

Capítulo II.3

Cálculos termoquímicos y cinéticos relacionados con el sistema FS(O₂)OO(O₂)SF/(ClCO)₂/He

En el presente Capítulo se analiza la energética de algunas reacciones relacionadas con los procesos que podrían ocurrir durante la fotólisis de mezclas de FS(O₂)OO(O₂)SF, (ClCO)₂ y He a 193 nm, estudiado experimentalmente en el Capítulo I.3. Se llevó a cabo también una interpretación teórica de la constante de velocidad de la reacción Cl+FS(O₂)O+M→FS(O₂)OCl+M mediante la versión simplificada del modelo de canales estadísticamente adiabáticos (SACM) en la región de “fall-off”. Se utilizó para ello la superficie de energía potencial calculada por métodos de orbitales moleculares *ab initio*. Además, con la teoría de reacciones unimoleculares se predijo la constante de velocidad específica para la descomposición ClCO*→Cl+CO, discutida también en el Capítulo I.3.

II.3.1. Análisis teórico de la energética de algunas reacciones relacionadas con este sistema

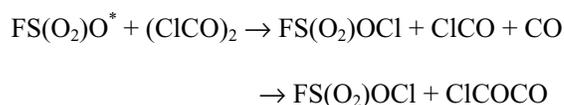
Resultó de interés determinar las entalpías a 298 K de algunas reacciones que están relacionadas con el mecanismo de reacción planteado para explicar la fotólisis simultánea a 193 nm de FS(O₂)OO(O₂)SF y (ClCO)₂. Para ello se emplearon las entalpías de formación estándar determinadas en este trabajo para FS(O₂)OCl, (ClCO)₂ y ClCOCO. Como se detalla en el Apéndice A, los valores obtenidos a partir de reacciones isodésmicas al nivel de teoría G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) son: $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl})=-136,4 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta H_{f,298}^{\circ}((\text{ClCO})_2)=-78,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{ClCOCO})=-29,3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

En la Tabla 1 se dan las entalpías a 298 K de algunas reacciones de interés relacionadas con los sistemas estudiados en el Capítulo I.3. , calculadas con las entalpías de formación mencionadas anteriormente, las entalpías de formación conocidas de las otras especies involucradas tomadas de la referencia [1] y el valor correspondiente al radical FS(O₂)O, $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O})=-122,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, determinado también en este trabajo de tesis por reacciones isodésmicas, según se detalla en el Apéndice A. Asimismo, para comparar con los resultados anteriores, en la Tabla 1 se listan los valores de las entalpías de reacción calculadas directamente a partir de las entalpías a 298 K de cada especie a varios niveles de teoría.

Tabla 1. Entalpías de reacción, $\Delta H_{r,298}^{\circ}$. Los valores en letra cursiva corresponden a las entalpías determinadas a partir de las entalpías de formación de las especies. Para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, $(\text{ClCO})_2$ y ClCOCO se emplean las entalpías de formación calculadas por medio de reacciones isodésmicas al nivel $\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$, mientras que para ClCO , Cl y CO se emplearon las entalpías de formación de la referencia [1]. También se presentan los valores correspondientes a cálculos directos con las entalpías a 298 K de cada especie a los niveles de teoría: $\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$, $\text{G3}(\text{MP2})\text{B3}$ y $\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6\text{-}311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$. Todos los resultados en kcal mol^{-1} . Los números entre paréntesis corresponden a valores experimentales.

