

Capítulo I.1

Técnica experimental

I.1.1. Fotólisis flash con láser. Espectroscopía de absorción

La técnica de fotólisis flash es una poderosa herramienta para el estudio cualitativo y cuantitativo de estados excitados e intermediarios de vida media corta (hasta 10^{-12} s) en procesos fotoquímicos [1]. Esta técnica consiste en irradiar el sistema con un pulso de luz de alta intensidad y corta duración. De esta manera es posible generar grandes concentraciones de intermediarios en un tiempo muy corto a partir de bajas concentraciones de precursor, y seguir luego su variación en el tiempo, por ejemplo por espectrofotometría [2,3]. Mediante esta técnica pueden aislarse diferentes procesos elementales dentro de un mecanismo de reacción generalmente complejo.

Las técnicas de detección varían de acuerdo a la naturaleza del sistema en estudio, pero en todos los casos el tiempo de resolución del método, y por lo tanto las reacciones a estudiar, están limitados por la duración del pulso de fotólisis inicial. Debido a la naturaleza de tiempo real de los experimentos de fotólisis flash, deben emplearse técnicas de detección con respuestas rápidas a los cambios de concentración. Además, esta técnica tiene la ventaja de que las especies se generan y se detectan en el centro de la celda de reacción, de manera que se evitan los procesos catalíticos que puedan ocurrir en las paredes de la misma [4].

Las fuentes de radiación convencionales son lámparas flash que emiten pulsos de entre 10^{-3} hasta 10^{-9} s de duración, dependiendo de sus características particulares [1]. Sin embargo, actualmente se emplean más comúnmente láseres, que generan pulsos de alta energía y de corta duración (10^{-9} s o menores), con alta velocidad de repetición, con un rango angosto y preciso de longitudes de onda [4]. Las longitudes de onda que caracterizan a las fuentes de radiación corresponden a energías comparables con energías de disociación de enlaces ($70-120 \text{ kcal mol}^{-1}$), de manera que la absorción de esa radiación produce la ruptura de uno o más enlaces.

La espectroscopía de absorción es un buen método para medir la evolución temporal de la concentración de las especies generadas en la fotólisis. La radiación proveniente de una lámpara pasa a través de la celda de reacción y luego incide en la rendija de entrada de un monocromador. Por medio de un tubo fotomultiplicador se detecta la luz correspondiente a la longitud de onda seleccionada en el monocromador. La misma se elige teniendo en cuenta el espectro de absorción de la especie que se desea medir. Parte de la luz de esta longitud de onda es absorbida por los radicales generados en la fotólisis, de manera que la señal generada por el fotomultiplicador disminuirá a partir del pulso de fotólisis y luego retomará su nivel inicial a medida que los radicales reaccionen. Es decir, la señal de absorción del radical

aumentará instantáneamente debido a su generación por el pulso de fotólisis, y luego decaerá de acuerdo a como reaccione este radical [4]. La concentración, c , y la absorbancia, A , de esta especie a un cierto tiempo están vinculadas por la ley de Lambert-Beer, dada por

$$A = -\log(I/I_0) = \epsilon l c \quad (1)$$

donde I_0 es la intensidad de luz incidente en la celda de reacción antes del pulso de fotólisis, I es la intensidad de luz transmitida luego de recorrer la longitud de camino óptico de la celda l , y ϵ es el coeficiente de absorción característico de cada especie a una longitud de onda dada. Por otro lado, cambiando la longitud de onda de la luz de análisis puede seguirse la evolución temporal de la concentración de otros radicales o moléculas participantes en el sistema. En el caso que a una dada longitud de onda absorba más de una especie del sistema, la absorbancia puede suponerse aditiva y aproximarse como $A = \sum A_i$, siendo A_i la absorbancia de cada especie dada por (1).

La corriente generada en el fotomultiplicador, proporcional al cambio en la intensidad de luz, se convierte en voltaje. Este último se mide con un osciloscopio que registra la señal en una serie de intervalos de tiempo y la almacena en forma digital. Cada vez que el láser se dispara se origina una nueva señal, entonces si se repite el proceso y se promedian las señales puede mejorarse notoriamente la relación señal-ruido en las trazas registradas. Este grupo de datos de diferencia de potencial en función del tiempo luego se pasa a una computadora para su análisis [4], mediante métodos numéricos apropiados para la integración del sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al mecanismo de reacción dado.

