

MINISTERIO DE EDUCACION Y JUSTICIA DE LA NACION

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

**Estudio cinético de la descomposición térmica
del heptóxido de cloro en
fase gaseosa**

POR

Rubén Víctor Figini

1956

Este trabajo, realizado en el Instituto Superior de Investigaciones de la Facultad de Química y Farmacia bajo la dirección del Prof. Dr. H.J. Schumacher, constituye la tesis que presente a la consideración de las autoridades correspondientes en cumplimiento de las disposiciones para optar al título de Doctor en Química.

A mi madre

Debo expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo, en particular al Dr. H.J.Schumacher por el interés especial que me dispensó, permitiéndome dar los primeros pasos en la investigación científica con su experiencia y consejos personales; al Dr. J.E.Siere a cuya habilidad y capacidad debe gran parte de la labor experimental; al Dr. E.Celeccia quien me brindó siempre su apoyo.

También debo agradecer a las autoridades de la Facultad por el interés que mostraron para solucionar distintos problemas que se me plantearon.

A todos aquellos que no menciono vaya también el reconocimiento a las atenciones que de una u otra forma han tenido para conmigo.

Introducción.

El comportamiento de los sistemas químicos está regido por las distintas variables que condicionan sus estados: temperatura, presión, concentración, iluminación, etc.

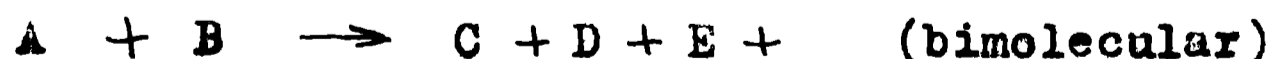
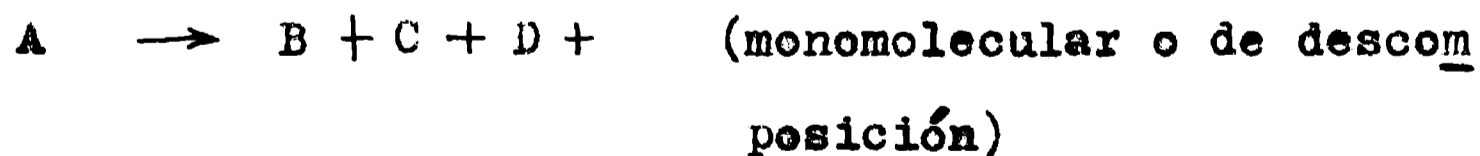
El estudio en función del tiempo de los cambios que ocasionan esas variables en los sistemas químicos es el objeto de la cinética química.

Desde el punto de vista de la termodinámica solo es posible formular la probabilidad de la realización de una reacción química (segundo principio de la termodinámica): "Los sistemas tenderán a poseer la menor energía potencial" pero no se obtiene información sobre el camino que el sistema recorrerá en un cierto cambio (o sea el mecanismo de la reacción) ni el tiempo que dura la transformación.

La cinética parte de puntos de vista más concretos, más definidos, sobre los sistemas químicos y por lo tanto los resultados no serán tan generales como los de la termodinámica, pero ellos nos acercan más a la naturaleza intrínseca de los procesos, que desde el punto de vista químico es de la mayor importancia.

El estudio cinético deberá ser pues individual, y los resultados serán más completos cuanto más simples sean las transformaciones químicas que estudia.

Una reacción simple, cinéticamente hablando, es aquella que los productos finales surgen por reacción directa de los reactivos



Una reacción simple seguida de otra u otras de la misma naturaleza o bien dos o más reacciones simples que ocurran contemporáneamente forman una reacción compuesta.

Dada la carencia de principios generales aplicables a la forma de conducirse cinéticamente los procesos químicos, es de gran importancia el estudio de las reacciones simples e bien compuestas con pocas etapas simples, que ocurran solamente en una fase (reacciones homogéneas) y cuya velocidad sea función lineal o cuadrática de las concentraciones de los reactivos (reacciones de primer o segundo orden).

El sistema más sencillo de tratar, desde el punto de vista matemático, es el gaseoso, por lo que las reacciones simples gaseosas son las que mejor se adaptan a un estudio cinético completo.

En el trabajo siguiente se describirá el estudio cinético de una reacción gaseosa monomolecular.

Se ha demostrado que estas reacciones a alta presión resultan de primer orden y al bajar la presión suficientemente se transforman en reacciones de segundo orden. Esta transformación desde el punto de vista teórico tiene mucha importancia.

Experimentalmente sin embargo existen pocos ejemplos de reacciones de este tipo que aporten datos precisos para confrontarlos con las teorías existentes.

El número de ejemplos se reduce aun más si eliminamos aquellos en los cuales parte de los productos intermedios o finales correspondientes, reaccionan con los reactivos obteniéndose así productos finales de más de una reacción (descomposición de éteres alifáticos, azealcenos, óxido de etileno, reordenación del ciclopropano, isomerizaciones cis-trans).

Quedarían en realidad los ejemplos de reacciones de descomposición de sustancias inorgánicas sencillas, pero aun debemos agregar otro detalle de importancia: el estudio de la variación del orden con la presión conviene por razones experimentales y teóricas que se haga a presiones medias o bajas, o dicho de otra manera: el primer orden conviene que resulte a presiones no

muy elevadas. Con esto sólo queda en verdad una reacción de primer orden a baja presión: la descomposición térmica del N_2O_5 , pero esta reacción no resulta sencilla y por otra parte no se ha alcanzado el segundo orden puro.

Por lo dicho pues resultaría sumamente interesante hallar una reacción que cumpliera experimentalmente con todos los requisitos que hemos apuntado más arriba y tal es lo que ocurre en la descomposición térmica del Cl_2O_7 en estado gaseoso

Según nuestros ensayos el Cl_2O_7 se descompone, ya a $100^\circ C$, en sus constituyentes con velocidad medible cómodamente, siendo una reacción de primer orden puro a la presión de 60 mmHg , estimándose que el segundo orden estará alrededor de $0,1 \text{ mmHg}$, resulta además una reacción simple, homogénea.

En el presente trabajo se describe las experiencias que condujeron a determinar el valor de k_∞ , el calor de activación, la energía crítica, la homogeneidad de la reacción, la influencia de gases extraños inertes, la posible forma del mecanismo y la estimación de la región del segundo orden.

Aparato.

La descomposición térmica en fase gaseosa del Cl₂O₇ transcurre en total según la siguiente reacción:



Hay un aumento efectivo de la presión de 3,5 veces, por lo que se puede seguir la descomposición por medida de la presión que desarrolla.

El aparato es adecuado a la naturaleza de las operaciones necesarias al manejo de gases.

El Cl₂O₇ resulta muy reactivo frente a sustancias orgánicas por lo que fué necesario eliminar las llaves lubricadas con grasa reemplazándolas por llaves metálicas de aluminio con juntas de Teflon, inertes al Cl₂O₇, Cl₂, F₂, etc.

Además se mantuvo el sistema de reacción independiente del sistema de medida por el uso de un manómetro tipo Bodenstein de cuarzo, como instrumento de cero, conectado a un manómetro de Hg.

El esquema del aparato es el indicado por la figura N°1.

En A está la trampa con el Cl₂O₇ conservado a -78°C en un baño de CO₂ sólido y alcohol. B es un recipiente donde se almacena alguno de los gases que se utilizan en las experiencias (O₂, Cl₂, F₂).

El recipiente C es el de reacción que fué de dos tipos: de cuarzo para la mayoría de las experiencias y de vidrio Pyrex con y sin relleno de tubos de vidrio.

En el caso de usarse recipiente de cuarzo, los tubos desde la llave III hasta la espiral del manómetro eran de cuarzo. Cuando se usó recipiente de vidrio se lo unía con una junta de esmeril (punte g) al capilar de cuarzo. La junta era cerrada con cera Halocarbon.

El manómetro D es de tipo Bodenstein, de cuarzo; la posición de los punteros es observada desde la ventana e con un anteojo

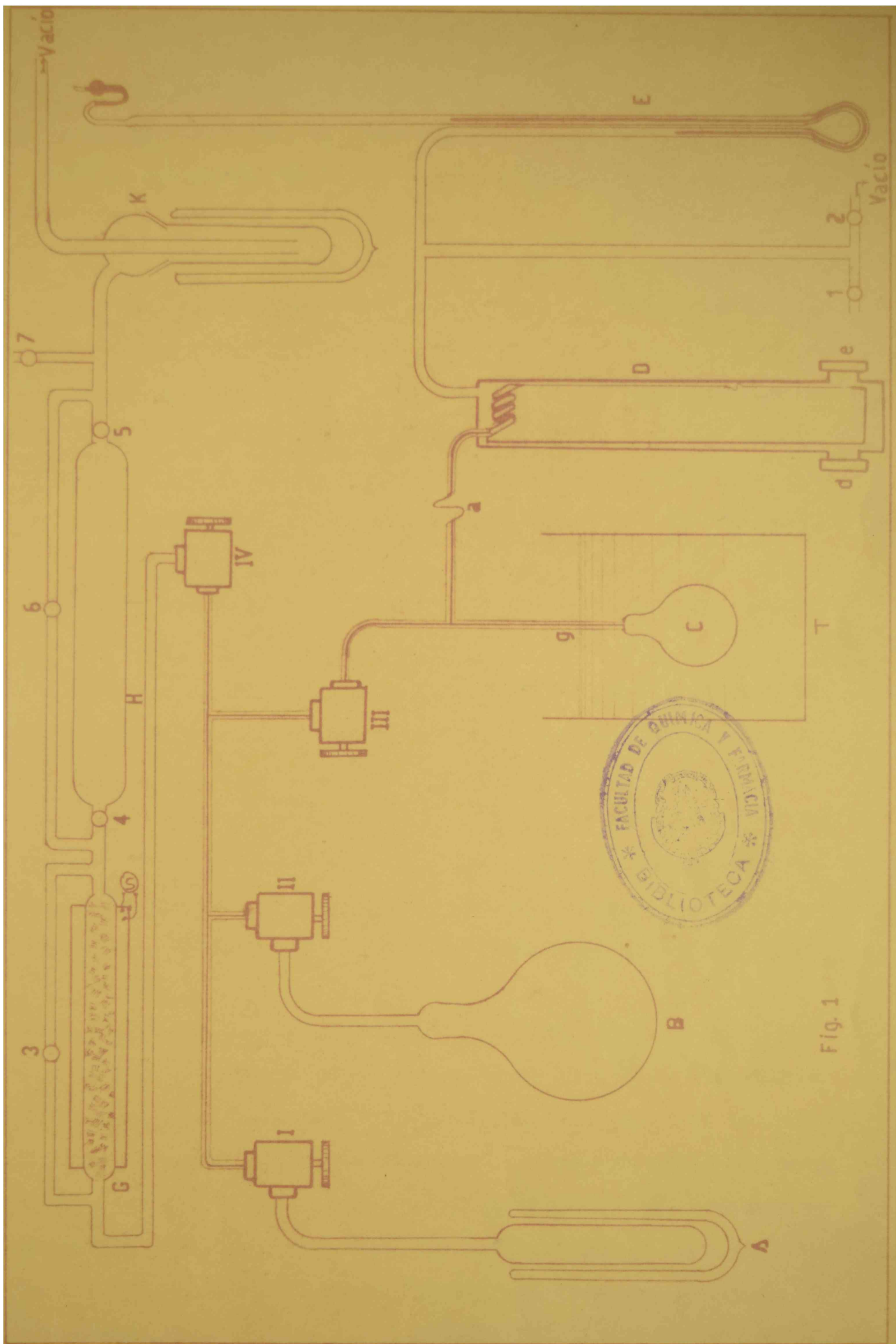


Fig. 1

que es iluminado desde la ventana g.

La caja del manómetro de Bodenstein se conecta al manómetro de Hg E que posee un dispositivo con las llaves 1 y 2 para regular la presión en D.

El tubo G posee lana de vidrio que se calienta por un arrollamiento eléctrico; su objeto es descomponer el flúor que se usa en algunos ensayos.

El tubo absorbedor H posee cal sodada, Cl_2Ca y finalmente una trampa X enfriada con nieve carbónica y alcohol o bien con O_2 líquido sirve para retener los productos que escapen al absorbedor H y evitar de esa manera su pasaje al sistema productor de vacío.

El sistema de vacío está formado por una bomba de difusión de Hg y una bomba de aceite.

Completan el aparato la llave 7 que sirve para restablecer la presión atmosférica en el interior del aparato, las llaves metálicas I, II, III y IV descritas por Esualde (Ref.1).

Los tubos entre estas válvulas son capilares de vidrio, los tubos que conectan al recipiente C son capilares de cuarzo; a es un rule de capilar estirado, su objeto es frenar la onda de choque que al producirse alguna explosión en C, protegiendo así la espiral de D.

El resto de los tubos son de vidrio con un diámetro de 10mm.

Para fijar la temperatura de los ensayos se usó un dispositivo termostático formado por un recipiente de aluminio de 7 litros de capacidad, aislado con amianto y calentado eléctricamente con dos resistencias, una de mantenimiento y otra pequeña de regulación. Esta última controlada por un regulador de temperatura a Hg y xilol y un relay, ambos de diseño convencional.

El líquido termostático fué aceite Clavus para bomba de vacío que emite pocos productos volátiles hasta $140^{\circ}C$.

La temperatura fué controlada por un termómetro Jena de vidrio normal. El dispositivo termostático mantúvose dentro de $\pm 0,1^{\circ}C$.

Reactivos

Propiedades, preparación y purificación.

Heptóxido de cloro.

Líquido incoloro, oleoso, volátil, P.E. 80,1°C (obtenido por extrapolación) P.F. -91,5°C (Ref.2).

Es el más estable de los óxidos de Cl, resulta reactivo frente a las sustancias orgánicas, I₂, etc. siendo necesario adoptar precauciones durante su preparación y manejo, conservándolo en baño de nieve carbónica y alcohol.

Con agua reacciona lentamente dando HClO₄, el que a su vez forma hidratos, la presencia de alguno de éstos se constata durante la preparación del Cl₂O₇ en forma de un depósito blanco, sólido, volátil.

Al Cl₂O₇ se lo prepara por deshidratación del HClO₄ (se usa el ácido al 70%) con P₂O₅.

Se utiliza el aparato cuyo esquema lo da la figura N°2.

