

MINISTERIO DE EDUCACION DE LA NACION

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EVA PERON

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION

ENTRE EL FLUOR Y EL DIOXIDO DE CLORO

— POR —

Pedro José Aymonino

- 1954

Este trabajo, realizado en el Instituto Superior de Investigaciones de la Facultad de Química y Farmacia bajo la dirección del Profesor Dr. Hans J. Schumacher, es la tesis que presento a la consideración de las autoridades correspondientes para optar al título de Doctor en Química que otorga la Universidad Nacional de Eva Perón.

A mis padres, cuya bondad y tolerancia me han permitido dedicarme exclusivamente a mi carrera y a la actividad universitaria.

AGRADECIMIENTO

Quiero reiterarlo y expresarlo por escrito a todos aquellos que de una forma u otra me han ayudado, aconsejado y alentado antes y durante este trabajo y, en especial, a las siguientes personas e instituciones:

Profesor Dr. Hans J. Schumacher, por su amable dirección, su constante interés en el desarrollo y ampliación de mis conocimientos y su generosidad.

Profesor Dr. Orfeo O. Orazi, por haberme ayudado en mis balbuceos científicos y, gracias a su ejemplo constante, haber sabido encominarme en la senda del trabajo y la investigación.

Doctor Juan E. Sicre, por su colaboración inestimable que permitió llevar a cabo una tarea difícil de realizar individualmente, por su atención constante y la solución inteligente de muchos problemas experimentales.

Licenciado en Química Walter H. Basualdo, por su valiosa cooperación.

Fundación Ernesto Santamarina, por la beca que en el mes de Febrero del corriente año me otorgó para seguir dedicándome exclusivamente a la investigación científica.

El resto del personal del Instituto de Investigaciones y, en especial, el mecánico, Sr. Carlos Cervellini, por el interés demostrado en resolver los problemas de su incumbencia y por sus oportunas sugerencias.

A todos aquellos cuyos nombres caí o olvidé ruego que me sepan perdonar por no mencionarlos.

Pedro José Aymorino

INTRODUCCION

En la página 238 del tomo 249 (año 1942) del Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie apareció un artículo en el que sus autores, H. Schmitz y H. J. Schumacher, anunciaban la preparación de un nuevo derivado del flúor, de fórmula FClO_2 y estructura no aclarada, obtenido por reacción del flúor con dióxido de cloro, diluidos con gases inertes.

Con el fin de determinar las condiciones más favorables para la preparación de la nueva sustancia los autores esbozaron un estudio cinético de la reacción, que dejó entrever posibilidades interesantes.

El Dr. Schumacher mantuvo su interés en esa reacción y varios años después, ya entre nosotros, propuso realizar el estudio cinético completo para aclarar el mecanismo que la rige.

Dada la agresividad de los reactivos puestos en juego y la imposibilidad de conseguir los materiales o instrumentos más adecuados para manejarlos nos vimos enfrentados con problemas graves que afortunadamente logramos resolver en gran parte con dedicación y gran gasto de paciencia y tiempo.

Tuvimos que diseñar y experimentar una celda electrolítica adecuada para producir el flúor, preparar el dióxido de cloro, construir un aparato que nos permitiera poner el flúor y el dióxido de cloro uno en presencia del otro, en condiciones de temperatura, presión total y concentraciones conocidas y realizar gran número de experiencias, que llegaron al centenar y medio, para completar el estudio de la reacción.

En las páginas siguientes describiremos el trabajo.



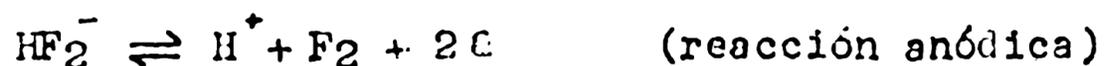
CAPITULO 1

Preparación del flúor

1.0. Método de preparación.

El único método usado para preparar flúor es el electrolítico pues todavía no se ha demostrado que alguna reacción química pueda producir el elemento⁽⁴⁾.

Ese método se basa en la acción de la corriente eléctrica sobre el sistema KF-HF, que se realizaría de acuerdo a las ecuaciones siguientes (suponiendo la existencia de los iones H^+ y HF_2^-):



El potencial medido para la celda $H_2:KF, HF:F_2$, a $0^\circ C$, entre electrodos de platino platinizado, es de 2,768 voltios⁽¹¹⁾, calculado para la reacción $F^- \rightarrow \frac{1}{2} F_2 + e$, en condiciones standard, a $25^\circ C$ y en solución acuosa, es de 2,85 v.⁽¹³⁾ Sin embargo la tensión necesaria en las celdas electrolíticas para obtener flúor debe ser mayor que esos valores, debido a los fenómenos de sobrevoltaje.

Como lo demostró Cady⁽²⁾ el sistema KF-HF presenta tres zonas de concentración, favorables para la electrólisis, en las que el sistema puede fundir y dar líquidos con tensiones parciales de fluoruro de hidrógeno menores de 50 Torr. Cada una de ellas caracteriza a sendos electrolitos de composición más o menos definida, cuyos puntos de fusión sirven para identificar a los tipos de celdas que los usan. Así se distinguen actualmente las celdas de baja temperatura (trabajan a menos de $70^\circ C$), las de media (entre 70 y $140^\circ C$) y las de alta (entre 240 y $300^\circ C$).

Las primeras usan como electrolito una solución de fluoruro de potasio en fluoruro de hidrógeno líquido anhidro que es muy corrosiva, especialmente en presencia de flúor; por ello es capaz de atacar rápidamente al platino y de desintegrar al grafito. Sirve de

ejemplo la celda que usó H. Moissan⁽¹⁷⁾ para aislar por primera vez el flúor.

Las de temperatura mediana son las más adecuadas para el trabajo continuo y en escala industrial pero requieren fluoruro de hidrógeno anhidro. El flúor que producen está libre de fluoruros de carbono. La composición del electrolito varía entre $KF \cdot 2HF$ y $KF \cdot 3HF$, límites que corresponden a compuestos definidos que funden a $71,7^{\circ}C$ y $65,8^{\circ}C$, respectivamente. Cady⁽²⁾ y Lebeau y Damiens⁽¹⁴⁾ fueron los primeros en usar este tipo de celdas.

Las de temperatura alta son las más adecuadas para el trabajo intermitente de laboratorio y son baratas y flexibles; sin embargo, tienen el inconveniente de que en su construcción no puede usarse hierro y además que la temperatura del electrolito es difícil de controlar⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾. La temperatura mínima de trabajo es, en este caso, $239^{\circ}C$ a la que funde el electrolito, que es simplemente bifluoruro de potasio (KHF_2). El flúor que generan contiene, entre otras impurezas fluoruros de carbono producidos por el ataque del halógeno al grafito. Los primeros en usar estas celdas fueron Argo y col.⁽¹⁾.

2.0. Nuestra primera celda.

Para nuestro trabajo elegimos las celdas de alta temperatura dado que no disponemos de fluoruro de hidrógeno anhidro, que sus características son las más convenientes para nuestros fines.

En un principio construimos un aparato semejante al descrito por Simons⁽²³⁾⁽²⁴⁾ que se basa en el modelo primitivo de Ruff⁽²¹⁾. Desafortunadamente no pudimos llegar a obtener los buenos resultados consignados por el autor, quién asegura rendimientos de corriente y comportamiento no alcanzados por nosotros.

La primera celda era semejante a la segunda, que está actualmente en uso en el Instituto de Investigaciones (ver figuras 1 y 2). Sólo difería de ella, en esencia, en el tapón que sirve de

cierre a la cámara anódica y de aislación entre el ánodo y el diafragma y en la distribución de sus restantes elementos.

El ánodo era de sección rectangular y tenía el extremo superior torneado en forma de cilindro acanalado que encajaba en el tapón de cierre. Primero hicimos a este tapón de cemento Portland, como lo aconseja Simons, pero no nos dió resultado; por eso lo reemplazamos por KHF_2 , volcado en estado líquido en la cavidad destinada al tapón. En ella habíamos centrado previamente el ánodo mediante una arandela de amianto, la que a la vez servía para limitar la base inferior de la cavidad. Fracasado este segundo intento hicimos luego un cierre formado por una capa inferior de KHF_2 y una superior de un cemento compuesto por una solución alcalina de silicato de sodio, fluorita pulverizada y una pequeña cantidad de amianto en polvo (para hacer más elástica a la masa) curado a la estufa. No lo logramos tampoco en este caso pleno éxito, aún cuando con el mismo cemento tapáramos las pérdidas que se producían durante el funcionamiento de la celda

Mejor resultado obtuvimos con un tapón formado por una capa de KHF_2 y otra de un mástico compuesto por una resina de baquelita cargada con fluorita pulverizada, que curamos en estufa con la precaución de elevar lentamente la temperatura para evitar que la masa se hiciese porosa por el desprendimiento brusco de vapor de agua, al final de la operación calentamos hasta unos 160°C para acercarnos así a las condiciones en que habría de trabajar el cierre y prevenir con ello que se despegase del cobre o del grafito durante el funcionamiento de la celda. Este cierre fué el mejor y más fácil de mantener en buenas condiciones dado que con el mismo mástico pudimos tapar los agujeros que el flúor producía ocasionalmente en él. Medimos su resistencia eléctrica y resultó ser igual a 76.500 ohmios

Como electrolito usamos KIF_2 tecnico que al fundir por primera vez producía una pequeña cantidad de espuma carbonosa que retirábamos mediante tela de cobre. Su pureza era del 99%, determinada según Treadwell y Hall⁽²⁵⁾ disolviendo una cantidad conocida de la sal en solución de hidróxido de potasio, exenta de carbonato y valorando en caliente el exceso de álcali con solución de ácido clorhídrico, usando fenolftaleína como indicador

El funcionamiento de la celda fué muy irregular y además de los inconvenientes producidos en el cierre se presentaron grandes dificultades debidas a la polarización anódica, al ataque del diafragma con la formación consiguiente de gran cantidad de partículas de cobre, a la producción de explosiones y al bajo rendimiento de corriente.

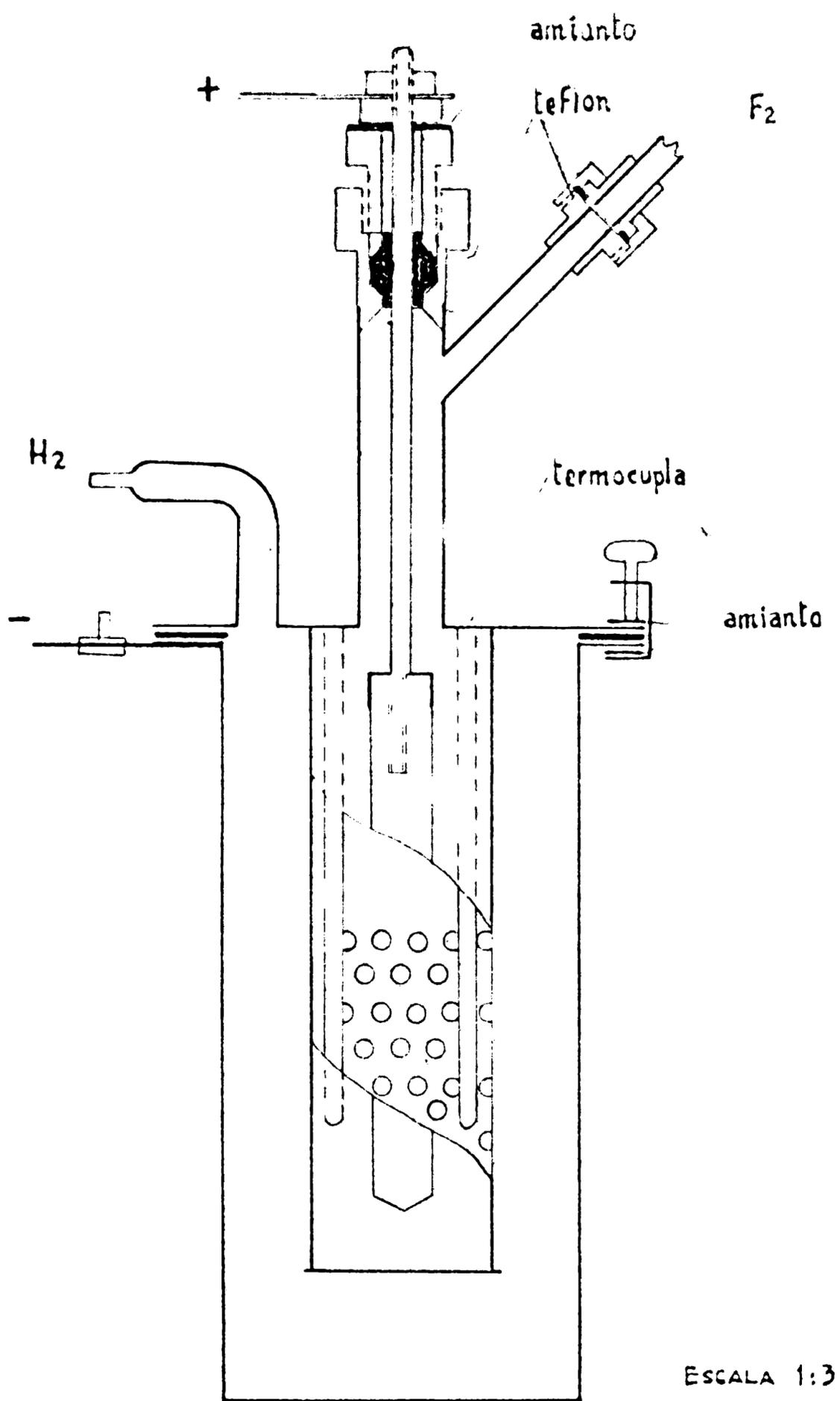
En base a la experiencia ganada con esta primera celda y al estudio de las descritas en los trabajos reunidos por Ch Siesser y S. Schram en "Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds", McGraw-Hill Book Co., Inc. (1951); en el número 3 del volumen 39 (marzo de 1947) de "Industrial and Engineering Chemistry" y en "Fluorine Chemistry" editada por J. H. Simons, vol I, p.239 y sig., Academic Press Inc., New York (1950) diseñamos y construimos otra celda de alta temperatura

3.0. Discusión y descripción del equipo productor de flúor

Nos conviene desmenuar el aparato en la celda y sus accesorios, que son la fuente de corriente eléctrica continua para la electrólisis y el horno calefactor con sus dispositivos anexos

La celda.

Para mayor claridad incluimos en las páginas siguientes un dibujo en escala y una fotografía de la celda (separado el cátodo del sistema ánodo-diafragma).