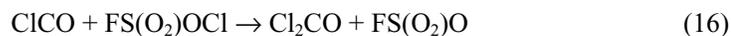
Reacción	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$			
	B3LYP/6-311 +G(3df)	G3(MP2)B3	G3(MP2)//B3LYP/ 6-311+G(3df)	
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + (\text{ClCO})_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} + \text{ClCO} + \text{CO}$	36,5	29,5	<i>31,8</i>	29,7
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + (\text{ClCO})_2 \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} + \text{ClCOCO}$	35,5	32,9	<i>34,8</i>	33,2
$\text{ClCO} + \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} \rightarrow \text{Cl}_2\text{CO} + \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$	-36,0	-30,8	<i>-32,5</i>	-31,0
$\text{ClCOCO} \rightarrow \text{Cl} + 2 \text{CO}$	12,6	3,3	<i>5,5</i>	3,3
$\text{ClCOCO} \rightarrow \text{ClCO} + \text{CO}$	0,9	-3,3	<i>-3,0</i>	-3,5
$\text{ClCOCO} \rightarrow [\text{ClCO}\text{--}\text{CO}]^{\#}$	7,5	6,5	---	6,4
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{Cl}$	36,2	46,1	<i>43,4</i>	46,0
			(45±1,5 [2])	
$(\text{ClCO})_2 \rightarrow \text{ClCO} + \text{Cl} + \text{CO}$	72,6	75,7	<i>75,2</i>	75,7
$(\text{ClCO})_2 \rightarrow 2 \text{ClCO}$	61,0	69,0	<i>66,7</i>	68,9
$\text{ClCO} \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$	11,7	6,7	<i>8,5</i>	6,8
$\text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{ClCO} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl} + \text{CO}$	-24,5	-39,5	<i>-34,9</i>	-39,2

Para determinar cuales podrían ser los posibles productos de la reacción (15) del mecanismo propuesto en el capítulo I.3.3., es decir,



se estudió la energética de la especie ClCOCO . Se calculó el estado de transición al aumentar la longitud del enlace C-C en la especie ClCOCO , es decir, $\text{ClCOCO} \rightarrow [\text{ClCO}\text{--}\text{CO}]^{\#} \rightarrow \text{ClCO} + \text{CO}$. Los resultados de la Tabla 1 indican que la ruptura de este enlace es un procesos exotérmico en aproximadamente 3 kcal mol^{-1} con una barrera cercana a 6,5 kcal mol^{-1} . Por lo tanto es de esperar que los productos de la reacción (15) sean $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$, ClCO y CO , lo cual se tuvo en cuenta en el mecanismo de reacción propuesto.

Con respecto a las entalpías de las reacciones



a 298 K se obtuvieron respectivamente los valores de 31,8 y -32,5 kcal mol⁻¹ a partir de las entalpías de formación de cada especie involucrada. De acuerdo a estos resultados, la reacción (15a) es endotérmica, de manera que es baja la probabilidad de que ocurra. Sin embargo, según se conoce de las Referencias [3-5], las especies FS(O₂)O (B²E) tienen una energía mayor o igual a 37,1 kcal mol⁻¹, entonces las especies FS(O₂)O* podrían tener suficiente energía como para reaccionar con el (ClCO)₂ según la reacción (15) del mecanismo propuesto en la sección anterior.

Por otro lado, la reacción (16) es exotérmica, por lo tanto, desde el punto de vista termodinámico, puede ocurrir.

Por el contrario, si bien la reacción entre los radicales FS(O₂)O y ClCO para dar FS(O₂)OCl y CO es exotérmica en aproximadamente 34,9, esta no se incluyó en dicho mecanismo pues no contribuía al ajuste de las señales experimentales.

En la Tabla 1 se indica además la energética de la descomposición del cloruro de oxalilo (ClCO)₂, la cual está de acuerdo con lo encontrado experimentalmente en la fotólisis a 193 nm de esta molécula [6,7]. Según estas investigaciones la energía de fotólisis a esta longitud de onda (148 kcal mol⁻¹) es suficiente para que se disocie en Cl, CO y ClCO, y para que posteriormente estos últimos radicales se descompongan dando Cl y CO. Nuestros resultados de la Tabla 1 son consistentes con las observaciones experimentales, pues la entalpía hallada para el primer proceso es de 75,2 kcal mol⁻¹ y la energía necesaria para romper la débil unión Cl-C es de aproximadamente 8,5 kcal mol⁻¹.

Con respecto a la entalpía de la reacción FS(O₂)OCl → FS(O₂)O + Cl, tanto el valor hallado a partir de las entalpías de formación estimadas en este trabajo de tesis (43,4 kcal mol⁻¹), como los determinados directamente a partir de las entalpías a 298 K de cada especie (46,1 y 46,0 kcal mol⁻¹ a los niveles G3(MP2)B3 y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df), respectivamente) están en buen acuerdo con el valor experimental de 45±1,5 [2].

