

Ministerio de Educación de La Nación

Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Química y Farmacia



Estudio cinético de la descomposición térmica del
fluoruro de clorilo en fase gaseosa

T E S I S

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129

presentada para optar al grado de Doctor en Química

7
B. 24372



Lic. en Química Mateo Jorge Heras

1957

El presente trabajo, realizado en el Instituto Superior de Investigaciones de la Facultad de Química y Farmacia, bajo la dirección del Profesor Dr. Hans J. Schumacher, constituye la tesis, que para optar al título de Doctor en Química, elevo a la consideración de las autoridades correspondientes.

La realización del presente trabajo ha sido posible gracias a la dirección, ayuda y consejos del Director y personal del Instituto. El Dr. Hans J. Schumacher ha orientado el trabajo con el criterio que poseen los investigadores avezados; además por su experiencia me ha brindado consejos muy útiles para el desenvolvimiento de mi vida profesional. El Dr. Pedro J. Aymonino ha seguido de cerca la parte experimental desde los comienzos. El Dr. Juan E. Sicre me ha dado indicaciones sobre la forma de considerar los resultados experimentales, errores, etc. El personal técnico ha solucionado satisfactoriamente los problemas que se le han presentado.

Todos ellos son acreedores a mi más profundo agradecimiento.

A mis padres.

A mi esposa.

Un gran número de reacciones que aparentan ser monomoleculares, son en realidad reacciones complejas, pudiéndose comprobar que en ellas el paso inicial lo constituye una reacción monomolecular, con producción de radicales no saturados, que inician una serie de reacciones en cadena.

Rice y Herzfeld dedujeron mecanismos para descomposición de moléculas orgánicas, y demostraron que estas reacciones pueden ser de primer y segundo orden, o de un orden intermedio, dependiendo de la naturaleza de la cadena y de las etapas de ruptura.

Según estos autores, en la descomposición de los hidrocarburos saturados, cetonas, aldehídos y varios éteres, tendrían singular importancia las reacciones en cadena.

No contamos entonces con abundancia de datos para analizarlos a la luz de las teorías actuales. Por esto es importante desde el punto de vista teórico, disponer de datos de reacciones monomoleculares que muestren un primer orden puro a presiones no muy elevadas, y posean una transición al segundo orden dentro de valores de presión que permitan la verificación experimental de su comportamiento.

La descomposición térmica del N_2O_5 es monomolecular y de primer orden puro hasta presiones del orden de la décima de milímetro de Hg, pero muestra una transición al segundo orden a presiones muy bajas, centésimas de milímetro de Hg, donde es muy difícil sino imposible hacer verificaciones experimentales con resultados exactos.

El F_2O , en el ámbito de presiones investigado, desde 1 a 760 mm de Hg, se descompone según un segundo orden.

Otro óxido de fluor, el F_2O_2 (1), a presiones comprendidas entre 1 y 100 mm de Hg, posee una reacción de descomposición monomolecular con valores para la constante de reacción que dependen de la presión, no llegándose a regiones de primer o segundo orden puro, lo que indica que en el intervalo estudiado, la reacción se encontraba en su zona de transición.

El comportamiento del Cl_2O_7 (2), satisface las necesidades citadas, pues se descompone según un primer orden puro a 60 mm de Hg, y posee una transición al segundo orden a una presión estimada en 0,1 mm Hg.

Schmitz y Schumacher (3) prepararon por primera vez el $FClO_2$ por reacción directa del F_2 con ClO_2 diluidos con gases inertes. Aymonino (4), hizo el estudio cinético de la formación de esta sustancia, llegando a la conclusión de que se trataba de una reacción homogénea bimolecular.

Por ser el $FClO_2$ una molécula sencilla, de pocos átomos, con pocos grados de libertad excitados, reúne las condiciones necesarias para realizar en base a su comportamiento en la descomposición térmica en fase gaseosa, conclusiones directas.

Como la finalidad del trabajo exigía el estudio de la reacción homogénea, y la acción catalítica decreciente del vidrio, Vitreosyl y Vycor (5) sobre reacciones secundarias con gran porcentaje de heterogéneas, se recurrió al cuarzo puro fundido para la construcción de los elementos que se encuentren en contacto

con el FC10_2 antes o durante la medida.

El presente trabajo tiene por objeto determinar el orden y la homogeneidad de la reacción de descomposición térmica del FC10_2 .

Con los datos obtenidos experimentalmente se han calculado: k_{∞} , coeficiente de temperatura, energía de activación, factor de acción o frecuencia, factor de choque, vida media de la molécula activada, fracción de moléculas activadas y grados de libertad excitados.

PREPARACION DEL FC10₂

Para la preparación del FC10₂ se siguió el método descrito por Schmitz y Schumacher, (3), que consiste en hacer reaccionar en un aparato seco F₂ y ClO₂ diluidos con gases inertes.

El método ha sufrido modificaciones según diversos autores; Schmeisser M. y Ebenhöch F.L.(6), hacen burbujear lentamente una corriente de F₂ en una solución de ClO₂ en halocarbonos tales como CCl₄ o CCl₃F, mantenida a baja temperatura.

Sicre J.E. y Schumacher H.J. (5), hacen reaccionar directamente el F₂ con el ClO₂ a temperaturas de 50 a 55 °C bajo cero, sin diluir los reactivos, obtuvieron así el FC10₂ puro sin necesidad de posteriores destilaciones.

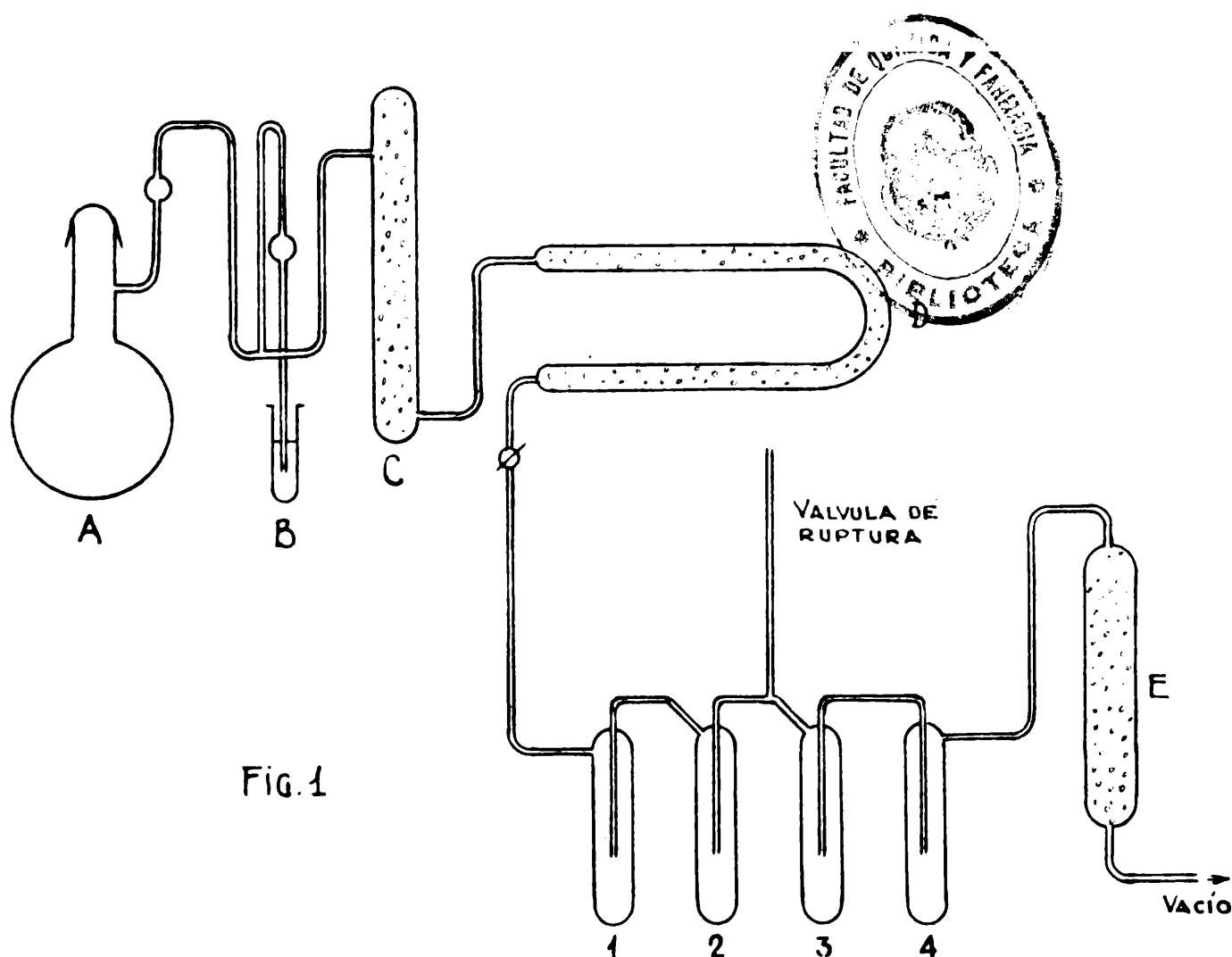
No obstante las modificaciones realizadas y en razón de la experiencia adquirida en este Instituto de que el método original de Schmitz y Schumacher no es superado por las modificaciones posteriores en sencillez de operación, seguridad, ahorro de tiempo, éste fue el método que se empleó en la preparación del FC10₂.

Preparación del ClO₂.

El dióxido de Cloro se obtuvo por reacción directa del ácido sulfúrico sobre una mezcla de clorato de potasio y ácido oxálico a temperatura de 45-50 °C según el método de Bray, (7), modificado por Schmidt y col.,(8).



El aparato enteramente construido en vidrio Pyrex, (fig. 1) estaba constituido por un balón de reacción de un litro, A, sumergido en baño de agua mantenido a 45-50 °C. Para conocer la sobrepresión del ClO_2 se colocó un manómetro de H_2SO_4 , B, a continuación del mismo un absorbedor cargado con Cl_2Ca , C, y otro con P_2O_5 , D, para retener el agua producida en la reacción.



El ClO_2 producido se purificó mediante destilaciones sucesivas realizadas en el tren de trampas colocado a continuación del absorbedor con P_2O_5 .

Las primeras porciones de ClO_2 se destinaron a purgar elaa-

parato, cuando se había eliminado totalmente el aire del sistema se condensaba el ClO_2 seco en la trampa, 1, sumergida en baño de nieve carbónica-alcohol, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, pasando a la atmósfera el CO_2 .

Las destilaciones se realizaron separando primeramente una fracción de cabeza a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ y recogiendo una fracción media destilada también a esa temperatura y condensada en aire líquido.

El procedimiento fué repetido recogiendo la fracción útil en la trampa, 3, provista de válvula de ruptura.

Las fracciones de cola de cada destilación se separaron de la fracción media cortando las trampas que las contenían, abandonándolas luego al aire libre para evitar riesgos.

La trampa 3, provista de válvula de ruptura se soldó luego a una de las ramas del saturados del aparato de reacción entre F_2 y ClO_2 .

La trampa 4 y el absorbedor E cargado con cal sodada, se colocó con el solo objeto de proteger la bomba de vacío.

Obtención del Flúor.

El F_2 se obtuvo por electrólisis del FK.FK (4) fundido. Se trabajó con una intensidad de 4,4 amperes, que produce aproximadamente dos litros de F_2 por hora.