CELDA PRODUCTORA DE FLÚOR

FIGURA 1

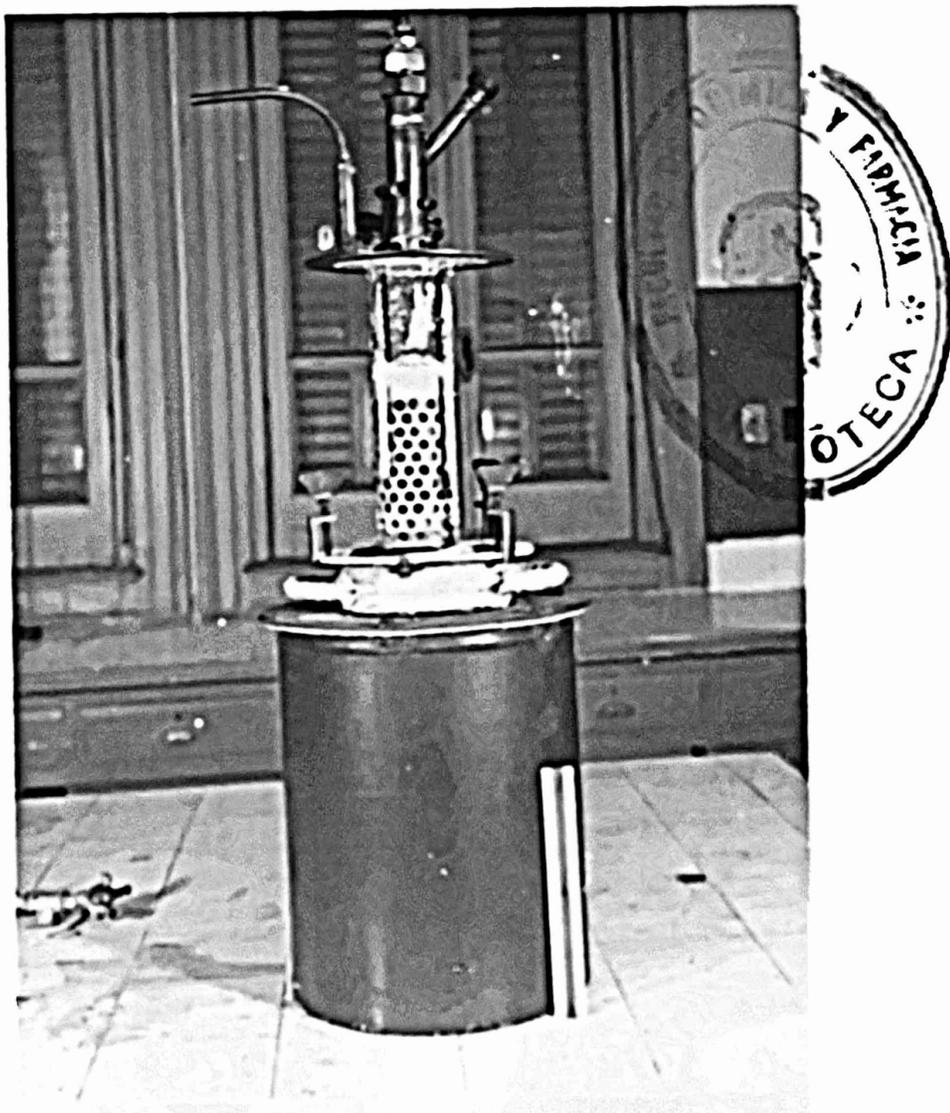


Fig. 2: Fotografía de la celda de flúor, parcialmente desarmada (la regla adosada al horno es un cople-decímetros)

3.1. Cátodo y recipiente para el electrolito.

Simplificamos el aparato haciendo, como Fowler y col. (9)(10), que el recipiente destinado a contener al electrolito sirva a la vez de cátodo. Su forma es cilíndrica porque es la más cómoda para construir y permite guardar fácilmente la simetría indispensable para reducir la corrosión producida por las corrientes parásitas. Fue hecho con chapa de cobre de 1,5 mm de espesor, por no disponer de Monel, que es el metal aconsejado en primer término por los autores citados para las partes del aparato expuestas al electrolito.

Las soldaduras fueron realizadas con autógenas. En un prin

cipio quedaban en ellas algunas "sopladuras" o pequeñas cavidades llenas de óxido de cobre, que constituían puntos débiles para el ataque del electrolito fundido; al mejorar el mecánico la técnica de trabajo, desaparecieron todos esos inconvenientes.

Dada la gran superficie activa que posee (en total 11,50 dm², de los que 5,24 dm² son "visibles" para el ánodo) la polarización que se produce aún con gran intensidad de corriente es en general pequeña; esto, sumado a un sobrepotencial bajo del hidrógeno en el cobre, hace que la caída de tensión entre él y el diafragma sea pequeña en nuestra celda (ver 5.1).

La corrosión que se produce en el cátodo es mínima en razón de que está sometido continuamente a condiciones reductoras.

3.2. Anodo

Según J. Pinkston (20) las características del ánodo ideal son: a) buena conductividad eléctrica; b) facilidad de conexión; c) baja corrosión; d) alta resistencia mecánica; e) facilidad para su trabajo mecánico, f) operación aun frente a trazas de agua, g) alta eficiencia de corriente; h) alto peso específico (para que en caso de rotura se sumerja en el electrolito y no provoque cortocircuitos en la celda que no tiene diafragma).

En las celdas de mediana temperatura los materiales adecuados para la construcción de los ánodos son: el níquel y el carbón no grafitado. El primero no se polariza cuando el electrolito tiene pequeñas cantidades de agua, pero es atacado por el flúor, disminuyendo el rendimiento de corriente y provocando la formación de abundante "sludge" o barro.

En las celdas de alta temperatura pueden usarse el carbón y el grafito que son poco atacados por el flúor a temperaturas inferiores a los 325° C. Durante el funcionamiento de las celdas el grafito parece tener mayor tendencia a hincharse y romperse que el carbón y por ello Fowler y col. (9)(10) prefirieron a este último me

terial para una celda de alta temperatura que trabaja a 600 amp. Según Linkston⁽²⁰⁾ el responsable del hinchamiento es el flúor y no el fluoruro de hidrógeno anhidro ni el electrolito, al menos en las celdas de mediana temperatura; por el contrario, Cady⁽⁴⁾ opina que el HF parece tener influencia en ese fenómeno y que el hinchamiento se produciría cuando el electrolito moja al electrodo, lo que no ocurre normalmente con los formados únicamente por los fluoruros de potasio e hidrógeno (ver Fredenhagen y Krefft⁽¹¹⁾).

Esa aserción está entonces en contra de la opinión de otros autores y de la práctica industrial actual y aún de lo que Cady mismo afirma en otros lugares de su artículo inserto en Fluorine Chemistry, pues todos ellos atribuyen la polarización anódica de las celdas de temperatura mediana, que se produce cuando la densidad de corriente es alta, a la formación de una película continua de flúor que aísla el ánodo del electrolito, lo que puede remediarse agregando a éste fluoruros de níquel o litio para hacer que moje al ánodo e impida la formación de la capa gaseosa aisladora.

Simons⁽²⁴⁾ usa para su celda de alta temperatura un grafito especial preparado con poco cemento silíceo, que se comporta bien y sólo se desintegra cuando el ánodo se polariza.

Nosotros nos vimos obligados a utilizar simplemente grafito Acheson (usado también por Meyer y Sandow⁽¹⁶⁾) dado que era el único material adecuado disponible; afortunadamente hasta ahora no ha sido afectado ni ha sufrido polarización (fenómeno que, por el contrario, ocurrió frecuentemente con un electrodo similar en la primera celda). Cuando el electrolito es fresco parece no mojarlo, pero cuando envejece es capaz de hacerlo pues al retirar la cabeza de la celda del baño fundido el ánodo queda recubierto de una fina capa de sólido blanco.

Como puede verse en la figura 1 hemos suspendido la barra

de grafito de una más delgada de cobre que confiere al sistema flexibilidad suficiente para soportar las explosiones que pueden producirse en la celda. La unión del cobre con el grafito es importante porque ha sido muchas veces la responsable de la falla de las celdas debido a la corrosión del metal y/o a la formación de una película aislante entre éste y el electrodo, la que, al crecer, llega a romperlo en esa zona⁽¹⁵⁾.

Hemos resuelto ese problema de manera semejante a la que lo hicieron Fowler y col.⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, Pinkston⁽²⁰⁾ y Long. y col.⁽¹⁵⁾, soldando con plata a la barra de cobre la caperuza en la que la barra de grafito, rebajada convenientemente, calza forzada; de la misma manera entra en el electrodo el extremo roscado de la varilla de cobre.

En general la vida de las celdas, tanto de media como de alta temperatura, está limitada por la de esa unión (los mejores resultados fueron obtenidos hasta ahora con el carbón impregnado de cobre y también interponiendo entre carbón y metal una pasta de carbón en agua).

El diámetro del ánodo de nuestra celda quedó limitado por el espesor de las planchas de grafito disponibles, de las que fué recortado y torneado. Mejor habría sido, indudablemente, si el diámetro hubiese sido mayor; la superficie de la barra sería entonces más grande y, por ende, también la capacidad productora del aparato.

La superficie activa del ánodo es de unos $1,16 \text{ dm}^2$ ($0,125 \text{ pie}^2$), de la que $0,92 \text{ dm}^2$ ($0,099 \text{ pie}^2$) son "visibles" desde el cátodo.

3.3. Aislación ánodo-diafragma.

La varilla que sostiene el ánodo es centrada y aislada eléctricamente del diafragma por un tapón de Teflon, que también im

pide el escape de fluor por la cabeza de la cámara, al ser apretado por una tuerca de caja adecuada. Colocamos la empaquetadura lejos de la tapa de la celda, como lo aconsejan Fowler y col., para evitar que el fluor caliente ataque al plástico.

Obtuvimos el Teflon (politetrafluoretileno) de la firma E. I. Du Pont de Nemours and Co. (Inc.) de Wilmington, Delaware, por intermedio de Industrias Químicas Argentina Duperial, a quienes agradeceremos nuevamente su gestión. Esta sustancia se presenta como un polvo granular blanco, de aspecto céreo, cuyas propiedades físicas y químicas, como así también las del plástico elaborado, están descritas, junto con el proceso de moldeo en polietileno de información de aquella compañía⁽⁷⁾⁽⁸⁾

Preparamos las piezas necesarias del plástico comprimiendo el polvo (tamizado para deshacer los terrones) en moldes de hierro o bronce, cargados de una sola vez (al prensar una nueva carga sobre otra ya comprimida no suelta con ella), usando presiones comprendidas entre las 2.000 y las 10.000 lb/sq in. (140 y 700 kg/cm² respectivamente). Algunos autores aconsejan cargar al Teflon con fluorita pulverizada para aumentar su rigidez y su resistencia al fluor caliente; nosotros lo hemos usado solo, con buenos resultados

Al ser comprimido, el polvo se aglomera dando un sólido fácil de quebrar, de fractura porosa; para hacerlo compacto es necesario calentar la pieza por encima de los 328° C (620° F), temperatura a la cual el sólido sufre una transición del estado cristalino al amorfo, produciéndose la gelificación de las partículas que pueden soldarse entonces entre sí. Como temperatura más conveniente se recomienda 690° F (371° C), nosotros hemos trabajado a temperaturas algo más elevadas (390° C) ya que sólo en estas condiciones obtuvimos buenos resultados con nuestra mufla. No es conveniente exag

der esa temperatura porque por encima de ella la resina comienza a despolimerizarse.

Se deja el sólido el tiempo necesario en la mufla (aproximadamente 2,5 horas por cada 5 mm de espesor de la pieza) para que toda la masa se gelifique (se torna brillante y translúcida). Si las dimensiones de la pieza no son críticas se la deja enfriar simplemente al aire; en estas condiciones ella se alarga algo en la dirección en que se aplicó la presión de moldeo y se encoge en la perpendicular a ella, también puede deformarse y desarrollar rajaduras. En caso contrario apenas sale del horno se la coloca en el molde de dimensiones definitivas y se la deja enfriar bajo presión. Se obtiene así un sólido compacto que puede presentar rajaduras (se producen cuando se aplica presión excesiva durante el moldeo, lo que hace que se produzcan deslizamientos internos; también, en las piezas grandes cuando se las deja enfriar sin someterlas a presión)

El plástico terminado es transparente en secciones delgadas, translúcido en mayores y opaco en las más gruesas, de color blanco o blanco grisáceo y de aspecto céreo; es rayable por la uña.

El Teflon es una de las sustancias más inertes que se conocen ya que sólo es atacado por los metales alcalinos fundidos y por el flúor y el trifluoruro de cloro a elevadas temperaturas (su resistencia mejora al ser cargado con fluorita), no es soluble en ningún líquido y tiene la particularidad que no se conoce sustancia que se adhiera a su superficie. Sus propiedades eléctricas y mecánicas son tan buenas (puede ser trabajado al torno) que hacen de él un excelente material para juntas y aislaciones.

3.4. Diafragma.

Es necesario interponer una barrera entre el cátodo y el ánodo de la celda para impedir que los gases que se desprenden en ellos lleguen a mezclarse. Esta barrera, llamada diafragma o manquito

("skirt") debe extenderse por debajo de la superficie del electrolito para evitar el mezclamiento de los gases si se producen aumentos de presión en la línea conductora del flúor.

En las celdas que tienen cátodo separado y ánodos más densos que el electrolito es suficiente un diafragma corto, que se sumerja unos pocos centímetros en el líquido, ya que el flúor al desprenderse se desplaza muy junto al carbón y es capaz de seguir sus curvaturas aún cuando lleguen a formar ángulos menores de 90°.

En las celdas que usan ánodos de carbón común y, en especial, en aquellas que, como la nuestra, el recipiente del electrolito hace el papel de cátodo, el diafragma debe prolongarse hacia abajo, rodeando todo el ánodo para impedir, en el primer caso, que al romperse los ánodos los trozos resultantes, que por su densidad flotarían en el electrolito (cosa que no ocurre con los de carbón impregnado con cobre, ya que son más densos que los electrolitos de mediana temperatura) pueden provocar cortocircuitos. En el segundo caso se encarga además de desviar el hidrógeno que se produce en el fondo de la celda.

Lógicamente, por encima de la superficie del electrolito y unos centímetros por debajo de ella, la barrera debe ser continua, el resto debe estar perforado y hecho preferiblemente de una red metálica adecuada (por ejemplo de 8 mallas/pulgada) soldada a la parte continua⁽²⁰⁾.