II. 3. 2. Análisis cinético teórico de la reacción Cl+FS(O₂)O+M→FS(O₂)OCl+M

Para estudiar la reacción Cl+FS(O₂)O+M→FS(O₂)OCl+M en todo el intervalo de presiones, se calculó la constante de velocidad en el límite de baja presión (k_o) pues no se disponía de información experimental

al respecto. Para el cálculo k_0 y del comportamiento de la constante de velocidad con la presión (curvas de “falloff”), se utilizaron las expresiones dadas en el Capítulo II.1.

Para ello, se realizaron cálculos de la energía potencial a medida que aumenta la longitud del enlace FS(O₂)O--Cl a los niveles de teoría G3(MP2)B3 y G3S(MP2) (este último no pudo calcularse para $r > 2,7$ Å). Cada punto de este potencial se obtuvo fijando una longitud de enlace O-Cl y realizando la optimización completa del resto de los parámetros geométricos. En la Figura 1 se muestran las distintas curvas obtenidas.

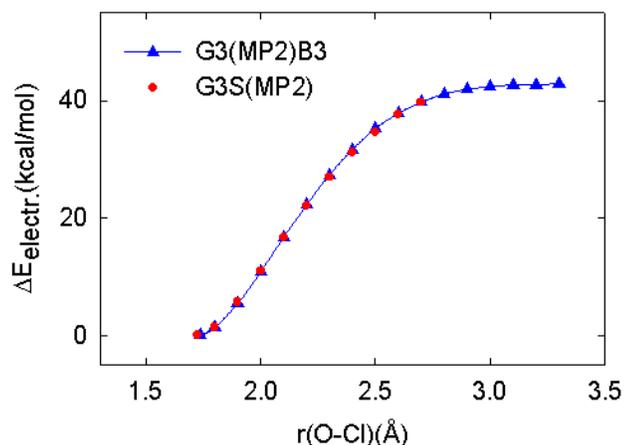


Figura 1. Dependencia del potencial electrónico del FS(O₂)OCl con la distancia O-Cl. Los círculos corresponde a los cálculos al nivel G3(MP2)B3 y los cuadrados al G3S(MP2).

Puede observarse que el potencial radial no presenta ninguna barrera y que la energía de disociación está en acuerdo con el valor experimental de $45 \pm 1,5$ kcal mol⁻¹ [2]. En la Tabla 1 se da la entalpía de disociación para FS(O₂)OCl → FS(O₂)O + Cl a 298 K, estimada tanto a partir de las entalpías de formación como de las entalpías de cada especie. En el primer caso se obtuvo un valor de 43,4 kcal mol⁻¹ (42,9 kcal mol⁻¹ a 0 K). Mientras que en el segundo caso, se hallaron los valores de 46,1 (45,8 a 0 K) y 46,0 (45,5 a 0 K) kcal mol⁻¹, a los niveles de teoría G3(MP2)B3 y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df), respectivamente. En el cálculo de k_0 se empleó la entalpía a 0 K estimada en el primer caso ($E_0 = 42,9$ kcal mol⁻¹).

Fue necesario considerar las frecuencias vibracionales y las constantes rotacionales de todas las especies involucradas en la reacción. En los casos donde se disponía de datos experimentales, estos fueron considerados en los cálculos. Para la molécula de FS(O₂)OCl las frecuencias experimentales usadas fueron: 1485, 1246, 855, 832, 704, 571, 530, 490, 387, 359, 208 y 95 cm⁻¹ [8] (valores son muy similares a los obtenidos al nivel B3LYP/6-311+G(3df)). Para el radical FS(O₂)O se emplearon las frecuencias

experimentales conocidas de 1178 (2); 1056; 839; 604 (2); 534 y 369 (2) cm^{-1} [9]. Para ambas especies las constantes rotacionales consideradas fueron las resultantes de la optimización de las geometrías al nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df): 0,163; 0,0580; 0,0575 cm^{-1} para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ y 0,181; 0,171; 0,171 cm^{-1} para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$.

