

ESTUDIO CINÉTICO TEÓRICO DEL CICLO DE FORMACIÓN CATALÍTICA DE CO₂ EN LA MESÓSFERA DEL PLANETA VENUS

Adela E. Croce y Carlos J. Cobos

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La
Plata, Casilla de Correo 16, Sucursal 4, La Plata (1900), Argentina.
cobos@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

La atmósfera de Venus está compuesta por un 96,5% de CO₂ y la presión a nivel de la superficie es 90 veces mayor que la terrestre. Presenta un efecto invernadero que eleva la temperatura hasta casi 740 K. Una densa nube de ácido sulfúrico ubicada entre 45 y 70 km separa la región baja de la media de la atmósfera. En la primera región intervienen reacciones químicas marcadamente activadas mientras que en la segunda predominan procesos fotoquímicos y reacciones rápidas en la que participan radicales. La radiación solar fotoliza el CO₂ generando CO y O. Puesto que el proceso de recombinación inverso es extremadamente lento, los átomos de O se recombinan formando O₂, obteniéndose concentraciones de O₂ mucho mayores que las determinadas en diversas misiones espaciales. Por ello se propuso el siguiente mecanismo catalítico [1]: 1) Cl + CO + M → ClCO + M (M = CO₂); 2) ClCO + O₂ + M → ClC(O)OO + M; 3) ClC(O)OO + Cl → CO₂ + ClO + Cl; 4) ClO + O → Cl + O₂, que tiene como resultado la reacción global O + CO → CO₂. Este es el ciclo más importante de regeneración de CO₂ entre 70 y 90 km, donde es máxima la fotodisociación de CO₂ [2]. Al presente solamente es bien conocida la constante de velocidad de la reacción (4), hay datos limitados de las reacciones (1)[3, 4] y (2)[1, 4] y ninguno de la (3).

En este estudio cinético teórico se ha tratado de disminuir las incertidumbres, investigando las reacciones (1) a (3) en el intervalo de concentraciones y temperaturas reinantes en la mesósfera venusina (1x10¹⁵ – 6x10¹⁹ molécula cm⁻³ y 150 – 400 K a 100 - 45 km).

Resultados

Se emplearon diferentes metodologías para calcular los potenciales electrónicos. Sobre la base de estructuras moleculares obtenidas a lo largo del camino de energía mínima al nivel B3LYP/6-311+G(3df) se calcularon energías electrónicas utilizando los modelos *ab initio* de alto nivel: CBS-QB3, G4, W1BD y CCSD(T)/6-311+G(3df) [5]. Finalmente, se obtuvieron las constantes de velocidad de las reacciones estudiadas empleando teorías de reacciones unimoleculares, principalmente un modelo de canales adiabáticos que contempla efectos dinámicos mediante cálculos de trayectorias clásicas SACM/CT [6].

1) Cl + CO + M → ClCO + M. Los resultados indican que esta reacción se encuentra estrictamente en la región de baja presión. Los valores calculados para las constantes de velocidad en los límites de baja (colisión fuerte) y de alta presión son: $k_{0,1}^{SC} = [\text{CO}_2]1,6 \times 10^{-31} (T/300)^{-2,7} \exp(-335/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{\infty,1} = 2,1 \times 10^{-11} (T/300)^{0,4} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A partir de la comparación de los valores de k_0^{SC} con los experimentales [2] se obtuvo una energía promedio transferida en colisiones entre el radical ClCO y el CO₂ de $-\langle \Delta E \rangle = 35 \text{ cm}^{-1}$, valor consistente con los determinados para otras moléculas triatómicas a bajos niveles de excitación vibracional ($D_e(\text{Cl-CO}) = 7,7 \text{ kcal mol}^{-1}$) Nuestros resultados indican que a 300 K el sistema ya se aparta de la

linealidad impuesta por la región de baja presión por encima de aproximadamente 4×10^{21} molécula cm^{-3} de CO_2 (170 atm).

2) Reacción $\text{CICO} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CIC(O)OO} + \text{M}$. La constante de velocidad de este proceso varía menos marcadamente a lo largo de la mesosfera que la correspondiente a la reacción (1). Para la región de baja presión se obtuvo la expresión $k_{0,2} = [\text{CO}_2] 4,9 \times 10^{-31} (T/300)^{-3,5} \exp(-147/T) \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, consistente con una eficiencia colisional del 40% y $-\langle \Delta E \rangle = 275 \text{ cm}^{-1}$. Este valor, siendo notablemente mayor que el encontrado para la reacción (1), resulta razonable para moléculas de mayor complejidad y para procesos más exotérmicos como el presente ($D_e(\text{CIC(O)-OO}) = 35,8 \text{ kcal mol}^{-1}$). El valor calculado de $k_{\infty,2} = 6,4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, permitió predecir la curva completa de *falloff* (k vs. M) a las temperaturas de interés y obtener a partir de ella la siguiente ecuación global para el modelado de la mesósfera entre 45 y 100 km: $k(T, \text{CO}_2) = 1,2 \exp(-T/417) k_{0,2}/(1 + k_{0,2}/k_{\infty,2})$.

3) Reacción $\text{CIC(O)OO} + \text{Cl} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{ClO} + \text{Cl}$. Este proceso transcurre a través de la formación de un aducto peróxido intermediario CIC(O)OOCl con un contenido de energía vibracional de aproximadamente 38 kcal mol^{-1} . Esta especie no llega a estabilizarse colisionalmente ya que el proceso concertado que genera los productos CO_2 , ClO y Cl es mucho más rápido. La secuencia alternativa $\text{CIC(O)OO} + \text{Cl} \rightarrow \text{CICO}_2 + \text{ClO}$, seguida de $\text{CICO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}$, es cinéticamente mucho menos probable. Los cálculos SACM/CT – G4//B3LYP/6-311+G(3df) conducen a la siguiente expresión $k_3 = 2,5 \times 10^{-11} (T/300)^{2,2} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. En promedio, estas constantes de velocidad resultan entre 2 y 3 veces mayores que las utilizadas desde hace más de treinta años en el modelado atmosférico de Venus, $1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1, 2], sin justificación experimental ni, hasta ahora, teórica.

Conclusiones

El presente estudio mecano-cuántico y cinético permitió obtener información que sustenta la limitada base de datos disponibles para las reacciones (1) y (2). Además se predicen aquí los primeros datos con que se cuenta para la reacción (3), que junto con las anteriores y la (4), conforman el más importante ciclo catalítico de regulación del mayor constituyente de la atmósfera del planeta Venus.

Referencias

- [1] Y.L. Yung, W.B. DeMore, *Icarus*, 51, 199 (1982).
- [2] V.A. Krasnopolsky, *Icarus*, 218, 230 (2012).
- [3] J.M. Nicovich, K.D. Kreutter, P. H. Wine, *J. Chem. Phys.* 92, 3539 (1990).
- [4] A.D. Hewitt, K.M. Brahan, G.D. Boone, S.A. Hewitt, *Int. J. Chem. Kinet.* 28, 763 (1996).
- [5] M.J. Frisch, *et al.* Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [6] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, *J. Chem. Phys.* 108, 5265 (1998).