Una lámina metálica continua interpuesta entre ánodo y cátodo se comporta como una pantalla y en sus caras se crean por inducción cargas eléctricas de signos contrarios a los de los electrodos que enfrentan; el diafragma trabaja entonces como un doble electrodo en el que se producen simultáneamente las siguientes reacciones (M represente un átomo del metal del que está hecho el diafragma):



es decir que en la cara que enfrenta al ánodo se forma hidrógeno que se mezcla con el flúor y reacciona con él suavemente o produciendo, a lo sumo, una leve crepitación (salvo un caso especial que trataremos adelante) y en la otra cara se disuelve el metal, el que se deposita posteriormente en el cátodo por una reacción inversa a la que ocurre en la cara catódica.

De esa manera el diafragma se corroe y esto ocurre con más intensidad en las porciones continuas que en las discontinuas; por ello se busca que entre los electrodos sólo se interpongan porciones perforadas (es decir, que les hagan el mínimo de "sombra").

Este fenómeno de corrosión por el desarrollo de bipolaridad se hace más intenso en las zonas en que el sistema cátodo-diafragma-ánodo pierde simetría y en las que varía la distancia de los distintos elementos (20). Conviene anotar que en nuestra celda hemos observado a veces la producción de corrosión anormalmente alta sin razón aparente, con la formación consiguiente de gran cantidad de polvo de cobre. Igual fenómeno fue comprobado por Murray y col. (19)

Para las celdas de mediana y alta temperatura los mejores materiales para la construcción de los diafragmas son el metal Monel y el cobre, en especial el primero, aunque también en las de primer tipo puede usarse ventajosamente el acero por su bajo costo y su buena resistencia a la corrosión. Para las de alta temperatura, Fowler y col. (9)(10) aconsejan especialmente el Monel ya que el cobre es bastante atacado con la formación de abundante barro que llega a hacerse muy molesto. Hemos podido comprobar este fenómeno en nuestra celda, que posee diafragma de cobre, pues el otro es para nosotros inasequible.

El diafragma de nuestra celda fué hecho con chapa de cobre de 1 mm de espesor, perforada convenientemente (aproximadamente 165 agujeros de 9 mm de diámetro, distribuidos en los nudos de una red ficticia, de malla rectangular de 1,5 cm x 2,5 cm de lado), cilindrada, pestañada y soldada con plata. El casquete inferior es "sólido" y se sostiene en el diafragma mediante tres pestañas que pasan por sendos agujeros de la última fila.

Adosadas a la cara externa del diafragma están las vainas de cobre destinadas a albergar al termómetro y a la termocupla.

En total la porción sumergida del diafragma tiene una superficie aproximada de 3,30 dm², de los que 2,01 dm² están cubiertos.

Por razones constructivas nuestra celda no cumple con la regla de la equidistancia en su parte inferior y es allí, y en especial en el casquillo, donde la corrosión es más intensa. Esto trae como resultado la acumulación de gran cantidad de polvo de cobre en el electrolito lo que obliga a renovarlo antes de que se agote.

3.5. Aislación cátodo-diafragma.

Al no disponer de planchas de Teflon de tamaño adecuado nos vimos obligados a usar cartón de amianto de 3 mm de espesor para hacer el anillo aislante. Teniendo la precaución de evitar que su borde interno no sobresaliera al interior del recipiente catódico conseguimos alargar su duración y reducir al mínimo la contaminación del electrolito.

3.6. Tubos de salida para los gases.

Son ambos de gran diámetro para evitar que puedan llegar a obstruirse por las salpicaduras del electrolito que se solidifican en las zonas frías. Aquéllas se producen especialmente cuando el punto de fusión del electrolito excede los 270° C, pues entonces al fundir da un líquido muy viscoso.

El tubo de salida para el flúor se une con el aparato purificador mediante una junta roscada provista de empaquetadura de

Teflon. El del hidrógeno comunica directamente con la atmósfera, dada la pequeña cantidad que de él se forma en nuestra celda.

3.7. Electrolito.

En las celdas de baja temperatura es una solución diluida de fluoruro de potasio en fluoruro de hidrógeno líquido; en las de mediana temperatura su composición varía entre $\text{KF} \cdot 1,85\text{HF}$ y $\text{KF} \cdot 2,5\text{HF}$, con temperaturas de trabajo comprendidas entre los 70°C y los 110°C ; en las de alta temperatura su composición corresponde a $\text{KF} \cdot \text{HF}$ (bifluoruro de potasio), que funde a 239°C ⁽²⁾ y cuya tensión de vapor (producida por el fluoruro de hidrógeno) recién excede los 50 Torr a los 279°C .

Al perder fluoruro de hidrógeno en razón de la electrólisis y por arrastre en los gases formados, el punto de fusión de aquel último electrolito desciende hasta alcanzar el del eutéctico, que está en los $229,5^\circ \text{C}$ (corresponde a una fracción molar de 0,486 para el HF) y llegado a ese punto comienza a aumentar nuevamente. En primera aproximación podemos fijar la temperatura límite de trabajo con este electrolito en los 300°C (ver 3.2) que corresponde a la de fusión de una solución con una fracción molar de HF aproximadamente igual a 0,476 (interpolación gráfica en las curvas dadas por G.Cady).

Las ventajas del bifluoruro de potasio sobre los electrolitos que contienen mayor proporción de HF radican en que es el más barato, no requiere HF anhidro para su preparación, no absorbe humedad de la atmósfera (es capaz de servir intermitentemente durante varias semanas hasta que el KF que se acumula en él lo hace decaescente) y al derramarse estando fundido solidifica rápidamente dando una sustancia muy poco agresiva.

A medida que progresa la electrólisis se va consumiendo el fluoruro de hidrógeno contenido en el electrolito y hay que re-

nerio. Cuando se dispone de la sustancia anhidra la regeneración se puede hacer continua o periódicamente haciendo llegar el fluoruro gaseoso al seno del líquido. Cuando no se cuenta más que con una solución acuosa (la más concentrada contiene aproximadamente 48 % de HF) hay que hacer la regeneración por el procedimiento de Simons o por el de Argo y col. Este último es el usado por nosotros, y consiste en disolver el electrolito en la cantidad suficiente de agua hirviente (es muy soluble en ella), agregar un ligero exceso de solución de HF para transformar todo el fluoruro de potasio en bifluoruro, filtrar para eliminar el sedimento y dejar cristalizar; por concentración de las aguas madres se recupera el KHF_2 disuelto en ella (solubilidad en agua, a 21° C : 41 g/100 ml). Después de reunir los cristales se los secan primero al aire y luego en estufa, aumentando lentamente su temperatura para evitar que los cristales secos monten a los bordes de las bandejas, hasta llegar a la máxima posible, para reducir al mínimo el contenido de agua y disminuir así el riesgo de polarización y ataque del electrodo al comienzo de la electrolisis.

El electrolito debe ser puro⁽⁵⁾⁽²⁴⁾ ya que ciertas impurezas pueden ser las causantes de la polarización anódica; además la materia orgánica que podría contener el KHF_2 usado en su preparación quemaría dando carbon que en la cámara anódica es capaz de formar con el fluor compuestos explosivos⁽⁴⁾.

Es indispensable que el electrolito sea anhidro porque el agua interfiere en la descarga del fluor; así, por ejemplo, Frensdorff y Krefft⁽¹¹⁾ señalan que cuando en su celda el electrolito contenía más de 1% de agua el producto anódico no era más que oxígeno; con 0,7%, el ánodo se polarizaba y el fluor que se obtenía estaba impurificado con aquel otro gas.

Investigadores de la Hurshaw Chemical Company de los E.E.U.U. de N.A.⁽¹⁵⁾⁽²⁰⁾⁽²²⁾ encontraron que el fluoruro de litio disminu-

nuye el punto de fusión del electrolito de mediana temperatura y parece mejorar sus características humectantes, permitiendo que meta al carbón y evitando, dentro de ciertos límites, la formación de una capa continua de flúor que lo aislaría del electrolito. El fluoruro de aluminio parece tener el mismo efecto, aunque es rápidamente precipitado casi por completo por el barro que se forma en las celdas.

Según R.C.Downing y col. (6) el fluoruro de níquel tendría el mismo efecto que aquellas otras sales y a él se debería el buen comportamiento de las celdas que tienen el ánodo de ese metal y no a una habilidad especial de no polarizarse frente al agua. Es posible que el Cu^{++} presente en el electrolito de nuestra celda se comporte de la misma manera.

En nuestra celda estamos usando un KHF_2 preparado especialmente por "La Fluorhídrica S.A.", que ya hemos regenerado varias veces por lo que es muy puro. La cantidad necesaria para que su nivel, una vez fundido, llegue a 3 cm por encima de la tangente superior a la primera fila de agujeros del diafragma es 7,170 kg.

Hemos dicho ya (ver 3.4) que en nuestra celda se producen fenómenos de corrosión durante el funcionamiento, muy en especial en el diafragma, con el consiguiente ingreso de iones cúpricos al electrolito. Parte de ellos queda en solución, confiriendo color celeste claro al líquido y el resto se deposita en el cátodo en forma de polvo fino suelto, que es capaz de adsorber hidrógeno y llegar a flotar en el líquido.

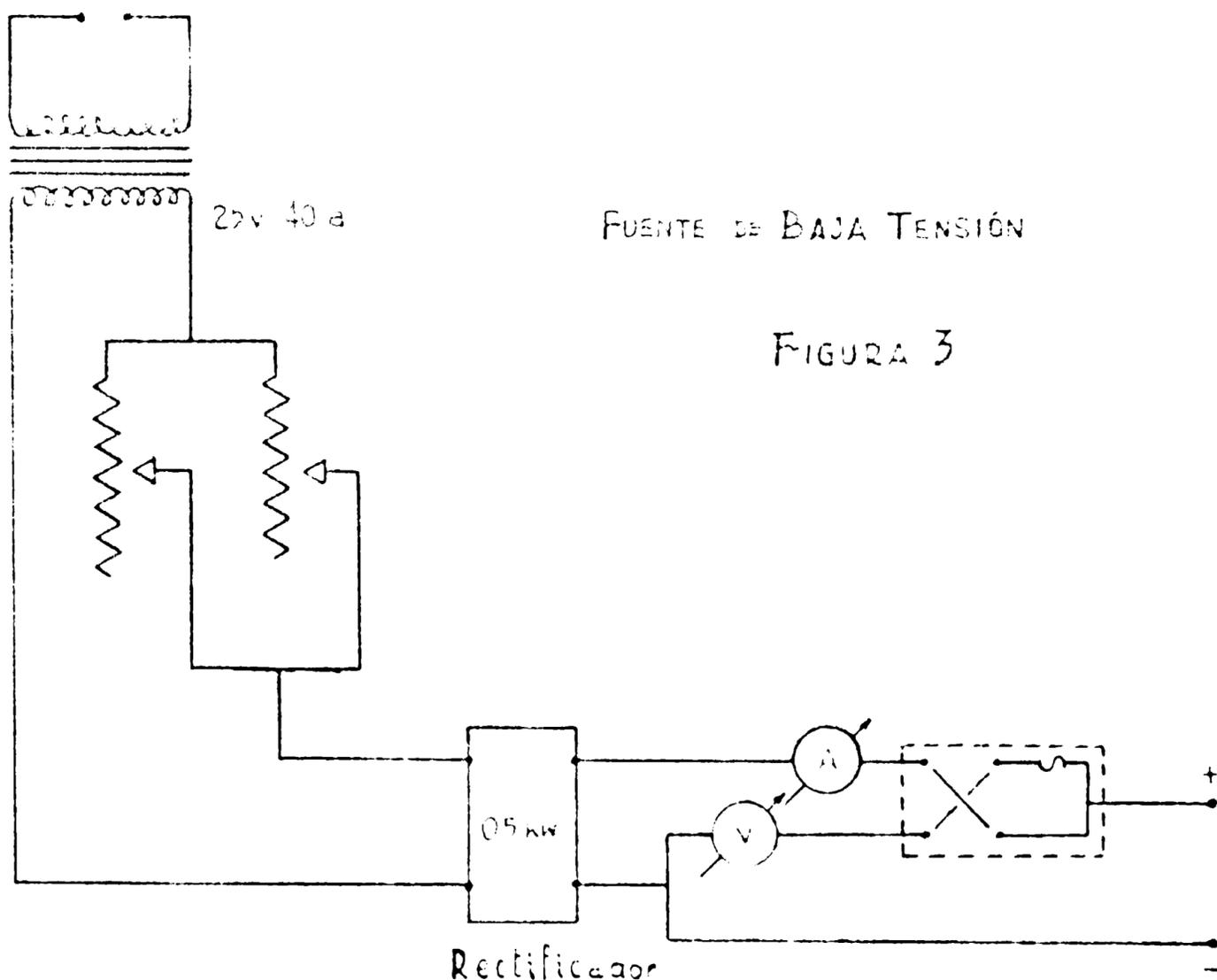
Otro de los inconvenientes del barro o sedimento es que interfiere en la circulación del electrolito y conduce a gradientes de temperatura y concentración.

Accesorios de la celda.

3.8. Fuente de corriente eléctrica continua, de baja tensión.

La instalación está esquematizada en la figura 3 y consta de un rectificador de oxido de cobre de onda completa, marca Guntzche, tipo 307C, capaz de suministrar corriente continua de 21 amperios a una tensión de 22,5 voltios, un transformador CGZ de 1 kw, provisto de varios secundarios, de los que usamos el de 25 voltios, que puede entregar hasta 40 amp., un par de resistencias variables de 8 ohmios y 5 kw, conectadas en paralelo para distribuir mejor el calor producido en ellas durante el funcionamiento, y otros accesorios, tales como voltímetro, amperímetro, etc., que no necesitan una descripción separada.

