

Apéndice A

Estudio teórico de las entalpías de formación estándar de especies de interés que contienen azufre, flúor y cloro

Cálculos de entalpías de formación estándar a partir de energías de atomización

Para calcular la entalpía de formación a 0 K, $\Delta H_{f,0}^{\circ}$, de una especie dada a partir de los valores de las energías de atomización calculadas, se procede de la siguiente manera: Se calcula la energía de atomización total ($A_x B_y C_z \rightarrow x A + y B + z C$) a 0 K, ΣD_0 , utilizando los valores de energía a 0 K que se obtiene del programa computacional Gaussian 98, y se le sustrae las entalpías de formación de los átomos aislados [1]. Posteriormente, para derivar las entalpías de formación a 298 K, $\Delta H_{f,298}^{\circ}$, se emplean las energías del punto cero E_z y las correcciones térmicas calculados a partir de las frecuencias vibracionales y las contribuciones $H^{\circ}(298,15 \text{ K}) - H^{\circ}(0 \text{ K})$ de los átomos F, S, O y C de 1,05; 1,05; 1,04 y 0,25 kcal mol⁻¹ [1], respectivamente. En los casos en donde se dispone de valores experimentales correspondientes a las frecuencias vibracionales, estas se utilizan para realizar las correcciones.

En todos los cálculos de este trabajo se emplearon las frecuencias vibracionales experimentales correspondientes al radical FS(O₂)O (1177,7 (2); 1055,5; 839,3; 604,1 (2); 533,5 y 369,4 (2) cm⁻¹ para [2]) y al radical FC(O)O (1475; 1098; 960; 735; 519 y 474 cm⁻¹ [3]).

Cálculos de entalpías de formación estándar a partir de reacciones isodésmicas

Las reacciones isodésmicas son reacciones generalmente hipotéticas que se caracterizan por conservar el número de enlaces de cada tipo en los reactivos y en los productos, de manera tal que los errores que se cometen en las energías calculadas debido a las limitaciones en las bases y en la energía de correlación electrónica prácticamente se cancelan [4]. Debido a esto, por este método se pueden derivar valores de entalpías de formación más exactos que los obtenidos por cálculos de la energía de atomización total. Las reacciones isodésmicas empleadas deben construirse con moléculas que presentan datos termoquímicos confiables, de manera que la única incógnita sea la entalpía de formación de la especie deseada. Los datos termoquímicos en general se extrajeron de Tablas [5-7]

Primeramente se calcula la entalpía de la reacción isodésmica planteada, $\Delta H_{r,298}^{\circ}$, a partir de las entalpías H_{298}° de cada especie calculadas con el programa Gaussian 98 al nivel de teoría deseado. Luego, teniendo en cuenta que la entalpía de reacción corresponde a la diferencia de las entalpías de formación

de los productos y los reactivos, $\Delta H_{f,298}^{\circ} = \Sigma[(\Delta H_{f,298}^{\circ})_P - (\Delta H_{f,298}^{\circ})_R]$, y conociendo las entalpías de formación de las otras especies intervinientes, es posible obtener la entalpía de formación de la especie deseada.

I. Cálculo de las entalpías de formación estándar de especies relacionadas con FS(O₂)OO(O)CF y FS(O₂)OCO.

Se realizaron cálculos con el funcional B3LYP/6-311+G(3df) y B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d) y con los modelos *ab initio* G3(MP2)B3 y G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df). Para algunas especies, las cuales tienen menor número de átomos y de electrones de valencia en ellos, fue posible hacer cálculos con los modelos G3B3 y G3//B3LYP/6-311+G(3df). En la Tabla 1 se muestran las energías de atomización y las entalpías de formación a 298 K determinadas para FS(O₂)OO(O)CF, FC(O)OO(O)CF, FS(O₂)OO(O₂)SF, FS(O₂)OF, FS(O₂)O₂, FCO, FC(O)O₂, FC(O)O y FS(O₂)O.

En general, el valor obtenido con el nivel de teoría B3LYP/6-311+G(3df)//B3LYP/6-311+G(d) es similar al derivado con B3LYP/6-311+G(3df). Se puede observar de la Tabla 1 que en las especies que no poseen átomos de azufre las diferencias entre ambos no superan las 0,1 kcal mol⁻¹, mientras que en los compuestos que contienen azufre estas diferencias van desde 1,3 a 2,7 kcal mol⁻¹. Esto puede deberse a que en la optimización de la geometría el nivel B3LYP/6-311+G(d) se considera solo una función de polarización d- para los átomos pesados, mientras que el nivel B3LYP/6-311+G(3df) se utilizan 3 funciones d- y una f-, lo cual es más adecuado para compuestos que contienen átomos de azufre y flúor.

En el caso del peróxido FS(O₂)OO(O)CF con los modelos G3(MP2) y CBS-q se obtuvieron valores de entalpías de formación más negativos que con el funcional B3LYP. En particular, se pueden apreciar las pequeñas diferencias entre los resultados del modelo G3(MP2)B3 con el CBS-q y el modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) con el CBS-q//B3LYP/6-311+G(3df). En el caso del peróxido FC(O)OO(O)CF se encontró que los resultados de los modelos G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) y CBS-q//B3LYP/6-311+G(3df) son prácticamente coincidentes. Para el peróxido FS(O₂)OO(O₂)SF no fue posible realizar los cálculos con el modelo G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) debido a las memorias limitadas de las computadoras empleadas, por tal motivo el nivel de teoría CBS-q//B3LYP/6-311+G(3df) es el más alto que se pudo alcanzar. Si se comparan las entalpías de formación de los tres peróxidos FS(O₂)OO(O)CF, FC(O)OO(O)CF y FS(O₂)OO(O₂)SF a los niveles de teoría más altos puede apreciarse que para el peróxido mixto la entalpía de formación tiene un valor intermedio al de los otros dos.

