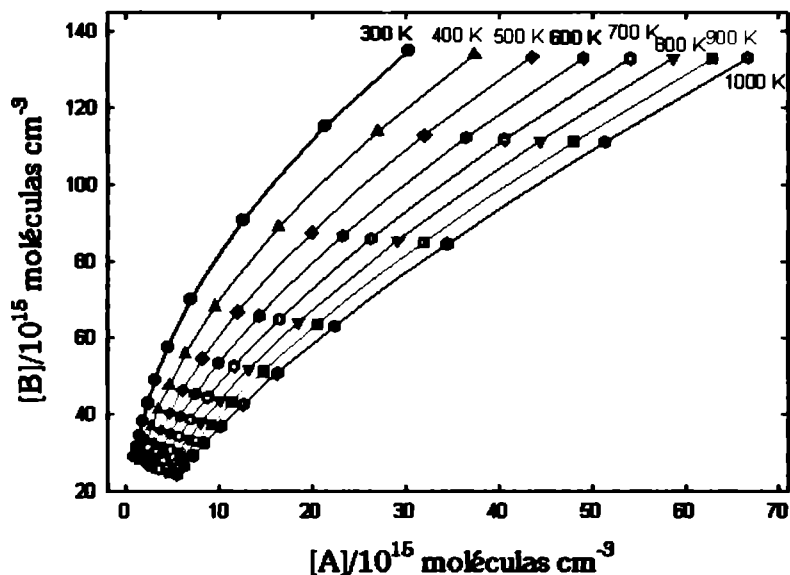
Tabla 6.7 [A] = t-C₄H₉, [B] = i-C₄H₉, $\phi = 1,01$

T (K)	$k_{AA} \cdot (10^9)$	$k_{BB} \cdot (10^9)$	$k_{AB} \cdot (10^9)$
300	0,396	1,69	0,826
400	0,257	1,69	0,666
500	0,184	1,69	0,563
600	0,14	1,69	0,491
700	0,111	1,69	0,438
800	0,091	1,69	0,396
900	0,0762	1,69	0,362
1000	0,0651	1,69	0,335
1100	0,0564	1,69	0,312
1200	0,0495	1,69	0,292

* $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Figura 6.10

[A] = t-C₄H₉, [B] = i-C₄H₉, $\phi = 1,99$



En la Figura 6.11 se muestran los resultados obtenidos tras haber llevado a cabo el procedimiento antes descrito a los datos de la Tabla 6.8. En este ejemplo se han utilizado constantes de desproporción en un intervalo de temperaturas comprendido entre 300 y 1000 K.

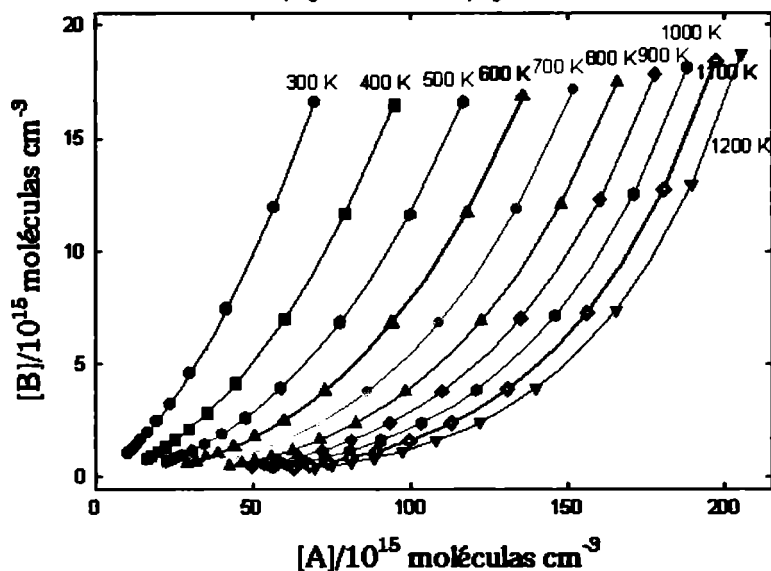
Tabla 6.8 [A] = $i\text{-C}_3\text{H}_7$ [B] = $i\text{-C}_4\text{H}_9$ $\phi = 1,99$

T (K)	$k_A \cdot (10^5)$	$k_B \cdot (10^5)$	$k_{AB} \cdot (10^5)$
300	0,648	0.13	0,578
400	0,53	0.13	0,523
500	0,453	0.13	0,484
600	0,399	0.13	0,454
700	0,358	0.13	0,43
800	0,326	0.13	0,41
900	0,3	0.13	0,394
1000	0,279	0.13	0,379

$\cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Figura 6.11

[A] = $t\text{-C}_4\text{H}_9$ [B] = $i\text{-C}_4\text{H}_9$ $\phi = 1,01$



6.5 DEPENDENCIA CON LA NATURALEZA DE LOS PRODUCTOS

La Ec. (6.5) es válida independientemente de la naturaleza de los productos de las reacciones, es decir, se trate de productos de recombinación o de cualquier reacción que involucre los mismos reactivos con la misma ecuación de velocidad. La comparación se extendió a casos en los que se dispone de datos de constantes de recombinación y de

desproporciónación, como los ejemplos de la Tabla 6.9 y 6.10 representados en las Figura 6.12, 6.13 y 6.14.

En la Tabla 6.9 se presentan tres sistemas, para los cuales en primer lugar se emplearon las constantes de velocidad correspondientes a reacciones de recombinación determinadas experimentalmente a 308 K. Las concentraciones iniciales $[A]_0 = 3,19 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3} y $[B]_0 = 3,87 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3} empleadas en todos los ejemplos corresponden al sistema $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_5$.⁽²⁾

Figura 6.12

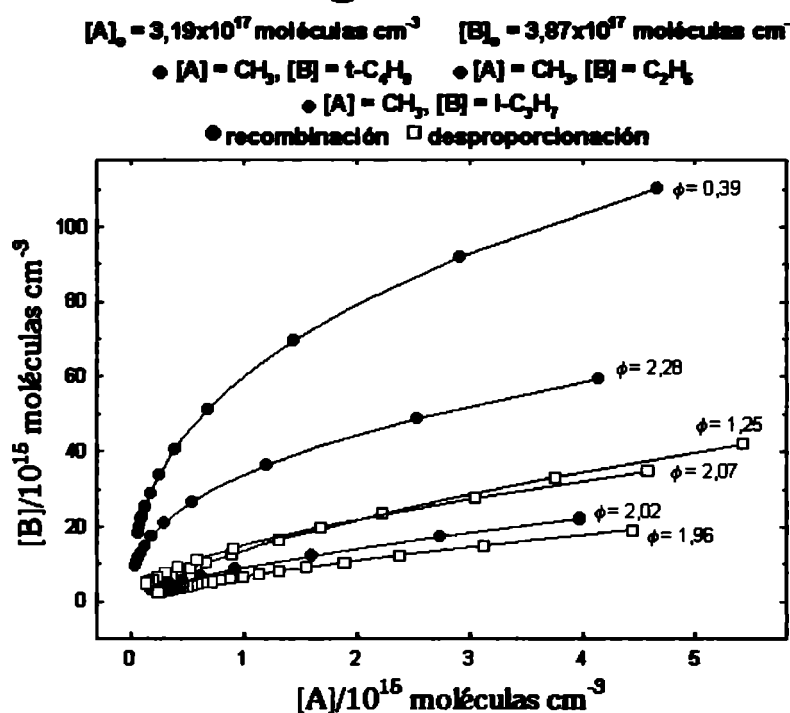


Tabla 6.9

A	B	ϕ	k_{AA} *	Ref.	k_{BB} *	Ref.	k_{AB} *	Ref.
CH_3	$\text{t-C}_4\text{H}_9$	0,39	$3,45 \pm 0,13$	2	$2,49 \pm 0,01$	2	$1,15 \pm 0,12$	2
**		1,25	$3,45 \pm 0,13$	2	$0,82 \pm 0,03$	2	$2,11 \pm 0,23$	2
CH_3	C_2H_5	2,02	$3,45 \pm 0,13$	2	$1,48 \pm 0,13$	2	$4,57 \pm 0,35$	2
**		1,96	$3,45 \pm 0,13$	2	$1,69 \pm 0,15$	2	$4,73 \pm 0,37$	2
CH_3	$\text{i-C}_3\text{H}_7$	2,28	$3,45 \pm 0,13$	2	$0,69 \pm 0,06$	2	$3,52 \pm 0,46$	2
**		2,07	$3,45 \pm 0,13$	2	$1,13 \pm 0,10$	2	$4,09 \pm 0,53$	2