En A se coloca el ácido (alrededor de 10ml), en B, C y E se agrega P₂O₅, en B y C unos 40 gramos, en E 5 gramos.

El agregado del ácido y del óxido se hace una vez comprobada la hermeticidad del aparato y de haberse eliminado la mayor parte de la humedad.

La trampa D será el recipiente definitivo del Cl₂O₇, está provista de un "zerschlagen^{ventil}" para unirlo al aparato de medida.

La trampa F es para recoger cualquier producto que pase por las otras trampas y evitar que vaya al sistema de vacío, está enfriada con un baño a -78°C.

La marcha de la operación es la siguiente:

Se hace vacío, se pone un baño a -78°C en B y se calienta lentamente a A (el que posee ya el ácido) con baño de agua desde temperatura ambiente hasta 80°C. Esta operación dura algunas horas.

El ácido destilado y recogido en B se le deja algunas horas en contacto con el P₂O₅. Se separa la trampa A.

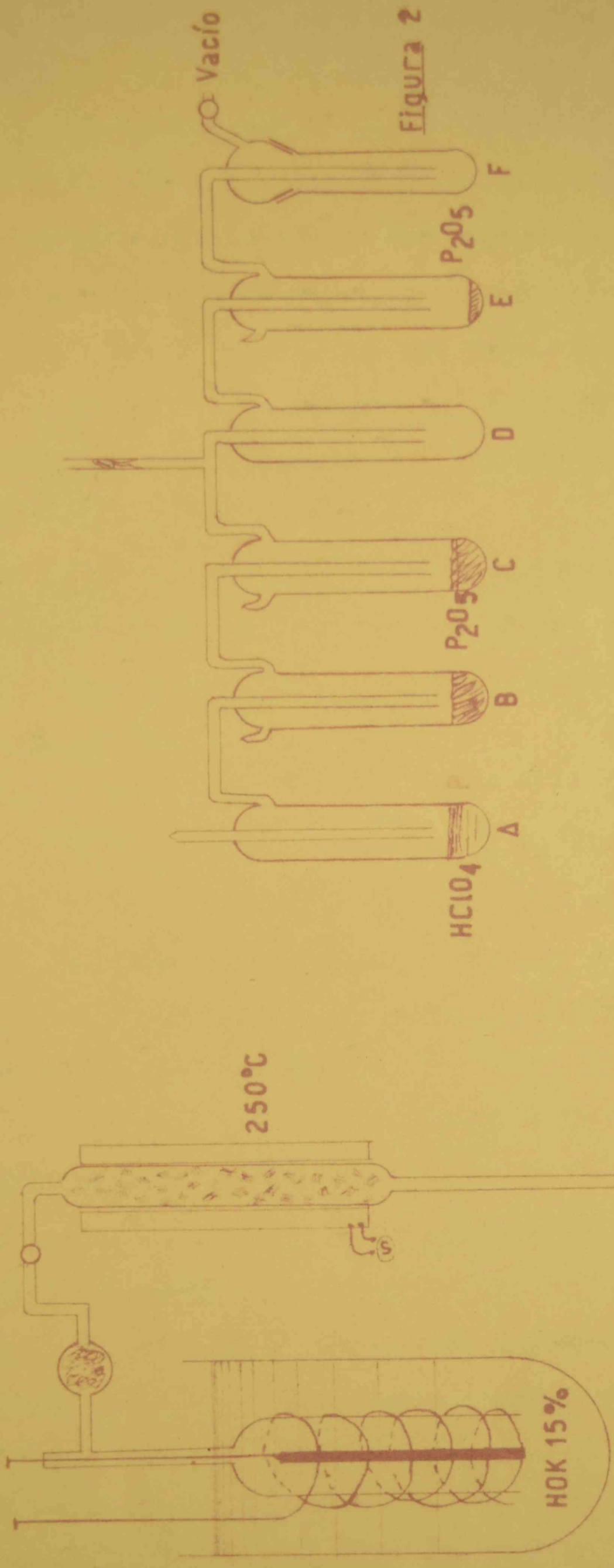
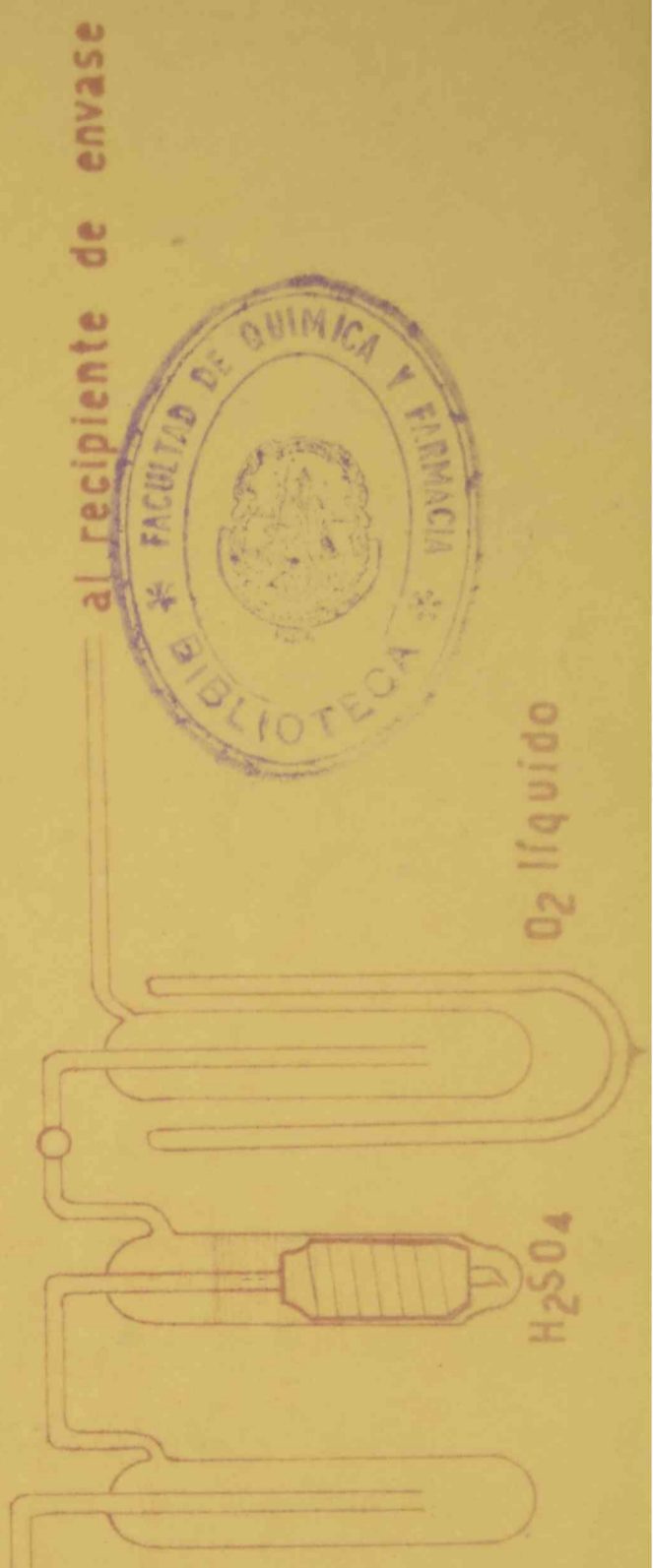


Figura 2



al recipiente de envase



Figura 3

Se coloca, a continuación, en C el baño a -78°C y se comienza a calentar lentamente a B (para evitar la formación de espuma que puede llenar la trampa) con baño de agua desde temperatura ambiente hasta 80°C . Esta operación dura alrededor de 7-8 horas.

Una vez destilado el líquido se separa la trampa B.

Se deja el destilado en C durante varias horas o toda una noche y luego se destila lo mismo que antes desde C a D.

Una vez el destilado en D se separan conjuntamente las trampas D y E y se trasladan al aparato de medida, conectándose a D por el "zerschlagen.ventil".

Se destila el Cl_2O_7 desde D a E y se guarda en éste a -78°C , luego se evacua en caliente a D para eliminar los últimos restos del sólido blanco y por último se destila nuevamente a D, separándose a E.

Oloro.

Se lo obtuve en un aparato enteramente de vidrio por reacción del HCl con KMnO_4 , se lo lavé con agua para eliminarle el HCl y se lo secó con H_2SO_4 conc. primero y luego por pasaje a través de una trampa refrigerada con un baño a -78°C ., almacenándose en un balón de litros.

Flúor

La obtención de este gas se realizó en la celda electrolítica descrita por Aymonine (Ref. N°3) con las variantes indicadas por Basualde (Ref. N°1).

La purificación del flúor se realizó haciéndolo pasar por dos trampas sumergidas en un Dewar con nitrógeno líquido.

La pureza era superior al 95% analizado por la técnica de Schumacher y Schmitz (Ref. N°4.)

Oxígeno

Se lo obtuve por vía electrolítica. La celda electrolítica es indicada en Fig N° 3, usa una solución de HOK al 15%, el ánodo es una barra de níquel y el cátodo un alambre de hierro.

El gas pasa por un horno a 250°C para combinar el posible H₂ que arrastre con el oxígeno, luego atraviesa un burbujeador con H₂SO₄ y por una trampa enfriada con oxígeno líquido que termina de secarlo y además condensa posibles impurezas como el CO₂; finalmente se lo conduce a un balón de 2 litros.

Ensayos y Resultados.

A continuación detallaremos los resultados que se han obtenido en los distintos ensayos. Ellos serán presentados según el orden siguiente:

- 1º) La realización de un ensayo-Datos que se obtienen en el mismo.
- 2º) Orden de la reacción.
- 3º) Homogeneidad de la reacción.
- 4º) Energía de activación-El factor de frecuencia.
- 5º) La influencia de la presión en el valor de k.
- 6º) Acción de los gases inertes.

1º) La realización de un ensayo-Datos que se obtienen en el mismo

La forma de realizar los ensayos fue semejante en todos los casos; describiremos primero la técnica usada en la descomposición del Cl₂O₇ solo, luego indicaremos el procedimiento cuando la descomposición tiene lugar en presencia de otro gas.

Los distintos pasos en el primer caso son los siguientes:

- 1) Evacuación del sistema con bomba de vacío de aceite y bomba difusora de Hg. En general se obtuvo una presión residual de 0,5 mmHg. en la vasija de reacción.
- 2) Puesta a punto del termostato a la temperatura deseada, la regulación de la temperatura fue de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.
- 3) Lectura del "cero" del manómetro de Hg, esto es igualando los punteros del manómetro de Bodenstein leer las columnas del manómetro de Hg.
- 4) Se coloca el recipiente con Cl₂O₇ (que también ha sido evacuado durante la etapa 1) en un baño de agua a temperatura ambiente o algo superior, según la presión que se desee obtener en el recipiente de reacción; el objeto es conseguir una sobrepresión suficiente

para que penetre rápidamente en C (esto es importante ya que la medida de la reacción comienza luego de que el Cl₂O₇ ha penetrado completamente en C; una velocidad lenta de entrada significa pérdida de Cl₂O₇ a los fines de la medición, por la descomposición que tiene lugar, y además se introduce gas extraño como son los productos de la reacción).

La presión de vapor del Cl₂O₇ es a 30°C de 105mmHg, a 20°C de 60 mmHg; como es ésta la temperatura ambiente; la presión mayor que se puede alcanzar en el recipiente de reacción es de 60-70mmHg. Mayores presiones exigirían calentar todo el aparato a mayor temperatura que la ambiente, para evitar la condensación del Cl₂O₇ en los capilares que conducen al manómetro de Bodenstein, esto no fué necesario en nuestro caso.

5) Se abre la llave I y se deja penetrar el Cl₂O₇ regulando la entrada con la llave III, poniéndose en marcha el cronómetro desde que comienza la entrada del reactivo.

Una vez alcanzada la presión deseada en el recipiente, se cierra III, se igualan los punteros y se lee el manómetro de Hg. En el mismo instante que se igualan los punteros se para el cronómetro se lee el tiempo que indica y nuevamente se comienza a contar, en este caso es el tiempo de reacción.

El primer tiempo medido que denominaremos "tiempo de entrada del Cl₂O₇" sirve para determinar aproximadamente la cantidad que se descompone durante la entrada, el cálculo exacto se indicará mas adelante. Desde la lectura en el manómetro luego de igualar los punteros, se comienza a medir realmente la reacción.

6) Se determina la presión a intervalos regulares, igualando los punteros y leyendo el manómetro de Hg. Se procura:

- a) Obtener al menos 10 lecturas.
- b) Que todas estén separadas aproximadamente por el mismo Δp .
- c) Medir hasta el 85% de la reacción.

7) La presión correspondiente al final de la reacción se halla por dos métodos

a) Si se usan presiones mayores de 10mmHg de Cl₂O₇ se utiliza un procedimiento gráfico que será descripto más adelante.

b) Para menores presiones se calienta al final de la reacción durante media hora a 130°C con lo cual se asegura que se completó la reacción, luego se lleva a la temperatura de la experiencia y se determina la presión.

de lectura de la columna "lectura a tiempo infinito"

En el caso que la descomposición se mida en presencia de otros gases, este se lo arrera luego del Cl₂O₇, debido a la poca presión que se puede alcanzar en C (60-70mmHg según dijimos) con el Cl₂O₇.

se procede así:

Las etapas 1) a 4) son iguales.

5) Aquí se procede lo mismo, solo que al leer el tiempo de entrada del Cl₂O₇ no se para el cronómetro sino solamente se anota el tiempo que indica.

6) Se cierra la válvula I y se hace vacío durante 30 seg. abriendo IV.

7) Se cierra IV, se abre II y se regula la entrada de gas con III, en el momento de abrir III se anota el tiempo que indica el cronómetro.

8) Una vez agregada la cantidad de gas necesaria, se cierra III, se igualan los punteros (en este momento se para el cronómetro se lee el tiempo y se lo vuelve a poner en marcha desde cero) y se anota la lectura del manómetro de Hg.

En cuanto a las lecturas se procede igual que antes.

Para ilustrar la forma de anotar los resultados experimentales daremos un ejemplo de cada caso.