Con respecto a los resultados obtenidos para las otras especies, estos serán discutidos detalladamente en la siguiente sección. En el caso de los radicales FS(O₂)O y FC(O)O es conveniente hacer aquí un breve análisis de los resultados, puesto que estas dos especies son de gran interés en nuestros estudios cinéticos experimentales. En el cálculo de la energía de atomización total se emplearon

las frecuencias experimentales indicadas anteriormente, ya que en general las frecuencias vibracionales del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ no pueden reproducirse bien por medio de los cálculos. Resultó interesante comparar las entalpías de formación halladas con las frecuencias experimentales y con las que resultan de usar las frecuencias calculadas al respectivo nivel de teoría. En la Tabla 1 se listan estos resultados junto con los correspondientes al radical $\text{FC}(\text{O})\text{O}$, el cual no presenta los inconvenientes que tiene el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y posee un espectro vibracional reproducible por medio de cálculos. En el caso del $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ las diferencias encontradas no superan las $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, en cambio, para el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ las diferencias son mayores. Para todos los niveles de teoría la diferencia no supera las $1,7 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Las entalpías de formación estándar de todas estas especies se determinaron también utilizando reacciones isodésmicas. Para las especies que intervienen en estas reacciones se emplearon las entalpías de formación estándar experimentales de las tablas [6], excepto el $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{HFSO}_3)$ que provienen de las referencias [5]. En estos cálculos están consideradas las frecuencias experimentales de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$. Se realizaron cálculos con el funcional B3LYP con la base 6-311+G(3df) y también los modelos *ab initio* G3(MP2)B3, G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df) y, donde era posible, G3B3 y G3//B3LYP/6-311+G(3df). Para las moléculas que poseen átomos de H se utilizó la base 6-311++G(3df,3pd). Para comparar también se hicieron cálculos a los niveles B3LYP/6-311++G(3df,p) y B3LYP/6-311++G(3df,p)//B3LYP/6-311++G(d,p). En la Tabla 2 se dan las reacciones isodésmicas empleadas, las entalpías de éstas reacciones y entalpías de formación derivadas para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}_2$, $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, FCO , $\text{FC}(\text{O})\text{O}$, $\text{FC}(\text{O})\text{O}_2$, $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. Además se dan los respectivos valores promedio a 298 y 0 K.

Como es de esperar, estos valores son en general, mas negativos que los determinados por medio de energías de atomización total. Si bien las reacciones isodésmicas planteadas para un dado compuesto presentan muy diferentes entalpías de reacción, se obtienen a partir de ellas entalpías de formación similares. Se encontró además, que los valores que resultan del empleo de reacciones isodésmicas para un determinado compuesto, presentan menores diferencias entre los distintos niveles de teoría que las derivados por energías de atomización. Por otro lado, de la Tabla 2 se observa también que las diferencias entre los resultados a partir de reacciones isodésmicas y los energías de atomización a cada nivel de teoría dependen del tipo de compuesto. Para todas las especies que contiene átomos de azufre las diferencias van desde valores mayores a 20 kcal mol^{-1} para los niveles de teoría mas bajos, hasta 7 kcal mol^{-1} para los mas altos. En cambio, para las especies que no contienen átomos de azufre estas diferencias son mucho menores. En general no superan las 3 kcal mol^{-1} , excepto para el $\text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ al nivel G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) cuya diferencia es de $5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Esto nos confirma que la estimación de entalpías de formación a partir de energías de atomización es un método que no conduce a valores muy exactos para este tipo de compuestos.

Tabla 1. Energías de atomización total y entalpías de formación a 298 K calculadas para los peróxidos FS(O₂)OO(O)CF, FC(O)OO(O)CF y FS(O₂)OO(O₂)SF (kcal mol⁻¹), (ª entre paréntesis se dan los valores derivados considerando las frecuencias calculadas). Datos termoquímicos de referencia [1].

Nivel de teoría	FS(O ₂)OO(O)CF		FC(O)OO(O)CF		FS(O ₂)OO(O ₂)SF		FS(O ₂)OF		FS(O ₂)O ₂	
	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$
B3LYP/6-311+G(3df)//	780,3	-215,6	812,4	-201,3	744,7	-226,1	395,8	-118,3	411,8	-93,9
B3LYP/6-311+G(d)										
B3LYP/6-311+G(3df)	781,4	-216,9	812,3	-201,2	747,1	-228,8	397,1	-119,7	413,8	-95,7
G3(MP2)B3	792,6	-227,7	816,6	-205,4	---	---	404,1	-126,5	416,6	-98,8
G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)	793,9	-229,3	811,0	-199,9	---	---	405,8	-128,4	418,9	-100,8
CBS-q	792,4	-227,8	810,7	-199,5	770,8	-252,5				
CBS-q//B3LYP/6-311+G(3df)	793,2	-228,6	811,1	-200,0	772,3	-254,0				

Nivel de teoría	FCO		FC(O)O ₂		FC(O)O		FS(O ₂)O		FS(O ₂)OCO	
	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$	ΣD_0	$\Delta H^\circ_{f,298}$
B3LYP/6-311+G(3df)//	292,1	-44,6	443,1	-78,8	398,8	-93,0	-92,8	-108,5	626,4	-138,0
B3LYP/6-311+G(d)										
B3LYP/6-311+G(3df)	292,1	-44,6	443,1	-78,8	398,9	-93,0	-92,8	-110,1	627,6	-139,3
G3(MP2)B3	290,4	-43,0	441,2	-76,8	393,9	-88,1	-88,0	-109,3	635,2	-146,7
G3(MP2)//B3LYP/6-311+G(3df)	290,2	-42,9	440,8	-76,5	393,9	-88,1	-87,9	-111,6	636,8	-148,5
G3B3	290,2	-42,6	441,7	-77,3	394,4	-88,6	-88,5	-111,7		
G3//B3LYP/6-311+G(3df)	290,1	-42,6	441,4	-77,1	394,4	-88,6	-88,4	-114,6		

Con respecto a las entalpías de formación de los radicales $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y $\text{FC}(\text{O})\text{O}$, a pesar de que se consideran más exactos los resultados que surgen a partir de reacciones isodésmicas considerando las frecuencias experimentales de ambos radicales, es necesario resaltar que las diferencias que se presentan con los resultados de usar las frecuencias calculadas (valores entre corchetes de la Tabla 2) están dentro de los errores que tiene este método de estimación de entalpías de formación ($\pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$). En particular, como puede verse de la Tabla 2, en el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ estas diferencias no superan las $1,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ y en el $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ las $0,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Nos referiremos de ahora en adelante a los resultados derivados teniendo en cuenta las frecuencias vibracionales experimentales. Para el radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$, se encontró que los valores determinados por medio de reacciones isodésmicas presentan notables diferencias con los que surgen de energías de atomización total (de $14,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ al $\text{B3LYP}/6-311++\text{G}(3\text{df},\text{p})//\text{B3LYP}/6-311++\text{G}(\text{d},\text{p})$ hasta 5 kcal mol^{-1} para $\text{G3}/\text{B3LYP}/6-311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$). No ocurre lo mismo para el radical $\text{FC}(\text{O})\text{O}$, donde hay un mayor acuerdo entre los resultados de los dos métodos (diferencias de hasta $1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para los resultados obtenidos con el funcional B3LYP y $0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ para los modelos $\text{G3}(\text{MP2})$ y G3).