Antes de comenzar la operación de obtención del FClO_2 se hizo funcionar la celda durante un día para electrolizar las impurezas y el agua contenidas en el electrolito y luego para purgar la tubería de conducción, operación que se realizó manteniendo abierta la válvula de diafragma, 1, y cerradas las 2 y 3. (fig. 2).

Una vez purgada la tubería de conducción se cerró la válvula 1, y abriendo la 2 se hizo circular el F_2 por el aparato durante

cuatro horas, manteniendo cerrada la llave 6 y abiertas la 7,8 y9.

Para retener impurezas condensables, fluocarbones y agua, la corriente de F_2 se hizo circular por dos trampas sumergidas en aire líquido.

El manómetro, C, nos indicaba la presión de F_2 en la línea y simultáneamente servía de válvula de escape en caso de obturarse la línea.

Reacción entre el F_2 y el ClO_2 .

El arrastre del ClO_2 hacia el balón de reacción se hizo con una corriente de O_2 cuya presión se determinaba en el manómetro D, y su caudal, 16 litros por hora, se leía en el caudalímetro E.

Para retener partículas sólidas se intercaló una placa filtrante F, y para secar la corriente de O_2 una trampa G sumergida en aire líquido.

La trampa con el ClO_2 , provista de válvula de ruptura, I, se soldó a una de las ramas del saturador H, se hizo vacío, e introduciendo la trampa I en baño de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el saturador H en aire líquido, se procedió a romper la válvula y destilar el ClO_2 hacia el saturador, que funciona según el mismo principio que el absorbedor de Winkler. Cuando todo el ClO_2 había pasado al saturador se cortó con soplete en el punto indicado en la figura, separando así la trampa que originalmnete contenía al ClO_2 .

Previniedo cualquier explosión en el recipiente de reacción, se intercaló la espiral J, con el fin de amortiguar la onda explosiva y evitar que la misma se propague hasta el recipiente que contiene el ClO_2

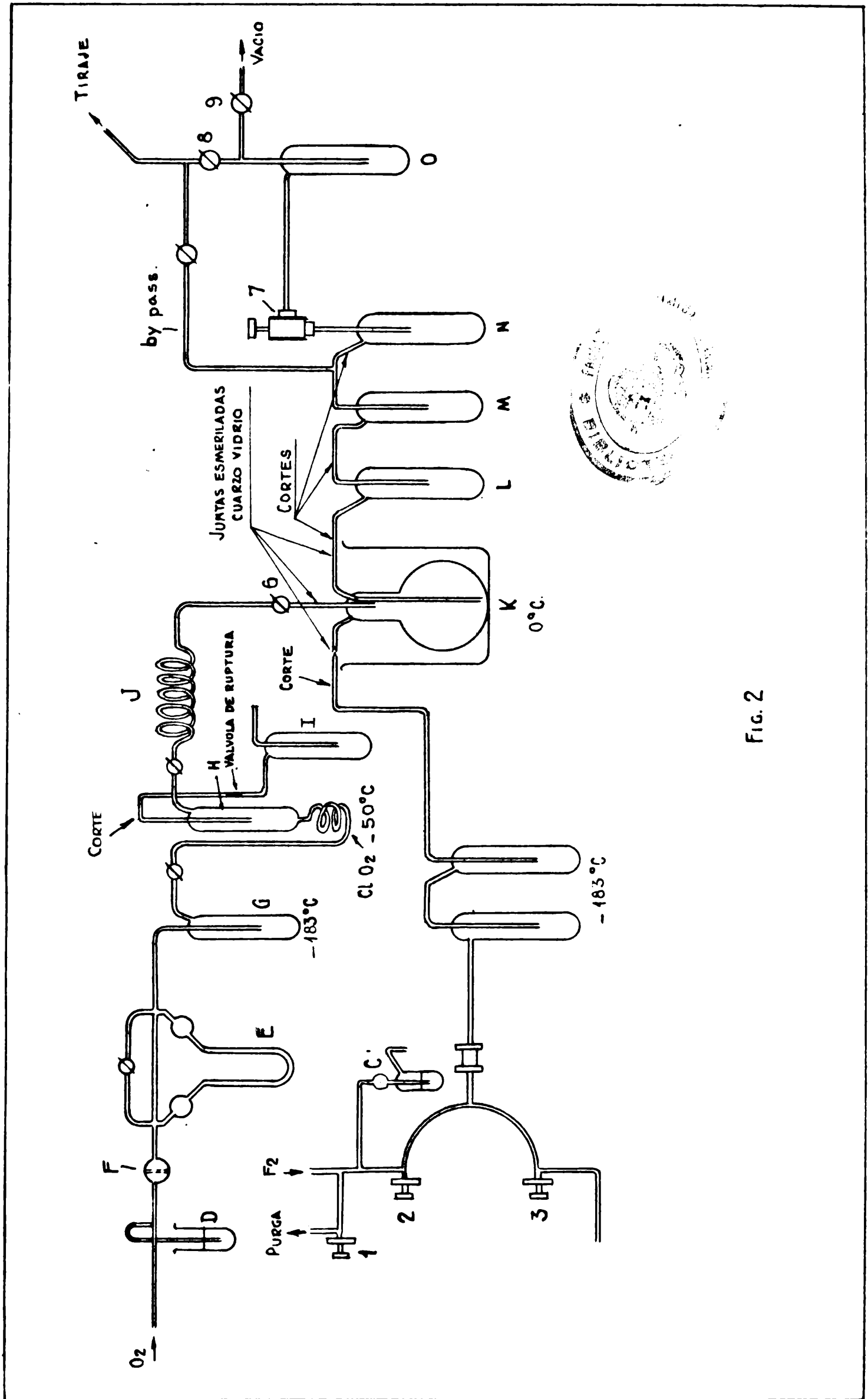


FIG. 2

La llave 6 se encontraba muy próxima al recipiente de reacción y se mantenía cerrada durante la purga con F_2 , si no se procediese de la manera indicada se acumularía F_2 en la espiral, que reaccionaría a temperatura ambiente con la corriente de O_2 saturada de ClO_2 , con riesgo de explosión.

El balón de reacción K era de cuarzo y se unía a las líneas de F_2 y ClO_2 mediante juntas esmeriladas cuarzo-vidrio, cuya hermeticidad se aseguró con grasa Halocarbon.

Las trampas subsiguientes L, M y N eran también de cuarzo, (5)-.

El ClO_2 arrastrado por la corriente de O_2 seco, se encontraba con el F_2 , también seco, en el balón de reacción K, sumergido totalmente en un baño a $0^\circ C$; a esta temperatura la producción de $FClO_2$ se desarrollaba sin inconvenientes.

El $FClO_2$ formado en estas condiciones era retenido en su totalidad en la trampa L, sumergida en aire líquido.

Durante la operación para evitar la pérdida de carga ocasionada por la válvula de aluminio 7, la circulación de gases en exceso se hizo por un "by pass" que los conducía directamente al tiraje.

Las trampas M y O se mantuvieron sumergidas en aire líquido para retener impurezas que podrían introducirse en caso de reabsorción.

Después de catorce horas de circulación de O_2 , se agotó totalmente el ClO_2 contenido en el saturador, se cerró la llave 6 y se suspendió el pasaje de O_2 .

El producto contenido en la trampa L era de color oscuro, indudablemente debido a la presencia de óxidos superiores de Cloro.

Una vez terminado el ClO_2 , se reemplazó el baño de aire líquido en que se encontraba sumergida la trampa L por uno de $-50\text{ }^\circ\text{C}$, destilando de esa manera en corriente de F_2 su contenido, que se recibía en la trampa N sumergida en baño de aire líquido.

Cuando se dejaba fundir el sólido recogido en la trampa N, el líquido se presentaba de color amarillo.

Después de esta destilación se suspendió el pasaje de F_2 , cortándose con soplete en el punto que se indica, quedó así el FClO_2 con un exceso muy grande de F_2 , más de un litro, durante cuatro días. Después de ese tiempo, y colocando en baños de aire líquido y hielo las trampas L y N, respectivamente, se volvió el contenido a la primera de ellas.

Este pasaje de la trampa L a N y viceversa se hicieron para poner en contacto en fase gaseosa el F_2 y los óxidos de cloro facilitando así su reacción.

La intensidad de coloración del producto recogido en L había disminuido apreciablemente, quedando en N una sustancia similar a la obtenida como residuo de la primera destilación. (Cl_2O_6)

Manteniendo la trampa L sumergida en aire líquido se hizo vacío en el sistema con trompa de agua, eliminándose de esa manera el exceso de F_2 y el residuo que había quedado en N después de la última destilación.

Cuando se había eliminado gran parte del F_2 se procedió a aislar el balón de reacción del tren de trampas, posteriormente se evacuó el sistema con bomba mecánica y difusora de mercurio y colocando la trampa L en un baño de $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ se destiló una porción de cabeza que quedó retenida en O.

Con baño a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en L y aire líquido en M se recogió una fracción media, quedando en L la cola o residuo de destilación, que se separó cortando con soplete en el punto que se indica, abriéndose luego la trampa al aire libre.

La operación de destilación se repitió de M a N, desechándose también una fracción de cabeza destilada a $-95\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un resto de cola que quedó en la trampa M.

El $FC10_2$ así purificado, quedó en la trampa N, que se soldó luego en el aparato destinado al estudio cinético.

El $FC10_2$ obtenido por este procedimiento es incoloro y puro. (5).

PARTE EXPERIMENTAL

La descomposición térmica del FC10_2 a volumen y temperatura constantes, se produce con aumento de presión.



Si en las condiciones citadas realizamos el estudio de cómo es esa variación respecto al tiempo, podremos con los datos así obtenidos y los que de ellos puedan derivarse, llenar el cometido expuesto en la introducción.

El aparato se construyó en base a esas exigencias, y en líneas generales no difiere de otros que se emplearon en el Instituto para realizar experiencias de cinética. (fig. 3).

Se construyeron en cuarzo los elementos que se encontraban en contacto con el FC10_2 antes o durante la medida; recipiente de reacción, 1; instrumento de cero, 2; (espiral de Bodenstein); trampa conteniendo el FC10_2 , 7; y los tubos capilares empleados para la conexión de estos elementos.

El recipiente de reacción y la trampa conteniendo el FC10_2 se cerraban por sendas válvulas de aluminio, A y B, con juntas de Teflón.