Es interesante consignar que en la industria se ensayó usar rectificadores en lugar de dinamos con la intención de dismi



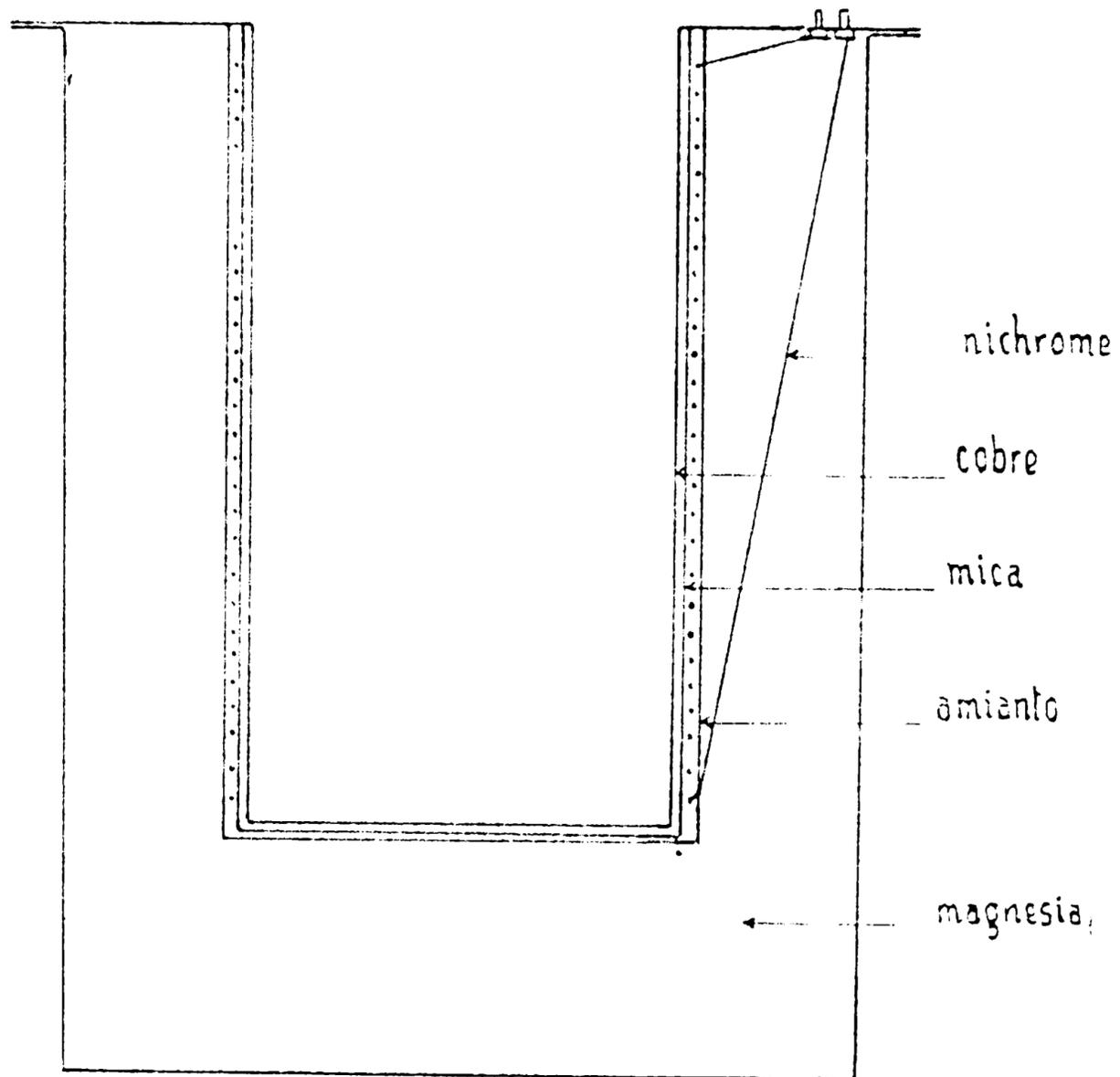
nuir la polarización en los electrodos, sin obtener resultados concluyentes.

3.9. Horno y aparato para la regulación de su temperatura

El horno está representado en la figura 4 y consta de un recipiente de cobre, soldado a la tapa, destinado a albergar la celda y de otro más grande, de hierro, que contiene al aislante térmico. Sobre la cara externa del primero de ellos, que está recubierta con mica, hay bobinados 19 m de alambre de nichrome de 1,0 mm de diámetro, 25 ohmios de resistencia y 2652 vatios de disipación, el que, a su vez, está recubierto de cartón de amianto. El conjunto entra ajustado en un cilindro de ese mismo material que fue colocado previamente en el recipiente exterior y rodeado con arcilla refractaria en polvo. La tapa está asegurada a la alata de aquél mediante bulones y a ella llegan los extremos de la resistencia que están conectados a bornes adecuados.

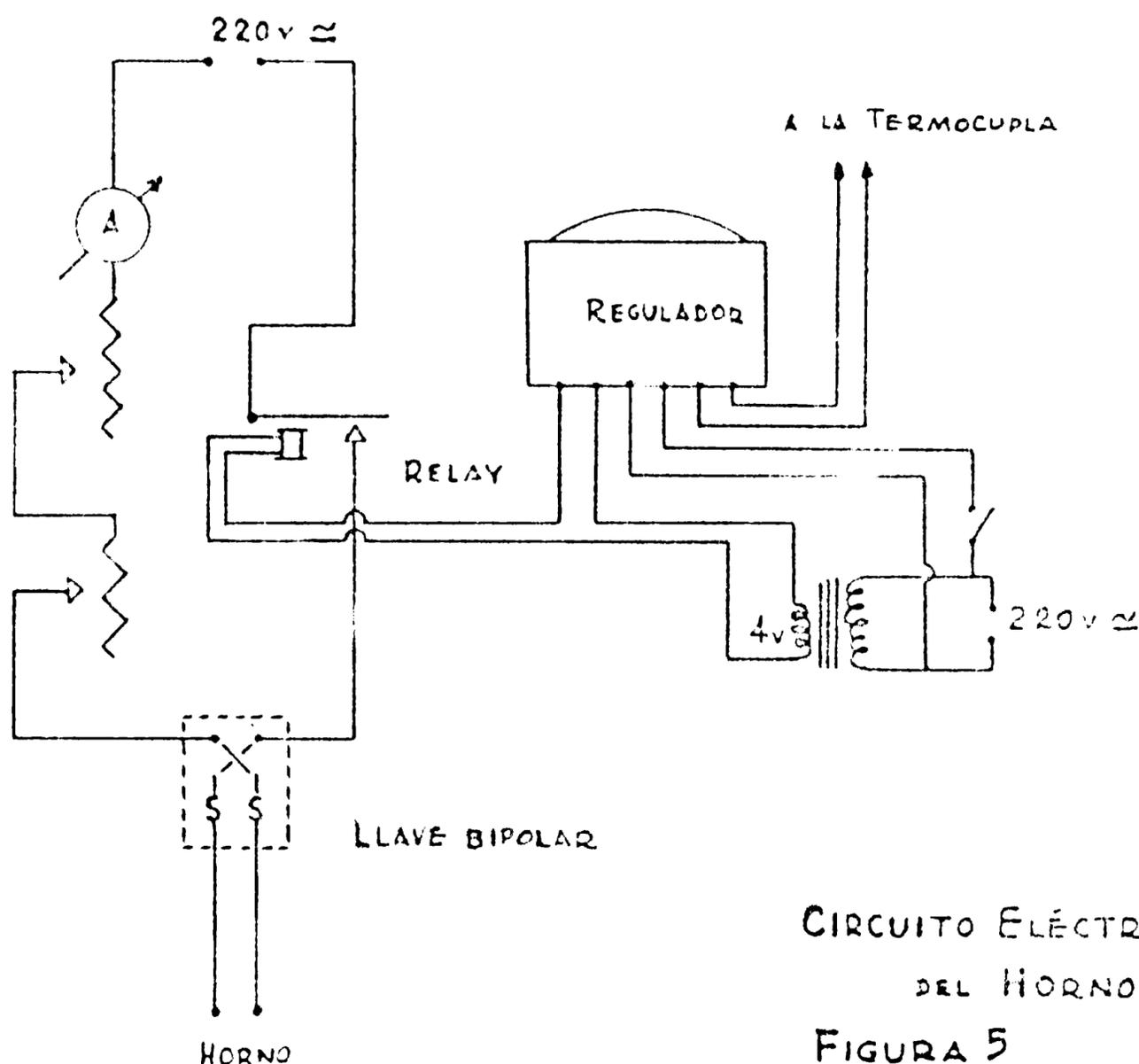
A la tensión de la línea (220 v) la resistencia permite el pasaje de una corriente de 8,8 amperios; sin embargo, aunque según los cálculos esa intensidad es menor que la que pueda tolerar trabajamos siempre por seguridad con valores menores; así, por ejemplo, para fundir el electrolito usamos entre 5 y 5,5 amp. y para mantenerlo a la temperatura de trabajo, entre 4,2 y 4,5 amp.

El circuito completo para el calentamiento está esquematizado en la figura 5. Su parte principal es el regulador de temperatura, de origen italiano pero de marca desconocida, que trabaja con una termocupla de chromel-alumel que va insertada en una de las vainas de cobre adosadas al diafragma de la celda. Las soldaduras frías de la termocupla están expuestas simplemente a la atmósfera fuera de la campana que alberga a la celda y la tensión generada por la diferencia de temperatura que se produce entre ellas y la punta caliente actúa sobre el milivoltímetro del aparato cuya



HORNO PARA LA CELDA ELECTROLÍTICA
FIGURA 4

aguja se desplaza a lo largo de una escala centígrada. El regulador tiene un pequeño motor eléctrico encargado de mover el localizador de la aguja y de accionar un relevador (interruptor de mercurio) cuando aquél la encuentra, interrumpiendo; en nuestro caso, la corriente que acciona el relevador exterior. La posición del localizador se regula desde afuera con una perilla adecuada que a la vez se desplaza a una aguja indicadora.



CIRCUITO ELÉCTRICO
DEL HORNO
FIGURA 5

Hemos colocado un relevador externo de doble contacto, capaz de admitir 10 amp en cada uno de ellos, para no arriesgar el del regulador. Su bobina trabaja con el secundario de 4 v de un transformador común de campanilla.

Con este equipo conseguimos que la temperatura del horno no varíe en más de 4° C, lo que es suficiente para nuestros propósitos.

4.0. Funcionamiento del equipo.

Colocado el recipiente-cátodo en el horno calefactor, lo cargamos con la cantidad ya indicada de electrolito molido en trozos pequeños y lo hacemos fundir mediante una corriente de 5 amp.;

esta operación dura generalmente unas cinco horas. Una vez fundido el electrolito y previa interposición de la junta aisladora de amianto, introducimos el sistema ánodo-diafragma (calentado previamente en estufa a alta temperatura para evitar la solidificación de sal en él, la que sería difícil de hacer fundir luego). Centrado el sistema, lo aseguramos a la aleta del cátodo mediante tres prensas en C, aisladas de la tapa y del cátodo con trozos adecuados de cartón de amianto. Unimos entonces el tubo de salida de la cámara anódica con el resto del aparato y conectamos los bornes de la fuente de baja tensión a los terminales respectivos. Hacemos pasar una corriente de baja intensidad (por ejemplo 2 amp) durante el tiempo necesario para eliminar los vestigios de agua que pudiera contener el electrolito (en el peor de los casos basta con media hora) y luego aumentamos lentamente la intensidad de la corriente (por ejemplo a razón de 12 amp/hora) hasta alcanzar el valor deseado.

No conviene aumentar bruscamente la intensidad de la corriente de electrólisis porque podría producirse un desprendimiento repentino de flúor que podría hacerlo rebasar el diafragma y poner en contacto con la mezcla de hidrógeno y aire contenida al comienzo en la cámara catódica, provocando su explosión (este peligro se salvaría lavando previamente la cámara con nitrógeno).

Una vez que el proceso electrolítico ha entrado en régimen, acostumbramos a buscar si hay pérdidas en las juntas de las cañerías que conducen el flúor ayudándonos con papel de yoduro de potasio-almidón, con una varilla de vidrio humedecida con solución concentrada de amoníaco o, simplemente, con el olfato, que es más sensible que esos reactivos aunque menos preciso para localizar los escapes.

Cuando el electrolito es fresco acostumbramos a mante-

ner su temperatura cercana a los 260°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) por las razones apuntadas en 3.7 y a medida que envejece aumentamos la temperatura para poder mantenerlo completamente fundido, aunque nunca hemos sobrepasado los 275°C porque nos hemos visto obligados a regenerar lo antes debido al cobre en polvo acumulado en él.

Para detener el funcionamiento de la celda cortamos la corriente de electrólisis, separamos la cámara anódica del resto del aparato y dejamos que los gases almacenados en la celda difundan a la atmósfera, lo que requiere entre 10 y 15 minutos. Quitando entonces las prensas en C levantamos lentamente la cabeza de la celda, con las debidas precauciones, hasta que las cámaras anódica y catódica se pongan en comunicación. Si se produce explosión, debido a la mezcla detonante que puede quedar en aquella última, la bajamos nuevamente y volvemos a repetir la operación hasta que cesen los estallidos (en general sólo es necesario hacerlo 1 ó 2 veces).

Retirada la cabeza, desconectamos el horno y cerramos el recipiente catódico con una tapa de cobre, interponiendo la junta-aislación de amianto y asegurando el cierre con las prensas en C.

5.0. Características y comportamiento de la celda

5.1. Relación tensión-intensidad

Hemos indicado ya que el potencial medido para la celda: $\text{H}_2 : \text{KF, HF} : \text{F}_2$ entre electrodos de platino platinizado y a 0°C es de $2,768\text{ v.}$ (11). En la práctica las celdas no trabajan ni con ese electrolito ni en esas condiciones y tampoco son reversibles por lo que no es de extrañarse que en esos casos la tensión necesaria para lograr la producción de flúor sea mucho mayor que aquel valor.

La tensión a aplicar entre los bornes de una celda debe vencer las siguientes resistencias y fuerzas contraelectromotora

ces: a) resistencia de la unión soporte-ánodo, b) resistencia del ánodo mismo, c) sobrevoltaje del flúor en él y posible polarización por concentración y por formación de película gaseosa aislante, d) resistencia del electrolito, e) sobrevoltaje del hidrógeno en el cátodo y también polarizaciones, f) resistencias de ese electrodo.

a) Hemos visto ya en 3.2 que la vida de la unión soporte ánodo determina en general la de la celda, pues al formarse en ella la película que aísla el electrodo de su soporte crea una resistencia que puede llegar a ser lo suficientemente grande como para tornar antieconómico el funcionamiento del aparato en esas condiciones. Discutimos también la forma en que se ha resuelto ese problema.

b) La resistencia del ánodo mismo es despreciable. Es interesante consignar que la del grafito es 4 veces menor que la del carbón.

c) Por comparación con lo que ocurre con otros elementos gaseosos, tales como hidrógeno, oxígeno, halógenos, etc., los que, para descargarse en electrodos distintos del de platino platinizado, exigen un potencial mayor que el standard, podemos deducir que lo mismo ocurre con el flúor. No sabemos que se hayan determinado los valores exactos de ese sobrepotencial para los distintos ánodos y electrolitos, pero podemos deducirlos aproximadamente de las caídas parciales de tensión observadas entre ánodo y diafragma en las distintas celdas o, en un caso especial, entre ánodo y un electrodo auxiliar colocado frente a él (la caída de potencial medida entre ambos se debe casi totalmente al fenómeno en estudio). Así, por ejemplo, para el electrolito de mediana temperatura, de composición $KF \cdot 1,8HF$, Schumb y col. ⁽²⁷⁾ encontraron a $100^{\circ}C$ y para una densidad de corriente de 128 amp/71e^2 ($13,8 \text{ amp/cm}^2$) una caída de tensión entre ánodo y electrodo de prueba igual a $5,4 \text{ v}$

(caída total: 9,3 v).