I.1.2. Equipamiento utilizado

Reactor y tren óptico

El reactor utilizado para llevar a cabo los experimentos consiste en una celda cilíndrica de cuarzo de 5 cm de diámetro y 5 cm de longitud. Esta posee una rendija rectangular de 1 cm de alto por 2,4 cm de ancho a través de la cual el haz de fotólisis incide sobre los reactivos. La radiación de fotólisis proviene de un láser de excímeros de ArF que emite pulsos de aproximadamente 20 nanosegundos de duración a 193 nm (Lambda Physics EMG 101 MSC). De esta manera se generan radicales que luego se detectan por espectroscopía de absorción utilizando la emisión continua de una lámpara de arco de xenón de alta presión (Hanovia, 150 W, 901C-1). Los haces de fotólisis y de análisis inciden en forma perpendicular sobre la celda, como se puede observar en el diagrama en bloques de la Figura 1. El haz de análisis penetra al reactor por una rendija de 0,3 cm de alto por 1 cm de ancho. De manera tal que el volumen irradiado por el láser (2,4 cm²) es bastante mayor al analizado (0,3 cm²) evitándose de esta manera pérdidas difusionales de las especies monitoreadas. El haz de análisis pasa por una lente condensadora de cuarzo y un obturador (Melles Griot) antes de incidir sobre la celda de reacción. Este haz recorre el volumen irradiado por el

láser a lo largo de un camino óptico es de $l=2,4$ cm. La luz transmitida pasa por una lente colimadora de cuarzo y se dirige hacia la rendija de entrada de un monocromador de doble prisma de cuarzo (Zeiss MM12). Posteriormente, se detecta la luz correspondiente a la longitud de onda seleccionada en el monocromador, con un tubo fotomultiplicador (RCA IP28) acoplado a un circuito amplificador conectado a dos osciloscopios digitales (Nicolet 2090 y LeCroy 9400). Con el primero de ellos se registra la intensidad de luz incidente en la celda antes del disparo del láser (I_0) y con el segundo la variación en la intensidad inmediatamente después de ocurrido el mismo ($I(t)$). Cada señal se genera al promediar con el osciloscopio (LeCroy 9400) la respuesta de aproximadamente 20 disparos del láser. La intensidad del pulso del láser que incide sobre el reactor se mide utilizando un detector piroeléctrico (Gentec ED-500) y un osciloscopio digital (Nicolet 2090). La sincronización entre el láser, los osciloscopios y el obturador se logra mediante un generador de pulsos de retardo (Stanford Research Systems, DG535). Luego las señales se transfirieren a una computadora para su posterior análisis.

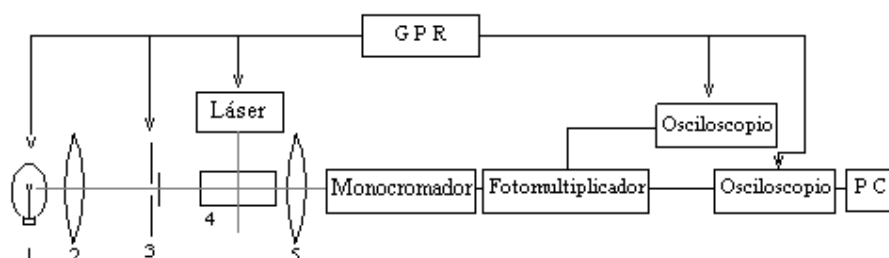


Figura 1: Esquema del tren óptico utilizado. 1: arco de xenón de alta presión, 2: lente condensadora; 3: obturador; 4: celda de reacción, 5: lente colimadora. G P R: Generador de pulsos de retardo.

A continuación se describen con más detalle las características del sistema utilizado.

Línea de vacío

Para manipular los gases e introducirlos en la celda de reacción se emplea un sistema de vacío convencional como el que se representa de manera esquemática en la Figura 2.