La planilla de datos experimentales es la siguiente:

$\Sigma \Delta t$	Δt	h_1	Δh_1	h_2	Δh_2	Δh	Δp	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	Observaciones
-------------------	------------	-------	--------------	-------	--------------	------------	------------	-------------------	-----------------------	---------------

Las distintas columnas significan lo siguiente:

$\Sigma \Delta t$: es el tiempo acumulado desde que se comienza a medir la reacción (se anota entre paréntesis los tiempos de entrada del Cl_2O_7 y del gas en el caso que se lo use)

Δt : son los intervalos de tiempo entre cada lectura.

h_1 : es la altura del Hg en la rama 1

Δh_1 : es la diferencia de altura en la rama 1 correspondiente a dos lecturas sucesivas.

h_2 y Δh_2 significan lo mismo con respecto a la rama 2.

Δh : $h_2 - h_1$ o sea la diferencia de altura entre ambas columnas. Esta diferencia no es la presión del recipiente C_{20} que cuando éste se halla vacío los punteros igualados en el manómetro de Hg existe una diferencia de altura Δh_0 que se denomina "cero" del manómetro de Hg .

$$\Delta p: \Delta h_1 + \Delta h_2 = \Delta h - \Delta h_0$$

$\Sigma \Delta p$ es la presión acumulada desde el tiempo cero.

$\Delta p / \Delta t$: es la velocidad en mmHg/minuto.

Daremos un ejemplo práctico correspondiente al ensayo N°117 efectuado a 120°C con Cl_2O_7 puro.

Aquí Δh_0 era de 25,9 mmHg, el recipiente usado fué de cuarzo, vacío.

$\Sigma \Delta t'$	Δt	h_1	Δh_1	h_2	Δh_2	Δh	Δp	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
(0)		399,2		425,8		26,6	0,7		
(25")	(42)	391,3	7,9	433,5	7,7		15,6		
1 ¹⁵	1,25	388,9	2,4	435,7	2,2		4,6	4,6	3,68
2 ²⁰	1,08	386,4	2,5	438,3	2,6		5,1	9,7	4,70
3 ⁴⁵	1,42	383,8	2,6	440,9	2,6		5,2	14,9	3,66
5 ¹⁰	1,42	381,4	2,4	443,2	2,3		4,7	19,6	3,30

6 ³⁵	1,42	379,3	2,1	445,3	2,1	4,2	23,8	2,96
8 ²⁰	1,75	377,4	1,9	447,3	2,0	3,9	27,7	2,23
10 ²⁵	2,08	375,3	2,1	449,2	1,9	4,0	31,7	1,92
12 ⁵⁰	2,41	373,7	1,6	450,8	1,6	3,2	34,9	1,33
16 ⁰⁰	3,17	371,9	1,8	452,5	1,7	3,5	38,4	1,10
20 ⁴⁵	4,75	370,0	1,9	454,3	1,8	3,7	42,1	0,78
26 ⁰⁰	5,25	369,0	1,0	455,3	1,0	2,0	44,1	0,38
36 ¹⁰	10,17	368,0	1,0	456,4	1,1	2,1	46,2	0,20

Para obtener el dato de presión final o sea la $\Sigma \Delta p$ total se usó el procedimiento gráfico que se explicará más adelante tomando este ensayo como ejemplo.

La primera fila de la planilla mostrada corresponde a las lecturas con el recipiente evacuado hasta la presión de 0,7 mmHg. La siguiente fila corresponde a las lecturas luego de haber entrado el Cl₂O₇, en este caso el Δt fue de 25 segundos. La tercera fila corresponde a la primera lectura de la medida de la reacción propiamente dicha.

El caso de agregado de un gas al Cl₂O₇ se ilustra con los datos correspondientes al ensayo N°100, que es un ensayo realizado con O₂, a 110°C, con un h_1 : 25,9 mmHg.

$\Sigma \Delta t$	Δt	h_1	Δh_1	h_2	Δh_2	Δh	Δp	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
(0)		399,3		425,9		26,6	0,7		
(1 ²⁵)		360,0	39,3	464,4	38,5		77,8		
(5 ⁰⁰)									
(8 ⁴⁰)		221,0	139,0	600,0	135,6		274,6		
2 ⁴⁵	2,75	211,0	10,0	610,3	10,3		20,3	20,3	7,40
5 ⁰⁰	2,25	203,9	7,1	617,0	6,7		13,8	34,1	6,14
7 ⁵⁰	2,85	195,4	8,5	625,2	8,2		16,7	50,8	5,19
10 ⁵⁵	3,08	188,0	7,4	632,6	7,4		14,8	65,6	4,80
14 ⁰⁵	3,16	181,5	6,5	638,9	6,3		12,8	78,4	4,05
19 ⁰⁰	4,92	172,7	8,8	647,5	8,6		17,4	95,8	3,54
24 ⁰⁰	5,00	165,3	7,4	654,8	7,3		14,7	110,5	2,94

2								
9 ¹⁰	5,17	159,4	5,9	660,8	6,0	11,9	129,4	2,30
35 ⁰⁰	5,83	153,8	5,6	666,2	5,4	11,0	133,4	1,19
41 ¹⁵	6,25	149,0	4,6	670,8	4,6	9,2	142,6	1,15
49 ³⁵	7,33	145,9	3,3	674,4	3,6	6,9	149,5	0,94
56 ⁰⁰	7,42	142,9	3,0	677,8	3,1	6,4	155,9	0,88
64 ⁰⁰	8,00	140,4	2,5	679,9	,1	4,6	160,5	0,58
74 ⁰⁰	10,00	138,7	1,7	681,8	1,9	3,6	164,1	0,36
∞	∞	134,6	4,1	686,0	4,0	8,3	179,4	

La reacción se concluyó calentando durante media hora a 130°C y midiendo posteriormente la presión final a 110°C, de esa manera se obtuvo la lectura a tiempo infinito que es la última indicada en la tabla.

La primer y segunda fila poseen el mismo significado que antes, la tercer fila indica el tiempo en que comenzó a entrar el O₂; la cuarta fila son los datos luego de terminar la entrada del O₂, lo demás es idéntico al anterior excepto la última fila con los datos a tiempo infinito.

Procedimiento gráfico para la obtención de la $\Sigma \Delta p$ total.

Consiste en llevar a la abscisa de un par de ejes coordinados los valores de $\Sigma \Delta p$ correspondientes a cada $\Delta p / \Delta t$, en la ordenada se colocan los valores de $\Delta p / \Delta t$. Se obtiene una recta cuya intersección con la abscisa da el valor de la $\Sigma \Delta p$ total.

La justificación del procedimiento es la siguiente:

La reacción de descomposición es la dada por



Siendo una reacción de primer orden se puede poner:

$$-dp_{C_{12}O_7} / dt = +2/7 \Delta p / \Delta t = k [C_{12}O_7] = k (p_{C_{12}O_7} - 2/7 \Sigma \Delta p)$$

$$\Delta p / \Delta t = 7/2 k p_{C_{12}O_7} - k \Sigma \Delta p \quad \begin{matrix} p_{C_{12}O_7} & \text{presión inicial} \\ & \text{del } C_{12}O_7 \end{matrix}$$

Esta es la ecuación de una recta

Cuando $\Delta p / \Delta t = 0$ (intersección de la recta con el eje de abscisas) la $\Sigma \Delta p$ es la que corresponde al final de la reacción, en ese punto resulta según la ecuación de arriba:

$$p_{C_{12}O_7} = 2/7 \Sigma \Delta p \text{ total}$$

38) Orden de la reacción.

En todas las tablas que se incluyen en el presente trabajo se indica el valor de k en seg^{-1} calculado según la ecuación:

$$k = \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{p_i}{p_f}$$

Siendo Δt el tiempo transcurrido entre las presiones p_i y p_f .

Como se puede observar a través de todos los ensayos la constante se mantuvo en el transcurso de la reacción, dependiendo su valor de la presión inicial de Cl_2O_7 , se trata pues de una reacción de primer orden.

Los ensayos se efectuaron a tres temperaturas: 100°C , 110°C y 120°C en diferentes recipientes, midiéndose hasta el 85% de la reacción; el final de la misma, o sea la $\sum \Delta p$ total se determina según hemos señalado antes.

Las tablas correspondientes a los distintos ensayos están agrupadas según las temperaturas de ensayo. Dentro de cada temperatura se agrupa según la naturaleza de la superficie y dentro de éstas según la presión efectiva de Cl_2O_7 (simbolizada p_e , ver pag. 20 para su definición), o bien según la presión inicial de Cl_2O_7 calculada con la $\sum \Delta p$, en los casos de ensayos a alta presión de Cl_2O_7 . Los distintos recipientes usados se simbolizan de la siguiente forma:

Rc: Recipiente de cuarzo vacío.

Rv: Recipiente de vidrio Pyrex vacío.

Rvr : Recipiente de vidrio Pyrex relleno con tubos de vidrio.

La presión inicial de Cl_2O_7 se simboliza: $p_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$; está calculada con la relación $\sum \Delta p / 3,5$.

La presión total al comienzo de la medida de la reacción (o sea la presión del Cl_2O_7 más la de los productos de la descomposición durante la entrada del Cl_2O_7 , más la del gas residual existente en la vasija) se indica : P_i .

En el caso de agregado de gases (O_2, Cl_2) se indica la presión de

los mismos con p_{O_2} y p_{Cl_2} . Los valores indicados son mayores que los reales puesto que durante la entrada de gas se descompone el Cl_2O_7 y la presión medida (en la etapa 7 según dijimos al describir la forma de realizar el ensayo) es la suma de la presión del gas que entró, más la de los productos que se forman a partir del Cl_2O_7 . En verdad el error solo se comete con el Cl_2 . La relación superficie a volumen se indica S/V y se expresa en cm^{-1} .

El tiempo transcurrido desde la entrada del Cl_2O_7 hasta efectuar la primer lectura del ensayo se indica con Δt .

Las columnas de cada tabla poseen el siguiente significado:

$\Sigma \Delta p$: Corresponde a los $7/2$ de la presión del Cl_2O_7 .

$\Delta p / \Delta t$: Velocidad de la reacción en mmHg/minute, corresponde a $-7/2 \cdot dp_{Cl_2O_7} / dt$.

k : constante de primer orden en seg^{-1} .

\bar{k} : promedio aritmético de las constantes halladas experimentalmente en un mismo ensayo.

Para el cálculo de \bar{k} es necesario casi siempre despreciar el primer valor de k , más raramente el segundo, lo mismo puede suceder con el último y penúltimo.

El valor inicial resulta casi siempre algo inferior al \bar{k} , probablemente este se debe a dos causas:

a) El gas no alcanzó la temperatura del baño termotático.

b) Admitiendo que la descomposición del Cl_2O_7 no da directamente Cl_2 y O_2 , sino que lo hace a través de etapas intermedias, entonces se necesita un cierto tiempo antes que se llegue a un estado estacionario entre el Cl_2O_7 , los productos intermedios, el Cl_2 y el O_2 .

La primera causa se supone que tiene poco efecto debido al tiempo que transcurre durante la entrada del Cl_2O_7 .

La segunda explicación es más verosímil porque los ensayos a altas temperaturas requieren un menor tiempo para llegar a ese estado estacionario (debido a la mayor rapidez de la reacción el primer valor de k calculado, a 120°C por ejemplo, corresponde a un tiempo menor que a 100°C).

El apartamiento de los valores finales de k del promedio \bar{k} no muestran dirección alguna, son seguramente debidos a errores accidentales ya sea porque corresponden a medidas de diferencias de presión pequeñas o bien al hecho que en esos valores se acumula el error proveniente de cualquier defecto en la determinación de $\Sigma\Delta p$ total.

Debemos apuntar observaciones experimentales referentes a la determinación de k a alta presión a 110°C y 120°C .

Se observa que a 110°C con $68,3\text{mmHg}$ de Cl_2O_7 se obtiene una constante $\bar{k}: 7,37 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$ en el ensayo N°82, en cambio en un ensayo en presencia de oxígeno (175mmHg) en que por lo menos, según veremos, se debe conservar el valor de la constante, se obtiene $\bar{k}: 7,02 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$ (ensayo N°100).

A 120°C con una $p\text{Cl}_2\text{O}_7: 52,7\text{mmHg}$ (ensayo N°123) no se obtiene k constante sino que desciende su valor hasta estabilizarse alrededor de $2,05 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$, en cambio en recipiente de vidrio relleno, con $p\text{Cl}_2\text{O}_7: 34,3$ y $p\text{O}_2: 260\text{mmHg}$ se obtiene $\bar{k}: 2,04 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (ensayo N°128) y con $p\text{Cl}_2\text{O}_7: 48,0\text{mmHg}$, en el ensayo N° 127 se obtiene $\bar{k}: 1,97 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$.

Además cabe agregar que en ensayos a 120°C con alta presión de Cl_2O_7 usando vasija vacía al intentar agregar O_2 se obtuvo una explosión.

Estos hallazgos experimentales se pueden explicar admitiendo que debido a la gran velocidad de descomposición del Cl_2O_7 y a la fuertemente exotérmica que resulta la misma, la energía térmica liberada por ella no alcanza a difundir por las paredes del recipiente, aumentándose por eso la temperatura y por lo tanto k .

A 110°C el efecto no es tan marcado y la dilución del Cl₂O₇ basta para impedir el calentamiento del sistema (en el ensayo N°82 se observa un leve decrecimiento de la k)

En cambio el efecto es mucho mayor a 120°C y sólo es posible mantener la temperatura constante con el uso de recipientes con mucha superficie para eliminar la energía térmica generada.

El descenso de k, por ejemplo en el ensayo a 120°C N°123, se explica por el descenso de la velocidad de reacción a medida que el tiempo transurre y de esa manera la liberación de calor es menor, por lo que el sistema tiende a estabilizarse a la temperatura del termostato. La explosión al agregar el O₂ se debe a la compresión que sufre el Cl₂O₇ al entrar el O₂ y por ende al aumento de la velocidad de descomposición.

3ª) Homogeneidad de la reacción.

De las conclusiones experimentales y deducciones teóricas que se puedan extraer, es de la mayor importancia saber si la reacción es homogénea o no.

Para probar la homogeneidad de la reacción se debe cambiar la relación S/V en el recipiente de reacción y cambiar también la naturaleza de la superficie. Si con ello no se altera la cinética, podemos concluir que la reacción es predominantemente homogénea.