Para el electrolito de alta temperatura Fowler y col. (5) encontraron caídas de tensión entre ánodo y diafragma comprendidas entre los 4,0 y 5,0 v, correspondientes a densidades de corriente de 300 a 325 amp/pt² (32,4 a 35,1 amp/dm²) y temperaturas de 260 a 310° C.

En nuestra celda, que tiene ánodo de grafito y no de carbón como la anterior, para una densidad de corriente de 128 amp/pt² (13,8 amp/dm²) y 265° C encontramos un valor mínimo de 6,15 v.

De los datos de Downing y col. (6) podría deducirse que la sobretensión de descarga del flúor en el níquel es menor que en el carbón, pues celdas iguales con ánodos de esas sustancias trabajan a 7,0 y 8,1 v, respectivamente, para una misma densidad de corriente.

La magnitud del sobrepotencial, así como la de la polarización por concentración (disminuida de la concentración de los iones a descargar, en las cercanías del electrodo, provocada por deficiente de agitación) depende de manera directa de la densidad de corriente.

Cuando la densidad de corriente se hace demasiado grande, el electrodo puede quedar cubierto, como ya lo hemos mencionado, por una película continua de gas que lo aísla del electrolito; en las celdas abiertas se puede observar entonces que se produce una descarga luminosa alrededor del ánodo, el que, en caso de ser de carbón o grafito, llega a desintegrarse. Formada la película gaseosa la tensión de la celda se eleva muchísimo y para volverla a su valor normal es necesario destruir la capa aislante, lo que se puede lograr, por ejemplo, invirtiendo temporariamente la polaridad (24), aumentando la tensión aplicada hasta volver a hacer pasar la corriente normal de electrólisis (9)(10), etc. Vimos ya que para prevenir o retardar la aparición de este tipo de polarización (3.7)

entre otros recursos está el de agregar al electrodo ciertos fluoruros metálicos para mejorar sus cualidades humectantes.

A este tipo de polarización anódica se agrega la que se reduce cuando el electrolito tiene agua (ver 3.7), la que es tanto o más peligrosa que la anterior para la vida de los ánodos de carbón o grafito. Hemos señalado que los de níquel no son sensibles al agua, por eso, en algunas celdas industriales se colocan algunos electrodos auxiliares de ese metal que se utilizan exclusivamente para eliminar aquella sustancia del electrolito.

d) Con respecto a la resistencia del electrolito de las celdas de temperatura mediana disponemos de los datos obtenidos por algunos investigadores, así por ejemplo, Schumb y col.⁽²²⁾ y Downing y col.⁽²⁶⁾ dan gráficos que muestran la dependencia de la conductividad específica del electrolito con la temperatura y el porcentaje de HF.

Para el bifluoruro de potasio sólo contamos con las observaciones realizadas por Fowler y col.⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾, quienes comprobaron que entre los 260 y los 270° C el electrolito parece tener la máxima conductividad.

Es importante controlar bien la composición y la temperatura del electrolito porque estas variables tienen papel importante en la polarización de la celda.

e) La sobretensión que el hidrógeno requiere para descargarse en los cátodos de las celdas debe depender del estado de la superficie del electrodo, de la pureza del material con que éste está hecho, de la temperatura, de las impurezas contenidas en el electrolito, de la presión externa, de la densidad de corriente (en relación directa con ella), etc..

Dijimos ya en 3.4 que los diaframas actúan en las celdas como pantallas provocando fenómenos secundarios. Allí vimos

que aquéllos llegan a comportarse como electrodos dobles adquiriendo cargas superficiales de signos contrarios a las de los electrodos que enfrentan. Según Schumb y col. ⁽²²⁾ al aumentar mucho la densidad de corriente en la celda de mediana temperatura la cara anódica del diafragma tiende a hacerse pasiva, con el aumento consiguiente del potencial diafragma-cátodo mientras que la catódica retiene su actividad y el voltaje ánodo-diafragma varía poco; todo ocurre prácticamente como si se produjese la polarización del cátodo.

Otra de las causas que pueden provocar la polarización del cátodo es la desconcentración de iones en su cercanía, causada por disminución de la temperatura y, por ende, por el aumento de la viscosidad del electrolito (que es provocado también por la disminución de la concentración del H_2 , consumido por el proceso electrolítico), por acumulación de barro de cobre o por mal diseño. La única vez que en nuestra celda se polarizó el cátodo (en unos 3 v.) pudimos comprobar que el fenómeno coincidió con la producción anormalmente grande de polvo de cobre.

En nuestra celda la polarización catódica es muy pequeña ya que, por ejemplo, para una caída total de potencial de 7,15 v., sólo 1,0 corresponden a cátodo-diafragma. Esto se debe a la gran superficie del electrodo, que es unas 10 veces mayor que la del ánodo. Nuestro valor es cerca de 1 voltio inferior al que dan Fowler y col. ⁽⁹⁾ para su celda (por el contrario en la nuestra la tensión ánodo-diafragma es precisamente alrededor de 1 v mayor).

f) La resistencia del cátodo mismo es en todos los casos despreciable ya que los materiales usados en su construcción (el cobre en nuestro caso) son buenos conductores de la electricidad.

Como ejemplo de las tensiones medidas entre los elemen

tos de nuestra celda, sirven los valores obtenidos en una de las experiencias y consignados en la Tabla I, en función de la densidad creciente de corriente anódica.

5.2. Eficiencia de la celda.

Sabemos que en las celdas no se obtiene la cantidad de flúor que correspondería a la calculada para la corriente que las atraviesa, debido a los fenómenos de corrosión, los que, en general, son tanto más intensos cuanto mayores son la densidad de corriente en los electrodos y la temperatura del electrolito.

Los fenómenos de corrosión se producen fundamentalmente en las partes de las celdas que están sumergidas en el electrolito, pero esto ocurre en especial en los ánodos y diafragmas. En condiciones normales los ánodos metálicos son muy atacados por el flúor dando en parte fluoruros insolubles en el líquido y en parte iones que se depositan en el cátodo. Así, por ejemplo, el ánodo de platino de la celda de Moissan se corroía tanto que sólo un 20 a 30% de la corriente se traducía en flúor; los ánodos de níquel (celdas de temperatura mediana) son también atacados rebajando el rendimiento de corriente al 70%. En cambio los ánodos de carbón y grafito sufren en ellas una menor corrosión dando rendimientos de corriente comprendidos entre el 90 y el 95%.

En 3.4 mencionamos que debido a la aparición de bipolaridad los diafragmas se corroen en las caras que enfrentan a los cátodos dando iones metálicos que se descargan posteriormente en aquéllos y, que, simultáneamente con el proceso de disolución, en la otra cara se forma hidrógeno que reacciona con el flúor acumulado en la cámara anódica reduciendo su cantidad y con ello el rendimiento de corriente.

Tabla 1

1	d	a	b	c	t
4,4	3,8	5,8	5,2	0,6	258
6,1	5,3	6,3	5,7	0,6	260
7,8	6,7	7,0	6,4	0,6	261
9,5	8,2	7,2	6,6	0,6	262
11,2	9,6	7,3	6,6	0,7	262
12,9	11,1	7,5	6,8	0,7	259
13,9	12,0	7,5	6,8	0,7	261
14,8	12,8	7,6	6,9	0,7	262
15,6	13,5	7,7	7,0	0,7	262

1: intensidad de corriente, en amperes

d: densidad anódica de la corriente, en amp/cm²

a: tensión entre ánodo y cátodo, en voltios

b: " " ánodo y diafragma,

c: " " cátodo y diafragma,

t: temperatura del electrolito, en grados Celsius.

La eficiencia porcentual de corriente r de la celda, expresada mediante la ecuación:

$$r = \frac{F_2 \text{ obtenido} \times 100}{F_2 \text{ teórico}}$$

puede ser determinada por distintos procedimientos, de los que el más simple es el citado por Cady⁽³⁾ y por Downing⁽⁶⁾ que consiste en eliminar el fluoruro de hidrógeno contenido en el flúor que sale de la celda, mediante NaF, que lo absorbe transformándose en NaHF₂, o por simple condensación con nieve carbónica-alcohol, y llenar con el gas así purificado un recipiente evacuado de volumen conocido, provisto de manómetro; conocida la pureza del flúor y el tiempo que el recipiente tardó en llenarse, se puede calcular el rendimiento de corriente de la siguiente manera: el número de

moles n de flúor puro producido en el lapso t está dado por:

$$n = \frac{p \cdot V \cdot C}{100 \cdot R \cdot T}$$

en la que p es el incremento de presión observado en el recipiente de volumen V y temperatura absoluta T y C es la concentración del flúor en el gas (expresada en volúmenes %).

El número n' de moles de flúor que la corriente de intensidad I debería haber descargado en el tiempo t (expresado en segundos) es:

$$n' = \frac{I \cdot t}{2 \times 96500}$$

Por ende, el rendimiento porcentual r de la corriente está dado por

$$r = \frac{100 \cdot n}{n'} = \frac{193000 \cdot p \cdot V \cdot C}{R \cdot T \cdot I \cdot t} \quad (I)$$

Otros procedimientos usados para la determinación del rendimiento de corriente son: 1) conversión del flúor a cloro (previa eliminación del HF) haciendo pasar el gas por un tubo de cobre relleno con cloruro de calcio, absorción del cloro en solución de hidroxido de sodio y valoración por yodometría⁽⁶⁾.
2) Conversión del F_2 a HF por combustión en hidrógeno y determinación gravimétrica del ácido previa absorción en NaF⁽²⁴⁾.
3) Conversión a tetrafluoruro de silicio y determinación volumétrica del gas formado⁽¹⁶⁾.

La eficiencia de energía o poder, definida como el producto de la eficiencia de corriente por el cociente entre la tensión teórica de descomposición y la observada, es baja en general debido a las resistencias óhmicas, a las fuerzas contraelectromotrices y a las polarizaciones.

Suponiendo una tensión teórica de descarga para el ánion flúor igual a 2,85 v, las celdas de temperatura mediana y ánodos de carbono trabajan, según Cady⁽⁴⁾ con eficiencia de

corriente de 90 a 95% y de energía de 29,1 a 32,0%; las de ánodo de níquel lo hacen respectivamente a 70 y 20%. La de alta temperatura de Fowler y col. (9)(10), a 10 y 36,6% y las de laboratorio de este tipo, con eficiencia generalmente menor (por ejemplo Simons (24) da para su celda una eficiencia de corriente comprendida entre el 75 y el 85%).

Debes estar decir que la eficiencia eléctrica de todas las celdas disminuye con el aumento de la densidad de corriente debido a las razones ya expuestas, y con la edad de la celda por envejecimiento de los contactos, acumulación de barro, etc.

Para nuestra celda determinamos el rendimiento de corriente con el procedimiento del recipiente evacuado. En una de las experiencias obtuvimos los datos siguientes:

$$e = 94,7\%$$

$$p = 740 \text{ Torr}$$

$$v = 3,2 \text{ l}$$

$$i = 12,6 \text{ amp.}$$

$$t = 42 \text{ minutos}$$

$$T = 298^\circ \text{ K (25}^\circ \text{ C)}$$

$$R = 0,0821 \text{ l.atm/}^\circ\text{K.mol}$$

Reemplazándolos en la ecuación I tenemos:

$$r = \frac{94,7 \times 740 \times 3,2 \times 193000}{0,0821 \times 298 \times 12,6 \times 42 \times 60 \times 760} = 74\%$$

El bajo rendimiento de corriente coincidió en este caso con la formación de mucho polvo de cobre.

6. Explosiones.

Son causadas por las mezclas de hidrógeno-aire o al ponerse en contacto fuera con hidrógeno. Las primeras se producen exclusivamente en la cámara catódica cuando en ella se mezclan ambos gases, lo que puede ocurrir al comienzo de la operación o

al final de ella (al desarmar la celda) cuando no se hace purga con nitrógeno, o durante la electrólisis misma al entrar aire en la cámara o, por último, al desarmar la celda cuando el barro ha retenido mucho hidrógeno (ver Gall y Miller⁽¹²⁾).

Formada la mezcla detonante basta una burbuja de flúor para hacerla explotar. Aquélla puede llegar a la cámara catódica al ser arrastrada por el electrolito o el polvo de cobre que está suspendido en él, al rebasar la barrera del diafragma debido a una sobrepresión en la línea del flúor, o simplemente por producirse alguna pérdida en la parte del diafragma que separa las cámaras que almacenan los gases.

Se previenen estas explosiones haciendo buenos cierres, colocando trampas adecuadas en la línea del hidrógeno, lavando con N_2 la cámara catódica al iniciar y al terminar la electrólisis, esperando para dar oportunidad que se desprenda el hidrógeno atrapado en el sedimento. Las consecuencias de las explosiones se mitigan colocando discos de seguridad ("explosión vents") en la tapa de la celda.

Las explosiones de las mezclas de hidrógeno con el flúor se pueden producir en cualquiera las dos cámaras, en la catódica cuando aumenta demasiado la presión en la línea del flúor y éste rebasa el diafragma; en la anódica por disminución de la presión en la línea del flúor o por aumento en la del otro gas o cuando se desprende mucho hidrógeno en la cara anódica del diafragma (ver 3.4) (cuando este fenómeno no es muy intenso o quizá también cuando a la cámara anódica lleva mucho polvo de cobre cargado de hidrógeno es posible oír una crepitación debido a la producción continua de pequeñas explosiones).

Queda un tipo menos importantes de explosiones por considerar: el de las menos frecuentes provocadas por compuestos que

se forman en la cámara anódica entre el flúor y la materia orgánica que accidentalmente pudiera ingresar a ella⁽⁴⁾(12).

7.0. Conclusiones.

A pesar del poco tiempo que nuestra celda ha sido puesta a prueba nos atrevemos a afirmar que funciona bien, pero a la vez pensamos que es posible mejorar su rendimiento y tornar más seguro su manejo si se le hacen algunas modificaciones, tales como: a) reemplazar el ánodo actual por uno de mayor diámetro para aumentar la superficie activa y poder trabajar así a mayores intensidades; b) agregar un cátodo separado, cilíndrico, de cobre, de altura igual a la de la porción perforada del diafragma y que diste de éste lo mismo que el ánodo, para reducir al mínimo el ataque a las porciones "sólidas" de la barrera; c) mantener el recipiente de electrólisis al mismo potencial que el nuevo cátodo para impedir su corrosión; d) mejorar el cierre entre la tapa, el cátodo y el recipiente; e) colocar en la cámara catódica un tubo de entrada para nitrógeno; f) poner en la boca de salida del hidrógeno una trampa adecuada para impedir la formación de mezcla detonante.

