

Disociación multifotónica IR de CDCl_3 en mezclas con diferentes gases de interés atmosférico

Gómez Nicolás¹ y Codnia Jorge¹

¹Departamento de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, DEILAP (CITEDEF, UNIDEF, CONICET), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina.

Experimento y mediciones FTIR

Se irradiaron mezclas de 1 Torr de CDCl_3 con diferentes presiones de Ar, HCl, O_2 y NO_2 . Se utilizó un láser de CO_2 TEA, operado a una frecuencia de 1 pulso por segundo, y con una energía por unidad de área de 500 J cm^{-2} . Los experimentos se realizaron en celda estanca, y la disociación de CDCl_3 y formación de productos se analizaron por medio de espectrometría IR por transformada de Fourier.

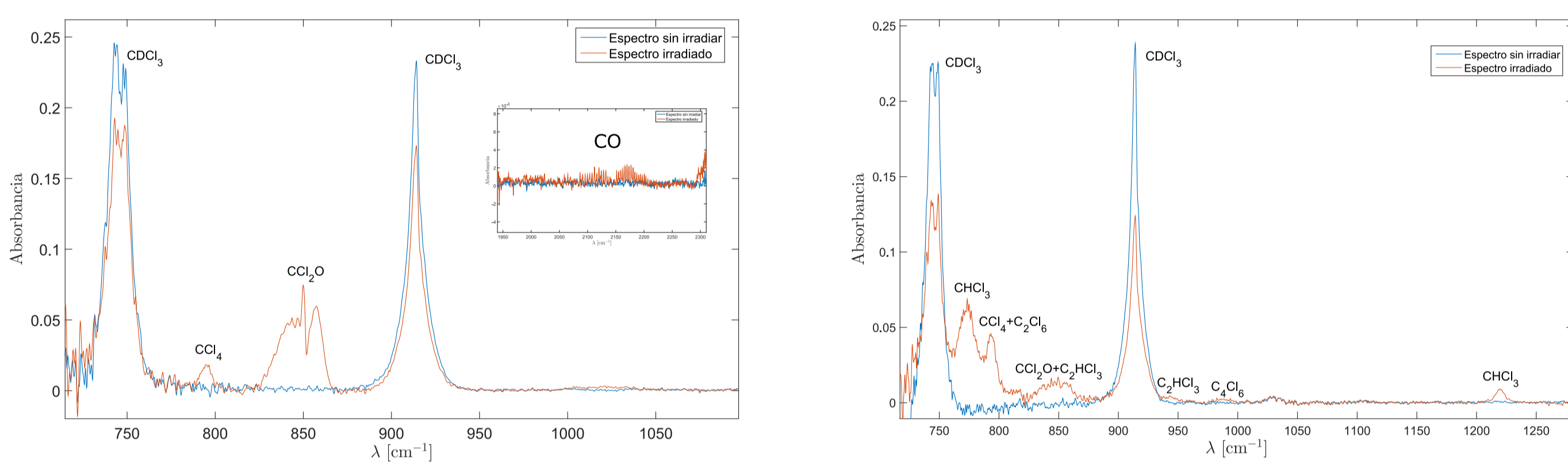
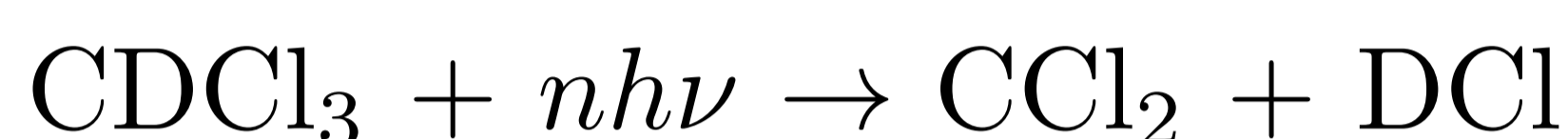


Figura 1. Espectros FTIR sin irradiar e irradiado de una muestra de 1 Torr de CDCl_3 y 30 Torr de O_2 .

Figura 2. Espectros FTIR sin irradiar e irradiado de una muestra de 1 Torr de CDCl_3 y 20 Torr de HCl.

Fracción remanente (F_R) y número de moléculas disociadas por pulso (γ)

