

ESTUDIOS FISICOQUIMICOS DE PROCESOS GAS-SOLIDO MEDIANTE LA ESPECTROMETRIA DE MASA DE HAZ MODULADO

por Agustín José Colussi *

RESUMEN

Se describen los resultados obtenidos y las conclusiones alcanzadas mediante la aplicación de la espectrometría de masa de haz molecular modulado al estudio de los siguientes temas: a) transferencia de energía molecular interna en colisiones del tipo gas-sólido, b) generación catalítica de átomos y radicales gaseosos en reacciones gas-sólido.

Introducción

En todos los procesos químicos participan especies transitorias caracterizadas por poseer un grado o modo particulares de excitación o reactividad. La naturaleza fugaz de estos intermediarios requiere técnicas no convencionales para su estudio experimental directo. La información obtenida de este modo es, sin embargo, de carácter fundamental, proporciona los conceptos que permiten interpretar una gran variedad de procesos físicoquímicos de interés básico y aplicado y representa, por lo tanto, un objetivo valioso de investigación en este campo de la ciencia.

Cuando la espectrometría de masa se acopla en forma continua a los sistemas en estudio mediante haces moleculares, reduciendo así la frecuencia de las interacciones binarias a un mínimo, es posible investigar ventajosamente los procesos de formación y decaimiento de especies cuyo tiempo de vida supere los 100 microsegundos. Se incluyen en este grupo los radicales libres y las moléculas en estados electrónicos metaestables o bien excitadas rotacional o vibracionalmente.¹

En este laboratorio se han explotado algunas de estas posibilidades durante los últimos tres años en el curso de investigaciones sobre: 1) la eficiencia del intercambio de energía vibracional en colisiones aisladas entre gases poliatómicos y superficies metálicas o dieléctricas, 2) la producción de átomos y radicales libres gaseosos en reacciones de descomposición catalizadas por sólidos y 3) la cinética y el mecanismo de algunas descomposiciones unimoleculares no accesibles por otras técnicas.

* Departamento de Química, Universidad Nacional de Mar del Plata, 7600 Mar del Plata.

Los resultados presentados aquí son estrictamente originales ya sea por el tema elegido o por la técnica empleada. La organización de este trabajo sigue el siguiente plan: en primer lugar se describe el espectrómetro de masa y se da una introducción a la espectrometría de fase. Los subtítulos sucesivos corresponden a los temas específicos encarados, subdivididos a su vez en una breve introducción, una reseña de los métodos experimentados empleados y finalmente los resultados y su discusión.

1. Fundamentos de la técnica (Ref. 1)

1.1. **El espectrómetro de masa:** El instrumento (EMBA II, Extra-nuclear Laboratories, Pittsburgh, USA) consta de dos cámaras de vacío A y B evacuadas independientemente que se comunican a través de un orificio de diámetro pequeño y variable (Figura 1). El sistema a analizar, en lo que sigue el reactor, puede acoplarse externamente a la cámara A o bien incluirse en la misma. A las presiones de trabajos normales

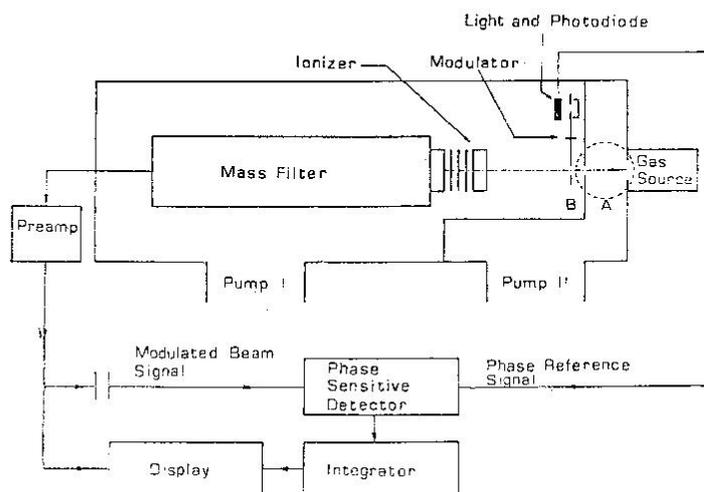


FIG. 1. — El espectrómetro de masa: diagrama en bloque.

en A ($p \leq 0.1$ mTorr) el camino libre medio es del orden de 50 cm, es decir alrededor de 25 veces más largo que la distancia máxima a recorrer por las moléculas antes de ingresar a la cámara B. Los gases a analizar generan así lo que se conoce como un haz molecular. Ya en B, dicho haz se modula mecánicamente por una rueda dentada a frecuencias seleccionables en el rango 0.01-2 KHz. En este punto se genera además una señal eléctrica sincrónica por medio de un par diodo emisor-sensor, entre cuyos elementos se intercala el modulator.

Los paquetes aislados de moléculas originadas por este procedimiento recorren una distancia L_1 hasta el ionizador de impacto electrónico. En este trayecto la coherencia de modulación se empobrece parcialmente

debido a la dispersión de velocidades moleculares y se produce además su desfase del haz respecto de la señal de referencia como resultado del tiempo finito de vuelo empleado por los sucesivos paquetes en recorrer l_1 . Los cationes producidos en el ionizador se analizan mediante un filtro cuadrupolar de masas y son luego detectados por un multiplicador de electrones del tipo chaneltron. La señal ingresa a una primera etapa de amplificación de banda ancha y luego a un amplificador sensible a fase. La función de este último módulo consiste en amplificar selectivamente las señales sincrónicas con la señal de referencia. Las señales aperiódicas, las periódicas pero de distinta frecuencia que la de modulación o las de la misma frecuencia pero desfasadas 90° respecto de esa señal son atenuadas eficientemente usando constantes de tiempo compatibles con el experimento en estudio.

La señal demodulada, que constituye el espectro de masa de las moléculas que forman parte del haz, es fialmente registrada. De este modo se discrimina efectivamente a todas aquellas moléculas que son ionizadas después de desviarse de la trayectoria definida por la visual entre la salida del reactor y el ionizador. Esas partículas forman parte de la atmósfera contenida en las cámaras del espectrómetro, su arribo al ionizador es esencialmente incoherente y por lo tanto su espectro de masa no llega ser amplificado. Esta técnica de muestreo garantiza la preservación de las propiedades fisicoquímicas poseídas por las especies en estudio al abandonar el reactor ya que son detectadas antes de experimentar colisión alguna con otras moléculas o con las paredes del espectrómetro.² Claramente, las especies que decaen espontáneamente en intervalos más cortos que los tiempos de vuelo característicos del instrumento (0.1-1 mseg) requieren técnicas más rápidas.

1.2. Espectrometría de Fase: A una frecuencia angular de modulación ω , al retardo φ_j de un ión dado (m/z) con respecto a la señal de referencia se debe al tiempo finito de vuelo de la especie precursora neutra al recorrer l_1 más el tiempo empleado por el ión en el filtro cudrupolar hasta llegar al detector, t_i . En lo sucesivo es más conveniente convertir las señales cartesianas en fase (x_j) y en cuadratura (y_j) que proporciona el instrumento a coordenadas polares: la amplitud de la señal I_j y su desfase φ_j . Como se indicó más arriba el desfase total de un ión producido a partir de una especie neutra única estará dado por: $\varphi_j = \varphi_{ji} + \varphi_{jm} = \omega(t_{ji} + t_{jm})$ o más explícitamente por la ecuación 1:

$$\varphi_j = \omega \{ l_1 [\pi M / (8kT)]^{1/2} + l_2 [m / (2qV)]^{1/2} \} + \varphi_0 \quad (1)$$

donde M es la masa de la molécula neutra que origina el ión j de masa m y carga q ; l_2 es el camino recorrido por el ión en el filtro cuadrupolar, V el potencial al que son creados los iones, T la temperatura translacional del haz molecular y φ_0 un desfase instrumental arbitrario y constante. La ecuación 1 constituye la base de la espectrometría de fase.

