

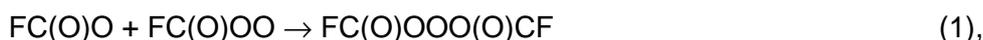
ESTUDIO TEÓRICO DE LA CINÉTICA DE FORMACIÓN DE LOS TRIÓXIDOS FC(O)OOO(O)CF, FS(O₂)OOO(O₂)SF Y FC(O)OOO(O₂)SF

María Paula Badenes, María Eugenia Tucceri y Carlos Jorge Cobos

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas 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. E mail:
mbadenes@inifta.unlp.edu.ar

Introducción

Los peróxidos y trióxidos alquílicos y los radicales generados en su descomposición resultan de gran interés tanto en el estudio de las reacciones de oxidación de hidrocarburos en la atmósfera como en el de procesos de combustión a baja temperatura. En nuestro grupo determinamos recientemente diversas propiedades de los trióxidos FC(O)OOO(O)CF, FS(O₂)OOO(O₂)SF y FC(O)OOO(O₂)SF que permitieron la estimación de las constantes de velocidad de los canales más razonables para la formación de los mismos. En particular, consideramos las siguientes reacciones de formación de enlaces O-O,



En estas reacciones, que presentan perfiles de energía potencial sin barrera, se espera una suave transición entre las rotaciones externas de los fragmentos y algunos movimientos vibracionales (modos transicionales) del trióxido formado. Este tipo de comportamiento puede tratarse apropiadamente mediante el método SACM/CT que combina el modelo de canales estadísticamente adiabáticos, SACM, con cálculos de trayectoria clásicas, CT.

Resultados

En el límite de alta presión, la constante de velocidad puede expresarse como el producto $k_\infty = f_{\text{rigid}} k_\infty^{\text{PST}}$, donde k_∞^{PST} denota la constante de velocidad de la teoría del espacio de las fases y el factor de rigidez f_{rigid} tiene en cuenta la anisotropía de la superficie de energía potencial. Ambos factores se calcularon por medio de las expresiones dadas en los trabajos de Maergoiz *et al.* [1,2]. En estos cálculos se consideró un valor estándar de 0,5 para el cociente entre el parámetro de anisotropía y el parámetro de Morse [3].

Para la reacción (1), se derivaron los valores de $k_\infty^{\text{PST}} = 9,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $f_{\text{rigid}} = 0,019$. En consecuencia, la constante de velocidad de dicha reacción resultó de $1,9 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, la cual compara muy satisfactoriamente con el valor experimental de $(3,7 \pm 0,2) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [4]. Por otro lado, el valor

encontrado es mayor que el correspondiente a la formación del peróxido análogo, $\text{FC(O)O} + \text{FC(O)O} \rightarrow \text{FC(O)OO(O)CF}$, de $(7,0 \pm 1,1) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [5].

Para la reacción (2) se realizaron cálculos similares en los cuales se derivó la constante de velocidad de $2,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Como en el caso de FC(O)OOO(O)CF , la constante de velocidad de la reacción de recombinación entre los radicales $\text{FS(O}_2\text{)OO}$ y $\text{FS(O}_2\text{)O}$, de $2,8 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, resulta más alta que la medida para la reacción $\text{FS(O}_2\text{)O} + \text{FS(O}_2\text{)O} \rightarrow \text{FS(O}_2\text{)OO(O}_2\text{)SF}$ of $4,5 \pm 0,6 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [6,7].

Finalmente, para el trióxido mixto $\text{FC(O)OOO(O}_2\text{)SF}$ se consideraron los dos canales posibles de recombinación (3) y (4) y se derivaron las constantes de velocidad de $4,6 \times 10^{-13}$ y $6,1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Se puede observar que estos valores se encuentran entre los correspondientes a los estimados para los trióxidos simétricos.

Las entalpías de disociación empleadas para estos cálculos, estimadas previamente, se encuentran entre 25 y 27 kcal mol^{-1} . Empleando un valor promedio de 26 kcal mol^{-1} y usando un factor pre-exponencial típico de $3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ se puede estimar un tiempo de vida aproximado para estos trióxidos de alrededor de 45 minutos a temperatura ambiente. En consecuencia, estos trióxidos podrían originarse en determinadas regiones atmosféricas y ser transportados hacia otras zonas donde eventualmente generarían por descomposición los radicales FC(O)O_x y $\text{FS(O}_2\text{)O}_x$.

Conclusiones

Se realizaron estimaciones de las constantes de velocidad de los canales más favorables para la formación de los trióxidos FC(O)OOO(O)CF , $\text{FS(O}_2\text{)OOO(O}_2\text{)SF}$ y $\text{FC(O)OOO(O}_2\text{)S}$ mediante el método SACM/CT. Los valores derivados resultan normales para constantes de velocidad de reacciones de recombinación.

Referencias

- [1] Maergoiz, A. I.; Nikitin, E. E.; Troe, J.; Ushakov, V. G. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9987–9998.
- [2] Maergoiz, A. I.; Nikitin, E. E.; Troe, J.; Ushakov, V. G. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4201–4213.
- [3] Cobos, C. J.; Troe, J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1010–1015.
- [4] Badenes, M. P.; Castellano, E.; Cobos, C. J.; Croce, A. E.; Tucceri, M. E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 482–488.
- [5] Croce, A. E.; Cobos, C. J.; Castellano, E. *Chem. Phys.* **1996**, *211*, 215–226.
- [6] Cobos, C. J.; Croce de Cobos, A. E.; Hippler, H.; Castellano, E. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3089–3094.
- [7] Cobos, C. J.; Croce, A. E.; Castellano, E. *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, *22*, 289–297.