

Gómez Nicolás¹ y Cobos Carlos Jorge²

1-Departamento de Investigaciones en Láseres y Aplicaciones, DEILAP (CITEDEF, UNIDEF, CONICET), Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina.

2- Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA (CONICET, UNLP), La Plata, BUenos Aires, Argentina.

Estudiamos teóricamente las reacciones del radical CCl₂ con los compuestos XY (X, Y = F, Cl, Br, I). La información termoquímica para los compuestos que contienen los átomos F, Cl y Br se obtuvo a partir de los métodos ab initio CBS-QB3 y G4(MP2), mientras que para las reacciones con compuestos que contienen yodo se utilizó el método G4(MP2)XK-D. La información resultante se utilizó para calcular las constantes de velocidad en el límite de alta presión, utilizando el modelo de canales estadísticamente adiabáticos, SACM.

Entalpías de formación de intermediarios y productos en las reacciones CCl₂+XY (X, Y = F, Cl, Br, I)

X	Y	ΔH CCl ₂ +XY → CCl ₂ -X-Y	ΔH CCl ₂ +XY → CCl ₂ -X-Y TS	ΔH CCl ₂ +XY → CCl ₂ XY	ΔH CCl ₂ X+Y
F	F			-170,70	-68,20
F	Cl		12,26	-112,08	-34,87
F	Br			-98,21	-33,46
F	I	-26,74		-80,16	-26,61
Cl	F	-36,88	-29,57	-112,08	-4,39
Cl	Cl	-25,30	-16,88	-69,49	-9,81
Cl	Br	-22,58	-18,41	-68,82	-10,33
Cl	I	-18,29	-22,35	-57,71	-9,49
Br	F	-29,34	-17,89	-98,21	8,65
Br	Cl	-20,84	-13,07	-68,82	1,30
Br	Br	-16,77	-4,75	-49,78	-3,13
Br	I	-15,03	-15,18	-51,24	-3,15
I	F	-29,52	-8,84	-80,18	25,30
I	Cl	-20,32	-5,12	-57,71	11,94
I	Br	-18,37	-3,31	-51,24	6,65
I	I	-15,01	-5,20	-43,92	3,88

Termoquímica

X: átomo que se asocia inicialmente con el C del CCl₂

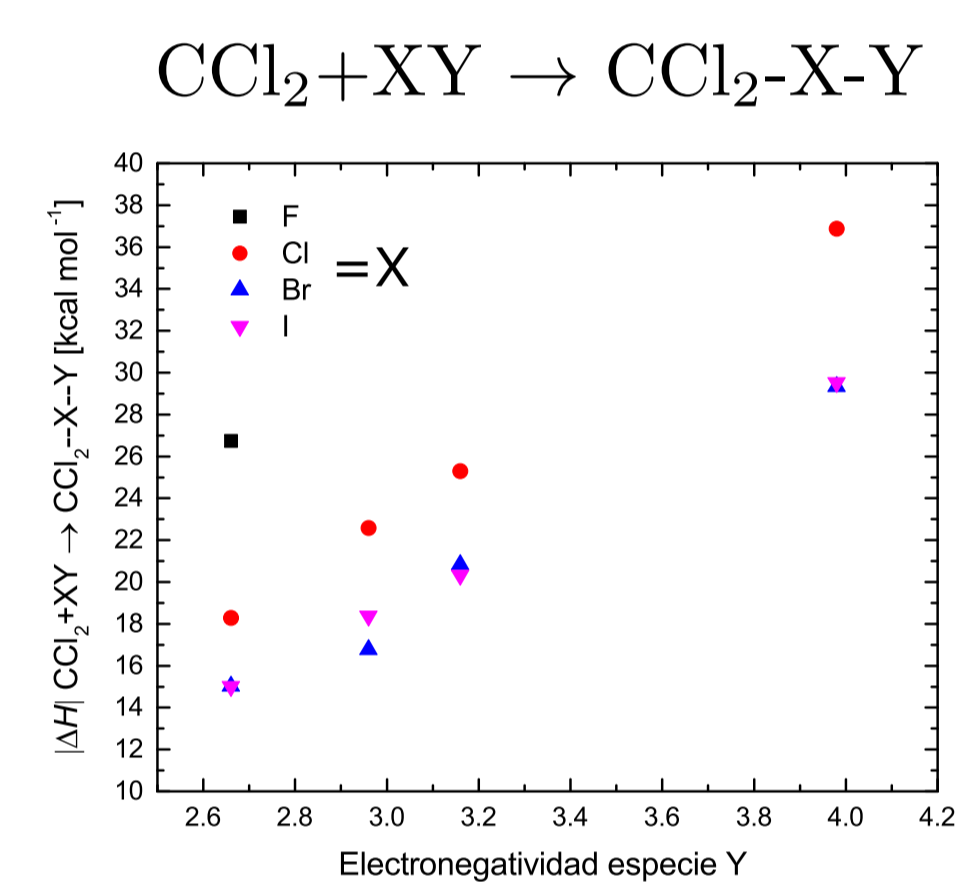


Figura 1. Valor absoluto de la entalpía de formación de intermediario, CCl₂+XY → CCl₂-X-Y.