La línea de evacuación se construyó en vidrio Pyrex de 10 mm de diámetro y poseía en el sentido de los gases saliendo del recipiente de reacción, una trampa, 3; que enfriada con aire líquido retenía impurezas que podrían introducirse en el recipiente de

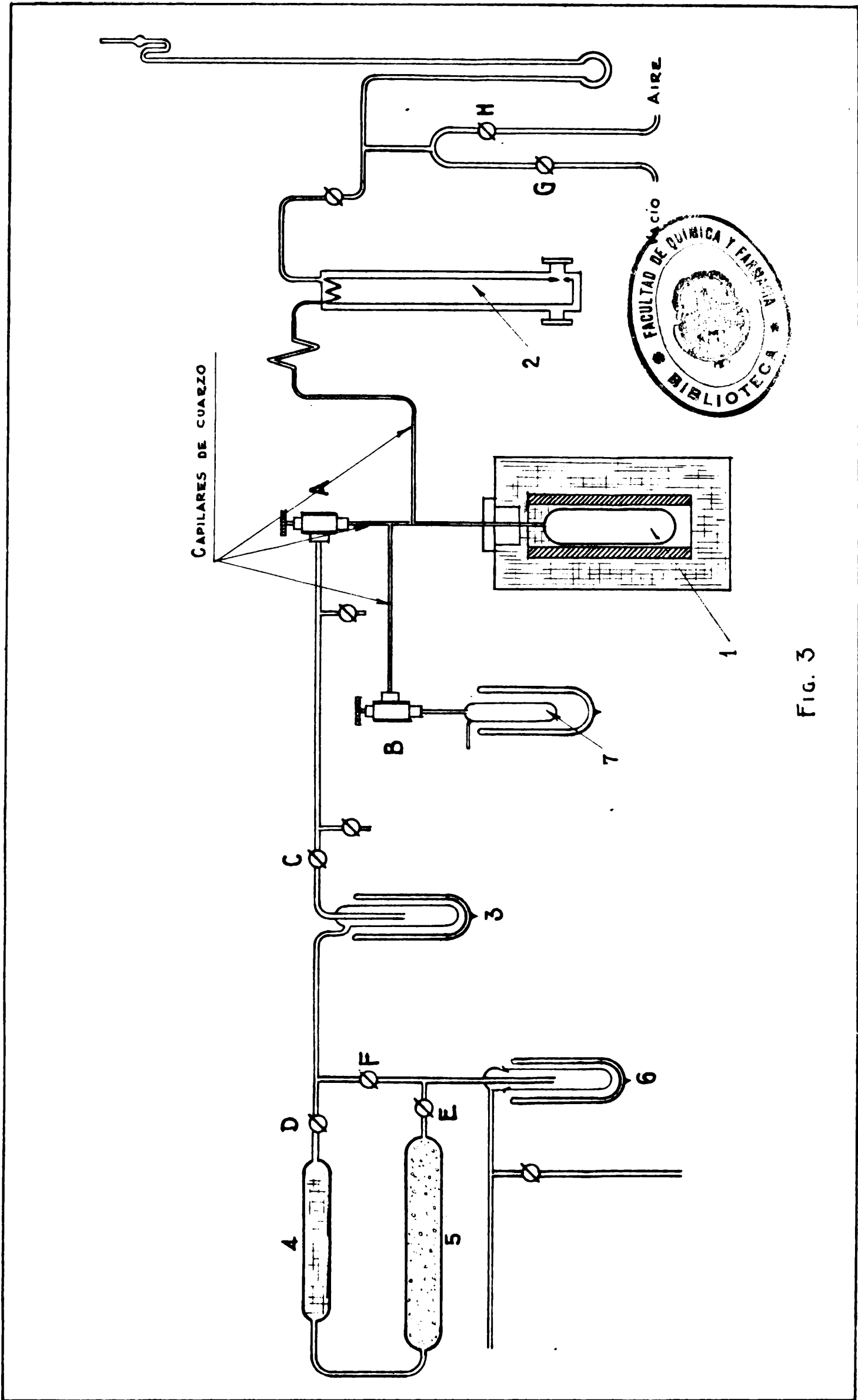


FIG. 3

reacción, como así también la humedad contenida en el aire cuando por requerimientos experimentales era necesario igualar la presión del aparato con la atmosférica.

La bomba mecánica, como así también la difusora de mercurio se encontraban protegidas por un tubo de 300 mm de longitud y 25 mm de diámetro, relleno con lana de vidrio, que se calentaba para destruir el FClO_2 no descompuesto durante la reacción y eliminar el FCl y F_2 ; otro tubo similar (5), relleno con cal sodada, retenía el Cl_2 producido en la reacción.

Para evitar el pasaje de agentes agresivos, se colocó una trampa, 6, en termo con aire líquido, que impedía también la llegada de vapores de mercurio al aparato.

Los tubos con lana de vidrio y cal sodada podían ser puestos fuera del circuito de circulación de gases, pero quedando siempre intercaladas entre el recipiente de reacción y el tren de vacío, las dos trampas sumergidas en aire líquido.

En la porción más inmediata a la válvula A de la línea de vacío. se encontraban soldadas dos ampollas con sus respectivas llaves, destinadas a recoger diferentes fracciones, cuando se realizaban análisis de los productos de reacción.

El requerimiento de temperatura constante fué satisfecho por un horno diseñado y construido a tal efecto en el Instituto. (fig. 4). En base a lo comprobado por el Dr. Basualdo (9), de que en aparatos de cuarzo era necesario llegar a 300 °C para lograr una velocidad cómodamente medible, ésa fué la temperatura base en el cálculo del horno.

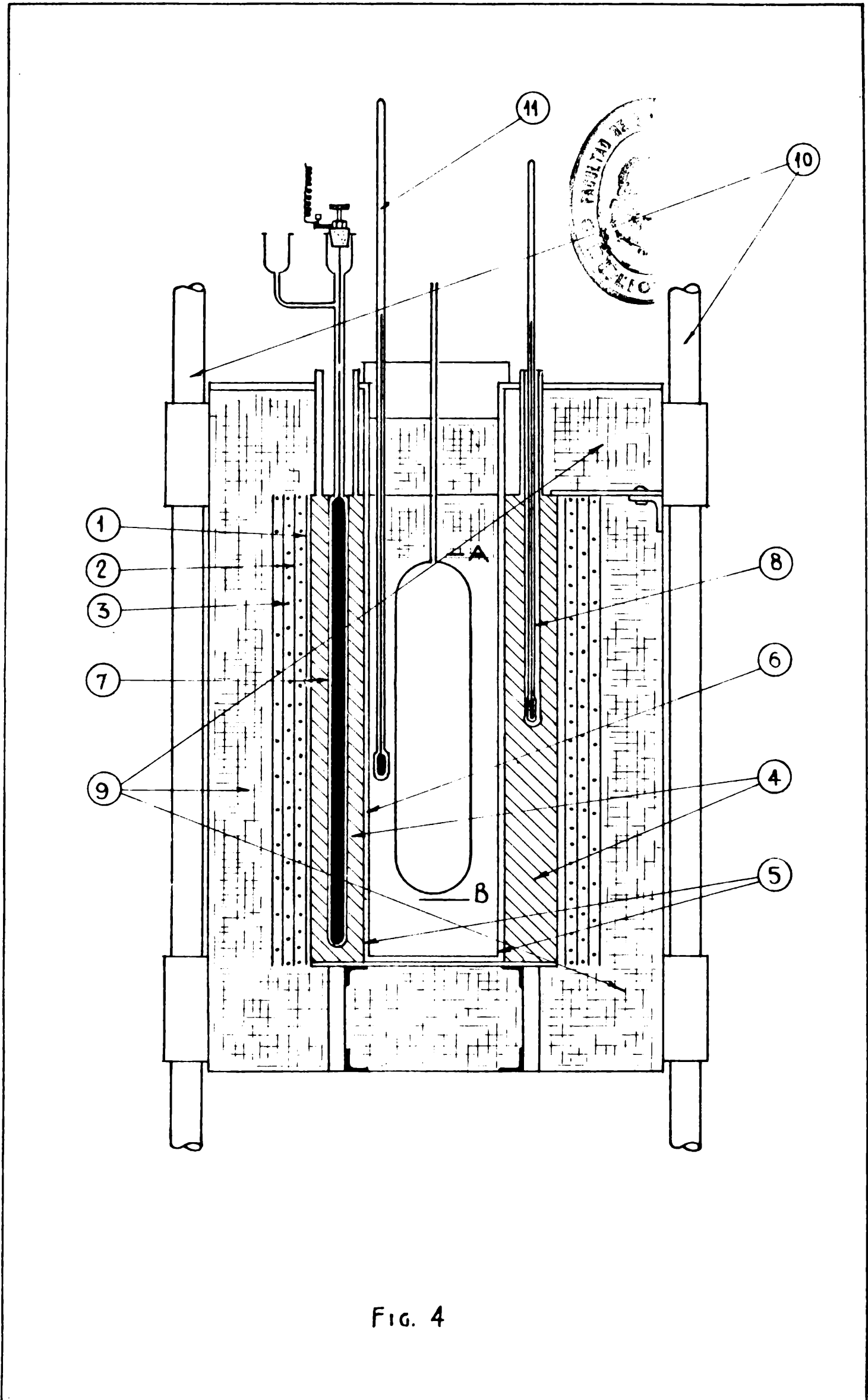


FIG. 4

La temperatura máxima de trabajo no pudo ser mayor de 350 °C ya que a esa temperatura, con los elementos que se contaba, la medida se hacía difícil por lo excesivamente rápido de la reacción.

Dentro de esos límites de temperatura, se pudo emplear satisfactoriamente un termoregulador de mercurio, que accionando un relay electrónico, conecta alternativamente la resistencia de regulación. (fig. 5).

Después de la construcción de dos modelos previos, que se descartaron por demostrar fallas, especialmente rotura de las aislaciones de mica, se construyó el horno que está aún en funcionamiento y en el cual la fragilidad mecánica de la mica fue subsanada intercalando aislaciones de amianto entre cada uno de los arrollamientos, previamente aislados con mica.

El sistema de calentamiento eléctrico está constituido por tres resistencias de alambre Nichrome. Una de regulación con alambre de 0,35 mm y una resistencia de 600 ohms y arrollada sobre el cilindro de aluminio del que se encuentra aislada por una doble capa de mica, 1. Esta resistencia es la que actúa con el termoregulador de mercurio.

Sobre la resistencia de regulación, y aislada por una capa de mica y otra de amianto, se encuentra la resistencia de mantenimiento, cuya disipación compensa las pérdidas del horno con un ligero déficit, que es cubierto por la resistencia de regulación. Las características de la resistencia de mantenimiento son: alambre de 0,55 mm de diámetro con una resistencia total de 180 ohms.