La celda de reacción 1 se conecta por medio de una llave al sistema de evacuación y al conjunto de balones y trampas que contienen los reactivos. Por otro lado, el reactor se une a un manómetro de mercurio 6 a través de un manómetro de espiral de cuarzo de Bodenstein 4 que se utiliza como instrumento de cero. Este es un manómetro de baja presión que depende de la medida de una deformación mecánica que sufre una espiral plana de cuarzo [5]. Esta tiene paredes muy delgadas, de manera que es sensible a pequeñas diferencias de presión. El sistema cuya presión se quiere medir (en este caso la celda de reacción) está conectado a la espiral, la cual posee una aguja delgada en el otro extremo y está inmerso en una cámara cuya presión se puede variar. Haciendo entrar aire con la llave 10 o haciendo vacío por 11

(ya que el balón 12 se evacua previamente) es posible igualar las presiones de la celda 1 y de la cámara de 4. Esto se evidencia al enfrentarse las agujas de 4 y se puede medir la presión con el manómetro de mercurio 6. Las presiones se miden también con un transductor de presión (MKS Baratron, 310CA). Este es un manómetro de capacitancia calibrado.

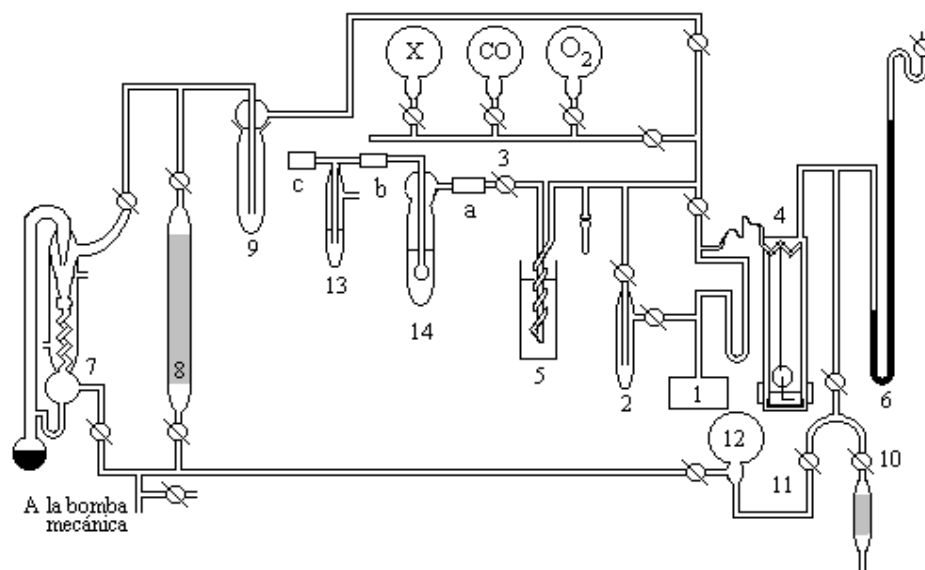


Figura 2: Esquema de la línea de vacío.

El sistema de evacuación consta de una bomba mecánica y de una bomba difusora de mercurio 7. Una trampa 9 enfriada con aire líquido (-196 °C aproximadamente) y un absorbedor de cal sodada 8 se agregan al sistema con el fin de proteger a las bombas de los gases condensables y, además, estas trampas protegen al sistema de la eventual entrada de humedad y de vapor de mercurio proveniente de la bomba difusora. El sistema también consta de una serie de trampas por las cuales se hacen pasar los gases durante el proceso de carga de los balones. Estas trampas son: una de seguridad de mercurio 13, un burbujeador de ácido sulfúrico concentrado 14 (ambas conectadas al sistema en a) y una trampa en espiral, 5, refrigerada con un baño frío.

Los gases CO, O₂, SF₆, He, Cl₂, N₂ y CF₄ se conservaron en balones, como los indicados en la Figura 2 para CO, O₂ y X, que se conectan al sistema por medio de llaves de vidrio Pyrex. En el caso de los reactivos FS(O₂)OF, FS(O₂)OO(O₂)SF y (ClCO)₂, estos se mantienen en trampas de vidrio Pyrex similares a la trampa 2. Los dos primeros reactivos se almacenan a la temperatura del aire líquido, mientras que el (ClCO)₂ a temperatura ambiente. Todas las llaves del sistema están lubricadas con grasa Halocarbon, inerte a los gases halogenados.