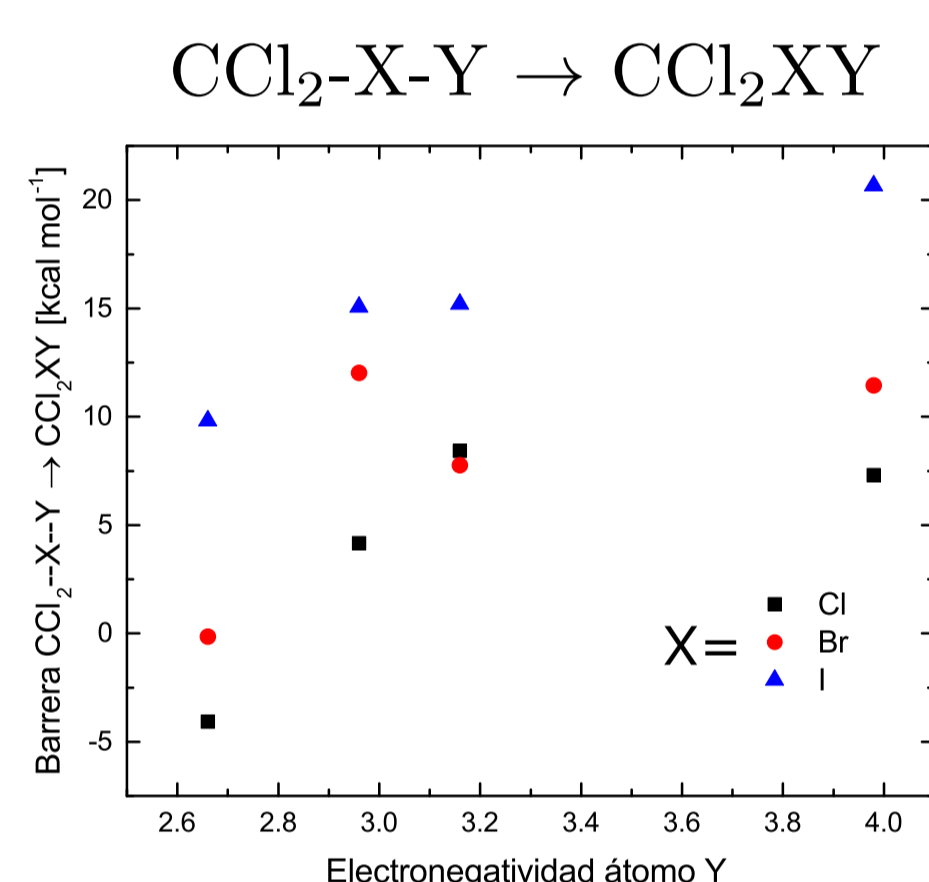


Figura 2. Barrera de energía de la reacción de isomerización, CCl₂-X-Y → CCl₂XY.

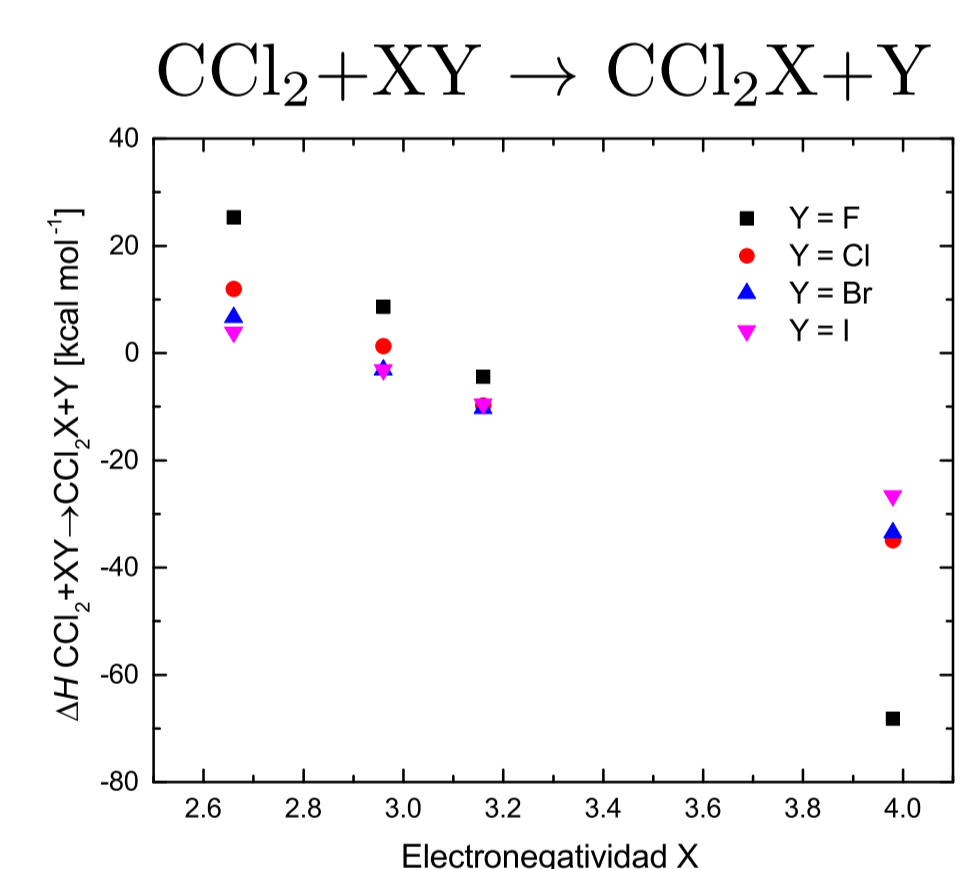


Figura 3. Entalpía de la reacción de disociación, CCl₂+XY → CCl₂X+Y.