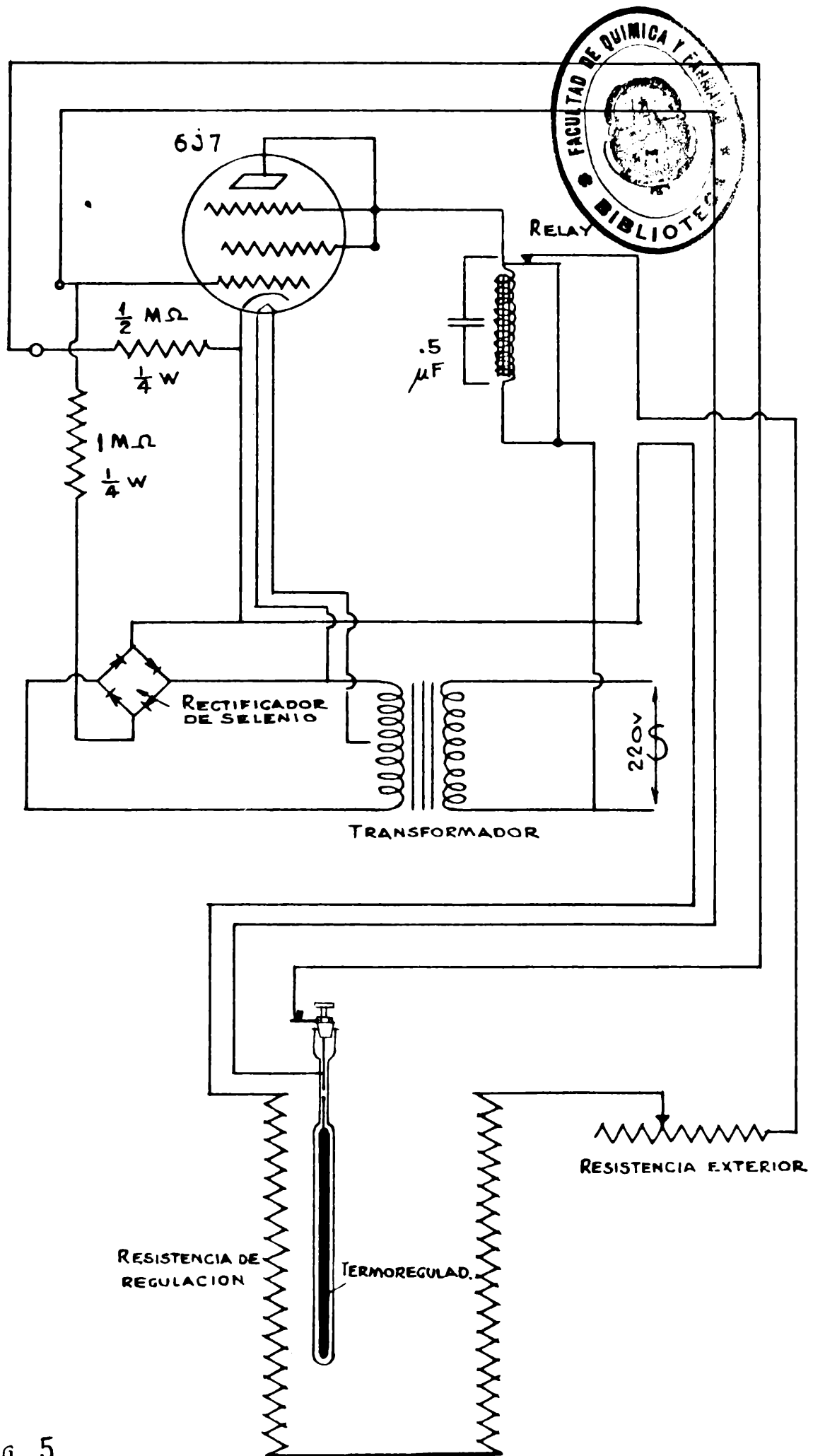


Fig. 5

Las dos resistencias mencionadas están conectadas independientemente una de otra, y poseen cada una, una resistencia exterior variable, conectada en serie de manera de ajustar la disipación de calor al valor necesario para mantener la temperatura de trabajo.

La tercer resistencia se encuentra también aislada de las otras dos por capas de mica y amianto, y se la emplea para las grandes modificaciones de temperatura o para llevar el horno a las proximidades de la temperatura de trabajo, y es de alambre 0,8 mm y tiene una disipación de un Kw.

El cuerpo del horno sobre el cual se encuentran los arrollamientos, lo constituye un cilindro hueco de aluminio, 4, de las siguientes dimensiones: 33,5 cm de longitud y 15,5 cm de diámetro exterior y 9,0 cm de diámetro interior.

La pared interior se encuentra revestida por una capa de amianto, 5, de un cm de espesor y esta a su vez por otra lámina de cobre, 6, de 0,5 mm. Ambas contribuyen a uniformar la temperatura a todo lo largo del horno.

En el espesor de la pared del cilindro de aluminio se han practicado perforaciones longitudinales diametralmente opuestas, una de ellas, de 16 mm de diámetro, 7, y toda la longitud del cilindro aloja el bulbo del termoregulador. la otra, 8, de 8 mm llega hasta la mitad de la generatriz y se utilizó para colocar un termómetro.

Este cilindro con los arrollamientos eléctricos está colocado concéntricamente dentro de otro de chapa de hierro, que le sirve de soporte mecánico, a la vez que deja un espacio de 7 cm

que se relleno con lana de vidrio, 9, a fin de lograr una adecuada aislación térmica.

Todo el sistema se desliza verticalmente sobre dos caños que le sirven de guías, 10,. Dos contrapesos de hierro, unidos al horno por sendos cables de acero, facilitan el desplazamiento cuando es necesario dejar a la vista la ampolla, para colocarla en baños de temperatura determinada, para la destilación de las distintas fracciones que los productos de reacción.

La temperatura del interior del horno se controló con un termómetro patrón marca Schneider, 11, que observado con microscopio, permitía apreciar 0,1 °C.

Antes de comenzar la serie de experiencias se determinó con termocupla el gradiente de temperatura del horno en los puntos A y B (fig. 4), correspondientes a los extremos del recipiente de reacción. A 340 °C el gradiente fue de 0,6 °C.

El sistema de regulación mantuvo la temperatura dentro de 0,1 °C en cada experiencia. El horno funcionó ininterrumpidamente durante 10 meses.

Realización de una experiencia.

Evacuación del aparato. Colocando en termos con aire líquido a las trampas 6 y 3 (fig. 3) se comenzaba haciendo vacío a través de los absorbedores 4 y 5, manteniendo abiertas las válvulas E, D y C, y cerradas las F y A.

Una vez logrado en la línea de evacuación un vacío del orden de 1 mm, se abría la válvula A y simultáneamente accionando las llaves G y H se equilibraba la presión interna y externa de la espiral de Bodenstein, ya que no es aconsejable que la dife-

rencia de presiones sea mayor de 100 mm.

Cuando se habían eliminado los productos de reacción se procedía a cerrar las llaves D y E, y a abrir la F, quedando una línea de circulación de gases con menos pérdidas de carga. En este momento se conectaba la bomba difusora de mercurio.

En la mayor parte de las experiencias la presión residual ha sido de 0,5 mm por sobre el cero del aparato.

Una vez logrado el vacío se cerraba la válvula A y la llave F, quedando el aparato en condiciones de comenzar la experiencia.

Se hacía la lectura de la presión en el aparato después de finalizado el vacío.

Para introducir una determinada cantidad de reactivo se daba la sobrepresión deseada dentro de la camisa de la espiral de Bodenstein, haciendo entrar aire por H, se cambiaba el baño de nieve carbónica-alcohol (-78 °C) en que se encontraba la trampa con el FC10_2 , 7, por otro de alcohol enfriado a una temperatura tal que la presión del reactivo alcanzase el valor deseado para la experiencia.

Observando el puntero de la espiral de Bodenstein, se abría la válvula, B, del recipiente de FC10_2 y cuando este comenzaba a desplazarse se ponía en marcha el cronómetro. Cuando ambos punteros se enfrentaban, se cerraba la válvula B y sin detener el cronómetro, se anotaba el tiempo de entrada del reactivo.

Como resultaba difícil detener la entrada de FC10_2 en el preciso instante en que los punteros se encontraban exactamente

enfrentados, la coincidencia de los mismos se lograba accionando las llaves G y H, determinando así el tiempo y presión para la primer lectura.

Con los datos de "Tiempo de entrada del reactivo" y "Tiempo hasta la primer lectura" conociendo la velocidad de descomposición, era posible determinar la presión de FC10_2 en el momento de comenzar la experiencia .

Se continuaban haciendo lecturas a intervalos de Δp aproximadamente iguales, hasta que se hubiese completado el 80% de la reacción.

La presión final se determinó en algunos casos experimentalmente, dejando que transcurrieran 10 tiempos medios, lo que aseguraba que se había completado el 99% de la reacción.

En otras experiencias se realizó la determinación de presión final por medios analíticos, basados en la cantidad de reactivo descompuesto en el transcurso de un tiempo medio.

El método gráfico consiste en trazar $\sum \Delta p$ en abcisas y $\Delta p / \Delta t$ en ordenadas, se obtiene una recta que intersecta al eje de abcisas en el valor correspondiente a la presión final.

Análisis químico de los productos de reacción.

Después de completadas algunas experiencias de alta presión, se realizó el análisis de los productos de reacción, por dos procedimientos: uno físico consistente en la medida de tensión de vapor de las distintas fracciones, separadas por destilación; otro químico, recogiendo dichas fracciones en ampollas adecuadas al efecto y realizando la disolución e hidrólisis en algunos casos, de las

fracciones separadas.

Sobre las soluciones así obtenidas se determinaron Fluoruros por el método de Rowley y Churchill (10), poder oxidante, consumo de álcali, cloruros totales y sílice proveniente del F_4Si .

Por sus tensiones de vapor se pudieron separar sin inconvenientes el oxígeno, cuya presión se determinó por diferencia; una fracción constituida principalmente por cloro y otra por una mezcla de F_4Si , un resto de $FClO_x$ y FCl como lo demostró posteriormente el análisis químico.

La destilación del F_4Si se realizó sumergiendo el recipiente de reacción en baño de pentano a $-130\text{ }^{\circ}C$, a esa temperatura el F_4Si tiene una tensión de vapor de 11 mm y el cloro 0,16 mm, de manera que la separación pudo hacerse casi cuantitativamente.

La ampolla donde se recogía la fracción de F_4Si , se encontraba sumergida en aire líquido.

Una vez separado el F_4Si , se determinó la tensión de vapor de la fracción de cloro, los valores hallados experimentalmente concordaban con los teóricos, posteriormente esta fracción fué destilada hacia la otra ampolla para análisis.

Con el objeto de determinar la tensión de vapor de la fracción de F_4Si , ésta se volvió al recipiente de reacción. Los valores hallados eran más altos que los que podían esperarse del F_4Si ; ejemplo: a $-126\text{ }^{\circ}C$ al F_4Si puro le corresponden 20 mm, sin embargo a esa temperatura se leyeron 92,3 mm, éste fué el hecho que indujo a suponer la presencia de FCl , suposición que fué confirmada posteriormente por dos caminos a) análisis químico y b) análisis físico.

a) análisis químico. Al hacer la determinación de hipocloritos, se obtuvo un valor que concordaba con el que era dable esperar de la hidrólisis del FCl. Si el poder oxidante medido se hubiese debido a hipocloritos provenientes de la hidrólisis de cloro, al hacer la determinación de cloruros totales se hubiese encontrado un número de moles doble que de hipoclorito.

Por otra parte, la separación de la fracción analizada se realizó a una temperatura tal que, como hemos dicho, era casi cuantitativa.

b) análisis físico. Dada la reactividad del FCl era de suponer que calentando el recipiente de reacción a una temperatura de 500-600 °C se lograría hacer reaccionar el FCl con la sílice liberándose oxígeno.



Como vemos, la reacción se produciría sin cambio de número de moles gaseosos, de manera que para tener la certeza de que ha habido una reacción química fué necesario evacuar el oxígeno formado en el transcurso de la misma con el recipiente de reacción mantenido a -183 °C.

Se dan a continuación los resultados del análisis físico correspondientes a la experiencia número 127.

Presión total a 26,7 °C	407,3
Presión después de evacuar a -183 °C.....	188,7
Presión de oxígeno a 26,7 °C	218,6

Presión a 26,7 °C después de calentar a 600°C.....193,4 mm Hg.

El ligero aumento de presión, (4,6 mm de Hg) se debe posiblemente a la descomposición de otras sustancias.

Presión a 26,7 °C después de calentar a 600°C
y evacuar a -183 °C.....156,6 mm Hg.