- - - - -

Bibliografía

- (1) Argo, W. L., Mathers, F. C., Humiston, B. y Anderson, C. O.,
Trans. Electrochem. Soc. 35, 335 (1919).
- (2) Cady, G. H., J. Am. Chem. Soc. 56, 1431 (1934).
- (3) Cady, G. H. en Inorganic Syntheses, H. S. Booth editor,
vol. I, p. 142, McGraw-Hill, New York, 1939.
- (4) Cady, G. H. en Fluorine Chemistry, J. H. Simons editor,
vol. I, p. 293, Academic Press, New York, 1950.
- (5) Dennis, L. H., Veeder, J. H. y Hochow, E. G., J. Am. Chem. Soc.
53, 3263 (1931).

- (6) Downing, R.C. y col. en Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds, Ch. Slessor y S. Schram editores, p. 31, McGraw-Hill, New York, 1951.
- (7) du Pont de Nemours, E.I., and Co., Technical Service Bulletin n° 13, "Teflon", (1949).
- (8) du Pont de Nemours, E.I., and Co., Information Bulletin No. X-7, "Teflon", Molding Techniques, Wilmington (1950).
- (9) Fowler, K.D., Burford, W.D., Anderson, H.C., Hamilton, J.H. y Weber, C.E., Ind. Eng. Chem. 39, 266 (1947).
- (10) Fowler, K.D., Burford, W.D., Anderson, H.C., Hamilton, J.H. y Weber, C.E. en Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds, Ch. Slessor y S. Schram editores, p. 113, McGraw-Hill, New York, 1951.
- (11) Frødenhagen, K. y Krefft, O., Z. Elektrochem. 35, 670 (1929).
- (12) Gall, J.F. y Miller, H.C., Ind. Eng. Chem. 39, 262 (1947).
- (13) Latimer, W.M. y Hildebrand, J.H., Reference Book of Inorganic Chemistry, p. 159, The McMillan Co., New York, 1940.
- (14) Lebeau, P. y Damiens, A., Compt. rend. 181, 917 (1925).
- (15) Long, K.E., Swinehart, C.F. y Whitaker, G.C. en Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds, Ch. Slessor y S. Schram editores, p. 38, McGraw-Hill, New York, 1951.
- (16) Meyer, F. y Sandow, W. / ^{Ber.} 54, 759 (1921).
- (17) Moissan, H., Compt. rend. 102, 1543 (1886).
- (18) Moissan, H., Compt. rend. 110, 276 (1890).

- (19) Murray, R.L., Osborne, S.G., Stuart, K.E. en Preparation, Properties and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds, Ch. Slessor y S. Schram editores, p. 78, McGraw-Hill, New York, 1951.
- (20) Pinkston, J., Ind. Eng. Chem. 39, 255 (1947).
- (21) Ruff, O., "Die Chemie des Fluors", Joseph Springer, Berlin, 1920.
- (22) Schumb, W.C., Young, R.C. y Radimer, K.J., Ind. Eng. Chem. 39, 244 (1947).
- (23) Simons, J.H., J. Am. Chem. Soc. 46, 2175 (1924).
- (24) Simons, J.H. en Inorganic Syntheses, H.S. Booth editor, vol. I, p. 138, McGraw-Hill, New York, 1939.
- (25) Treadwell, F.P. y Hall, W.T., Analytical Chemistry, vol. II, p. 510, J. Wiley and Sons, New York, 1942.

CAPITULO 2

Purificación y análisis del flúor

1.0. Impurezas contenidas en el flúor producido por las celdas electrolíticas.

Las impurezas que contaminan al flúor bruto pueden provenir del electrolito o de los ánodos, cuando son de carbón o grafito.

Las provenientes del electrolito pueden ser divididas en: a) inevitables y b) provenientes de otras impurezas contenidas accidentalmente en él. En el primer grupo están comprendidos el HF y las pequeñísimas partículas de electrolito solidificado arrastrados por el gas: La cantidad del fluoruro de hidrógeno depende (ver 1.0 y 3.7, capítulo 1) de la composición del electrolito y de la temperatura, variables que deben mantenerse dentro de límites que permiten asegurar una tensión de HF lo suficientemente baja como para reducir al mínimo el arrastre y, con ello, el trabajo posterior de purificación. En general, cuando las celdas de temperaturas mediana y alta trabajan correctamente producen en los ánodos un gas que contiene $6 \pm 2\%$ de fluoruro de hidrógeno.

Cuando el desprendimiento gaseoso es muy intenso y/o cuando la viscosidad del electrolito es alta las burbujas arrastran gotitas del líquido que se depositan en gran parte en las superficies de conducción formando una costra que puede llegar a obturarlas; el resto queda en suspensión en la corriente gaseosa. Es importante entonces agrandar los diámetros de los tubos conductores de los gases en las proximidades de las celdas para disminuir el riesgo de obturación.

El segundo grupo de impurezas provenientes del electrolito se origina, como ya dijimos, en sustancias extrañas al elec-

electrolito mismo, formadas por aniones distintos del flúor, los que, por requerir menores potenciales de descarga serían liberados antes que o junto con él. En este grupo entrarían los aniones de los otros halógenos, el hidroxilo proveniente del agua, el sulfato, el fluosilicato; de ellos, los primeros desaparecen al comienzo de la electrólisis dando los halógenos correspondientes; el anión sulfato ataca a los ánodos que contienen carbono oxidándolo a anhídrido carbónico; el fluosilicato se descargaría dando flúor y tetrafluoruro de silicio; el hidroxilo, proveniente del agua contenida originalmente en el electrolito o en el fluoruro de hidrógeno usado para la regeneración, se descarga también antes que el flúor dando oxígeno, a veces ozono, óxido de diflúor y anhídrido carbónico.

El agua proveniente del electrolito mal secado es descompuesta en las primeras etapas de la electrólisis y su cantidad disminuye a medida que transcurre el proceso, terminando por desaparecer; la que ingresa con el ácido de regeneración se descompone también de inmediato. En el primer caso la cantidad de los gases originados por el agua es máxima al comienzo de la operación y va disminuyendo hasta anularse; en el segundo, después de un cierto lapso, alcanza un valor constante. Estas relaciones pueden ser bien apreciadas en el gráfico que dan Downing y sus colaboradores⁽¹⁾ en el que representan la pureza del gas producido por su celda en función del tiempo transcurrido desde el comienzo de la electrólisis; también son de valor los resultados de los análisis realizados por Miller y Bigelow⁽⁵⁾ para su celda de alta temperatura. En aquel gráfico se puede ver que el comienzo de la operación el gas producido contiene apenas un 25% de flúor, siendo el resto oxígeno (50%) y óxido de diflúor (25%) y que la máxima concentración del halógeno recién se obtiene a los 15.000 amperes-hora; en cambio, en la celda de los autores mencionados en segundo

término, y en especial cuando trabaja con un electrolito deshidratado previamente con flúor, la concentración de éste en el gas es desde un comienzo mucho mayor, excediendo el 94%.

De las impurezas originadas por los ánodos de carbón o grafito mencionamos ya al anhídrido carbónico formado por oxidación del carbono, sucedámonos por citar a los fluoruros de carbono, de los que han sido identificados el tetrafluorometano y el hexafluoroetano. Según Schmitz y Schumacher⁽⁷⁾ esas sustancias pueden llegar a ser un 10% del volumen del gas producido, sin embargo Meyer y Sandow⁽⁴⁾ encontraron como máximo un 0,2%. En todos los métodos de análisis esos fluoruros quedan incluidos en los gases inertes.

Para tener una idea de la composición de los gases generados por las celdas de temperatura media podemos citar la del producido, en promedio, por la celda de Murray y col.⁽⁶⁾ (previa eliminación del fluoruro de hidrógeno):

F ₂	:	99,0 - 99,4 %
CO ₂	:	0,12 - 0,14%
O ₂	:	0,3 - 0,5 %
Inertes	:	0,1 - 0,4 %

Para las de alta temperatura sirven, por ejemplo, los resultados de Miller y Bigelow⁽⁵⁾:

F ₂	:	94,8 %
CO ₂	:	0,71%
O ₂	:	3,7 %
Inertes	:	0,79%

No hicimos nosotros un estudio especial del gas producido por nuestra celda pues lo analizamos solamente cuando las experiencias de cinética lo requerían. Con el procedimiento anal

lítico del mercurio (ver 3.0), que no permite diferenciar a las impurezas, los valores obtenidos han oscilado entre el 92 y el 98,4%. Es necesario dejar constancia que el gas analizado ha sido siempre el almacenado en el depósito (ver descripción del aparato usado para el estudio cinético) por lo que la concentración de flúor en él dependió del grado de evacuación y purga alcanzado en él y en la tubería que lo comunicaba con la célula

2.0. Purificación.

Froning y col. ⁽³⁾ hicieron un estudio completo sobre la eliminación del fluoruro de hidrógeno del gas producido por las celdas y llegaron a la conclusión de que el mejor procedimiento consiste en enfriar al flúor bruto a presión normal, para condensar gran parte del HF, y absorber el resto en fluoruro de sodio o potasio, tal como lo hicieron Moissan, Ruff y otros.

Estudiando la relación existente entre la temperatura, la presión y la concentración de equilibrio del HF en un gas no condensable, pudieron calcular y confirmar experimentalmente que enfriado a -70°C y a -78°C el gas retiene respectivamente 4 y 2% de HF; esos porcentajes podrían ser reducidos por compresión pero los inconvenientes que esta operación traería aparejados no llegarían a compensar el beneficio. Midióron también la tensión de vapor del fluoruro de hidrógeno sobre $\text{NaF} \cdot x\text{HF}$, en presencia de nitrógeno y, por extrapolación, encontraron que a 25°C es igual a 0,01 Torr, lo que equivale a 0,001 vol % de HF en el gas.

También determinaron la velocidad con que el fluoruro de sodio en lentes absorbe al HF a distintas temperaturas y de sus datos es posible deducir que a 25°C bastan aproximadamente 0,4 seg de contacto para reducir la concentración del HF en el gas que lo contiene de 4 a 0,01 vol%. Esas lentes son capaces de absorber al HF mol a mol con eficiencia del 100% antes que la

tensión de vapor del HF comienza a subir y además pueden ser regeneradas varias veces, por simple calentamiento a 275-300° C en corriente de nitrógeno, antes que se desmenucen demasiado.

En la industria se trabaja con las lentejas a 100° C para impedir la formación de fluoruros ácidos semifluidos que son capaces de obstruir los absorbedores; a esa temperatura la tensión de equilibrio del HF es de 1,4 Torr, que equivale a 0,18 vol. % en el gas inerte.

Dada la bajísima presión parcial residual de HF garantizada por el procedimiento de purificación descrito, a él hemos recurrido nosotros.

Al no disponer del absorbente en lentejas tuvimos que prepararlo en gránulos de porosidad suficiente para asegurar una gran superficie de contacto con el gas. Para ello usamos carbonato de potasio puro que disolvimos en agua destilada y neutralizamos con bifluoruro de potasio recristalizado, trabajando en recipientes de cobre para evitar la contaminación con sílice; concentramos la solución resultante hasta obtener una pasta espesa y proseguimos el calentamiento removiendo la masa para obligarla a granularse; conseguido esto completamos la desecación a 160° C en estufa. Molimos los terrones y tamizamos el producto obtenido, clasificándolo en tres fracciones: 1ª) pasó tamiz de 2" y quedó retenido en el de 1/4", 2ª) pasó por este último y fue retenida por el de 4 mallas/pulgada y 3ª) quedó retenida en el 10 mallas/pulgada. Como el fluoruro de potasio es muy higroscópico volvimos a calentar en estufa las fracciones obtenidas y luego cargamos los absorbedores, que están esquematizados en la figura 6, colocando primero una capa de los gránulos más gruesos hasta cubrir las campanas de distribución (para disminuir el riesgo de obturación) y completando luego la carga con una mezcla de las otras

dos fracciones. El absorbente así preparado quedó muy poroso y libre de polvo y pudo ser distribuido homogéneamente en las torres para asegurar un buen contacto con el gas.

En la figura 7 está representado el aparato que usamos para la purificación del gas producido por nuestra celda; fue construido enteramente en cobre con soldaduras de plata y estaño al 50%. La trampa, colocada inicialmente, con la intención de enfriar el gas con mezcla de nieve carbónica y etanol, está destinada

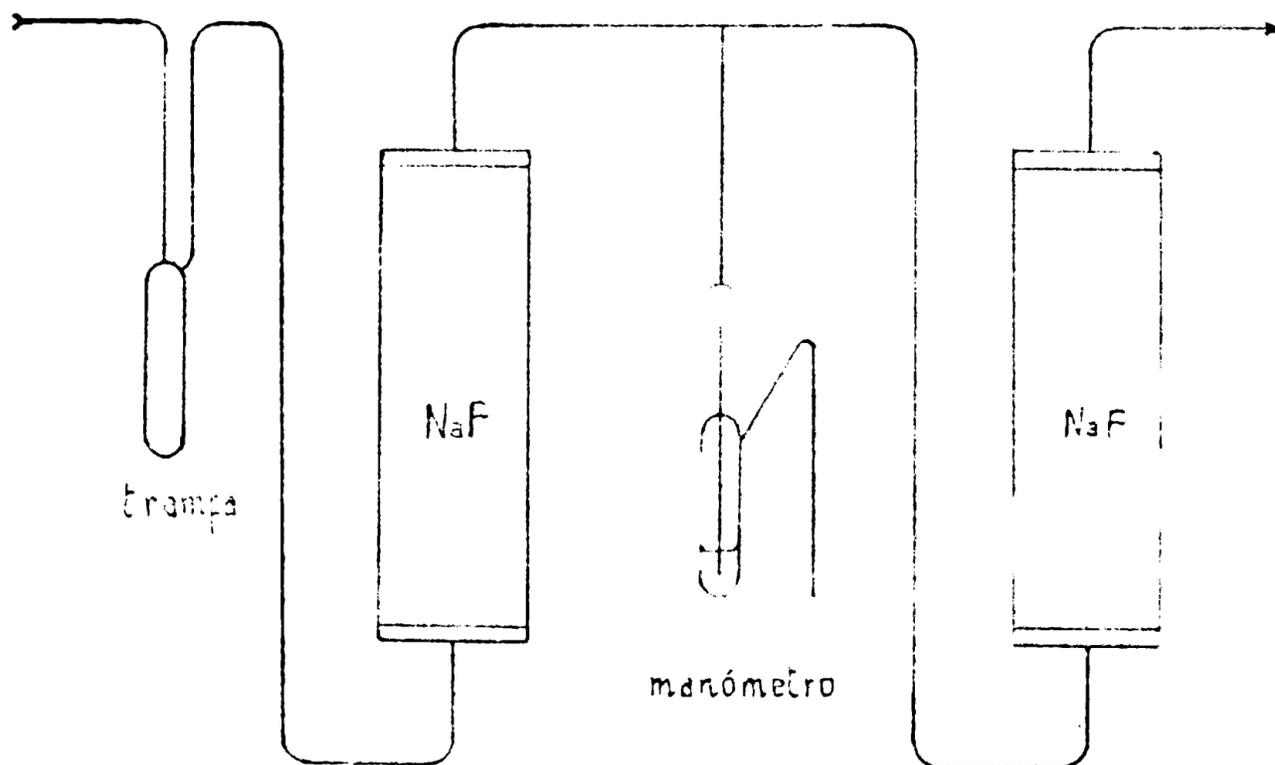


DETALLE DE UN ABSORBEDOR
FIGURA 6

da solamente a mantener el sólido arrastrado por el gas pues la gran cantidad de KF colocado en las torres, sumada a la pequeña producción de flúor, hace que el absorbente sea capaz de mantenerse en buenas condiciones durante mucho tiempo, sin requerir la separa-

ción previa de gran parte del HF por enfriamiento.