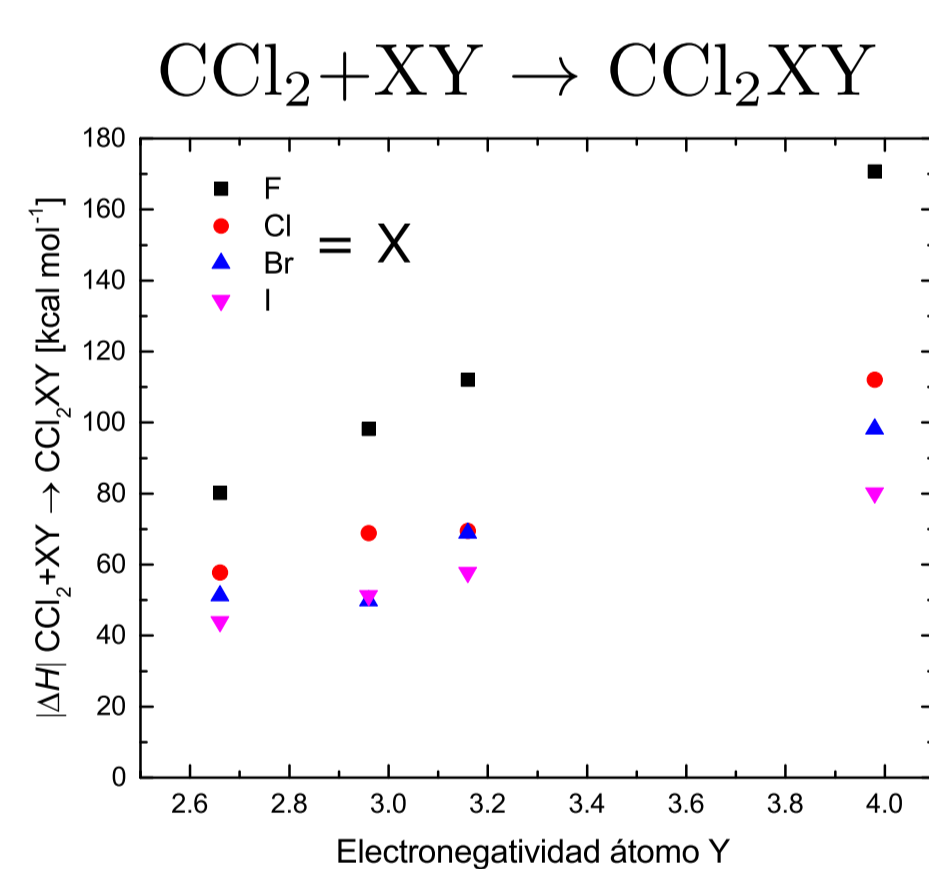
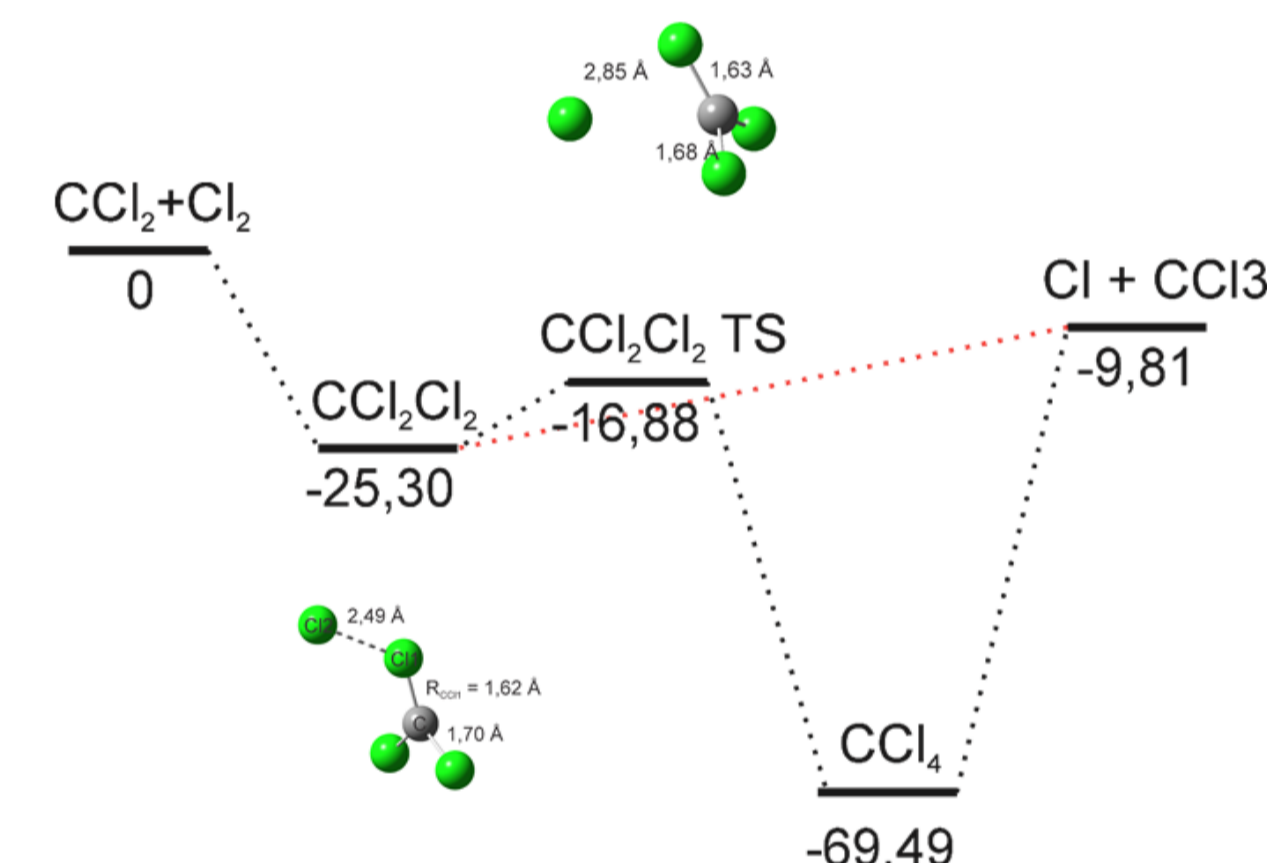