El valor obtenido a partir de las reacciones isodésmicas de la Tabla 2 para el $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}) = -119,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ es $7,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estable que el propuesto por Benson de $-127 \pm 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, el cual se derivó de la entalpía del equilibrio $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF} \leftrightarrow 2 \text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ y el valor estimado de $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}) = -276 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ [8]. Se registró además, un valor similar al de Benson determinado a partir de métodos de aditividad de enlaces [9]. Para verificar nuestro valor se calculó la entalpía de la reacción $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{O} + \text{F}$, utilizando el valor de $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}) = -136,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (proveniente de las reacciones isodésmicas de la Tabla 2 calculadas al $\text{G3}(\text{MP2})//\text{B3LYP}/6-311++\text{G}(3\text{df},3\text{pd})$) y el $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{F}) = 18,94 \text{ kcal mol}^{-1}$ [6]. Así se obtuvo un valor de $35,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ que es $2,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ mayor al valor experimental de $33,1 \pm 0,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, determinado a partir de datos cinéticos de disociación [10,11] y recombinación [12]. Se consideró entonces más apropiado determinar la entalpía de formación correspondiente al radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ es a partir de la energía de disociación experimental $D_e(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}-\text{F}) = 33,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ y del $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}) = -136,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, anteriormente mencionados. Así surge que $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}) = -122,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, que se recomendará para la entalpía de formación del radical $\text{FS}(\text{O}_2)\text{O}$ por no incluir la problemática de las frecuencias vibracionales del radical.

Tabla 2. Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación (kcal mol⁻¹). Valor promedio a 0 K entre paréntesis. Los datos termoquímicos se extrajeron de la referencia [6].

FS(O₂)OO(O)CF

- 1) $\text{HFSO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{F}_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF} + \text{CH}_3\text{F} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 2) $\text{HFSO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{F}_2\text{CO} \rightarrow \text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF} + \text{CH}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$

Reac.	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)B3	G3(MP2)//B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)						
	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$						
1	-2,4	-235,8	-0,23	-233,7	-1,4	-234,8	-1,6	-235,0	-3,9	-237,3	-3,9	-237,3
2	5,0	-238,9	7,0	-236,9	5,9	-238,0	5,8	-238,1	4,3	-239,6	4,3	-239,6
Prom.		-237,4		-235,3		-236,4		-236,6		-238,5		-238,5

-238,5 (-235,6)

FC(O)OO(O)CF

- 1) $2 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{F}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF} + 2 \text{CH}_3\text{F} + 2 \text{H}_2\text{O}$
 2) $2 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{CH}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{FC}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{CF} + 4 \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Reac.	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)B3	G3(MP2)//B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)						
	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$						
1	-13,6	-203,6	-13,7	-203,7	-13,4	-203,4	-13,8	-203,8	-15,4	-205,4	-15,4	-205,4
2	-90,3	-197,6	-94,2	-201,5	-94,2	-201,5	-93,7	-201,0	-97,0	-204,3	-97,6	-204,9
Prom.		-200,6		-202,6		-202,5		-202,4		-204,9		-205,2

-205,2 (-203,4)

Tabla 2. (Continuación)

FS(O₂)OO(O₂)SF

- 1) 2 HF₂SO₃ + H₂O₂ → FS(O₂)OO(O₂)SF + 2 H₂O
 2) 2 HF₂SO₃ + CH₃O₂H → FS(O₂)OO(O₂)SF + CH₃OH + H₂O

Reac.	B3LYP/ 6-311++G(d,p)		B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)		B3LYP/ 6-311++G(3df,p)		B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		CBS-q ++G(3df,3pd)			
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$		
1	11,9	-265,0	16,8	-260,1	14,2	-262,7	14,2	-262,7	5,4	-271,5	8,04	-268,8
2	19,2	-268,2	24,0	-263,4	21,5	-265,9	21,6	-265,8	13,7	-273,7	16,1	-271,3
Prom.		-266,6		-261,8		-264,3		-264,3		-272,6		-270,1 (-266,2)

FS(O₂)OF

- 1) 2 HF₂SO₃ + F₂O → FS(O₂)OF + H₂O
 2) HF₂SO₃ + F₂O → FS(O₂)OF + HOF

Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)		B3LYP/ 6-311++G(3df,p)		B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		G3(MP2)/B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)	
	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$
1	26,2	-134,7	23,2	-136,2	23,2	-136,2	23,4	-136,1
2	18,3	-134,5	16,8	-136,0	16,8	-136,0	16,8	-136,0
Prom.		-134,6		-136,1		-136,1		-136,1

Tabla 2. (Continuación)

<i>FS(O₂)O₂</i>										
1)	HFSO ₃ + HO ₂ → FS(O ₂)O ₂ + H ₂ O									
2)	HFSO ₃ + CH ₃ O ₂ → FS(O ₂)O ₂ + CH ₃ OH									
Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(3df,p)	B3LYP/6-311++G(3df,p)	G3(MP2)/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)B3	G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o
1	12,4	-106,5	10,6	-108,3	10,6	10,6	11,0	-107,9	10,8	-108,1
2	21,4	-108,4	19,7	-110,1	19,9	19,9	20,6	-109,2	20,3	-109,5
Prom.		-107,5		-109,2		-109,1		-108,6		-108,8 (-106,8)
<i>FCO</i>										
1)	CH ₃ + F ₂ CO → FCO + CH ₃ F									
2)	CH ₃ + F ₂ CO + CH ₃ O + H ₂ O → FCO + CH ₃ F + CH ₃ OH + OH									
Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(3df,p)	B3LYP/6-311++G(3df,p)	G3(MP2)B3	G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o		
1	9,91	-43,5	10,0	-43,5	9,84	9,84	11,6	-41,9	11,6	-41,9
2	26,1	-41,9	26,2	-41,8	26,1	26,1	24,6	-43,4	25,1	-42,9
Prom.		-42,7		-42,7		-42,8		-42,7		-42,4
Reac.	G3B3	G3//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o	ΔH _{r,298} ^o		
1	12,0	-41,5	12,1	-41,4						
2	25,3	-42,7	25,6	-42,4						
Prom.		-42,1		-41,9 (-42,0)						