Las otras impurezas contenidas en el flúor libre de HF pueden ser separadas por destilación fraccionada; sin embargo, dado que esta operación requiere grandes cantidades de nitrógeno líquido, sólo es practicable cuando es posible asegurarse la provisión continua de aquellos líquidos refrigerantes, cosa que para nosotros es siempre difícil. Además en nuestro caso no se justificaba una purificación tan completa porque las sustancias que acompañaban al flúor resultaron inertes frente al dióxido de cloro, como lo pudimos comprobar a través de las muchas experiencias realizadas con cargas de flúor de distinta pureza, para todas las cuales los resultados fueron concordantes.



APARATO PURIFICADOR DEL FLÚOR

FIGURA 7

3.0. Análisis del flúor.

Los métodos realmente prácticos propuestos para analizar el flúor se basan en la reacción del elemento con las siguientes sustancias: a) mercurio, b) fluoruro y cloruro de sodio, c) ácido yodhídrico. Discutiremos cada caso por separado:

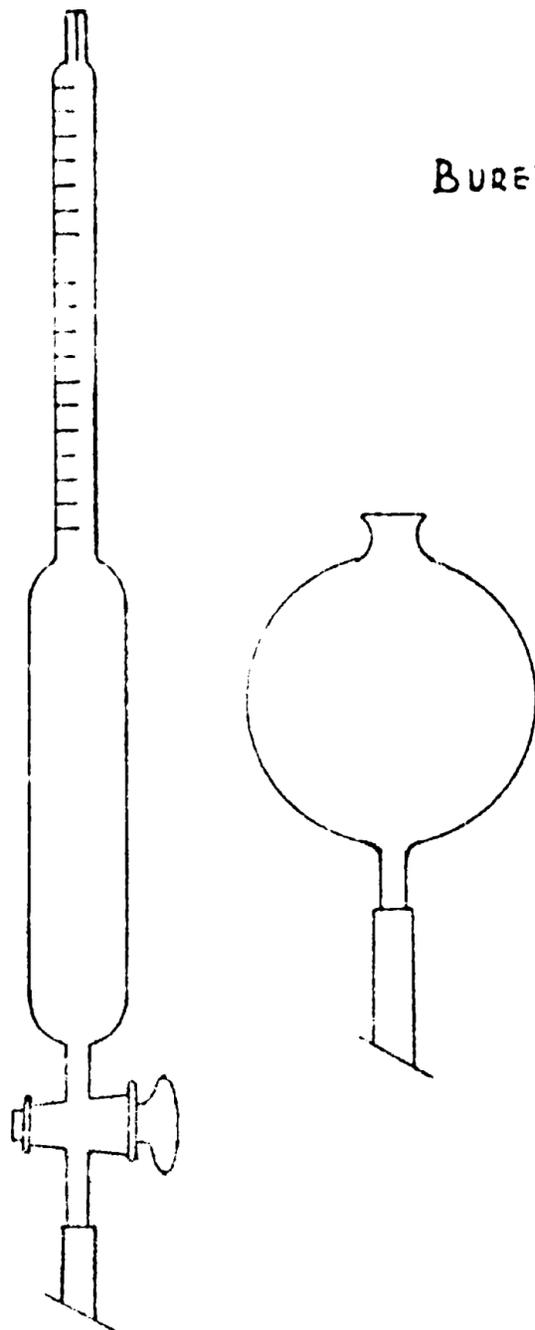
a) El flúor es capaz de reaccionar cuantitativamente a temperatura ambiente con el mercurio contenido en recipientes de vidrio Pyrex o cuarzo, quedando inalterados los demás gases que lo acompañan si se tiene la precaución de no dejar calentar demasiado el sistema para evitar la absorción del oxígeno; esta reacción fué aprovechada para idear métodos analíticos manométricos⁽⁵⁾ y volumétricos, de los que los últimos son los más sencillos.

Recurrimos nosotros al método volumétrico de H. von Wartenberg⁽⁸⁾, modificado por Schmitz y Schumacher⁽⁷⁾, que sirve para analizar gases que contengan más del 90% del halógeno, la operación se realiza en la bureta representada en la figura 8, que puede ser hecha de cuarzo o Pyrex, porque estos materiales son poco o nada atacados por el flúor libre de fluoruro de hidrógeno, la capacidad total puede variar entre los 80 y los 120 ml, de los que un 10% corresponden al tubo de diámetro menor.

En los análisis muy exactos es conveniente rodear a la bureta con una camisa de agua para conocer con exactitud su temperatura.

Puesto que siempre hemos tenido que analizar el gas almacenado en el depósito del aparato destinado a las experiencias de cinética, a este aparato nos referiremos en la descripción de la técnica seguida en los análisis. (ver pág. 67)

Unimos la bureta (hecha de vidrio Pyrex) a la salida de la válvula V_6 mediante una unión provista de junta de Teflon y cargáremos el bulbo nivelador con mercurio limpio y seco. Ce-



BURETA PARA ANÁLISIS
DEL FLÚOR

FIGURA 8

rrando V_5 y V_7 , dejando abiertas V_6 , V_8 y V_9 y bajando el bulbo nivelador para evitar que el líquido llegara a entrar en la bureta, evacuábamos el sistema con la bomba de difusión de mercurio, ayudando a la desgasificación del mercurio almacenado en el tubo de goma de unión de la bureta con el bulbo nivelador mediante compresiones y descompresiones realizadas a mano. Conseguida la estabilización de la columna de líquido en el manómetro M_3 cerrábamos V_9 y leíamos la presión, midiendo simultáneamente la atmosférica, para determinar por diferencia la presión absoluta reinante en ese momento en la bureta (debido a las caídas de presión que se producían en la línea de vacío la mínima presión alcanzada en ella

y en las partes proximas era de unos 2 Torr). Cerrábamos entonces V_g y la llave de la ampolla y abriendo V_g hacíamos entrar flúor proveniente del depósito, subiendo simultáneamente el nivel de mercurio para evitar que el gas escurriera por la llave de la bureta (el mechero de la llave sólo era engrasado en sus extremos para evitar que el gas se pusiera en contacto con el lubricante). Equilibrada la presión en todo el sistema determinábamos su valor por diferencia entre la que indicaba el manómetro M_2 y la atmosférica. Cortábamos entonces con el soplete el capilar que unia a la bureta con el resto del aparato cuidando de hacerlo aproximadamente a la altura que en su calibración habíamos fijado como cero.

Separada la bureta del aparato dejábamos entrar en ella una pequeña cantidad de mercurio para absorber el flúor contenido en el gas, y agitábamos para acelerar la reacción por renovación de la superficie del líquido, cuidando de trabajar con lentitud para evitar una posible inflamación que haría reaccionar también al oxígeno que podría estar presente.

Cuando la superficie del mercurio quedaba limpia a pesar de la agitación (30-45 minutos), señal de que no se formaba más H_2O_2 (que se presentaba como una crema gris iridiscente que se brenaba el líquido y podía adherirse al vidrio) comprimíamos el gas residual y lo llevábamos a la presión atmosférica nivelando los meniscos líquidos del bulbo y bureta.

Determinado su volumen volvíamos a bajar el bulbo, cerrábamos la llave de la bureta, agitábamos unos instantes mas y controlábamos el volumen del gas. De no obtener el mismo valor repetíamos las operaciones hasta conseguir dos datos sucesivos iguales.

Debemos hacer notar que la nivelación de los meniscos

así como la medición del volumen del gas residual, son operaciones inciertas porque la superficie del líquido de la bureta queda cubierta siempre por una capa de fluoruro cuyo espesor sólo puede ser estimado aproximadamente.

Con los datos obtenidos calculábamos entonces la pureza del flúor teniendo en cuenta que al porcentaje obtenido directamente hay que restarle una pequeña cantidad por el gas inerte que queda adsorbido en el fluoruro, corrección que es igual a 0,4 % cuando hay cerca de 10% de gas residual y de 0,2% para 3% de él.

Como ejemplo damos los resultados de uno de los análisis realizados:

Presión atmosférica: 770,0 Torr (se mantuvo estable durante toda la experiencia).

Volumen de la bureta: 86,98 ml

Presión inicial en la bureta: 3,0 Torr

Presión en la bureta cargada con flúor impuro: 661,7 Torr

Volumen del gas residual: 4,6 ml.

Por lo tanto tendremos:

Volumen parcial del gas contenido inicialmente en la bureta:

$$\frac{3,0 \times 86,98}{770} = 0,34 \text{ ml}$$

Volumen parcial del flúor impuro:

$$\frac{661,7 \times 86,98}{770,0} = 74,75 \text{ ml}$$

Volumen parcial de las impurezas:

$$4,6 - 0,3 = 4,3 \text{ ml}$$

Volumen parcial del flúor puro:

$$74,8 - 4,3 = 70,5 \text{ ml}$$

Concentración bruta de flúor:

$$\frac{70,5 \times 100}{74,8} = 94,2\%$$

La corrección por el gas residual retenido en el fluoruro mercuríco es en este caso igual a 0,3 %, por lo que tenemos:

Concentración neta del flúor:

$$94,2 - 0,3 = 93,9 \%$$

En el caso de que la presión atmosférica hubiese variado durante el análisis debería haberse corregido el volumen del gas residual, llevándolo a la presión inicial.

Los mayores errores que limitan la exactitud de este método analítico son los cometidos al medir el volumen del gas residual y al estimar el gas adsorbido por el fluoruro mercuríco. Al realizar la lectura del volumen se incurre como máximo en un error de 0,3 ml; el que se puede cometer en la apreciación de la cantidad del gas adsorbido representa una décima en la concentración total. Calculamos entonces que los errores cometidos al analizar gases que contengan más del 90% de flúor son menores del 0,6 %, lo que da una exactitud más que suficiente para nuestras necesidades.

Este método analítico tiene la desventaja de que requiere el manipuleo de grandes cantidades de mercurio, operación que exige grandes precauciones.

b) El segundo método, usado en un principio por von Wartenberg y otros, fué puesto a punto gracias al esfuerzo conjunto de varios laboratorios comprendidos en el Proyecto Manhattan y ha sido descrito con detalle por Downing⁽²⁾. En líneas generales consiste en la eliminación del HF del gas mediante lentes de fluoruro de sodio, conversión del flúor en cloro por pasaje a través de cloruro de sodio; análisis volumétrico de una parte del gas obtenido para determinar cloro, oxígeno e inertes, por tratamiento sucesivo con solución de NaOH y de pirogalato de sodio y absorción del resto de cloro en solución de NaOH. La cantidad to-

tal de flúor se determina entonces midiendo por yodometría el cloro absorbido por la solución alcalina y sumándolo al contenido en la muestra de gas analizada; la del fluoruro de hidrógeno haciendo las lentejas de NaF en una solución fría y neutra de nitrato de potasio valorando la acidez con solución de NaOH libre de silicatos; la del oxígeno e inertes se obtiene del análisis de la muestra del gas convertido. Este método fué desarrollado para analizar gases que contengan más del 50 % de flúor, aunque es muy probable que sea adecuado para concentraciones menores. El error máximo que se comete con él es menor del 0,4 %.

c) Cuando la concentración del flúor en el gas a analizar es inferior al 10% los métodos descritos no sirven; por ello se estudió y puso a punto la absorción del halógeno contenido en él mediante una solución de ácido yodhídrico, valorando posteriormente el yodo puesto en libertad. El error que se comete en este caso es mucho mayor que en los anteriores porque cerca del 2 % del flúor escapa a la valoración por reaccionar con el agua de la solución dando ácido fluorhídrico e hidrógeno.

Bibliografía

- (1) Downing, R. C., Benning, A. F., Downing, F. B., McHarness, R. C., Richards, M. K. y Tonkowitz, T. W., Ind. Eng. Chem. 39, 259 (1947).
- (2) Downing, R. C. y col., en Preparation, Properties and Technology of Fluor and Organic Fluoro Compounds, Ch. Slasser y S. Serhan editores, pág. 31, McGraw-Hill, New York, 1951.
- (3) Froning, J. R., Richards, M. K., Strickling, T. W. y Turnbull, S. G., Ind. Eng. Chem., 39, 275 (1947).
- (4) Meyer, F. y Sandow, W., Ber. 54, 759 (1921).

- (5) Miller, M.T. Jr. y Bigelow, L.A., J. Am. Chem. Soc. 58, 1585 (1936).
- (6) Murray, R.L., Osborne, S.G. y Kircher, M.S., Ind. Eng. Chem. 39, 249 (1947).
- (7) Schmitz, H. y Schumacher, H.J., Z. anorg. allg. Chem. 245, 221 (1940).
- (8) von Wartenberg, H., Z. anorg. allg. Chem. 242, 406 (1939).

CAPITULO 3

Dióxido de cloro

1.0. Preparación.

El dióxido de cloro puede ser obtenido por acción del ácido sulfúrico sobre clorato de potasio o del cloro sobre clorato de plata⁽⁵⁾⁽¹⁰⁾. En la primera de esas reacciones se usan varios métodos preparativos, de los cuales el más seguro, cómodo y conveniente es posiblemente el de Bray⁽¹⁾ modificado por Schmidt y col.⁽⁷⁾, que aprovecha la acción reductora del ácido oxálico para mejorar el rendimiento que se obtiene con el ácido sulfúrico solo.