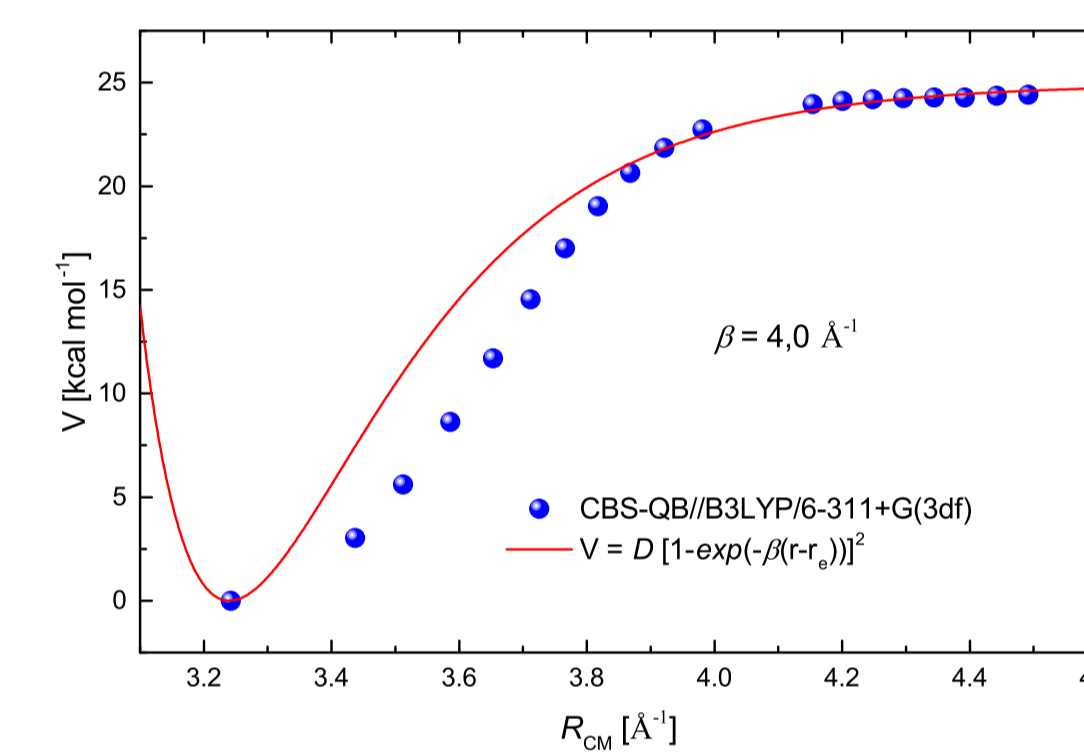