Como ya se ha señalado se utilizó^{con} tres recipientes: uno de cuarzo vacío, otro de vidrio Pyrex vacío y el mismo relleno con trozos de tubo del mismo material.

Un resumen de los resultados obtenidos (las tablas correspondientes se agregan más adelante) es el siguiente:

°C	Recip.	S/V	pC1207	\bar{k}	EnsayoNº
110°C	Re	0,77	16,0	$5,82 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$	89
"	Rv	0,77	16,6	5,83 " "	18
"	Rvr	3,6	17,3	5,53 " "	23
"	"	8,4	24,0	5,99 " "	25
120°C	Re	0,77	14,1	$1,85 \times 10^{-3}$	118
"	Rvr	8,4	15,1	$1,80 \times 10^{-3}$	126

No solo la constancia de \bar{k} nos informa sobre la homogeneidad de la reacción sino también el hecho ya mencionado antes, de usar recipiente relleno para homogeneizar la temperatura en los ensayos para determinar k_{∞} a 120°C.

4º) Energía de Activación.

Se calcula la energía de activación por medio de la fórmula de Arrhenius.

$$E = R \cdot \ln k_2/k_1 \cdot \ln T_1 T_2 / T_2 - T_1$$

donde

E: Energía de activación en Kcal/mol

k_2 : constante de velocidad a la temperatura T_2

k_1 " " " " " " " T_1

Dado que el valor de k depende de pC1207 (presión inicial de C1207), se toman los valores de k_{∞}

Los valores promedio obtenidos a las tres temperaturas son:

100°C-373°K	$2,13 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$
110°C-383°K	7,05 " "
120°C-393°K	$2,03 \times 10^{-3}$ "

Los resultados obtenidos son:

T1:373°K, T2:383°K	E:34,0 Kcal/mol
T1:383°K, T2:393°K	E:31,6 " "
T1:373°K, T2:393°K	E:32,8 " "

El promedio resulta :

$$E:32,8 \pm 1,0 \text{ Kcal/mol}$$

Con este valor de E podemos calcular el factor de frecuencia de la reacción a alta presión, es decir en la región del primer orden puro.

El cálculo se hace mediante la ecuación :

$$k: A \cdot e^{-E/RT}$$

k es la constante de velocidad a T°K

A es el factor de frecuencia en seg^{-1}

Para T: 373°K se tiene $k_{\infty}: 2,13 \times 10^{-4} \text{seg}^{-1}$, con lo cual resulta tomando E: 32,800 Kcal.

$$A: 3,4 \times 10^{15} \text{seg}^{-1}$$

En las reacciones de primer orden se obtienen valores de 10^{13} - 10^{15}seg^{-1} .

5º) la influencia de la presión sobre k.

Ya hemos indicado que las reacciones de primer orden se transforman en reacciones de segundo orden a presiones suficientemente bajas. Este experimentalmente se traduce por un descenso del valor de k a medida que baja la presión inicial del Cl₂O₇, aun cuando en el curso de un ensayo el valor de la constante se mantiene .

En este trabajo sólo se ha investigado la región del primer orden puro y el comienzo del descenso del valor de k hasta aproximadamente la mitad del correspondiente a alta presión.

A continuación se detallan los valores hallados de k, a las tres temperaturas en que se ha investigado.

El símbolo p_e usado en las tablas significa presión efectiva del Cl₂O₇ en el ensayo, vale decir a la suma del Cl₂O₇ descompuesto durante su entrada más el descompuesto durante la medida de la reacción ($p_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$)

El valor p_e se calcula mediante la ecuación:

$$p_e: \frac{P_i - p_{\text{Cl}_2\text{O}_7}}{3,5} + p_{\text{Cl}_2\text{O}_7}$$

El valor p_e es muy importante especialmente en los ensayos a baja presión. Ello resulta así por dos razones:

a) El valor de k es función de la presión inicial de Cl2O7 o sea de p_e .

b) A baja presión el valor de $\frac{P_i - p_{Cl2O7}}{3,6}$ no se puede despreciar frente al de p_{Cl2O7} .

TABLA I

Temperatura 100°C

Recip.	p_{Cl2O7}	P_i	p_e	$\bar{k} \times 10^4$	Ensayo N°
110	1,8	2,5	2,0	1,42	110
"	2,3	3,1	2,5	1,37	91
"	4,4	5,0	4,6	1,59	92
"	5,0	6,1	5,3	1,56	93
"	7,5	8,5	7,8	1,62	90
"	8,0	9,0	8,3	1,69	71
"	15,8	17,8	16,4	1,78	73
"	16,5	18,1	17,0	1,77	75
"	38,2	41,0		2,00	79
"	38,9	42,0		2,07	78
"	75,1	83,2		2,16	81
"	79,2	78,9		2,10	80

TABLA II

Temperatura 110°C

Recip.	$p_{01} \cdot 10^7$	P_i	p_e	$K \cdot 10^{+4}$	Ensayo N°
Rc	1,1	2,9	1,6	3,90	115
"	1,3	2,4	1,6	4,00	111
"	1,7	2,4	1,9	4,54	136
"	1,9	3,0	2,2	4,77	112
"	2,4	4,0	2,9	4,75	116
"	3,5	4,1	3,7	4,67	137
"	6,3	8,8	7,0	5,06	87
"	7,0	8,1	7,3	5,14	94
"	15,5	17,7	16,6	5,87	86
"	16,0	18,8	16,8	5,82	89
"	33,0	42,3		6,86	85
"	33,0	39,4		6,90	140
"	39,0	43,4		6,75	88
"	68,3	78,9		7,37	82
"	69,4	80,2		7,38	83
Rvr	34,3			6,84	130 (1)
kc	44,4			6,90	102 (2)
"	49,3			7,02	100 (3)
"	56,0			6,82	101 (4)

(1) Ensayo con $p_{02} : 154$ mmHg

(2) " " $p_{02} : 423$ "

(3) " " " : 300 "

(4) " " " : 335 "

TABLA III

Temperatura 120°C

Recip.	$p_{Cl_2O_7}$	P_1	p_e	$k \times 10^3$	Ensayo N°
Ro	2,1	3,4	2,5	1,18	122
"	3,4	5,5	4,0	1,37	120
"	3,7	5,5	4,2	1,41	119
"	13,4	16,3	14,2	1,85	117
"	14,1	16,8	14,9	1,85	118
Rvr	15,1	18,4	16,0	1,80	126
Ro	25,0	30,4		2,10	113
"	26,2	31,0		2,00	114
Rvr	48,0	74,4		1,97	127
	34,3			2,04	128 (1)
"	49,0			2,07	129 (2)

(1) Ensayo con p_{O_2} : 259 mmHg

(2) " " " : 219 "

6ª) Acción de los Gases Inertes.

Dada la dependencia de k con respecto a $p_{Cl_2O_7}$ es de esperar que el agregado de gases inertes (es decir que no reaccionan químicamente con el reactivo) al comienzo de la reacción tenga influencia sobre k .

Con el objeto de probar tal acción se hicieron los ensayos que se resumen a continuación en la tabla IV

TABLA IV

Temp.	Recip.	pCl2O7	pgas	F	Ensayo#
<u>Reacciones en presencia de oxígeno</u>					
110°C	Ro	1,7	190	6,97	108
"	"	1,7	198	6,71	107
"	"	44,4	423	6,90	102
"	"	49,3	300	7,02	100
"	"	56,0	335	6,82	101
120°C	Rvr	34,3	259	2,04	128
"	"	49,0	219	2,07	129
<u>Reacciones en presencia de Cloro</u>					
110°C	Ro	1,5	47,3	5,80	134
"	"	3,9	46	5,91	135
"	Rvr	1,9	300	6,53	131
"	Ro	1,9	265	7,40	132
"	"	2,7	292	7,50	133
"	Rvr	34,3	154	6,84	130

Discusión de los Resultados.-

Los ensayos realizados permiten extraer las siguientes conclusiones:

- a) La descomposición térmica del Cl₂O₇ en fase gaseosa es una reacción homogénea, monomolecular.
- b) A presiones iniciales de Cl₂O₇ por encima de 60mmHg la constante de velocidad de primer orden llega a su valor máximo, se está entonces en la región del primer orden puro.
- c) Las mediciones de la constante de velocidad se hicieron hasta una presión inicial de Cl₂O₇ de 2 mmHg. Los valores de k descendieron hasta la mitad de los obtenidos a alta presión, indicando así la tendencia hacia el segundo orden. Se estima que el segundo orden puro se encuentra alrededor de 0,1 mmHg de presión inicial de Cl₂O₇.
- d) El agregado de gases inertes a ensayos con alta presión de Cl₂O₇ no alteran el valor de k, corroborando así el valor asignado a k_∞.
Con bajos valores de pCl₂O₇ el agregado de gases inertes eleva el valor de k hasta k_∞ en el caso de que el exceso de gas sea suficiente.
- e) Los valores de k_∞ a las tres temperaturas de ensayo son:

373°K	,13x10 ⁻⁴ seg ⁻¹
383°K	7,05 "
393°K	2,03x10 ⁻³ "

El coeficiente de temperatura para k resulta en promedio 3,1. Este corresponde a un valor de la energía de activación calculada según la ecuación de Arrhenius de :32,800Kcal/mol.

Pasaremos ahora a ocuparnos de la forma como se explican los resultados mencionados mas atrás en base a las teorías de las reacciones monomoleculares. Mas tarde nos ocuparemos del mecanismo de activación en particular donde es posible cierta comparación cuantitativa entre la teoría y los datos experimentales que han sido obtenidos.

En primer lugar pues trataremos de la:

Dependencia de k con la presión.

Para formular el mecanismo de las reacciones monomoleculares se tienen dos hechos experimentales básicos:

- 1) A alta presión la reacción se puede describir matemáticamente por una ecuación de primer orden.
- 2) A presión suficientemente baja la reacción se representa por una ecuación de segundo orden.

En el intervalo naturalmente el orden es intermedio.

Las teorías modernas admiten que una sustancia capaz de reaccionar en determinadas condiciones, le hará previo una activación de sus moléculas.

La teoría que describa el mecanismo de la reacción deberá dar cuenta del origen de la energía de activación, del mecanismo de activación y lo que sucede luego de la misma.

La teoría sobre el mecanismo de las reacciones monomoleculares fué formulado por primera vez por Lindeman. En ella se admite que el mecanismo de activación de la molécula es por choque e sea es un proceso bimolecular.

Ahora bien, una vez activada la molécula, no se descompone inmediatamente, sino luego de un cierto tiempo, es decir posee una vida propia .

Así la molécula activada posee dos caminos a seguir:

- a) Se descompone luego de transcurrida su vida propia.
- b) Pierde su activación por choque.

Se tienen así tres etapas:

Activación Etapa bimolecular



Desactivación



Esta etapa es la inversa de la anterior

Reacción de descomposición



Es una etapa monomolecular

Tanto (1) como (2) dependen de la presión e sea del número de choques.

Si admitimos que la etapa (3) posee una velocidad relativamente pequeña, a alta presión, es decir se quitan pocas moléculas activadas (no se trastorna mucho el equilibrio estadístico) entonces prácticamente podemos considerar el equilibrio:



Por consecuencia :

$$k_2 [K][A] = k_1 \cdot [A]^2$$

$$\frac{[K]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2}$$

La fracción de moléculas activadas es una constante y esa constante es pequeña pues $k_2 \gg k_1$ ya que (2) se cumple en cada choque, en tanto que (1) necesita requerimientos energéticos (como etapa de activación que es) y también posibles requerimientos estéricos.

Ahora bien la fracción de moléculas activadas es una constante independiente de la presión (por serle el equilibrio arriba mencionado) y solo una muy pequeña fracción de las mismas reacciona, de ello entonces resulta que la transformación será unimolecular. A suficientemente baja presión el tiempo entre dos choques llegará a ser comparable con el de la vida propia de la molécula activada y de esa manera el mecanismo (3) será más importante que el (2), e lo que es lo mismo las moléculas activadas se desacti

varán menos por el mecanismo (2), permanecerán así más tiempo como activadas y tendrán más probabilidad de descomponerse por el mecanismo (3) con lo que ésta etapa aumentará su influencia en la cinética.-

La importancia relativa de las etapas (2) y (3) podemos evaluarla de la siguiente manera:

Las moléculas A son producidas por (1) y consumidas por (2) y (3), luego:

$$d[A]/dt = k_1[A]^2 - k_2[A][A] - k_3[A]$$

de la (3):

$$d[B]/dt = k_3[A]$$

siendo $d[B]/dt$ la velocidad medida experimentalmente.-

Si se admite que $[A]$ es constante cualquiera sea la presión de la experiencia, entonces $d[A]/dt = 0$ por lo que

$$k_1[A]^2 = (k_2[A] + k_3)[A]$$

$$[A] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3}$$

$$d[B]/dt = k_3 k_1 [A]^2 / (k_2[A] + k_3) = k[A]$$

donde k es la constante determinada experimentalmente considerando la reacción de primer orden y que resulta:

$$k = k_3 k_1 [A] / (k_2[A] + k_3)$$

En realidad no resulta una constante de orden definido, pero posee dos valores límites:

Para presiones grandes $[A]$ es muy grande y por lo tanto:

$$k_2[A] \gg k_3$$

con lo cual

$$k = k_3 k_1 / k_2$$

k resulta así una verdadera constante de primer orden.-

Si $[A]$ es pequeña resultará entonces:

$$k_3 \gg k_2 [A]$$

por lo tanto

$$k = k_1 [A]$$

k depende entonces de la presión.-

Así se explican los dos hechos experimentales más salientes.-

En las deducciones hechas más arriba se ha supuesto que el valor de k_3 es una constante. Esto equivale a decir que las moléculas activadas (aquellas que por choque han ganado una energía interna $> E$, siendo E la energía crítica, o sea aquella que es necesario entregar a la molécula para que ésta se descomponga) que no resultan desactivadas por choque, se descomponen con una velocidad constante, su vida propia es independiente del exceso de energía con respecto a E que pueda poseer. Dicho en otros términos, la probabilidad de descomposición de una molécula activada no depende de la energía que posee.-

Esta suposición es tácitamente adoptada en las deducciones dadas.- Sin embargo resulta más lógico suponer que de dos moléculas activadas la probabilidad de descomposición será mayor para la molécula cuya energía sea mayor, lo que equivale a decir que k_3 no es constante.-

La primera suposición forma la base de la teoría de Lindeman-Hinshelwood; la segunda es adoptada en las teorías de Rice-Ramsperger y Kassel.-

La diferencia entre ambas teorías es que la de Lindeman-Hinshelwood predicen una disminución más pronunciada de k con la presión.- Como en nuestro caso no se ha investigado el valor de k en toda la región de variación (es decir desde el primer orden puro al segundo orden puro), no nos concierne directamente la dilucidación entre ambas teorías.-

La influencia de gases inertes

El mecanismo propuesto por Lindeman tiene la virtud de poder explicar la influencia de los gases inertes (productos de la reacción u otros gases que no reaccionan químicamente con el reactivo) sobre

crece. Si sólo las moléculas del reactivo fueran capaces de activar y desactivar, al progresar la reacción comenzaría a bajar k , pues pasaría del valor k_3k_1/k_2 al de $k_1[A]$. Como experimentalmente no se observa tal decrecimiento se admite que los productos de la reacción ocupan el lugar del reactivo en lo que se refiere a la activación y desactivación.-

Los valores experimentales de k y el mecanismo de activación.