Otros datos que debieron emplearse para el cálculo de k_0 fueron los parámetros del potencial de Lennard-Jones para la molécula $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$ ($\sigma=5,3 \text{ \AA}$ y $\epsilon=385 \text{ K}$) y para el gas agregado M, que en este caso fue CF_4 ($\sigma_{\text{CF}_4}=4,49 \text{ \AA}$ y $\epsilon_{\text{CF}_4}=167 \text{ K}$). Por otro lado, en el factor F_{rot} del coeficiente k_0 , se tuvo en cuenta un potencial de van der Waals. Para el cálculo del factor $F_{\text{rot Int}}$, tuvo que considerarse la rotación interna alrededor del enlace O-Cl en la molécula de $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCl}$. De los cálculos del potencial torsional alrededor de este enlace, se estimó una barrera de $V_0=7 \text{ kcal mol}^{-1}$ al nivel de teoría CBS-q. Con esta barrera y con la frecuencia correspondiente a esta torsión ($\nu_t=95 \text{ cm}^{-1}$) se estimó el momento reducido de inercia para el movimiento torsional, I_m , requerido para el cálculo. Se empleó la expresión aproximada $h\nu_t/kT=(n/kT)(\frac{2\mathcal{W}_0}{2I_m})^{1/2}$, siendo h la constante de Planck, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y $\mathcal{W}_0/h/2\pi$; de manera que el valor obtenido fue $I_m=4,57 \text{ uma \AA}^2$.

Puesto que $k_{\text{rec},0}=\beta_c k_{\text{rec},0}^{\text{SC}} [M]$ y considerando la eficiencia de colisión β_c del gas CF_4 igual a 0,5 se obtuvo el valor de $k_{\text{rec},0}=3,4 \times 10^{-26} [\text{CF}_4] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 298 K. Este resultado, junto con el valor experimental de $k_{\text{rec},\infty}=(1,3 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, determinado en el Capítulo I.3., se emplearon para predecir el comportamiento del coeficiente de velocidad de esta reacción en función de la presión.

Para construir la curva de falloff se empleó la expresión detallada en el Capítulo I.1. En la Figura 5 del Capítulo I.3. puede observarse esta curva junto con las rectas correspondientes a $k_{\text{rec},\infty}$ y $k_{\text{rec},0}=3,4 \times 10^{-26} [M] \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se incluyeron también, los resultados de los experimentos discutidos en dicho Capítulo, cuyo valor medio corresponde a $k_{\text{rec},\infty}$. Puede apreciarse que estos valores caen en la región donde el coeficiente de velocidad es independiente de la presión, lo cual corrobora que el promedio de los mismos corresponda a $k_{\text{rec},\infty}$. Además, el centro de la curva de falloff, dado por $k_{\text{rec},\infty}/k_{\text{rec},0}$ es de aproximadamente 0,1 Torr ($k_{\text{rec},\infty}^{\text{SC}}/k_{\text{rec},0}^{\text{SC}}=0,06 \text{ Torr}$), de manera que a las presiones de los experimentos analizados en este trabajo no se espera una apreciable variación de la constante de velocidad con la presión.

Es importante aclarar que como en todos los experimentos no se empleó siempre el mismo gas agregado M, fue preciso considerar su concentración como

$$[M]=\sum_i \frac{\beta_{ci}}{\beta_{cR}} \frac{Z_{LJi}}{Z_{LJR}} [M_i] \quad (\text{A})$$

donde β_{ci} corresponde a la sección eficaz de colisión para el gas M_i y β_{cR} para el gas de referencia, Z_{Lji} es la frecuencia de colisión de Lennard Jones para el gas M_i y Z_{LjR} para el gas de referencia. Para el cálculo de los mismos se empleó la siguiente expresión (en $\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1}$):

$$Z_{Lj} = \frac{8,87 \times 10^{-10} \left(\frac{T}{50\mu} \right)^{1/2} \left(\frac{\sigma_{\text{FSO}_3\text{Cl}} + \sigma_M}{10} \right)^2}{0,697 + 0,5185 \log \left(\frac{T}{\left(\left(\frac{\epsilon/k}{\text{FSO}_3\text{Cl}} \right) \left(\frac{\epsilon/k}{M} \right) \right)^{1/2}} \right)} \quad (\text{B})$$

donde μ es la masa reducida y σ y ϵ/k son los parámetros del potencial de Lennard Jones. Estos últimos parámetros correspondientes a las especies involucradas en este tratamiento, se extrajeron de la referencia [10]. De esta forma la concentración de M resultó $[M] = [\text{He}] + 2,52 [\text{CF}_4] + 1,21 [\text{N}_2] + 2,65 [\text{F}_2\text{SO}_3] + 2,45 [\text{Cl}_2]$. En la Tabla 2 se listan los valores empleados en este cálculo.