Para gas simple de masa M dos corolarios de la ecuación 1 hacen que las mediciones de desfasaje sean particularmente útiles. Para un conjunto dado de parámetros instrumentales: $\varphi_j = a T^{-1/2} + b_j$, permitiendo así la estimación de las temperaturas traslacionales del haz. A temperatura constante: $\varphi_j = c + d m_j^{1/2}$, relación que permite diagnosticar directamente la ausencia de más de una especie neutra en el haz. En el caso que una molécula o radical más livianos estén también presentes en el haz, una situación frecuente en el estudio de las descomposiciones moleculares, el análisis de los desfasajes φ_j es un poco más complejo. ³ Consideramos el caso de una señal compuesta m_k , que resulta de la superposición de los espectros de masa de dos especies 1 y 2. La señal (x_k, y_k) a la salida del detector sensible a fase será proporcional al vector suma de las señales individuales, es decir:

$$\begin{aligned} x_k &= I_k \cos\varphi_k = I_{1,k} \cos\varphi_{1,k} + I_{1,k} \sin\varphi_{1,k} \\ y_k &= I_k \sin\varphi_k = I_{2,k} \cos\varphi_{2,k} + I_{2,k} \sin\varphi_{2,k}. \end{aligned} \quad (2)$$

Midiendo (x_k, y_k) y calculando $(I_{1,k}, \varphi_{1,k})$ a partir del espectro de masa de la especie 1 es posible resolver las ecuaciones 2 para obtener $(I_{2,k}, \varphi_{2,k})$, i.e. la contribución de la especie 2 a (I_k, φ_k) . Claramente el desfasaje experimental φ_k puede variar ahora entre $\varphi_{1,k}$ y $\varphi_{2,k}$ dependiendo de las concentraciones relativas de las dos especies. La presencia de la especie más liviana se detecta así fácilmente: el desfasaje del ión común m_k se apartará de la línea recta en φ_j vs. $m_j^{1/2}$. Además y dado que $\varphi_{2,k}$ depende sólo de M_2 es posible identificar la segunda especie en casos favorables. Finalmente, debe indicarse que los factores de calibración que relacionan las amplitudes de las señales con las concentraciones de las especies son una función de las secciones eficaces de ionización relativas y de los diagramas de fragmentación de las mismas. Cuando tres o más especies neutras están presentes, es esencial disponer de todos los espectros de masa en las condiciones de trabajo para poder seleccionar los fragmentos iónicos comunes tan sólo a dos especies, es decir aquellos para los que es válido el análisis anterior.

2. La espectrometría de masa con ionización por impacto electrónico de baja energía. Una sonda sensible de la excitación vibracional.

2.1. Introducción: La excitación vibracional se puede detectar efectivamente por espectrometría de masa dado que disminuye los potenciales de ionización o aparición y modifica los diagramas de fragmentación. El primer efecto, que es esencialmente dinámico, está restringido a moléculas pequeñas dado que las transiciones verticales del tipo $A^+ (v = 0) \leftarrow A (v' = n)$ requeridas disminuyen su contribución relativa al aumentar la complejidad y por lo tanto la densidad de niveles vibracionales de A^+ . Por el mismo argumento, el contenido y distribución de

energía interna son en general transferidos directamente al ión molecular lo que trae aparejado tiempos de descomposición más cortos, mayor fragmentación y la aceleración de los caminos de descomposición energéticamente menos favorables.⁴

Varias técnicas para la generación y detección rápidas y selectivas de moléculas excitadas han sido desarrolladas recientemente. Las fluorescencias infrarroja espontánea o la inducida por lasers en moléculas pequeñas en fase gaseosa son particularmente informativas y se han aplicado al estudio de reacciones quimiluminiscentes gas-sólido y a la interacción inelástica de moléculas diatómicas y triatómicas con sólidos. Los métodos ópticos, sin embargo, se vuelven progresivamente inaplicables tratándose de niveles moderados de excitación de moléculas poliatómicas.⁵

En este trabajo, como una demostración de la capacidad de la espectrometría de masa como una sonda sensible para el estudio de especies poliatómicas excitadas vibracionalmente, hemos investigado la ionización disociativa de haces moleculares efusivos de n-octano en función de su temperatura interna. Confirmando la teoría de cuasiequilibrio de los espectros de masa, nuestros experimentos muestran efectos térmicos muy pronunciados empleando energías cinéticas electrónicas menores que 20 eV como consecuencia de las funciones de deposición más angostas resultantes. Se establece así que esta variante de la espectrometría de masa es una técnica útil y complementaria a la espectroscopía de fluorescencia infrarroja, particularmente en el caso de moléculas poliatómicas.

En estas condiciones, la calibración independiente de los espectros de masa de los diferentes gases en función de su temperatura provee un termómetro vibracional versátil. Debe enfatizarse aquí que las rotaciones externas y las translaciones pueden considerarse modos adiabáticos en la descomposición del ión molecular y en consecuencia la energía deslocalizada en los modos activos proviene del exceso de energía impartida por la ionización vertical más la energía térmica vibracional originalmente presente en el precursor neutro.

2.2 Parte experimental: El dispositivo experimental consiste en un reactor cilíndrico de Knudsen construido en cuarzo (15 cm de largo, 0,2 cm de diámetro interno). Un flujo molecular estacionario de n-octano circula por el reactor y efunde en la cámara A del espectrómetro de masa. La señal detectada proviene substancialmente de moléculas que viajan en línea recta desde el reactor al ionizador, dado que la interposición de un obstáculo móvil reduce la señal a menos del 1% de la detectada en su ausencia.

El reactor se calentó eléctricamente y su temperatura se midió usando los termocuplas de cromel-alumel. Los caudales de gas se determinaron por medio de un manómetro de capacitancia y fueron, en todos los casos menores de 10^{16} moléculas/seg.

En estas condiciones las moléculas de octano efectúan alrededor de 300 colisiones con las paredes del tubo calefactor y por lo tanto se pueden suponer termalizadas a la temperatura T de las mismas. Se verificó además que los espectros de masa son insensibles a una reducción de los flujos gaseosos por un factor cinco, lo que indica que no se produce enfriamiento supersónico en estas condiciones.

2.3. Resultados: El espectro de masa de *n*-octano muestra cambios importantes al variar T : las intensidades de las señales del ión molecular ($m/z = 114$) así como las de la mayoría de los fragmentos disminuyen respecto de la del ión propilo ($m/z = 43$). Esta observación se atribuye al efecto del contenido adicional de energía vibracional del $n\text{-C}_8\text{H}_{18}^+$ sobre su descomposición unimolecular y no a la pirólisis del octano en el calefactor acompañada de la formación de radicales libres más livianos. El hecho que los gráficos de φ_j vs. $m_j^{1/2}$ sean lineales a temperaturas menores que 800 K confirman directamente esta hipótesis.

Las relaciones de las amplitudes de los picos 85 y 43, I_{85}/I_{43} , en los espectros de masa del *n*-octano en función de la temperatura se presentan en la Figura 2. La pérdida de modulación a temperaturas crecientes afecta a todos los picos por igual y por lo tanto las relaciones I_j/I_{43} son obviamente independientes de la temperatura translacional del haz. Debe recordarse que, por definición, las intensidades I_j son independientes de las fases relativas de los picos.

Es evidente que los errores experimentales típicos en la determinación de $I_{85/43}$ resultan en la imprecisión del orden de ± 40 K a 70 eV y que se reduce a ± 10 K operando a 15 eV. En la Figura 3 se muestran las amplitudes de los picos 114, 85, 71 y 57 relativas a la del pico 43 en los espectros de masa obtenidos a 15 eV en función de la temperatura. A través de estos diagrama es posible obtener la temperatura de los modos vibracionales del *n*-octano usando cualquiera de estas relaciones. En cualquier experimento una temperatura única para los diferentes picos indicará que los modos activos del *n*-octano han alcanzado equilibrio térmico a una temperatura bien definida. ⁶

3. Eficiencia de la relajación vibracional en colisiones simples gas-sólido: Efectos de temperatura, estructura molecular y superficie

3.1. Introducción: El estudio de la relajación de energía interna entre gases y superficies se ha convertido recientemente en un campo muy activo. Se supone generalmente que información básica acerca de los detalles y magnitud de las interacciones involucradas puede llegar a ser útil en el control de las reacciones gas-sólido además de su importancia obvia en los procesos de intercambio de calor.