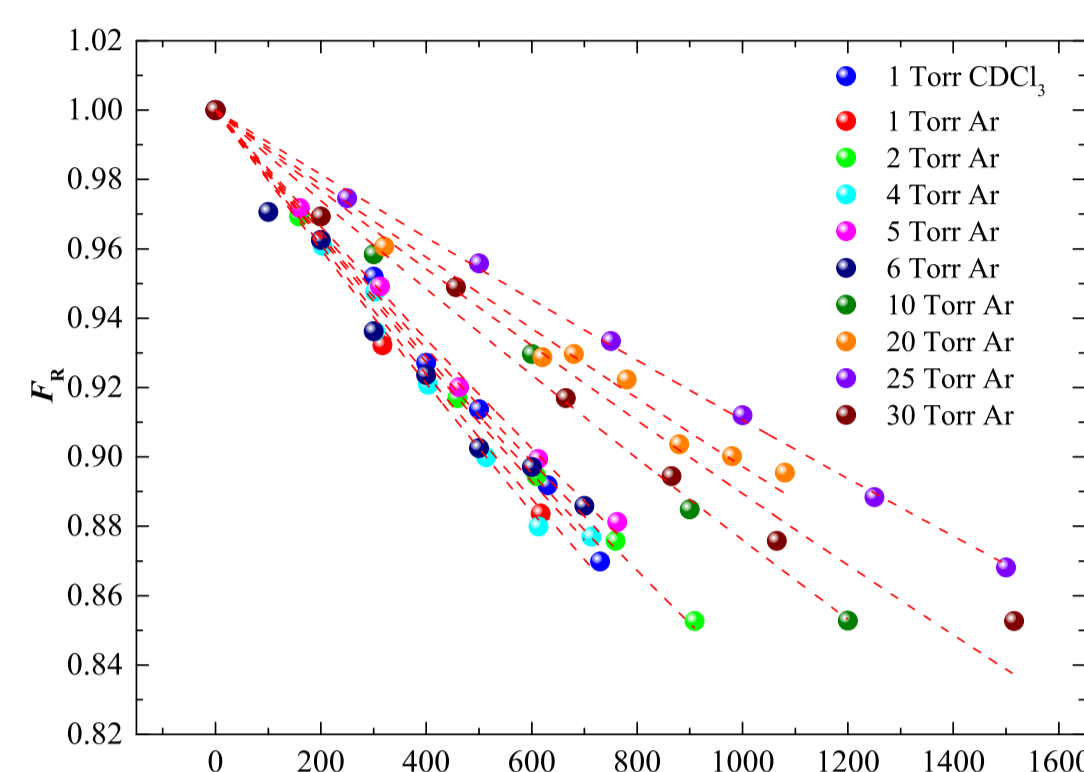


Figura 3. Fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos, en las mezclas con diferentes presiones de Ar.

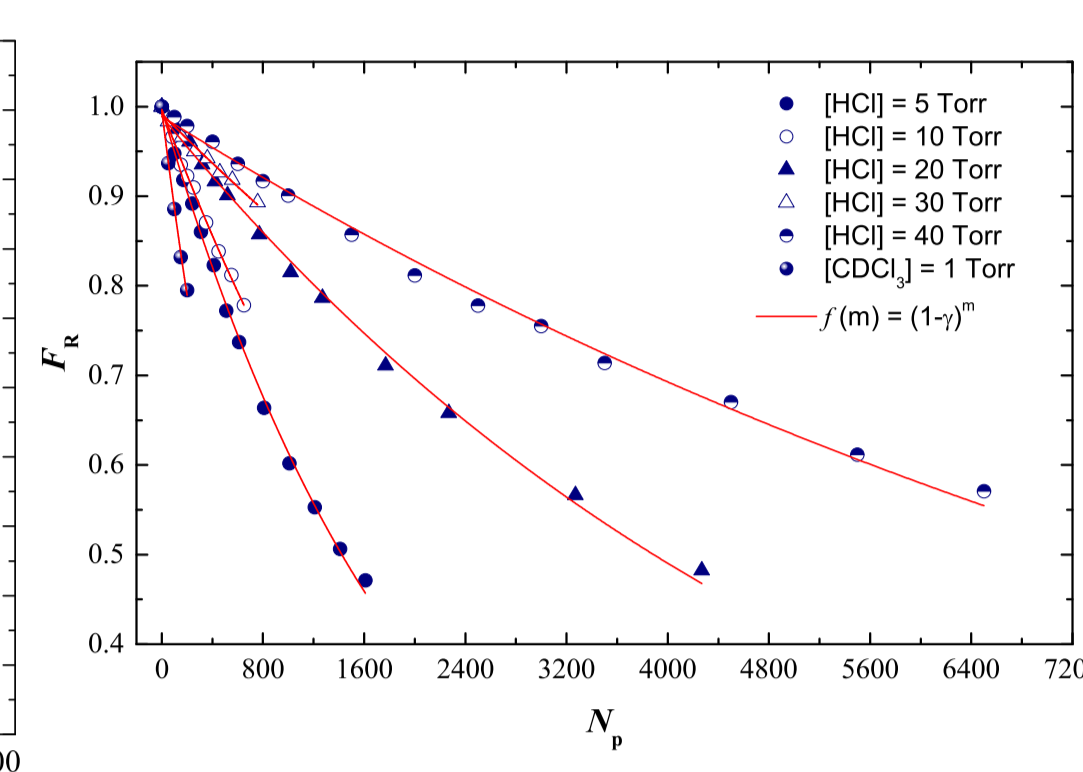


Figura 4. Fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos, en las mezclas con diferentes presiones de HCl.

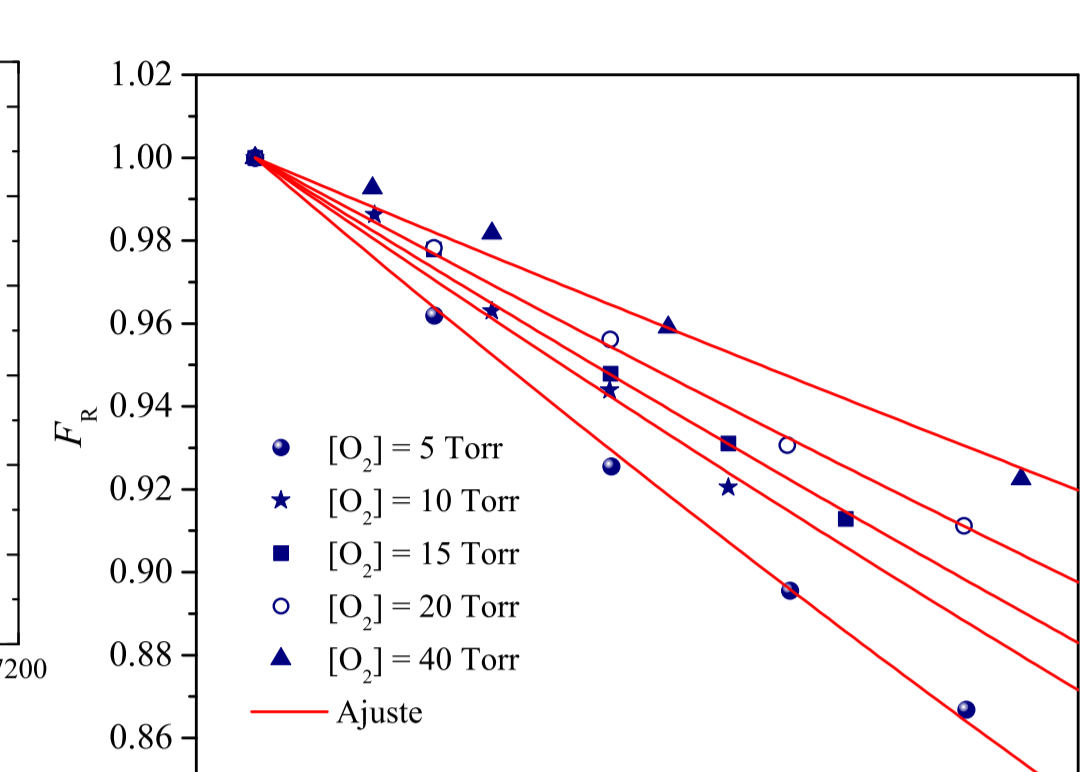


Figura 5. Fracción remanente de CDCl_3 en función del número de pulsos, en las mezclas con diferentes presiones de O_2 .