Tabla 2. (Continuación)

FC(O)O₂

- 1) CH₃ + F₂CO + H₂O₂ → FC(O)O₂ + CH₃F + H₂O
- 2) CH₃OH + F₂CO + HO₂ → FC(O)O₂ + CH₃F + H₂O

Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(3df,p)		B3LYP/6-311++G(3df,3pd)		G3(MP2)/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$
1	-17,0	-76,1	-17,0	-76,1	-18,7	-77,8
2	0,0144	-75,4	-0,107	-75,5	-0,746	-76,2
Prom.		-75,8		-75,8		-77,0

Reac.	G3//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)		G3(MP2)B3		G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$
1	-18,6	-77,7	-18,7	-77,8	-18,3	-77,4
2	-0,820	-76,3	-0,746	-76,2	-0,760	-76,2
Prom.		-77,0		-77,0		-76,8

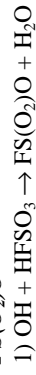
Reac.	G3//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)		G3(MP2)B3		G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$
1	-18,6	-77,7	-18,3	-77,4	-18,3	-77,4
2	-0,820	-76,3	-0,835	-76,3	-0,769	-75,8
Prom.		-77,0		-76,9		-75,8

Tabla 2. (Continuación). Los valores entre corchetes corresponden a los resultados con frecuencias calculadas.

FC(O)O								
1) $\text{CH}_3\text{O} + \text{F}_2\text{CO} \rightarrow \text{FC(O)O} + \text{CH}_3\text{F}$								
2) $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{F}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FC(O)O} + \text{CH}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}_2$								
Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(3df,p)	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$		
1	-6,1[-5,9]	-6,0[-5,7]	-6,1[-5,8]	-90,5[-90,2]	-3,9[-3,8]	-88,3[-88,2]	-3,6[-3,4]	-88,0[-87,8]
2	20,0[20,2]	20,0[20,3]	20,1[20,4]	-91,6[-91,3]	23,5[23,6]	-88,2[-88,1]	23,5[23,7]	-88,2[-88,0]
Prom.	-91,1[-90,9]	-91,1[-90,8]	-91,1[-90,8]	-91,1[-90,8]		-88,3[-88,2]		-88,1[-87,9]
Reac.	G3B3	G3//B3LYP/6-311++G(3df,3pd)						
	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}^\circ$
1	-4,1[-4,0]	-88,5[-88,4]	-4,0[-3,7]	-88,4[-88,1]				
2	23,2[23,3]	-88,5[-88,4]	23,1[23,4]	-88,6[-88,3]				
Prom.	-88,5[-88,4]		-88,5 (-87,9)	-88,2]				

Tabla 2. (Continuación). Los valores entre corchetes corresponden a los resultados con frecuencias calculadas.

FS(O₂)O



Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,p)// B3LYP/6-311++G(d,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,p)	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	G3(MP2)B3	G3(MP2)//B3LYP/6-311 ++G(3df,3pd)	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$
1	-10,2[-11,8]	-123,5[-125,1]	-11,7[-12,6]	-11,7[-12,6]	-125,0[-125,9]	-117,7[-119,2]	-4,7[-5,6]	-118,0[-118,9]	-119,1[-120,1]
2	6,0[4,3]	-121,9[-123,6]	4,5[3,6]	4,6[3,7]	-123,3[-124,2]	-119,2[-120,8]	8,7[7,1]	8,8[7,8]	-119,1[-120,1]
Prom.		-122,7[-124,4]		-124,2[-125,1]		-118,5[-120,0]			-118,6[-119,5]
Reac.	G3B3	G3//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)							
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$
1	-5,4[-6,9]	-118,7[-120,2]	-5,7[-6,7]	-119,0[-120,0]					
2	7,8[6,3]	-120,1[-121,6]	7,8[6,8]	-120,1[-121,1]					
Prom.		-119,4[-120,9]		-119,6 (-117,6)[-120,6]					

Tabla 2. (Continuación)

FS(O₂)OCO

- 1) HF₂SO₃ + F₂CO + CH₃OH + CH₃ → FS(O₂)OCO + 2 CH₃F + H₂O
- 2) HF₂SO₃ + H₂CO + CH₃OH + CH₃ → FS(O₂)OCO + 2 CH₄ + H₂O
- 3) HF₂SO₃ + F₂CO + CH₃OH + CHF₂ → FS(O₂)OCO + 2 CH₂F₂ + H₂O

Reac.	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)			mPW/MPW91/6-311++G(3df,3pd)			B1LYP/6-311++G(3df,3pd)			B3PW91/6-311++G(3df,3pd)		
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$
1	11,2	-155,7		14,7	-152,2		11,6	-155,3		13,8	-153,1	
2	-28,7	-154,3		-28,3	-153,9		-27,8	-153,4		-28,8	-154,4	
3	3,8	-152,4		6,6	-149,6		3,8	-152,4		6,1	-150,1	
Prom.		-154,1	-152,3		-151,9	-150,1		-153,7	-151,9		-152,5	-150,7

Reac.	PBE/MP2/6-311++G(3df,3pd)			G3(MP2)/B3LYP/6-311++G(3df,3pd)		
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$
1	15,0	-151,9		12,4	-154,5	
2	-28,9	-154,5		-28,4	-154,0	
3	6,8	-149,4		2,3	-153,9	
Prom.		-151,9	-150,1		-154,1	-152,5

Reac.	B3LYP/6-311++G(d,p)			B3LYP/6-311++G(3df,p)//B3LYP/6-311++G(d,p)		
	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$
1	9,3	-157,6		11,5	-155,4	
2	-29,1	-154,7		-28,9	-154,5	
3	1,8	-154,4		4,2	-152,0	
Prom.		-155,6	-153,9		-154,0	-152,2

En la Tabla 3 se dan los valores de las entalpías de formación a 0 y 298 K recomendadas para cada una de las especies estudiadas en este capítulo. En general se consideraron como valores recomendables a las entalpías de formación derivadas a partir de reacciones isodésmicas a los niveles de teoría más altos (G3//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) para las especies mas pequeñas, G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) para la mayoría de los compuestos que contienen azufre, excepto el FS(O₂)OO(O₂)SF que se consideró el resultado al CBS-q//B3LYP/6-311++G(3df,3pd) por limitaciones computacionales). Para el radical FS(O₂)O el valor sugerido proviene de considerar la entalpía de formación del FS(O₂)OF y de la energía de disociación FS(O₂)O-F, como se explicó anteriormente. Se estima un error de ± 2 kcal mol⁻¹ en todas las propiedades termoquímicas derivadas en este trabajo.