Figura 4. Valor absoluto de la entalpía de la reacción CCl₂+XY → CCl₂XY.

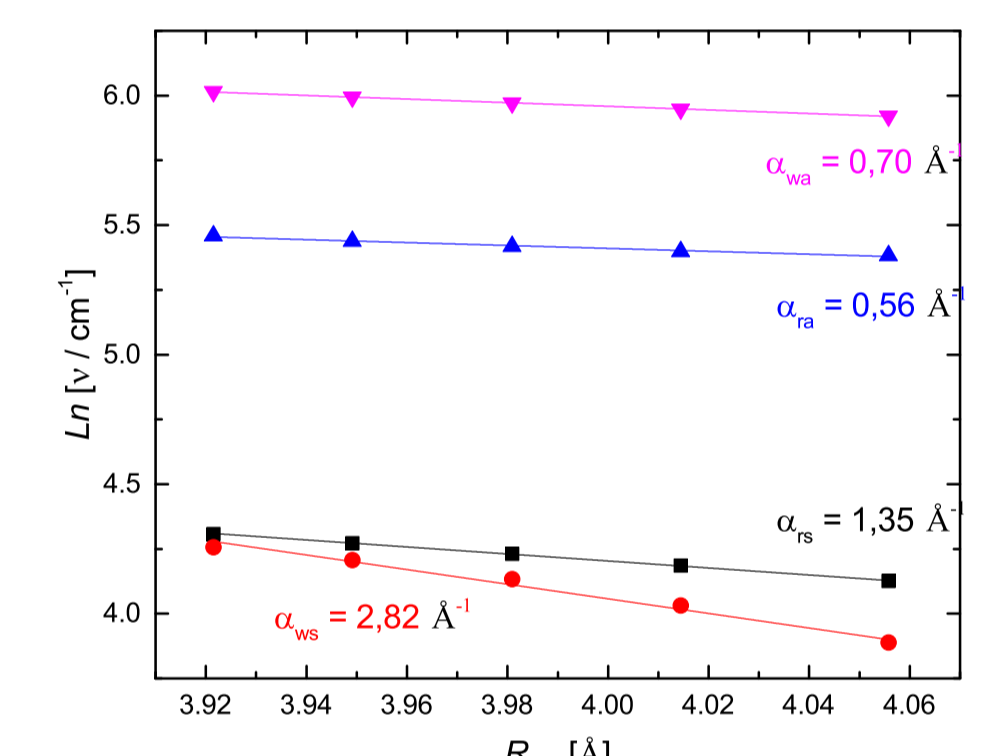
CCl₂+Cl₂



Potencial de Morse



Frecuencias de los modos de transición



Cálculo de la constante de velocidad y los diferentes factores en función de la temperatura. Q_{Cl_2} : función de partición vibro-rotacional del Cl₂, Q_{CCl_2} : función de partición vibro-rotacional del CCl₂, Q_{ν} : función de partición de los modos vibracionales conservados, Q_m : función de partición de los modos de transición, Q_{cent} : función de partición centrífuga.

T [K]	$k_A \times 10^{14}$	Q_{Cl_2}	Q_{CCl_2}	Q_{ν}	Q_m	Q_{cent}	$k_{\infty} \times 10^{12}$
300	2,71	447	2,18x10 ⁴	2,05	3,14x10 ⁴	1,37x10 ⁴	1,9
500	2,10	865	7,24x10 ⁴	4,58	1,18x10 ⁵	2,28x10 ⁴	3,2
1000	1,49	2,5x10 ³	5,87x10 ⁵	23,55	5,40x10 ⁵	4,55x10 ⁴	4,7
1500	1,21	4,99x10 ³	2,47x10 ⁶	77,95	9,17x10 ⁵	6,81x10 ⁴	3,8

$$k_A = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{3/2} \frac{cm^3}{molécula^{-1}s^{-1}}$$

$$k_{\infty} = \frac{kT}{h} \left(\frac{h^2}{2\pi\mu kT} \right)^{3/2} \frac{Q_{el}(A)}{Q_{el}(CCl_2)Q_{el}(XY)}$$

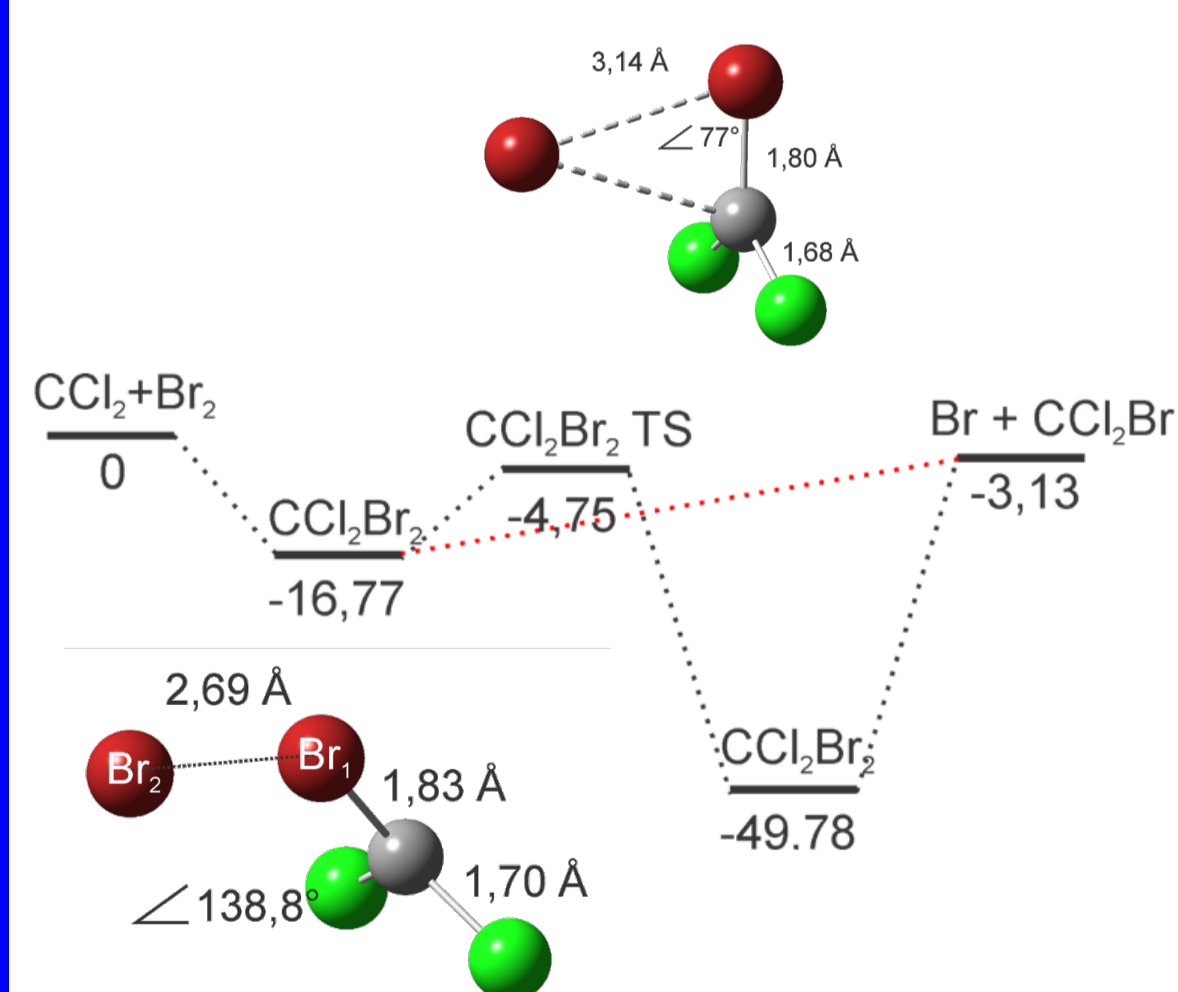
$$X \frac{Q_{cent} F_{AM} \frac{1}{2} Q_{\nu} Q_m}{Q_{vibrot}(CCl_2)Q_{vibrot}(XY)} \exp\left(-\frac{\Delta E_{0z}}{kT}\right) \frac{cm^3}{molécula^{-1}s^{-1}}$$