Mezclas con Ar

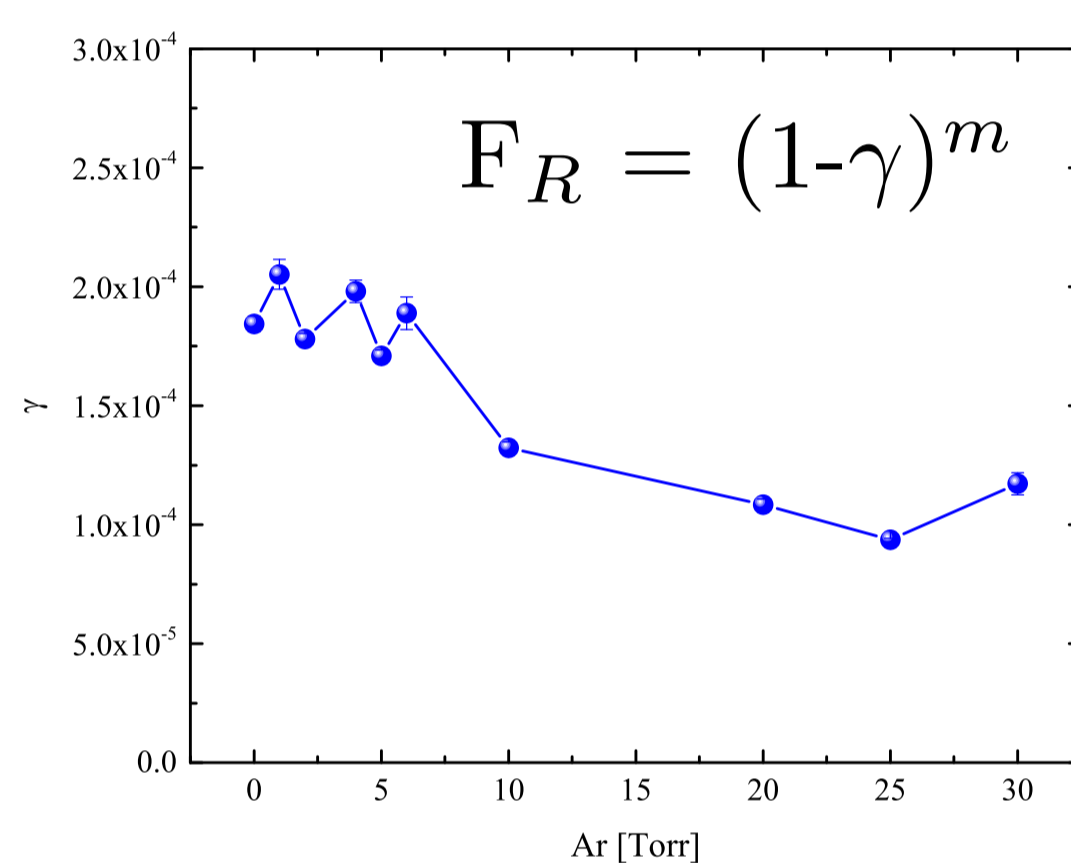


Figura 6. Fracción de moléculas disociadas por pulso en función de la presión de argón, [Ar].

Mezclas con HCl

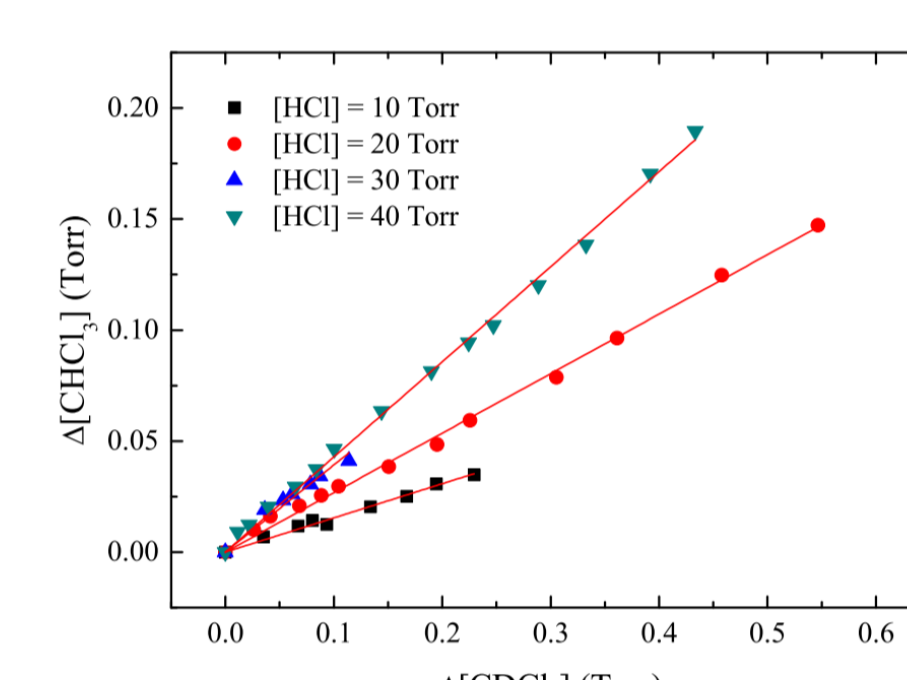


Figura 7. CHCl_3 formado en función del CDCl_3 consumido para las distintas presiones de HCl.

