

ESTUDIO DE LA REACCION DEL RADICAL DICLOROCARBENO CON O₂

**Nicolás D. Gómez^{*}, Violeta D'Accurso^{*}, Jorge Codnia^{*}, Francisco A. Manzano^{*},
M. Laura Azcárate[†]**

^{*} DEILAP (CITEDEF), J. B. de La Salle 4397, (B1603ALO), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina.

e-mail : ndgomez@citedef.gob.ar

[†] Carrera del investigador CONICET.

Se estudió la cinética de reacción del radical diclorocarbeno, CCl₂, en presencia de O₂ por medio de fluorescencia inducida por láser y de espectrometría IR.

Los radicales CCl₂ se generaron a partir de la DMFIR de CDCl₃ con un láser de CO₂ TEA sintonizado en la línea 10P(48), resonante con el modo vibracional ν_4 de la molécula de CDCl₃. Posteriormente los radicales fueron excitados por medio de la segunda armónica (532 nm) de un láser de Nd:YAG resonante con la transición A¹B₁(0,5,0) \rightarrow X¹A₁(0,0,0). La amplitud de pico de la señal de fluorescencia emitida al decaer al estado fundamental se utilizó como estimador de la concentración de radicales. El pulso del láser de Nd:YAG fue retardado respecto del pulso del láser de CO₂ con el fin de registrar la evolución temporal de la concentración de radicales para diferentes presiones de O₂ y obtener la constante de velocidad de reacción, k_{O_2} .

La recombinación entre radicales, cuya constante de velocidad k_T ha sido determinada en un trabajo previo [1], es de tipo termolecular y la presión de Ar se fijó en 5 torr de forma de termalizar la misma.

La reacción de los radicales CCl₂ con O₂ conduce a la formación de oxígeno atómico, el cual, a su vez, inicia un ciclo catalítico de disociación de CDCl₃ dando lugar a la formación de CCl₂O. Se llevó a cabo el estudio de las señales de fluorescencia de los radicales CCl₂ generados a partir de la DMFIR de CDCl₃ en mezclas con CHCl₃ y con O₂ a fin de evidenciar, en la competencia entre las dos especies isotópicas, el mecanismo de disociación subsiguiente a la DMFIR. La constante de velocidad de la reacción del radical diclorocarbeno con oxígeno se determinó variando la presión de O₂.

Por medio de espectrometría IR se determinaron las fracciones globales de CDCl₃ y CHCl₃ disociadas y la presión parcial de CCl₂O. A partir de la relación entre la presión de CCl₂O formado y de CDCl₃ consumido, y del conocimiento de los parámetros k_{O_2} y k_T se caracterizó la eficiencia del ciclo.

[1] Kinetic study of CCl₂ radical recombination reaction by laser induced fluorescence technique, N. D. Gómez, V. D'Accurso, J. Codnia, F. A. Manzano, M. L. Azcárate, International Journal of Chemical Kinetics, (en referato).