* $10^{11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ** constantes de desproporciónación

Con doble asterisco (**) se identifican las constantes globales de reacción $k = k_c + k_d$, en estos casos k^{AB} contiene a la constante de combinación cruzada, k_c^{AB} , y a la constante de disproporcionación cruzada, k_d^{AB} , siendo evaluada con la ecuación $k^{AB} = k_c^{AB} + k_d^{AB}$ a partir de valores aportados por la literatura para $(k_d/k_c)^{AB}$.⁽²⁾

En la Tabla 6.10 se dan las constantes de velocidad de reacciones de recombinación y disproporcionación correspondientes a los sistemas $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{H}_5$ y $\text{CH}_3\text{-C}_3\text{H}_5$, las constantes fueron determinadas experimentalmente a 298 K y las concentraciones iniciales $[A]_0 = [B]_0 = 4 \times 10^{13}$ moléculas cm^{-3} .⁽³⁾ En las Figuras 6.13 y 6.14 se representan los resultados correspondientes a cada uno de estos sistemas y para cada camino de reacción.

Tabla 6.10

A	B	ϕ	k_{AA} *	Ref.	k_{BB} *	Ref.	k_{AB} *	Ref.
CH_3	C_2H_5	2,0	5,0	3	9,5	3	12	3
**		1,0	5,0	3	3,3	3	3,3	3
CH_3	C_3H_5	2,0	5,0	3	3,0	3	6,4	3
**		0,1	5,0	3	0,5	3	0,1	3

* $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ** constantes de disproporcionación

Figura 6.13

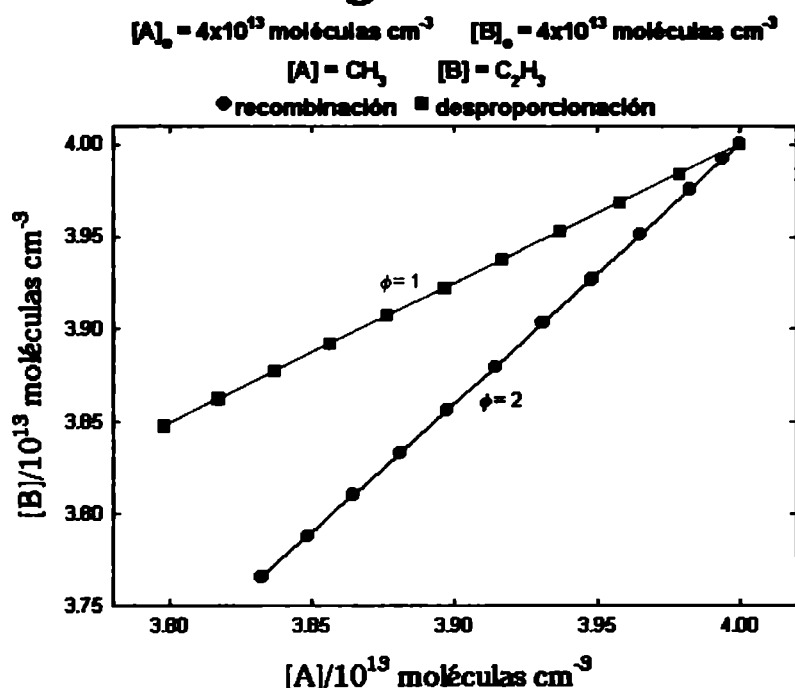
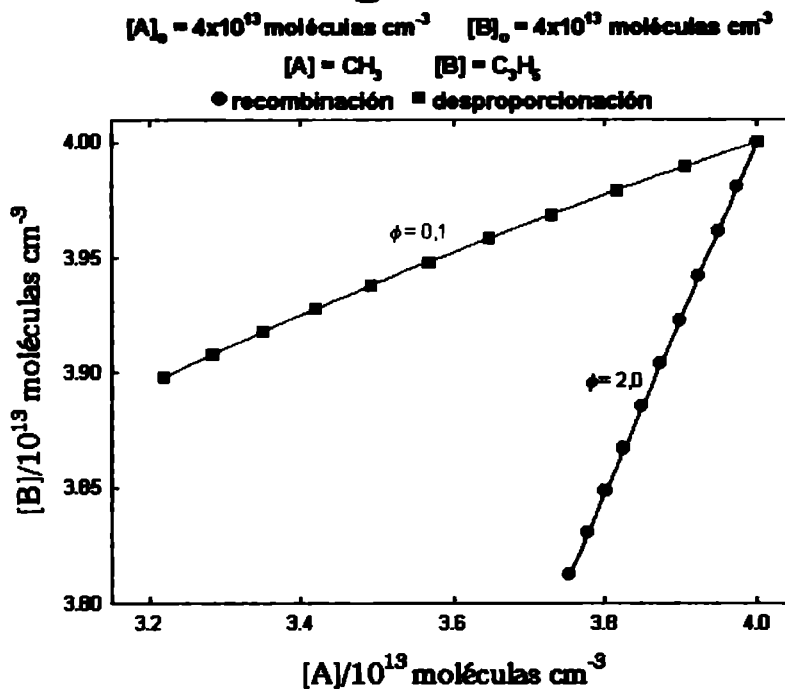


Figura 6.14



6.6 CUANDO $k_{AB} \cong 2 k_{AA}$ Ó $k_{AB} \cong 2 k_{BB}$

Este procedimiento se aplicó también a los ejemplos de la Tabla 6.11. En estos casos los coeficientes de velocidad de las reacciones de recombinación cruzadas k_{AB} difieren en alrededor del 5 % del doble de k_{AA} ó k_{BB} encontrándose una concordancia dentro del 1 % como se presenta en la Figura 6.15(a) y 6.15(b), en ellas se graficó el mismo sistema para dos intervalos de tiempo diferentes, en (a) se muestra el comportamiento para el intervalo $0 < t \leq 1 \times 10^{-7}$ s y en (b) el correspondiente a $1 \times 10^{-7} < t \leq 1 \times 10^{-5}$ s.