Carga de reactivos

En primer lugar se cargan los balones del sistema de vacío con los gases correspondientes dependiendo del experimento (CO , O_2 , SF_6 , He , Cl_2 , N_2 y/o CF_4). El procedimiento para realizar esto se describe a continuación. Se cierra la llave que comunica la bomba mecánica con la atmósfera. Luego se enciende dicha bomba y se abren lentamente las llaves que conectan la bomba al sistema. Se evacua el sistema y se controla el vacío por medio de una bobina de Tesla. Una descarga de color violeta evidencia una baja presión de aire en el sistema. Una vez que se alcanza el prevacío necesario para conectar la bomba difusora de mercurio, se cierran las últimas llaves y se abren las que comunican a la bomba difusora. Esta bomba debe ponerse previamente en régimen. Para ello, se enciende el mechero y se espera hasta que con la bobina de Tesla se observa una descarga de coloración verdosa, característica de la presencia de los vapores de mercurio, en la parte superior de dicha bomba.

Posteriormente, se cargan los gases en los respectivos balones. Para ello se conectan las trampas en la posición a por medio de gomas según se esquematiza en la Figura 1: trampa en espiral 5, trampa con ácido sulfúrico concentrado 14 y trampa de seguridad de mercurio 13. Esta última se une al cilindro del gas correspondiente por la posición c. Es importante aclarar que esta última trampa está abierta a la atmósfera. La trampa 5, debe ser refrigerada con un baño frío, para retener la humedad e impurezas que pueda tener el gas a cargar. Para preparar dicho baño se emplea alcohol etílico y aire líquido. Se enfría un termo trasvasando aire líquido varias veces. Luego se coloca el alcohol y se lo trasvasa varias veces a termos fríos. Posteriormente, se agrega sobre el alcohol aire líquido en pequeñas porciones agitando con una varilla de vidrio. La temperatura del baño se controla con un termómetro hasta que llegue al valor deseado (para la carga de O_2 , He y SF_6 se usó un baño de alcohol a $-120\text{ }^\circ\text{C}$). Luego manteniendo cerrada la llave que conecta el sistema a las bombas de vacío y la llave 3, se abre el cilindro de gas y se permite un burbujeo suave en la trampa con mercurio. Esto indica que se está cargando a una presión igual a la presión atmosférica más la presión de la columna de mercurio. Posteriormente se abre lentamente la llave 3 para que el gas ingrese en el sistema manteniendo cerrada la llave del balón a llenar. Se continúa así hasta que cese el burbujeo en la trampa de ácido sulfúrico, lo cual indica que todo está a igual presión. Como la línea de vacío puede tener impurezas, antes de cargar el balón se procede a purgar el sistema. Se cierra entonces la llave de ingreso del gas (3) y se abre la que comunica a la bomba, se evacua el sistema y se procede a cargar nuevamente gas en la línea de la misma forma que se indicó anteriormente. Se repiten estas operaciones aproximadamente siete veces. Para realizar la carga del balón, se cierra la llave que conecta a la bomba, se llena la línea de vacío con el gas y se abre la llave del balón (previamente evacuado) para permitir el ingreso del gas en el mismo. Cuando no se observa más burbujeo en la trampa de ácido sulfúrico se cierra la llave del balón.

Para efectuar la carga de los reactivos en la celda de reacción, se cierra la llave de la línea que conecta con el sistema de evacuación, se abre la llave del balón conteniendo el reactivo deseado y luego, lentamente, se abre la llave que conecta al reactor. Por medio de la llave correspondiente se hace entrar

aire al manómetro de mercurio hasta enfrentar los punteros del manómetro de Bodenstein a la presión deseada. Posteriormente se cierra la llave que conecta al reactor y la llave del balón, y se mide la altura de las ramas de mercurio en el manómetro. Para controlar la presión de gas durante la carga de reactivos se utiliza también el transductor de presión calibrado.

Luego de cargar un reactivo se evacua la línea abriendo la llave que comunica con la bomba y a continuación se cierra dicha llave para cargar el siguiente reactivo.

Para cargar sustancias que se hallan almacenadas en trampas enfriadas con termos conteniendo aire líquido, es necesario conocer la dependencia de la presión de vapor de las mismas con la temperatura. En cada caso, se reemplaza el termo refrigerante por otro que posea un baño a una temperatura a la cual el reactivo tenga una presión ligeramente superior a la que se quiere cargar. Para cargar el $F_2S_2O_6$ y el F_2SO_3 , ambos almacenados en trampas enfriadas con aire líquido, se emplean baños preparados con alcohol etílico y aire líquido de la manera indicada anteriormente, de entre -5 y -10 °C para el $F_2S_2O_6$ y de entre -40 y -50 °C para F_2SO_3 . En el caso del $(ClCO)_2$, el cual es líquido a temperatura ambiente, se carga en el sistema empleando un baño a -20 °C. Para la elección de las temperaturas de los baños se tuvieron en cuenta las expresiones de la presión de vapor que se indican en la sección llamada Reactivos empleados, de este capítulo.