Presión de Oxígeno evacuado..... 36,8 mm Hg.

La presión parcial de oxígeno, 255,4 mm de Hg. entonces representa los cinco octavos de la presión total, que concuerda con el valor estequiométrico de la fórmula de pág. 20, si se tiene en cuenta que por cada molécula de FCl se ha producido otra de oxígeno, de acuerdo a la fórmula de pág. 9.

LAS EXPERIENCIAS Y SUS RESULTADOS.

A) Reproducibilidad y orden de reacción.

Para que las conclusiones derivadas de la serie de experiencias tengan valor, es necesario que las mismas se hayan realizado en condiciones tales que permitan la repetición y obtención de resultados coincidentes.

La reproducibilidad es una condición imprescindible, que fué satisfecha en los ensayos, como puede apreciarse en los valores obtenidos para las experiencias duplicadas que figuran en las páginas siguientes.

En cada experiencia se determinó de punto a punto el valor de la constante de velocidad, para ello se empleó la fórmula in-

tegrada para reacciones de primer orden:

$$k = \frac{2.303}{\Delta t} \log \frac{p_1}{p_2}$$

donde p_1 y p_2 son los valores extremos de presión de reactivo en el intervalo Δt .

Los valores de k hallados mediante esta fórmula muestran sólo pequeños apartamientos de un valor promedio, que podemos atribuirlos a errores accidentales. La constancia de los valores de k , nos indica claramente que la sustancia estudiada se descompone según una ecuación de primer orden.

El hecho de que el valor de k se mantenga constante durante el transcurso de cada experiencia nos permite hacer una consideración acerca del mecanismo de activación. Si la activación se produjese exclusivamente por el choque de dos moléculas de FClO_2 , a medida que transcurre la reacción, choques de tales características serían menos probables, y la disminución del número de moléculas activadas haría caer el valor de k . Como esto no ocurre, podemos afirmar que los productos de reacción reemplazan a la molécula no descompuesta en el mecanismo de activación.

B) Homogeneidad e influencia de la presión sobre la constante de velocidad.

Es de gran importancia para poder sacar conclusiones exactas, determinar con seguridad si la reacción estudiada es homogénea o heterogénea.

En líneas generales, son varios los métodos para demostrarlo,

sin embargo, las posibilidades de aplicarlos en el transcurso de las experiencias, han sido limitadas.

Uno de los procedimientos es la realización de ensayos comparativos en recipientes de reacción de materiales distintos. Como se ha dicho antes (5), la acción catalítica que sobre reacciones secundarias ejercen materiales como el vidrio, Vitreosyl y Vycor, fueron las causas determinantes de que no se emplease este camino para dilucidar el grado de homogeneidad de la reacción estudiada.

Otra alternativa hubiera sido la de llevar a cabo experiencias bajo condiciones similares en recipientes del mismo material pero distinta relación superficie a volumen. Cuando la reacción es heterogénea, su cinética resulta sensiblemente alterada, al modificarse la relación antedicha. Para hacer comprobaciones de esta naturaleza, hubiésemos necesitado rellenar un recipiente de cuarzo con tubos del mismo material, pero lamentablemente no dispusimos de ellos.

No obstante los inconvenientes citados se ha podido decidir sobre la naturaleza de la reacción, haciendo consideraciones sobre la dependencia de la constante de velocidad k , con la presión, y la influencia de los gases inertes en la activación.

En las reacciones monomoleculares homogéneas de primer orden, es posible pasar a un segundo orden disminuyendo la presión; entre ambos órdenes existe una zona de transición que se manifiesta porque los valores de k dependen de la presión inicial de reactivo.

Cuando se trata de reacciones monomoleculares heterogéneas, aún bajando considerablemente la presión del reactivo, la reacción mantiene su orden y k su valor absoluto.

Las experiencias realizadas, de las cuales se incluyen algunas a continuación, muestran claramente la dependencia de k con la presión, dependencia que nos sirve de elemento de juicio para decidir que en el intervalo investigado, 6 a 500 mm de Hg, de presión inicial de reactivo, nos encontramos en la zona de transición, que es característica y propia de las reacciones homogéneas.

La influencia que los productos de reacción ejercen, aumentando los valores de k , muestran en forma clara que la activación se produce homogéneamente en la fase gaseosa.

Si la reacción hubiera sido monomolecular heterogénea, la formación de moléculas activadas se hubiera realizado sobre las paredes del recipiente. En tal caso los productos de reacción no podrían aumentar la velocidad de reacción, es más, en algunas reacciones heterogéneas hay una adsorción selectiva de los productos de reacción sobre la pared, que retarda la formación de moléculas activadas, inhibiendo la reacción.

A continuación se incluyen experiencias, en las que se consigna en el encabezamiento: T , temperatura en grados Kelvin, leída en termómetro patrón Schneider; $P_{\text{tot. i.}}$, es la presión de FC10_2 más la de los productos de descomposición originados durante la entrada, en el momento de la primer lectura; $P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}}$, es la presión de reactivo en el momento de la primer lectura. Todas las presiones están expresadas en milímetros de mercurio.

En las columnas se tiene: $\sum \Delta t$, tiempo total en minutos acumulativo desde que comenzó a entrar el reactivo. El primer valor anotado en esta columna corresponde al tiempo de entrada

del FC10_2 . $P_{\text{tot.}}$, es la presión en el interior del recipiente de reacción en el momento consignado en la columna $\Sigma \Delta t$; P_{FC10_2} , es la presión de reactivo que queda a medida que transcurre la experiencia; $\Delta p/\Delta t$, expresado en milímetros de mercurio por minuto, es la velocidad de reacción, cociente entre los incrementos de presión y el tiempo que tardaron en producirse; $k \cdot 10^2$, constante de velocidad, expresada en minutos⁻¹, los valores entre paréntesis no han sido incluidos en el valor promedio \bar{k} .

Experiencias seleccionadas entre un total de ciento treinta y siete y ordenadas según temperaturas y presión de reactivo crecientes.

EXPERIENCIA Nº 16

T = 584,0 °K

$P_{FC10_2} i = 5,4$			$P_{tot.1.} = 5,4$	
$\Sigma \Delta t$	P_{tot}	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,33	-	-	-	-
0,72	5,4	5,4	-	-
99,33	6,2	4,6	0,0081	(0,16)
180,17	7,0	3,8	0,0099	0,24
399,08	8,4	2,4	0,0064	0,22
525,83	9,2	1,6	0,0058	0,29
∞	10,8	0	-	-

$$k = 0,25 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 17

T = 583,7 °K

$$P_{PClO_2 \text{ i}} = 5,4$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 5,4$$

$\Sigma \Delta t$	P_{tot}	P_{PClO_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,33	-	-	-	-
0,83	5,4	5,4	-	-
99,00	6,2	4,6	0,0082	(0,16)
202,32	7,1	3,7	0,0087	0,21
480,00	8,7	2,1	0,0057	0,20
694,00	9,7	1,1	0,0046	0,30
∞	10,8	0	-	-

$$\bar{k} = 0,24 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 12

$$T = 584,0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 18,5$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 18,6$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,25	-	-	-	-
1,17	18,6	18,5	-	-
40,08	20,5	16,6	0,049	(0,28)
88,58	23,3	13,8	0,058	0,38
124,75	25,2	11,9	0,053	0,41
172,00	27,3	9,8	0,045	0,41
232,22	29,5	7,6	0,037	0,41
320,08	31,6	5,5	0,024	0,37
442,42	33,7	3,4	0,019	0,39
583,45	35,1	2,0	0,0099	0,38
∞	37,1	0	-	-

$$\bar{k} = 0,39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 13

$$T = 584,0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$\sum \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,20	-	-	-	-
0,88	17,9	17,8	-	-
40,25	20,1	15,6	0,056	(0,34)
87,50	22,8	12,9	0,057	0,40
129,58	24,5	11,2	0,045	0,38
174,03	26,5	9,2	0,041	0,40
222,58	28,7	7,0	0,038	0,46
334,13	31,1	4,6	0,024	0,42
467,42	33,2	2,5	0,016	0,46
∞	35,7	0	-	-

$$\bar{k} = 0,42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 10

$$T = 584,0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i}} = 44,0$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 44,8$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,32	-	-	-	-
0,75	44,8	43,9	-	-
26,17	49,4	39,3	0,18	(0,44)
43,22	53,4	35,3	0,20	0,63
62,88	57,2	31,5	0,19	0,57
86,68	61,3	27,4	0,17	0,57
115,60	66,2	22,5	0,17	0,66
140,52	69,5	19,2	0,13	0,62
179,08	73,6	15,1	0,11	0,60
237,50	77,8	10,9	0,072	0,53
368,58	83,3	5,4	0,049	(0,49)
627,75	86,6	2,1	0,013	(0,30)
∞	88,7	0	-	-

$$\bar{k} = 0,60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 11

$$T = 584,0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2\text{i.}} = 43,0$$

$$P_{\text{pr.reac.}} = 88,7$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 132,5$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,50	-	-	-	-
0,98	132,5	42,8	-	-
20,17	137,4	37,9	0,26	(0,63)
37,45	142,1	33,2	0,27	0,77
50,92	145,3	30,0	0,24	0,75
71,92	150,1	25,2	0,23	0,83
98,22	154,6	20,7	0,17	0,84
137,27	160,4	14,9	0,15	0,84
176,42	164,4	10,9	0,10	0,80
256,00	169,3	6,0	0,062	0,75
375,67	172,5	2,8	0,027	(0,64)
∞	175,3	0	-	-

$$\bar{k} = 0,80 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 4

$$T = 583,8 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 44,0$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 44,8$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,32	-	-	-	-
0,75	44,8	43,9	-	-
26,17	49,4	39,3	0,176	(0,423)
43,32	53,4	35,3	0,204	0,626
62,88	57,2	31,5	0,194	0,583
86,68	61,3	27,4	0,172	0,587
115,60	66,2	22,5	0,169	0,682
140,52	69,5	19,2	0,133	0,637
179,08	73,6	15,1	0,106	0,623
237,50	77,8	10,9	0,072	0,558
368,58	83,3	5,4	0,042	(0,536)
∞	88,7	0	-	-

$$k = 0,614 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 9

$$T = 583,9 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 45,8$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 45,8$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,20	-	-	-	-
1,08	45,8	45,4	-	-
13,58	49,0	42,2	0,256	0,59
27,43	52,5	38,7	0,253	0,63
53,22	58,7	32,5	0,240	0,68
81,55	63,7	27,5	0,177	0,59
120,15	69,8	21,4	0,158	0,65
145,55	73,2	18,0	0,134	0,68
177,57	76,5	14,7	0,103	0,63
242,33	81,4	9,8	0,075	0,63
372,00	86,2	5,0	0,037	(0,52)
∞	91,2	0	-	-

$$\bar{k} = 0,63 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 81

$$T = 584,0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2} \text{ i.} = 68,4$$

$$P_{\text{tot. i.}} = 69,1$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,22	-	-	-	-
0,58	69,1	68,1	-	-
10,50	74,7	62,5	0,57	(0,86)
25,38	83,4	53,8	0,59	1,01
33,95	88,0	49,2	0,54	1,04
45,08	93,5	43,7	0,50	1,07
64,58	101,5	35,7	0,41	1,04
85,27	108,1	29,1	0,32	1,10
118,83	115,9	21,3	0,23	0,93
156,92	122,7	14,5	0,18	1,01
230,25	129,5	7,7	0,093	(0,86)
∞	137,2	0	-	-

