

MINISTERIO DE EDUCACION Y JUSTICIA DE LA NACION

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

ESTUDIO CINETICO DE LA DESCOMPOSICION
TERMICA DEL FLUORURO DE PERCLORILO
EN FASE GASEOSA



Por ROQUE GATTI

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



DEX-26656

1958



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.-



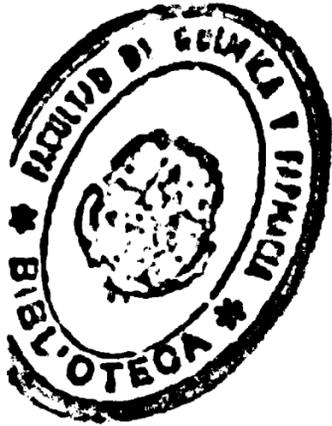
Han posibilitado la realizacion del presente estudio, el Dr. Hans J. Schumacher, Director del Instituto Superior de Investigaciones, quien con el criterio y conocimientos acreditados a lo largo de una brillante carrera cientifica y docente, me ha brindado el aporte de su experiencia, orientandome en todo momento para lograr la solucion de los distintos problemas planteados.

El Dr. Juan E. Sicre, distinguido profesor, a quien debo el constante apoyo y dedicacion en la labor experimental realizada, el personal tecnico del Instituto, y autoridades de la Facultad que de una u otra forma han contribuido a que este trabajo se concretara,

A todos ellos, mi mas profundo agradecimiento.-

A mis hijas

Matilde y Marcela



INTRODUCCION

El fluoruro de perclorilo (F Cl O_3) es un compuesto con propiedades muy interesantes, por esta razón se lo ha estudiado intensamente en estos últimos cinco años.

Fue preparado por primera vez en el año 1952 por Engelbrecht y Atzwanger¹⁾ por electrólisis de una solución al 10% de perclorato de sodio en ácido fluorhídrico anhidro.

Bode y Klesper²⁾ en el año 1951 creyeron haber obtenido un isómero, el oxifluoruro de clorilo ($\text{O}_2\text{Cl.F O}$) por reacción entre flúor y cloratos alcalinos. Posteriormente en el año 1954³⁾ se rectificaron ya que estudiando la reacción entre el flúor y clorato de potasio a temperaturas entre -40°C y $+30^\circ\text{C}$ no obtuvieron el isómero antes mencionado sino buenos rendimientos de fluoruro de perclorilo conjuntamente con fluoruro de clorilo.

En este Instituto Siere, J.E. y Schunacher, H.J.⁴⁾ han desarrollado un método preparativo en base a la reacción entre flúor y clorato de potasio, mediante el cual se obtienen altos rendimientos de fluoruro de perclorilo muy puro. Este método preparativo ha sido estudiado también por Engelbrecht y Atzwanger⁵⁾.

El fluoruro de perclorilo líquido es incoloro lo mismo que el gaseoso, el sólido es blanco. Su punto de fusión es $-146,0^\circ\text{C}$, el de ebullición $-47,5^\circ\text{C}$.

Mediante el estudio del espectro en el infrarrojo y micro ondas⁶⁾ se ha demostrado que su estructura puede ser interpretada como un modelo C_{3v} , formado por un átomo de cloro central al cual están unidos los tres átomos de oxígeno y el átomo de flúor.

La temperatura crítica, la curva de la presión de vapor, la densidad del líquido y del gas, la viscosidad, la tensión superficial y algunas otras constantes fisicoquímicas también fueron determinadas^{7,8,9)}.

El interés despertado por este compuesto que desde el punto de vista químico es relativamente inerte y que posee una gran estabilidad térmica, mucho mayor que la del fluoruro de clorilo (F Cl O_2), reside en que es portador de tres átomos de oxígeno y uno de flúor lo que hace que este compuesto sea un gran agente oxidante. Es por esta propiedad que se lo ha utilizado como agente oxidante para fines especiales, por ejemplo, como comburente en propulsores a reacción de cohetes.

Nosotros hemos encarado el estudio cinético de la descomposición térmica de esa molécula en fase gaseosa, con la finalidad de aclarar el mecanismo de reacción, de obtener datos concretos sobre la constante de velocidad, la energía de activación, la energía crítica, la energía de unión de los átomos dentro de la molécula y la influencia de los gases inertes sobre el curso de la reacción; datos que además de su valor práctico representan un valioso aporte para la teoría de las reacciones químicas.

APARATO UTILIZADO

Para seguir el curso de la descomposición térmica del fluoruro de perclorilo en fase gaseosa hemos aprovechado el aumento de presión durante la reacción.

El aparato (figura 1) fue construido utilizando las experiencias obtenidas en otros trabajos realizados en esta Instituto y a continuación se describe en forma general:

Como recipiente de reacción R hemos usado balones de Vycor con una capacidad de 320 cm^3 aproximadamente. Estos se conectan con el resto del aparato por medio de una válvula V_1 de aluminio con empaquetaduras de Teflon ya que estas han demostrado en todos los casos usados su inercia a los distintos reactivos.

El recipiente de reacción está unido a un manómetro de espiral de cuarzo tipo Bodenstein M_1 , como instrumento de cero, el cual a su vez está conectado a un manómetro de mercurio M_2 .

Los capilares que unen la válvula V_1 al recipiente de reacción como así también el que une el recipiente con el manómetro de Bodenstein son de cuarzo.

El fluoruro de perclorilo fue almacenado durante las experiencias en una trampa de vidrio Pyrex T_1 y se lo mantuvo a una temperatura de $-78,0^\circ\text{C}$. Esta trampa está conectada a la vasija de reacción por medio de la llave de aluminio V_2 . En este caso y en el resto del aparato los tubos y capilares son de vidrio Pyrex.

Una segunda trampa nos permitió conservar los distintos gases utilizados en nuestras experiencias como cloro, anhídrido carbónico y tetrafluoruro de silíceo. Esta trampa T_2 está conectada a la vasija de reacción por medio de la llave V_3 igual que las anteriores.

El balón B de una capacidad de dos litros nos sirvió para almacenar argón y oxígeno en su oportunidad. Está conectado también al recipiente R por una llave de aluminio V_4 .

La llave de vidrio Pyrex L_5 une el sistema de reacción con el de vacío. Esa llave como todas las demás llaves de vidrio fueron lubricadas con Halocarbon. A continuación de la llave L_5 tenemos una trampa T_3 que se puede conectar a una bomba de difusión de mercurio por medio de la llave L_4 o a una bomba de vacío mecánica por la llave L_3 .

Los ensayos preliminares demostraron que la descomposición térmica del fluoruro de perclorilo podía ser estudiada a una temperatura alrededor de 500 °C. Se construyó entonces un termóstato que permitió trabajar en esa región de temperatura.

El termóstato consta esencialmente de un núcleo de aluminio, cuyo diámetro interno es de 10,2 cm y un diámetro externo de 17,00 cm, su longitud es de 36,00 cm.

A este núcleo se le arrollaron las resistencias de calentamiento. La aislación de las resistencias fue lograda con mica y amianto intercaladas en finas capas lo cual nos dio muy buen resultado.

El sistema de calentamiento eléctrico se logro con dos resistencias de alambre Nichrome. Una resistencia de mantenimiento de la temperatura de trabajo para la cual se utilizó alambre de 0,55 mm de diámetro con una resistencia total de 63 ohms arrollándose sobre el núcleo 12,5 metros. La segunda resistencia la de regulación de la temperatura de trabajo fue hecha con alambre de 0,35 mm de diámetro y se arrollaron 40,00 metros teniendo una resistencia total de 440 ohms.

Para el control de la temperatura se recurrió a una termocupla, la cual fue calibrada conjuntamente con el milivoltímetro tres veces durante el tiempo que duraron las experiencias. En ningún caso se observó diferencia.

Para el calibrado de la termocupla se usaron como puntos fijos el punto de ebullición del naftaleno y el punto de ebullición del azufre.

Para la regulación de la temperatura del horno se recurrió a un termómetro de contacto regulable el cual se

alojó en un orificio en la pared del núcleo de aluminio. Este termómetro conectado a un relay permitió regular la temperatura durante las experiencias en solo $\pm 0,1$ °C .

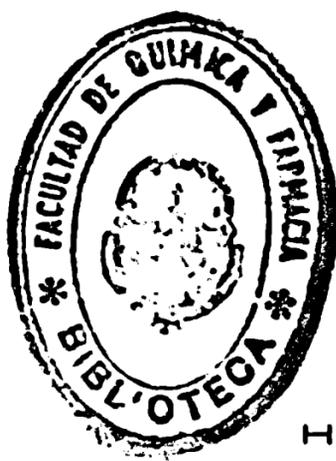
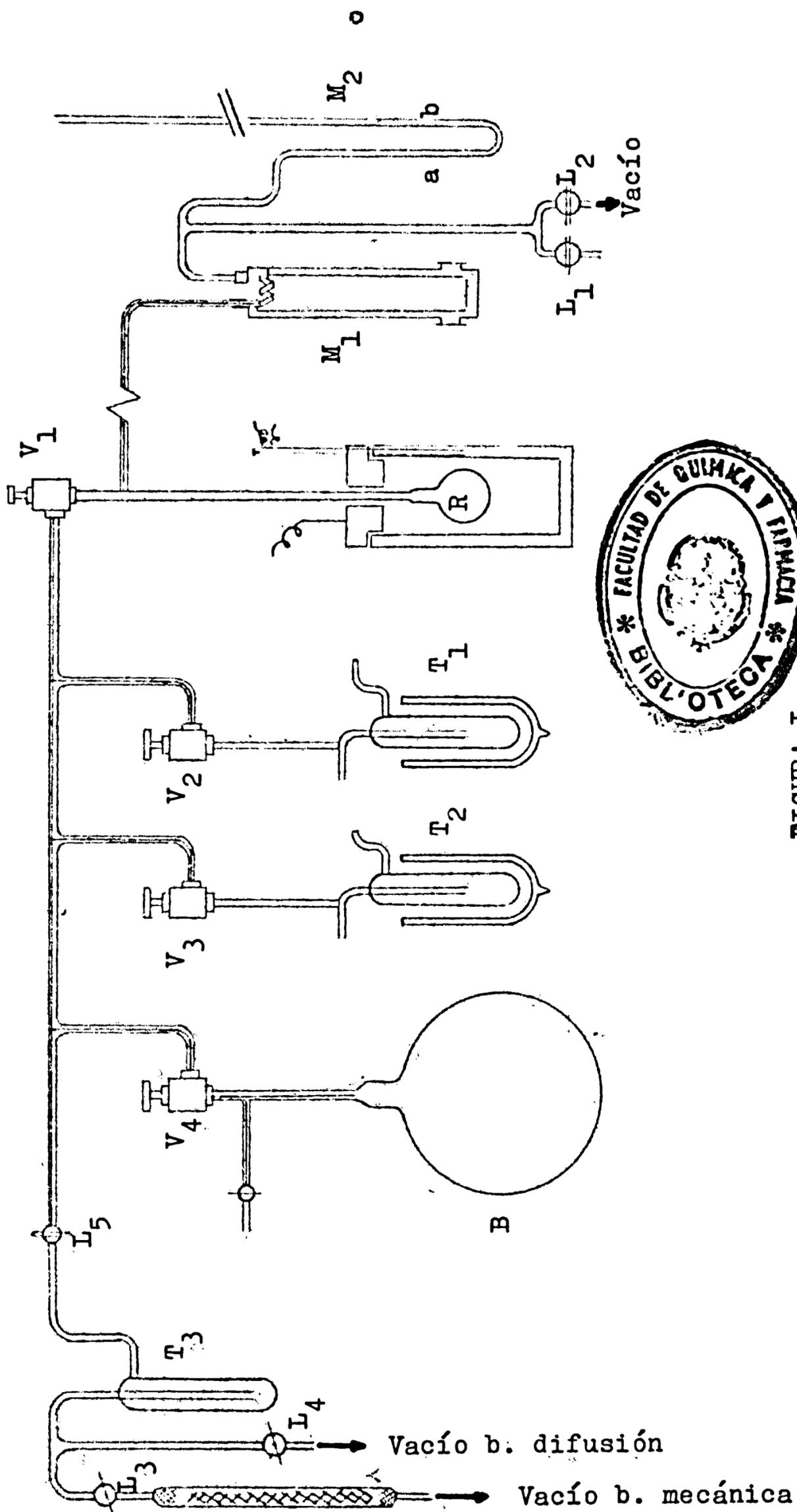


FIGURA I

DESARROLLO DE UNA EXPERIENCIA Y DATOS OBTENIDOS.

En todas las experiencias se procedió de la misma forma cuando se trató de la descomposición del fluoruro de perclorilo solo. En el caso del estudio de la influencia de los gases inertes se siguió el mismo procedimiento pero con una pequeña variante en el momento de introducir el gas inerte en la ampolla de reacción. Esta variante se explicará al final.

Se procedió como a continuación se detalla:

a) Primeramente se hace un control de la temperatura, es decir se regula la temperatura por medio del termómetro de contacto regulable hasta llevarla a la que se va a desarrollar la experiencia.

b) Evacuación del sistema de reacción. Primeramente se hace funcionar la bomba mecánica, se enfría la trampa T_3 y después se abren las llaves L_3 y L_5 , posteriormente se abre la V_1 . Una vez establecido el vacío correspondiente a la bomba mecánica se cierra la llave L_3 y se conecta la bomba de difusión de mercurio abriendo la llave L_4 . Cuando se tiene el vacío deseado se cierran las llaves V_1 , L_5 y L_4 en ese orden.

c) lectura del cero del manómetro de mercurio para lo cual una vez enfrentados los punteros del manómetro de Bodenstein regulando por las llaves L_1 y L_2 se lee en M_2 . Se hace constar esta lectura en la planilla de trabajo.

d) Acondicionamiento del baño de la trampa T_1 ya que debemos tener una presión suficiente de fluoruro de perclorilo para hacerlo entrar lo mas rápidamente posible en la ampolla de reacción.

e) Una vez que se tiene todo así dispuesto se debe hacer entrar la sustancia en la ampolla de reacción, para esto se abre primeramente la llave V_2 y luego abriendo la V_1 se hace entrar la cantidad de sustancia que se desea.