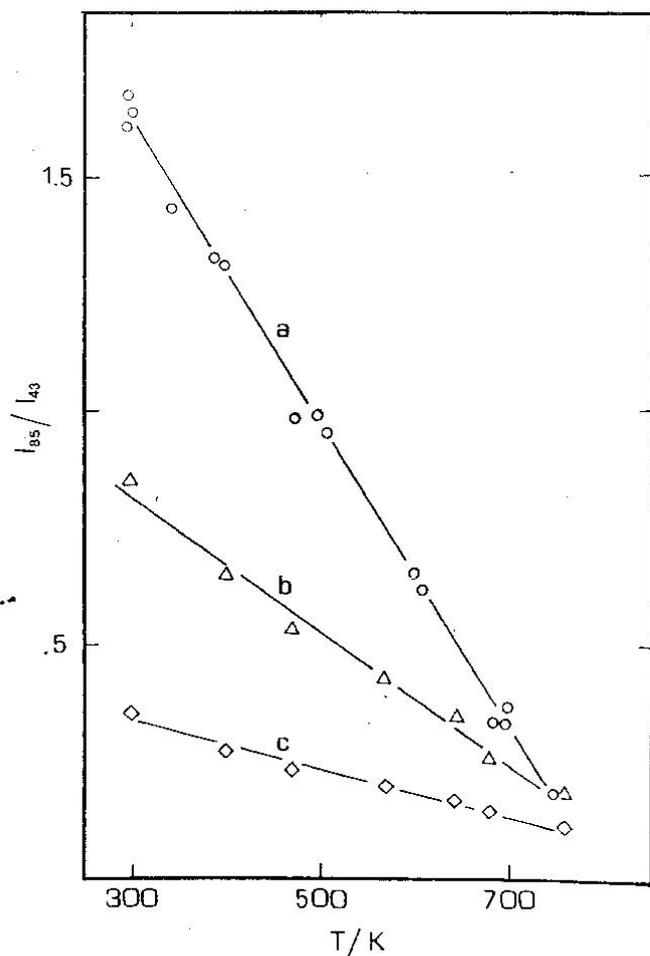


FIG. 2. — La relación de intensidades de los fragmentos $m/z = 85$ y 43 en los espectros de masa del n-octano en función de la temperatura obtenidos a: a (15 eV), b (18 eV) y c (70 eV).

De hecho, la posibilidad misma de observar efectos de desequilibrio en estos sistemas como la inducción de reacciones heterogéneas por excitación del adsorbato o del sustrato o la desorción de especies excitadas en reacciones catalíticas exotérmicas, depende de las velocidades relativas de cambio químico y transferencia de energía.

En este trabajo presentamos los resultados de mediciones directas de la temperatura vibracional adquirida por n-butano y 1-clorobutano en encuentros simples con superficies calientes de cuarzo y platino. La excitación postcolisional se detecta directamente mediante la espectrometría de masa de haz modulado, operando a bajas energías de ionización. Los resultados confirman datos previos obtenidos por la misma técnica en este laboratorio. Surgen dos hechos fundamentales: 1) los coeficientes de acomodamiento vibracional α_v son menores que uno y disminu-

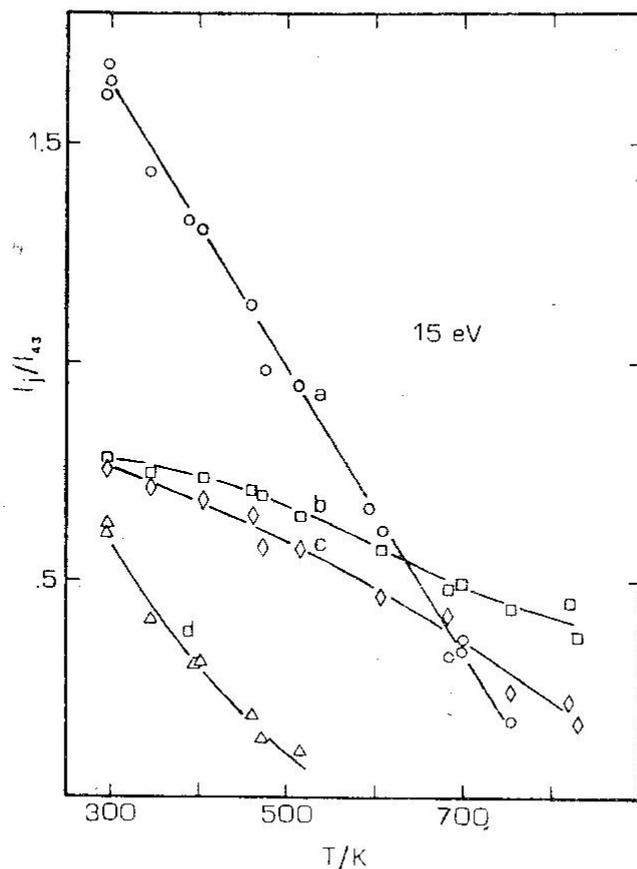
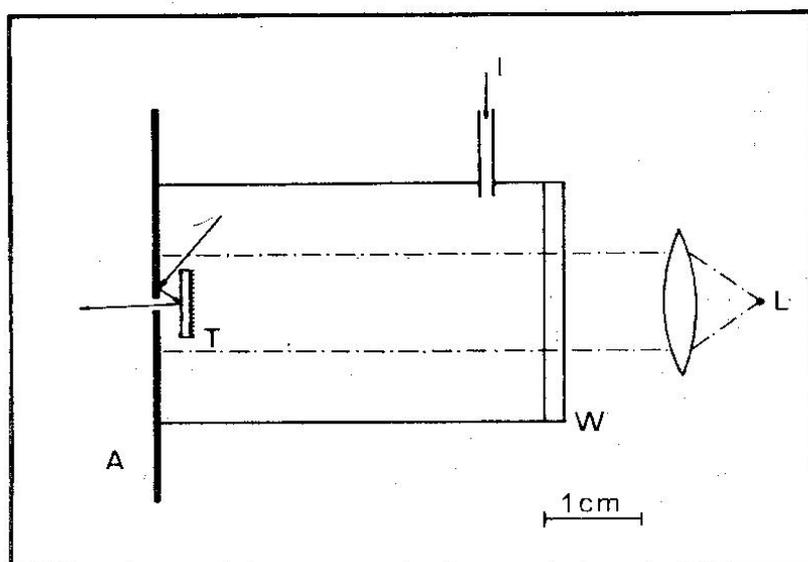


FIG. 3. — La relación de amplitudes I_j/I_{43} en los espectros de masa del n-octano en función de la temperatura a 15 eV para los iones: *a* ($j = 85$), *b* ($j = 57$), *c* ($j = 71$) y *d* ($j = 114$).

yen levemente con la temperatura de la superficie T_s y 2) α_v depende sensiblemente de la naturaleza del gas y de la superficie.

Se propone un mecanismo de intercambio de energía interna en el cual el adsorbato permanece un tiempo finito sobre la superficie acoplado a los modos vibracionales de la red del sólido. La suave dependencia de α_v con T_s sugiere un aumento exponencial de las probabilidades de transición para el intercambio vibracional interfacial que compensa el acortamiento de los tiempos de residencia a temperaturas más altas. Esta idea es consistente con las teorías actuales que tratan del acoplamiento fonón-vibrón en fases condensadas.

3.2. Parte experimental: El dispositivo experimental consiste de tres secciones: 1) una línea de vacío para manipular los gases, 2) la superficie caliente contenida en una celda de Knudsen, más los accesorios de calentamiento y medición de temperatura y 3) el termómetro vibracional, representado por el espectrómetro de masa de haz modulado.



3x Chem. Phys. Letters 873 181

FIG. 4. — La celda y la superficie caliente.

La celda se acopló a la cámara A del espectrómetro de masa a través de un agujero circular de 2 mm de diámetro (Figura 4). La base posterior de la celda consiste en una ventana plana de cuarzo fundido transparente. La superficie caliente es una pastilla plana de cuarzo fundido de (7x7x1) mm engarzada en hoja de platino de .05 mm de espesor. Dicha superficie enfrenta el orificio de salida de la celda a una distancia de 2 mm y está ópticamente alineada con el ionizador del espectrómetro. Eliminando la pastilla de cuarzo se puede exponer la superficie brillante interna de la montura de platino. La parte posterior del soporte de platino se ennegreció con negro de humo depositado sobre una base adherente de biseleniuro de tungsteno para optimizar la absorción de radiación. Cuatro hilos de cobre-constantán de 0,1 mm de diámetro, ubicados entre la pastilla y la montura cumplen simultáneamente las veces de termómetros y sostenes del soporte con un mínimo de conducción térmica. El conjunto se calentó por radiación provenientes de una lámpara de vapor de mercurio de 500 W previamente colimada en un sistema de iluminación Schoeffel. La intensidad del haz se puede atenuar selectivamente con mallas finas de alambre tejido. En estas condiciones sólo aquellas moléculas que experimentan su última colisión con la superficie pueden afundir en la dirección del haz molecular. El resto es geoméricamente excluido por la abertura colimadora de 1 mm de diámetro situada a 35 mm delante de la celda. Dado que la superficie y su montura son convexas y su superficie representa un área total 44 veces menor que las paredes de la celda, es posible asegurar que la mayoría y, por supuesto, la penúltima colisión dentro de la celda se

realizan contra el cuerpo frío de la misma. En consecuencia se puede suponer en todos los casos que la temperatura inicial de los gases es la ambiente (T_0).