Tabla 6.11

A	B	ϕ	k_{AA}^*	Ref.	k_{BB}^*	Ref.	k_{AB}^*	Ref.
i-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	2	1,69	15	1,79	16	3,4	15
CH ₃ CO	i-C ₄ H ₉	2	2,01	16	1,69	15	3,7	15
CH ₃ CO	n-C ₃ H ₇	2	2,01	16	1,69	14	3,6	14

* $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Figura 6.15 (a)

$[A]_0 = 3,19 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3} $[B]_0 = 3,87 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3}
 $\Delta [A] = \text{I-C}_4\text{H}_9$, $[B] = \text{C}_2\text{H}_6$, $\phi = 2$ $\circ [A] = \text{CH}_3\text{CO}$, $[B] = \text{I-C}_4\text{H}_9$, $\phi = 2$
 $\nabla [A] = \text{CH}_3\text{CO}$, $[B] = \text{n-C}_3\text{H}_7$, $\phi = 2$

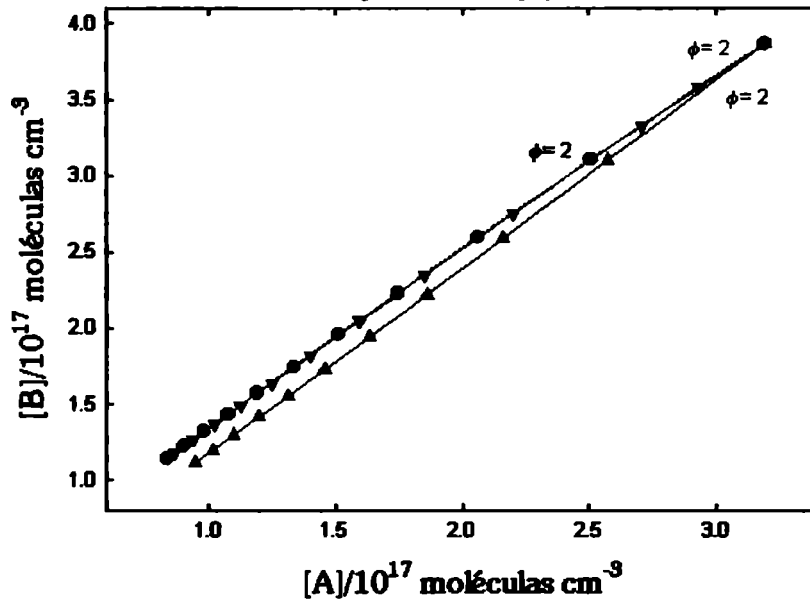
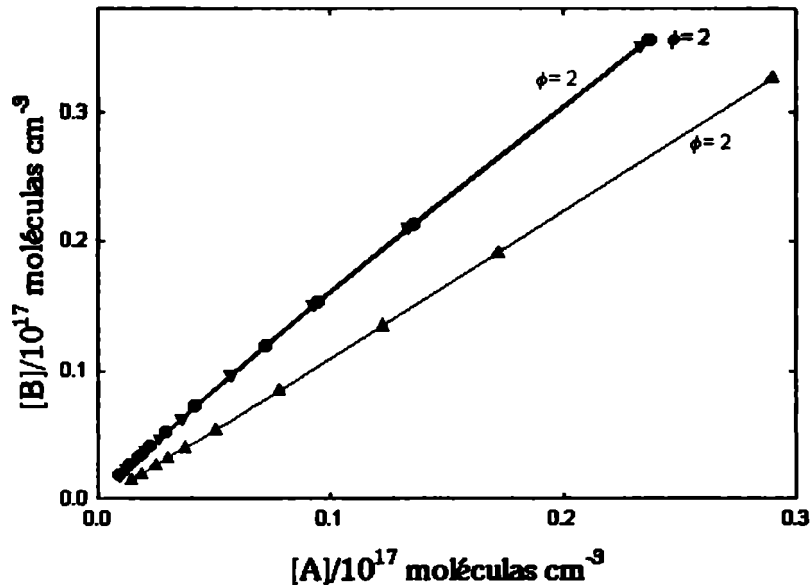


Figura 6.15 (b)

$[A]_0 = 3,19 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3} $[B]_0 = 3,87 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3}
 $\Delta [A] = \text{I-C}_4\text{H}_9$, $[B] = \text{C}_2\text{H}_6$, $\phi = 2$ $\circ [A] = \text{CH}_3\text{CO}$, $[B] = \text{I-C}_4\text{H}_9$, $\phi = 2$
 $\nabla [A] = \text{CH}_3\text{CO}$, $[B] = \text{n-C}_3\text{H}_7$, $\phi = 2$



6.7 CUANDO $k_{AB} = 2k_{AA}$

Para el caso particular $k_{AB} = 2k_{AA}$ y $k_{AB} \neq 2k_{BB}$ se aplica la ecuación:

$$\ln \left[\frac{[B]}{[B]_0} \right] = \left(\frac{k_{AB}}{k_{AB} - 2k_{BB}} \right) \left\{ \left(\frac{[A]}{[B]} \right) - \left(\frac{[A]_0}{[B]_0} \right) + \ln \left[\frac{([A]_0/[B]_0)}{([A]/[B])} \right] \right\} \quad (6.16)$$

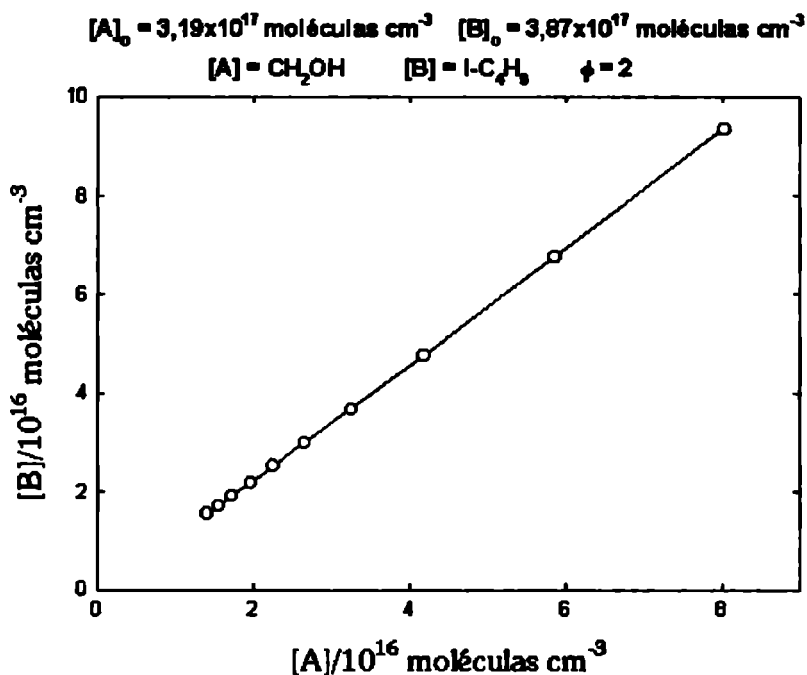
En la Tabla 6.11 se muestran los datos correspondientes al sistema $[A] = \text{CH}_2\text{OH}$, $[B] = i\text{-C}_4\text{H}_9$, que cumple la condición $k_{AB} = 2k_{AA}$, en este caso la aplicación de la ec. (6.5) no es válida por lo que empleó la Ec. (6.16)⁹⁹ y el resultado de la comparación entre la integración numérica y la analítica se presenta en la Figura 6.16.

Tabla 6.11

A	B	ϕ	k_{AA}^*	Ref.	k_{BB}^*	Ref.	k_{AB}^*	Ref.
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_2OH	2	1,6	18	1,69	15	3,2	15