Es desde el punto de vista teórico interesante comparar los valores de k experimentales con los que se puedan calcular teóricamente.-

En la región del primer orden puro hemos visto que:

$$k = k_{\infty} = k_3k_1/k_2$$

No existen teorías actualmente que permitan calcular a la relación k_3k_1/k_2 , por lo que en este caso no puede haber comparación.-

En cambio, al bajar la presión, en la región del segundo orden, se tiene que:

$$k = k_1[C_{1207}]$$

Aquí en este caso k_1 es posible calcularlo pues es una constante de una reacción bimolecular, la de activación.-

Llamando E a la energía de activación, el valor de k_1 resultará igual al número de choques que una molécula sufre por segundo a la unidad de concentración, multiplicado por el factor $e^{-E/RT}$.

Según la teoría cinética se tiene:

$$k_1 = 2(\pi RT/M)^{\frac{1}{2}} \cdot \bar{G}^2 \cdot e^{-E/RT}$$

M : Peso molecular del C_{1207}

\bar{G} : Diámetro de choque de la molécula de C_{1207}

Este valor multiplicado por el número de moléculas por cm^3 de C_{1207} que existen en la región en que la reacción es de segundo orden, dará el valor experimental de k en esa región.-

Sin embargo este valor calculado resulta mucho menor que el experimental.-

La discrepancia radica en el uso del factor $e^{-E/RT}$, que es el factor que determina la eficiencia del choque en la etapa de activación.-

Se demuestra que este factor indica la probabilidad que una energía $\geq E$ de las moléculas chocantes esté distribuida en un grado interno de libertad o sea en dos términos cuadráticos.-

Si las moléculas chocantes poseen muchos grados internos de libertad, puede suceder que entre un cierto número de ellos (aún puede ocurrir que entre todos) se distribuya la energía $\geq E$; dicho de otra manera, en el cálculo anterior el factor exponencial debe indicar la probabilidad que E esté distribuida en f grados de libertad internos y no solamente en dos.-

Con esa hipótesis se demuestra que la probabilidad aumenta, llegando a ser:

$$\frac{e^{-E/RT} (E/RT)^{f-1}}{(f-1)!}$$

Por lo tanto el valor teórico de k en el caso que la energía se reparta en f grados de libertad es:

$$k = \frac{2 \left(\frac{RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} G^2 e^{-E/RT} (E/RT)^{f-1}}{(f-1)!} n$$

Aquí n es el número de moléculas de Cl_2O_7 por cm^3 en la región del segundo orden.-

Como no se puede a priori, determinar el valor de f (es decir el número de grados de libertad internos que contribuyen a la activación) no podemos calcular teóricamente a k ; lo único posible es determinar aproximadamente el valor máximo de k usando en el cálculo el máximo valor de f , o sea $3N-6$ (donde N es el número de átomos de la molécula).-

Sin embargo los datos experimentales permiten una evaluación de f .-

En este caso se toma el valor de k experimental en la región de segundo orden y se calcula qué valor de f satisface la ecuación de arriba.

Si el valor de f es igual o menor que $3N-6$, podemos aceptar que hay acuerdo con las deducciones teóricas.-

Para propósitos de cálculo debemos hacer notar que el valor de E no es ya determinado con la fórmula de Arrhenius, sino con la siguiente:

$$E = E_{\text{Arrhenius}} + (f-1)RT$$

Este surge de la fórmula de arriba, ya que para la relación $RT^2 \frac{d \ln k}{dt}$, se obtiene el valor

$$RT^2 \frac{d \ln k}{dt} = E - (f-1)RT = E_{\text{Arrhenius}}$$

Al valor E se le denomina energía crítica, se demuestra que es igual a la diferencia entre el promedio de energía de las moléculas activadas y el promedio de energía de todas las moléculas.-

En definitiva debemos hallar un valor de f tal que satisfaga el segundo miembro de la ecuación:

$$e^{-\frac{E_A + (f-1)RT}{RT}} \cdot \left(\frac{E_A + (f-1)RT}{RT} \right)^{f-1} = \frac{k}{(f-1)! \cdot 2n(\pi RT/M)^{\frac{1}{2}} \sigma^2}$$

En nuestras medidas no se ha llegado a la región del segundo orden puro, pero como el cálculo es solamente aproximado podemos tomar el valor de k a la más baja presión usada en la experiencia; además existe otro valor, el de σ , que sólo es posible estimarlo en forma aproximada y como figura a la segunda potencia el error cometido por esta circunstancia es del orden del que se comete considerando a k en la región del segundo orden puro.-

Los valores adoptados son:

$$T : 383 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\sigma : 7,0 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

$$n : 5,1 \times 10^{16} \text{ moléculas/cm}^3, \text{ correspondien-}$$

te a una presión de 2 mm. de Hg a 383 °K

$$M : 32.800 \text{ cal/mol}$$

$$k : 4,0 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1}$$

Con estos valores

$$\frac{k}{2n(RRT/M)^{\frac{1}{2}} \sqrt{2}} = 3,3 \times 10^{-11}$$

El primer miembro da los siguientes resultados:

f	17	1,95 x 10 ⁻¹¹
f	18	3,6 x "
f	19	6,6 x "

Podemos así concluir que el número mínimo de grados de libertad necesarios en la activación del Cl₂O₇ es 18 ó 19, el número máximo de grados de libertad es 21.-

La energía crítica será entonces:

$$E : 32.800 + (19-1)0,760 = 46,500 \text{ Kcal/mol}$$

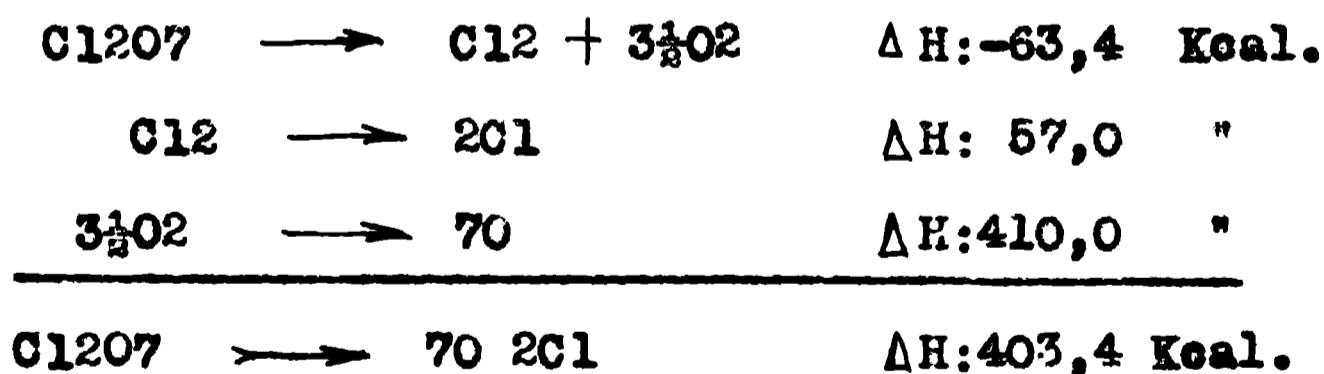
Suponiendo que la etapa (3) consista en la ruptura de una unión Cl-O del Cl₂O₇, por ejemplo:



resulta de interés comparar el valor promedio de la energía de unión del Cl₂O₇ en cada Cl-O con el valor de la energía crítica.

El Cl₂O₇ es endotérmico ΔH: -63,4 Kcal/mol. *Repe*

El valor de la energía de formación de cada unión Cl-O resulta del siguiente cálculo termoquímico:



Cada unión Cl-O posee una energía de formación de

$$403,4/8 : 50,3 \text{ Kcal.}$$

Este valor es comparable al de la energía crítica, mas aún si pensamos que la unión Cl-O que se rompe deberá poseer una energía de unión inferior al valor promedio.

TABLAS DE LOS ENSAYOS MENCIONADOS EN EL TEXTO. -

Abreviaturas usadas

- Temp. : Temperatura a la cual fué realizado el ensayo, en °C.
- Rc : Recipiente de cuarzo.
- Rv : " " vidrio Pyrex.
- Rvr : " " " " relleno.
- S/V : Relación superficie a volumen, en cm^{-1} .
- pe : Presión del total de Cl₂O₇ descompuesto.
- pCl₂O₇ : " del Cl₂O₇ descompuesto durante la medida de la reacción.
- Ensayo N° : Número del ensayo en la serie total de ensayos realizados.
- Pi : Presión total del sistema al comenzar la medición.
- pO₂(pCl₂) : Presión del O₂(Cl₂) agregado.
- Δt₀ : Tiempo transcurrido desde el ingreso del Cl₂O₇ hasta el comienzo de la medida de la reacción.
- ΣΔt : Tiempo acumulado desde que se comenzó a medir la reacción.
- ΣΔp : Presión acumulada desde el comienzo de la medida de la reacción.
- Δp/Δt : Velocidad de la reacción en mmHg/minute.
- k : Constante de velocidad de primer orden, en seg^{-1} .
- \bar{k} : Promedio aritmético de las constantes halladas en un ensayo.

(Las presiones se indican en mmHg)

Temp 100 Re S/V 0,77 pe 2,0
 Essaye N° 110 Δt: 3,08 Pi 2,5

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	6,3		1,93	
11,75	5,5	0,068	1,93	
23,16	5,1	0,035	1,11	
40,00	4,4	0,042	1,46	
58,50	3,9	0,027	1,09	$\bar{k}: 1,42 \times 10^{-4}$
82,16	3,2	0,030	1,40	
114,16	2,3	0,028	1,72	
153,32	1,7	0,015	1,29	
196,08	1,2	0,012	1,36	

Temp 100 Re S/V 0,77 pe 2,5
 Essaye N° 91 Δt: 1,16 Pi 3,1

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	8,2			
10,00	7,6	0,060	1,27	
29,50	6,6	0,050	1,20	
57,75	5,2	0,049	1,40	$\bar{k}: 1,37 \times 10^{-4}$
87,16	4,0	0,040	1,44	
119,83	3,1	0,028	1,30	
162,00	2,2	0,021	1,35	
220,0	1,6	0,010	0,92	

Temp 100 Re S/V 0,77 pe 4,6
 Ensayo N° 92 Pi 5,0 Δt: 0,92

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	14,4			
10	13,5	0,09	1,07	
22,83	12,0	0,12	1,53	
32,83	10,8	0,12	1,75	
47,16	9,8	0,07	1,14	
67,08	8,0	0,090	1,70	$K: 1,59 \times 10^{-4}$
89,67	6,4	0,072	1,65	
114,42	4,9	0,061	1,82	
144,50	3,8	0,037	1,41	
180,92	2,6	0,033	1,73	

Temp 100 Re S/V 0,77 pe 5,3
 Ensayo N° 93 Pi 6,1 Δt: 1,00

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	17,5			
7,00	16,5	0,143	1,40	
17,16	15,0	0,148	1,56	
30,00	13,4	0,125	1,47	
45,08	11,7	0,113	1,49	
62,25	9,8	0,108	1,73	
78,67	8,2	0,098	1,80	$K: 1,56 \times 10^{-4}$
99,16	6,9	0,063	1,47	
121,50	5,6	0,058	1,46	
146,83	4,4	0,047	1,59	
178,33	3,1	0,041	1,50	

Temp 100 Re S/V 0,77 p₀ 7,8
Essaye N°90 Δt 10,83 P1 8,5

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	26,2			
6,92	25,4	0,10	0,75	
12,58	23,8	0,10	1,91	
18,08	22,4	0,34	<u>1,85</u>	
24,75	21,3	0,26	1,23	
34,00	19,5	0,17	1,60	
45,50	17,1	0,20	2,00	$\bar{K}: 1,62 \times 10^{-4}$
58,83	15,2	0,21	1,48	
72,50	12,9	0,15	1,90	
89,16	11,1	0,15	1,50	
110,16	9,2	0,09	1,50	

Temp 100 Re S/V 0,77 ps8,3
 Essayo N: 71 Δt: 0,75 P1 9,0

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	27,8		
5,00	27,0	0,16	0,97
10,00	25,6	0,28	1,77
17,00	23,9	0,24	1,64
26,00	21,7	0,24	1,80
37,00	19,8	0,17	1,38
50,00	17,2	0,20	1,81
65,00	14,6	0,17	1,82
83,00	11,9	0,15	1,89
103,00	9,4	0,10	1,46
128,00	7,7	0,09	1,74
158,00	5,8	0,06	1,57
198,00	3,9	0,05	1,66
219,00	3,0	0,04	2,1

$K: 1,69 \times 10^{-4}$

Temp 100 Re S/V 0,77 ps 16,4
 Ensayo N°73 Δt: 2,33 P1 17,8

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	p/t	$k \times 10^4$	
0	55,2			
3,00	54,2	0,33	1,00	
8,00	52,2	0,40	1,27	
15,0	48,1	0,58	1,95	
25,67	43,0	0,48	1,76	
52,25	32,0	0,41	1,84	
70,75	25,8	0,32	1,96	$\bar{k}: 1,78 \times 10^{-4}$
90,25	21,1	0,25	1,72	
114,25	16,1	0,21	1,87	
140,75	11,8	0,12	1,42	
180,00	7,9	0,10	1,70	