$$F_{AM} = 3,24$$

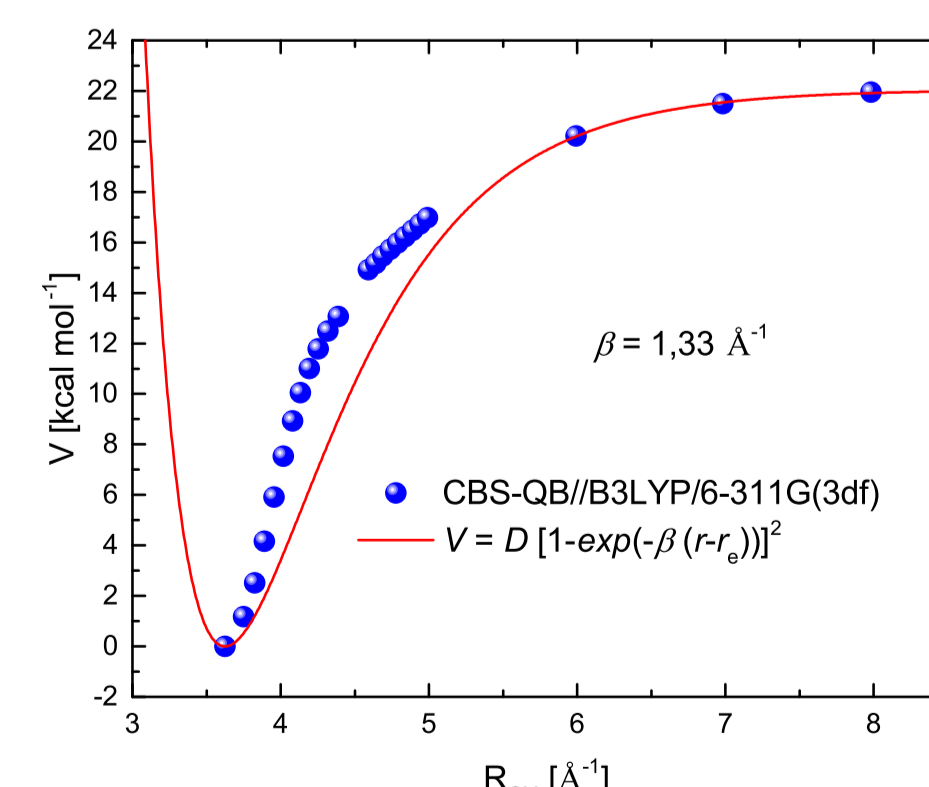
$$\sigma = 3,99$$

$$\Delta E_{0z} = 10,70 \text{ cm}^{-1}$$

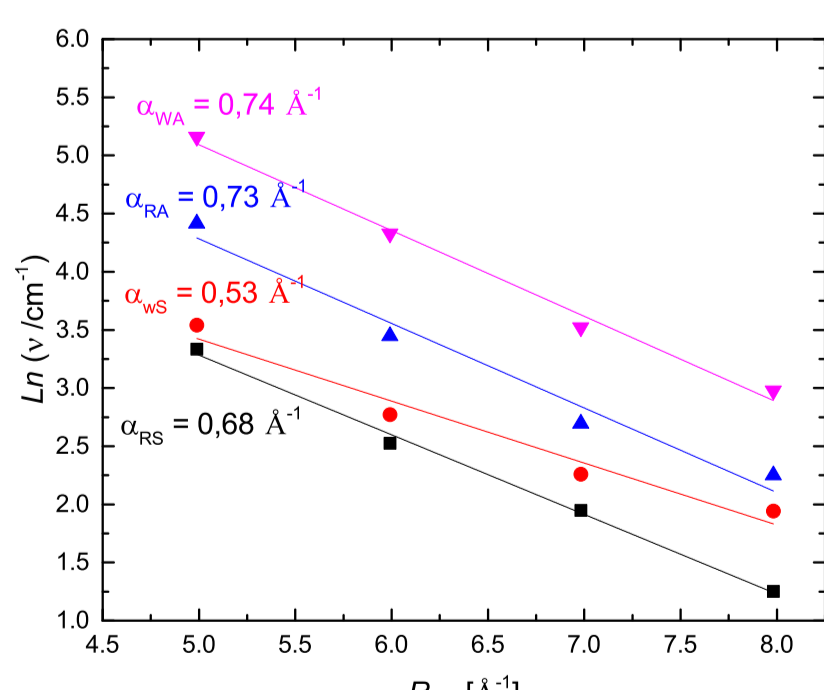
CCl₂+Br₂



Potencial de Morse



Frecuencias de los modos de transición



Cálculo de la constante de velocidad y los diferentes factores en función de la temperatura. Q_{Br_2} : función de partición vibro-rotacional del Br₂, Q_{CCl_2} : función de partición vibro-rotacional del CCl₂, Q_{ν} : función de partición de los modos vibracionales conservados, Q_m : función de partición de los modos de transición, Q_{cent} : función de partición centrífuga.