$$\bar{k} = 1,03 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 82

$$T = 584,1 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2\text{i}} = 68,1$$

$$P_{\text{pr.reac.}} = 137,2$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 206,4$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,16	-	-	-	-
0,42	206,4	67,9	-	-
7,00	210,8	63,5	0,67	1,02
16,92	217,0	57,3	0,63	1,04
31,55	225,4	48,9	0,57	1,08
41,92	231,0	43,3	0,54	1,17
55,38	237,2	37,1	0,46	1,15
69,55	242,0	31,4	0,40	1,01
86,00	248,5	25,8	0,34	1,19
104,58	253,1	21,2	0,25	1,06
131,50	258,5	15,8	0,20	1,09
∞	274,3	0	-	-

$$\bar{k} = 1,09 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 83

$$T = 584,0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 139,2$$

$$P_{\text{pr.reac.}} = 274,3$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 414,6$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,50	-	-	-	-
0,92	414,6	137,6	-	-
6,42	425,8	126,4	2,04	1,54
12,17	435,9	116,3	1,76	1,45
17,93	445,9	106,3	1,73	1,56
24,83	457,3	94,9	1,65	1,64
32,20	468,0	84,2	1,45	1,62
40,67	478,4	73,8	1,23	1,55
50,83	489,4	62,8	1,08	1,59
61,67	499,1	53,1	0,90	1,55
75,33	509,3	42,9	0,80	1,56
100,25	522,3	29,9	0,52	1,46
135,50	533,1	19,1	0,31	(1,27)
∞	552,2	0	-	-

$$\bar{k} = 1,55 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 7

$$T = 584,0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 88,3$$

$$P_{\text{tot. i.}} = 89,2$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,92	-	-	-	-
1,75	89,2	87,4	-	-
19,08	100,9	75,7	0,68	0,83
35,75	111,6	65,0	0,64	0,92
62,75	125,6	51,0	0,52	0,90
101,73	140,5	36,1	0,38	0,89
145,47	151,6	25,0	0,25	0,84
225,47	162,8	13,8	0,14	(0,74)
∞	176,6	0	-	-

$$\bar{k} = 0,87 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 8

$$T = 583,9 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 99,7$$

$$P_{\text{tot. i.}} = 100,3$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,57	-	-	-	-
1,25	100,3	98,9	-	-
14,25	110,7	88,5	0,80	(0,86)
27,95	121,3	77,9	0,77	0,93
35,37	126,6	72,6	0,71	0,95
43,32	131,7	67,5	0,64	0,91
55,17	138,6	60,6	0,58	0,91
69,90	146,6	52,6	0,54	0,96
86,37	154,0	45,2	0,45	0,92
99,55	159,0	40,2	0,38	0,89
114,75	164,4	34,8	0,36	0,95
131,43	169,3	29,9	0,29	0,91
154,82	174,9	24,3	0,24	0,89
183,25	180,3	18,9	0,19	0,88
232,58	186,4	12,8	0,12	(0,80)
∞	199,2	0	-	-

$$\bar{k} = 0,93 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 2.

$$T = 584,1 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i}} = 116,3$$

$$P_{\text{tot. i}} = 118,8$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,80	-	-	-	-
1,98	118,8	115,1	-	-
8,58	124,2	109,7	0,81	(0,72)
14,78	129,6	104,2	0,87	0,82
21,08	134,7	99,2	0,81	0,80
28,03	140,5	93,4	0,83	0,86
37,12	147,6	86,3	0,78	0,87
53,97	159,6	74,3	0,71	0,89
78,75	174,6	59,3	0,60	0,91
111,18	189,9	44,0	0,47	0,92
159,63	205,3	28,6	0,32	0,91
244,58	219,2	14,7	0,16	0,78
∞	233,9	-	-	-

$$\bar{k} \cdot 10^2 = 0,86 \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 5

T = 584,0 °K

$P_{FC10_2 \text{ i}} = 291,5$

$P_{\text{tot. i}} = 301,4$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
1,25	-	-	-	-
1,70	301,4	287,3	3,90	-
5,42	315,9	272,8	4,04	(1,39)
8,07	326,6	262,1	3,86	1,51
11,83	341,1	247,6	3,67	1,51
16,25	357,3	231,4	3,31	1,54
20,78	372,3	216,4	3,22	1,48
25,62	387,9	200,8	3,02	1,55
30,93	403,9	184,8	2,79	1,56
36,77	420,2	168,5	2,47	1,58
45,35	441,4	147,3	2,19	1,57
54,52	461,5	127,2	1,90	1,60
65,37	482,1	106,6	1,53	1,62
78,75	502,6	86,1	1,18	1,60
95,10	521,9	66,8	0,87	1,55
118,25	542,1	46,6	0,46	1,55
∞	588,7	0	-	-

$K = 1,56 \times 10^{-2}$

EXPERIENCIA Nº 6

$$T = 584,0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2,1} = 300,9$$

$$P_{\text{tot.1.}} = 325,0$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
1,50	-	-	-	-
5,46	325,0	281,7	-	-
11,00	347,2	259,5	4,10	1,48
16,23	366,8	239,9	3,75	1,50
22,56	388,6	218,1	3,44	1,51
29,31	410,0	196,7	3,17	1,53
37,08	432,7	174,0	2,92	1,58
44,80	452,6	154,1	2,58	1,57
54,81	475,5	131,2	2,29	1,61
65,06	495,5	111,2	1,95	1,61
78,12	516,6	90,1	1,65	1,61
93,45	536,0	70,7	1,27	1,58
114,40	555,8	50,9	0,94	1,57
∞	606,6	0	-	-

$$\bar{k} = 1,56 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 31

$$T = 593,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 6,6$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 6,9$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,33	-	-	-	-
0,67	6,9	6,6	-	-
52,75	7,7	5,8	0,015	(0,25)
113,25	8,7	4,8	0,017	0,31
219,17	10,2	3,3	0,014	0,35
303,67	11,3	2,2	0,013	0,48
539,17	12,6	0,9	0,0055	0,38
∞	13,5	0	-	-

$$\bar{k} = 0,38 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 32

$$T = 593,4 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 6,6$$

$$P_{\text{tot. i.}} = 6,7$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,33	-	-	-	-
0,83	6,7	6,6	-	-
51,50	7,6	5,7	0,018	(0,29)
140,00	9,1	4,2	0,017	0,34
242,25	10,1	3,2	0,0099	(0,27)
325,50	11,1	2,2	0,012	0,45
618,00	12,4	0,9	0,0045	0,31
∞	13,3	0	-	-

$$\bar{k} = 0,37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 28

T = 593,2 °K

 $P_{FC10_2} i. = 25,8$ $P_{tot.i.} = 26,3$

$\Sigma \Delta t$	$P_{tot.}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,27	-	-	-	-
0,58	26,3	25,7	-	-
26,08	30,2	21,8	0,14	(0,65)
44,66	33,3	18,7	0,17	0,83
62,50	35,8	16,2	0,14	0,80
97,50	40,0	12,0	0,12	0,86
122,16	42,4	9,6	0,098	0,81
150,16	44,3	7,7	0,068	0,79
190,42	46,3	5,7	0,050	0,75
250,88	48,5	3,5	0,037	0,81
∞	52,0	0	-	-

$$\bar{k} = 0,81 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 29

$$T = 593,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i}} = 25,6$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 25,9$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,33	-	-	-	-
0,66	25,9	25,5	-	-
15,92	28,5	22,9	0,17	(0,71)
30,00	30,9	20,5	0,16	0,79
52,33	34,2	17,2	0,13	0,79
85,50	38,4	13,0	0,13	0,84
119,11	41,4	10,0	0,089	0,78
171,33	44,6	6,8	0,061	0,74
∞	51,4	0	-	-

$$\bar{k} = 0,77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 27

$$T = 593,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2,1.} = 49,7$$

$$P_{\text{tot.1.}} = 51,1$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,20	-	-	-	-
0,58	51,1	49,5	-	-
11,50	56,5	44,1	0,50	1,06
24,50	62,6	38,9	0,47	1,14
35,33	67,1	33,5	0,42	1,17
50,50	72,6	28,0	0,36	1,18
69,00	78,4	22,2	0,31	1,25
86,25	82,4	18,2	0,23	1,15
110,50	86,5	14,1	0,17	1,05
145,66	91,2	9,4	0,14	1,15
∞	100,6	0	-	-

$$\bar{k} = 1,14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 26

$$T = 593,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 50,3$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 51,8$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,28	-	-	-	-
0,63	51,8	50,1	-	-
13,00	58,2	43,7	0,52	(1,10)
23,55	63,8	38,1	0,53	1,30
34,42	68,7	33,2	0,45	1,27
47,75	73,5	28,4	0,37	1,17
65,58	78,9	23,0	0,32	1,18
90,58	85,0	16,9	0,24	1,23
120,17	90,3	11,6	0,18	1,27
186,83	96,5	5,4	0,09	1,15
∞	101,9	0	-	-

$$\bar{k} = 1,22 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 75

$$T = 593,3 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 51,2$$

$$P_{\text{tot. i.}} = 52,5$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
2,33	-	-	-	-
2,50	52,5	50,6	-	-
8,67	55,5	47,6	0,49	(0,99)
19,55	60,8	42,3	0,49	(1,08)
33,25	67,1	36,0	0,46	1,17
49,62	73,5	29,6	0,39	1,19
62,83	78,3	24,8	0,36	1,33
95,00	86,5	16,6	0,26	1,24
122,92	91,4	11,7	0,18	1,25
177,50	97,0	6,1	0,10	1,19
∞	103,1	0	-	-

$$K = 1,23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 76

P = 593,2 °K

 $P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 51,6$ $P_{\text{pr.reac.}} = 103,1$ $P_{\text{tot.i.}} = 155,3$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,17	-	-	-	-
0,52	155,3	51,3	-	-
7,33	160,2	46,4	0,72	(1,47)
15,25	165,8	40,8	0,71	1,62
24,00	170,5	36,1	0,54	1,40
45,50	181,6	25,0	0,52	1,70
61,63	187,5	19,1	0,37	1,67
83,08	192,5	14,1	0,23	1,41
112,75	197,6	9,0	0,17	1,51
161,58	201,9	4,7	0,088	(1,33)
∞	206,6	0	-	-

$$k = 1,55 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 77

$$T = 593,3 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 100,1$$

$$P_{\text{pr.reac.}} = 206,6$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 309,1$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,25	-	-	-	-
0,58	309,1	99,2	-	-
6,70	321,1	87,2	1,96	(2,10)
12,58	332,0	76,3	1,86	2,27
19,08	342,8	65,5	1,66	2,35
27,43	354,0	54,3	1,34	2,25
36,63	364,6	43,7	1,15	2,36
47,58	373,8	34,5	0,84	2,16
65,70	385,2	23,1	0,63	2,21
90,92	394,0	14,3	0,35	(1,90)
121,95	399,4	8,9	0,17	(1,53)
∞	408,3	0	-	-

$$\bar{k} = 2,26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 21

T = 593,2 °K

 $P_{FC10_2 \text{ i.}} = 98,1$ $P_{\text{tot. i.}} = 101,7$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,35	-	-	-	-
0,67	101,7	97,5	-	-
6,67	109,5	89,7	1,30	(1,39)
11,50	116,3	82,9	1,41	1,63
17,50	124,4	74,8	1,35	1,71
24,00	132,0	67,2	1,17	1,65
31,30	139,8	59,4	1,07	1,69
39,83	147,7	51,5	0,92	1,67
50,17	151,3	42,9	0,82	1,76
61,50	163,7	35,5	0,67	1,67
76,08	171,4	27,8	0,55	1,67
99,90	180,8	18,4	0,39	1,73
128,75	187,3	11,9	0,23	(1,51)
∞	199,20	0	-	-