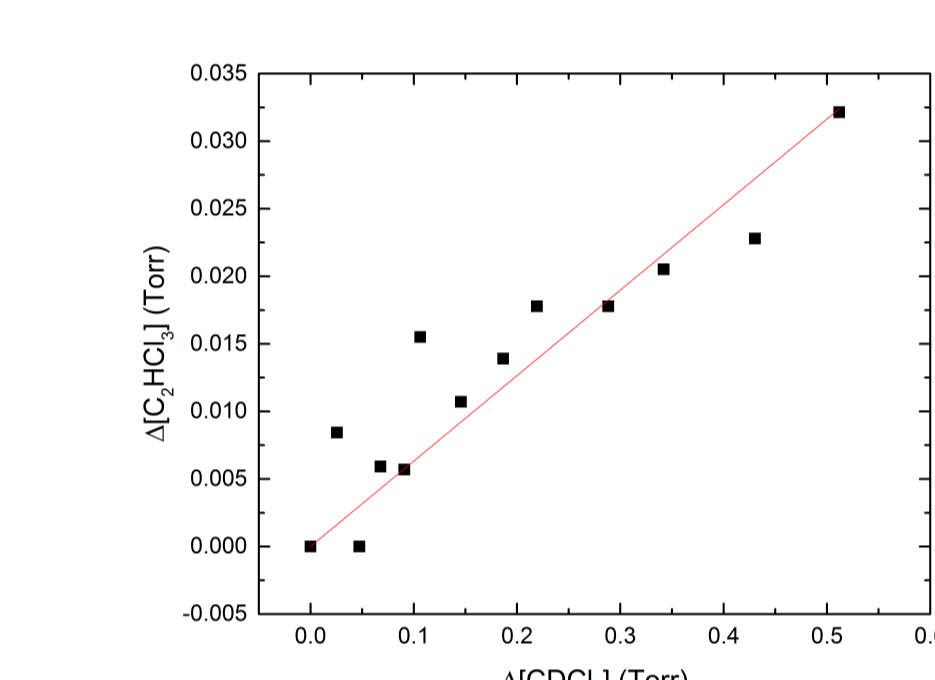


Figura 8. C_2HCl_3 formado en función del CDCl_3 consumido para una mezcla con 20 Torr de HCl.

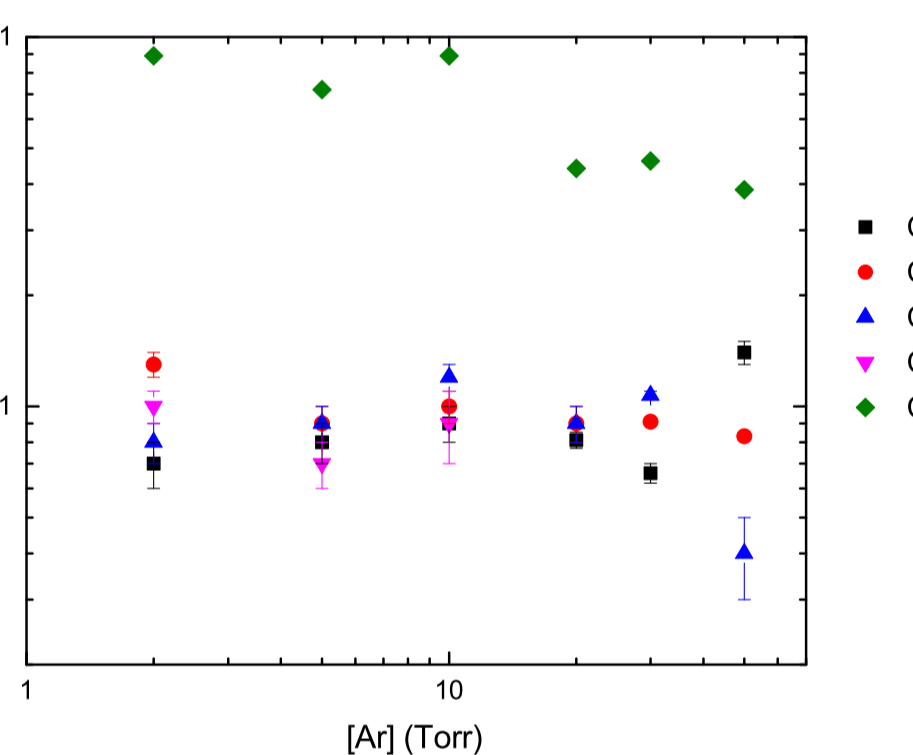


Figura 9. Eficiencia de formación de los distintos productos en las mezclas con distintas presiones de Ar.