Al mismo tiempo que entra la sustancia manipulando las llaves L_1 y L_2 del manómetro M_2 equilibramos las presiones de este y de la ampolla de reacción.

Es necesario para los cálculos posteriores conocer el tiempo de entrada del fluoruro de perclorilo en la ampolla de reacción. Para su determinación utilizamos dos cronómetros. Uno de ellos se pone en marcha en el mismo instante en que comienza a entrar la sustancia en la ampolla y se para una vez entrada la cantidad deseada. Conjuntamente con la detención del primer cronómetro que nos registra el tiempo de entrada de la sustancia se pone en marcha el segundo cronómetro con el cual se medirá el tiempo de reacción.

f) Cerradas las llaves V_1 y V_2 se hace una lectura en el manómetro M_2 determinando así la cantidad de sustancia que entró en la ampolla de reacción .

g) Se sigue el curso de la reacción haciendo lecturas periódicamente y anotando los datos obtenidos en una planilla .

A continuación se detalla una de ellas . En la siguiente planilla significan:

P_{FCIO_3}	: milímetros de mercurio de FCIO_3 entrados en la ampolla de reacción.
$\Sigma \Delta t$: tiempo acumulativo del desarrollo de la experiencia en minutos.
Δt	: tiempo entre una lectura y otra en minutos.
h_1	: altura de la rama <u>a</u> del manómetro de mercurio.
Δh_1	: diferencia de altura en la rama <u>a</u> entre una lectura y otra.
h_2	: altura de la rama <u>b</u> del manómetro de mercurio.
Δh_2	: diferencia de altura en la rama <u>b</u> -del manómetro de mercurio entre una lectura y otra.
ΔP	: suma de las diferencias $h_1 + h_2$ o sea el aumento de presión en el intervalo t .
$\Sigma \Delta P$: suma en forma acumulativa del aumento de presión

- $\Delta p / \Delta t$: velocidad de descomposición en el intervalo Δt .
- $k \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$: constante de la velocidad de reacción calculada de punto a punto según la ecuación integrada para las reacciones de primer orden.
- p_{des} : en esta columna de acuerdo a correcciones que mas adelante se explican tenemos la presión en mm de mercurio que se espera de la descomposición total de la cantidad de PClO_3 que se estudia.
- p_0 : es la presión efectiva para la activación determinada teniendo en cuenta los factores de eficiencia de los distintos gases presentes en el instante $t=0$

Ensayo N° 49, $T = 495.4$ °C, $R_{ts} = V_{yR}$, $p_0 = 53.0$ mm

$\Sigma \Delta t$	Δt	h_1	Δh_1	h_2	Δh_2	Δp	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	p_{des}	$k \cdot 10^2$
		796,9		808,8						
		767,8	29,1	839,0	30,2	59,3			83,8	
	3'23''	765,8	2,0	841,2	2,2	4,2	4,2	1,20	79,6	1,47
	6'40''	763,9	1,9	843,1	1,9	3,8	8,0	1,20	75,8	1,53
	10'34''	761,6	2,3	845,5	2,4	4,7	12,7	1,21	71,1	1,64
	14'55''	759,4	2,2	847,9	2,4	4,6	17,3	1,06	66,5	1,54
	19'15''	757,2	2,2	850,0	2,1	4,3	21,6	0,99	62,2	1,54
	24'05''	755,1	2,1	852,2	2,2	4,3	25,9	0,90	57,9	1,48
	29'45''	752,9	2,2	854,6	2,4	4,6	30,5	0,81	53,3	1,46
	35'33''	750,9	2,0	856,8	2,2	4,2	34,7	0,72	49,1	1,41
	42'03''	748,8	2,1	858,9	2,1	4,2	38,9	0,66	44,9	1,41
	49'10''	746,7	2,1	861,0	2,1	4,2	43,1	0,60	40,7	1,39
	56'41''	744,9	1,8	862,9	1,9	3,7	46,8	0,50	37,0	1,27
	66'02''	742,8	2,1	865,1	2,2	4,3	51,1	0,46	32,7	1,32
	79'17''	740,2	2,6	867,7	2,6	5,2	56,3	0,39	27,5	1,31
	95'53''	737,8	2,4	870,1	2,4	4,8	61,1	0,29	22,7	1,15
	112'53''	735,9	1,9	872,1	2,0	3,9	65,0	0,23	18,8	1,11
	∞						83,8			

Una vez terminada la experiencia se evacúa el sistema para lo cual se debe hacer funcionar la bomba de vacío mecánica y abrir la llave L_3 luego la L_5 y muy lentamente V_1 . Al mismo tiempo por la llave L_2 se evacúa el manómetro de mercurio en la forma correspondiente. Logrado esto y cuando los punteros del manómetro de Bodenstein se enfrentan nuevamente se cierran todas las llaves en la forma inversa teniendo así el sistema en condiciones de hacer otra experiencia.

En el caso en que se trabaje con los gases inertes, en general la marcha de la experiencia es similar a lo antes explicado.

Una vez terminadas las operaciones que nos permite la entrada del fluoruro de perclorilo en la ampolla de reacción se abre la llave L_5 para hacer vacío en la línea entre las llaves L_5 y V_1 . Evacuada la línea se cierra la L_5 y se abre la V_3 o V_4 según el gas que se haga entrar. Se hace a continuación una lectura de un intervalo. Esto se hace con el objeto de determinar si la descomposición del fluoruro de perclorilo solo se desarrolla en forma normal, después de esto abriendo la llave V_1 se hace entrar el gas inerte a la ampolla de reacción. Como en el caso anterior se compensa el aumento de presión dentro de la vasija R y el manómetro M_1 con las llaves L_1 y L_2 . Se cierra la V_1 cuando se ha alcanzado la presión deseada del gas inerte y se hace una lectura del tiempo que demandó esta operación y una lectura en el manómetro.

Durante el tiempo de entrada del gas inerte no se puede medir experimentalmente la cantidad de fluoruro de perclorilo que se descompone. Para esto se recurre a la velocidad de descomposición $\Delta p/\Delta t$ determinada en el intervalo antes mencionado cuando tenemos el reactivo solo y a la velocidad del primer intervalo medido después de introducir el gas que se estudia. Con el promedio de estas dos veloci-

des y el tiempo que dura la entrada del gas inerte calculamos la cantidad de fluoruro de perclorilo descompuesto.

CORRECCIONES

La presión del fluoruro de perclorilo en el instante en que se comienza a medir su descomposición ($t = 0$) no corresponde a la presión que indica el manómetro, pues parte del reactivo se descompone ya durante su entrada en el recipiente de reacción.

En consecuencia para obtener el valor de la presión inicial, lo que en nuestras tablas corresponde al tiempo $t = 0$, se debe sustraer la cantidad de productos formados durante el período de entrada del reactivo. Se la obtiene multiplicando la velocidad de descomposición inicial por $2/3$ de ese tiempo de entrada. Este factor $2/3$ fue utilizado teniendo en cuenta que generalmente la primera parte del reactivo entra con mayor velocidad que el resto.

El aumento numérico de la presión fue naturalmente afectado por la existencia del espacio muerto, formado esencialmente por el volumen de los capilares y del espiral de cuarzo del manómetro de Bodenstein. Su efecto fue determinado experimentalmente, midiendo la presión final de la reacción. Entre este valor y el valor teórico que corresponde a un aumento de 150% de la presión inicial se encontró una diferencia entre el 2,5 y 3 % .

El volumen del espacio muerto es menor al 1% del volumen del recipiente de reacción pero tiene un efecto tan grande por la diferencia de temperatura entre el recipiente y el exterior.

En los 2,5 y 3 % también se ha incluido el efecto

producido por la pequeña cantidad de reactivo que se introduce en los espacios muertos a medida que aumenta la presión durante el curso de la reacción.

Para no hacer correcciones en todos los valores del fluoruro de perclorilo, que se necesitan para el cálculo de la constante, se dedujo 2,5 % de la presión inicialmente medida por una sola vez.

Por esta razón los primeros valores de la constante son un poco altos (menos de 1 %) ya que la calculamos con una cantidad menor de fluoruro de perclorilo que la realmente existente en ese momento.

REACTIVOS UTILIZADOS

Fluoruro de perclorilo.

Esta sustancia fue preparada según el método desarrollado por Siero, J.E. y Schumacher, H.J.⁴⁾.

Se hizo pasar una corriente de fluor electrolítico, previamente purificado, sobre una capa de clorato de potasio puro y muy seco. Los tubos de reacción se los mantuvo entre 25°C y 30°C.

Los productos de reacción se los hace pasar por sobre una solución de ioduro de potasio alcalina. Se recoge el fluoruro de perclorilo en una trampa sumergida en oxígeno líquido. Mediante una sola destilación al vacío de -130,0 °C a -183,0 °C se obtiene el reactivo lo suficientemente puro.

Cloro

Se utilizó cloro electrolítico industrial. Solo purificó por pasaje a través de ácido sulfúrico concentrado para recogerlo sobre una trampa enfriada con oxígeno líquido.

Se lo destiló a -90,0 °C, por dos veces, utilizando solamente la fracción media. Se lo almaceno a -73,0 °C, en estado líquido.

Argon

Se utilizó argon suministrado por La Oxigena S.A. proveniente de la destilación fraccionada del aire líquido, con una impureza de aproximadamente 1 % de nitrógeno.

Antes de almacenarlo en un balon de dos litros se lo hizo pasar por una trampa rellena con lana de vidrio sumergida en oxígeno líquido para tener la seguridad que esté bien seco.

Oxígeno

Se utilizó para las experiencias oxígeno industrial previa purificación.

Para eliminar las impurezas y vestigios de agua,

se hizo burbujear lentamente el oxígeno sobre ácido sulfúrico concentrado y luego se lo pasó por una trampa rollena con lana de vidrio sumergida en oxígeno líquido.

Este gas también fue almacenado en un balón de dos litros.

Anhidrido carbónico

Se utilizó anhidrido carbónico purificado por pasajes por ácido sulfúrico concentrado y varias destilaciones. Se lo almacenó en una trampa a $-78,0$ °C.

Tetrafluoruro de silicio

Se utilizaron varios métodos para la preparación de esta sustancia.

El primero consistió en hacer reaccionar el ácido fluorhídrico, producido por la reacción entre el fluoruro de calcio y el ácido sulfúrico, sobre sílice. Se construyó un aparato totalmente de vidrio Pyrex con todas sus uniones soldadas y las llaves lubricadas con Halocarbon. En un balón donde teníamos la mezcla de fluoruro de calcio y la sílice se hizo caer gota a gota el ácido sulfúrico produciéndose el ácido fluorhídrico que reacciona con la sílice.

El tetrafluoruro de silicio así producido se recogió, previo pasaje sobre pentóxido de fósforo, en una trampa enfriada a $-183,0$ °C. Para su purificación se recurrió a la sublimación al vacío de $-120,0$ °C a $-183,0$ °C, procedimiento que se realizó varias veces.

La sustancia preparada por éste método no se pudo utilizar ya que al estudiar su influencia sobre el fluoruro de perclorilo se observaron anomalías en el curso de la reacción. Estas anomalías consistieron en una disminución pronunciada de la constante k , en ensayos que se siguieron hasta la descomposición total se observó que la presión final esperada era menor. Además de esto los datos obtenidos no eran reproducibles. Estas anomalías nos indican que el reactivo preparado no era lo suficientemente

puro para nuestro trabajo. Probablemente contenía vestigios de ácido fluorhídrico el cual reaccionando con la pared del recipiente de reacción produce agua lo que afecta la velocidad de reacción del fluoruro de perclorilo.

Para evitar esto se recurrió al mismo método pero utilizando como recipiente de reacción un balón de cuarzo con lo cual tampoco obtuvimos buenos resultados. Por esta razón se recurrió a un método totalmente distinto que se basa en la descomposición térmica del fluosilicato de bario, el cual da por calentamiento tetrafluoruro de silicio anhidro. Para ello se utilizó también un aparato con todas sus uniones soldadas y se lo construyó en Pyrex salvo la ampolla de reacción que era de cuarzo. Se calentó la sal de bario a temperaturas alrededor de 500 °C recogiendo el producto a -183,0 °C. La purificación se hizo por sublimación.

Con el tetrafluoruro de silicio obtenido por éste método se obtuvieron datos reproducibles y el curso de la reacción era normal. Se lo utilizó en todos los ensayos que figuran en las páginas 42 y siguientes.

REPRODUCIBILIDAD DE LOS ENSAYOS

Para llegar a conclusiones concretas en base a datos experimentales es imprescindible saber si los ensayos son reproducibles. Para determinarlos se realizaron una serie de experiencias en condiciones iguales.

Todas demostraron en forma clara y terminante que fué lograda una reproducibilidad muy buena.

A través de los resultados que se incluyen en la página 58 y siguientes se puede observar que esto se cumple.

HOMOGENEIDAD DE LA REACCION

Para interpretar en forma correcta los datos experimentales es necesario saber si la reacción es homogénea o heterogénea.

Para esto se hicieron ensayos en distintos recipientes de reacción de Vycor con una capacidad aproximada de 320 cm^3 y una relación entre superficie y volumen de 0,8. Uno de ellos se lo rellenó con tubos de cuarzo de una longitud aproximada de 2 a 3 cm y un diámetro de 1 cm, obteniendo de esta forma una mayor relación superficie a volumen, $S/V = 4,7 \text{ cm}^{-1}$.

Se trabajó siempre a la más alta temperatura que era de $495,4 \text{ }^\circ\text{C}$.

De los datos obtenidos se pudo comprobar que con presiones de fluoruro de perclorilo superiores a 30 mm de mercurio, tanto al utilizar los recipientes vacíos como el relleno, los resultados eran concordantes; de esta forma queda demostrado que las paredes de los recipientes no influyen notoriamente en la velocidad de reacción.