 $\bar{K} = 1,66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

EXPERIENCIA Nº 20

T = 593,2 °K

 $P_{FC10_2 \text{ i.}} = 100,6$ $P_{\text{tot.i.}} = 104,4$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,28	-	-	-	-
0,75	104,4	99,7	-	-
6,03	112,3	91,8	1,41	(1,44)
14,16	123,4	80,7	1,42	1,64
25,83	138,1	66,0	1,26	1,72
34,42	147,4	56,7	1,08	1,76
42,92	155,1	49,0	0,90	1,72
54,83	163,6	40,5	0,71	1,59
63,75	169,8	34,3	0,69	1,86
79,58	178,2	25,9	0,53	1,77
96,42	184,8	19,3	0,39	1,75
127,08	192,2	11,9	0,24	(1,58)
174,16	197,7	6,4	0,12	(1,31)
∞	204,1	0	-	-

$$\bar{k} = 1,72 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 23

$$T = 593,1 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,33	-	-	-	-
0,83	203,6	191,6	-	-
4,16	216,2	179,0	3,78	(2,05)
7,75	229,0	166,2	3,56	(2,07)
10,83	239,9	155,3	3,54	2,13
15,08	253,7	141,5	3,24	2,24
18,78	264,7	130,5	2,98	2,19
23,62	278,3	116,9	2,52	2,26
27,50	287,8	107,4	2,45	2,18
32,43	299,1	95,1	2,28	2,26
37,68	309,6	85,6	2,00	2,20
43,83	321,0	74,2	1,85	2,33
51,75	333,2	62,0	1,54	2,28
60,42	344,0	51,2	1,24	2,21
70,58	353,9	41,3	0,97	2,11
85,25	365,5	29,7	0,79	2,25
105,83	375,5	19,7	0,48	(2,00)
∞	395,2	0	-	-

$$K = 2,22 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 22

T = 593,2 °K

 $P_{FC10_2} i. = 199,1$ $P_{tot. i.} = 207,2$

$\Sigma \Delta t$	$P_{tot.}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,67	-	-	-	-
1,00	207,2	196,6	-	-
4,00	218,3	185,5	3,70	(1,93)
8 8,17	233,6	170,2	3,67	2,07
11,75	246,6	157,2	3,64	2,21
16,33	261,5	142,3	3,26	2,17
20,33	273,8	130,0	3,08	2,26
24,50	285,3	118,5	2,76	2,21
29,33	297,6	106,2	2,55	2,27
34,83	310,1	93,7	2,27	2,26
41,00	322,1	81,7	1,96	2,24
47,92	334,2	69,6	1,75	2,31
56,58	346,3	57,5	1,56	2,49
69,83	360,9	42,9	1,10	2,21
83,66	371,7	32,1	0,78	2,09
103,25	382,2	21,6	0,54	(2,02)
∞	403,8	0	-	-

 $\bar{k} = 2,23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

EXPERIENCIA Nº 24

T = 593,2 °K

 $P_{FC10_2 \text{ i.}} = 385,4$ $P_{\text{tot.i.}} = 404,7$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
1,00	-	-	-	-
1,45	404,7	376,8	-	-
4,60	433,2	348,3	9,05	(2,49)
7,63	460,4	321,1	8,83	2,65
10,77	485,0	296,5	7,96	2,58
14,33	512,5	269,0	7,62	2,69
18,47	539,5	242,0	6,60	2,59
22,53	564,2	217,3	6,40	2,79
26,42	587,2	194,3	6,62	2,73
31,17	611,5	170,0	5,12	2,81
37,00	626,9	144,6	4,36	2,77
44,22	663,6	117,9	3,67	2,20
52,50	687,3	94,2	2,89	3,49
64,33	713,5	79,3	2,21	2,22
80,08	735,7	57,1	1,92	2,51
124,41	764,7	28,1	0,65	(2,26)
∞	781,5	0	-	-

$$\bar{k} = 2,72 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 25

$$T = 593,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 386,9$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 407,9$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,77	-	-	-	-
1,15	407,9	379,8	-	-
3,33	429,1	358,6	9,70	2,63
5,86	452,4	335,3	9,20	2,66
8,50	473,9	313,8	8,15	2,51
11,08	494,7	293,0	8,05	2,65
13,91	515,8	271,9	7,45	2,64
16,91	537,5	250,2	7,22	2,78
20,66	561,8	225,9	6,47	2,72
24,08	582,0	205,7	5,90	2,73
28,00	602,7	185,0	5,27	2,71
32,17	623,0	164,7	4,87	2,79
37,33	644,8	142,9	4,22	2,75
43,33	667,8	119,9	3,83	2,65
49,91	687,2	100,5	2,93	2,67
58,66	707,8	79,9	2,48	2,62
68,50	726,5	61,2	1,88	2,68
87,00	748,9	38,8	1,21	(2,46)
117,50	768,0	19,7	0,67	(2,22)
∞	787,7	0	-	-

$$\bar{k} = 2,68 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 56

$$T = 603,9 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2} \text{ i.} = 12,2$$

$$P_{\text{tot. i.}} = 12,2$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,23	-	-	-	-
0,75	12,2	12,2	-	-
20,50	14,0	10,4	0,091	0,81
44,75	15,5	8,9	0,063	0,64
66,88	17,5	6,9	0,091	1,15
94,75	19,3	5,1	0,065	1,09
134,00	20,8	3,6	0,038	0,88
182,83	21,8	2,6	0,021	0,66
247,50	23,1	1,3	0,020	1,07
∞	24,4	0	-	-

$$\bar{k} = 0,90 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 57

$$T = 603,9 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 14,5$$

$$P_{\text{pr.reac.}} = 24,4$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 39,4$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,33	-	-	-	-
0,18	39,4	14,4	-	-
11,75	41,1	12,7	0,15	1,13
26,67	43,0	10,8	0,11	1,09
47,75	45,4	8,4	0,11	1,19
72,42	47,4	6,4	0,084	1,10
117,17	50,0	3,8	0,058	1,17
162,50	51,5	2,3	0,033	1,11
218,50	52,5	1,3	0,018	(1,02)
∞	53,8	0	-	-

$$\underline{k} = 1,13 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 58

$$T = 603,9 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 24,1$$

$$P_{\text{pr.reac.}} = 53,8$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 77,9$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,25	-	-	-	-
0,75	77,9	23,9	-	-
13,00	82,0	19,8	0,33	(1,54)
28,33	86,8	15,0	0,31	1,81
40,00	89,3	12,5	0,21	1,56
52,83	91,8	10,0	0,19	1,74
69,67	94,5	7,3	0,16	1,87
96,50	97,2	4,6	0,10	1,72
130,50	99,1	2,7	0,051	(1,57)
∞	101,8	-	-	-

$$\bar{k} = 1,74 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 34

$$T = 604,0 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 101,4$$

$$P_{\text{tot. i.}} = 108,6$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,73	-	-	-	-
0,83	108,6	99,6	-	-
4,50	118,5	89,7	2,69	(2,85)
8,50	128,4	79,8	2,48	(2,92)
12,66	138,4	69,8	2,40	3,22
16,83	147,0	61,2	2,06	3,14
20,50	158,6	49,6	1,74	3,14
20,25	168,1	40,1	1,41	3,14
28,23	177,5	30,7	1,16	3,30
40,50	136,4	21,8	0,76	3,06
73,75	197,8	10,4	0,48	3,04
96,58	203,1	5,1	0,24	3,12
∞	209,2	0	-	-

$$\bar{k} = 3,14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 62

$$T = 614,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 51,6$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 54,3$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,25	-	-	-	-
0,57	54,3	50,9	-	-
4,16	60,0	45,2	1,59	(3,31)
8,37	66,5	38,7	1,54	3,69
12,22	71,8	32,4	1,37	3,83
18,17	73,5	26,7	1,13	3,76
24,67	84,4	20,8	0,91	3,84
32,08	89,4	15,8	0,68	3,71
42,17	94,4	10,8	0,51	3,77
59,75	99,1	6,1	0,27	(3,25)
∞	105,2	0	-	-

$$\bar{k} = 3,77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 60

$$T = 614,2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 97,3$$

$$P_{\text{tot.i.}} = 105,9$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,33	-	-	-	-
0,75	105,9	94,7	-	-
3,42	117,6	82,0	4,28	(4,93)
7,25	122,8	67,8	3,97	5,29
11,16	145,8	54,8	3,32	5,44
15,55	157,6	42,0	2,69	5,52
20,12	167,1	32,5	2,08	5,47
26,50	177,1	22,5	1,57	5,56
37,55	187,5	13,1	0,94	5,29
52,42	195,2	5,4	0,49	5,59
∞	200,6	0	-	-

$$\bar{k} = 5,45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 47

$$T = 614,1 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$P_{\text{FC10}_2 \text{ i.}} = 198,0$$

$$P_{\text{tot. i.}} = 212,0$$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,42	-	-	-	-
0,69	212,0	198,0	-	-
1,90	227,1	176,9	12,50	(6,78)
3,12	241,2	162,8	11,60	6,51
4,85	259,4	144,6	10,50	6,84
6,48	275,1	128,9	9,63	7,05
8,23	289,8	114,2	8,40	6,92
9,77	301,6	102,4	7,70	7,09
11,67	314,6	89,4	6,84	7,15
13,98	327,7	76,3	5,70	6,86
16,38	339,6	64,4	4,96	7,06
19,52	352,0	52,0	3,95	6,81
25,20	368,6	35,4	2,92	(6,77)
31,42	380,4	23,6	1,89	(6,52)
42,27	392,4	11,6	1,01	(5,99)
∞	404,0	0	-	-

$$\bar{k} = 6,95 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

EXPERIENCIA Nº 59

T = 614,1 °K

$P_{FC10_2 \text{ i.}} = 382,1$

$P_{\text{tot.i.}} = 413,0$

$\Sigma \Delta t$	$P_{\text{tot.}}$	P_{FC10_2}	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
0,73	-	-	-	-
1,08	413,0	363,0	-	-
2,60	453,9	322,1	26,9	(7,86)
3,50	476,2	299,8	24,8	7,96
4,33	496,3	279,7	21,3	8,38
5,47	520,6	255,4	21,3	7,98
6,55	543,1	232,9	20,8	8,53
7,63	562,1	213,9	17,6	7,89
8,85	583,2	192,8	17,3	8,51
10,37	605,8	170,2	14,9	8,21
12,07	627,8	148,2	12,9	8,13
14,13	651,9	124,1	11,6	8,55
16,40	673,4	102,6	9,2	8,09
19,12	692,2	82,8	7,6	8,18
22,45	712,5	62,5	5,8	7,97
27,83	734,1	41,9	4,0	(7,73)
39,10	757,9	18,1	2,1	(7,41)
∞	776,0	0	-	-

$$\bar{k} = 8,20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

C) Coeficiente de temperatura y energía de activación de la reacción.