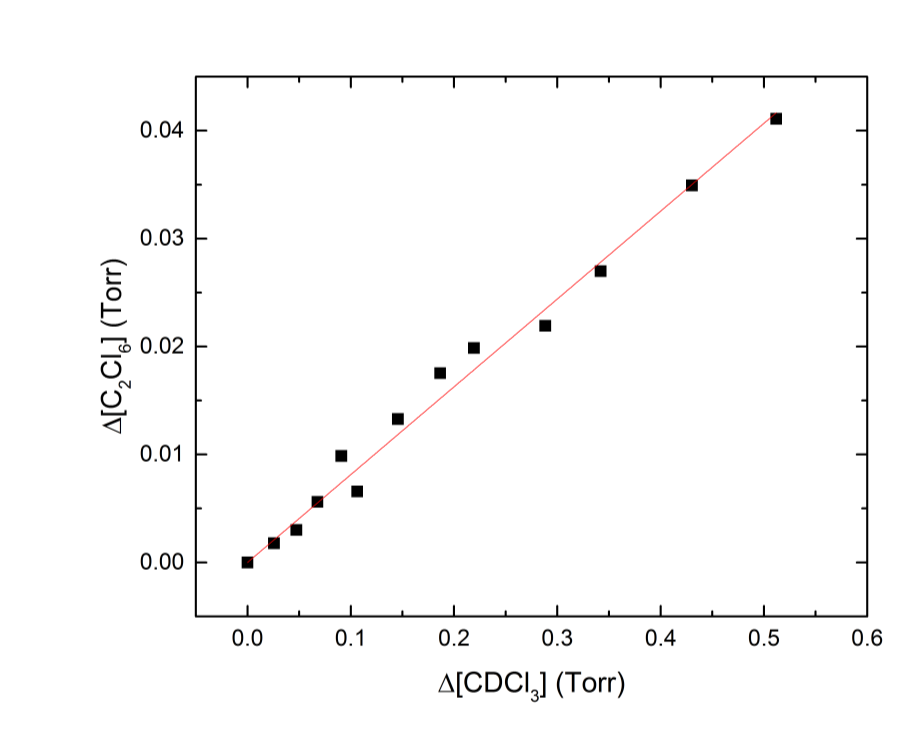


Figura 10. C_2Cl_6 formado en función del CDCl_3 consumido para una mezcla con 20 Torr de HCl.

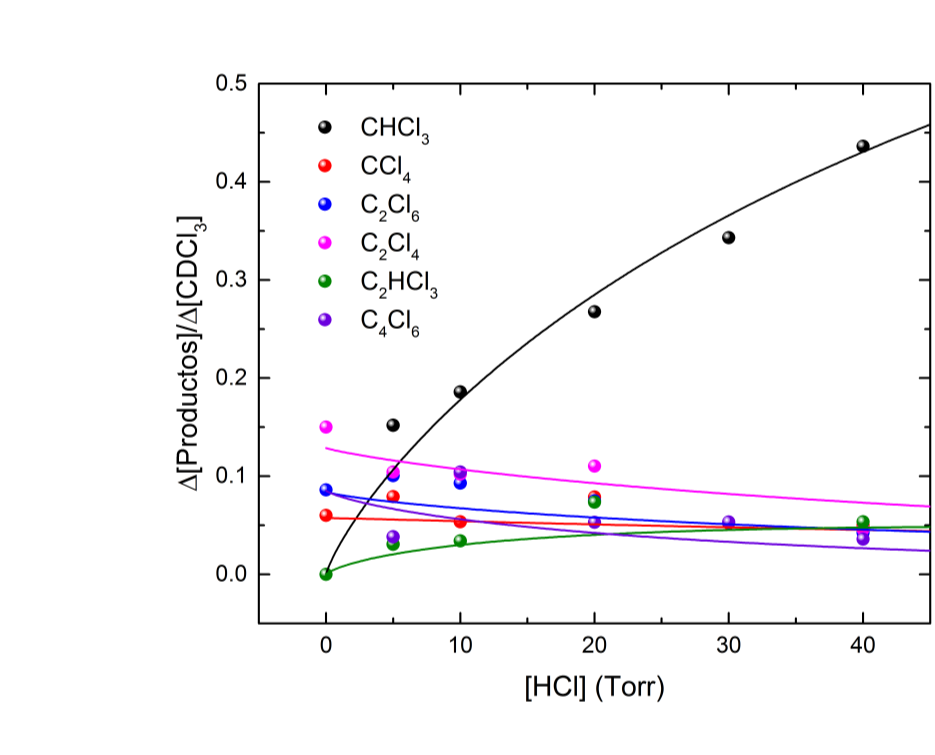
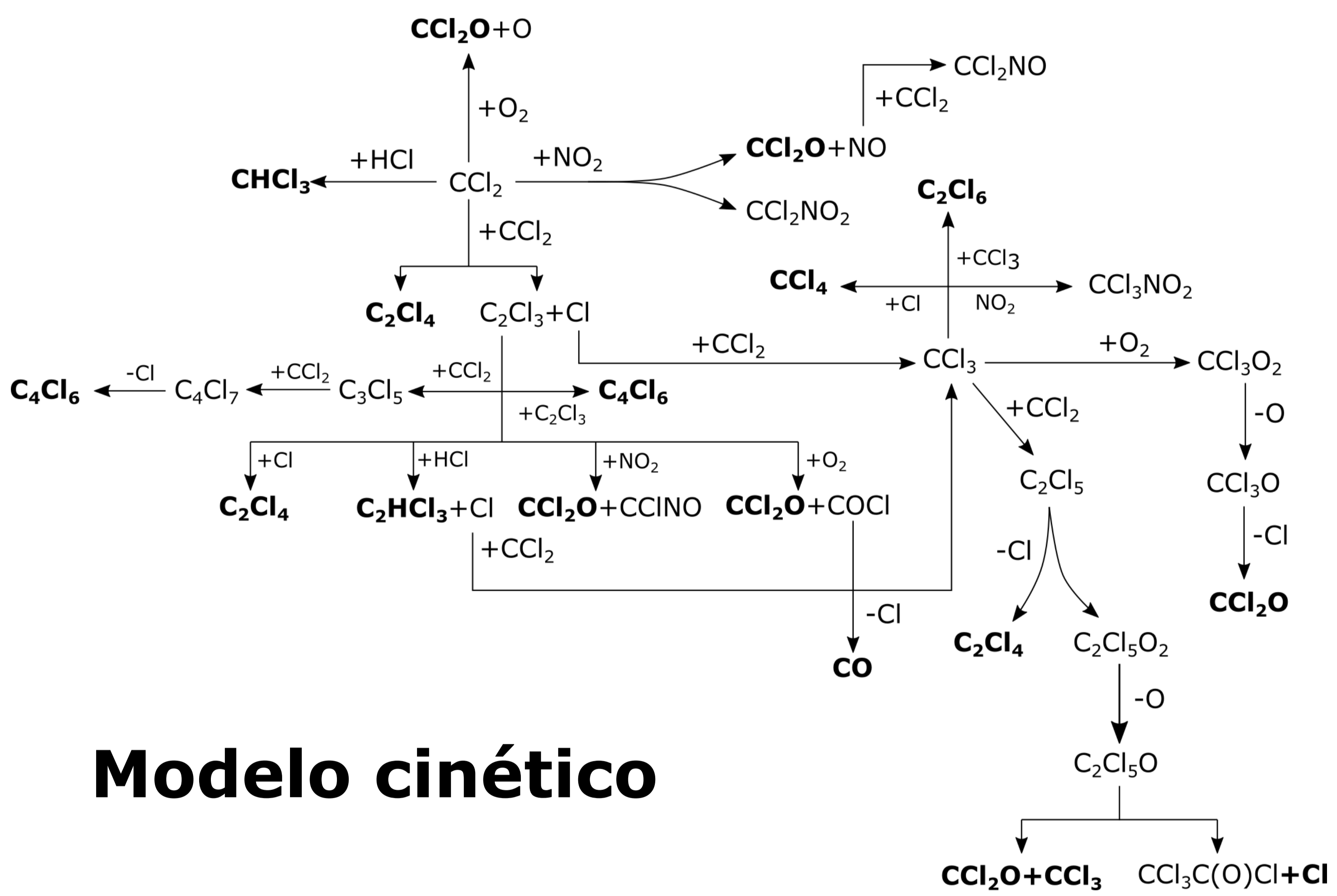