En los ensayos realizados a bajas presiones:

entre 6 y 15 mm de mercurio, se notaron ciertas discrepancias en los valores de la constante de velocidad no obteniéndose en estos casos una reproducibilidad tan alta como en los otros casos,

Este hecho se podría atribuir a reacciones entre los productos de reacción y la pared del recipiente o a pequeños efectos catalíticos de esta que solo se ponen de manifiesto cuando la concentración del fluoruro de perclorilo es muy baja.

No obstante esta pequeña anomalía encontrada solo en los ensayos a bajas presiones, podemos decir que la descomposición en fase gaseosa del fluoruro de perclorilo se desarrolla en forma prácticamente homogénea.

ORDEN DE LA REACCION

Para la determinación del orden de reacción se hicieron ensayos con presiones de fluoruro de perclorilo entre 6 y 900 mm de mercurio, límites que fueron impuestos por la sensibilidad del manómetro, en el caso de bajas presiones y por el alcance del mismo en el caso de alta presión.

Por los ensayos preliminares se tenía la evidencia de estar en presencia de una reacción de primer orden, por lo tanto para el cálculo de la constante de velocidad se recurrió a la ecuación integrada para aquellas reacciones :

$$k = \frac{2,303}{\Delta t} \cdot \log \frac{p_i}{p_f}$$

en donde p_i y p_f son las presiones del reactivo en los límites extremos del intervalo Δt .

Con esta fórmula se calculó en todos los ensayos de intervalo a intervalo la constante de velocidad k . Los datos así obtenidos se pueden ver en las tablas presentadas a partir de la página 58.

Haciendo un análisis de los resultados obtenidos se observa : a) el valor de la constante de velocidad k depende de la presión inicial del reactivo, b) la constante k sufre a lo largo de la reacción una pequeña disminución.

Sabemos que las constantes de velocidad de las reacciones monomoleculares pasan, disminuyendo convenientemente la presión, a comportarse como de segundo orden, Entre la zona de primer orden y segundo orden existe una de transición que se evidencia por la dependencia del valor de k con la presión inicial del reactivo.

Como hemos observado en nuestros ensayos nos encontramos en esa zona de transición.

En las reacciones monomoleculares muchas veces el valor de k se mantiene constante durante el transcurso de la reacción, sin embargo en el caso del fluoruro de perclorilo hemos observado que sufre una pequeña disminución.

La explicación del primer caso es que la suma de los productos de reacción tienen con respecto al proceso de la activación el mismo efecto que el reactivo.

En el caso que la activación se produjera solamente por choque entre moléculas de fluoruro de perclorilo a medida que su concentración disminuye el valor de la constante, k , caería en la forma correspondiente. En nuestro caso la constante disminuye menos de lo que corresponde al caso anterior, entonces podemos afirmar que las moléculas de los productos de reacción reemplazan a las del reactivo en el mecanismo de activación, pero lo hacen con menor eficacia que ellas. Esta es la explicación de porqué en este caso no mantiene k una constancia a lo largo del ensayo.

Los ensayos realizados con agregado de gases inertes como argón, oxígeno, cloro, anhídrido carbónico y tetrafluoruro de silicio corroboran estas afirmaciones.

Por todo esto podemos decir que el fluoruro de perclorilo se descompone térmicamente según una reacción monomolecular y homogénea, que se encuentra, en el ámbito de presiones estudiadas, en la región de transición.

COSFICIENTE DE TEMPERATURA

Y ENERGIA DE ACTIVACION

Para la determinación del coeficiente de temperatura T_c , de la reacción, se hicieron series de ensayos a 465,4 °C, 480,4°C y a 495,4 °C.

Resulta de los ensayos que existe una dependencia de la constante de velocidad con la presión inicial del reactivo en todas las presiones estudiadas. Teniendo en cuenta esto y necesitando para el cálculo de T_c el valor de la constante de velocidad a presión infinita, k_∞ , recurrimos a la extrapolación para su determinación. Para esto, gráficamente representamos las tres curvas de la figura 2 en donde tenemos el valor de la inversa de k en función de la inversa de la presión efectiva del reactivo.

En la intersección de las curvas en el eje de las ordenadas donde el valor de $1/p_e = 0$, obtenemos el valor de $1/k_\infty$.

Los valores así obtenidos para k son:

$$\begin{aligned} k_\infty (465,4^\circ\text{C}) &= 1,17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 1,95 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1} \\ k_\infty (480,4^\circ\text{C}) &= 2,50 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 4,16 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1} \\ k_\infty (495,4^\circ\text{C}) &= 5,55 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} = 9,25 \times 10^{-4} \text{ seg}^{-1} \end{aligned}$$

De estos valores obtenidos experimentalmente deducimos para esta reacción un coeficiente de temperatura igual a

$$T_c = 1,68$$

Con la fórmula de Arrhenius se obtienen para la energía de activación los siguientes valores :

763,4°K/753,4°K	$q = 51,2 \text{ Kcal/mol}$
753,4°K/738,4°K	$q = 55,6 \text{ Kcal/mol}$
763,4°K/753,4°K	$q = 58,4 \text{ Kcal/mol}$

El promedio resulta ser:

$$q = 53,4 \pm 2,8 \text{ Kcal/mol}$$

Con el valor de q es posible calcular el factor de frecuencia A. Entre ese factor A, la constante de velocidad a presión infinita, k_{∞} , y la energía de activación existe la siguiente relación:

$$k_{\infty} = A \cdot e^{-q/R.T}$$

Los valores obtenidos para las temperaturas estudiadas fueron los siguientes :

$$A(758,4^{\circ}\text{K}) = 3,95 \times 10^{13}$$

$$A(753,4^{\circ}\text{K}) = 3,81 \times 10^{13}$$

$$A(738,4^{\circ}\text{K}) = 3,99 \times 10^{13}$$

Como valor promedio resulta para A :

$$A = 3,92 \times 10^{13}$$

Tenemos así todos los datos necesarios para dar una ecuación que determine la constante de velocidad para presiones infinitamente altas que es la siguiente:

$$k_{\infty} = 3,92 \times 10^{13} \times e^{-58.400/R.T} \text{ seg}^{-1}$$

La velocidad de descomposición del F Cl O_3 a altas presiones se puede calcular según la ecuación:

$$v = 3,92 \times 10^{13} \times e^{-58.400/R.T} \times [\text{FCIO}_3]$$

15

10

8

6

4

2

$L/k \times 10$

$T = 465,4 \text{ } ^\circ\text{C}$

$T = 480,4 \text{ } ^\circ\text{C}$

$T = 495,4 \text{ } ^\circ\text{C}$

0

5

6

10

15

20

25

30

$1/P_e \times 10^3$



En las siguientes tablas presentamos los valores con que se obtubieron las curvas de la figura dos. En ellas el valor de p_e corresponde a la presión efectiva en la mitad del intervalo considerado para determinar el valor de la constante de velocidad k .(k en min.^{-1})

Tabla N° = 1

Temperatura = 465,4 °C

N°	Rte.	p_e	$1/p_e \cdot 10^3$	$k \cdot 10^2$	$1/k \cdot 10$
36	Vy I	139,7	5,27	0,53	17,25
35	Vy I	259,1	3,86	0,66	15,15
23	Vy I	285,7	3,50	0,71	14,09
34	Vy I	441,9	2,27	0,81	12,35
19	Vy I	476,4	2,10	0,85	11,77
22	Vy I	555,6	1,80	0,84	11,91
20	Vy I	732,1	1,28	0,98	10,20
33	Vy I	894,7	1,12	0,95	10,53
24	Vy I	932,3	1,07	0,98	10,20

Tabla N° = 2

Temperatura = 430,4 °C

N°	Rte.	p_e	$1/p_e \cdot 10^3$	$k \cdot 10^2$	$1/k \cdot 10$
18	Vy I	148,9	6,22	1,34	7,47
17	Vy I	293,0	3,42	1,62	6,18
25	Vy I	467,1	2,14	1,73	5,62
16	Vy I	481,9	2,08	1,82	5,49
21	Vy I	754,4	1,33	1,98	5,05

Tabla N° = 3

Temperatura = 495,4 °C

N°	Rte.	p_e	$1/p_e \cdot 10$	$\kappa \cdot 10^2$	$1/\kappa \cdot 10$
70	Vy I	33,5	29,9	1,43	6,99
15	Vy I	46,5	21,52	1,49	6,72
29	Vy I	54,2	18,45	1,59	6,29
49	Vy R	54,2	18,45	1,54	6,49
92	Vy I	56,8	17,61	1,71	5,85
84	Vy I	56,9	17,59	1,65	6,05
14	Vy I	70,3	14,21	1,82	5,49
10	Vy I	141,1	7,08	2,45	4,03
73	Vy I	139,2	7,19	2,44	4,10
79	Vy I	142,1	7,04	2,44	4,10
50	Vy R	133,1	7,24	2,75	3,64
27	Vy I	2,76,9	3,61	3,45	2,90
11	Vy I	281,3	3,56	3,40	2,94
26	Vy I	423,9	2,37	3,74	2,67
13	Vy I	461,1	2,17	4,07	2,46
32	Vy I	711,9	1,40	4,50	2,22

ACCION DE LOS GASES INERTES

Hemos realizado varias series de ensayos con la presencia de gases que no reaccionan químicamente con el reactivo ni con los productos de reacción tendientes a comprobar la eficacia con que éstos actúan en el mecanismo de transferencia de energía en los procesos de la activación y desactivación del fluoruro de perclorilo.

Para esto hemos elegido a parte de los productos de reacción mismos, el oxígeno, cloro, y el tetrafluoruro de silicio, un gas monoatómico, el argón, y uno poliatómico, el anhídrido carbónico.

Se trabajó a presiones aproximadas de 100, 200, 400 y 700 mm de cada uno de ellos, estudiando su influencia sobre 30 y 60 mm de fluoruro de perclorilo. Todos los ensayos se realizaron a la misma temperatura de 495,4 °C.

En las páginas siguientes se detallan algunos de los ensayos realizados. En ellos significan:

- T : temperatura a la cual se realizó el ensayo en °C.
- Vy I : recipiente de Vycor
- Vy R : recipiente de Vycor relleno, $S/V = 4,7 \text{ cm}^{-1}$
- P_1 : presión inicial del reactivo con las correcciones mencionadas en la página 11.
- P_e : presión efectiva en el instante $t = 0$, teniendo en cuenta los factores de eficiencia de los distintos gases presentes.
- $P_{\Delta}, P_{Cl_2}, P_{O_2}$
 P_{CO_2}, P_{SiF_4} : presión del gas inerte agregado
- k : El promedio de los primeros valores de la constante, marcados entre asteriscos.

№ 107

 $U_{te} = V_{yI}$ $T = 495,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_1 = 61,5 \text{ mm}$, $p_0 = 63,7 \text{ mm}$, $p_{\text{argon}} = 419,5 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,05	4,7	1,56	1,71
4,77	7,5		
7,91	12,7	1,65	2,01 [*]
11,30	18,0	1,57	2,04 [*]
15,08	23,3	1,40	1,96 [*]
19,58	29,1	1,29	1,95
24,40	34,3	1,08	1,73
29,25	39,2	1,00	1,82
34,88	44,7	0,98	1,94
41,17	49,5	0,76	1,70
48,28	54,6	0,72	1,73
56,53	59,1	0,55	1,55
∞	92,2		

$$k_{67,5} = 2,02 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 105

Rte. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 60,6 mm, p₂ = 63,1 mm, p_{argon} = 650,9 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,13	4,3	1,53	1,73
5,67	9,0		
8,22	13,1	1,61	2,05*
11,47	17,7	1,41	1,53
14,35	22,5	1,42	2,00
18,60	27,7	1,39	2,11 _x
22,35	32,6	1,15	1,90
27,58	37,3	0,99	1,73
32,75	42,1	0,93	1,32
39,43	47,7	0,83	1,31
43,82	54,2	0,70	1,75
50,43	59,9	0,59	1,75
∞	90,9		

$$k_{54x} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 109

Sto. = Vy I

 $T = 495,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_1 = 59,3 \text{ mm}$, $p_0 = 61,5 \text{ mm}$, $p_{\text{argon}} = 653,4 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,15	4,6	1,46	1,69
5,42	8,2		
8,42	13,1	1,63	2,03
11,82	18,2	1,50	2,05
15,18	22,6	1,31	1,91
19,00	28,1	1,43	2,26
23,37	33,0	1,12	1,92
27,83	37,4	0,93	1,93
32,15	41,2	0,83	1,77
37,67	46,1	0,85	1,96
44,50	51,5	0,79	1,96
54,18	57,7	0,64	1,87
∞	88,9		

$$k_{53,0} = 2,03 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 71

Rte. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 36,7 mm, p₀ = 37,0 mm, p_{Cl₂} = 201,3 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
4,58	3,2	0,74	1,34
6,67	4,7		
12,96	9,6	0,79	1,69 ^x
20,00	14,9	0,75	1,81 _x
28,77	20,2	0,60	1,68
33,87	25,3	0,50	1,64
43,87	29,6	0,43	1,65
59,42	33,4	0,36	1,63
70,32	36,4	0,26	1,41
∞	53,7		

$$k_{32,5} = 1,75 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ 72

Rte. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 37,7 mm, p₀ = 38,1 mm, p_{Cl₂} = 193,4 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
4,28	3,2	0,75	1,39
6,62	5,1		
12,30	10,0	0,86	1,81 ^x
18,42	15,1	0,83	1,95
25,67	20,4	0,65	1,72 _x
35,85	25,8	0,59	1,83
46,35	30,6	0,46	1,70
56,17	34,0	0,35	1,52
68,23	37,9	0,32	1,63
∞	55,2		

$$k_{31,8} = 1,83 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 73

Rto. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 35,6 mm, p_g = 35,9 mm, p_{Cl₂} = 320,3 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
5,10	3,4	0,67	1,32
8,00	5,6		
12,37	9,8	0,86	1,94*
18,00	14,4	0,90	2,24 _x
24,08	18,5	0,68	1,89
30,42	22,6	0,65	2,06
38,15	26,7	0,54	1,97
48,77	31,4	0,50	2,12
60,40	35,3	0,34	1,79
∞	52,1		

