

ESTUDIO TERMOQUÍMICO Y CINÉTICO TEÓRICO DE LA REACCIÓN DE RECOMBINACION $\text{CHCl}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{CHCl}_2\text{Br}$ DE RELEVANCIA ATMOSFÉRICA

Larisa L. B. Bracco; Lourdes Teresa Areco; María Eugenia Tuccheri; Carlos J. Cobos;

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

Introducción

Es bien conocido que la concentración de ozono troposférico es afectada por la presencia de una serie de compuestos químicos conteniendo átomos de bromo. Diversos estudios indican que estos átomos una vez liberados en la atmósfera son aproximadamente sesenta veces más eficientes que los de cloro en la destrucción de ozono, debido a su participación en diversos ciclos catalíticos tanto en la estratósfera como en la tropósfera [1-3]. Las fuentes principales de origen natural y antropogénico de átomos de bromo son: la molécula CH_3Br , halones sintéticos utilizados principalmente como agentes extinguidores de fuego como CF_2Br_2 , CF_2ClBr , CF_3Br , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ y otros halones de origen oceánico como CH_2Br_2 , CHBr_3 , CH_2ClBr , CHCl_2Br , CHClBr_2 [4-6]. Para evaluar el impacto de estas especies en la química atmosférica se requiere conocer la energética de las mismas y dilucidar los mecanismos de reacción correspondientes. Relacionado con este último aspecto, es fundamental determinar las constantes de velocidad y las energías de activación de reacciones en las que intervienen átomos de bromo y los radicales haloalquilos liberados simultáneamente en el proceso fotolítico primario inducido por la luz solar.

En este trabajo se realiza un estudio energético y cinético teórico de la reacción:



puesto que no existe hasta el momento en la literatura un reporte de su coeficiente de velocidad y este dato nos será de utilidad para planear en nuestro laboratorio el estudio experimental de dicha reacción.

Este estudio incluye el cálculo de las entalpías de formación de la molécula CHCl_2Br y el radical CHCl_2 , así como la estimación del coeficiente de velocidad de la reacción (1) a 298 K mediante el método SACM/CT que combina el modelo de canales estadísticamente adiabáticos, SACM, con cálculos de trayectorias clásicas, CT [7,8].

Resultados

La metodología teórica empleada se basa fundamentalmente en cálculos de orbitales moleculares *ab initio* y la teoría del funcional de la densidad (DFT) según su implementación en el programa Gaussian 09 [9]. Mediante los modelos mecano-cuánticos se optimizaron geometrías moleculares, se determinaron frecuencias vibracionales y se estableció la energética de las especies involucradas. Las entalpías de formación de la molécula CHCl_2Br y el radical CHCl_2 , se estimaron a partir de cálculos de energías totales de atomización y, con más exactitud, mediante esquemas de reacciones isodérmicas. En particular, se emplearon distintos funcionales, como B3LYP, B98, O3LYP, etc. acoplados a la base 6-311++G(3df,3pd), así como los

métodos G3MP2B3, G3B3, G4 y CBS-QB3. Se obtuvieron los valores de $-11,3 \pm 0,6$ y $20,3 \pm 1,6$ kcal mol⁻¹ para las entalpías de formación a 298 K de CHCl₂Br y CHCl₂, respectivamente.

Se encontró además, que la reacción (1) no presenta barrera electrónica y se calculó la superficie de energía potencial correspondiente utilizando los métodos G3S, G4, CBS-QB3 y el B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Estos resultados junto con la información molecular y energética obtenida anteriormente se emplearon en los estudios cinéticos mediante el método SACM/CT. En estos cálculos se consideró un valor estándar de 0,5 para el cociente entre el parámetro de anisotropía y el parámetro de Morse [10]. Se encontró un valor de $k_{\infty}^{\text{PST}} = 1,4 \times 10^{-10}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹ para la constante de velocidad de la teoría del espacio de las fases y un factor de rigidez f_{rigid} de 0,0072, el cual tiene en cuenta la anisotropía de la superficie de energía potencial. De manera que la constante de velocidad, que puede expresarse como el producto $k_{\infty} = f_{\text{rigid}} k_{\infty}^{\text{PST}}$, resultó de $1,0 \times 10^{-12}$ cm³ molécula⁻¹ s⁻¹.

Conclusiones

En este trabajo se efectuó un análisis termoquímico y cinético teórico para determinar por primera vez el valor del coeficiente de velocidad de la reacción de recombinación CHCl₂ + Br → CHCl₂Br de interés atmosférico. El valor obtenido resulta normal para constantes de velocidad de reacciones de recombinación.

Referencias

- [1] R.P. Wayne, Chemistry of atmospheres, Oxford University Press. Oxford, 2002.
- [2] F.S. Rowland, Ann. Rev. Phys. Chem. 42 (1991) 731.
- [3] S.C. Wofsy, M.B. McElroy, Y.L. Yung, *Geophys. Res. Lett.* 2 (1975) 215.
- [4] S. Schauffler, L.E. Heidt, W.H. Pollock, et al., *Geophys. Res. Lett.* 20 (1993) 2567.
- [5] A. Jordan, J. Harnisch, R. Borchers, F. le Guern, H. Shinohara, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1122.
- [6] K. Pfeilsticker, W.T. Sturges, H. Bösch, et al., *Geophys. Res. Lett.* 27 (2000) 3305.
- [7] Maergoiz, A. I.; Nikitin, E. E.; Troe, J.; Ushakov, V. G. *J. Chem. Phys.*, 108 (1998) 9987.
- [8] Maergoiz, A. I.; Nikitin, E. E.; Troe, J.; Ushakov, V. G. *J. Chem. Phys.*, 117(2002) 4201.
- [9] M.J. Frisch, et al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [10] Cobos, C. J. Troe, *J. J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 1010.