Figura 11. Eficiencia de formación de los distintos productos en las mezclas con distintas presiones de HCl.



Reacciones y constantes de velocidad

Reacción	k $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$	Reacción	k $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{CCl}_2 + \text{CCl}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}$	$7,0 \times 10^{-13}$	$\text{CCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{O}_2$	$k_0 = 4,2 \times 10^{-31}$ $k_\infty = 5,2 \times 10^{-12}$
$\text{CCl}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{CCl}_3$	$1,3 \times 10^{-11}$	$\text{CCl}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{NO}_2$	$9,0 \times 10^{-14}$
$\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4$	$3,6 \times 10^{-11}$	$\text{CCl}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{CClNO}$	$9,0 \times 10^{-14}$
$\text{CCl}_3 + \text{Cl} \rightarrow \text{CCl}_4$	$5,0 \times 10^{-11}$	$\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{NO}_2$	$2,5 \times 10^{-11}$
$\text{CCl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_5$	$1,6 \times 10^{-11}$	$\text{CCl}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CCl}_2\text{NO}$	$3,4 \times 10^{-12}$
$\text{CCl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$\text{CCl}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CCl}_3\text{NO}$	$4,0 \times 10^{-13}$
$\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{Cl}$	$1,7 \times 10^{-13}$	$\text{CCl}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{CCl}_3\text{NO}$	$k_0 = 1,4 \times 10^{-29}$ $k_\infty = 7,5 \times 10^{-12}$
$\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{Cl}_6$	$4,7 \times 10^{-13}$	$\text{C}_2\text{Cl}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_5\text{O}_2$	$1,66 \times 10^{-13}$
$\text{CCl}_3 + \text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_6$	$1,0 \times 10^{-11}$	$\text{CCl}_3\text{O}_2 + \text{CCl}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{O} + \text{CCl}_3\text{O} + \text{O}_2$	$4,0 \times 10^{-12}$
$\text{CCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$	$7,0 \times 10^{-15}$	$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{Cl}_5\text{O} + \text{C}_2\text{Cl}_5\text{O} + \text{O}_2$	$1,3 \times 10^{-11}$
$\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{CO} + \text{Cl}$	$8,1 \times 10^{-12}$	$\text{CCl}_3\text{O} \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{O}$	$7,91 \times 10^6$
		$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{O} \rightarrow \text{CCl}_2\text{O} + \text{CCl}_3$	2×10^5
		$\text{C}_2\text{Cl}_5\text{O} \rightarrow \text{CCl}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl} + \text{Cl}$	$1,8 \times 10^6$

Constantes de velocidad de reacción utilizados en el modelado de los resultados experimentales. k_0 en $\text{cm}^6 \text{molécula}^{-2} \text{s}^{-1}$ y k_∞ en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$, las constantes correspondientes a las reacciones unimoleculares en s^{-1} . En negrita se resaltan las constantes de velocidad determinadas en el presente trabajo.