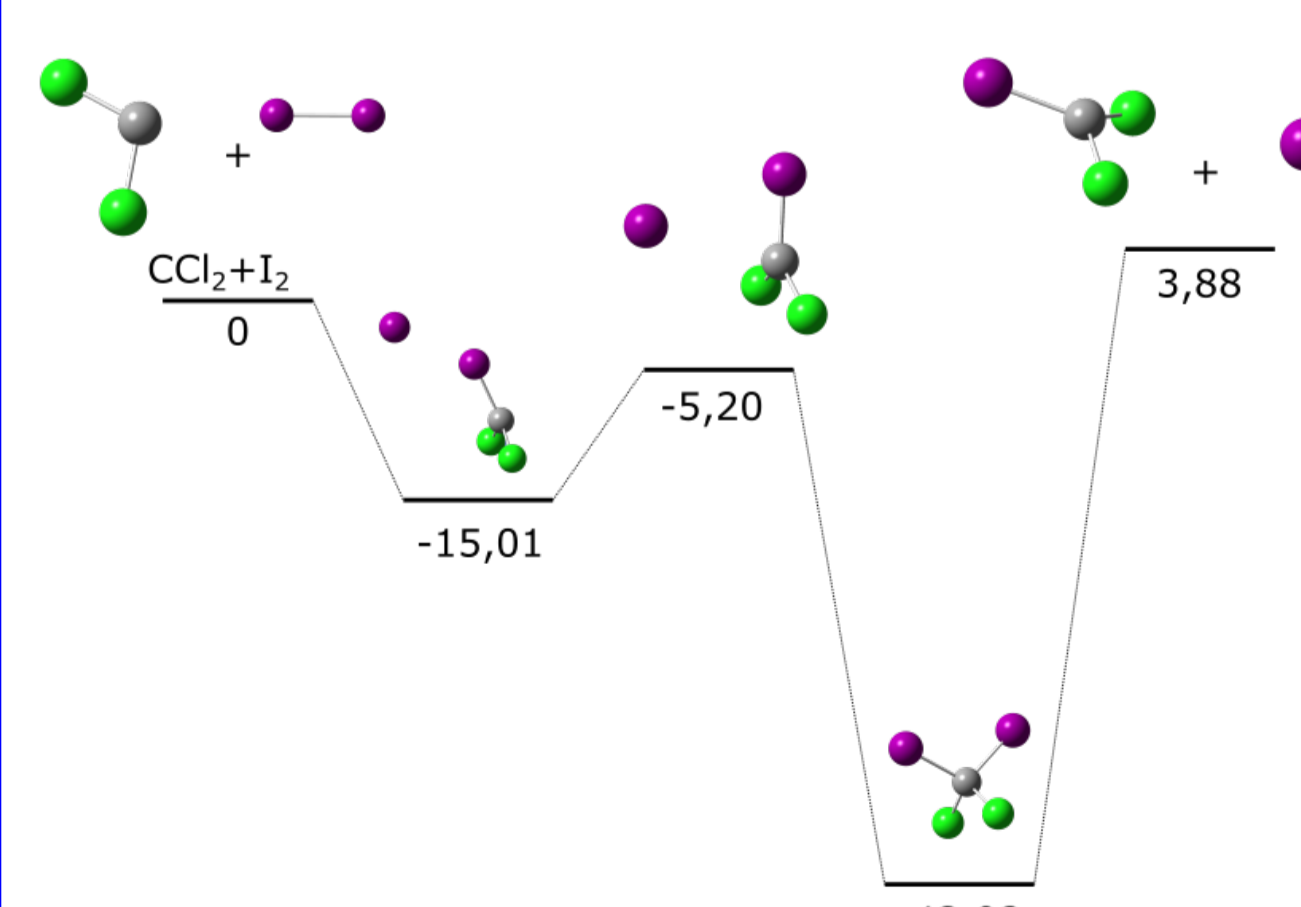
T [K]	$k_A \times 10^{14}$	Q_{Br_2}	Q_{CCl_2}	Q_{ν}	Q_m	Q_{cent}	$k_{\infty} \times 10^{11}$
300	1,59	1,58x10 ³	2,18x10 ⁴	3,00	5,39x10 ⁵	7,12x10 ⁴	4,3
500	1,23	3,40x10 ³	7,24x10 ⁴	7,67	1,44x10 ⁶	1,17x10 ⁵	5,2
1000	0,87	1,10x10 ⁴	5,87x10 ⁵	45,14	3,38x10 ⁶	2,31x10 ⁵	3,8
1500	0,71	2,30x10 ⁴	2,47x10 ⁶	157,5	3,56x10 ⁶	3,43x10 ⁵	1,9