Temp 100 Re S/V 0,77 ps 17,0
 Ensayo N° 75 Δt: 1,16 P1 18,1

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	58,0			
3,00	56,5	0,50	1,45	
8,00	53,9	0,52	1,57	
15,00	50,3	0,51	1,64	
25,0	45,0	0,53	1,85	
37,0	39,3	0,47	1,89	
53,00	33,0	0,39	1,81	$\bar{k} 1,77 \times 10^{-4}$
73,00	26,8	0,31	1,74	
97,00	20,6	0,26	1,83	
128,00	14,4	0,20	1,93	
168,00	9,6	0,12	1,69	

Temp 100 Re S/V 0,77 pCl207 38,2
 Essaye N° 79 Δt: 1,16 P1 41,0

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	133,7			
3,00	129,0	1,57	2,00	
8,00	121,9	1,42	1,90	
13,00	114,8	1,42	2,00	
20,00	105,7	1,30	1,95	
28,00	96,00	1,20	2,02	
37,00	86,00	1,10	2,04	
47,00	76,2	0,98	2,02	$K: 2,00 \times 10^{-4}$
58,00	66,9	0,85	1,97	
70,00	57,9	0,75	2,00	
83,00	49,8	0,62	1,94	
98,00	41,5	0,55	2,02	
116,00	33,6	0,44	1,95	
136,00	26,3	0,38	2,04	
161,00	19,2	0,28	2,08	

Temp 100 Re S/V 0,77 pC120738,2
 Ensayo N° 78 Δt: 1,16 Pi 42,0

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0,0	136,0			
3,75	131,9	1,10	1,33	
8,00	126,0	1,40	1,85	
13,92	117,7	1,40	1,89	
20,09	108,9	1,42	2,11	
28,76	97,5	1,31	2,13	
37,59	87,3	1,15	2,09	
46,59	78,6	0,97	1,94	$k^-: 2,07 \times 10^{-4}$
56,42	69,4	0,93	2,10	
72,00	57,2	0,78	2,06	
87,17	47,2	0,66	2,12	
109,17	36,1	0,50	2,03	
129,50	27,8	0,41	2,14	
162,00	18,3	0,29	2,14	

Temp 100 Re S/V 0,77 pC1207 75,1
 Ensayo N° 81 Δt² 1,33 P1 83,2

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	263,0		
5,00	258,6	2,14	1,39
6,08	241,7	2,94	1,93
14,42	222,8	3,00	2,16
20,50	206,1	2,74	2,14
28,00	186,4	2,62	2,20
36,00	167,9	2,30	2,19
45,00	149,7	2,02	2,13
55,00	131,3	1,84	2,20
67,00	112,3	1,58	2,15
84,58	89,9	1,28	2,11
103,58	69,6	1,07	2,24
127,58	51,3	0,76	2,12
156,00	35,7	0,55	2,13
176,16	27,4	0,25	2,18

$K: 2,16 \times 10^{-4}$

Temp 100 Re S/V 0,77 pC1207 79,2
 Ensayo N° 80 Δt: 1,16 Pi 79,2

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	276,9			
3,00	270,3	2,2	1,39	
8,25	254,4	3,1	<u>2,07</u>	
13,25	238,8	3,1	2,10	
20,25	218,7	2,88	2,10	
27,00	200,3	3,02	2,14	
34,88	181,1	2,25	2,16	
46,00	157,4	2,16	2,12	
58,00	135,1	1,86	2,14	$K: 2,10 \times 10^{-4}$
71,00	115,4	1,52	2,00	
87,66	93,7	1,30	2,09	
108,00	72,3	1,05	2,12	
132,00	54,2	0,76	2,00	
172,00	33,3	0,52	2,03	

Temp 110 Re S/V 0,77 p01207 1,6
 Ensayo N° 134 Δt: 4,77 p012:47,3

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	5,2		
3,12	4,9	0,10	3,20
7,05	4,2	0,18	6,54
9,75	3,8	0,15	6,14
17,50	3,0	0,10	5,10
24,67	2,4	0,08	5,20
33,13	1,8	0,07	5,67
44,16	1,2	0,05	6,14
57,50	0,7	0,04	6,70
75,10	0,3	0,02	8,0

K: $5,80 \times 10^{-4}$

Temp 110 Re S/V 0,77 pe 1,6
 Ensayo N° 115 Δt: 1,0 Pi 2,9

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	3,9		
5,08	3,7	0,039	1,74
10,08	3,4	0,060	2,80
14,92	3,0	0,083	4,30
21,33	2,6	0,063	3,72
26,42	2,2	0,079	5,48
33,00	1,9	0,045	3,72
44,20	1,6	0,027	2,55
60,00	1,3	0,019	2,20
81,00	0,8	0,024	3,85

K: $3,90 \times 10^{-4}$

Temp 110 Re μ/V 0,77 ρ 1,6
 Essayo N°111 Δt 0,67 P1 2,4

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	4,5		
3,67	4,2	0,084	3,14
9,92	3,9	0,048	1,97
16,33	3,3	0,095	4,34
21,67	2,7	0,113	6,30
27,58	2,4	0,051	3,29
35,58	2,0	0,050	3,81
43,58	1,7	0,038	3,38
50,92	1,5	0,027	2,84

$K: 4,00 \times 10^{-4}$

Temp 110 Re μ/V 0,77 ρ 1,7
 Essayo N° 108 Δt 25,16 p02 19

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	6,10		
4,00	5,1	0,25	7,45
7,58	4,7	0,11	3,78
12,50	3,90	0,16	6,34
17,50	3,00	0,18	8,74
22,75	2,4	0,11	7,08
29,67	1,5	0,13	11,30
37,67	1,00	0,06	5,42
45,00	0,70	0,04	2,92
59,58	0,30	0,03	9,70

$K: 6,97 \times 10^{-4}$

Temp 110	Re	S/V 0,77	p01207 1,7
Essays N: 107	$\Delta t: 5,67$	p02 198,5	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	6,3		
4,00	5,7	0,150	4,17
8,42	4,7	0,226	7,29
12,83	4,0	0,158	6,12
18,92	3,2	0,132	6,12
26,00	2,4	0,113	6,77 $K: 6,71 \times 10^{-4}$
33,75	1,7	0,090	7,42
42,50	1,1	0,069	3,32
52,08	0,7	0,042	7,87
66,92	0,4	0,020	3,27

Temp 110	Re	S/V 0,77	pe 1,9
Essays N: 136	$\Delta t: 0,83$	PI 2,4	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	6,0		
7,33	5,3	0,11	2,82
12,75	4,5	0,15	5,04
21,42	3,8	0,08	3,25 $K: 4,54 \times 10^{-4}$
31,16	2,8	0,10	5,08
43,00	2,0	0,07	4,75
57,33	1,5	0,04	3,34
79,25	0,7	0,04	5,80

Temp 110 Re S/V 0,77 P01207 1,9
 Ensayo N° 132 Δt: 3,80 P012 265

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	6,6		
2,40	6,1	0,22	5,521
4,90	5,6	0,33	9,40
7,70	4,9	0,24	7,80
10,97	4,3	0,19	6,80
14,72	3,7	0,16	6,70
19,50	3,0	0,15	7,30
26,25	2,1	0,13	8,80
34,70	1,5	0,07	6,60
43,72	1,0	0,06	7,50
54,08	0,7	0,03	5,70

$K: 7,40 \times 10^{-4}$

Temp 110 Re S/V 0,77 pe 2,2
 Ensayo N° 112 Δt: 1,16 P1 3,0

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	6,8		
4,92	6,1	0,142	3,70
9,92	5,2	0,180	5,30
16,08	4,5	0,114	3,92
21,75	3,8	0,124	4,97
28,08	3,2	0,095	4,53
34,33	2,5	0,112	6,60
41,50	2,2	0,042	2,95
48,83	1,7	0,068	5,87
56,83	1,4	0,038	4,04
66,08	0,9	0,054	7,97
81,75	0,6	0,019	4,32

$4,77 \times 10^{-4} : K$

Temp 110 Re S/V 0,77 p01207 2,7
 Ensayo N° 133 Δt: 4,28 p012 292

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	9,3			
1,75	8,5	0,45	8,60	
3,64	8,1	0,21	4,30	
6,11	7,4	0,28	6,10	
8,92	6,4	0,28	8,70	
12,25	5,5	0,27	10,80	
15,08	4,7	0,27	9,30	$K: 7,50 \times 10^{-4}$
18,68	4,2	0,14	5,20	
22,50	3,5	0,18	7,90	
26,13	3,0	0,14	7,10	
31,00	2,4	0,12	7,60	
37,42	1,8	0,09	7,50	
43,50	1,4	0,07	6,90	

Temp 110 Re S/V 0,77 p0 2,9
 Ensayo N° 116 Δt: 0,92 Pi 4,0

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	8,4			
4,67	7,7	0,149	3,10	
8,58	6,8	0,230	5,29	
13,08	6,1	0,155	4,04	
17,50	5,5	0,135	3,89	
23,08	4,6	0,161	5,35	$K: 4,75 \times 10^{-4}$
26,83	3,9	0,187	7,34	
33,08	3,5	0,064	2,89	
40,55	3,1	0,053	2,72	
51,83	2,0	0,098	6,48	
66,33	1,5	0,035	3,30	

Temp 110 Ro S/V 0,77 pe 3,7
Essaye N°137 Δt: 1,33 Pi 4,1

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	12,2			
2,92	11,8	0,14	1,88	
5,16	11,2	0,27	3,85	
9,42	9,9	0,31	4,83	
12,42	9,0	0,32	3,40	
16,00	7,9	0,29	5,80	
22,83	6,4	0,21	5,15	$\bar{k}: 4,67 \times 10^{-4}$
28,00	5,4	0,19	5,50	
37,58	4,1	0,14	4,78	
48,92	3,2	0,08	3,64	
68,08	1,9	0,07	4,54	

Temp 110 Re S/V 0,77 p01207 39
 Esayo N 135 Δt° 4,58 p012 46,0

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	13,6		
2,20	12,6	0,50	5,76
4,33	11,7	0,42	5,76
6,58	10,8	0,40	5,94
9,25	9,9	0,34	5,44
12,50	8,7	0,37	6,67
16,33	7,7	0,26	5,30
20,33	6,6	0,27	6,42
24,92	5,8	0,18	4,70
30,20	4,7	0,21	6,65
36,92	3,8	0,14	5,33
46,08	2,5	0,14	7,60
58,16	1,7	0,07	5,32
73,83	0,8	0,06	8,00

$k: 5,91 \times 10^{-4}$

Temp 110 Re S/V 0,77 pe 7,0
 Esayo N 87 Δt° 0,92 P1 8,8

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	22,2		
3,16	20,6	0,51	3,95
7,16	18,3	0,58	4,92
13,42	15,3	0,48	4,77
18,92	12,6	0,49	5,89
26,33	10,0	0,35	5,19
33,00	8,3	0,25	4,67
40,25	6,5	0,25	5,61
47,33	5,4	0,16	4,38
55,67	4,1	0,16	5,51
66,92	3,0	0,10	4,62

$k 5,06 \times 10^{-4}$

Temp 110 Re S/V 0,77 ps 7,3
 Ensayo N 94 $\Delta t^{\circ} 1,0$ Pi 8,1

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	74,5		
3,17	22,8	0,54	3,80
8,00	19,7	0,64	5,04
14,92	16,0	0,54	5,02
22,83	12,3	0,47	5,54
31,50	9,3	0,35	5,38
42,33	6,9	0,23	4,58
56,17	4,8	0,16	4,70
75,42	2,4	0,12	5,70

$\bar{k} 5,14 \times 10^{-4}$

Temp 110 Re S/V 0,77 ps 16,1
 Ensayo N 86 $\Delta t^{\circ} 1,08$ Pi 17,7

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	54,0		
4,00	47,1	1,75	5,83
10,16	38,2	1,73	6,74
17,08	30,0	1,18	5,83
22,92	24,4	0,96	5,90
30,00	19,1	0,76	5,77
38,92	15,00	0,60	5,83
44,00	12,1	0,41	5,06
53,50	8,4	0,39	6,40
74,08	4,3	0,20	5,42

$\bar{k} 5,87 \times 10^{-4}$

Temp 110 Re S/V 0,77 p₀ 16,8
 Essayo N 89 Δt° 0,92 P_i 18,8

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$\Delta p \times 10^4$	
0	55,2			
2,58	52,5	1,44	4,40	
5,75	46,7	2,67	9,00	
9,42	41,1	1,53	5,82	
12,16	37,5	1,31	5,58	
15,08	33,8	1,27	5,94	
18,00	30,3	1,20	6,21	
21,42	26,7	1,00	5,86	
25,67	23,4	0,81	5,38	≈ 5,82 × 10 ⁻⁴
32,92	18,2	0,72	5,80	
39,25	14,4	0,60	6,15	
45,50	11,8	0,42	5,3	
55,00	8,3	0,37	6,17	

Temp 110 Re S/V 0,77 pCl2O7 42,3
Essayo N 85 Δt° 1,17 P1 42,3

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	116,0		
3,00	103,5	4,2	6,74
7,75	84,6	4,0	7,10
10,92	73,8	3,4	7,22
15,00	62,7	2,7	6,65
19,92	51,4	2,5	6,60
24,50	43,1	1,8	6,38
30,00	34,50	1,6	6,75
35,92	27,10	1,25	6,78
43,25	15,9	1,12	8,22
51,50	14,2	0,57	5,73
62,50	8,9	0,43	7,08

= 6,86 x 10⁻⁴

Temp 110 Re S/V 0,77 p01207 33,0
 Ensayo N 140 Δt° 0,90 Pi 39,4

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	116,0		
1,20	111,1	4,10	6,00
2,25	106,5	4,38	6,84
3,53	101,1	4,22	6,76
4,67	96,3	4,13	6,96
6,14	90,8	3,80	6,78
7,67	84,9	3,86	7,30
9,25	79,7	3,30	6,76
11,42	72,8	3,18	6,92
14,04	65,5	,78	6,75
16,05	55,4	2,52	6,94
20,75	50,1	1,97	6,25
25,00	41,7	1,97	7,17
30,92	34,4	1,23	5,44
36,83	25,9	1,43	3,00
44,75	18,5	0,94	7,08
55,16	11,7	0,65	7,34
69,75	6,8	0,41	7,00