Láser

El láser empleado es un láser de excímeros que emite pulsos de aproximadamente 20 nanosegundos de duración a distintas longitudes de onda dependiendo de la mezcla de gases utilizada. En particular para generar radiación láser a 193 nm, se emplea una mezcla de 350 mbar de Ar, 150 mbar de F_2 en He (5% de F_2 en He) y 1700 mbar de He [6]. Por medio de una descarga eléctrica a través de la mezcla anterior se generan los iones Ar^+ y F^- , estos se combinan para formar la especie ArF^* electrónicamente excitada (excímero). El gas He interviene en este proceso para disipar la energía por medio de colisiones y permitir la formación del ArF^* , es decir, $Ar^+ + F^- + He \rightarrow ArF^* + He$. Luego el ArF^* decae a su estado fundamental electrónico disociativo emitiendo radiación láser ultravioleta a 193 nm [4]. A partir de otras mezclas gaseosa es posible generar otras especies excitadas y por lo tanto producir radiación de otras longitudes de onda.

Lámpara

Como fuente de radiación de análisis se utilizó una lámpara de arco de xenón de alta presión, caracterizada por la radiación intensa y continua que emite entre 190 y 750 nm aproximadamente [7]. Para la elección de la misma se tuvo en cuenta la necesidad de poseer una fuente de luz intensa en el rango de longitudes de onda de interés, no sólo para lograr una señal apreciable en el tubo fotomultiplicador, sino también para reducir los efectos de la luz de fotólisis dispersada.

Este tipo de lámparas consiste en un bulbo de cuarzo cargado con Xe a presiones entre 50 y 70 atm y dos electrodos en su interior, entre los que se aplica una diferencia de voltaje para producir el arco.

Monocromador

Para descomponer la radiación policromática proveniente de la lámpara de análisis y separar la longitud de onda característica de la absorción de la especie que se desea analizar, se utilizó un monocromador de doble prisma. El mismo consta esencialmente de [10]:

- una rendija de entrada, que proporciona una imagen óptica de la fuente de radiación;
- una lente o espejo colimador, que hace paralela la radiación proveniente de la rendija de entrada;
- un doble prisma que actúa de elemento dispersante, por medio del cual la radiación policromática es descompuesta en una serie de haces de diferente longitud de onda;
- otro colimador para reformar las imágenes de la rendija de entrada y enfocarlas;
- una rendija de salida en el plano focal para aislar la banda espectral deseada, la cual puede enfocarse en la rendija de salida por medio del movimiento del prisma.

El poder de resolución cromático, $\lambda/\Delta\lambda$, donde λ es la longitud de onda media de un doblete apenas separado y $\Delta\lambda$ es la diferencia entre las longitudes de onda de las componentes, es la capacidad de cualquier monocromador para separar las longitudes de onda distintas. Este va a depender no solo de la longitud de onda sino también del elemento dispersante.

En este trabajo las longitudes de onda de análisis empleadas fueron 450 y 545 nm, con una resolución espectral en el monocromador de doble prisma Zeiss MM12 de entre 1,0 y 1,5 nm, cuando se emplea una rendija de entrada del monocromador de 1 ó 2 mm respectivamente.

Fotomultiplicador

El fotomultiplicador es un dispositivo de detección de la radiación que proviene de la rendija de salida del monocromador. El principio de funcionamiento es el efecto fotoeléctrico, proceso por el cual se liberan electrones de un material por acción de la radiación. El haz de luz incide en el fotocátodo y luego los electrones emitidos por la superficie son recogidos por el ánodo, mantenido a un potencial positivo respecto del emisor. La corriente fotoeléctrica pasa luego por una resistencia y se transforma en una señal de voltaje. La elección de la resistencia depende del tipo de señales requeridas en cada experimento [4]. Si la resistencia es grande se obtendrán señales grandes pero de baja resolución, mientras que si la resistencia es pequeña, las señales podrán dar mayor información de los procesos que ocurren a tiempos cortos, pero serán más pequeñas y ruidosas. En los experimentos correspondientes a este trabajo se emplearon resistencias de 5,6 y 22 k Ω .