Mezclas con NO_2

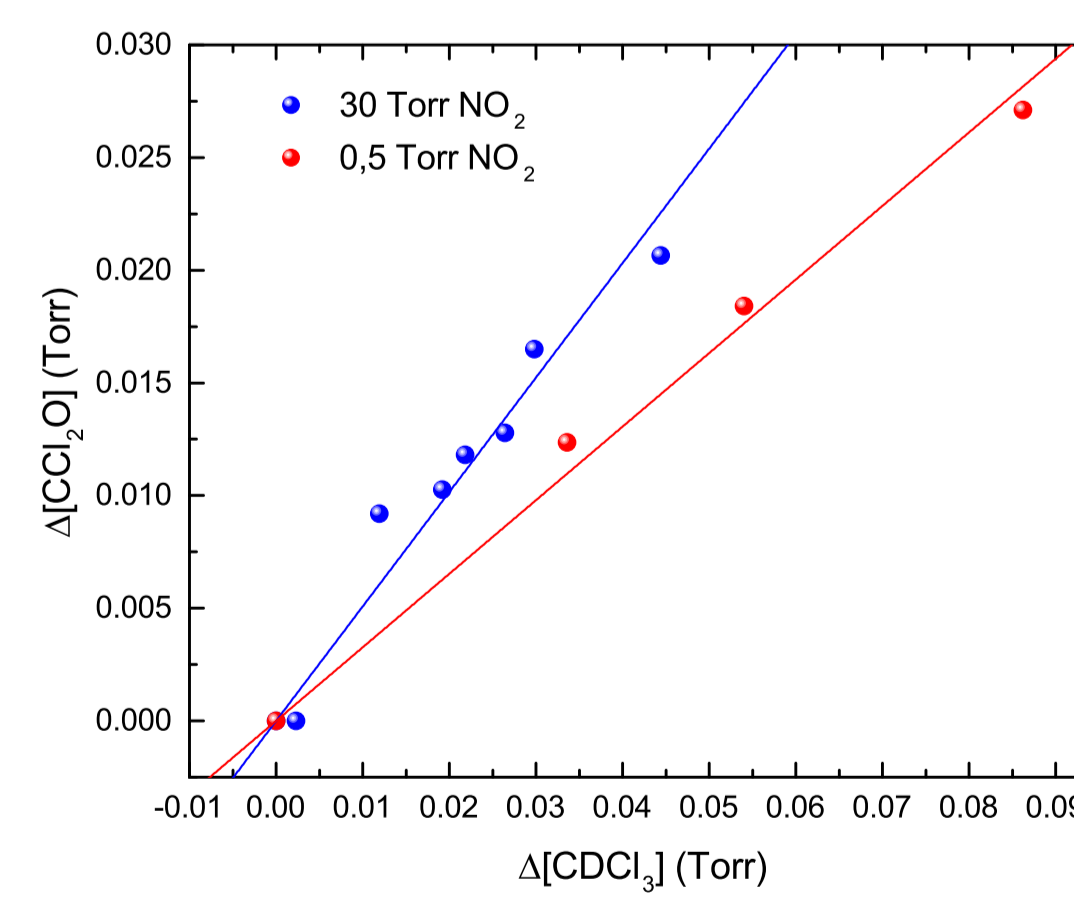


Figura 12. CCl_2O formado en función del CDCl_3 consumido para las mezclas con 0,5 y 30 Torr de NO_2 .

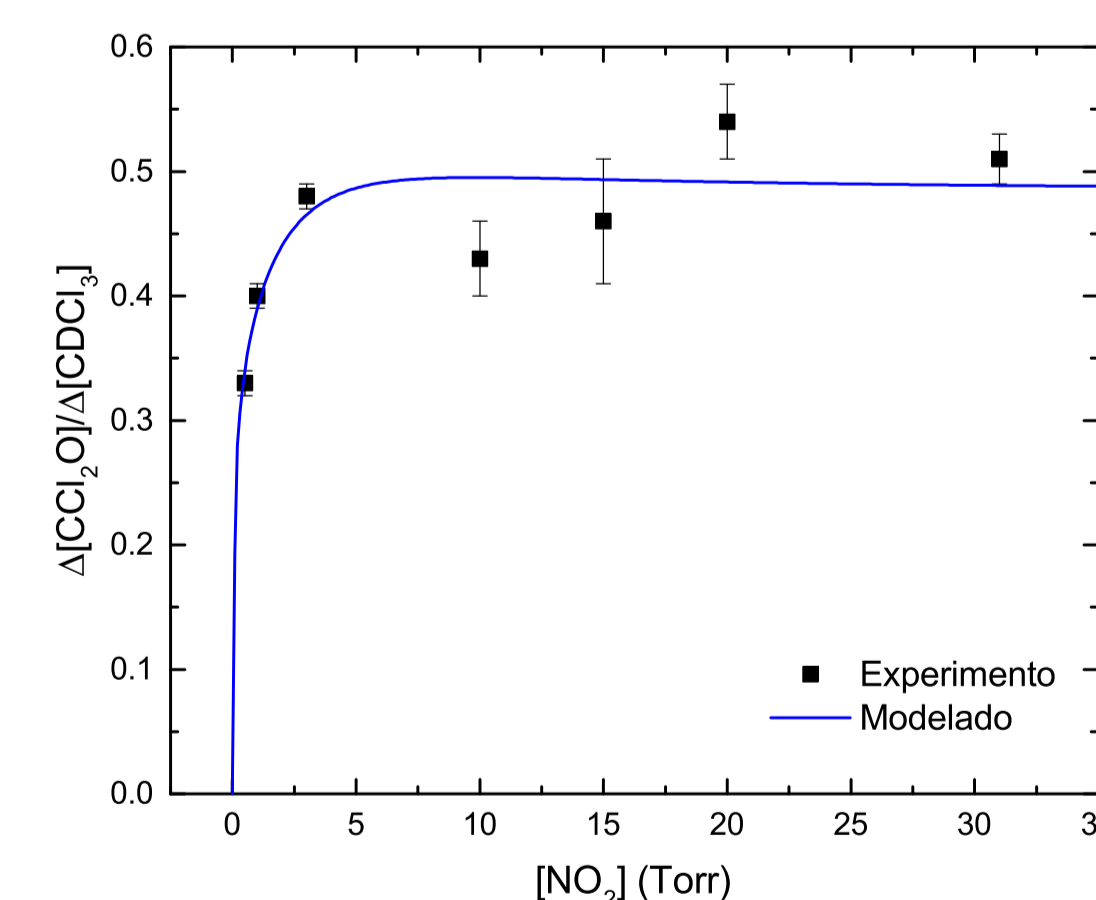


Figura 13. Eficiencia de formación de CCl_2O en las mezclas con distintas presiones de NO_2 .