$\bar{K}: 6,90 \times 10^{-4}$

Temp 110 Re S/V 0,77 p01207 39,0
 Essayo N 88 Δt° 0,92 P1 43,4

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	136,5		
2,83	124,2	4,35	4,48
5,58	110,5	5,00	7,03
8,75	97,0	4,26	6,83
12,08	84,7	3,70	6,82
15,00	75,3	3,20	6,73
18,83	64,6	2,80	6,66
22,75	55,2	2,40	6,66
27,67	45,4	2,00	6,61
32,75	36,9	1,67	6,83
37,67	30,2	1,36	6,78
43,33	24,0	1,10	6,78
53,67	15,7	0,80	6,83

E: $6,75 \times 10^{-4}$

Temp 110 Re S/V 0,77 p01207 88,3
 Essayo N 82 Δt° 1,0 P1 78,9

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	238,5		
3,00	212,4	8,90	6,45
8,00	168,8	8,73	7,67
13,00	134,9	6,80	7,47
18,00	108,4	5,30	7,27
22,92	87,4	4,30	7,53
28,00	70,1	3,40	7,25
35,00	51,8	2,60	7,22
42,92	36,5	1,93	7,36
51,42	24,4	1,42	7,88
63,00	14,4	0,95	8,34

E $7,37 \times 10^{-4}$

Temp 110

Re

S/V 0,77

p01207 69,4

Essays N 83

$\Delta t^{\circ} 1,08$

P1 80,2

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	243,0		
1,92	226,6	8,5	6,08
4,83	198,0	9,8	7,71
7,92	171,8	8,50	<u>7,61</u>
12,08	142,2	7,1	7,57
16,16	118,8	5,7	7,35
20,12	99,8	4,75	7,28
26,08	77,5	3,72	7,03 $\bar{K} 7,38 \times 10^{-4}$
32,58	58,0	3,00	7,43
38,33	45,1	2,24	7,26
45,75	32,3	1,73	7,50
54,83	21,2	1,22	<u>7,72</u>
65,00	13,00	0,81	8,00

Temp 110 Re S/V 0,77 p01207
Essaye N 102 $\Delta t^{\circ} 6,83$ p02 233

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	155,4			
1,92	142,7	6,62	7,39	
4,75	126,4	5,77	7,19	
8,75	106,9	4,88	6,95	
13,08	88,8	4,17	7,00	
17,25	75,2	3,28	6,64	
21,42	63,5	2,68	6,75	
26,75	51,3	1,95	6,66	$\bar{k} 6,90 \times 10^{-4}$
32,08	41,6	1,82	6,56	
36,83	35,3	1,68	7,30	
40,67	29,4	1,22	6,31	
47,08	22,3	1,11	7,18	
54,08	16,7	0,80	6,90	

Temp 110 Re S/V 0,77 p01207 49,3
Essayo N 100 Δt '8,67 p02 175

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	172,4			
2,75	152,1	7,40	7,67	
5,00	138,3	6,14	6,90	
7,83	121,6	5,90	7,57	
10,93	106,8	4,80	7,08	
14,08	94,0	4,05	6,75	
19,00	76,6	3,54	6,92	
24,00	61,9	2,94	7,12	$\bar{k} 7,02 \times 10^{-4}$
29,16	50,0	2,30	6,90	
35,00	39,00	1,19	7,10	
41,25	29,8	1,15	7,17	
48,58	22,9	0,94	6,00	
56,00	16,5	0,86	7,37	
64,00	11,9	0,58	6,80	
74,00	8,3	0,36	<u>6,00</u>	

Temp 110 Re S/V 0,77 p01207 56,0
Essayo N 101 Δt° 7,42 p02 209

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	195,6		
3,08	169,5	8,15	7,75
5,00	155,5	7,30	7,46
8,25	134,5	6,50	7,44
10,33	123,0	5,50	7,21
13,92	106,1	4,70	6,88
17,42	92,1	4,00	6,72
21,16	79,2	3,44	6,72
25,58	66,1	2,96	6,83 $E 6,82 \times 10^{-4}$
30,33	55,3	2,28	6,24
35,25	45,4	2,02	6,68
41,25	35,9	1,58	6,54
46,58	29,1	1,27	6,56
54,75	21,3	0,94	6,36
64,92	14,7	0,65	6,08

Temp 110	Rv	S/V 0,77	p01207 16,6
Essayo N 18	$\Delta t^\circ 0,32$	P1 19,0	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	58,2		
3,00	53,0	1,73	5,22
7,00	46,1	1,82	6,10
11,00	40,0	1,52	5,92
15,00	34,7	1,33	5,92
20,00	29,0	1,14	6,00
26,00	23,6	0,90	5,72
33,00	18,3	0,76	6,05
41,00	14,00	0,54	5,58
51,00	10,00	0,40	5,60
63,00	6,8	0,27	5,36
79,00	3,8	0,19	6,07

$\bar{k} 5,83 \times 10^{-4}$

Temp 110	Rvr	S/V 8,4	p01207 1,9
Essayo N 131	$\Delta t^\circ 4,04$	p012 300	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	6,6		
3,58	6,3	0,084	2,1
7,00	5,4	0,26	7,50
10,00	5,0	0,13	4,28
14,25	4,3	0,16	5,88
18,93	3,3	0,24	9,47
24,58	2,7	0,11	5,92
31,04	2,2	0,08	5,26
38,14	1,4	0,11	10,63
46,92	1,2	0,03	3,32
56,42	1,0	0,02	3,20

$\bar{k} 6,53 \times 10^{-4}$

Temp 110	Rvr	S/V 3,6	p01207 17,3
Essayo N° 23	$\Delta t^{\circ} 0,58$	Pl 20,1	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	60,5		
4,00	54,4	1,52	4,46
8,00	47,4	1,75	5,71
12,00	41,3	1,52	5,75
17,00	34,7	1,32	5,80
22,00	29,5	1,04	5,43
29,50	23,1	0,85	5,42
39,50	16,50	0,66	5,62
48,25	12,7	0,43	4,98
60,00	9,1	0,31	5,56

$\bar{k} 5,53 \times 10^{-4}$

Temp 110	Rvr	S/V 8,4	p01207 24,0
Essayo N° 25	$\Delta t^{\circ} 0,75$	Pl 28,6	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$
0	84,0		
2,00	79,3	2,85	4,84
4,00	74,3	2,50	5,42
8,00	63,8	2,63	6,34
12,00	54,8	2,26	6,34
16,00	47,3	1,88	6,13
21,00	39,4	1,58	6,10
26,00	32,7	1,34	6,31
32,00	26,1	1,10	6,25
40,00	19,6	0,81	5,96
50,00	13,6	0,60	6,10
60,00	9,9	0,37	5,28
80,00	5,00	0,25	5,70

$\bar{k} 5,99 \times 10^{-4}$

Temp 110 Rvr $\frac{R}{V} 8,4'$ p01207 34,3
Essaye N°130 $\Delta t^\circ 5,50$ p012 154

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^4$	
0	120,0			
1,58	113,4	4,17	6,01	
3,00	106,9	5,28	7,98	
4,87	98,6	3,90	6,42	
7,42	88,6	3,92	6,99	
9,75	80,9	3,30	6,51	
12,67	71,8	3,12	6,78	
16,03	63,0	2,61	6,47	
19,00	55,6	2,50	7,02	
22,50	48,4	2,06	6,57	$\bar{K} 6,84 \times 10^{-4}$
26,75	40,5	1,86	7,02	
30,83	34,2	1,54	6,89	
35,50	28,3	1,26	6,74	
40,58	23,00	1,04	6,79	
45,92	18,4	0,86	7,02	
52,25	14,1	0,68	7,02	
57,67	11,2	0,53	7,07	

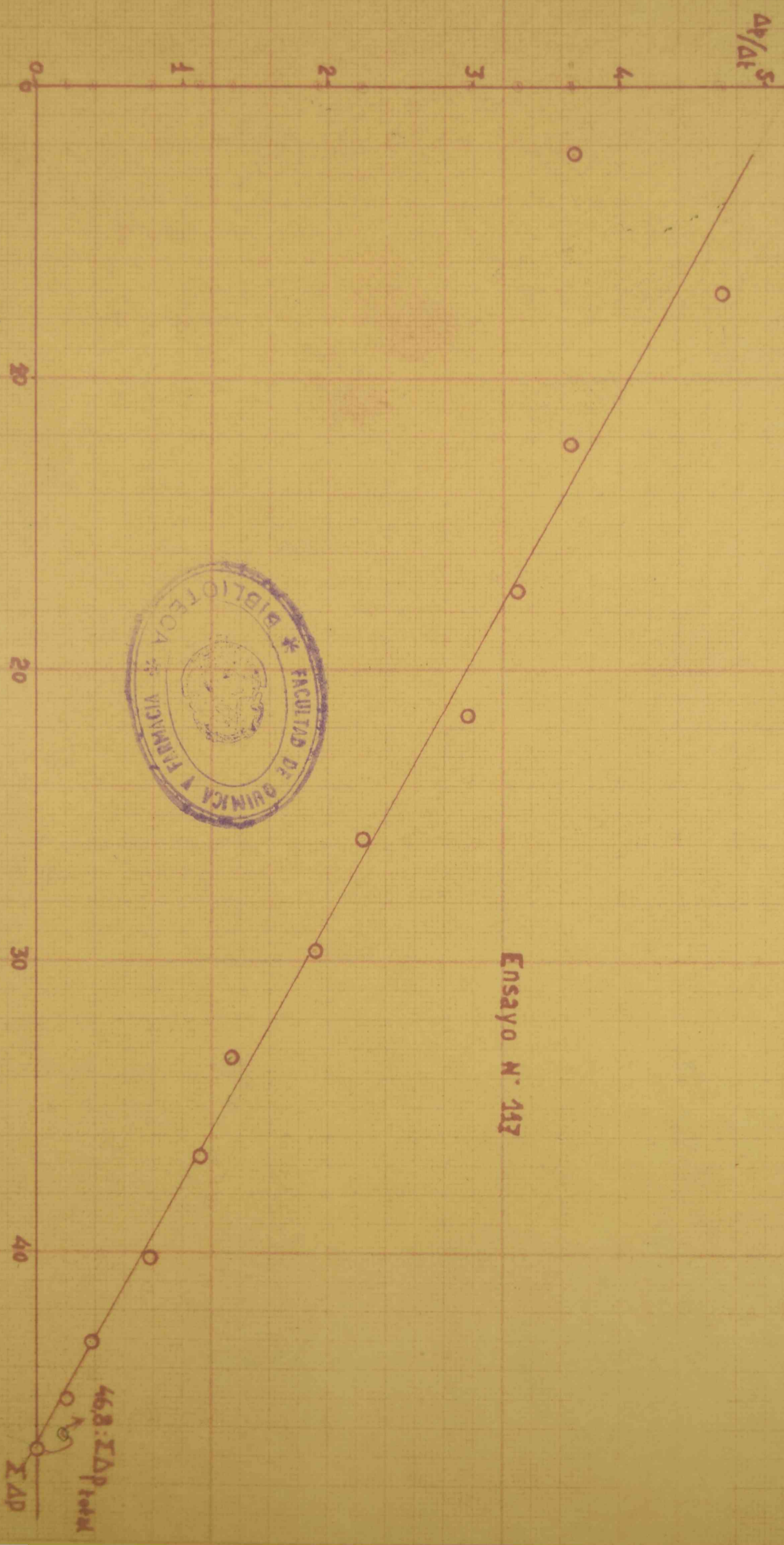
Temp 120	Re	S/V 0,77	pe 2,8
Essays N° 122	$\Delta t^\circ 0,58$	PI 3,4	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^3$
0	7,2		
1,58	6,7	0,32	0,76
3,43	5,8	0,49	1,30
5,50	5,1	0,34	1,04
7,92	4,2	0,37	1,34
10,75	3,5	0,25	1,07
13,67	2,6	0,31	1,70
17,74	2,0	0,15	1,07
22,92	1,5	0,10	0,92
31,33	0,9	0,07	1,01
47,04	0,2	0,05	1,59

$K 1,18 \times 10^{-3}$

Temp 120	Re	S/V 0,77	pe 4,0
Essays N° 120	$\Delta t^\circ 0,83$	PI 5,5	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^3$
0	11,8		
1,33	10,6	0,90	1,34
2,75	9,5	0,77	1,29
4,58	7,9	0,87	1,67
6,30	6,9	0,58	1,31
8,25	5,7	0,62	1,63
10,08	4,9	0,44	1,38
12,42	4,2	0,30	1,10
15,33	3,5	0,24	1,04
18,92	2,6	0,22	1,38
23,83	1,6	0,20	1,65
30,00	0,9	0,11	1,56
42,00	0,4	0,04	1,13

$K 1,37 \times 10^{-3}$

$\Delta P / \Delta t$	$\Sigma \Delta p$
3,668	2,3
4,70	7,1
3,66	12,3
3,30	17,3
2,96	21,7
2,23	25,8
1,92	29,7
1,33	33,3
1,10	36,7
0,78	40,2
0,38	43,1
0,20	45,1



Ensayo N. 117

46.8: $\Sigma \Delta p$ total
 $\Sigma \Delta p$

Temp 120	Re	S/V 0,77	pe 4,2
Essaye N° 119	Δt 0,65	Pi 5,5	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$lx10^3$
0	12,8		
1,33	11,8	0,75	1,03
2,75	10,6	0,84	1,26
4,50	9,0	0,92	1,56
6,50	7,6	0,70	1,41
9,12	6,1	0,57	1,40
13,00	4,4	0,44	1,44
18,22	2,8	0,31	1,45
25,38	1,5	0,18	1,45
35,60	0,7	0,08	1,25
49,40	0,2	0,04	1,51

$\approx 1,41 \times 10^{-3}$

Temp 120	Re	S/V 0,77	pe 14,2
Essaye N° 117	Δt 0,42	Pi 16,3	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$lx10^3$
0	45,8		
1,25	42,2	3,68	1,39
2,33	37,1	4,70	1,97
3,75	31,9	3,66	1,77
5,16	27,2	3,30	1,88
6,58	23,0	2,96	1,96
8,33	19,1	2,23	1,77
10,42	15,1	1,92	1,88
12,83	11,9	1,33	1,65
16,00	8,4	1,10	1,84
20,75	4,7	0,78	2,04
26,00	2,7	0,38	1,76
36,16	0,6	0,20	2,46