La entalpía de formación de -41,9 kcal mol⁻¹ dada aquí para el FCO, está en razonable acuerdo con el valor de -44,6 \pm 2,0 kcal mol⁻¹ obtenido a partir de otro grupo de reacciones isodésmicas al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) [13] y con el resultado de cálculos *ab initio* de alto nivel de -44,1 \pm 0,5 kcal mol⁻¹ [14]. Además, no es muy diferente al valor -38,5 \pm 2,0 kcal mol⁻¹ dado en tablas recientes de parámetros termoquímicos [6]. La entalpía de formación del radical FC(O)O, de -88,5 kcal mol⁻¹, es intermedia entre los diferentes valores conocidos: -85,2 \pm 2,8 kcal mol⁻¹ determinado a partir de experimentos de afinidades electrónicas [15]; -86,0 kcal mol⁻¹ [16]; -90,9 calculado al nivel G2 [17]. El presente $\Delta H_{f,298}^{\circ}(\text{FC}(\text{O})\text{O}_2) = -76,9$ kcal mol⁻¹ es similar a -76,1 \pm 4 kcal mol⁻¹ derivado previamente al nivel de teoría B3LYP/6-311++G(d,p) empleando reacciones isodésmicas [18]. Para las entalpías de formación de los peróxidos FC(O)OO(O)CF y FS(O₂)OO(O₂)SF se conocen los siguientes valores: -202,9 \pm 4 kcal mol⁻¹, para el primero (a partir de otra serie de reacciones isodésmicas al nivel B3LYP/6-311++G(d,p) [18]) y -276 \pm 3 kcal mol⁻¹ [8], para el segundo. Estando este último en mayor desacuerdo con el valor de -270,1 kcal mol⁻¹ obtenido en este trabajo. Por otro lado, no tenemos conocimiento de que se hayan reportado datos de las entalpías de formación de las otras especies calculadas aquí.

Es importante señalar que si se conocieran datos termoquímicos más exactos para las moléculas que intervienen en las reacciones isodésmicas, sería posible reevaluar las entalpías de formación de las Tablas 2 y 3, teniendo en cuenta las respectivas entalpías de reacción listadas en la primera de ellas.

Tabla 3. Valores de entalpía de formación a 0 y 298 K (en kcal mol⁻¹) recomendados para FCO, FC(O)O, FC(O)O₂, FC(O)OO(O)CF, FS(O₂)O, FS(O₂)O₂, FS(O₂)OF, FS(O₂)OO(O)CF, FS(O₂)OCO y FS(O₂)OO(O₂)SF. El error estimado es de ±2 kcal mol⁻¹. ^a: realizado por este grupo de trabajo (referencia [19]).

Molécula	$\Delta H_{f,0}^{\circ}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$
FCO	-42,0	-41,9
FC(O)O	-87,9	-88,5
FC(O)O ₂	-75,8	-76,9
FC(O)OO(O)CF	-203,4	-205,2
FSO ₂ ^a	-95,0	-96,2
FS(O ₂)O	-120,0	-122,0
FS(O ₂)O ₂	-106,8	-108,8
FS(O ₂)OF	-134,0	-136,2
FS(O ₂)OO(O)CF	-235,6	-238,5
FS(O ₂)OO(O ₂)SF	-266,2	-270,1
FS(O ₂)CO	-152,5	-154,3

II. Cálculo de las entalpías de formación estándar de especies relacionadas con el análisis del sistema FS(O₂)OO(O₂)SF/(ClCO)₂/He

Se calcularon por medio de reacciones isodésmicas las entalpías de formación estándar de las especies FS(O₂)OCl, (ClCO)₂ y ClCOCO, necesarias para el estudio de la energética de varias reacciones propuestas en el mecanismo que explica la fotólisis a 193 nm de mezclas de FS(O₂)OO(O₂)SF/(ClCO)₂/He.

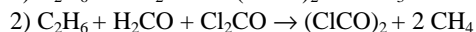
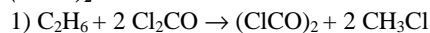
Tabla 4. Entalpías de las reacciones isodésmicas y entalpías de formación a 298 K para FS(O₂)OCl, (ClCO)₂ y ClCOCO expresadas en kcal mol⁻¹ a los niveles de teoría B3LYP/6-311++G(3df,3pd), G3(MP2)B3 y G3(MP2)//B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Entre paréntesis se dan los valores a 0 K y en negrita se dan los valores recomendados. Los datos termoquímicos empleados se extrajeron de la referencia [6].

FS(O₂)OCl

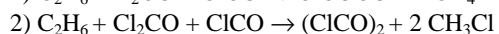
- 1) ClOH + HFSO₃ → FS(O₂)OCl + H₂O
- 2) Cl₂O + 2 HFSO₃ → 2 FS(O₂)OCl + H₂O

Reac.	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		G3(MP2)B3		G3(MP2)//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)	
	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$\Delta H_{r,298}$
1	5,1	-135,0	3,8	-136,3	3,6	-136,5
2	12,7	<u>-135,1</u>	10,8	<u>-136,0</u>	10,5	<u>-136,2</u>
Prom.		-135,1		-136,2		-136,4 (-134,3)

Tabla 4. (Continuación).