Para la elección del tubo fotomultiplicador se tuvieron en cuenta las siguientes propiedades: que presente respuesta a la radiación en el rango de longitudes de onda de trabajo, que sea sensible a diferentes intensidades de radiación, que tenga respuesta rápida con bajo nivel de ruido y que genere una señal eléctrica capaz de amplificarse.

Osciloscopio

La corriente del fotomultiplicador, luego de ser convertida a voltaje, pasa a un osciloscopio LeCroy 9400 de 125 MHz que registra y almacena la señal en forma digital. En general las señales presentan ruido, el cual puede disminuirse considerablemente promediando las trazas obtenidas luego de un buen número de disparos del láser. Esto es así porque las señales correspondientes a la absorción de una dada especie son reproducibles, mientras que el ruido es una magnitud aleatoria. El promedio de las señales se realiza también con el osciloscopio.

Generador de pulsos de retardo

El generador de pulsos de retardo es un dispositivo que permite sincronizar distintos equipos para el desarrollo de un experimento. En este trabajo el generador de pulsos de retardo controla el tiempo de apertura del obturador, el inicio del registro de la señal en el osciloscopio (LeCroy 9400) (variación en la intensidad inmediatamente después de ocurrida la fotólisis, $I(t)$, la cual corresponde a la intensidad absorbida por el sistema) y el disparo del láser. El segundo osciloscopio del sistema (Nicolet 2090) registra el proceso global controlando la intensidad de luz que atraviesa la celda antes de la fotólisis (I_0). El mismo efectúa su registro en el período de tiempo que está abierto el obturador, el cual es suficientemente largo como para contemplar todo el proceso. En la Figura 4 se esquematiza la variación de la intensidad de luz y los registros de cada osciloscopio.

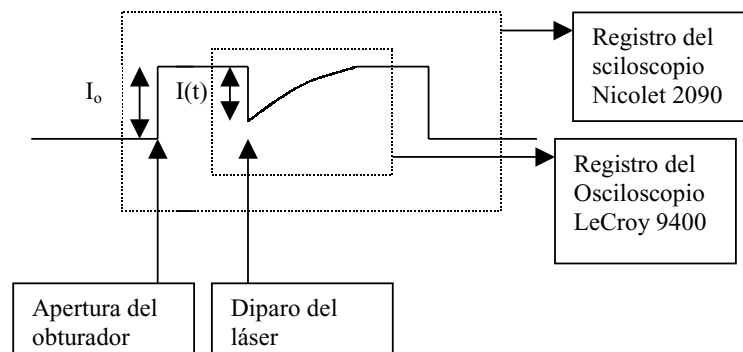


Figura 4. Esquema de la variación de la intensidad de luz registrada por cada osciloscopio. I_0 es la intensidad de luz que atraviesa la celda antes de la fotólisis e $I(t)$ es la variación en la intensidad inmediatamente después de ocurrida la fotólisis.

I.1.3. Análisis de las señales obtenidas

Como se mencionó anteriormente, luego de cada disparo del láser se obtiene una señal de voltaje en función del tiempo, que representa la intensidad de luz absorbida por el sistema ($I(t)$). Luego de promediar varias de estas señales con el osciloscopio, se las convierte en señales de absorbancia en función del tiempo. Para ello se debe considerar el valor de la intensidad de luz incidente I_0 (en unidades de voltaje) y la expresión (1): $A = -\log(I/I_0)$, donde I representa la intensidad de luz transmitida dada por $I_0 - I(t)$.