* $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Figura 6.16



6.8 DEPENDENCIA CON LA CONCENTRACIÓN

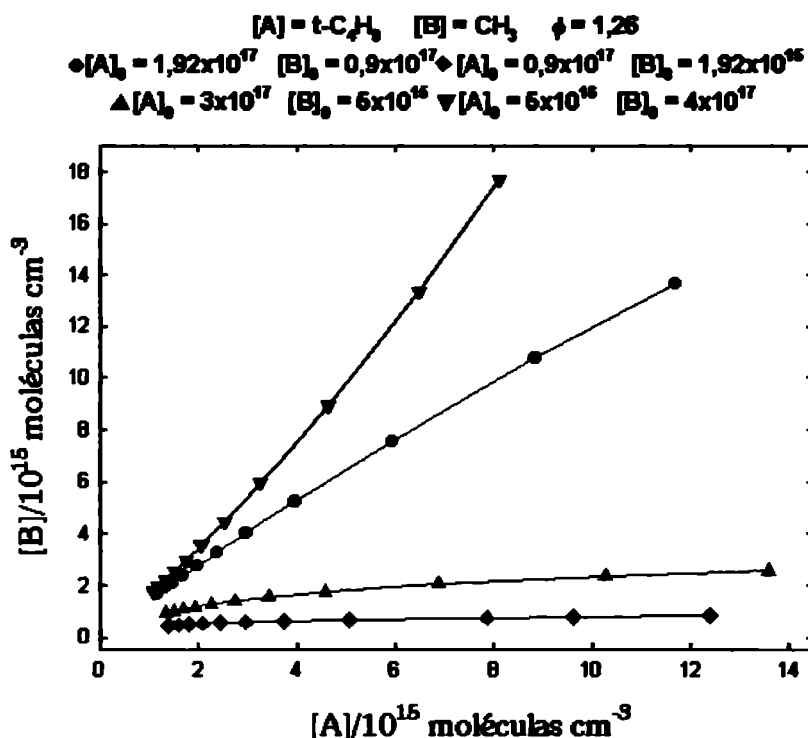
Se analizó la dependencia con la concentración, para ello se tomo el sistema $[A]=t\text{-C}_4\text{H}_9$, $[B]=\text{CH}_3^{(2)}$ cuyas constantes de recombinación fueron determinadas experimentalmente a 308 K con las concentraciones iniciales: $[A]_0=1,9 \times 10^{17}$ y $[B]_0=0,9 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3} , partiendo de estas concentraciones y variando el valor de las mismas se realizó la comparación para cuatro juegos diferentes de concentraciones iniciales como se muestra en la Figura 6.17.

Tabla 6.12

A	B	ϕ	k_{AA}^*	Ref.	k_{BB}^*	Ref.	k_{AB}^*	Ref.
t-C ₄ H ₉	CH ₃	0,39	$2,49 \pm 0,01$	2	$3,45 \pm 0,13$	2	$1,15 \pm 0,12$	2

$10^{11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Figura 6.17



6.9 CÁLCULO DEL LÍMITE A APLICABILIDAD DE LA Ec. (6.5)

Por último se calculó para qué diferencia $|2k_{AA} - k_{AB}|$ es aplicable la Ec. (6.5). Se analizaron los tres posibles casos que podrían presentarse y se obtuvieron los siguientes resultados:

1) Para $k_{AA} = k_{BB}$

$$k_{AA} = 3,45 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{BB} = 3,45 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{AB} = 6,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Se encontró que en este caso el cálculo se puede realizar hasta un valor de $k_{AB} = 6,8999 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lo que da $|2k_{AA} - k_{AB}| = 10^{-15}$.

2) Para $k_{AA} < k_{BB}$

$$k_{AA} = 0,301 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{BB} = 1,69 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{AB} = 6,02 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Aquí, el cálculo puede efectuarse hasta un valor de $k_{AB} = 6,01999 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lo que da $|2k_{AA} - k_{AB}| = 10^{-17}$.

3) Para $k_{AA} > k_{BB}$

$$k_{AA} = 5,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{BB} = 1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{AB} = 1,06 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

En este caso, el cálculo puede efectuarse hasta un valor de $k_{AB} = 1,05999 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ moléculas}^{-1} \text{ s}^{-1}$, lo que da $|2k_{AA} - k_{AB}| = 10^{-15}$.

Para los cálculos realizados en 2) y 3) se emplearon valores de k_{AA} y k_{BB} tomados de la literatura^{6, 15 y 16} para reacciones de recombinación en el primer caso y para reacciones de desproporción para el segundo. Los resultados pueden verse en las Figuras 6.18, 6.19 y 6.20.

Figura 6.18

$[A]_0 = 3,19 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3} $[B]_0 = 3,87 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3}

$k_{AA} = k_{BB}$

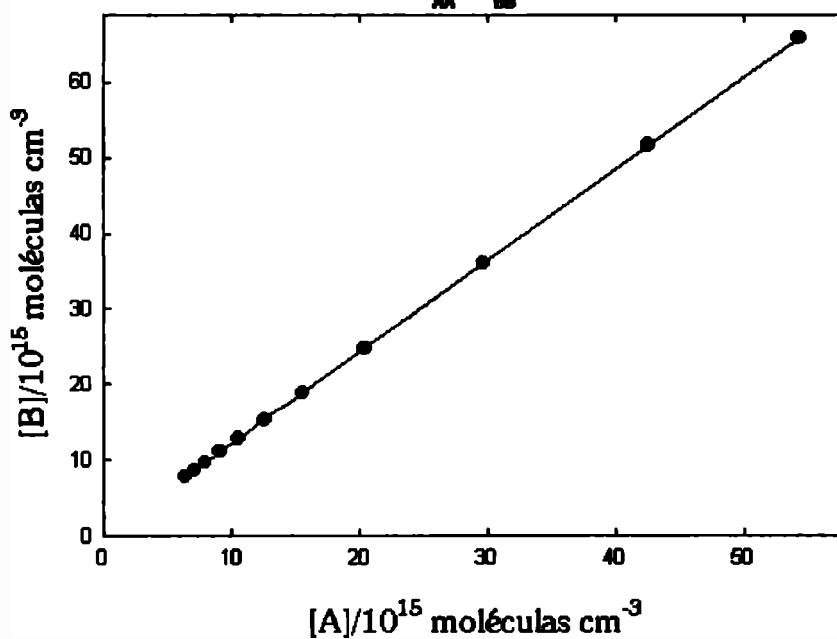


Figura 6.19

$[A]_0 = 3,19 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3} $[B]_0 = 3,87 \times 10^{17}$ moléculas cm^{-3}

$k_{AA} < k_{BB}$

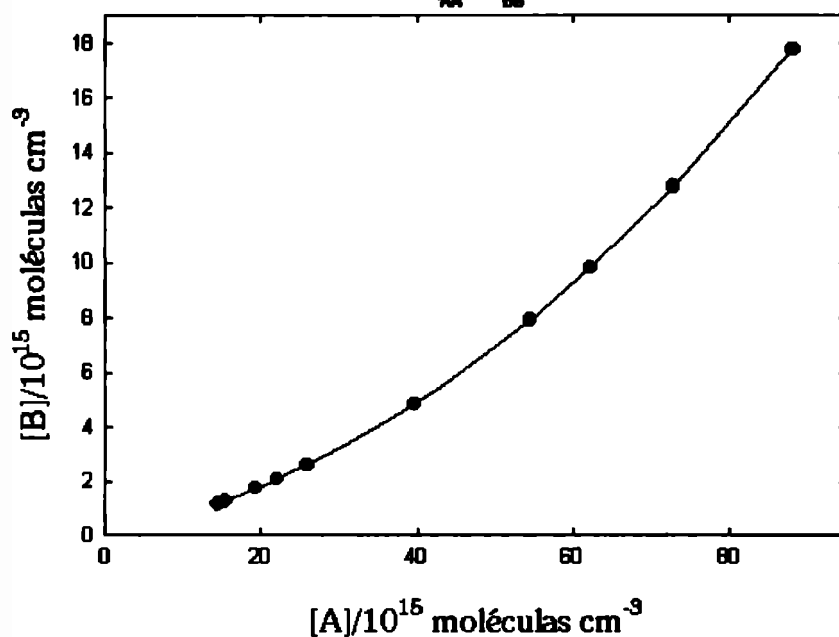
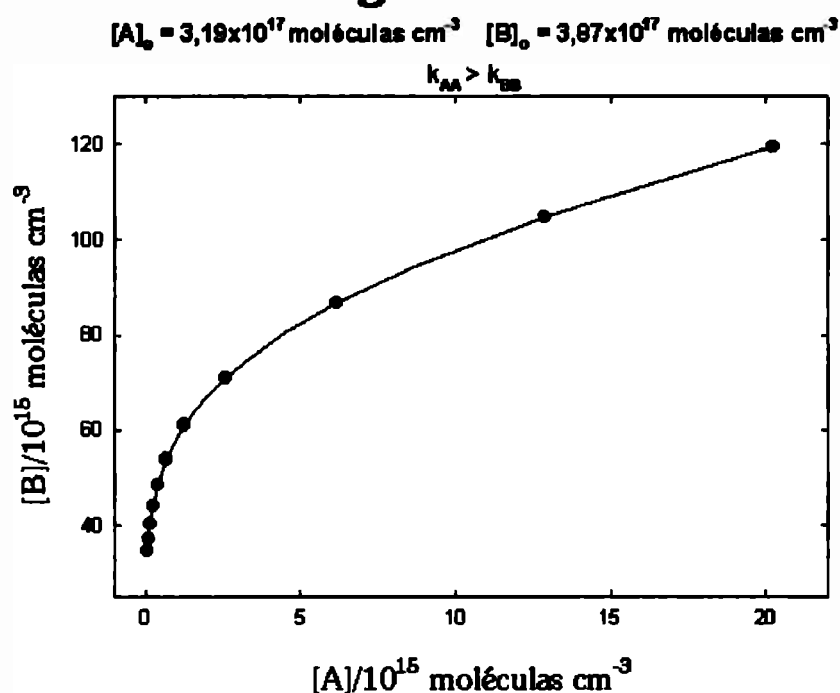