(CICO)₂

Reac.	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		G3(MP2)B3		G3(MP2)//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		
	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	
1		8,0	-78,4	7,8	-78,6	7,8	-78,6
2		-14,8	<u>-78,0</u>	-14,9	<u>-78,1</u>	-15,2	<u>-78,4</u>
Prom.			-78,2		-78,4		-78,5 (-78,0)

CICOCO

Reac.	B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		G3(MP2)B3		G3(MP2)//B3LYP/ 6-311++G(3df,3pd)		
	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	$\Delta H_{r,298}^\circ$	$\Delta H_{r,298}$	
1		-15,3	-31,6	-12,9	-29,2	-12,9	-29,2
2		7,4	<u>-32,1</u>	9,8	<u>-29,7</u>	10,1	<u>-29,4</u>
Prom.			-31,9		-29,5		-29,3 (-29,4)

III. Cálculo de las entalpías de formación estándar de especies de especies da la forma F₂SO_x, ClFSO_x, Cl₂SO_x y ClSO_x (x=1, 2)

Se efectuaron cálculos para obtener las entalpías de formación a 298 K de las especies F₂SO, F₂SO₂, FCISO, FCISO₂, Cl₂SO, Cl₂SO₂, ClSO y ClSO₂. Para ello se utilizaron las reacciones isodérmicas que se muestran en la Tabla 5. Los valores recomendados se dan en negrita. Las entalpías de formación así obtenidas pueden compararse con los valores obtenidos a partir de entalpías de disociación y energías de atomización que se dan en las Tablas 6 y 7. Los cálculos se realizaron mediante la teoría de los funcionales de la densidad, en particular con el funcional híbrido B3LYP con las bases 6-311++G(d,p) y 6-311++G(3df,p), y los métodos *ab initio* CBS-4M y CBS-q. Los valores de $\Delta H_{f,298}^\circ$ de las moléculas y átomos empleados en las reacciones isodérmicas y en las disociaciones y atomizaciones se extrajeron de la referencia [7], exceptuando los valores de $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{SF}_2)=-71\text{kcal mol}^{-1}$ [8] y $\Delta H_{f,298}^\circ(\text{HSO})=-4.4\text{ kcal mol}^{-1}$ [19].

Los resultados indican que las entalpías de formación encontradas a partir de reacciones isodésmicas son 3-5 kcal mol⁻¹ más bajas que las calculadas por medio de entalpías de disociación y energías de atomización. Esto es similar a lo hallado en un trabajo previo realizado en este laboratorio [19]. Por otro lado, los valores son más parecidos entre si a medida que aumenta el nivel de cálculo, como puede verse en los resultados de los métodos CBS-4M y CBS-q.

Tabla 5. Entalpías de las reacciones isodésimicas y entalpías de formación en kcal mol⁻¹ a 298 K de las especies F₂SO, F₂S₂O₃, FCISO, FCISO₂, Cl₂S₂O, Cl₂S₂O₂, ClSO y ClSO₂.

Reacciones Isodésimicas	B3LYP/ 6-311++G(d,p)		B3LYP/ 6-311++G(3df,p)		CBS-4M		CBS-q	
	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$	$\Delta H^\circ_{r,298}$	$\Delta H^\circ_{f,298}$
F₂SO								
CF ₃ O+SH+2 SF ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 F ₂ SO+SF+HSO+CF ₃ OH	-70.2	-142.9	-71.9	-143.8	-63.3	-139.4	-67.3	-141.5
CH ₃ O ₂ +SH+2 SF ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 F ₂ SO+SF+HSO+CH ₃ O ₂ H	-35.7	-142.5	-38.0	-143.1	-35.7	-142.0	-35.7	-142.0
2 HO ₂ +SH ₂ +2 SF ₂ +H ₂ SO ₄ →2 F ₂ SO+2 HSO+2 H ₂ O ₂	-40.2	-141.7	-46.5	-144.9	-41.2	-142.2	-41.5	-142.4
HO ₂ +SH+4 SF ₂ +HF ₂ SO ₃ +FSO ₂ →4 F ₂ SO+HSO+2 SF+ H ₂ O ₂	-79.1	-141.4	-84.0	-142.6	-77.9	-141.1	-81.4	-142.0
CH ₃ O ₂ +SH+4 SF ₂ +HF ₂ SO ₃ +FSO ₂ →4 F ₂ SO+HSO+2 SF+CH ₃ O ₂ H	-77.3	-141.0	-82.2	-142.2	-78.4	-141.3	-81.0	-141.9
		-142.0	-143.3	-143.3		-141.2		-142.0
F₂S₂O								
2 HO ₂ +SH ₂ +SF ₂ +H ₂ SO ₄ →2 F ₂ S ₂ O ₂ +2 HSO+2 H ₂ O ₂	-40.0	-176.3	-13.2	-185.5	-11.7	-184.0	-11.4	-183.7
HO ₂ +SF ₂ +SH+HF ₂ SO ₃ →F ₂ S ₂ O ₂ +HSO+SF+ H ₂ O ₂	-2.4	-179.6	-6.5	-183.7	-5.6	-182.8	-6.0	-183.2
CH ₃ O ₂ +SF ₂ +SH+HF ₂ SO ₃ →F ₂ S ₂ O ₂ +HSO+SF+CH ₃ O ₂ H	-0.6	-177.9	-4.7	-182.0	-6.2	-183.5	-5.6	-181.9
HO+SH+2 SF ₂ +HF ₂ SO ₃ +FSO ₂ →2 F ₂ S ₂ O ₂ +2 SF+HSO+H ₂ O	-39.2	-176.0	-50.5	-181.7	-46.0	-179.4	-52.1	-182.5
CF ₃ O+2 SF ₂ +SH+HF ₂ SO ₃ +FSO ₂ →2 F ₂ S ₂ O ₂ +2 SF+CF ₃ OH	-38.6	-175.3	-49.5	-180.8	-47.0	-179.5	-52.5	-182.3
		-177.0	-182.7	-182.7		-181.8		-182.7
FCISO								
HO+SH+SF ₂ +SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 FCISO+HSO+SF+H ₂ O	-48.2	-99.0	-46.5	-98.1	-34.1	-91.9	-38.3	-94.0
HO ₂ +SH+SF ₂ +SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 FCISO+HSO+SF+H ₂ O ₂	-15.9	-98.7	-13.3	-97.4	-7.0	-94.2	-7.4	-94.4
2 HO ₂ +SH ₂ +SF ₂ +SCl ₂ +H ₂ SO ₄ →2 FCISO+2 HSO+2 H ₂ O ₂	-17.6	-97.0	-20.0	-98.3	-13.0	-94.8	-12.8	-94.7
HO+SH ₂ +SF ₂ +2 SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ +FSO ₂ →4 FCISO+HSO+SH+H ₂ O	-62.8	-96.5	-62.2	-96.3	-47.3	-92.6	-52.9	-94.0
CH ₃ O+SH ₂ +SF ₂ +2 SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ +FSO ₂ →4 FCISO+HSO+SH+CH ₃ OH	-46.9	-96.3	-46.0	-96.0	-35.9	-93.5	-40.8	-94.7
		-97.5	-97.2	-97.2		-93.4		-94.4
FCISO₂								
2 HO ₂ +SH ₂ +SCl ₂ +2 HF ₂ SO ₃ →2 FCISO ₂ +2 HSO+2 H ₂ O ₂	22.2	-133.6	18.5	-135.5	19.4	-135.0	20.4	-134.5
2 CH ₃ O ₂ +SH ₂ +SCl ₂ +2 HF ₂ SO ₃ →2 FCISO ₂ +2 HSO+2 CH ₃ O ₂ H	25.9	-131.9	22.0	-133.8	18.5	-135.6	21.3	-134.2
4 HO ₂ +2 SH ₂ +SF ₂ +SCl ₂ +2 H ₂ SO ₄ →2 FCISO ₂ +4 HSO+4 H ₂ O ₂	15.5	-131.2	3.0	-137.4	6.1	-135.8	7.6	-135.1
HO+SH ₂ +SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ +FSO ₂ →2 FCISO ₂ +HSO+SH+H ₂ O	-12.1	-130.1	-19.1	-133.6	-15.1	-131.6	-19.7	-133.9
HO ₂ +SH ₂ +SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ +FSO ₂ →2 FCISO ₂ +HSO+SH+ H ₂ O ₂	20.2	-129.8	14.0	-132.8	11.9	-133.9	11.2	-134.3
		-131.3	-134.6	-134.6		-134.4		-134.4