Para analizar las señales primeramente se plantea el mecanismo de reacción y sus respectivas ecuaciones diferenciales que representan la variación de la concentración de cada especie en el tiempo. Para el modelado se emplea el programa comercial Model Maker 3.0.2 [8]. Este requiere la introducción en el mismo de las ecuaciones diferenciales, los valores de las constantes de velocidad de cada reacción planteada en el mecanismo, los datos experimentales de absorbancia en función del tiempo, los coeficientes de absorción de las especies responsables de la señal de absorbancia y las concentraciones iniciales. Este programa permite determinar parámetros desconocidos como constantes de velocidad, coeficientes de absorción y/o concentraciones iniciales. Para ello se integran las ecuaciones diferenciales correspondientes al mecanismo de reacción dado con un método numérico apropiado, y los valores de los parámetros que surgen se ajustan sistemáticamente para obtener un buen acuerdo con los datos experimentales. Esta optimización se efectúa numéricamente en forma iterativa, por ejemplo con el algoritmo de Marquardt [8], de manera de minimizar la cantidad χ^2 que contempla la diferencia entre los valores que surgen del modelado, m , y los datos experimentales, d , con error e :

$$\chi^2 = \sum \frac{(m-d)^2}{(e)^2}$$

El programa Model Maker permite también la elección del método de integración numérica, para el cual es posible seleccionar el rango, el paso y la exactitud de integración.

En este trabajo se utilizó el método de Runge-Kutta de cuarto orden para la integración de las ecuaciones diferenciales. Este es un método muy eficiente [4], el cual considera que si $a(t)$ es la concentración dependiente del tiempo de una especie, la concentración a un tiempo posterior ($t + \delta t$) está dada por:

$$a(t + \delta t) = a(t) + 1/6(\alpha_0 + 2\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3)$$

donde

$$\alpha_0 = f(a(t)) \delta t$$

$$\alpha_1 = f(a(t) + 1/2 \alpha_0) \delta t$$

$$\alpha_2 = f(a(t) + 1/2 \alpha_1) \delta t$$

$$\alpha_3 = f(a(t) + \alpha_2) \delta t$$

siendo $f(a)$ la ecuación diferencial que describe la variación de a en el tiempo, da/dt . Además $f(a)$ es una función de a y usualmente de la concentración de otras especies. De esta forma, si se conocen $a(t)$ y $f(a)$ es posible evaluar la concentración a un tiempo posterior $a(t + \delta t)$. Un análisis más detallado de este método se puede encontrar en la referencia [20].

Es importante resaltar que si bien el programa computacional empleado puede conducir a buenos ajustes de las señales, los resultados pueden ser incorrectos desde el punto de vista cinético. Por ejemplo, para un sistema dado no necesariamente el mecanismo con el mayor número de reacciones posibles es el más apropiado. Posiblemente los resultados del modelado sean más confiables si se incluyen en el mecanismo las reacciones que más relevantes [4]. Además, es importante que en las simulaciones no haya un número de variables de ajuste muy superior al de constantes, puesto que puede conducir a resultados irreales. Por otro lado, si se tienen en cuenta las consideraciones anteriores y se eligen adecuadamente las condiciones de integración y optimización, es posible obtener resultados confiables.

I.1.4. Reactivos empleados

El fluorosulfato de flúor $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ y el peróxido de bisfluorosulfurilo $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ se prepararon por fotólisis de una mezcla de F_2 (de 98% de pureza, Air products) y trióxido de azufre SO_3 en un reactor fotoquímico Pyrex con una lámpara de arco de mercurio (Hanau Q700) [18]. El SO_3 se obtuvo a partir del calentamiento de óleum (SO_3 en H_2SO_4). Los productos de la reacción son $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ y $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$. Para la separación de los mismos se tuvieron en cuenta los puntos de fusión y de ebullición normal de estas especies, que son respectivamente: $-158,5$ °C y $-31,3$ °C para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$, $-55,4$ °C y $67,1$ °C para $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OO}(\text{O}_2)\text{SF}$ [19]. Así se condensaron a -78 °C y luego se los separó por destilaciones trampa a trampa, como se explica mas adelante, correspondiendo el $\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}$ a la fracción volátil a -110 °C. Ambos reactivos se conservan en trampas de vidrio Pyrex refrigeradas a la temperatura del aire líquido.

La pureza de ambos se analizó por espectroscopía IR. Para ello se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer 325 midiendo en el rango de 600 a 2000 cm^{-1} , y se compararon los espectros medidos con los conocidos de literatura.

Los otros gases empleados tienen los siguientes grados de pureza: O_2 , 99.99 % (La Oxígena); CO , 99.9 % (Matheson), SF_6 , 99.999 % (Matheson); $(\text{ClCO})_2$ puro (Fluka A, G. Alemania) purificado por destilación a bajas temperaturas; He , 99.999 % (Union Carbide); Cl_2 , 99.9 % (Matheson); CF_4 , 99.7 % (Matheson) y N_2 , 99.99 % (La Oxígena).