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

31,5

№ = 75

Rto. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 35,2 mm, p_g = 35,5 mm, p_{Cl₂} = 685,2 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
4,35	3,6	0,75	1,50
7,63	6,0		
11,42	9,7	0,98	2,25*
16,92	15,1	0,93	2,52
22,82	20,3	0,83	2,61 _x
30,18	25,5	0,71	2,48
38,32	30,1	0,57	2,40
49,25	35,1	0,46	2,44
∞	51,4		

$$k_m = 2,46 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

28,7

N° = 53

Rte. = Vy R

T = 495,4 °C, p₁ = 65,3 mm, p₀ = 66,1 mm, p_{Cl₂} = 180,1 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
2,37	4,0	1,68	1,80
2,98	5,0		
9,42	15,0	1,57	1,82 ^x
13,72	22,3	1,60	2,21 _x
19,00	29,9	1,45	2,07
24,57	36,9	1,25	2,03
30,90	44,0	1,12	2,04
33,02	50,5	0,91	1,89
47,98	57,0	0,72	1,72
57,35	63,2	0,60	1,69
71,38	69,4	0,42	1,47
∞	95,5		

$$k = 2,04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

60,7

N° = 56

Rte = Vy R

T = 495,4 °C, p₁ = 65,2 mm, p₀ = 65,7 mm, p_{Cl₂} = 373,3 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
2,83	4,0	1,40	1,51
5,62	8,7		
3,25	13,9	1,98	2,34 ^x
11,93	21,1	1,96	2,51
15,17	26,2	1,58	2,20 _x
18,63	31,2	1,44	2,16
22,40	36,1	1,30	2,10
27,17	42,0	1,24	2,20
32,37	47,6	1,08	2,13
37,35	52,8	0,95	2,10
44,75	58,8	0,88	2,19
51,30	63,2	0,67	1,96
∞	65,4		

$$k = 2,35 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

59,3

№ = 54

Rte. = Vy R

T = 495,4 °C, p₁ = 62,0 mm, p_e = 62,5 mm, p_{Cl₂} = 190,9 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
2,42	2,9	1,20	1,34
5,42	7,2		
8,70	12,7	1,70	2,07 ^x
12,40	18,1	1,46	1,94 _x
16,55	23,7	1,35	1,93
22,18	30,5	1,21	1,90
23,32	36,7	1,01	1,77
34,67	42,5	0,91	1,79
41,50	48,1	0,82	1,80
51,00	54,5	0,67	1,69
53,83	58,9	0,50	1,47
	90,7		

$$k_{54} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

57,6

№ = 65

Rte. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 62,8 mm, p_e = 63,4 mm, p_{Cl₂} = 389,0

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
2,47	4,1	1,66	1,84
4,70	8,1		
7,75	14,0	1,94	2,39 ^x
11,25	20,2	1,78	2,37 _x
15,17	26,5	1,61	2,35
19,67	32,8	1,40	2,25
24,58	39,0	1,26	2,26
30,10	45,3	1,14	2,29
36,25	51,3	0,98	2,24
42,87	56,4	0,78	2,03
50,58	62,1	0,74	2,27
∞	91,8		

$$k_{65} = 2,37 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

55,9

$\Sigma^* = 66$

Rto. = Vy I

 $T = 496,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_1 = 63,6 \text{ mm}$, $p_2 = 64,0 \text{ mm}$, $p_{01,2} = 674,9 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
2,50	4,2	1,68	1,85
5,00	8,8		
8,03	14,8	2,00	2,44 ^x
11,35	21,8	2,09	2,79 _x
14,75	27,2	1,74	2,54
19,17	34,9	1,63	2,63
23,05	40,6	1,47	2,66
27,83	46,7	1,28	2,58
32,88	52,0	1,05	2,41
38,23	57,1	0,96	2,48
44,87	62,8	0,86	2,61
∞	93,0		

$$k_{54,0} = 2,60 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 86

Rte. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 59,6 mm, p₀ = 61,4 mm, p_{O₂} = 224,4 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,43	5,3	1,54	1,77
5,37	8,3		
10,03	15,4	1,50	1,94
14,58	21,5	1,36	1,91
19,73	27,6	1,18	1,83
25,35	33,9	1,12	1,91
31,25	39,3	0,92	1,74
39,77	46,7	0,87	1,87
47,63	52,5	0,74	1,85
∞	89,4		

$$k_{55,9 \text{ mm}} = 1,92 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 87

Rte. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 59,9 mm, p₀ = 61,7 mm, p_{O₂} = 228,1 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,35	4,8	1,43	1,64
5,35	7,8		
9,15	13,8	1,58	2,00
13,70	19,8	1,32	1,80
18,77	26,3	1,23	1,92
24,87	32,6	1,03	1,72
32,02	39,4	0,95	1,77
40,58	46,2	0,80	1,69
50,50	52,8	0,67	1,65
61,78	58,9	0,54	1,60
75,42	64,9	0,44	1,53
90,88	70,4	0,36	1,61
111,03	74,8	0,20	1,28
∞	89,8		

$$k_{54,3 \text{ mm}} = 1,90 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 89

Rto. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 59,9 mm, p_g = 61,7 mm, p₀₂ = 427,9 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,42	5,5	1,61	1,85
5,63	9,1		
10,13	16,3	1,66	2,15
13,33	21,6	1,43	2,02
18,95	28,4	1,32	2,05
24,52	34,3	1,15	1,97
30,00	41,1	1,15	2,22
37,22	47,6	0,90	1,93
45,42	53,7	0,74	1,90
∞	89,8		

$$k_{55,0 \text{ mm}} = 2,03 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 88

Rto. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 60,7 mm, p_g = 52,5 mm, p₀₂ = 428,6 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,55	5,3	1,50	1,69
6,25	9,4		
9,70	15,0	1,53	2,00
13,85	21,3	1,55	2,13
18,51	27,4	1,31	1,96
23,37	33,2	1,20	1,97
28,78	38,9	1,05	1,91
34,67	44,7	0,93	2,00
42,12	51,0	0,85	1,96
50,20	56,8	0,72	1,94
∞	91,0		

$$k_{55,3 \text{ mm}} = 2,06 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 90

Rte. = Vy I

 $T = 495,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_1 = 60,5 \text{ mm}$, $p_0 = 62,7 \text{ mm}$, $p_{O_2} = 662,1 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,17	4,8	1,52	1,64
7,17	11,2		
10,63	17,0	1,67	2,30
14,91	24,3	1,70	2,43
18,65	30,1	1,56	2,44
24,05	37,5	1,37	2,41
29,53	43,5	1,09	2,16
35,17	49,0	0,98	2,21
43,45	56,2	0,87	2,28
53,45	62,7	0,65	2,03
∞	90,8		

$$k_{51,7\text{mm}} = 2,39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 105

Rto. = Vy I

T = 495,4 °C, $p_1 = 38,0$ mm, $p_e = 39,2$ mm, $p_{CO_2} = 209,3$ mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
4,00	2,8	0,70	1,26
5,65	4,3		
8,43	7,5	1,15	2,25
11,38	10,3	0,95	1,97
15,23	14,0	0,96	2,14
18,92	17,1	0,84	2,03
23,42	20,5	0,76	1,93
27,83	23,5	0,68	1,94
33,07	26,7	0,61	1,88
38,92	29,7	0,51	1,78
45,50	32,7	0,46	1,77
53,70	36,1	0,41	1,84
64,00	39,6	0,34	1,77
∞	57,0		

$$k_{39,2 \text{ mm}} = 2,12 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Na = 102

Hto. = Vy I

T = 495,4 °C, p₁ = 34,9 mm, p₀ = 36,1 mm, p_{CO₂} = 432,1 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
4,13	2,9	0,70	1,33
6,03	4,7		
9,30	8,4	1,15	2,51
12,62	11,3	1,02	2,43
17,13	16,1	0,95	2,48
21,97	20,0	0,80	2,35
26,65	23,4	0,73	2,37
31,75	26,7	0,65	2,37
37,75	30,1	0,57	2,37
45,00	33,7	0,44	2,15
55,15	37,8	0,40	2,42
67,52	41,1	0,29	2,30
∞	52,3		

$$k_{32,4 \text{ mm}} = 2,47 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 100

Rts. = Vy I

T = 495,4 °C, $p_1 = 36,1$ mm, $p_0 = 37,4$ mm, $p_{CO_2} = 694,3$ mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
4,00	2,8	0,70	1,33
6,25	5,2		
8,35	8,5	1,57	3,32
11,00	11,7	1,21	2,74
13,93	15,2	1,19	2,84
17,22	18,7	1,06	2,87
20,90	22,0	0,90	2,66
25,62	26,00	0,84	2,82
30,00	29,4	0,77	2,94
35,00	32,4	0,60	2,59
40,48	35,1	0,49	2,42
49,48	38,9	0,42	2,49
53,57	42,3	0,37	2,76
∞	54,1		

$$k_{33,0 \text{ mm}} = 3,90 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 93

Nte = Vy I

T = 495,4 °C, $p_1 = 59,9$ mm, $p_0 = 61,7$ mm, $p_{CO_2} = 266,7$ mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,17	4,4	1,40	1,59
4,83	6,9		
7,50	12,1	1,95	2,43
11,03	17,9	1,62	2,16
14,70	23,5	1,55	2,24
19,82	30,7	1,40	2,24
25,37	37,4	1,21	2,17
30,95	43,2	1,04	2,10
38,20	49,8	0,91	2,10
46,50	56,3	0,78	2,14
56,00	62,3	0,63	2,07
68,45	68,6	0,51	2,09
84,90	73,9	0,32	1,75
∞	89,8		

$$k_{56,3 \text{ mm}} = 2,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 95

Rte. = Vy I

 $T = 495,4 \text{ } ^\circ\text{C}, p_1 = 59,2 \text{ mm}, p_0 = 61,1 \text{ mm}, p_{\text{CO}_2} = 407,9 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,23	4,9	1,52	1,75
5,25	8,6		
7,87	14,3	2,18	2,81
11,32	21,0	1,94	2,73
14,83	27,0	1,71	2,63
19,08	33,5	1,53	2,62
23,58	39,3	1,40	2,68
28,75	46,1	1,22	2,66
38,75	55,1	0,90	2,39
51,57	64,0	0,70	2,39
∞	68,3		

$$k_{54,7 \text{ mm}} = 2,77 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 97

Rto. = Vy I

T = 495,4 °C, $p_1 = 60,2$ mm, $p_0 = 62,0$ mm, $p_{CO_2} = 726,5$ mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,00	4,3	1,60	1,81
5,23	9,4		
7,62	15,4	2,52	3,23
10,55	22,1	2,29	3,20
13,58	28,1	2,00	3,04
17,00	34,8	1,96	3,33
20,92	40,3	1,41	2,66
25,42	46,8	1,45	3,09
30,67	53,5	1,27	3,18
37,12	59,5	0,93	2,65
44,13	65,1	0,80	2,86
51,47	70,3	0,71	3,15
62,12	75,6	0,50	2,88
∞	90,3		

$$k_{51,5 \text{ mm}} = 3,09 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 136

Rta. = Vy I

 $T = 495,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_1 = 30,9 \text{ mm}$, $p_2 = 31,9 \text{ mm}$, $p_{\text{SiF}_4} = 101,4 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,38	2,6	0,77	1,71
6,83	4,9	0,66	1,51
11,17	7,5	0,61	1,51
15,43	10,5	0,70	1,88
20,25	13,2	0,56	1,63
25,42	16,0	0,54	1,71
31,33	18,8	0,47	1,63
37,82	21,6	0,43	1,65
45,05	24,4	0,39	1,66
53,50	27,0	0,31	1,49
63,77	29,9	0,28	1,59
76,98	32,9	0,23	1,82
93,08	35,7	0,17	1,45
140,83	40,8	0,11	1,40
184,25	43,2	0,05	1,30
∞	46,3		

$$k_{29,6 \text{ mm}} = 1,65 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 135

Rto. = Vy I

 $T = 495,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_1 = 30,3 \text{ mm}$, $p_0 = 31,3 \text{ mm}$, $p_{\text{SiF}_4} = 102,5 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,75	2,6	0,69	1,58
8,92	6,2	0,69	1,69
12,62	8,6	0,65	1,71
17,33	11,7	0,66	1,86
23,00	14,5	0,49	1,52
29,75	17,9	0,50	1,72
37,05	21,1	0,44	1,69
45,05	24,0	0,36	1,59
53,17	26,7	0,33	1,66
64,00	28,8	0,28	1,67
79,00	32,8	0,20	1,42
∞	45,4		

$$k_{28,2 \text{ mm}} = 1,75 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 127

Rts. = Vy I

 $T = 495,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_1 = 11,9 \text{ мм}$, $p_0 = 32,9 \text{ мм}$, $p_{\text{SiF}_4} = 199,5 \text{ мм}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
5,42	2,9	0,53	1,16
7,03	4,2		
10,57	6,3	0,73	1,72
14,33	10,2	0,82	2,03
19,12	13,4	0,75	2,08
24,25	16,8	0,66	2,03
30,42	20,4	0,53	2,00
37,67	24,0	0,50	1,94
47,67	28,3	0,43	1,99
60,30	32,5	0,33	1,92
75,37	35,6	0,21	1,50
95,83	39,3	0,18	1,76
132,67	42,9	0,10	1,49
∞	47,8		

$$k_{28,6 \text{ мм}} = 2,03 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

N° = 130

Rto. = Vy I

T = 495,4 °C, $p_1 = 30,6$ mm, $p_0 = 31,6$ mm, $p_{31P_4} = 406,1$ mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,67	4,6	1,26	2,87
7,35	8,5	1,06	2,69
11,50	11,7	0,77	2,16
16,17	15,8	0,83	2,73
22,05	19,8	0,68	2,42
29,75	24,1	0,56	2,33
37,83	27,9	0,47	2,35
51,25	32,5	0,34	2,21
∞	45,9		

$$k_{27,4 \text{ mm}} = 2,53 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 119