Para determinar el coeficiente de temperatura de la reacción, se realizaron series de experiencias entre 300 y 350 °C, a distintas presiones de fluoruro de clorilo. Puesto que la constante de reacción resultó ser función de la presión, aún a las máximas presiones utilizadas, los valores de la constante de velocidad a presión infinita, k_{∞} , necesarios para el cálculo de la energía de activación, debieron ser obtenidos por extrapolación. Esta fue realizada representando $1/k$ en función de $1/p$, y determinando los puntos en que las distintas curvas cortaban al eje de ordenadas para $1/p = 0$. Se obtuvieron así los siguientes valores:

$$k_{\infty} \text{ 310,8}^{\circ}\text{C} = 1,73 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 2,88 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

$$k_{\infty} \text{ 320,0}^{\circ}\text{C} = 3,23 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 5,39 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

$$k_{\infty} \text{ 330,0}^{\circ}\text{C} = 5,90 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 9,82 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

De ellos se puede calcular un coeficiente de temperatura (T_k) igual a 1,93, y usando la ecuación de Arrhenius, una energía de activación $q = 44,8$ Kcal. Este valor debe ser exacto dentro de ± 2 Kcal., debido a la relativa imprecisión de los valores de k_{∞} .

D) Discusión de los resultados.

En resumen, puede decirse lo siguiente sobre los resultados:
La descomposición térmica del fluoruro de clorilo, se produ-

ce en recipientes de cuarzo, según una reacción esencialmente monomolecular. Las constantes de velocidad son, en todo el intervalo de presiones investigado (5-500 mm de Hg), fuertemente dependientes de esta variable.

En recipientes de cuarzo claros y nuevos, la parte heterogénea de la reacción representa un porcentaje pequeño. Sin embargo, puesto que en la reacción de descomposición se forma FCl, que a las temperaturas de trabajo reacciona con el cuarzo con velocidad notable, según la reacción bruta:



y la superficie interna del recipiente es atacada de manera creciente y poco controlable, de experiencia en experiencia. Debido a este fenómeno, la parte heterogénea de la reacción de descomposición adquiere paulatinamente mayor importancia.

Para eliminar en lo posible ese efecto, el recipiente fué lavado frecuentemente con ácido fluorhídrico, y periódicamente calentado fuertemente con el soplete oxiacetilénico, hasta que el cuarzo se aclarase.

A pesar de estas precauciones la exactitud de los resultados fueron afectados por la variación de la naturaleza de la superficie, especialmente en las experiencias a bajas presiones. Esto trae como consecuencia la imposibilidad de determinar cuantitativamente la dependencia de la constante de velocidad con la presión, para decidir si se puede aplicar a esta descomposición la teoría de Lindemann-Hinshelwood, o la de Rice-Ramsperger.

La experiencia nos enseña que la sencilla teoría de Lindemann-Hinshelwood, basada en la suposición de que las moléculas activadas tienen una vida independiente de la energía en exceso, puede ser aplicada, al menos en primera aproximación, a las moléculas de pocos átomos. Esta teoría nos dice que entre k_p y k_∞ existe la relación:

$$k_p = \frac{k_\infty}{1 + \frac{\tau}{\tau_0}}$$

en la que τ es el lapso que transcurre entre dos choques, y τ_0 la vida media de la molécula activada. Cuando $k_p = \frac{1}{2} k_\infty$, la ecuación se simplifica a:

$$\frac{k_\infty}{(k_p)_{\frac{1}{2}}} = 2 = 1 + \frac{\tau}{\tau_0}$$

es decir que: $\tau = \tau_0$

Puesto que en nuestras experiencias la presión correspondiente a $(k_p)_{\frac{1}{2}}$ es ca. 130 mm de Hg, podemos calcular τ_0 , sabiendo que:

$$\tau = \frac{1}{p_{\frac{1}{2}} \times \beta \times \xi}$$

y que ξ , factor de choque, es igual a:

$$\xi = 4 \sigma^2 \left(\frac{\pi K T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\xi = 2,74 \times 10^{-10}$$

Por consiguiente, la vida media de las moléculas activadas

de fluoruro de clorilo es:

$$\tau = 1,7 \times 10^{-9} \text{ seg.}$$

Del coeficiente de temperatura de los k_{∞} , puede calcularse como ya dijimos, un valor de la energía de activación $q = 44,8 \pm 2$ Kcal. Como k_{∞} puede ser expresada con la ecuación:

$$k_{\infty} = A \cdot e^{-q/RT}$$

en la que A es una constante independiente de la temperatura, cuyo valor resulta ser:

$$A = \frac{k_{\infty}}{e^{-\frac{44800}{1,99 \cdot 603}}} = \frac{9,82 \times 10^{-4}}{e^{-37,4}} = \frac{9,82 \times 10^{-4}}{10^{-16,25}} =$$

$$A = 1,55 \times 10^{13}$$

Se puede así expresar k_{∞} mediante la ecuación:

$$k_{\infty} = 1,55 \times 10^{13} \times 10^{-\frac{44.800}{4,57 \cdot T}} \text{ seg}^{-1}$$

Considerando que a consecuencia de cada proceso primario se descompone una segunda molécula de fluoruro de clorilo (ver más adelante), el valor real de k_{∞} es:

$$k_{\infty} = 0,78 \times 10^{13} \times 10^{-\frac{44.800}{4,57 \cdot T}} \text{ seg}^{-1}$$

Importante es ahora calcular también cuantos grados de libertad internos de la molécula intervienen en la activación. Para ello usamos la ecuación siguiente, deducida también de la teoría de

Lindemann-Hinshelwood:

$$\frac{k_{\infty}}{(k_p)_{\frac{1}{2}}} = 1 + \frac{k_{\infty}}{p_{\frac{1}{2}} \cdot \beta \cdot \xi \cdot W_A \cdot \gamma}$$

en la que k_{∞} , $(k_p)_{\frac{1}{2}}$, y $p_{\frac{1}{2}}$, tienen el significado conocido; β es igual a $1/kT$, siendo k la constante de Boltzmann; ξ el factor de choque; W_A la fracción de moléculas activadas y γ , el factor de rendimiento del intercambio de energía en los choques, o factor de desactivación.

Dando a γ el valor máximo, 1; es posible calcular W_A o f , el número de grados de libertad, con la ecuación:

$$W_A = e^{-\left[\frac{q}{RT} + (f-1)\right]} \left[\frac{q}{RT} + (f-1)\right]^{f-1} \cdot \frac{1}{(f-1)!} = \frac{k_{\infty}}{p_{\frac{1}{2}} \cdot \beta \cdot \xi}$$

Reemplazando en el tercer miembro los valores conocidos, resulta:

$$W_A = 1,7 \times 10^{-12}$$

Calculando con el valor máximo posible de f , seis; se obtiene para el segundo miembro de la igualdad, el valor de:

$$W_A = 5 \times 10^{-13}$$

que es tres veces menor que el anterior. Aparte de que esta diferencia está dentro del intervalo de error de la determinación de q , hay que suponer con gran probabilidad, que la descomposición

del FC10_2 se produce en etapas, durante las cuales se descomponen una segunda molécula del reactivo. El verdadero proceso primario se produce entonces con una frecuencia igual a la mitad de la calculada, lo mismo que el valor de k_{∞} que le corresponde. En consecuencia, el valor experimental de γW_A se reduce también a la mitad, es decir que:

$$W_A \approx 8,5 \times 10^{-13}$$

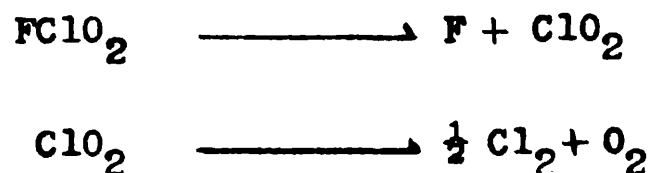
con lo que se pone en buena concordancia con el dato obtenido a partir de $f \approx 6$.

De estos calculos se puede deducir entonces, con gran seguridad, que todos los grados internos de libertad del FC10_2 intervienen en la activación, y que el factor de desactivación, γ , es del orden de la unidad.

La energía crítica de descomposición, es decir la energía necesaria para disociar la molécula, se calcula con la ecuación:

$$\begin{aligned} E_{cr.} &= q + (f-1)RT \\ &\approx 44,8 + 6,0 = 50,8 \pm ? \text{ Kcal.} \end{aligned}$$

Esta energía es aproximadamente igual a la energía media de la unión ClO , en el ClO_2 y Cl_2O_7 . Ella es, de cualquier manera, sensiblemente menor que la energía de disociación del FCl , que es igual a ca. 60 Kcal., por lo que se debe excluir una reacción de descomposición del tipo:

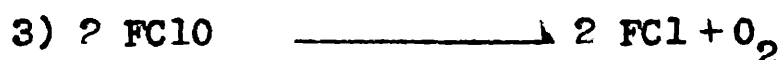
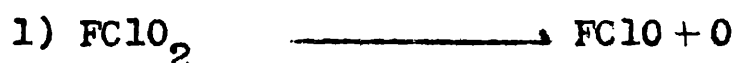


Esto es confirmado por el hecho experimental que entre los productos de reacción, se encuentran grandes cantidades de FCl.

Se puede suponer entonces que el fluoruro de clorilo se descompone directamente a FCl y O₂, según:



o que la descomposición se produce en etapas, lo que es más probable, porque en cada una de ellas se produciría la ruptura de una sola unión. Esta variante podría ser representada por la siguiente serie de ecuaciones:



Los átomos de oxígeno formados en 1), reaccionarían de manera rápida y fuertemente exotérmica con moléculas de FC1O₂, formando FC1O y oxígeno; posteriormente las moléculas de FC1O se descomponen en FCl y O₂.

La velocidad del proceso primario monomolecular real, es por consiguiente, la mitad del correspondiente al proceso total. Esto nos lleva a suponer que el número de moléculas activadas necesario para la descomposición sea también la mitad del que corresponde a k_{∞} . De esta manera, haciendo esta corrección, se obtienen valores de W_A que concuerdan bien con los calculados con $f \approx 6$.

BIBLIOGRAFIA.

- (1)-. Schumacher und Frisch. Z. physik chem. 37 1-17 (1937).
- (2)-. R.V.Figini, Tesis doctoral. Biblioteca de la Facultad de Química, La Plata.
- (3)-. Scmitz und Schumacher. Z. anorg. chem. 249 238 (1942).
- (4)-. P. Aymonino. Tesis Doctoral. Biblioteca de la Facultad de Química, La Plata.
- (5)-. Sicre und Schumacher. Z. anorg. allg. chem. 286 232 (1956).
- (6)-. Schmeisser M. und Ebenhösch F.L. Angu. Chem, 66 230 (1954).
- (7)-. Bray W.Z.physik . chem. 54 575 (1906).
- (8)-. Schmidt E., Geisler E., Arndt P., und Ihlow F. Ber.56 24 (1923).
- (9)-. Basualdo W. Tesis Doctoral. Biblioteca de la Facultad de Química, La Plata.
- (10)-. Kolthoff y Stenger. Volumetric Analysis. Vol II, pág. 322.



Matias Placer