Los experimentos destinados a obtener la dependencia de los espectros de fragmentación de los diferentes gases con la temperatura se efectuaron en un reactor similar al descrito en el caso del n-octano.

3.3. Resultados y discusión: Los resultados de estas mediciones así como de los de aquellos en que las moléculas chocaron por última vez contra superficies calientes de cuarzo y de platino se presentan en las Figuras 5, 6 y 7. En todos los casos un análisis de los desfases de los diferentes iones mostró que los haces moleculares correspondientes estaban constituidos por una sola especie neutra. Estos experimentos indican claramente que las distintas moléculas nunca alcanzan la temperatura

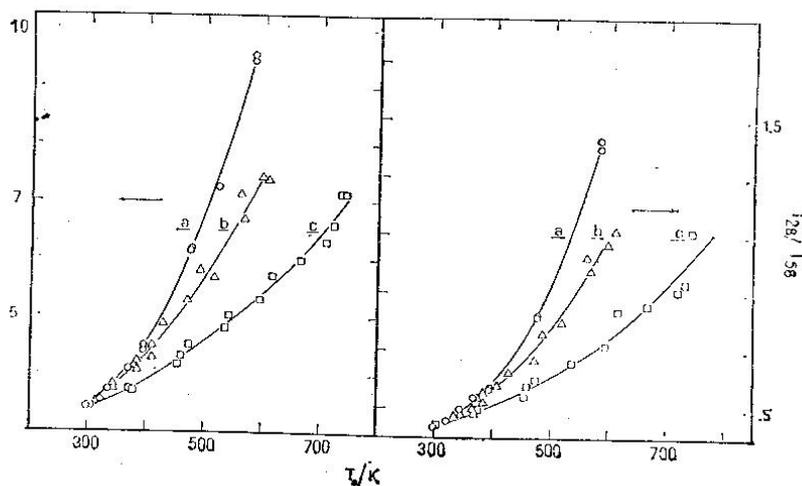


FIG. 5. — Las relaciones I_a/I_s e I_{2s}/I_s para n-butano después de efectuar una colisión con: *b* platino, *c* cuarzo. La curva *a* corresponde al gas a T_s .

de la pared T_s en una sola colisión. Por otra parte, el hecho que las temperaturas derivadas de las diferentes relaciones I_j/I_k sean idénticas dentro del error experimental puede tomarse como evidencia de que las temperaturas vibracionales postcolisionales de los gases están bien definidas, es decir, la distribución de poblaciones de niveles vibracionales corresponde a una de Boltzmann.

Los coeficientes de acomodamiento vibracional a_v , definidos por la ecuación 3:

$$a_v = [E_v(T) - E_v(T_0)] \times [E_v(T_s) - E_v(T_0)]^{-1} \quad (3)$$

pueden ser inmediatamente calculados usando datos de capacidad calorífica de los gases C_p para evaluar las diferencias de energía vibracional:

$$E_v(T) - E_v(T_0) = \int_{T_0}^T (C_p - 8) dT \quad (4)$$

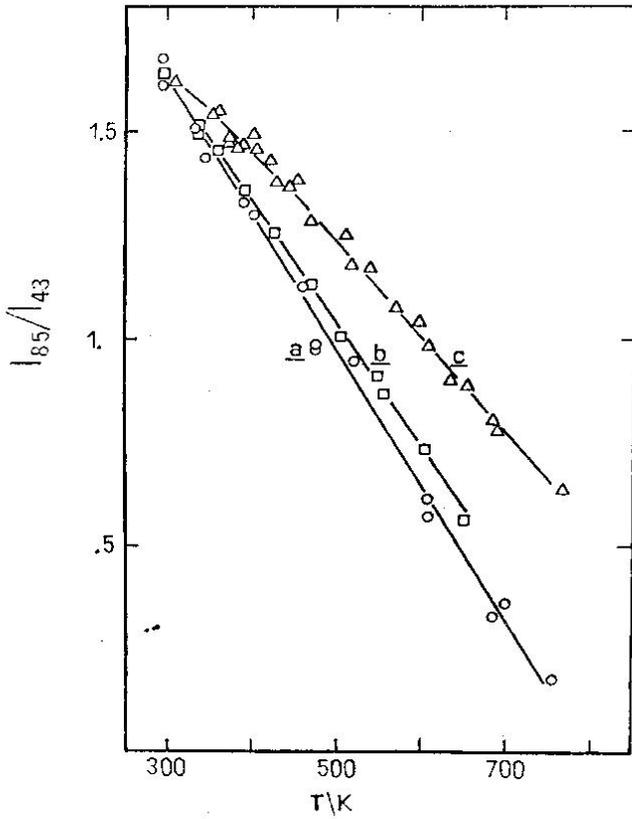


FIG. 6. — La relación I_{85}/I_{43} para el n-octano: *a* T_s , *b* después de efectuar una colisión con platino, *c* idem con cuarzo.

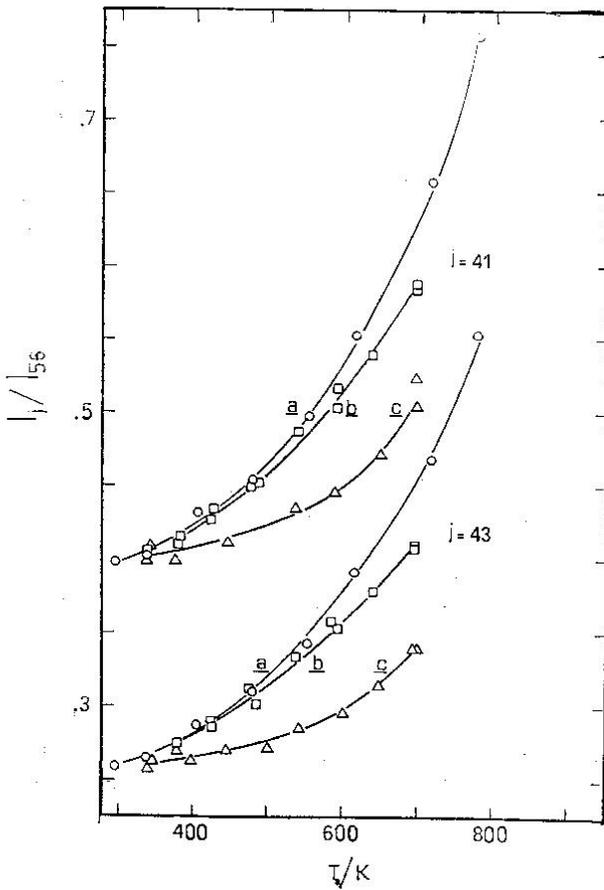


FIG. 7. — Las relaciones I_{41}/I_{56} e I_{43}/I_{56} para el 1-clorobutano: *a* T_s , *b* después de chocar una vez con platino a T_s , *c* idem pero con cuarzo.

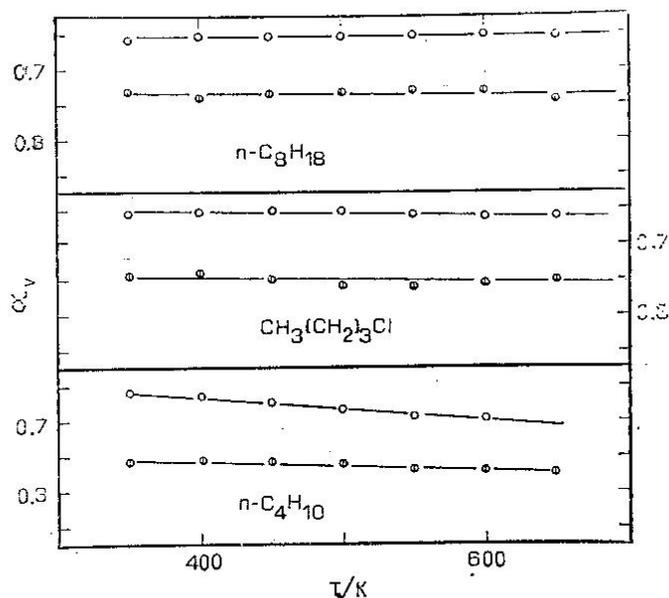


FIG. 8. — Coeficientes de acomodamiento vibracional α_v para los tres gases en función de T_s sobre: o (platino), • (cuarzo).