Rto = Vy I

 $T = 495,4 \text{ } ^\circ\text{C}, p_1 = 60,7 \text{ mm}, p_e = 62,5 \text{ mm}, p_{\text{SiF}_4} = 405,6 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
2,45	3,9	1,59	1,78
4,43	7,3		
6,93	11,9	1,83	2,30
9,62	17,3	2,02	2,64
12,90	23,3	1,83	2,59
16,97	30,2	1,69	2,64
21,52	36,6	1,41	2,44
26,60	43,3	1,32	2,58
32,63	50,0	1,10	2,48
39,42	55,9	0,83	2,31
48,55	62,6	0,73	2,32
53,75	68,3	0,51	2,00
∞	91,0		

$$k_{52,1 \text{ mm}} = 2,58 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 117

Rte = Vy I

 $T = 495,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_1 = 61,6 \text{ mm}$, $p_2 = 63,5 \text{ mm}$, $p_{SiF_4} = 406,0 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
2,65	4,0	1,51	2,66
4,50	7,2		
7,00	12,0	1,92	2,31
9,43	16,7	1,90	2,43
12,65	22,9	1,96	2,69
15,60	23,1	1,76	2,64
18,82	33,1	1,55	2,51
22,75	38,9	1,47	2,62
26,83	44,3	1,32	2,61
31,92	49,8	1,08	2,39
37,92	55,6	0,97	2,44
44,33	60,6	0,78	2,28
54,53	66,8	0,61	2,08
∞	92,4		

$$k_{53,8 \text{ mm}} = 2,57 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 123

Rto. = Vy I

 $T = 495,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_1 = 60,5 \text{ mm}$, $p_0 = 62,4 \text{ mm}$, $p_{S1P_4} = 410,3 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
2,25	3,6	1,60	1,80
4,57	7,5		
6,67	11,3	1,81	2,23
8,67	15,1	1,90	2,45
11,03	19,6	1,90	2,53
13,53	24,3	1,84	2,63
15,62	29,0	1,56	2,46
19,83	34,2	1,61	2,73
23,70	39,4	1,34	2,49
27,83	44,8	1,31	2,69
32,73	49,9	1,04	2,40
38,03	54,8	0,91	2,39
45,20	60,4	0,78	2,38
53,25	65,2	0,60	2,14
63,13	70,2	0,51	2,20
∞	90,7		

$$k_{54,4 \text{ mm}} = 2,57 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Para determinar los valores de los factores de activación y desactivación, llamados factores de eficiencia, correspondientes a cada gas estudiado hemos aplicado una ecuación que fué deducida de la teoría de Lindemann y Hinshelwood para las reacciones monomoleculares.

En esta teoría se asume que todas las moléculas activadas tienen la misma vida media, es decir la constante específica de la descomposición no depende más del exceso de la energía interna de la molécula sobre la energía crítica. Con esta simplificación se obtienen fórmulas muy sencillas.

Para el estado cuasi estacionario durante una descomposición monomolecular la velocidad de formación de las moléculas activadas es igual a la velocidad de su desactivación por choques más la velocidad de la desactivación producida por la descomposición. En el caso de ausencia de gases extraños se obtiene para una temperatura T la siguiente fórmula:

$$1) \quad \alpha \cdot \zeta \cdot n \cdot m \cdot w_a = \alpha \cdot \zeta \cdot n \cdot m_a + \chi \cdot m_a$$

en donde α , es el factor de eficiencia; ζ , es el factor de choques; n , el número de moléculas del reactivo por cm^3 ; w_a , la fracción de moléculas activadas en el equilibrio termodinámico, cuando no hay ninguna reacción química; n_a , la fracción de moléculas activadas en el caso que se produzca una reacción química y χ , la constante específica de descomposición.

En presencia de varios gases inertes la ecuación 1) debe ser modificada teniendo en cuenta que estos gases participan en el proceso de activación y desactivación. Tenemos entonces:

$$\alpha \cdot \xi \cdot n \cdot m \cdot w_a + \alpha' \cdot \xi' \cdot n_1 \cdot m \cdot w_a + \alpha'' \cdot \xi'' \cdot n_2 \cdot m \cdot w_a + \dots =$$

$$2) \quad = \alpha \cdot \xi \cdot n \cdot n_a + \alpha' \cdot \xi' \cdot n_1 \cdot n_a + \alpha'' \cdot \xi'' \cdot n_2 \cdot n_a + \dots + \chi \cdot n_a$$

en donde n_1, n_2, n_n son los números de moléculas de los gases inertes adicionados por cm³; $\xi', \xi'' \dots$ los factores de choque de esos gases con el reactivo y $\alpha', \alpha'' \dots$ los factores de eficiencia correspondientes.

Para nuestro caso considerando los productos de reacción oxígeno, cloro y tetrafluoruro de silicio, la ecuación 2) se transforma en:

$$3) \quad \alpha \xi |FClO_3|^2 \cdot w_a + \alpha' \xi' |FClO_3| \cdot |O_2| \cdot w_a + \alpha'' \xi'' |FClO_3| \cdot |Cl_2| \cdot w_a + \alpha''' \xi''' |FClO_3| \cdot |SiF_4| \cdot w_a =$$

$$= \alpha \xi |FClO_3| \cdot n_a + \alpha' \xi' |O_2| \cdot n_a + \alpha'' \xi'' |Cl_2| \cdot n_a + \alpha''' \xi''' |SiF_4| \cdot n_a + \chi \cdot n_a$$

Si consideramos que la concentración de uno de los gases inertes es mucho mayor que la suma de los otros la ecuación 3) se reduce a:

$$4) \quad \alpha \xi |FClO_3|^2 \cdot w_a + \alpha^x \xi^x |FClO_3| \cdot |m_x| \cdot w_a =$$

$$= \alpha \xi |FClO_3| \cdot n_a + \alpha^x \xi^x |m_x| \cdot n_a + \chi \cdot n_a$$

y de 4) :

$$5) \quad n_a = \frac{\alpha \xi |FClO_3|^2 w_a + \alpha^x \xi^x |FClO_3| |m_x| \cdot w_a}{\alpha \xi |FClO_3| + \alpha^x \xi^x |m_x| + \chi}$$

Teniendo en cuenta que $k_p = \chi n_a / n$ la 5) se transforma en :

$$6) \quad k_p = \frac{\alpha \xi |FClO_3| \cdot \chi \cdot w_a + \alpha^x \xi^x |m_x| \cdot \chi \cdot w_a}{\alpha \xi |FClO_3| + \alpha^x \xi^x |m_x| + \chi}$$

en donde k_p' es la constante de velocidad de la reacción con el agregado del gas inerte.

Considerando que $k_\infty = \chi \cdot w_a$ de la 6) se obtiene:

$$7) \quad k_p' = k_\infty \frac{\alpha \xi |FClO_3| + \alpha^x \xi^x |m_x|}{\alpha \xi |FClO_3| + \alpha^x \xi^x |m_x| + \chi}$$

Esta ecuación puede ser transformada en :

$$8) \quad \frac{1}{k_p'} - \frac{1}{k_\infty} = \frac{1}{w_a [\alpha \xi |FClO_3| + \alpha^x \xi^x |m_x|]}$$

En el caso de la descomposición del fluoruro de perclorilo solo, sin la presencia de otros gases tenemos :

$$9) \quad \frac{1}{k_p} - \frac{1}{k_\infty} = \frac{1}{w_a \alpha \xi |FClO_3|}$$

en donde k_p es la constante de velocidad correspondiente al reactivo solo.

Dividiendo la ecuación 8) por la 9) obtenemos :

$$10) \quad \frac{\frac{1}{k_p'} - \frac{1}{k_\infty}}{\frac{1}{k_p} - \frac{1}{k_\infty}} = 1 + \frac{\alpha^x}{\alpha} \times \frac{\xi^x |m_x|}{\xi |FClO_3|}$$

Hemos obtenido así una ecuación que nos permite determinar el cociente $\frac{\alpha^x}{\alpha}$ porque todos los valores que en ella figuran han sido determinados experimentalmente.

Para determinar el factor de choque ξ del fluoruro de perclorilo (entre moléculas activadas y normales) recurrimos a la siguiente ecuación :

$$\xi = 4 \sigma^2 \left(\frac{\pi \cdot k \cdot T}{m n} \right)^{1/2}$$

en ella k es la constante de Boltzmann y σ el diámetro de la molécula. Para el cálculo del diámetro de la molécula del fluoruro de perclorilo tuvimos en cuenta las distancias dadas para las uniones F-Cl- y Cl-O- por D.R. Lide y D.E. Mann⁹). ($\sigma_{\text{PClO}_3} = 5,5 \text{ \AA}$).

Para los factores de choque entre el reactivo y los distintos gases inertes se utilizó la fórmula :

$$\xi = 2 \sigma^2 \times \left(2 \pi k T \times \frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right)^{1/2}$$

Los valores de los diámetros empleados en nuestros cálculos fueron los siguientes: A = 2,92 Å; Cl₂ = 3,7 Å; O₂ = 2,93 Å; CO₂ = 3,3 Å; SiF₄ = 3,03 Å .

En las tablas 4, 5, 6, 7 y 8, se dan los valores del cociente $\frac{\alpha^x}{\alpha}$ para los distintos gases estudiados, calculados con la ecuación 10).

En ellas significan:

- Vy I : recipiente de Vycor ($S/V = 0,8$)
 Vy R : recipiente de Vycor relleno. ($S/V = 4,7$)
 p_o : la presión efectiva del reactivo en la mitad del intervalo considerado para tomar el valor de k_p' , en mm de mercurio.
 $k_p' \cdot 10^4$: la constante de velocidad promedio de los primeros valores después del agregado de los gases inertes, en seg^{-1}
 $k_p \cdot 10^4$: la constante de velocidad correspondiente a p_o deducida de la curva para $495,4^\circ\text{C}$, (fig.2) en seg^{-1} .
 $p_A \cdot p_{\text{Cl}_2} \dots$: presión del gas inerte agregado, en mm de mercurio.
 $\frac{\alpha^x}{\alpha}$: el promedio de los valores calculados para

Tabla N° = 4

ARGON

N°	Rte.	p_o	$k_p' \cdot 10^4$	p_A	$k_p \cdot 10^4$	$\frac{\alpha_A}{\alpha}$
108	Vy I	56,7	2,64	210,3	3,07	0,084
107	Vy I	57,5	2,65	419,5	3,38	0,077
110	Vy I	54,3	2,58	402,0	3,30	0,074
109	Vy I	53,0	2,56	653,4	3,47	0,059
106	Vy I	54,7	2,59	650,9	3,33	0,049

$$\frac{\overline{\alpha_A}}{\alpha} = 0,069 \pm 0,015$$

Tabla N 5

CLORO

N	Rte.	P _e	k _p · 10 ⁴	P _{Cl₂}	k _p [*] · 10 ⁴	$\frac{\alpha_{Cl_2}}{\alpha}$
71	Vy I	32,5	2,04	201,3	2,92	0,134
72	Vy I	31,8	2,03	193,4	3,05	0,158
73	Vy I	31,3	2,01	390,3	3,48	0,122
75	Vy I	28,7	1,96	685,2	4,27	0,119
53	Vy R	60,7	2,72	180,1	3,40	0,174
54	Vy R	57,6	2,64	190,9	3,33	0,160
56	Vy R	59,3	2,69	373,3	3,92	0,163
65	Vy I	55,9	2,61	389,0	3,95	0,167
66	Vy I	54,0	2,57	674,9	4,33	0,133
59	Vy R	50,8	2,51	668,0	4,52	0,154

$$\frac{\overline{\alpha_{Cl_2}}}{\alpha} = 0,15 + 0,02$$

Tabla N 6

OXIGENO

N	Rte.	P _e	k _p · 10 ⁴	P _{O₂}	k _p [*] · 10 ⁴	$\frac{\alpha_{O_2}}{\alpha}$
86	Vy I	55,9	2,61	224,4	3,20	0,102
87	Vy I	54,3	2,58	228,1	3,17	0,099
88	Vy I	55,8	2,61	428,6	3,42	0,075
89	Vy I	55,0	2,60	427,9	3,47	0,080
90	Vy I	51,7	2,53	662,1	3,99	0,093

$$\frac{\overline{\alpha_{O_2}}}{\alpha} = 0,09 + 0,012$$

Tabla N 7

TETRAFLUORURO D SILICIO

N	Rte.	P _e	k _p · 10 ⁴	P _{SiF₄}	k _p [*] · 10 ⁴	$\frac{\alpha_{SiF_4}}{\alpha}$
135	Vy I	28,2	1,94	102,5	2,92	0,335
136	Vy I	29,6	1,97	101,4	2,75	0,271
127	Vy I	28,6	1,96	199,5	3,47	0,284
130	Vy I	27,4	1,93	406,1	4,22	0,243
123	Vy I	54,4	2,59	410,3	4,28	0,268
119	Vy I	52,1	2,52	405,6	4,30	0,279
117	Vy I	53,8	2,56	406,0	4,28	0,275

$$\frac{\overline{\alpha_{SiF_4}}}{\alpha} = 0,28 + 0,05$$

Tabla N 8

ANHIDRIDO CARBONICO

N	Rte.	P ₀	k _p ·10 ⁴	P _{CO₂}	k _p ^o ·10 ⁴	$\frac{\alpha_{CO_2}}{\alpha}$
103	Vy I	34,0	2,09	223,2	3,64	0,213
105	Vy I	35,9	2,14	209,3	3,50	0,201
104	Vy I	34,2	2,10	412,2	4,12	0,165
102	Vy I	32,2	2,03	432,1	4,07	0,153
100	Vy I	33,3	2,07	694,3	4,85	0,155
93	VyII	56,5	2,63	266,7	3,84	0,191
95	Vy I	57,2	2,64	407,9	4,63	0,243
96	Vy I	58,4	2,67	419,2	4,48	0,209
97	Vy I	55,0	2,61	726,5	5,28	0,208
98	Vy I	55,1	2,61	726,2	5,03	0,176

$$\overline{\frac{\alpha_{CO_2}}{\alpha}} = 0,19 + 0,03$$

Para comprobar que los factores de eficiencia así determinados eran correctos recurrimos a otra ecuación que se dedujo de la 3) y la 9).