Figura 6.20



Teniendo en cuenta que el valor de ϕ depende fuertemente de la precisión de las constantes de velocidad, se encuentra que $\phi \neq 2$ en la mayoría de los casos. Aún cuando las condiciones $k_{AB} = 2k_{AA}$ y $k_{AB} = 2k_{BB}$ conducen a $\phi = 2$, de las condiciones $k_{AB} \neq 2k_{AA}$ y/o $k_{AB} \neq 2k_{BB}$ resulta cualquier valor positivo de ϕ .

De la comparación entre los datos obtenidos empleando la Ec. (6.5) con los de la resolución numérica puede obtenerse una excelente concordancia con un margen de error menor que el 1 % entre ambos conjuntos de datos, aún para valores de los coeficientes de velocidad tales que k_{AB} difiere en el 5 % de $2 k_{AA}$ o de $2 k_{BB}$ reduciendo drásticamente las habilidades predictivas de la Ec. (6.2) como regla general.

REFERENCIAS

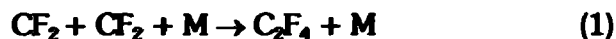
- 1) A. Fahr, A. H. Laufer, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 726.
- 2) C. Anastasi, N. L. Arthur, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **83** (1987) 277.
- 3) A. Fahr, A. H. Laufer, D. C. Tardy, *J. Phys. Chem. A.*, **103** (1999) 8433.
- 4) J. A. Kerr, F. Trotman-Dickenson, *The Reactions of Alkyl Radical. Progress in Reaction Kinetics*, Vol.1, pág. 107, Ed. G. Porter, F.R. S.
- 5) G. O. Pritchard, V. H. Kennedy, G. M. Hekloom, M. L. Piascecki, K. A. Johnson, D. R. Golan, *Int. J. Chem. Kinet.*, **19** (1987) 963.
- 6) C. J. Cobos, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **49** (1993) 167
- 7) C. Capellos, B. H. J. Bielski, *Kinetics Systems*, Wiley-Interscience, Canada 1972.
- 8) NIST Chemical Kinetics Database on the WEB (<http://kinetics.nist.gov>).
- 9) A. E. Croce, L. V. Mogni, C. Vicente Irazábal, *Int. J. Chem. Kinet.*, **35** (2003) 247.
- 10) ModelMaker, versión 3.0.2., desarrollado y publicado por Crewell Scientific Publishing Ltd. 1993-97 www.crewell.com
- 11) DERIVE, versión 5.06, Texas Instruments Incorporated, 1988-2000.
- 12) F. Battin-Leclerc, A. P. Smith, G. D. Hayman, T. P. Murrells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**(18) (1996) 3305.
- 13) N. B. Caballero, E. Castellano, C. J. Cobos, A. E. Croce, G. A. Pino, *Chem. Phys.*, **246** (1999) 157-166.
- 14) W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17** (1988) 887.
- 15) W. Tsang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19** (1990) 1
- 16) W. Tsang, R. F. Hampson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15** (1986) 1087.
- 17) A. Fahr, A. H. Laufer, R. Klein, W. Braun, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 3218.
- 18) W. Tsang W., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16** (1987) 471.
- 19) T. J. Wallington, T. Ellermann, O. J. Nielsen, J. Sehested, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 2346.
- 20) M. P. Badenes, E. Castellano, C. J. Cobos, A. E. Croce, M. E. Tucceri, *Chem. Phys. Lett.*, **303** (1999) 482.
- 21) P. Behr, C. Kaupert, E. Shafranovsky, H. Heydtmann, *Int. J. Chem. Kinet.*, **30** (1998) 329.
- 22) F. Stoeckel, M. D. Schuh, N. Goldstein, G. H. Atkinson, *Chem. Phys.*, **95** (1985) 135.

Conclusiones

CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se estudiaron reacciones químicas en las que participa el radical CF_2 y compuestos relacionados, en fase gaseosa y a una temperatura ambiente de 297 K. Se empleó para ello la técnica de fotólisis flash con un láser de excímero de ArF a 193 nm. Se puso énfasis en el análisis de tres sistemas diferentes: 1) fotólisis de CF_2CFCl , 2) fotólisis de mezclas de CFCICFCl y C_2F_4 y 3) fotólisis de CF_2CCl_2 . Se postularon mecanismos plausibles que interpretan todas las observaciones experimentales y se determinaron numerosas constantes de velocidad de los procesos elementales que los integran.

En una primera instancia se realizó el estudio de la fotólisis de CF_2CFCl . El comportamiento observado al analizar las señales de absorción obtenidas experimentalmente se interpretaron con el siguiente mecanismo:



Tras la simulación numérica del mismo, se obtuvieron los siguientes valores para las constantes de velocidad de las reacciones (2) y (3):

$$k_2 = (9 \pm 2) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

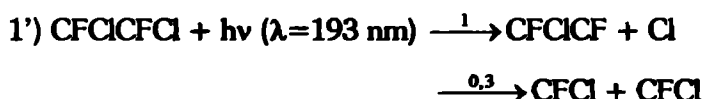
$$k_3 = (1,2 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Por otro lado, se estimaron a partir de cálculos mecanocuánticos para las entalpías de formación de las moléculas CFCICFCl , CFCFCl y CF_2CF los valores -78,3, -18,1 y -59,9 kcal mol⁻¹.

Puesto que en el sistema anterior no fue posible descartar la formación de átomos de Cl o de F, se compararon las constantes de velocidad de la reacción de asociación entre los radicales CF_2 y CFCl (reacción 2), así como también la correspondiente a la asociación de los radicales CFCl (reacción 3), con las que se obtienen a partir de otro sistema en el que ambos radicales se producen por una vía diferente. Para ello, se generó el CF_2 y el CFCl por fotólisis simultánea de los precursores CFCICFCl , y C_2F_4 , a 193 nm.

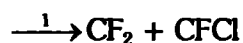
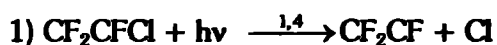
Para comparar ambos sistemas se utilizaron los procesos primarios que se describen a continuación:

✓ Para la mezcla CFCICFCl y C₂F₄



nueve reacciones completan el mecanismo de reacción.

✓ Para la fotólisis de CF₂CFCI



quince reacciones completan el mecanismo de reacción.

Los valores obtenidos para k₂ y k₃ en estas condiciones son:

$$k_2 = 9,2 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 8,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Estos valores son similares a los obtenidos con el mecanismo simplificado anterior.

