

Índice

Introducción y objetivos	1
Parte I: Parte experimental	
Capítulo I.1: Técnica experimental	5
I.1.1. Fotólisis flash con láser. Espectroscopía de absorción	5
I.1.2. Equipamiento utilizado	6
I.1.3. Análisis de las señales obtenidas	13
I.1.4. Reactivos empleados	14
I.1.5. Referencias	15
Capítulo I. 2:	
Fotólisis del sistema FS(O₂)OF/O₂/CO/SF₆ a 193 nm.	
Recombinación del radical FS(O₂)O con el radical FC(O)O y con CO	17
I.2.1. Introducción y objetivos	17
I.2.2. Mecanismo y cinética de los experimentos	18
I.2.3. Tratamiento teórico	31
I.2.4. Conclusiones	33
I.2.5. Referencias	33
Capítulo I.3:	
La cinética y el mecanismo de la fotólisis simultánea de peróxido de bisfluorosulfurilo, FS(O₂)OO(O₂)SF, y cloruro de oxalilo, (ClCO)₂, a 193 nm	36
I.3.1. Introducción y objetivos	36
I.3.2. Fotólisis de FS(O₂)OO(O₂)SF a 193 nm	36
I.3.3. Fotólisis de FS(O₂)OF a 193 nm en presencia de Cl₂	43
I.3.4. Fotólisis simultánea de FS(O₂)OO(O₂)SF y (ClCO)₂ a 193 nm.	50
I.3.5. Conclusiones	61
I.3.6. Referencias	63

Capítulo I.4:	
Recombinación del radical FSO₂ con el radical FS(O₂)O y con O₂	65
I.4.1. Introducción y objetivos	65
I.4.2. Mecanismo y cinética de los experimentos correspondientes a la fotólisis de FS(O₂)O(O₂)SF	66
I.4.3. Mecanismo y cinética de los experimentos en presencia de O₂	75
I.4.4. Tratamiento teórico	76
I.4.5. Conclusiones	77
I.4.6. Referencias	78

Parte II: Cálculos mecanocuánticos y análisis cinéticos teóricos

Capítulo II.1:

Introducción teórica	81
II.1.1. Cálculos mecanocuánticos	81
A. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	82
B. Métodos <i>ab initio</i>. Teoría Gaussian-3.	83
II.1.2. Modelos cinéticos teóricos empleados	84
A. Teoría de reacciones unimoleculares a bajas presiones	88
B. Constante específica de velocidad para reacciones unimoleculares	94
C. Teoría de reacciones unimoleculares a altas presiones	96
D. Expresiones simples para las constantes de velocidad en el rango de fall-off.	101
II.1.3. Referencias	102

Capítulo II.2:

Cálculos termoquímicos y cinéticos relacionados con el sistema FS(O₂)O + FC(O)O y FS(O₂)O + CO	105
II.2.1. Estudio teórico del peróxido FS(O₂)OO(O)CF	106
A. Geometría y frecuencias vibracionales armónicas	106
B. Estudio teórico de las rotaciones internas del peróxido FS(O₂)OO(O)CF	115
C. Análisis teórico de la energética de la reacción FS(O₂)O+FC(O)O→	

FS(O ₂)OO(O)CF	121
D. Análisis cinético teórico de la reacción FS(O₂)O + FC(O)O →FS(O₂)OO(O)CF	123
II.2.2. Estudio teórico del radical FS(O₂)OCO	126
A. Geometría y frecuencias vibracionales armónicas	126
B. Estudio teórico de las rotaciones internas del radical FS(O₂)OCO	130
C. Análisis teórico de la energética de la reacción FS(O₂)O + CO	134
D. Cálculos cinéticos teóricos de la reacción FS(O₂)O + CO.	137
II.2.3. Conclusiones	138
II.2.4. Referencias	140
Capítulo II.3:	
Cálculos termoquímicos y cinéticos relacionados con el sistema FS(O₂)OO(O₂)SF/(ClCO)₂/He	142
II.3.1. Análisis teórico de la energética de algunas reacciones relacionadas con este sistema	142
II.3.2. Análisis cinético teórico de la reacción Cl+FS(O₂)O+M→FS(O₂)OCl+M	144
II.3.3. Análisis cinético teórico de la reacción ClCO*→Cl+CO	147
II.3.4. Referencias	148
Capítulo II.4:	
Cálculos termoquímicos y cinéticos relacionados con el sistema FSO₂+FS(O₂)O y FSO₂+O₂	149
II.4.1. Análisis teórico de la energética de algunas reacciones Relacionadas con este sistema	149
II.4.2. Análisis cinético teórico de la reacción FSO₂+FS(O₂)O→FS(O₂)O(O₂)SF	150
II.4.3. Análisis teórico de la cinética de la reacción FSO₂+O₂→FS(O₂)O₂	152
II.4.4. Referencias	153
Apéndice A:	
Estudio teórico de las entalpías de formación estándar de especies de interés que contienen azufre, fluor y cloro	154

I. Cálculo de las entalpías de formación estándar de especies relacionadas con $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O})\text{CF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OCO}$	155
II. Cálculo de las entalpías de formación estándar de especies relacionadas con el análisis del sistema $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}/(\text{ClCO})_2/\text{He}$	167
III. Cálculos de las entalpías de formación estándar de especies de la forma F_2SO_x , FCISO_x , Cl_2SO_x y ClSO_x ($x=1,2$)	168
Referencias	174