Tabla 2. Parámetros empleados en el cálculo de $[M]$ a partir de las expresiones (A) y (B).

especie	$\sigma(\text{\AA})$	ϵ/k (T K)	$Z_{Lj}(\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{s}^{-1})$	β_c	$\mu(\text{g})$
He	2,55	10	$5,87 \times 10^{-10}$	0,11	3,9
N ₂	3,74	82	$4,12 \times 10^{-10}$	0,19	23,2
Cl ₂	4,24	307	$3,96 \times 10^{-10}$	~0,4	46,5
CF ₄	4,49	167	$3,54 \times 10^{-10}$	0,46	53,2
FS(O ₂)OF	4,3	292	$3,42 \times 10^{-10}$	~0,5	62,9
FS(O ₂)OCl	5,3	385	$4,23 \times 10^{-10}$	~0,5	67,3

II. 3. 3. Análisis cinético teórico de la reacción $\text{ClCO}^* \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$

Para estimar el valor de la constante de velocidad $\text{ClCO}^* \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$, propuesta en el mecanismo que interpreta la fotólisis simultánea a 193 nm de $\text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$ y $(\text{ClCO})_2$ dado en el Capítulo I.3., se calculó la constante específica de velocidad, $k(E,J)$. Esto se realizó según lo explicado en el Capítulo II.1. Puesto que no se conoce la energía de las especies ClCO^* , se consideró en el cálculo que la misma era igual a la energía de disociación a 0 K correspondiente a $\text{ClCO} \rightarrow \text{Cl} + \text{CO}$, de manera que el valor obtenido resulta a un límite inferior de la constante específica de velocidad.

Para los cálculos se emplearon las frecuencias del radical CICO de 355, 593 y 1947 cm^{-1} , calculadas con el nivel B3LYP/6-311+G(3df). El valor utilizado como energía de disociación a 0 K fue de 7,6 kcal mol^{-1} , que corresponde al valor de 8,5 kcal mol^{-1} a 298 K dado en la Tabla 1. De esta forma se obtuvo un valor de $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ para la constante específica de velocidad.

Por otro lado, de acuerdo a lo discutido en el Capítulo II.1., la constante de desactivación por colisiones está dada por

$$k_{\text{uni},0} \approx \beta_c Z_{\text{LJ}} [M]$$

De manera que para las presiones totales utilizadas en los experimentos descritos en el Capítulo I.3., de entre 10 y 290 Torr, se obtienen valores de constantes de desactivación por colisiones de entre 3×10^7 y $80 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, considerando la eficiencia de colisión y la frecuencia de colisión de Lennard-Jones típicas de $\beta_c \approx 0,3$ y $Z_{\text{LJ}} \approx 3 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Estos resultados indican que la desexcitación por choques de CICO* es despreciable comparada con la rápida disociación.

II.3.4. Referencias

- [1] *Chemical Kinetics and Photochemical Data for use in Atmospheric Studies*. JPL Publication No. 02-25 (Evaluation 14). (Updated February 24, 2003) <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
- [2] E. Vasini and H. J. Schumacher, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 65 (1968) 238.
- [3] G.W. King, D.P. Santry and C.H. Warren, *J. Mol. Spectrosc.*, 32 (1969) 108-120.
- [4] G.W. King, D.P. Santry and C.H. Warren, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 4565-4571.
- [5] M.E. Jacox, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 (1988) 269.
- [6] N. H. Hemmi and A. G. Suits, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997) 6633.
- [7] A.V. Baklanov and L.N. Krasnoperov, *J. Phys. Chem. A.*, 105 (2001) 97-103.
- [8] F. Aubke, B. Casper, H.S.P. Müller, H. Oberhammer and H. Willner. *J. Mol. Struct.*, 346 (1995) 111-120.
- [9] C.H. Warren, *Chem. Phys. Lett.*, 68 (1979) 407.
- [10] F. M. Mourits and F.H.A. Rummens, *Can. J. Chem.*, 55 (1977) 3007-3020.