Cl₂SO										
2 HO ₂ +SH ₂ +2 SCl ₂ +H ₂ SO ₄ →2 Cl ₂ SO ₂ +2 HSO ₂ +2 H ₂ O ₂	1.9	-53.9	2.6	-53.6	9.2	-50.3	12.1	-48.8		
HO ₂ +2 SCl ₂ +SH+HF ₂ SO ₃ →2 Cl ₂ SO+HSO+SF ₂ + H ₂ O ₂	3.6	-55.5	9.3	-52.7	15.1	-49.7	17.6	-48.5		
CH ₃ O ₂ +SH+2 SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 Cl ₂ SO+HSO+SF ₂ +CH ₃ O ₂ H	5.4	-54.7	11.0	-51.8	14.7	-50.0	18.0	-48.4		
HO+SH+4 SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ +FSO ₂ →4 Cl ₂ SO+2 SF ₂ +HSO+H ₂ O	-27.2	-53.7	-19.1	-51.7	-4.3	-48.0	-4.9	-48.2		
CH ₃ O+SH+4 SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ +FSO ₂ →4 Cl ₂ SO+HSO+2 SF ₂ +CH ₃ OH	-11.3	-53.5	-2.9	-51.4	7.0	-48.9	7.2	-48.9		
		-54.3		-52.2		-49.4		-48.6		
Cl₂SO₂										
2 HO ₂ +SH ₂ +SCl ₂ +H ₂ SO ₄ →Cl ₂ SO ₂ +2 HSO ₂ +2 H ₂ O ₂	20.2	-85.3	16.0	-89.5	16.9	-88.7	19.7	-85.8		
HO ₂ +SCl ₂ +SH+HF ₂ SO ₃ →Cl ₂ SO ₂ +HSO+SF ₂ + H ₂ O ₂	21.8	-88.6	22.7	-87.7	22.8	-87.6	25.1	-85.3		
CF ₃ O+SH+SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →Cl ₂ SO ₂ +HSO+SF ₂ +CF ₃ OH	-9.9	-87.7	-9.5	-87.3	-5.3	-83.1	-6.2	-84.0		
2 HO ₂ +SH ₂ +2 SCl ₂ +F ₂ SO ₂ +H ₂ SO ₄ →2 Cl ₂ SO ₂ +2 HSO+SF ₂ +2 H ₂ O ₂	39.9	-83.1	34.2	-86.0	32.1	-87.0	35.6	-85.3		
2 CH ₃ O+SH ₂ +2 SCl ₂ +F ₂ SO ₂ +H ₂ SO ₄ →2 Cl ₂ SO ₂ +2 HSO+SF ₂ +2 CH ₃ OH	7.1	-82.7	0.3	-86.1	0.7	-85.9	-2.1	-87.3		
		-85.5		-87.3		-86.5		-85.5		
ClSO										
CH ₃ O+SH+SF ₂ +SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 ClSO+SF ₂ +HSO+CH ₃ OH	-47.2	-34.7	-40.8	-31.5	-22.2	-22.2	-29.1	-25.7		
CH ₃ O ₂ +SH+SF ₂ +SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 ClSO+SF ₂ +HSO+CH ₃ O ₂ H	-29.6	-34.3	-22.1	-30.6	-7.0	-23.0	-9.9	-24.5		
HO ₂ +SH+SF ₂ +SCl ₂ +HF ₂ SO ₃ →2 ClSO+SF ₂ +HSO+H ₂ O ₂	-31.4	-35.2	-23.9	-31.4	-6.5	-22.7	-10.3	-24.6		
2 CH ₃ O ₂ +2 SH+SCl ₂ +H ₂ SO ₄ →2 ClSO+2 HSO+2 CH ₃ O ₂ H	-32.8	-32.6	-29.1	-30.7	-14.8	-23.6	-16.9	-24.7		
2 HO ₂ +2 SH+SCl ₂ +H ₂ SO ₄ →2 ClSO+2 HSO+2 H ₂ O ₂	-34.5	-34.3	-32.6	-32.4	-13.8	-23.0	-17.7	-25.0		
		-34.2		-31.3		-22.9		-24.9		
ClSO₂										
2 HO+2 SH+SCl ₂ +2 HF ₂ SO ₃ →2 ClSO ₂ +SF ₂ +2 HSO+2 H ₂ O	-49.7	-65.8	-43.0	-62.4	-23.7	-52.7	-27.8	-54.8		
2 HO ₂ +2 SH+SCl ₂ +2 HF ₂ SO ₃ →2 ClSO ₂ +SF ₂ +2 HSO+2 H ₂ O ₂	14.9	-65.2	23.3	-60.9	30.4	-57.4	34.0	-55.6		
2 CH ₃ O+2 SH+SCl ₂ +2 HF ₂ SO ₃ →2 ClSO ₂ +SF ₂ +2 HSO+2 CH ₃ OH	-18.0	-64.8	-10.6	-61.1	-1.1	-56.3	-3.7	-57.6		
2 CH ₃ O ₂ +2 SH+SCl ₂ +2 HF ₂ SO ₃ →2 ClSO ₂ +SF ₂ +2 HSO+2 CH ₃ O ₂ H	-18.5	-63.5	26.9	-59.3	29.5	-58.0	34.8	-55.3		
4 HO ₂ +SH ₂ +2 SH+SCl ₂ +2 H ₂ SO ₄ →2 ClSO ₂ +4 HSO+4 H ₂ O ₂	8.1	-62.7	7.9	-62.8	17.1	-58.2	21.1	-56.2		
		-64.4		-61.3		-56.5		-55.9		