Dividiendo la 9) por la 3) obtenemos :

$$11) \frac{1/k_p - 1/k_\infty}{1/k_p^x - 1/k_\infty} = \frac{\xi |FClO_3|^x}{\xi |FClO_3|^0} + \frac{\alpha' \xi' |O_2| + \alpha'' \xi'' |Cl_2| + \alpha''' \xi''' |SiF_4|}{\xi |FClO_3|^0}$$

en esta ecuación k_p^x , es la constante de velocidad en un punto cualquiera de la reacción; k_p , es la constante de velocidad inicial; $|FClO_3|^0$, es la presión efectiva inicial; $|FClO_3|^x$, es la presión que queda del reactivo en el punto elegido para determinar k_p^x ; $|O_2|$, $|Cl_2|$ y $|SiF_4|$, son las concentraciones de los productos de reacción en el instante en que se determina k_p^x .

Encontramos entre los valores experimentales y los calculados diferencias dentro del 10%, lo que significa una muy buena concordancia.

TABLAS DE LOS ENSAYOS MENCIONADOS
EN EL TEXTO

N° = 36

Rte. = Vy I

T = 465,4 °C , p₁ = 193,2 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
5,70	8,8	1,54	0,54
11,57	18,7	1,68	0,61
17,38	28,0	1,56	0,58
24,20	38,1	1,48	0,58
30,93	47,4	1,38	0,56
38,67	57,7	1,33	0,56
46,42	67,4	1,25	0,55
54,47	77,1	1,20	0,55
63,53	87,3	1,13	0,54
72,95	97,1	1,04	0,52
83,22	107,0	0,97	0,51
94,68	117,1	0,88	0,50
108,30	128,0	0,80	0,48
121,35	137,9	0,76	0,48
136,07	148,0	0,68	0,47
151,70	157,5	0,61	0,44
167,20	166,3	0,57	0,44
181,07	173,5	0,52	0,43
∞	239,8		

$$k = \frac{0,58}{189,7} \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 35

Rte. = Vy I

T = 465,4 °C , p₁ = 263,8 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,77	3,9	2,36	0,60
8,80	21,7	2,54	0,67
14,73	35,9	2,33	0,64
19,47	46,6	2,41	0,63
25,53	59,7	2,16	0,63
31,90	72,7	2,04	0,62
38,52	85,6	1,95	0,61
45,60	98,6	1,84	0,60
52,72	111,3	1,78	0,61
60,22	123,9	1,68	0,60
68,63	136,1	1,44	0,54
78,50	151,3	1,54	0,61
90,03	166,3	1,30	0,55
101,35	179,7	1,19	0,55
112,60	192,4	1,13	0,54
124,25	203,8	0,98	0,49
136,93	216,2	0,96	0,53
∞	395,7		

$$k = 0,66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

259,1

N° = 23

Rto. = V7 I

T = 465,4 °C , p₁ = 293,0

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,45	10,0	2,90	0,67
7,40	21,6	2,94	0,70
11,63	33,9	2,90	0,71
15,62	45,2	2,84	0,72
19,97	57,0	2,72	0,70
24,35	68,3	2,60	0,70
28,60	79,0	2,52	0,70
33,50	90,6	2,37	0,68
41,67	109,1	2,26	0,67
53,32	132,7	2,06	0,65
60,32	145,3	1,87	0,63
69,00	160,5	1,69	0,60
78,35	175,3	1,53	0,59
87,30	188,4	1,46	0,58
96,70	201,1	1,35	0,56
106,58	213,6	1,26	0,56
118,00	227,4	1,20	0,56
130,23	240,6	1,07	0,53
140,78	251,1	1,00	0,53
∞	433,5		

$$k = \frac{0,71 \times 10^{-2}}{285,7} \text{ min}^{-1}$$

N° = 34

Rto. = Vy I

T 465,4 °C , p₁ = 449,8 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,17	15,2	4,80	0,72
6,47	33,4	5,52	0,85
10,05	51,5	5,07	0,80
13,68	69,2	4,88	0,79
17,28	85,7	4,58	0,77
20,93	102,2	4,52	0,78
24,67	117,6	4,13	0,73
28,62	133,7	4,08	0,74
32,62	149,6	3,98	0,74
36,87	165,2	3,67	0,71
41,33	181,9	3,69	0,74
45,83	198,0	3,62	0,75
51,22	215,6	3,24	0,69
56,70	233,4	3,25	0,72
62,57	251,3	3,05	0,70
70,07	273,3	2,94	0,71
77,42	292,6	2,63	0,67
85,52	313,1	2,53	0,68
94,02	333,0	2,34	0,67
104,30	353,9	2,03	0,61
114,45	373,3	1,91	0,61
∞	674,7		

$$k_0 = \frac{0,81}{441,9} \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 19

Rte. = Vy I

T = 465,4 °C , p₁ = 486,0 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$\kappa \cdot 10^2$
0	0		
2,60	14,7	5,65	0,78
5,08	30,0	6,20	0,87
7,70	45,3	5,85	0,84
10,58	62,0	5,80	0,86
13,20	76,6	5,58	0,84
16,00	91,6	5,36	0,83
18,88	106,5	5,17	0,82
21,87	121,3	4,93	0,80
24,95	136,3	4,87	0,81
28,05	150,7	4,64	0,79
31,33	165,7	4,57	0,80
34,53	179,6	4,35	0,78
38,03	194,3	4,20	0,77
41,33	206,7	3,76	0,71
45,12	221,5	3,92	0,76
49,13	235,5	3,50	0,70
53,72	251,1	3,41	0,70
58,72	267,8	3,34	0,71
64,05	285,2	3,26	0,73
∞	729,0		

$$\kappa_m = \frac{0,85}{476,4} \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 22

Rte. = Vy I

 $T = 465,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ и $p_1 = 561,5 \text{ мм}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,03	21,3	6,99	0,85
5,82	40,4	6,87	0,82
8,35	57,6	6,80	0,86
11,10	75,8	6,62	0,85
13,62	91,7	6,31	0,83
16,40	108,8	6,15	0,83
19,25	125,8	5,98	0,83
22,32	143,3	5,70	0,81
25,57	161,7	5,65	0,82
28,90	179,4	5,32	0,79
32,50	198,5	5,19	0,80
36,27	217,0	5,03	0,78
40,23	235,7	4,72	0,77
44,18	253,8	4,58	0,77
48,23	274,1	4,37	0,75
53,62	293,8	4,12	0,74
59,07	314,5	3,80	0,71
65,37	342,1	3,73	0,73
71,83	361,4	3,53	0,72
77,23	379,6	3,37	0,71
83,18	398,9	3,24	0,72
89,62	418,5	3,05	0,70
∞	842,2		

$$k' = 0,84 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

55,6

N° = 20

Rte = Vy I

T = 465,4 °C , P₁ = 785,1 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$\kappa \cdot 10^2$
0	0		
2,08	24,0	11,5	0,99
4,25	48,2	11,1	0,98
6,13	68,4	10,7	0,95
8,37	100,5	11,8	1,07
11,47	125,4	9,6	0,90
14,05	150,6	9,8	0,94
16,77	176,0	9,4	0,92
19,48	199,8	8,8	0,89
22,26	224,1	8,7	0,90
25,00	248,8	8,4	0,89
28,67	276,1	8,0	0,87
31,93	301,1	7,6	0,85
35,33	326,2	7,3	0,85
38,68	349,9	7,0	0,84
42,30	374,5	6,8	0,83
46,00	393,6	6,5	0,82
49,68	422,2	6,4	0,83
53,47	445,4	6,1	0,82
57,90	471,0	5,8	0,75
62,20	494,7	5,5	0,79
66,53	518,1	5,4	0,80
70,87	540,4	5,2	0,79
75,23	562,0	5,0	0,79
79,93	583,8	5,0	0,82
84,63	605,5	4,6	0,79
∞	1179,1		

$$\kappa = 0,98 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

785,1

N° = 33

Rto. = Vy I

T = 465,4 °C , p₁ = 892,0 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
2,23	28,0	12,5	0,96
4,42	54,3	12,3	0,95
6,58	80,5	11,8	0,93
8,70	105,7	11,9	0,95
10,97	131,8	11,5	0,94
13,62	162,1	11,4	0,96
16,13	188,6	10,5	0,90
18,67	214,4	10,2	0,90
21,22	239,1	9,7	0,87
24,37	269,7	9,7	0,90
27,40	296,7	9,0	0,85
31,43	332,9	8,8	0,86
35,13	361,8	7,9	0,80
38,85	390,3	7,6	0,80
42,83	419,6	7,3	0,78
49,00	460,0	6,6	0,73
∞	1338,0		

$$k = 0,95 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

894,7

№ = 24

Rto. = Vy I

 $T = 465,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_1 = 928,8 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
1,53	20,6	13,5	0,98
3,18	42,8	13,3	0,93
4,78	64,3	13,4	1,02
6,50	86,7	13,0	0,97
8,33	110,0	12,7	0,93
10,17	132,7	12,4	0,97
12,03	154,9	11,9	0,95
14,05	178,4	11,6	0,95
16,13	201,5	11,1	0,92
18,30	225,0	10,8	0,92
20,60	249,0	10,4	0,90
22,85	272,5	10,4	0,92
25,23	296,7	10,2	0,92
28,13	323,3	9,2	0,85
31,07	351,2	9,5	0,90
33,48	373,8	9,3	0,91
36,13	397,4	8,9	0,88
38,92	420,7	8,4	0,85
41,75	443,5	8,0	0,83
44,55	465,8	8,0	0,85
∞	1393,2		

$$k = \frac{0,99}{938,7} \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° 18

T = 480,4 °C p₀ = 126,6 mm p₁ = 158,1 mm Rts. = Vy I

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,25	9,2	2,83	1,22
6,02	17,7	3,07	1,37
9,05	26,2	2,81	1,31
12,23	35,0	2,77	1,34
15,60	44,3	2,76	1,39
19,18	53,1	2,45	1,31
22,22	60,0	2,28	1,26
25,52	66,9	2,09	1,20
29,22	74,7	2,11	1,30
32,97	81,9	1,92	1,18
37,68	90,0	1,72	1,14
42,55	98,1	1,66	1,16
47,58	105,7	1,51	1,12
52,73	112,6	1,34	1,05
58,48	120,1	1,30	1,08
64,17	126,9	1,21	1,05
70,91	134,4	1,11	1,04
79,07	141,8	0,91	0,92
87,12	149,2	0,92	1,00
95,98	156,2	0,80	0,93
106,08	163,7	0,74	0,97
118,40	171,1	0,60	0,86
134,28	179,7	0,55	0,97
150,62	187,3	0,47	0,87
167,33	193,8	0,39	0,84
∞	237,1		

$$k = \frac{148,9}{148,9} \cdot 1,32 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° 17

T = 480,4°C , P₀ = 303,9 mm ; P₁ = 295,0 Rte. = Vy I

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
2,25	16,1	7,2	1,64
4,50	31,2	6,7	1,60
6,83	46,5	6,6	1,62
9,23	61,7	6,3	1,63
11,83	77,2	6,0	1,60
14,47	92,2	5,7	1,59
17,22	106,6	5,2	1,53
20,83	125,1	5,1	1,56
24,53	142,1	4,6	1,48
27,45	154,5	4,3	1,56
30,85	167,8	3,9	1,39
34,27	180,9	3,8	1,43
38,00	193,9	3,5	1,37
41,91	207,1	3,4	1,39
46,02	219,6	3,1	1,33
50,42	232,4	2,9	1,34
55,37	245,1	2,5	1,24
60,47	257,2	2,4	1,24
67,07	271,7	2,2	1,23
74,97	287,1	1,9	1,19
82,20	300,0	1,8	1,19
90,13	312,6	1,6	1,16
99,38	326,0	1,4	1,17
109,03	338,1	1,2	1,13
118,57	349,3	1,2	1,20
129,30	360,0	1,0	1,15
∞	442,5		

$$k = 1,62 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

293,0

№ = 25

№то. = Vy I

 $T = 480,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_1 = 474,8 \text{ мм}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
1,73	21,6	12,5	1,73
3,23	39,3	12,1	1,73
4,83	59,7	12,1	1,32
6,63	79,4	11,3	1,75
8,15	96,2	11,0	1,77
10,18	117,6	10,5	1,74
12,00	135,7	9,9	1,70
13,83	153,9	9,7	1,70
15,93	173,0	9,3	1,70
18,00	191,1	8,7	1,65
20,23	209,9	8,4	1,64
22,47	228,0	8,1	1,64
24,93	246,7	7,6	1,60
27,65	266,6	7,3	1,60
30,42	285,4	6,8	1,56
33,93	303,0	6,4	1,54
37,22	323,3	6,2	1,57
40,83	343,4	5,6	1,48
44,40	358,2	5,5	1,57
48,30	387,4	4,9	1,47
52,30	406,2	4,7	1,49
56,58	424,3	4,2	1,43
∞	712,2		

$$k_{467,1} = 1,73 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° 16

 $T = 480,4^{\circ}\text{C}$, $p_0 = 505,9 \text{ mm}$ $p_1 = 488,0$ $R_{te.} = V_y I$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
1,45	19,3	13,3	1,84
3,07	40,4	13,0	1,85
4,65	60,1	12,5	1,83
6,12	77,4	11,7	1,77
7,73	96,6	11,8	1,83
9,43	115,7	11,2	1,81
11,20	134,6	10,7	1,76
13,17	154,6	10,1	1,73
15,12	173,0	9,4	1,66
17,00	190,6	9,3	1,70
19,00	208,4	8,9	1,67
21,18	226,9	8,5	1,65
23,42	244,7	8,0	1,61
25,80	263,2	7,8	1,62
28,07	280,0	7,4	1,61
30,23	295,2	7,0	1,58
32,42	309,6	6,6	1,54
34,95	325,8	6,4	1,54
37,12	338,8	6,0	1,50
39,07	350,1	5,8	1,49
41,42	363,1	5,5	1,47
∞	732,0		