$\approx 1,85 \times 10^{-3}$

Temp 120	Re	S/V 0,77	pc 14,9
Essayo I 118	$\Delta t^{\circ} 0,42$	Pi 16,8	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^3$
0	49,3		
1,08	45,2	3,8	1,34
2,00	40,8	4,8	1,85
3,08	36,0	4,4	1,93
4,25	31,1	4,2	2,10
5,42	27,4	3,15	1,80
6,70	23,9	2,70	1,76 $\bar{k} 1,85 \times 10^{-3}$
8,16	20,4	2,4	1,79
10,25	16,4	1,9	1,76
12,67	12,6	1,57	1,81
16,08	8,8	1,08	1,75
21,16	5,1	0,73	1,79
31,25	1,5	0,35	2,03

Temp 120	Re	S/V: 0,77	pc1207 25,0
Essayo N° 113	$\Delta t^{\circ} 0,75$	Pi 30,4	
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^3$
0	87,5		
1,08	76,3	10,4	2,12
2,25	65,1	9,6	2,26
3,25	57,2	7,9	2,15
4,16	50,7	7,1	2,19
5,58	42,4	5,9	2,10
7,25	34,5	4,7	2,08 $\bar{k} 2,10 \times 10^{-3}$
9,25	27,4	3,5	1,92
11,67	20,4	2,9	2,03
14,50	14,50	2,08	2,02
18,00	9,6	1,4	1,96
23,00	5,0	0,92	2,18

Temp 120 Re S/V 0,77 p01207 26,2
 Ensayo N° 114 Δt° 0,43 Pi 31,0

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^3$	
0	31,5			
1,00	33,4	8,1	1,54	
1,83	74,1	11,2	<u>2,38</u>	
3,00	63,8	8,9	2,12	
4,00	56,0	7,8	2,18	
5,33	47,9	6,1	1,96	
6,83	40,0	5,3	2,00	
8,33	33,7	4,2	1,90	E 2,00x10 ⁻³
10,50	26,0	3,6	2,00	
12,16	21,6	2,6	1,85	
14,50	16,6	2,1	1,89	
17,16	12,3	1,6	1,87	
20,33	8,4	1,2	2,01	
24,00	5,3	0,85	2,09	

Temp 120 Re S/V 0,77 pC1207 52,7
Essays N° 123 Δt 0,63 Pi 64,0

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^3$
0	184,8		
0,63	168,3	26,2	2,46
1,03	154,2	35,6	3,66
1,48	141,9	27,4	3,08
2,12	126,8	22,5	2,76
2,62	117,1	19,4	2,70
3,15	107,3	18,5	2,74
3,70	98,9	15,9	2,48
4,20	91,8	14,2	2,46
4,87	83,6	12,2	2,34
5,78	73,7	11,0	2,34
6,58	66,0	9,4	2,24
7,72	57,0	8,0	2,17
9,16	47,1	6,8	2,19
10,75	38,4	5,5	2,16
12,83	29,8	4,1	2,03
15,55	21,4	3,1	2,04
18,55	14,8	2,2	2,04
22,30	9,4	1,4	2,06
26,43	5,6	0,92	2,09
34,25	2,2	0,45	2,03
43,75	0,5	0,18	2,60

Temp 120 Rvr S/V 8,4 p01207 15,1
Essays N° 128 Δt' 0,85 P1 18,4

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^3$	
0	52,8			
1,16	46,6	5,30	1,78	
2,58	40,0	4,65	1,80	
4,08	34,2	3,86	1,75	
5,50	29,2	3,52	1,86	
7,16	24,3	2,93	1,83	$\bar{k} 1,80 \times 10^{-3}$
8,80	20,4	2,40	1,79	
10,67	16,7	1,93	1,79	
13,00	12,9	1,42	1,73	
16,14	9,0	1,24	1,91	

Temp 120 Rvr S/V 8,4 pC1207 48,0
 Essayo H 127 Δt° 1,38 Pi 74,4

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^3$
0	167,0		
0,63	155,0	19,05	1,99
1,22	145,3	16,75	1,53
1,88	134,2	16,58	2,02
2,45	126,6	13,30	1,72
3,08	115,7	17,30	2,36
3,92	105,4	12,40	1,87
4,62	96,9	12,10	2,00
5,77	35,0	10,30	1,88
6,55	77,3	9,87	2,03
7,38	70,0	8,79	1,99 $K1,97 \times 10^{-3}$
9,01	57,7	7,54	1,98
10,45	48,9	6,16	1,92
12,16	39,6	5,40	2,04
14,16	31,8	4,10	1,93
16,58	24,2	2,97	1,80
19,50	17,1	2,43	1,98
<u>29,83</u>	<u>5,4</u>	<u>1,13</u>	<u>1,86</u>

Temp 120 Rvr S/V 8,4 pC1207 34,3
 Ensayo N°128 Δt 3,67 p02 259

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^3$
0	120,0		
0,52	110,2	17,7	2,56
1,03	104,1	11,7	1,94
1,53	98,0	13,	2,00
2,03	92,2	11,6	2,04
3,03	81,7	10,5	2,02
3,67	75,8	10,2	2,16
4,33	70,1	8,5	1,94
5,16	63,6	7,8	1,95
6,00	57,5	7,4	2,03 $\bar{K} 2,04 \times 10^{-3}$
7,09	49,9	6,8	2,12
8,25	45,8	5,4	1,90
9,67	36,5	5,1	2,15
11,42	29,6	3,9	1,97
13,38	23,4	3,2	2,01
15,95	17,1	2,4	2,04
18,63	12,4	1,8	2,00
22,42	8,0	1,2	1,94
25,55	5,5	0,80	1,99
35,03	2,0	0,37	<u>1,78</u>

Temp 120 Rvr S/V 8,4 pC1207 49,0
 Essayo N°129 Δt° 2,92 202 219

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \times 10^3$	
0	171,0			
0,55	159,4	21,0	2,15	
0,93	152,5	18,2	1,93	
1,42	142,9	20,0	2,22	
1,83	136,0	16,4	1,99	
2,25	129,7	15,0	1,49	
2,67	123,2	15,5	2,10	
3,08	116,9	15,0	2,02	
3,53	109,9	15,5	2,30	
4,08	103,1	12,4	1,94	
4,72	95,3	12,4	2,09	
5,25	88,3	11,3	2,04	$E2,07 \times 10^{-3}$
6,03	81,1	10,5	2,04	
6,78	73,8	9,7	2,12	
7,75	65,3	8,8	2,10	
8,67	58,1	7,8	2,12	
9,60	51,6	7,0	2,12	
10,72	45,0	5,3	2,01	
11,75	39,3	5,5	2,20	
13,37	32,4	4,3	1,99	
15,60	24,3	3,3	2,28	
17,75	18,0	2,8	2,20	
20,60	12,7	1,9	2,12	
25,04	7,3	1,2	2,03	

~~-APPENDICE-~~

Apéndice.-

Sobre el mecanismo de la reacción de descomposición del Cl₂O₇.

La molécula de Cl₂O₇ es relativamente complicada, por lo que resulta muy poco probable que la descomposición se realice directamente en Cl₂ y O₂, sin pasar por etapas intermedias.

Más verosímil resulta la hipótesis que la descomposición comience por la ruptura de una unión Cl-O, probablemente una unión Cl-O interna, dado que en este caso el oxígeno se halla unido a dos átomos distintos, vale decir a los dos átomos de Cl de la molécula de Cl₂O₇.

Los productos intermedios generados reaccionarían a su vez para dar finalmente Cl₂ y O₂.

Para apoyar esta suposición existen varias pruebas.

Una de ellas ha sido ya mencionada: el valor de k experimental al comienzo de la reacción resulta más bajo que el valor promedio \bar{k} , la diferencia resulta más notable en los ensayos a baja temperatura.

La explicación de este hecho se puede hacer admitiendo la formación de productos intermedios, por lo que será necesario entonces un cierto "tiempo de inducción" para alcanzar una concentración estacionaria de los mismos.

Otra prueba, más indirecta pero muy convincente, es la similitud de los valores de la energía crítica (46,5 Kcal) y el promedio de la energía de formación del Cl₂O₇ en cada una de sus uniones Cl-O, determinado a partir de la energía de formación del Cl₂O₇, (que resulta de alrededor de 50,3 Kcal.)

Para obtener mayor conocimiento sobre la reacción primaria de descomposición del Cl₂O₇, se realizaron ensayos en presencia de flúor.

Los resultados que se han obtenido en la medida de estos ensa

yes los podemos resumir así:

1) La cinética resulta alterada, vale decir la reacción no es más de primer orden.

2) La reacción termina mucho más rápidamente que en el caso de la descomposición del Cl₂O₇ solo, habiendo una caída muy brusca de velocidad en el final.

Así por ejemplo entre 20 y 40 mmHg de pCl₂O₇, a 110°C, la reacción prácticamente termina al cabo de 20 minutos.

3) El aumento total de presión, sea la $\Sigma \Delta p$ total, no es ya 3,5 veces la pCl₂O₇, sino que resulta aproximadamente el mismo valor de pCl₂O₇. En un ensayo donde se agregó primero F₂ y luego Cl₂O₇ (sea la descomposición del Cl₂O₇ en el total del ensayo se realizó en presencia de F₂) ambos valores prácticamente coinciden, y lo mismo ocurre cuando se agrega el Cl₂O₇ primero y luego el F₂, pero en este caso hay que descontar el Cl₂O₇ descompuesto antes del agregado de F₂.

Para obtener datos sobre la naturaleza de los productos de la reacción del Cl₂O₇ con el F₂, se hicieron determinaciones de presión de vapor de los productos resultantes. Las medidas se realizaron luego del ensayo para determinar la cinética, según el siguiente procedimiento:

- 1) Determinación de la presión total del sistema a una temperatura fija: 0°C .
- 2) Determinación de la presión a -183°C
- 3) Evacuación del sistema a -183°C
- 4) Determinación de los gases condensados a -183°C midiendo la presión de vapor a: -110, -100, -78 y 0°C

Los productos probables que se pueden formar en la reacción entre el F₂ y el Cl₂O₇ y el posible origen de los mismos son:

O₂ : De la descomposición del Cl₂O₇, ya sea solo o en presencia

de F2.

C12 :El mismo posible origen que el anterior.

F2 :El resto del agregado al comienzo de la reacción.

FC102:Per reacción del F2 con el C1207 o con alguno de los productos de descomposición de éste último .

FC103:El mismo posible origen que el anterior.

FC1 :Per reacción del F2 con el C12.

La tensión de vapor de los productos que son condensables a -183°C mencionados arriba, a lastemperaturas de ensaye son:

Temp.	FC102	C12	FC103	FC1
-183°C	0,0	0,0	0,0	1,7
-110°C	0,2	3,0	11,0	aprox,1 atm
-100°C	2,0	7,8	27,0	...
-78°C	9,0	64,0	257,0	...

Como se puede observar la presión de vapor es bastante similar en algunos casos, por lo que la medida directa de la presión no aporta datos seguros dado que se tienen fases líquidas mezcladas; es necesario someter a destilación el producto obtenido a efectos de poder medir correctamente la presión de vapor del compuesto, puro.

En un ensayo con una pC1207 de aproximadamente 52,0mmHg y con una pF2 de 146,7 mmHg , a 100°C, se obtuvieron aproximadamente 33,8 mmHg de FC103; 22,5 mmHg de FC102 y 10 mmHg de FC1 (correspondiente a 5 mmHg de C12). Las presiones de los productos de la reacción son a 0°C.

Los ensayos con medida de presión de vapor sólo fueron realizados con propósitos de identificación de los productos, pero no para evaluarlos cuantitativamente

Es de hacer notar que de los 5mmHg de C12 (medidos a 0°C) mencionados arriba , se estima que 3,0 mm provienen de la descomposición del C1207 antes del agregado de F2, por lo tanto el resto proviene de la descomposición del C1207 en presencia de F2.

Para tratar de explicar los distintos datos obtenidos, podemos en principio suponer que la primer etapa en la descomposición del C1207 transcurriría así:



Ahora bien, según Basualde (Ref. N°1) hasta 60°C no hay reacción directa entre el C1207 y el F2. Por otra parte hemos constatado que la variación de la pF2 entre 20 y 400 mmHg no altera la cinética de la reacción.

Ambos hechos nos facultan para admitir que el C1207 no reacciona directamente con el F2, sino que lo hace con los productos intermedios de la descomposición, en una reacción en cadena. En lo que respecta a como el F2 reacciona con los productos intermedios de la descomposición del C1207, tenemos dos hechos seguros:

- 1) La $\Sigma \Delta p$ total es igual a la presión inicial de C1207
- 2) Las medidas de presión de vapor indican que se forman: FC102 y FC103, este último en cantidad algo superior, además se forma muy poco Cl2.

Con esto podemos concluir que la reacción principal entre el F2 y el C1207 la podemos suponer así:

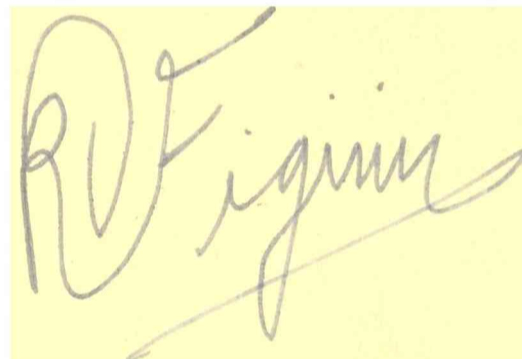


-----●●●●●-----

BIBLIOGRAFIA

- (1) W.H. Basualdo, Tesis doctoral, Fac. Quím. y Farm. Univ. Nac. La Plata (1955).
- (2) Ch. Goodeve a. G. Powney, J. Chem. Soc., 2078 (1932)
- (3) P.J. Aymonino, Tesis doctoral, Fac. Quím. y Farm. Univ. Nac. La Plata (1954).
- (4) H. Schmitz u. H.J. Schumacher, Z. anorg. allg. Chem. 245, 221 (1940).

8



R. Figini

Fe de Erratas

La Δp que se indica en las tablas (desde la pag. 36 en adelante) es la presión de Cl_2 correspondiente al tiempo indicado, multiplicando por 3,5.-