En el tercer sistema investigado se consideró la fotodisociación de CF₂CCl₂ en presencia de He a 193 nm. Los procesos primarios en este caso son los siguientes:



diez reacciones completan el mecanismo de reacción.

Se analizaron señales detectadas a 258 nm del radical CF₂ y las señales obtenidas a 278 nm atribuidas al radical CCl formado por reacción entre el CCl₂ y el CF₂CCl. Esta

detección simultánea de intermediarios permitió establecer el mecanismo de la reacción fotoquímica. Se determinaron constantes de velocidad no reportadas anteriormente y estimaciones para las secciones eficaces de absorción de CCl y CF₂CCl a 278 nm. Los resultados son además consistentes con estimaciones energéticas basadas en la teoría del funcional de la densidad.

Las figuras que se muestran a continuación, esquematizan las reacciones en las que participan el radical CF₂ y otras especies estudiadas en los tres sistemas investigados. En ambos casos, las flechas de color azul representan reacciones cuyas constantes de velocidad fueron calculadas en este trabajo de tesis.

Figura 1

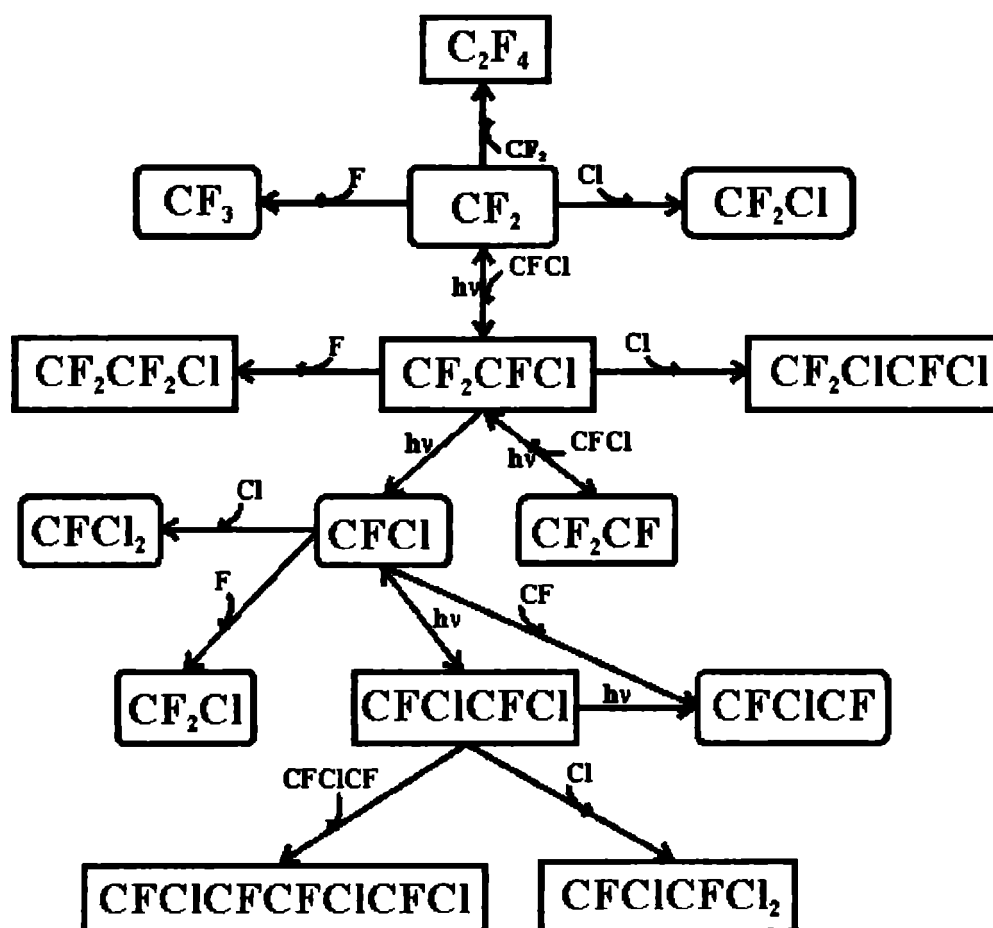
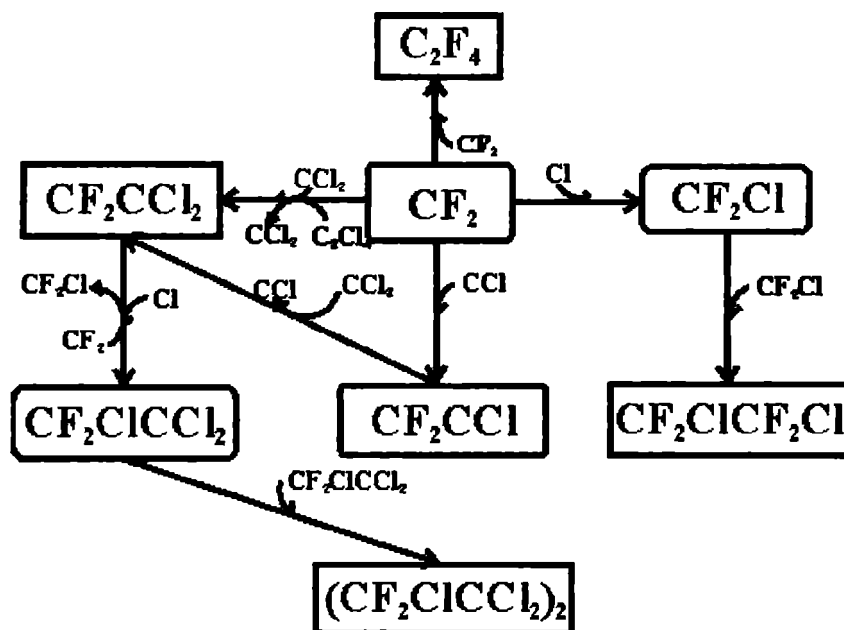


Figura 2



Finalmente, se realizó una investigación detallada de los alcances y limitaciones de la regla de la media geométrica de Kerr y Trotman-Dickenson. Se resolvió exactamente el sistema y los resultados obtenidos para numerosas reacciones de recombinación y de desproporción de radicales (entre los que se incluyen las especies CF_2 y CFCl) se compararon con los obtenidos a partir de la resolución numérica del mecanismo.

Apéndice A

Reacciones en las que participa el radical CF₂

En las tablas siguientes se detallan reacciones en las que participa el radical CF₂, métodos de obtención, detección, condiciones experimentales y constantes de velocidad obtenidas.