$$k_{\text{m}} = 1,82 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

481,9

N° 21

T = 480,4°C , P_e = 794,7 mm , P₁ = 765,7 mm Rte. = Vy I

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
1,27	26,6	21,0	1,84
2,60	54,6	21,1	1,89
3,68	78,5	22,1	2,02
4,93	105,8	21,8	2,06
6,28	133,2	20,3	1,96
7,70	161,1	19,6	1,95
9,05	186,0	18,4	1,88
10,37	210,6	18,9	1,98
11,85	237,0	17,8	1,92
13,30	261,0	17,5	1,83
14,87	286,6	16,3	1,87
16,43	310,3	15,1	1,77
18,17	335,7	14,7	1,77
19,82	359,3	14,3	1,77
21,67	384,7	13,7	1,76
23,63	410,0	12,8	1,70
25,62	433,7	12,0	1,64
27,58	456,4	11,5	1,62
29,73	480,9	11,4	1,65
31,87	503,5	10,6	1,60
34,15	527,4	10,5	1,64
36,63	551,9	10,0	1,63
39,18	576,3	9,6	1,62
41,68	598,5	8,9	1,57
44,45	622,0	8,5	1,56
∞	1153,5		

$$k_{754,4} = 1,98 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° 40

T = 495,4°C, $p_i = 5,9 \text{ mm}$

Rte. = Vy II

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
20,85	1,5	0,072	0,91
57,91	2,9	0,038	0,58
110,10	4,5	0,031	0,62
172,50	5,7	0,019	0,54
∞	8,7		

$$k_{5,3} = 0,745 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° 46

T = 495,4°C, $p_i = 5,8 \text{ mm}$

Rte. = Vy II

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
20,17	1,5	0,074	0,93
71,47	3,5	0,039	0,62
126,30	5,2	0,031	0,70
217,75	7,0	0,020	0,75
∞	8,8		

$$k_{6,3} = 0,775 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° 42

T = 495,4°C, $p_i = 4,7 \text{ mm}$

Rte. = Vy II

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
19,17	1,7	0,089	0,83
51,91	3,7	0,061	0,69
92,75	5,5	0,044	0,63
160,33	7,7	0,033	0,66
224,67	9,3	0,025	0,82
∞	11,6		

$$k_{7,2} = 0,760 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 44

Rto = Vy R

T = 495,4 °C , p₁ = 14,8 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
10,33	2,2	0,213	1,01
21,75	4,3	0,194	0,97
34,25	6,3	0,160	0,95
52,25	8,3	0,110	0,75
74,00	10,7	0,110	0,88
100,23	13,0	0,033	0,85
130,47	15,6	0,068	0,87
∞	22,2		

$$k_{13,9} = 0,98 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 43

Rto = Vy R

T = 495,4 °C , p₁ = 15,5 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
9,25	2,6	0,281	1,28
19,58	5,0	0,233	1,21
32,02	7,3	0,186	1,08
50,50	10,3	0,162	1,13
71,00	13,1	0,137	1,19
102,33	16,1	0,036	1,14
∞	23,2		

$$k_{14,4} = 1,19 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 45

Rte = Vy R

T = 495,4 °C , p₁ = 16,6 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
10,12	2,5	0,247	1,04
22,25	5,0	0,206	0,97
39,33	7,8	0,164	0,89
50,92	9,6	0,156	0,96
70,33	12,1	0,129	0,92
96,83	14,7	0,093	0,86
∞	24,9		

$$k_{15.0} = 0,96 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 51

Rte = Vy R

T = 495,4 °C , p₁ = 16,6 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
10,42	2,3	0,220	0,93
21,50	4,3	0,181	0,83
36,53	6,5	0,146	0,75
54,92	9,1	0,142	0,83
75,22	11,5	0,119	0,81
105,58	14,5	0,099	0,84
133,67	16,5	0,072	0,77
∞	24,9		

$$k_{15.2} = 0,83 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 43

Rto = Vy R

T = 495,4 °C , p₁ =

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
5,20	2,7	0,52	1,11
12,48	6,8	0,56	1,30
18,62	9,3	0,49	1,24
26,00	13,2	0,46	1,26
37,20	17,5	0,33	1,17
49,78	21,6	0,33	1,15
60,30	24,6	0,27	1,10
74,62	27,7	0,22	1,03
91,00	30,7	0,18	0,98
∞	48,0		

$$k_n = 1,24 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 53

Rto = Vy I

T = 495,4 °C , p₁ =

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
6,00	4,0	0,67	1,34
12,17	7,9	0,63	1,33
19,53	12,3	0,59	1,43
28,00	16,7	0,52	1,40
38,73	21,2	0,42	1,28
51,67	25,7	0,35	1,24
65,33	29,6	0,28	1,19
∞	51,6		

$$k_n = 1,33 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 69

Rte = Vy I

T = 495,4 °C , $p_1 = 33,6 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
5,53	3,2	0,58	1,18
12,10	7,2	0,61	1,34
18,75	10,9	0,56	1,34
26,90	14,6	0,46	1,21
36,73	18,9	0,43	1,30
47,50	22,3	0,32	1,06
60,07	26,1	0,30	1,15
74,10	29,7	0,25	1,14
∞	50,4		

$$k_{30,7} = 1,30 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 70

Rte. = Vy I

T = 495,4 °C , $p_1 = 36,7 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
5,33	4,1	0,77	1,45
11,17	8,2	0,70	1,43
17,13	12,0	0,63	1,40
25,15	16,4	0,55	1,35
34,65	21,1	0,50	1,36
46,78	26,0	0,40	1,28
62,33	30,9	0,31	1,18
79,47	35,2	0,25	1,14
∞	55,2		

$$k_{33,5} = 1,39 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 29

Rts = Vy I

T = 495,4 °C , p₁ = 55,3 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,48	4,0	1,15	1,42
6,58	8,2	1,35	1,76
10,28	12,5	1,15	1,60
14,23	16,8	1,09	1,60
18,70	21,2	0,98	1,54
24,20	26,0	0,87	1,47
29,70	30,3	0,79	1,42
35,90	34,8	0,72	1,44
42,75	39,0	0,61	1,33
49,67	42,8	0,55	1,31
58,45	47,0	0,48	1,26
69,38	51,5	0,41	1,22
80,43	55,2	0,33	1,13
93,83	59,0	0,27	1,10
111,73	63,3	0,24	1,19
134,78	67,8	0,18	1,06
165,18	71,8	0,13	0,95
∞	82,9		

$$k_{\text{ср}} = 1,59 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

54,2

N° = 49

Rte = Vy R

T = 495,4 °C, p₁ = 55,9 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,43	4,2	1,20	1,47
6,67	8,0	1,20	1,53
10,57	12,7	1,21	1,64
14,92	17,3	1,06	1,54
19,25	21,6	0,99	1,54
24,08	25,9	0,90	1,48
29,75	30,5	0,81	1,46
35,55	34,7	0,72	1,41
42,13	38,9	0,66	1,41
49,17	43,1	0,60	1,39
56,63	46,8	0,50	1,27
66,03	51,1	0,46	1,32
79,28	56,3	0,39	1,31
95,88	61,1	0,29	1,15
112,88	65,0	0,23	1,11
	83,8		

$$k = \frac{1,54}{54,2} \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 92

Rte = Vy I

T = 495,4 °C , p₁ = 59,3 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,03	4,5	1,46	1,63
6,25	9,2	1,43	1,30
9,87	13,7	1,24	1,60
15,00	20,2	1,27	1,76
20,17	25,2	0,97	1,46
25,78	30,9	0,99	1,61
32,03	0,85	0,85	1,53
46,53	46,1	0,69	1,44
83,53	62,6	0,45	1,31
∞	89,0		

$$k_{92} = 1,71 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

56,8

N° = 84

Rte = Vy I

T = 495,4 °C , p₁ = 59,9

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,62	4,8	1,31	1,52
7,75	10,3	1,33	1,61
12,27	16,2	1,30	1,70
17,27	22,0	1,16	1,64
22,33	27,0	0,99	1,51
28,17	32,5	0,94	1,57
34,73	33,0	0,34	1,53
41,93	43,1	0,71	1,44
48,37	47,3	0,65	1,46
56,17	51,8	0,53	1,43
∞	89,9		

$$k_{84} = 1,65 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

56,9

$N^{\circ} = 14$
 $Rte. = Vy I$
 $T = 495,4^{\circ}C, P_1 = 75,2 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
3,93	7,4	1,88	1,73
7,33	14,2	2,00	1,96
10,67	20,3	1,83	1,92
13,83	25,2	1,55	1,71
18,50	32,4	1,49	1,77
23,18	38,3	1,26	1,63
38,57	45,0	1,24	1,75
33,05	49,5	1,01	1,54
38,22	54,3	0,93	1,52
45,72	60,8	0,87	1,57
53,52	66,6	0,74	1,52
60,73	71,2	0,64	1,45
69,88	76,3	0,56	1,43
83,55	82,2	0,43	1,29
97,58	87,2	0,35	1,24
117,67	92,8	0,29	1,25
142,67	97,8	0,20	1,15
173,33	102,1	0,12	0,95
214,97	105,0	0,08	0,86
∞	112,8		

$$k_m = 1,82 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

703

N° = 10

Ито. = Vy I

T = 495,4 °C , p₁ = 143,0 мм

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k, 10^2$
0	0		
1,73	3,8	4,9	2,35
3,72	18,5	5,1	2,56
5,78	28,2	4,8	2,45
8,03	38,1	4,4	2,43
10,05	46,6	4,2	2,44
12,53	56,0	3,8	2,30
14,73	63,6	3,5	2,23
17,23	71,9	3,3	2,25
19,93	80,5	3,1	2,26
222,90	88,7	2,8	2,16
26,12	97,0	2,7	2,18
29,52	105,0	2,4	2,07
333,10	112,5	2,1	1,97
37,17	120,4	1,9	1,98
41,47	128,2	1,8	2,01
46,37	135,6	1,6	1,98
51,38	142,7	1,4	1,88
57,23	149,9	1,2	1,81
63,73	157,1	1,1	1,82
71,40	164,1	0,9	1,70
79,97	170,9	0,8	1,69
90,50	178,0	0,7	1,68
102,17	184,1	0,5	1,57
114,75	189,5	0,4	1,56

∞

$$k_{14,1} = 2,45 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

№ = 73

Rto. = Vy I

T = 495,4 °C , p₁ = 144,6 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
1,77	8,6	4,8	2,28
3,83	13,4	4,3	2,32
5,62	27,1	4,9	2,51
7,35	37,4	4,6	2,50
10,20	47,4	4,3	2,44
12,70	57,8	4,2	2,53
15,70	68,6	3,6	2,34
18,75	78,8	3,4	2,35
22,22	83,4	3,1	2,29
26,17	100,0	2,7	2,20
30,33	110,2	2,4	2,19
35,17	120,8	2,2	2,16
41,15	131,6	1,8	1,98
∞	216,9		

$$k = \frac{2,44}{139,2} \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 79

Rte. = Vy I

T = 495,4 °C , p₁ = 143,2 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
1,93	9,7	5,0	2,36
3,92	19,6	4,9	2,44
6,62	32,7	4,8	2,54
8,85	42,8	4,5	2,53
11,45	53,2	4,0	2,36
14,13	63,4	3,0	2,38
17,25	74,5	3,6	2,42
20,97	85,9	3,1	2,24
24,35	95,6	2,9	2,28
28,00	105,0	2,6	2,21
32,33	114,9	2,3	2,14
37,05	124,3	2,00	2,06
59,03	157,0	1,5	1,98
∞	216,3		

$$k = \frac{2,44}{142,1} \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

N° = 27

Rto. = Vy I

T = 495,4 °C , p₁ = 286,4 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
1,72	25,0	14,5	3,48
3,10	44,2	13,9	3,52
4,50	62,3	12,9	3,44
6,10	81,5	12,0	3,35
7,77	100,2	11,2	3,30
10,38	125,5	10,0	3,17
12,17	143,0	9,3	3,14
14,50	162,6	8,4	3,04
16,47	177,8	7,7	2,97
18,33	194,2	6,9	2,74
21,40	210,9	6,5	2,86
24,32	227,6	5,7	2,72
27,23	243,5	5,1	2,60
30,67	259,8	4,3	2,67
34,77	276,6	4,1	2,52
39,33	292,9	3,6	2,47
44,18	308,6	3,2	2,49
49,93	323,3	2,7	2,40
56,50	338,0	2,2	2,26
65,05	354,2	1,9	2,27
73,80	374,4	1,5	2,27
93,92	390,3	1,1	2,25
0	429,6		

$$k_1 = 3,43 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

276,9

№ = 26

Нто. = Vy I

 $T = 495,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_1 = 438,7 \text{ мм}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
0,95	23,7	24,9	3,86
1,97	47,8	23,6	3,80
3,02	71,3	22,4	3,74
4,03	93,1	21,4	3,71
5,13	115,8	20,6	3,72
6,37	139,5	19,3	3,63
7,65	162,4	17,9	3,52
9,08	187,0	17,2	3,55
10,48	209,0	15,7	3,40
11,97	231,4	15,1	3,45
13,58	253,7	13,8	3,33
15,32	276,3	13,0	3,32
17,15	298,3	12,0	3,24
19,93	329,1	11,1	3,22
21,97	349,3	9,9	3,12
24,15	369,3	9,2	3,07
26,40	388,1	8,3	2,99
28,75	416,3	7,7	2,96
31,27	433,8	6,9	2,86
34,23	452,8	6,40	2,84
37,48	471,5	5,8	2,79
41,17	490,0	5,2	2,69
∞	658,0		

$$k = 3,74 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

423,9

N° = 13

Rto = VyI

T = 495,4 °C , p₁ = 466,9 mm

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
1,08	29,7	27,2	4,01
1,87	51,5	27,9	4,24
2,62	71,1	26,1	4,03
3,72	98,0	24,4	3,97
4,50	115,9	22,9	3,86
5,40	135,8	22,10	3,85
6,22	153,3	21,3	3,84
7,08	171,1	20,5	3,80
8,15	192,2	19,7	3,80
9,13	210,7	18,8	3,78
10,10	227,6	17,4	3,62
11,23	247,9	17,2	3,72
12,38	264,8	15,3	3,46
13,30	279,8	16,3	3,81
14,25	293,9	14,8	3,59
15,33	310,1	14,3	3,59
16,38	323,4	13,3	3,46
17,40	336,9	13,3	3,61
18,83	353,6	11,7	3,29
∞	7700,4		

$$k_{11} = 4,07 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

461,1

№ = 32

Rto. = Vy I

 $T = 495,4 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p_1 = 721,0 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	0		
0,97	43,8	45,2	4,37
1,75	81,2	46,0	4,33
2,63	119,9	44,0	4,61
3,40	151,6	42,4	4,62
4,33	183,1	39,3	4,44
5,43	220,3	37,4	4,43
6,67	272,7	35,3	4,35
7,90	311,6	31,6	4,15
9,20	351,5	30,7	4,25
10,43	386,0	28,1	4,05
11,97	425,3	25,7	3,96
13,37	459,0	24,1	3,86
14,82	491,3	22,3	3,55
16,20	521,2	21,7	3,72
17,73	551,9	20,0	3,70
19,42	583,8	19,0	3,90
21,13	613,3	17,2	3,69
23,22	646,0	15,2	3,51
∞	1031,5		

$$k = 4,50 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

711,9

RESUMEN Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados experimentales pueden ser resumidos e interpretados como sigue a continuación:

La descomposición térmica del fluoruro de perclorilo se produce a temperaturas comprendidas entre 450 °C y 500 °C, con velocidades medibles considerablemente, según una reacción monomolecular homogénea en fase gaseosa. Los valores de la constante de velocidad calculados según una ecuación de primer orden dependen de la presión, en el intervalo investigado (entre 8 y 900 mm)

Los valores de $1/k_p$ representados gráficamente en función de $1/p$ no dan una recta sino una curva muy pronunciada de donde se deduce que la constante específica de descomposición del fluoruro de perclorilo, a una temperatura determinada, depende de la energía total de la molécula activa.