Tabla 6. Entalpías de formación a 298 K a partir de entalpías de disociaciones y energías de atomización para las especies F_xCl_ySO y $F_xCl_ySO_2$ en kcal mol⁻¹.

Método	F₂SO			ClF₂SO			Cl₂SO				
	$F_2SO \rightarrow F + FSO$ $\Delta H_{r,298}^{\circ}$	$F_2SO \rightarrow O + F_2S$ $\Delta H_{r,298}^{\circ}$	Atomización $\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$ClF_2SO \rightarrow Cl + FSO$ $\Delta H_{r,298}^{\circ}$	Atomización $\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$Cl_2SO \rightarrow Cl + ClSO$ $\Delta H_{r,298}^{\circ}$	Atomización $\Delta H_{f,298}^{\circ}$				
B3LYP/6-311+G(d)	74.8	-125.7	108.2	-119.6	-98.0	41.7	-82.7	-54.7	37.7	-43.4	-12.9
B3LYP/6-311+G(3df)	87.9	-138.8	125.5	-136.9	-133.6	50.9	-91.9	-86.4	43.4	-49.7	-41.1
CBS-4M	88.3	-139.2	129.6	-141.0	-135.0	53.5	-94.5	-90.0	55.7	-48.8	-48.0
CBS-q	89.1	-140.0	130.8	-142.2	-135.6	52.0	-93.0	-88.4	50.4	-46.4	-43.0

Método	F₂SO₂			ClF₂SO₂			Cl₂SO₂		
	$F_2SO_2 \rightarrow F + FSO_2$ $\Delta H_{r,298}^{\circ}$	Atomización $\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$ClF_2SO_2 \rightarrow Cl + FSO_2$ $\Delta H_{r,298}^{\circ}$	Atomización $\Delta H_{f,298}^{\circ}$	$Cl_2SO_2 \rightarrow Cl + ClSO_2$ $\Delta H_{r,298}^{\circ}$	Atomización $\Delta H_{f,298}^{\circ}$			
B3LYP/6-311+G(d)	81.5	-158.7	-110.7	41.7	-82.7	-66.8	40.7	-75.5	-22.4
B3LYP/6-311+G(3df)	97.6	-174.8	-166.3	50.9	-91.9	-117.6	51.9	-85.2	-69.2
CBS-4M	100.5	-177.7	-175.6	53.5	-94.5	-130.0	59.0	-86.0	-85.3

CBS-q	102.2	-179.4	-176.9	52.0	-93.0	-128.8	56.1	-83.5	-80.1
-------	-------	--------	--------	------	-------	--------	------	-------	-------

Tabla 7. Entalpías de formación a 298 K a partir de entalpías de disociaciones y energías de atomización para las especies ClSO₂ y ClSO en kcal mol⁻¹.

Método	ClSO ₂		ClSO	
	ClSO ₂ →Cl+SO ₂ ΔH ^o _{r,298}	Atomización ΔH ^o _{f,298}	ClSO→Cl+SO ΔH ^o _{r,298}	Atomización ΔH ^o _{f,298}
B3LYP/6-311+G(d)	6.0	-48.0	44.2	-4.2
B3LYP/6-311+G(3df)	12.0	-54.0	52.6	-23.8
CBS-4M	16.8	-58.9	50.3	-21.2
CBS-q	10.4	-52.5	53.5	-21.7

Referencias

- [1] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, D.J. Frurip, in K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd (Eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, Vol 15, Wiley-VCH, New York, 2000, pp. 147-211.
- [2] C.H. Warren, *Chem. Phys. Lett.*, 68 (1979) 407.
- [3] G.A. Argüello, H. Grothe, M. Kronberg, H. Willner and H.G. Mack, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 17525.
- [4] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [5] M.W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1998), Fourth Edition., Monograph No. 9.
- [6] *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/>.
- [7] W.B. DeMore, S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, C.E. Kolb, M.J. Molina, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling*. Evaluation Number 12, JPL Publication 97-4, 1997. <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/>.
- [8] S. W. Benson, *Chem. Rev.*, 78 (1978) 23.
- [9] M.A. Grela and A.J. Colussi, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 10150.
- [10] J. Czarnowski, E. Castellano and H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 57 (1968) 249.
- [11] G. von Ellenrieder and H.J. Schumacher, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 60 (1968) 49.
- [12] A. E. Croce de Cobos, C. J. Cobos and E. Castellano, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 274.
- [13] M. P. Badenes, E. Castellano, C. J. Cobos, A. E. Croce and M. E. Tucceri, *Chem. Phys.*, 253 (2000) 205-217.
- [14] D.A. Dixon and D. Feller *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 8209.
- [15] D.W. Arnold, S.E. Bradforth, E. H. Kim and D.M. Neumark, *J. Chem. Phys.*, 102 (1995) 3493.
- [16] T.S. Dibble and J.S. Francisco, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 11694.
- [17] W.F. Schneider, M.M.Mariq and J.S. Francisco, *J. Phys. Chem.*, 103 (1995) 6601.
- [18] M. P. Badenes, E. Castellano, C. J. Cobos, A. E. Croce and M. E. Tucceri, *Chem. Phys.Lett.*, 303 (1999) 482.
- [19] M. P. Badenes, M. E. Tucceri, C.J. Cobos, *Z. Phys. Chem.*, 214 (2000) 1193.