Fuente de CF ₂	Métodos de obtención	Métodos de detección	Reacciones estudiadas	K (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)	P (Torr)	Ref
CF ₂ Br ₂ 0.01-0.05% en He	descarga a una radiof. 5 W, 13.5 Mhz.	espectrometría de masa por fotoionización	CF ₂ + N → FCN + F CF ₂ + O → FCO + F	(7.2 ± 1.0) x 10 ⁻¹² (2.0 ± 0.4) x 10 ⁻¹¹	293 293	1.7 1.7	[1]
CF ₂ Br ₂ /He 1 % dil. en He	desc. de microondas Schoffer-Mikrotron-200; 15 W	Fluorescencia Inducida por Láser	CF ₂ + Cl ₂ → prod CF ₂ + Br ₂ → prod CF ₂ + O → prod CF ₂ + O ₂ → prod CF ₂ + NO ₂ → CF ₂ O + NO CF ₂ (X) + O ₃ (X) → CF ₂ O + O ₂ CF ₂ (X) + O ₂ → CF ₂ + CF ₂ → C ₂ F ₄ .	3.5x10 ⁻¹⁵ 2.7x10 ⁻¹⁵ 1.8x10 ⁻¹¹ <8.3x10 ⁻¹⁸ 7.5x10 ⁻¹⁵ 1.9x10 ¹² exp(-(25±8)KJmol ⁻¹ /RT) <1.7x10 ⁻¹⁷ 4.3x10 ⁻¹⁴	500 298 803 300-600 300 298	4<P<5	[2] [3] [2] [2] [2] [2] [2] [4]
CF ₂ Br ₂ /He, Ar	disociación por des- carga de microondas. láser a λ = 248 nm	espectrometría de masa	CF ₂ (X)+NO ₂ →COF ₂ + NO CF ₂ (X) + N ₂ O → CF ₂ (X) + C ₂ H ₄ → CF ₂ (X) + C ₃ H ₆ → CF ₂ (A) + NO ₂ → CF ₂ (A) + N ₂ O → CF ₂ (A) + C ₂ H ₄ → CF ₂ (A) + C ₃ H ₆ →	(7.5 ± 1.5) x 10 ⁻¹⁵ < 8.3x10 ⁻¹⁶ < 8.3x10 ⁻¹⁶ < 8.3x10 ⁻¹⁶ < 5.0x10 ⁻¹² < 5.0x10 ⁻¹² < 5.0x10 ⁻¹² < 5.0x10 ⁻¹² < 5.0x10 ⁻¹² (4.0x10 ⁻¹⁰) (3.8x10 ⁻¹⁰)	amb. 295-298	0.5 a 15	[5]
CHClF ₂	IR CO ₂ fotólisis láser	espectroscopia láser IR con resolución Doppler limitada	CF ₂ + Br ₂ → CF ₂ + Cl ₂ → CF ₂ + H ₂ →	(2.7 ± 0.9)x10 ⁻¹⁵ (3.5 ± 1.3)x10 ⁻¹⁵ < 1x10 ⁻¹⁶	550 550	20	[3]
C ₃ F ₈ O	descomp. térmica en fase gaseosa.	cromatógrafo Tsvet-110 espectro de absorción LR	CF ₂ + Cl ₂ → CF ₂ Cl ₂ CF ₂ + HCl → CF ₂ HCl	10 ^{11.82±3} exp(-12100 ± 800/RT) 10 ^{8.52±45} exp(-2100 ± 1100/RT)	433-523	760	[6]

Fuente de CF ₂	Métodos de obtención	Métodos de detección	Reacciones estudiadas	k (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)	P (Torr)	Ref
C ₂ F ₄	Fotólisis flash con Láser a 193 nm [C ₂ F ₄]=1.5x10 ¹⁵ molécula cm ⁻³	Absorción UV σ ₂₄₉ =(1.61±0.21)x10 ⁻¹⁷ cm ² molécula ⁻¹	CF ₂ + CF ₂ → C ₂ F ₄ CF ₂ + H ₂ → CF ₂ + O ₂ → CF ₂ + CH ₄ → CF ₂ + C ₂ H ₄ → CF ₂ + C ₂ F ₃ → CF ₂ + O → FCO + F CF ₂ + H → CF + HF CF ₂ + OH → FCO + HF CF ₂ + OH → COF ₂ + H CF ₂ + CH ₃ → CH ₂ CF ₂ + H CF ₂ + C ₂ F ₄ → ciclo-C ₃ F ₆	(4.01±0.51)x10 ⁻¹⁴ < 5x10 ⁻¹⁹ < 3x10 ⁻¹⁷ < 4x10 ⁻¹⁹ < 2x10 ⁻¹⁶ 2x10 ⁻¹³ 1.7x10 ⁻¹¹ 3.3x10 ⁻¹¹ 1.7x10 ⁻¹¹ 8.3x10 ⁻¹² 1.7x10 ⁻¹¹ 2.5x10 ⁻¹⁶	298 873 873 873 873	760 N ₂	[16]
C ₂ F ₄ /N ₂ C ₂ F ₃ Cl/N ₂	Fotólisis flash con Lámpara - λ=249 nm	Espectroscopia σ=7620±400 l mol ⁻¹ s ⁻¹	CF ₂ +CFCl → CF ₂ CFCl CF ₂ + CF ₂ → C ₂ F ₄	9.9x10 ⁻¹³ 1.4x10 ⁻¹⁴	298	50 N ₂	[17]
CF ₂ Br ₂	Fotólisis con láser de KrF	Fluorescencia inducida por Láser, espectroscopia de masa	CF ₂ (A) + C ₂ Br ₂ → CF ₂ (X) + CF ₂ Br ₂ CF ₂ (A) + C ₄ H ₈ → CF ₂ (X) + C ₆ H ₁₂ → CF ₂ + CF ₂ → CF ₂ + Br ₂ →	(4.0±0.9)x10 ⁻¹⁰ (1.1±0.5)x10 ⁻¹⁵ (6.0±2.5)x10 ⁻¹⁵ 4.3x10 ⁻¹⁴ 2.7x10 ⁻¹⁵	295 295	0.2-240 mbar 2.0 mb	[18]
CF ₃ Br en llamas de CH ₄ -O ₂ -Ar	Flat-flame burner	Espectrómetro de masas cuadrupolar bombeado diferencialmente enfocando una banda molecular en un campo magnético no homogéneo.	CF ₂ + (H, OH, O) → prod. CF ₂ + OH → F ₂ CO + H CF ₂ + O → F ₂ CO CF ₂ + F → CF ₃	5.0x10 ⁻¹¹ 8.3x10 ⁻¹² 1.7x10 ⁻¹¹ (4±2)x10 ⁻¹¹	1800 1090-1375 1495-1780 298	32	[19]
CF ₂ Br ₂	Fotólisis Flash con láser, λ ≥ 200 nm	Espectro de masas Emisión láser	CF ₂ + NO → CF ₂ O + N N + CF ₂ → FCN + F CF ₂ + O → CO + 2F			1-8 Ar	[20]
							[21]

Fuente de CF ₂	Métodos de obtención	Métodos de detección	Reacciones estudiadas	k (cm ³ molécula ⁻¹ s ⁻¹)	T (K)	P (Torr)	Ref
C ₃ F ₈ O	descomp. térmica en fase gaseosa.	espectroscopia IR (react.) cromatografía (reactivos) (usando HCl como standard int.)-> espectro de abs. IR (prod.) cromatografía, Tsvel-110	CF ₂ + HCl → CF ₂ HCl CF ₂ + HBr → CF ₂ HBr CF ₂ + HBr → CF ₂ HBr	10 ^{11.82±3} 10 ^{11.33±37} 10 ^{10.76±4}	250-160 437-515 250-160		[7] [8] [9]
C ₂ F ₄ y C ₃ F ₆	fotólisis flash con lámpara e/ 195 y 209 nm. σ ₂₄₈ =2.91x10 ⁻¹⁷ σ ₂₅₈ =5.65x10 ⁻¹⁸	(PI/EI-MS) y fosforescencia, esp. de masa, cromatografía gaseosa.	CF ₂ + CF ₂ → C ₂ F ₄	(4.26 ± 0.43) x10 ⁻¹⁴	298 ± 3	25	[4]
CF ₂ HCl	disociación -descarga de radiofrecuencia -13.5 Mhz; 5 W	espectrometría de masa por fotoionización	CF ₂ + H → [HCF ₂] → HF + CF	(3.9 ± 0.7) x10 ⁻¹¹	293	1.7	[10]
C ₃ F ₈ O/ C ₂ F ₄	descomposición en fase gaseosa det. cuant. de prod.de reacción	cromat. liq.-gas Tsvel-110 espectrosc. de absorción IR espectrofotómetro UR-20 perfluorociclopropano 870 cm ⁻¹	CF ₂ + HCl → CF ₂ HCl CF ₂ + C ₂ F ₄ ↔ ciclo-C ₃ F ₆ CF ₂ + CF ₂ → C ₂ F ₄	7.6 x 10 ⁻¹⁸ 10 ^{9.96±94} 6.5 x10 ¹⁰ exp(-1200/RT)	513 423 513 573	760 760 760	[11]
C ₂ F ₄ y C ₃ F ₆	fotólisis flash con lámpara de cuarzo ε=(4.6±2)x10 ³ (1 mol ⁻¹ s ⁻¹) E=(1.2±0.2)kcal/mol	clorodifluorometano 920 cm ⁻¹ cromatografía	CF ₂ + C ₂ F ₄ → C ₃ F ₆ CF ₂ + CF ₂ → C ₂ F ₄ CF ₂ + O ₂ → CF ₂ O ₂ CF ₂ + C ₂ H ₄ → C ₃ H ₄ F ₂	< 5.0x 10 ⁻¹⁸ 2.8x10 ⁻¹⁴ < 1.7x 10 ⁻¹⁷ < 5.0x 10 ⁻¹⁸	298 298 298	20- 760 Ar	[12]
C ₆ F ₆	disociación multifotónica IR	obs. decaimiento del CF ₂ por espectroscopia de masas fluorescencia inducida por láser	CF ₂ + O → FCO + F → CO + 2F → CO + F ₂ CF ₂ + O →	1.8 x10 ⁻¹¹ (1.75±.35) x10 ⁻¹¹	298	2	[13]
C ₂ F ₄	Ondas de choque	Espectroscopia de absorción UV y espectrometría de masas	CF ₂ + NO → CF ₂ NO	10 ^(13.9±0.34) exp ^(-29200±3300/RT) cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	2500		[15]