El valor de k_∞ fué determinado por extrapolación gráfica para las temperaturas: 465,4, 480,4, y 495,4 °C; a partir de los valores así obtenidos se calcularon: el valor medio de T_x , que resulto ser 1,63 y la energía de activación media, q , que es 53,4 \pm 2 Kcal

Con estos valores se puede calcular el número de grados de libertad de la molécula de fluoruro de perclorilo, que intervienen en el proceso de activación, como así también su energía crítica de descomposición. Para ello utilizamos ecuaciones derivadas de la teoría de Lindemann y Hinshelwood para las reacciones monomoleculares. Esta teoría de la que se deduce que la constante de velocidad específica para cada temperatura tiene un solo valor, no es aplicable correctamente a esta reacción como se deduce de lo expresado más arriba, sin embargo ya que en nuestro caso se trata de una molécula relativamente sencilla, de pocas

átomos, se obtienen buenos valores aproximados.

Segun Lindemann y Hinshelwood entre k_p , k_∞ y w_a existe la siguiente relación :

$$I \quad \frac{1}{k_p} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{1}{p \cdot w_a \cdot \xi \cdot \beta}$$

Para el valor de la presión media ($p_{1/2}$) es decir la presión a la que $k_p = \frac{1}{2} k_\infty$ esa ecuación se simplifica de la siguiente manera :

$$II \quad \alpha \cdot w_a = \frac{k_\infty}{p_{1/2} \cdot \xi \cdot \beta}$$

La presión media ($p_{1/2}$) a 495,4 °C es, como se deduce de la curva de la figura 2 (pagina 22) igual a 180 mm . Con éste y los valores numéricos de k_∞ y ξ (ver pagina 20) se obtiene para el producto $\alpha \cdot w_a$:

$$III \quad \alpha \cdot w_a = 7,56 \times 10^{-13}$$

Este es el valor "experimental" de la fracción de moléculas activadas del fluoruro de perclorilo necesarias para justificar la constante de descomposición medida.

Por otro lado w_a se calcula con la siguiente fórmula :

$$IV \quad w_a = e^{-\left[\frac{q}{RT} + (f-1)\right]} \times \left[\frac{q}{RT} + (f-1)\right]^{(f-1)} \times \frac{1}{(f-1)!}$$

en la que q , es la energía de activación y f el número de grados de libertad. Como en la ecuación IV todas las variables son conocidas a excepción de f se puede sin más calcular f comparando con la ecuación III .

Si se hace $\alpha = 1$, se obtiene para f el valor mínimo. Si se calcula por otro lado con el valor máximo de f posible para la molécula, se obtiene entonces el valor mínimo para .

Si en IV se da a f los valores 6, 7, 8 y 9 sucesivamente, se obtienen para w_a :

$$\begin{aligned} f = 6 & \quad w_a = 1,98 \times 10^{-13} \\ f = 7 & \quad w_a = 6,04 \times 10^{-13} \\ f = 8 & \quad w_a = 1,64 \times 10^{-12} \\ f = 9 & \quad w_a = 4,07 \times 10^{-12} \end{aligned}$$

Como se puede ver el valor calculado con $f = 7$ es algo inferior al experimental (III) y el con $f = 8$ es algo mayor. Deducimos entonces que para el valor máximo del factor de eficiencia ($\alpha = 1$), como mínimo intervienen de 7 a 8 grados de libertad en la activación. Para $f = 9$, el máximo número de grados de libertad internos posibles para una molécula pentatómica, se obtiene como valor mínimo del factor de eficiencia para el fluoruro de perclorilo

$$\alpha_{\text{PClO}_3} = \frac{7,56}{40,7} = 0,186 \approx 0,2$$

El factor de eficiencia para la activación está comprendida entonces para el fluoruro de perclorilo entre 1 y 0,2 .

La energía crítica de descomposición está definida por la ecuación $E_{cr} = q + (f-1) \cdot R T$, (en la que f es el grado de libertad que interviene en la activación,

Para $f = 8$ y $T = 768,4$ °K se obtiene para E_{cr} :

$$E_{cr} = 53,4 + 15,7 = 69,1 \text{ Kcal}$$

La energía crítica de descomposición es considerada en general como la necesaria para romper una unión en el proceso de descomposición. En el caso del fluoruro de perclorilo se trataría de una unión $F-Cl$ ó $Cl-O$. La energía aquí hallada es considerablemente mayor que la aceptada en

general para esas uniones. La energía de disociación del F-Cl es de 60 Kcal¹⁰⁾, la del radical Cl-O, 63 Kcal (Porter¹¹⁾;

Para la unión Cl-O en la molécula del dióxido de cloro (ClO₂), Finkolnburg y Schumacher¹²⁾ dan una energía de disociación igual a 46 Kcal. Finkolnburg, Schumacher y Steiger¹³⁾ encuentran con el monóxido de cloro (Cl₂O), (Cl₂O → ClO+O), el valor, 43 Kcal. En el heptóxido de cloro (Cl₂O₇), Figini¹⁴⁾ indica para el promedio de todas las uniones Cl-O una energía de 50 Kcal. En el fluoruro de clorilo (FClO₂) se ha determinado (Heras, Tesis doctoral¹⁵⁾) para la energía crítica de descomposición (FClO₂ → FClO + O) el valor de 50,8 Kcal.

La elevada energía de descomposición aquí hallada significa que la fuerza de las uniones F-Cl y Cl-O en el fluoruro de perclorilo está muy aumentada, lo que está en perfecto acuerdo con el resultado experimental hallado al medir las distancias F-Cl y Cl-O en esa sustancia⁹⁾ que resultan ser más cortas que en otros compuestos, en los cuales aparecen las mismas uniones.

Con esto queda explicada la gran estabilidad térmica del fluoruro de perclorilo.

En lo que respecta a la vida media de las moléculas activadas deducimos de la curva resultante de representar $1/k$ en función de $1/p$ que aquella depende del exceso de energía total sobre la energía crítica de descomposición. Utilizando la teoría de Lindemann y Hinshelwood se obtienen también valores correctos en el orden, para la vida media de las moléculas.

Según esta teoría entre el tiempo transcurrido entre dos choques ($\bar{\nu}$) a la presión media y la vida de la molécula activada existe la siguiente relación :

$$\text{VI} \quad \bar{\nu}/\bar{\tau} = 1$$

Para $p_3 = 180$ mm, $T = 763,4$ °K, $\sigma_{\text{FClO}_2} = 5,5$ Å se obtiene para el número de choques $1/\bar{\nu} = 1,21 \times 10^9$ y con ello

$$\text{VII} \quad \bar{\tau} = 8,3 \times 10^{-10} \text{ seg.}$$

En las experiencias realizadas agregando gases inertes se consiguió determinar el valor relativo del factor de eficiencia que corresponde a esos gases en el proceso de activación y desactivación.

La serie de los valores de α es la siguiente:

$$\text{VIII} \quad \alpha_{\text{SiF}_4} > \alpha_{\text{CO}_2} > \alpha_{\text{Cl}_2} > \alpha_{\text{O}_2} > \alpha_{\text{A}}$$

El valor máximo absoluto de estos factores se obtiene cuando a α_{FeO_3} se le da el valor máximo 1. En este caso:

$$\text{IX} \quad \alpha_{\text{SiF}_4} = 0,23 ; \alpha_{\text{CO}_2} = 0,19 ; \alpha_{\text{Cl}_2} = 0,15 ;$$

$$\alpha_{\text{O}_2} = 0,09 ; \alpha_{\text{A}} = 0,07 .$$

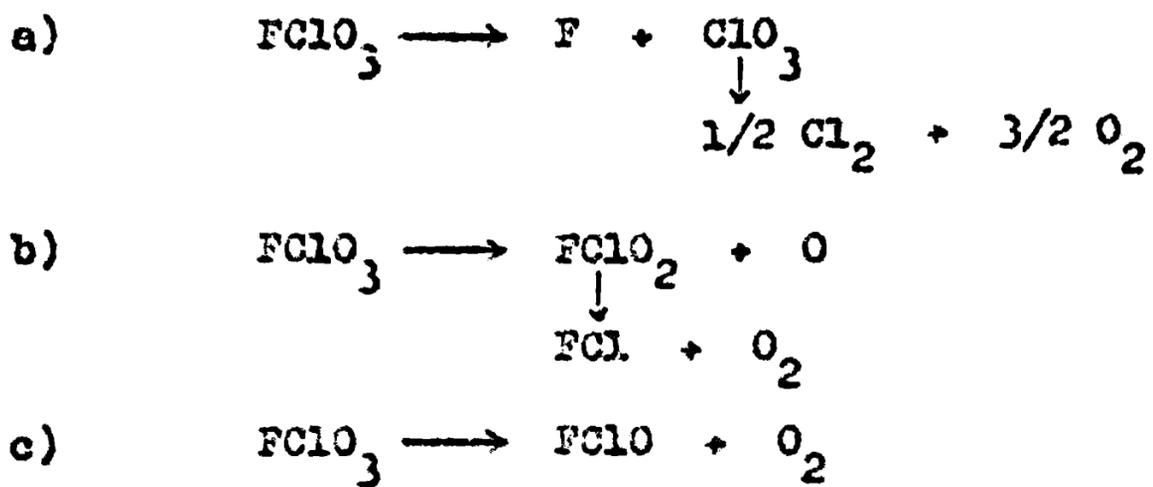
Los valores mínimos corresponden al caso cuando se da a α_{FeO_3} el valor mínimo, el que como se dedujo antes es igual a 0,2, en este caso los valores máximos presentados en IX deben ser divididos por 5.

De acuerdo con el hecho que la energía de vibración sólo puede ser transformada con cierta dificultad en energía cinética, el factor de eficiencia del argón, que es un gas monoatómico, es el más pequeño; ese factor aumenta con el número de átomos de las moléculas de acuerdo con la posibilidad creciente de intercambiar energía.

En cuanto al mecanismo de descomposición no se lo pudo determinar con seguridad.

Cualquiera sea el proceso primario de descomposición debe aparecer por lo menos un átomo o radical como producto intermedio de modo que se abre la posibilidad, para que otra molécula de fluoruro de perclorilo desaparezca por reacción con ellos.

Possiblemente las pequeñas irregularidades observadas durante el estudio de la reacción a bajas presiones se deban en parte a la reacción de aquellos átomos o radicales sobre la pared del recipiente.



Consideramos como más probable la descomposición según b).

Una de las partículas formadas, FCIO_2 , de fórmula igual al fluoruro de clorilo, pero de mayor energía interna y de estructura seguramente distinta, puede descomponerse en fluoruro de cloro (FCl) y oxígeno (O_2) en el proceso de reordenamiento; mientras que el átomo de oxígeno formado simultáneamente reaccionaría con otra molécula de fluoruro de perclorilo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Engelbrecht, A; y Atzwanger, H.- *Mh. Chem*; 83, 1037 (1952)
- 2) Bode, H; y Klesper, E.- *Z. anorg. allg. Chem*; 266, 275 (1951)
- 3) Bode, H; y Klesper, E.- *Angew. Chem*; 66, 605 (1954)
- 4) Sicre, J. E; y Schumacher, H. J.- *Angew. Chem*; 69, 266 (1958)
- 5) Engelbrecht, A; y Atzwanger, H.- *J. Inorg. Nucl. Chem*; 2, 348 (1957)
- 6) Madden, R. P; y Benedict, W. S;- *J. Chem. Phys*; 25, 594 (1956)
- 7) Jarry, R. L; *J. Phys. Chem*; 61, 498 (1957)
- 8) Sinkin, J; y Jarry, R. L.- *J. Phys. Chem*; 61, 503 (1957)
- 9) Lide, D. R; y Mann, D. E.- *J. Chem. Phys*; 25, 1123 (1956)
- 10) Schmitz, H; Brodersen, P. H; y Schumacher, H. J.- *Anal. As. Quim. Arg.*, 38, 111 (1950)
- 11) Porter, G.- *Disc. Faraday Soc*; 2, 60 (1950)
- 12) Finkelburg, W; y Schumacher, H. J.- *Z. physic. Chem*; 704 (1931)
- 13) Finkelburg, W; Schumacher, H. J; y Stieger, G.- *Z. physic. Chem*; 127 (1931)
- 14) Figini, R. V; Tesis Fac. Quim. La Plata, (1956)
- 15) Heras, M. J; Tesis Fac. Quim. La Plata, (1957)

Lozano

