

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE $\text{ClS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SCl}$. UN ESTUDIO CINÉTICO TEÓRICO

María P. Badenes, Larisa L. B. Bracco, Carlos J. Cobos y María E. Tuccheri

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

Numerosos compuestos constituidos por átomos de azufre y de halógenos juegan un papel relevante en la química atmosférica. Por lo tanto, resulta de importancia el estudio de su descomposición térmica y fotoquímica como también el de los intermediarios generados en dichos procesos. En los últimos años se han alcanzado notables progresos en el rol que desempeña el cloro atómico en la degradación del ozono estratosférico. Por otro lado, un compuesto sulfurado típico, como SO_2 , se puede encontrar en grandes concentraciones en el entorno de áreas industrializadas. Pero su origen atmosférico no es sólo antropogénico sino que también ocurren emisiones de SO_2 de manera natural por descomposición de plantas y por erupciones volcánicas. En este sentido, surge el interés en conectar la química de SO_2 con la química del cloro. En un trabajo reciente, se estudiaron reacciones fotoquímicamente inducidas a partir de mezclas de $\text{Cl}_2/\text{SO}_2/\text{O}_2$ en fase gaseosa [1]. En este trabajo se sintetizó el peróxido $\text{ClS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SCl}$ y se encontró que su descomposición térmica sigue una cinética de primer orden con una vida media de 15 minutos a temperatura ambiente, formándose como productos finales Cl_2 y SO_3 . Además, se postuló la formación del radical ClSO_3 y se sugirió su rápida descomposición en Cl y SO_3 , ya que no se lo pudo aislar en matrices a bajas temperaturas luego de la pirólisis controlada de $\text{ClS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SCl}$. Hemos investigado más recientemente la termoquímica de este sistema confirmando el mecanismo formado por las reacciones consecutivas (1) y (2) [2]



Es decir, el radical ClSO_3 presentaría una estabilidad muy diferente a la de su análogo fluorado FSO_3 , el cual se encuentra en equilibrio con el peróxido $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ en un amplio rango de temperaturas [3,4].

En esta comunicación se presenta un estudio cinético teórico de la descomposición térmica de $\text{ClS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SCl}$ entre 200 y 500 K empleando el método de canales estadísticamente adiabáticos combinado con el cálculo de trayectorias clásicas (SACM/CT) a partir de un potencial electrónico *ab initio* calculado a altos niveles de teoría [5,6].

Resultados

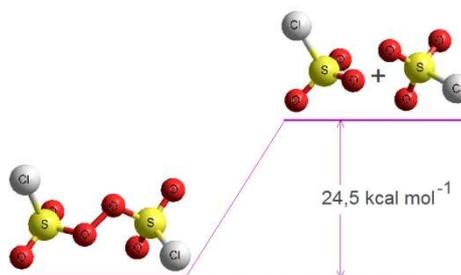
La energía electrónica a lo largo de la coordenada de reacción del proceso (1) se determinó mediante cálculos *ab initio* al nivel de teoría G4(MP2). El perfil de energía potencial pudo representarse muy satisfactoriamente con una función de Morse con un parámetro $\beta = 2,63 \text{ \AA}^{-1}$. Por otro lado, la región anisotrópica del potencial asociada a los modos transicionales se caracterizó mediante un coeficiente de

atenuación, α , derivado de la relación $\alpha/\beta = 0,5$ que ajusta un gran número de reacciones de disociación-recombinación [7].

La constante de velocidad de la reacción de descomposición térmica de $\text{ClS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SCl}$ en el límite de alta presión puede expresarse como $k_\infty = (1/K_{\text{eq}}) f_{\text{rigid}} k_\infty^{\text{PST}}$, donde K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción de recombinación, k_∞^{PST} denota la constante de velocidad de la teoría del espacio de las fases y f_{rigid} es el factor de rigidez, que cuantifica la anisotropía de la superficie de energía potencial.

Los parámetros necesarios para realizar las estimaciones cinéticas se obtuvieron por medio de cálculos de orbitales moleculares *ab initio* y de la teoría del funcional de la densidad (DFT). En particular, las constantes rotacionales, los parámetros geométricos y las frecuencias vibracionales armónicas del peróxido $\text{ClS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SCl}$ y del radical ClSO_3 se determinaron al nivel B3LYP/6-311+G(3df).

Por otro lado, la energética de la reacción se estimó a partir de las entalpías de formación de ambas especies, derivadas mediante reacciones isodésmicas al nivel G4(MP2), obteniéndose una entalpía de reacción a 0 K de $24,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. En la Figura se muestra un diagrama esquemático de la reacción.



Se obtuvieron a 300 K los valores $k_\infty^{\text{PST}} = 1,07 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $f_{\text{rigid}} = 0,0029$ y $K_{\text{eq}} = 2,28 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1}$, considerando las rotaciones internas de $\text{ClS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SCl}$ como movimientos impedidos con barreras de $6,9$ (rotación S-O) y $13,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (rotación O-O). Por lo tanto $k_\infty = 1,36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Este valor conduce a una vida media de aproximadamente 12 minutos, en muy buen acuerdo con el valor reportado de 15 minutos [1]. La dependencia con la temperatura se puede expresar como $k_\infty = 8,9 \times 10^{14} \exp(-24,0 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \text{ s}^{-1}$ entre 200 y 500 K. El factor pre-exponencial encontrado resulta algo mayor que el de $2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, obtenido para la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF} \rightarrow 2 \text{ FSO}_3$ [4]. En cambio, la energía de activación de $24,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ resulta similar a la reportada para el proceso anterior de $22,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ [4].

Conclusiones

El presente estudio de la cinética de la descomposición térmica de $\text{ClS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SCl}$ permitió estimar una constante de velocidad en el límite de alta presión y a temperatura ambiente de $1,36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, que conduce a una vida media térmica para el peróxido de 12 minutos, en muy buena concordancia con la experimentalmente determinada [1].

Referencias

- [1] R.M. Romano, C.O. Della Védova, H. Beckers, H. Willner, Inorg. Chem, 48 (2009) 1906.
- [2] M.P. Badenes, L.L.B. Bracco, C.J. Cobos y M.E. Tucceri, 6^{to} ENISP, 2010.
- [3] E. Castellano, R. Gatti, J.E. Sicre, H.J. Schumacher, Z. Phys. Chem. NF, 42 (1964) 174.
- [4] C.J. Cobos, A.E. Croce de Cobos, H. Hippler, E. Castellano, J. Phys. Chem., 93 (1989) 3089.
- [5] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, J. Chem. Phys. 109 (1998) 9987.
- [6] A.I. Maergoiz, E.E. Nikitin, J. Troe, V.G. Ushakov, J. Chem. Phys. 117 (2002) 4201.
- [7] C.J. Cobos, J. Troe, J. Chem. Phys. 83 (1985) 1010.