Los resultados experimentales de α_v para los diferentes gases sobre las dos superficies se presentan en la figura 8. Es evidente que todos los gases relajan más eficientemente sobre platino. Por otro lado, para la misma superficie, se nota un leve aumento de α_v con la masa y la polaridad. La extrapolación de estos resultados a 300 K produce valores de α_v similares a los obtenidos indirectamente por Rosenblatt *et al.* en el caso de hidrocarburos sobre metales.⁷ Para el n-butano sobre platino, la extrapolación a 1000 K da un valor algo más alto que el obtenido por Foner y Hudson⁸ para 1-buteno sobre el mismo metal. Casi toda la diferencia puede atribuirse en este caso a la suposición hecha por estos autores que la excitación de las rotaciones externas también contribuye a la reducción de los potenciales de aparición.

Considerando la baja eficiencia de la transferencia vibración-vibración no resonante y el hecho que, en general, las frecuencias moleculares apenas se solapan con el espectro de fonones de los sólidos, los datos obtenidos sugieren la participación de encuentros de larga duración en el mecanismo de intercambio de energía vibracional entre gases poliatómicos y sólidos. La transferencia interfacial de energía entre los niveles vibracionales más bajos y las superficies debe entonces implicar transiciones multifónicas como consecuencia del espaciamiento relativamente grande de los mismos.

Las teorías actuales de relajación vibracional de centros aislados en fases condensadas indican que la probabilidad de transición fonón-vibrón K aumenta con: 1) la intensidad del acoplamiento, 2) la inversa

de la frecuencia reducida $f^* = f_M/f_R$, donde M y R se refieren a las frecuencias moleculares y de red, respectivamente, y 3) la temperatura reducida $T^* = kT_s/hf_R$. Esta última variación llega a ser exponencial: $K = K_0 \exp(aT^*)$ para $T^* \geq 0.3$.⁹ De acuerdo a esta interpretación del fenómeno, la cantidad de energía transferida por encuentro es proporcional al producto de la probabilidad de transición K por el tiempo de residencia de la molécula sobre la superficie. Teniendo en cuenta que este último parámetro decrece exponencialmente con T_s , es obvio que la leve dependencia de a_v con T_s realmente implica un aumento exponencial de K con esta variable.

Para el caso muy importante de la excitación de niveles vibracionales superiores como los requeridos en las reacciones químicas, el carácter cuasicontinuo de su distribución permite un acoplamiento resonante para el cual K es casi independiente de T_s . Es posible predecir que en este caso la reducción exponencial de los tiempos de residencia dominará la dependencia de a_v con T_s .

Informes conflictivos acerca de la dependencia de a_v con T_s para la población de niveles reactivos de ciclobutano ($E \geq 35$ Kcal/mol) sobre cuarzo no permiten confirmar esta predicción por el momento.⁵ Cabe indicar aquí que estos estudios se basan en un complejo proceso de desconvolución de datos cinéticos cuyos resultados dependen sensiblemente de las suposiciones efectuadas. Es evidente que estudios directos en esa región, similares a los descritos en este trabajo, pueden ser muy interesantes.¹⁰

4. Desorción de radicales libres en reacciones gas-sólido

4.1. **Introducción.** La mayoría de los gases reaccionan con metales activos a altas temperaturas. A presiones suficientemente bajas estos procesos se pueden analizar en términos de reacciones superficiales precedidas o seguidas de transferencia de materia. Este punto de vista formal de la acción catalítica no se puede extender, sin embargo, al caso en que intermediarios muy reactivos se desorben y se transforman subsecuentemente o intervienen en reacciones en la fase gaseosa. La segunda posibilidad surge invariablemente al operar a presiones más altas y en tales condiciones el comportamiento cinético global del sistema no se puede derivar simplemente por extrapolación de datos obtenidos a bajas presiones. Varias técnicas, como la resonancia paramagnética electrónica, han aportado evidencia directa acerca de la presencia de radicales libres sobre la superficie de los catalizadores, pero sólo en muy pocos casos se ha detectado la desorción de esas especies.

Preentamos aquí estudios en los que se investigan las condiciones en que se forman radicales libres gaseosos en reacciones catalíticas mediante la aplicación de la espectrometría de masa de haz modulado. Se han elegido dos sistemas: 1) la descomposición catalítica de hexano

sobre tungsteno y platino y 2) la descomposición catalítica de cloro y clorometanos sobre películas de carbono. El primero tiene interés desde el punto de vista del mecanismo del comportamiento químico de hidrocarburos sobre superficies metálicas calientes y el segundo está relacionado a la posibilidad de desarrollar un proceso de conversión de metano en hidrocarburos superiores.

4.2. Descomposición catalítica de hexano sobre tungsteno y platino

4.2.1. Parte experimental: Las superficies activas están contenidas en un reactor de Knudsen y se calientan resistivamente a través de contactos gruesos de níquel. Sus temperaturas se miden por pirometría óptica. Los flujos gaseosos se miden y regulan según se ha descrito anteriormente. A las presiones de trabajo típicas la frecuencia de colisiones binarias dentro del reactor resulta mucho menor que la constante de escape de las diversas especies, lo que garantiza la ausencia de reacciones entre radicales y moléculas o la combinación de radicales. Esta condición es obviamente necesaria para poder detectarlos en el haz molecular que efunde del reactor y finalmente atribuir los resultados a un proceso esencialmente heterogéneo.

4.2.2. Resultados y discusión. El espectro de masa del hexano a 16 eV en función de la temperatura muestra variaciones muy importantes en la intensidad relativa de los diferentes fragmentos iónicos, figura 9. Los gráficos de los desfasajes φ_j vs. $m_j^{1/2}$ son lineales hasta 700 K y muestran que sobre W y sólo por encima de 1100 K algunos fragmentos se desvían de la linealidad, figura 10. De este modo es posible concluir que el hexano se descompone en radicales etilo, alilo y propilo y posiblemente metilo. A temperaturas superiores a 1100 K las amplitudes de las señales a $m/z = 56$ (C_4H_8), 43 (C_3H_7), 42 (C_3H_6), 41 (C_3H_5) y 29 (C_2H_5) aumentan más de lo que debiera esperarse de la variación del espectro de masa del hexano con la temperatura y es necesario discutir como se puede cuantificar el rendimiento de formación de estas especies livianas. Debe observarse que el gas efunde a la temperatura de las paredes del reactor y no a la del filamento, ya que la relación de sus áreas respectivas es de alrededor de 24.

Dado que los butenos y el propeno contribuyen despreciablemente a las señales de masa impar como las 43, 41 y 29 a 16 eV es necesario analizar la posibilidad que los espectros de masa de los radicales se superpongan en alguna medida. Es posible además que los radicales más complejos como el butilo posean picos moleculares muy débiles y no sean detectados como tales. Por analogía con la descomposición de los cationes de los alcanos, los argumentos termoquímicos favorecen la reacción 1 sobre la 2 o la 3 y la reacción 4 sobre la 5:

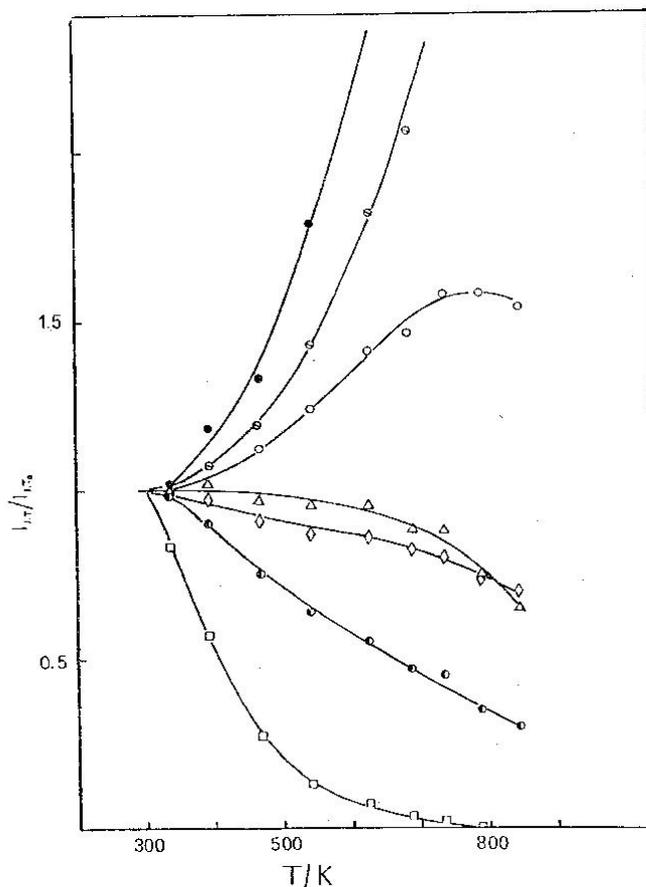
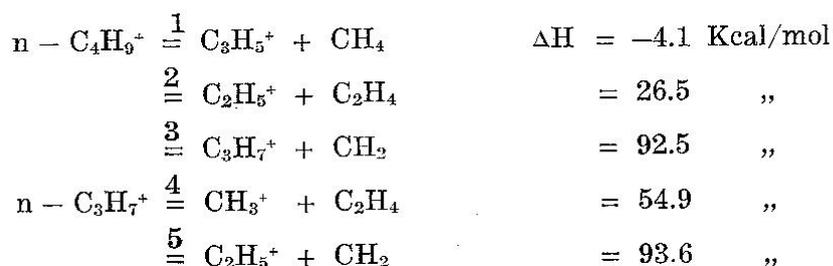


FIG. 9. — La dependencia con la temperatura de las intensidades de los diferentes iones del espectro de masa del n-hexano (Ref. 1).



Estos datos permiten descartar, por ejemplo, contribuciones importantes del pico 57 al 43 o al 29 pero indican que el 41 puede ser un fragmento importante de los iones butilo. Estas consideraciones nos permiten tratar a las señales a 43, 29 y posiblemente 41 por medio de la ecuación 2. Así, a 1160 K obtenemos $\varphi_{2,43} = 86^\circ$ (valor teórico para la masa 43: 84°), $\varphi_{2,41} = 84^\circ$ (85°) y $\varphi_{2,29} = 96^\circ$ (100°) verificando la asignación propuesta.

A partir de las intensidades de pico observadas y de las que cabría esperar debidas a las variaciones originadas en la dependencia del espectro

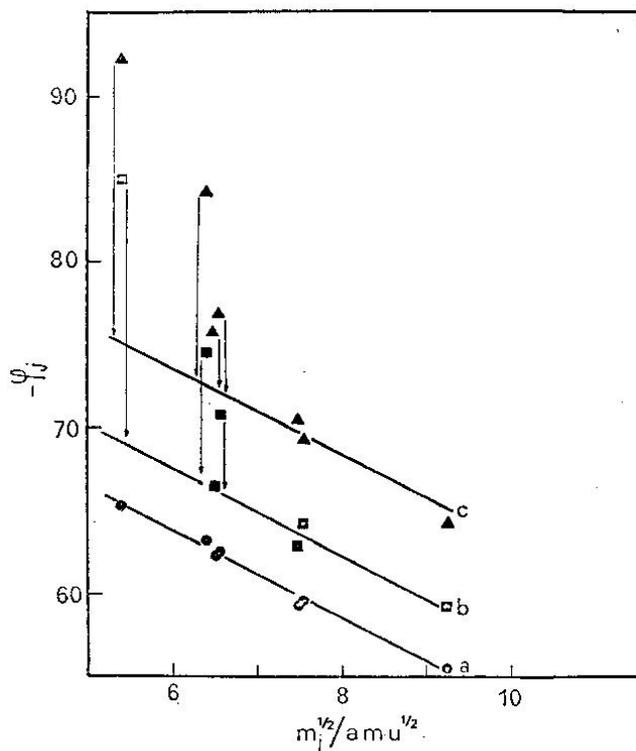


FIG. 10. — Los desfases de los iones de masa m_j en la descomposición catalítica del n-hexano sobre tungsteno: *a* (filamento a temperatura ambiente), *b* (filamento a 1160 K), *c* (filamento a 1810 K).

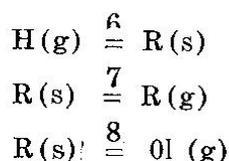
de masa con la temperatura, es posible calcular no solo la fracción de hexano descompuesto sino también las variaciones de los rendimientos de los diferentes radicales con las condiciones de trabajo. Las probabilidades de descomposición por colisión con el filamento de tungsteno varían desde 0.017 a 1160 K para un flujo de 1.4×10^{16} moléculas/seg hasta 0.095 a 1810 K y 2.0×10^{15} moléculas/seg.

El mecanismo de esta descomposición es catalítico y no simplemente térmico por las siguientes razones: 1) el platino a la misma temperatura produce una distribución distinta de productos estables y radicales y su actividad depende del tiempo, 2) aún suponiendo un coeficiente de acomodamiento unitario para el intercambio de energía vibracional entre el hexano y las superficies calientes, el tiempo de descomposición molecular a 1100 K es varios órdenes de magnitud más largo que el tiempo de vuelo necesario para recorrer la distancia entre el filamento y las paredes frías del reactor donde se desactivarían, 3) la energía de activación aparente del proceso de descomposición, alrededor de 9.5 Kcal/mol, es mucho más baja que la requerida para la ruptura unimolecular térmica de cualquier unión química del n-hexano.

Se obtuvo información complementaria mediante experimentos en

los que los radicales libres que escapan del reactor fueron convertidos en los correspondientes iodoalcanos e iodoalquenos por reacción con vapor de yodo. Se identificó así a los radicales metilo en forma inequívoca ya que la masa $m/z = 15$ aparece en una zona sumamente congestionada del espectro de masa de los productos de la descomposición catalítica del hexano.

Es posible proponer el siguiente esquema cinético para la descomposición del hexano (H) en radicales (R) y olefinas (Ol) sobre tungsteno:



donde g y s se refieren a las fases gaseosa y superficiales, respectivamente. Combinando la reacción 6 con el flujo de hexano R_H (moléculas/cm³.seg) y un proceso de escape del reactor de primer orden en las presiones parciales de cada especie llegamos a:

$$R_H = k_6 C_H^n + k_H C_H = k_H C_H^0 \quad (5)$$

donde k_H es la inversa del tiempo de residencia del hexano en el reactor de Knudsen y C_H^0 la concentración de hexano si $k_6 = 0$. A partir de la ecuación 5 obtenemos:

$$k_6 = k_H^n f (1 - f)^{-n} R_H^{1-n} \quad (6)$$

donde f es la fracción de hexano descompuesta. Los datos experimentales de $f = f(T, R_H)$ se correlacionan bien con un orden cinético $n = 0.65$ y una energía de activación aparente de $E_6 = 9.5$ Kcal/mol.

Los rendimientos de radicales y_R en función de la temperatura del filamento T y de R_H se presentan en la figura 11. Es posible distinguir que, a flujos constantes, los rendimientos de radicales disminuyen con T por encima de 1100 K y presentan un máximo a $C_R^0 = 2 \times 10^{12}$ moléculas/cm³. Estas observaciones se pueden explicar con el mecanismo propuesto. Suponiendo estado estacionario en el reactor:

$$k_6 C_H^{0.65} = k_7 C_{R(s)} + k_8 C_{R(s)}^m \quad (7)$$

$$k_7 C_{R(s)} = k_R C_{R(g)} \quad (8)$$

se obtiene:

$$C_{R(s)}^m + (k_7/k_8) C_{R(s)} - (k_6/k_8) C_H^{0.65} = 0 \quad (9)$$

$$C_{R(g)} = (k_7/k_R) C_{R(s)} \quad (10)$$

Es posible demostrar que órdenes cinéticos $m = 0$ ó 1 conducen a rendimientos de radicales independientes de C_H^0 y por lo tanto se pueden excluir. Por el contrario es fácil verificar que órdenes fraccionarios, e.g. $1/2$ o una reacción de segundo orden, $m = 2$ conducen a expresiones