Mezclas con O_2

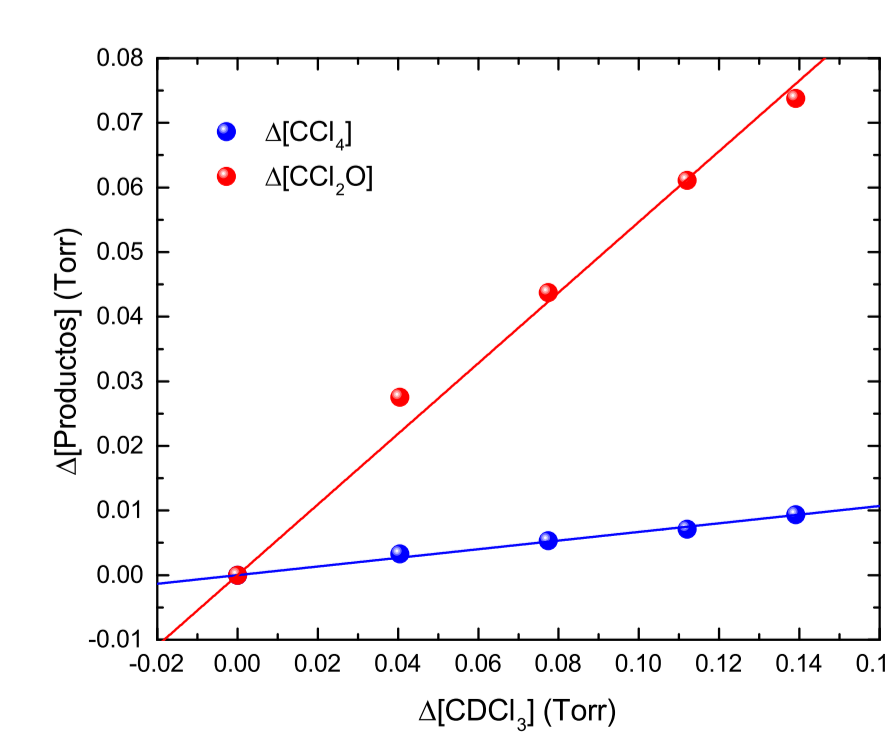


Figura 14. CCl_2 y CCl_2O formados en función del CDCl_3 disociado para la mezcla con 5 Torr de O_2 .

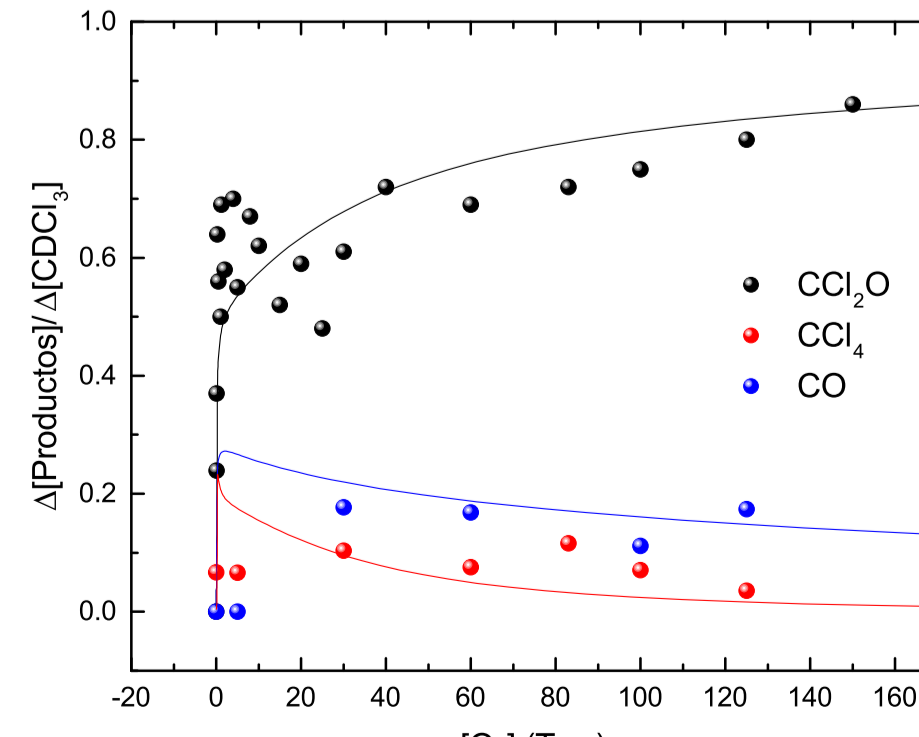


Figura 15. Eficiencia de formación de los distintos productos en las mezclas con distintas presiones de O_2 .

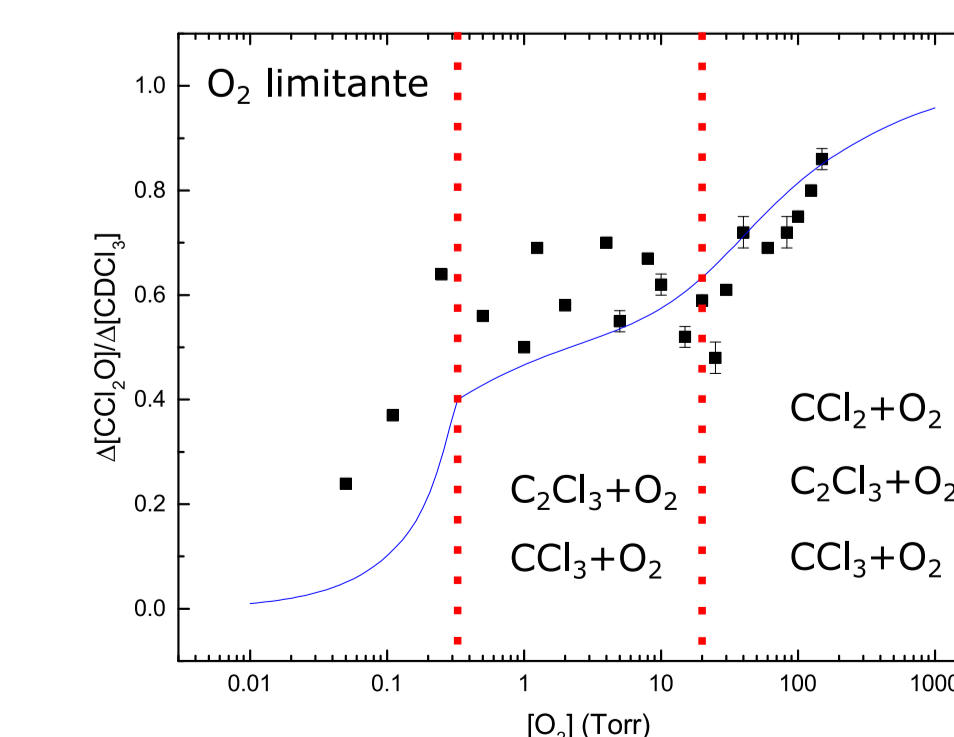


Figura 16. Eficiencia de formación de CCl_2O en las mezclas con distintas presiones de O_2 . Caracterización de los regímenes cinéticos.