REFERENCIAS

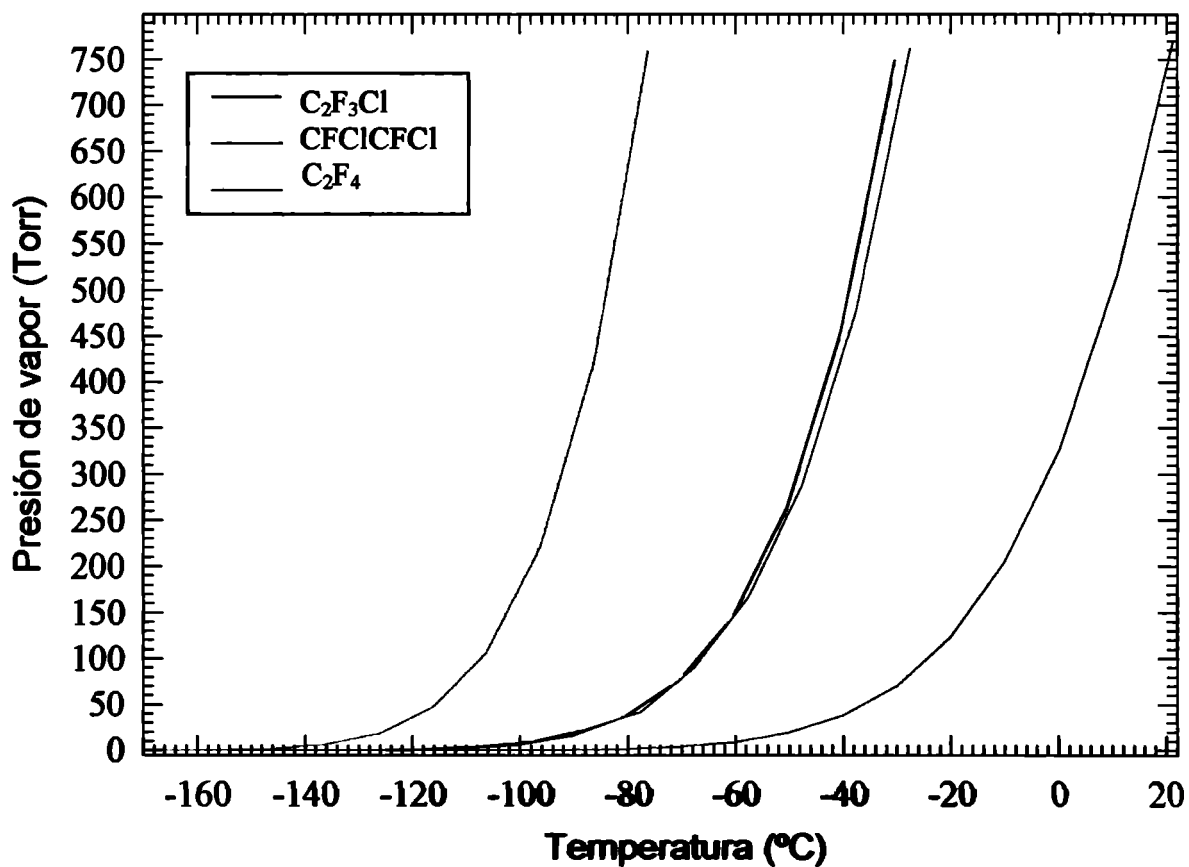
- 1) Cheng-ping Tsai, David L. McFadden, *Chemical Physics Letters*, **173** (1990) 241.
- 2) W. Hack, H. Wagner y K. Hoyer mann, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 10847.
- 3) K. Sugawara, T. Nakanaga, H. Takeo, C. Matsumura, *Chemical Physics Letters*, **134** (1987) 347.
- 4) S. Sharpe, B. Martnett, H.S. Sethi, D.S. Sethi, *J. Photochem.*, **38** (1987) 1.
- 5) J. Edelbuttel-Ginhaus, K. Hoyer mann, G. Rohde, H. Gg. Wagner, W.Hack, *Phy. Chem.* **93** (1989) 1413.
- 6) S. V. Mel'nikovich and F.B. Moin, *Kinetika y Kataliz*, **27**, (1) (1986) 25.
- 7) S. V. Mel'nikovich, F. B. Moin, M. B. Fagarask, O. I. Drogobitskaya, *Kinetika y Kataliz*, **24** (4) (1983) 993.
- 8) R. A. Cox, R.F. Simmons, *J. Chem. Soc.*, (1971) 1625.
- 9) S. V. Mel'nikovich, F. B. Moin, *Kinetika y Kataliz*, **26** (4) (1985) 996.
- 10) C. Tsai, D. L. McFadden, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 2471.
- 11) S.V. Mel'nikovich, F. B. Moin, *Kinetika y Kataliz*, **29** (2) (1988) 298.
- 12) F.W. Dalby, *The Journal of Chemical Physics*, **41** (8) (1964) 2297.
- 13) K.R. Ryan, I.C. Plumb, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, **4** (1984) 271.
- 14) G. Hancock, P.D. Harrison, A.J. MacRobert, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.2*, **82** (1986) 647.
- 15) A.P. Modica, *The Journal of Chem. Phys.*, **46**(9) (1967) 3663.
- 16) F. Battin-Leclerc et al., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**(18) (1996) 3305.
- 17) W.J.R. Tyerman, *Trans Faraday Soc.*, **65** (1969)1188.
- 18) G. Domohofer, W.Hack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94** (1990) 468.
- 19) J.B. Nee, X. Wang, M. Suto and L.C. Lee, *J. Phys. Chem.*, **82**(2) (1978)125.
- 20) *Kinetika i Kataliz*, **21**(2) (1980) 343.
- 21) T.L. Burks, M.C. Lin, *The Journal of Chem. Phys.*, **64**(10) (1976) 4235.

Apéndice B PRESIONES DE VAPOR DE ALGUNOS COMPUESTOS

En la tabla se dan los valores de las constantes A, B y C de la ecuación $\log p(\text{Torr}) = -A/T(\text{K}) + B + C \log T(\text{K})$ para las distintas sustancias que aparecen en el trabajo.

Sustancia	A	B	C
C_2F_4	931.9	7.618	
$\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$	1044	4.292	1.191
$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$	2004	21.62	-4.829

Curvas de presión de vapor.



Landolt-Bornstein, 536(6) II Band., Springer-Verlag, 1960, Berlin.