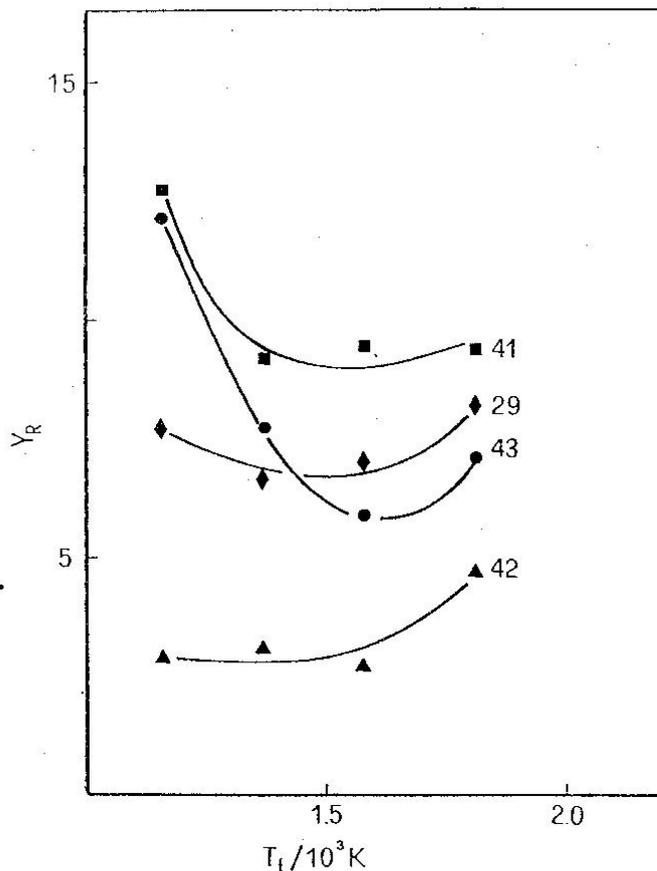


FIG. 11a. — Los rendimientos de las diferentes especies en la descomposición de n-hexano sobre tungsteno en función de la temperatura del filamento a $C_H = 0.2 \times 10^{12}$ moléculas/cm³. Y_R en unidades arbitrarias.

de la forma $y_s = a + b C_H^{-0.65} - c C_H^{-0.65}$ las que implican un máximo en función de C_H según lo observado. Los valores decrecientes de y_R , los rendimientos de radicales, a temperaturas más altas reflejan, de acuerdo al mecanismo, la competencia entre la desorción y la ulterior descomposición en olefinas con $E_8 > E_7$.

Es evidente que la espectrometría de masa de haz modulado permite obtener información directa cuali y cuantitativa acerca de la formación de radicales libres en un sistema potencialmente complejo como el discutido. Por otro lado es obvio que la espectrometría de masa convencional es claramente inadecuada para estos estudios considerando la crítica dependencia de los espectros de masa con la temperatura. El mecanismo presentado revela que la extrapolación de estos resultados en amplios rangos de temperatura y presión requiere información cinética detallada. No es suficiente proponer en general un comportamiento sencillo.³

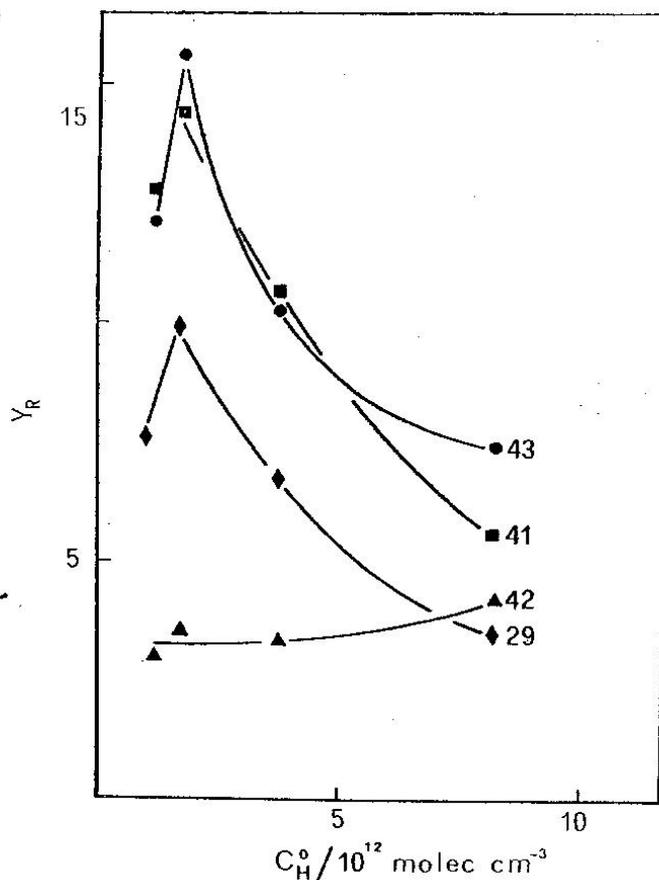


FIG. 11b. — Los rendimientos Y_R de diferentes productos en la descomposición n-hexano sobre tungsteno a 1160 K en función de la concentración de n-hexano.

4.3. La descomposición catalítica de cloro y clorometanos sobre películas de carbón

Los mecanismos de síntesis y descomposición de haloalcanos, particularmente aquellos que contienen cloro, son de interés considerable debido a su uso extendido como plásticos, solventes, propelentes y supresores de llama. Las cloraciones térmicas de los hidrocarburos son reacciones en cadena propagadas por radicales libres y las primitivas observaciones acerca del marcado efecto catalítico de superficies de carbón sugieren que algunas etapas de estos procesos, presumiblemente las reacciones de iniciación, se aceleran en su presencia. Por otro lado, la búsqueda de posibles sumideros troposféricos para los haloalcanos y el mecanismo de acción de los supresores de llama están asociados a los factores que determinan su estabilidad en una variedad muy amplia de condiciones experimentales.

En el curso del estudio de la reacción térmica entre cloro y metano

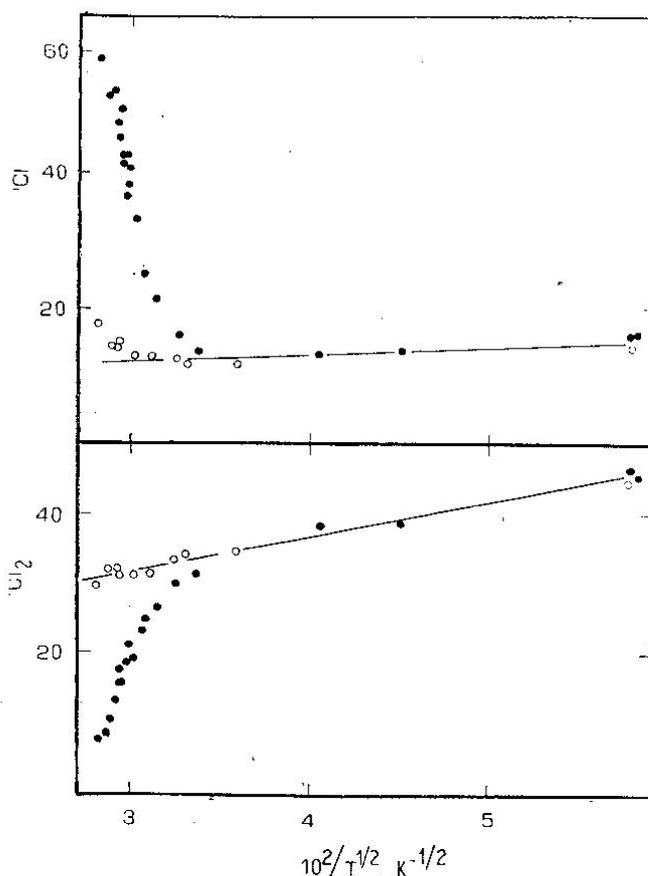


FIG. 12. — Las intensidades del pico molecular I_{70} y del fragmento I_{43} en la descomposición de cloro sobre películas de carbón. Los puntos sobre las rectas corresponden a la superficie limpia de cuarzo.

a bajas presiones encontramos que las velocidades de reacción eran mucho más rápidas que las estimadas suponiendo un mecanismo puramente homogéneo, después que las paredes del reactor se cubrían de una película de carbón. Al mismo tiempo observamos que los cloroalcanos formados en esas condiciones eran mucho menos estables sobre superficies carbonosas que sobre paredes limpias de cuarzo. Estas observaciones indican una actividad peculiar de dichas superficies en la descomposición de estas especies.