$$F_{AM} = 3,24$$

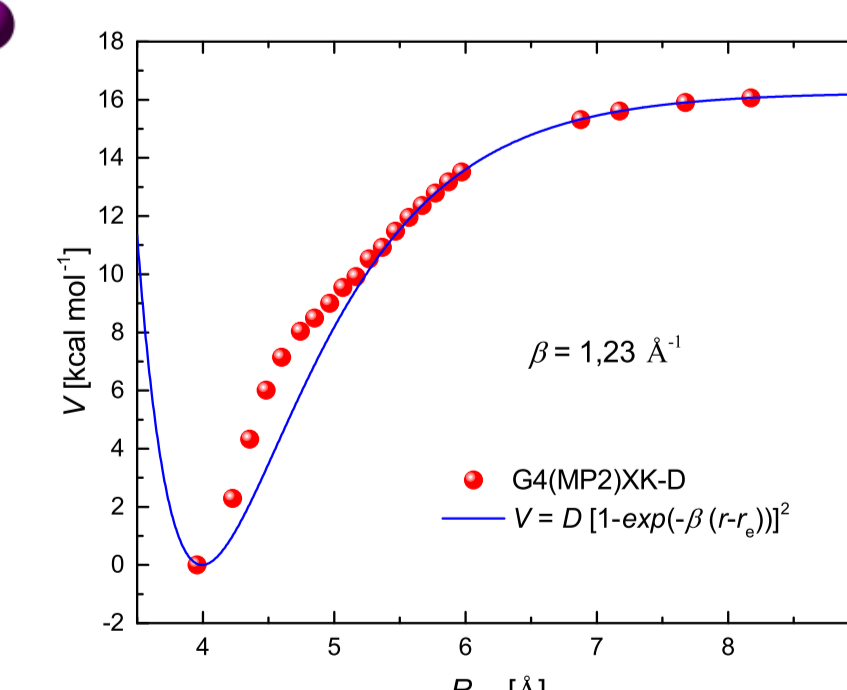
$$\sigma = 4,00$$

$$\Delta E_{0z} = 0,42 \text{ cm}^{-1}$$

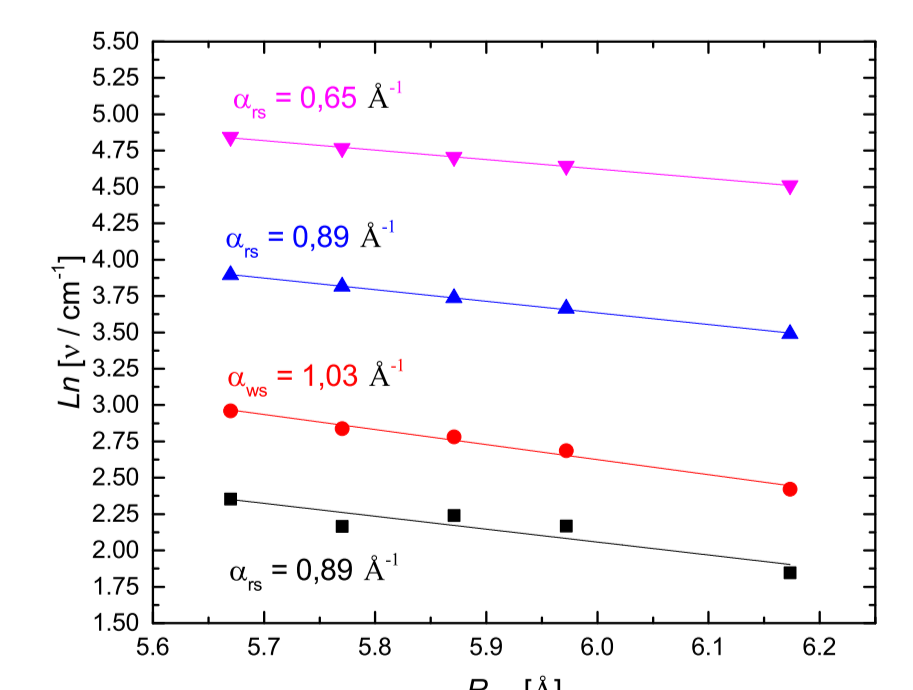
CCl₂+I₂



Potencial de Morse



Frecuencias de los modos de transición



Cálculo de la constante de velocidad y los diferentes factores en función de la temperatura. Q_{I_2} : función de partición vibro-rotacional del I₂, Q_{CCl_2} : función de partición vibro-rotacional del CCl₂, Q_{ν} : función de partición de los modos vibracionales conservados, Q_m : función de partición de los modos de transición, Q_{cent} : función de partición centrífuga.

T [K]	$k_A \times 10^{14}$	Q_{I_2}	Q_{CCl_2}	Q_{ν}	Q_m	Q_{cent}	$k_{\infty} \times 10^{11}$
300	1,30	3,81x10 ³	2,18x10 ⁴	3,05	3,73x10 ⁶	9,29x10 ⁴	13,4
500	1,00	8,68x10 ³	7,24x10 ⁴	6,99	8,31x10 ⁶	1,50x10 ⁵	11,3
1000	0,71	2,96x10 ⁴	5,87x10 ⁵	34,85	6,04x10 ⁶	2,89x10 ⁵	2,00
1500	0,58	6,29x10 ⁴	2,47x10 ⁶	112,5	1,02x10 ⁶	4,24x10 ⁵	0,147

$$F_{AM} = 3,24$$

$$\sigma = 4,00$$

$$\Delta E_{0z} = 0,054 \text{ cm}^{-1}$$