Para manipular estas sustancias en el sistema de vacío se tuvo en cuenta la dependencia de la presión de vapor de las mismas con la temperatura [19]:

$$\log P_{\text{FS}(\text{O}_2)\text{OF}}(\text{mm}) = 6,56476 - 6,2687 \times 10^2/T - 6,3906 \times 10^4/T^2$$

$$\log P_{\text{F}_2\text{S}_2\text{O}_6}(\text{mm}) = 5,49916 - 1,2925 \times 10^2/T - 2,5921 \times 10^5/T^2$$

$$\log P_{\text{(ClCO)}_2}(\text{mm}) = 7,47 - 1,547 \times 10^3/T$$

Para efectuar las destilaciones trampa a trampa de una sustancia se utiliza una línea de vacío como la de la Figura 2 pero que incluya un arreglo de trampas como el que se muestra en la Figura 3. Además debe conocerse la dependencia de la presión con la temperatura de la sustancia a destilar. En la trampa 1 se tiene la sustancia que se quiere destilar refrigerada con aire líquido.

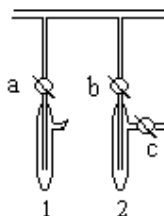


Figura 3. Trampas para la destilación de una sustancia.

Para comenzar la destilación se debe refrigerar la trampa 2 con aire líquido, y la trampa 1 con un baño de alcohol y aire líquido a una temperatura mayor elegida convenientemente. Luego se abren lentamente las llaves b y a, manteniendo cerrada la llave c, que conecta la trampa 2 con la bomba de vacío en funcionamiento. Si se observa condensación de gases en la trampa 2, se abre lentamente la llave c y se continúa con la destilación. De esta manera las sustancias que no son condensables a la temperatura del aire líquido son eliminadas del sistema, pues no son retenidas en la trampa 2. Mientras que en la trampa 1 solo quedan aquellas sustancias que son condensables a la temperatura del baño frío (temperatura que debe mantenerse constante en toda la operación). Se continúa así hasta no observar más condensación en la trampa 2. Posteriormente, se evacua el sistema y la sustancia retenida en 2 puede destilarse nuevamente en un rango de temperatura adecuado, procediendo de manera similar a la explicada anteriormente. Comúnmente se almacena la fracción media y se desechan las correspondientes al comienzo y final de la destilación.

I.1.5. Referencias

- [1] J.A Barltrop, J.D. Coyle, *Principles of photochemistry*, Wiley Inc. Gran Bretania (1978).
- [2] G.A. Porter, M.A. West, en G.G. Hammes (ed.), *Investigation of rates and mechanism of reactions*, Part II, cap. 10, 3rd. edition, Wiley Inc., New York (1974).

- [3] M.A. West en W.R. Ware (ed.), *Creation and detection of excited states*, Vol. 4, Dekker, New York (1976).
- [4] M.J. Pilling, P.W. Seakins, *Reaction kinetics*, Oxford University Press Inc., New York (1995).
- [5] S. Dushman, *Scientific foundations of vacuum technique*, Yohn Wiley & Sons, Inc. USA (1949).
- [6] Manual de instrucciones del Láser de excimeros EMG 101 E, Lambda Physik.
- [7] D.A. Skoog, D.M. West, *Análisis instrumental*, Nueva Editorial Interamericana, México D. F., (1986).
- [8] *Model Maker*, Desarrollado y publicado por Crewell Scientific Publishing Ltd. WWW.crewell.com.
- [9] R.E. Scraton., *Métodos numéricos básicos. Introducción a las matemáticas numéricas con base en la microcomputadora*, Mc Graw-Hill, México (1986).
- [10] F.W. Sears, *Optica*, Aguilar, España (1960).
- [18] M. Gambaruto, J.E. Sicre, H.J. Schumacher, *J. Fluor. Chem.*, 5 (1975) 175.
- [19] J.H. Simons (ed.), *Fluorine Chemistry*, Vol. V, Academic Press, New York, (1964).
- [20] W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky, W.H. Press and B.P. Flannery, *Numerical Recipes. Example Book (Fortran)*, Second Edition, Cambridge University Press, 1992.