La detección directa de átomos de cloro por espectrometría de masa de haz modulado en la descomposición de cloro y cloroalcanos provee una pista específica acerca del mecanismo de catálisis en estos sistemas. Estos resultados establecen además las bases fisicoquímicas de un proceso de conversión de gas natural en hidrocarburos superiores a través del siguiente esquema:

4.3.1. Parte experimental. Se utilizó un reactor de flujo a bajas presiones construido en cuarzo fundido (4 mm de diámetro interno, 14 cm

de largo) que se podía calentar hasta 1300 K eléctricamente. La salida del reactor estaba conectada a la cámara A del espectrómetro. La superficie interna del reactor se podía limpiar circulando oxígeno o bien se podía recubrir con una película carbonosa circulando tetracloruro de carbono a temperaturas elevadas. Las superficies obtenidas por este último procedimiento alcanzaban una actividad catalítica estacionaria y reproducible después de algunas horas de tratamiento.

Los flujos gaseosos se controlaron como antes y en todos los casos las presiones dentro del reactor garantizaron flujo molecular a la salida del mismo. El tiempo de residencia de los gases en el reactor se calibró químicamente midiendo la descomposición del etilbenceno, cuyas constantes de velocidad en función de la temperatura son conocidas.¹¹

4.3.2. Resultados y discusión. En la figura 12 se presentan las intensidades de los picos 35 (Cl^+) y 70 (Cl_2^+) durante el pasaje de cloro por el reactor limpio o bien cubierto con una película de carbón. Es evidente que en este último caso el Cl_2 se descompone a temperaturas por encima de 1000 K. A la misma conclusión se llega mediante el análisis de fases de las dos señales (figura 13). El tetracloruro de carbono muestra un comportamiento similar pero a temperaturas algo más bajas. Sobre cuarzo el CCl_4 presenta un período de inducción durante el cual se descompone homogéneamente en una primera fase de

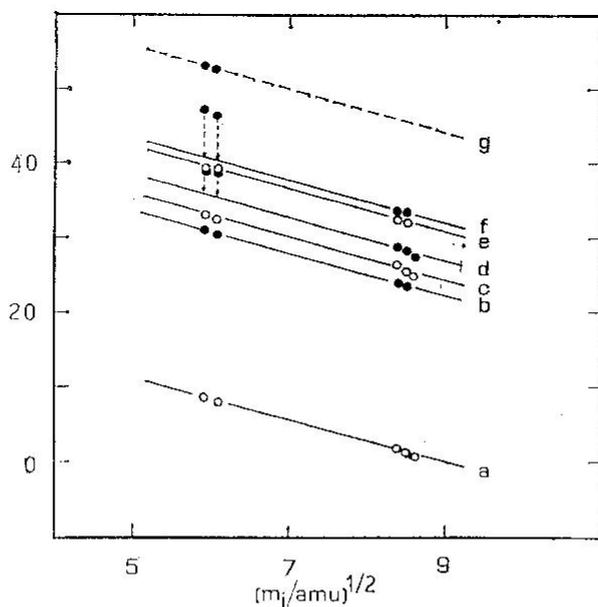


FIG. 13. — Los desfases de los picos correspondientes a Cl_2 y Cl en la descomposición de cloro sobre películas de carbón, a) 300 K, b) 880 K sobre C, c) 980 K/cuarzo, d) 1055 K/C, e) 1200 K/cuarzo, f) 1280 K/C, g) los puntos sobre la recta punteada corresponden a las fases de cloro atómico puro.

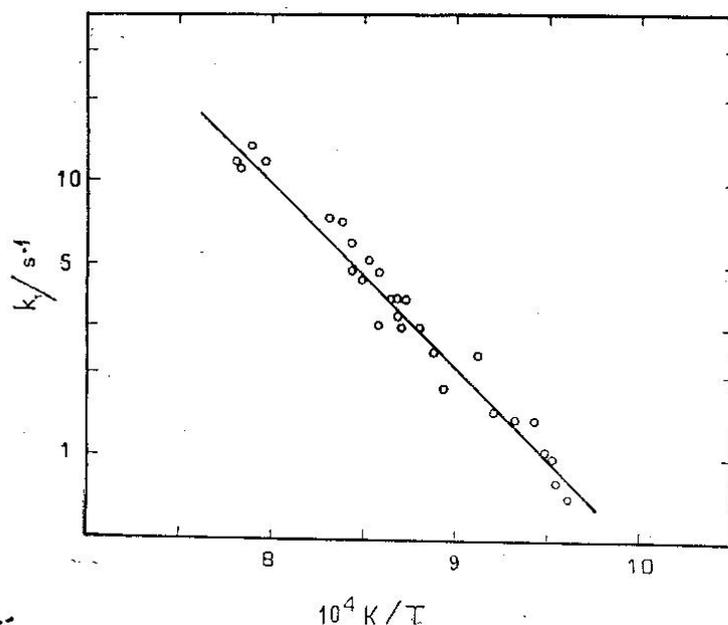
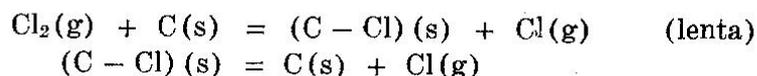


Fig. 14. — Constantes de velocidad de descomposición de cloro sobre películas de carbón en función de la temperatura.

positando la película de carbón que cataliza su posterior descomposición.

La energía de activación aparente para la descomposición de cloro sobre películas de carbón es de alrededor de 31 Kcal/mol (figura 14) un valor que es casi la mitad de la energía de disociación de la molécula. El mecanismo de catálisis implica la quimisorción disociativa de cloro sobre carbono, un proceso que ocurre en dos pasos:



Las velocidades de descomposición homogénea de estas especies a las temperaturas y presiones de trabajo resultan varios órdenes de magnitud más lentas que las observadas sobre superficies de carbón. Esta observación indica que las moléculas no solo intercambian energía interna con la pared sino que reaccionan químicamente con ella. Este estudio muestra como otros materiales pueden catalizar la descomposición de cloro por un mecanismo similar: son necesarios dos estados de oxidación en la superficie. Consideraciones termoquímicas indican que los cloruros de Fe(II)/Fe(III) y Cu(I)/Cu(II) pueden actuar de manera similar al carbono y estamos estudiando estos sistemas activamente.

Conclusiones

Una exposición de algunos de los trabajos realizados en este laboratorio usando la espectrometría de masa demuestra las posibilidades

de esta técnica cuando se combina con el muestreo por haces moleculares. Los resultados obtenidos son de importancia fundamental para comprender fenómenos generales como la transferencia de energía interna en colisiones gas-sólido y los mecanismos de catálisis que involucran radicales libres.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo brindado por CIC, SUBCYT y CONICET. El autor es miembro de la Carrera del Investigador Científico de CONICET.

REFERENCIAS

- ¹ W. L. FITE, 1975. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 16, 109.
- ² A. J. COLUSSI y S. W. BENSON, 1978. *International Journal of Chemical Kinetics*, 10, 1091.
- ³ V. T. AMOREBIETA y A. J. COLUSSI, 1982. *Journal of Physical Chemistry*, 86, 2760.
- ⁴ M. L. VESTAL, 1968. *Fundamental Processes in Radiation Chemistry*, P. Ausloos Editor, Wiley, New York, cap. 2.
- ⁵ J. R. BARKER y R. E. GOLDEN, 1984. *Journal of Physical Chemistry*, 88, 1012 y referencias allí citadas.
- ⁶ V. T. AMOREBIETA y A. J. COLUSSI, 1982. *Chemical Physics Letters*, 89, 193.
- ⁷ G. M. ROSENBLATT, 1981. *Accounts of Chemical Research*, 14, 42.
- ⁸ S. N. FONER y R. L. HUDSON, 1984. *Journal of Chemical Physics* 80, 503.
- ⁹ H. EYRING, S. H. LIN y S. M. LIN, 1980. *Basic Chemical Kinetics*, Wiley, New York, cap. 9.
- ¹⁰ V. T. AMOREBIETA y A. J. COLUSSI, 1984. *Chemical Physics Letters*, 104, 221 y *Journal of Physical Chemistry*, 86, 3058, 1982, *Ibíd.*, 1984, 88, 4284.
- ¹¹ M. A. GRELA y A. J. COLUSSI, 1984, 88, 5995, *Journal of Physical Chemistry*, en prensa.