La reacción que en esas condiciones da origen al dióxido de cloro puede ser representada por la ecuación siguiente:



A este método recurrimos nosotros para preparar el ClO₂ necesario para nuestras experiencias.

1.1. Aparato.

Está representado esquemáticamente en la figura 9 y fué construido completamente en vidrio Pyrex, con todas sus uniones soldadas, porque la sustancia preparada puede reaccionar explosivamente con la materia orgánica de los tapones y tubos de goma.

Sus partes principales eran: un balón de 1 litro provisto de cierre esmerilado, un corto manómetro de ácido sulfúrico destinado a controlar el desprendimiento gaseoso y a servir a la vez de válvula de seguridad y escape, un burbujeador con ácido sulfúrico concentrado y un tubo en U cargado con pentóxido de fósforo para deshidratar el gas, tres trampas para su condensación y destilación, un tubo con piedra pómez embebida en ácido sulfúrico concentrado para evitar el retroceso de humedad y retener las tra

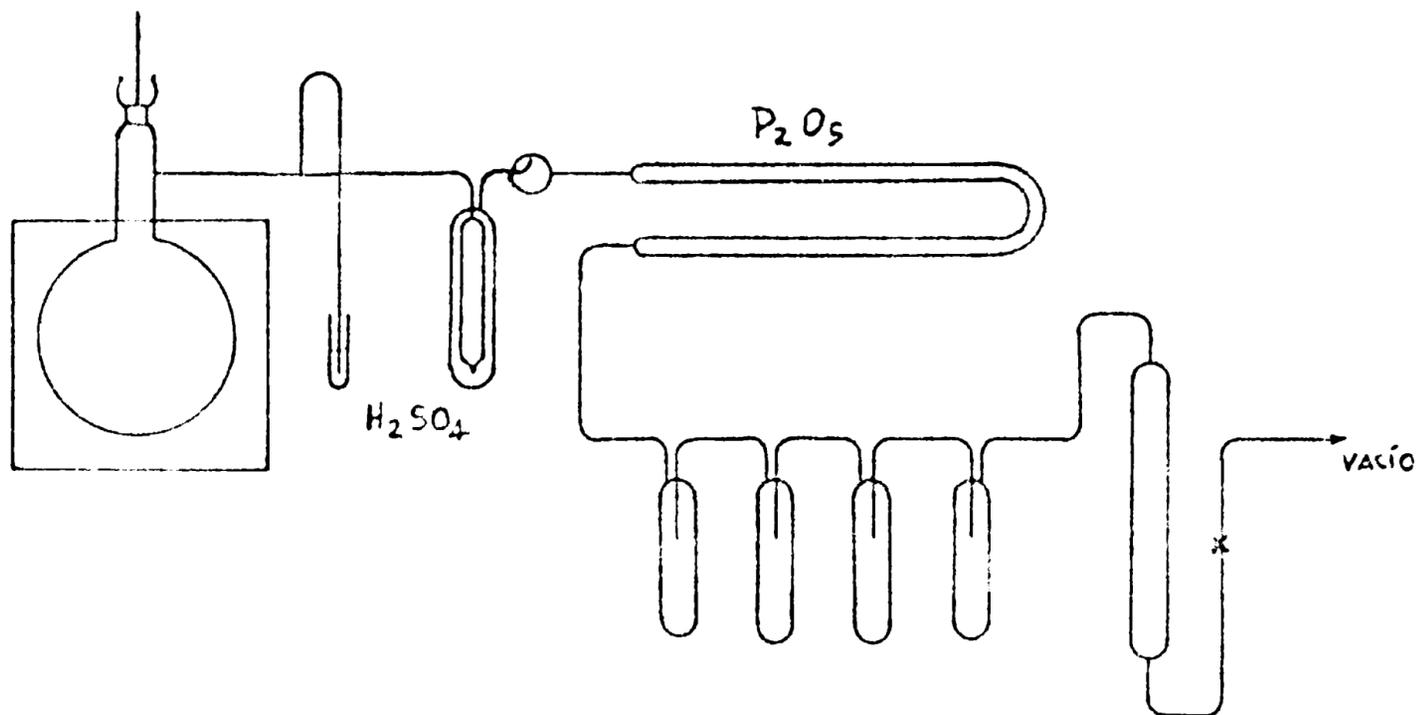


gas de ClO_2 que pudieran escapar a la última trampa y, por último, al sistema de evacuación (bomba mecánica protegida como es de praxe hacerlo).

La tercera trampa llevaba una "válvula de ruptura" (en alemán "Zerschlagen Ventil") para que su contenido quedara aislado del exterior al cerrar a la llama los tubos de entrada y salida y pudiésemos disponer de él en el momento oportuno.

Esa válvula se hace con dos trozos del mismo tubo, estirando un extremo del más corto en capilar de paredes finas que debe ser plegado y cerrado a la llama: luego se sueldan ambos de acuerdo con el esquema de la figura 10. Para abrirla es necesario romper el capilar mediante un pistón hecho con una berrita de hierro forrada con un tubo de vidrio Pyrex, que se levanta desde afuera con ayuda de un electroimán adecuado. La válvula debe ser soldada al recipiente a cerrar por su extremo más corto.

Las soldaduras de unión de las distintas partes del aparato (por lo menos las comprendidas entre la entrada del burbujeador y la salida del tubo protector final) debían ser herméticas para aislar al ClO_2 de la humedad atmosférica; por ello, antes de proceder a la preparación de la sustancia, comprobábamos la hermeticidad evacuando el aparato para revisar las uniones mediante la bobina de alta frecuencia ("leak tester"). Para poder hacer el vacío en el aparato cerrábamos el tubo manométrico con un trozo corto de tubo de látex y una pinza de Mohr y llenábamos con ácido sulfúrico concentrado la cubeta del cierre del balón. Nos era preciso trabajar con mucho cuidado para impedir que el líquido del burbujeador pasara al tubo del pentóxido. Para reponer la presión inicial (atmosférica) en el aparato hacíamos entrar aire por el manómetro regulando su caudal con la pinza de Mohr.



APARATO PRODUCTOR DE ClO₂

FIGURA 9

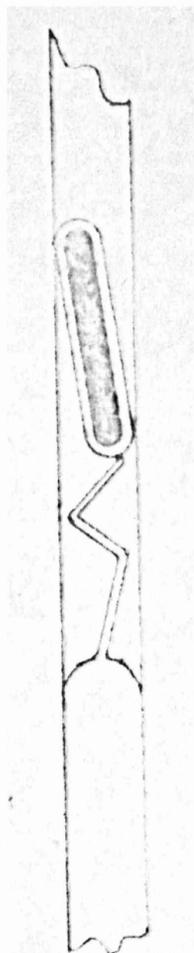
Fuesto el aparato en condiciones eliminábamos el agua adsorbida en las trampas y sus conductos haciendo entrar una lenta corriente de aire por el manómetro, aspirando con una trompa de agua, a la vez calentábamos el vidrio fuertemente con el soplete de mano para ayudar a la desorción del agua, que era arrastrada por el aire que había sido secado por el ácido sulfúrico y el pentóxido de fósforo.

1.2. Técnica experimental.

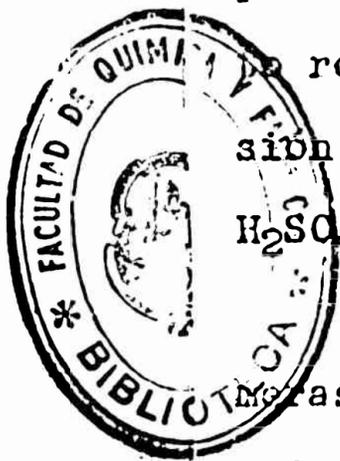
Enfriado el aparato, rodeábamos la última trampa con un baño de nieve carbónica y alcohol que cuidábamos de mantener bien cargado durante toda la experiencia. Colocábamos luego en el balón una mezcla de 80,0 g (2/3 de mol) de clorato de potasio y 66,5 g (2/3 de mol) de ácido oxálico cristalizado, puros y moli-

dos, y sobre ella vertíamos una solución fría obtenida mezclando 40 0 ml (3/4 de mol) de ácido sulfúrico concentrado y 133,0 ml de agua destilada. Calentábamos entonces el agua del baño que rodea-

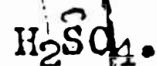
ba al balón, con lentitud y suavidad, hasta alcanzar los 45-50° C, temperatura que manteníamos durante toda la experiencia y que era suficiente para asegurar el desprendimien



Válvula de ruptura
Figura 10



to regular de gas a una presión cercana a los 40 mm de



Deshechadas las primeras porciones del gas producido, recogíamos las siguientes en la primera trampa enfriándola con nieve carbónica-alcohol.

Cuando el desprendimiento de gas en el balón disminuía apreciablemente (3-4 horas) deteníamos la reacción retirando el baño de agua caliente y enfriando con hielo.

Aspirando lentamente aire por el manómetro, mediante la trompa de agua, arrastrábamos el dióxido de cloro gaseoso que quedaba en el burbujeador, el tubo de pentóxido, etc., para cerrar y cortar luego a la llama el tubo de unión de la primera trampa con el tubo de pentóxido.

Separado del aparato el sistema de trampas procedíamos entonces a destilar el líquido acumulado en la primera de ellas; para ello reemplazábamos el baño que la rodeaba por uno de

alcohol enfriado a -50° C y hacíamos el vacío hasta alcanzar la tensión de vapor del ClO_2 correspondiente a esa temperatura (ver figura 11), dejábamos entonces que destilase una porción de cabeza (que era recogida por la última trampa) y luego enfriábamos la segunda trampa a -78° C para recoger en ella la porción media. Luego enfriábamos también la primera trampa a aquella temperatura y esperábamos a que el gas acumulado en los tubos de conducción condensase, para cerrar y cortar entonces el tubo que unía la primera trampa con la segunda.

Mediante la misma técnica repetíamos la destilación recogiendo la porción media en la tercera trampa y antes de separar a ésta del aparato evaporábamos una pequeña parte del líquido contenido en ella para purificarlo aun más.

Separada la trampa del aparato nos quedaba almacenada en ella una pequeña cantidad (2-3 ml) de dióxido de cloro muy puro, que conservábamos en estado sólido mediante la mezcla ^{de nieve} carbónica y alcohol.

A medida que retirábamos las trampas que contenían las fracciones de ClO_2 impuras, las abríamos cortando los extremos estirados de los tubos de conexión y las abandonábamos en un sitio solitario para que se evaporase sin peligro el ClO_2 .

2.0. Análisis.

Dado que el método de preparación seguido nos aseguraba un producto muy puro sólo analizamos ocasionalmente el ClO_2 con fines de control.

Para ello recurriamos a disociarlo térmicamente en un recipiente de volumen constante y medir el aumento de presión producido, pues la descomposición se traduce en un aumento del número de moles, de acuerdo con la ecuación:



de ella se deduce que

$$\Delta P = P_{final} - P_{inicial} = \frac{1}{2} P_{ClO_2}$$

Realizábamos los análisis en el aparato destinado al estudio de la reacción que motivó este trabajo, utilizando el recipiente de mayor volumen (para disminuir el error proveniente del gas que quedaba en los espacios muertos y no se descomponía) que cargábamos con el ClO_2 a analizar y con nitrógeno como diluyente. Las presiones parciales de ambos gases las medíamos en el manómetro M_2 (ver figura correspondiente). Luego descomponíamos al ClO_2 rodeando al recipiente con un baño cuya temperatura elevábamos lentamente hasta que se produjese la explosión (la temperatura a la que ocurría este fenómeno dependía de la velocidad de calentamiento y variaba entre los 45 y los 60° C). Luego llevábamos el sistema a la temperatura inicial y medíamos la presión.

Como ejemplo de los resultados obtenidos citaremos los de tres experiencias realizadas con 40,0 Torr de ClO_2 y ca. 120 Torr de nitrógeno, las presiones finales respectivas fueron: 19,3, 19,8 y 20,2 Torr. El promedio de estos valores es 19,9 Torr, que está muy próximo al valor teórico esperable: $\frac{1}{2} P_{ClO_2} = 20,0$ Torr.

Este método analítico está afectado por los errores provocados por las siguientes causas: a) no idealidad del ClO_2 , que hace que sea más compresible que el Cl_2 y el O_2 que se forman en su descomposición y, por ende, que la presión final sea mayor que la teórica; b) espacios muertos, porque en ellos queda ClO_2 que escapa a la descomposición (el error disminuye al aumentar la relación: $V_{rec.} / V_{esp. muertos}$; por ello usamos un recipiente de 575 ml); c) variación del volumen del recipiente al desplazarse la columna líquida en el manómetro; d) oscilación de la tem

peratura de las partes expuestas a la atmósfera.

Dado que el error proveniente de la primera causa compensaba en parte a los de las dos siguientes, y que la variación de la temperatura atmosférica era despreciable (máxime que sólo una pequeña parte del gas contenido en el recipiente estaba expuesta a ella) los resultados eran buenos y reproducibles.

3.0. Propiedades.

El ClO₂ sólido es de color algo más claro que el del dicromato de potasio y funde a -59° C⁽⁵⁾ dando un líquido rojo oscuro que hierve a 11,0° C⁽⁵⁾. El vapor es anaranjado verdoso y tiene un olor desagradable que recuerda al del flúor.

La variación de su tensión de vapor en función de la temperatura puede ser representada por la ecuación siguiente⁽⁴⁾:

$$\log P_{\text{Torr}} = - \frac{1423,8}{T} - 7,893$$

calculada en base a los datos de King y Partington. Ella nos sirvió para trazar el gráfico de la figura 11.

El calor de vaporización, calculado en las proximidades del punto de ebullición, es igual a 6520 cal/mol⁽⁵⁾.

El dióxido de cloro es una sustancia paramagnética debido a que su molécula tiene un electrón impar; a pesar de ello no hay indicios de que se asocie para formar "moléculas pares", ni en fase líquida ni en solución.

Su calor de formación es -23500 cal⁽²⁾ y por ello explota fácilmente a la menor provocación cuando está en estado líquido o gaseoso; son suficientes impurezas oxidables (en especial materia orgánica), elevación de temperatura, una chispa eléctrica o choque mecánico (basta la caída desde una altura de 20 cm).

La descomposición térmica es ya sensible a los 30° C y se hace explosiva a los 50-60° C, es una reacción de cadena que

se inicia en la pared del recipiente que lo contiene. El proceso primario que se produce en ella parece ser el siguiente:

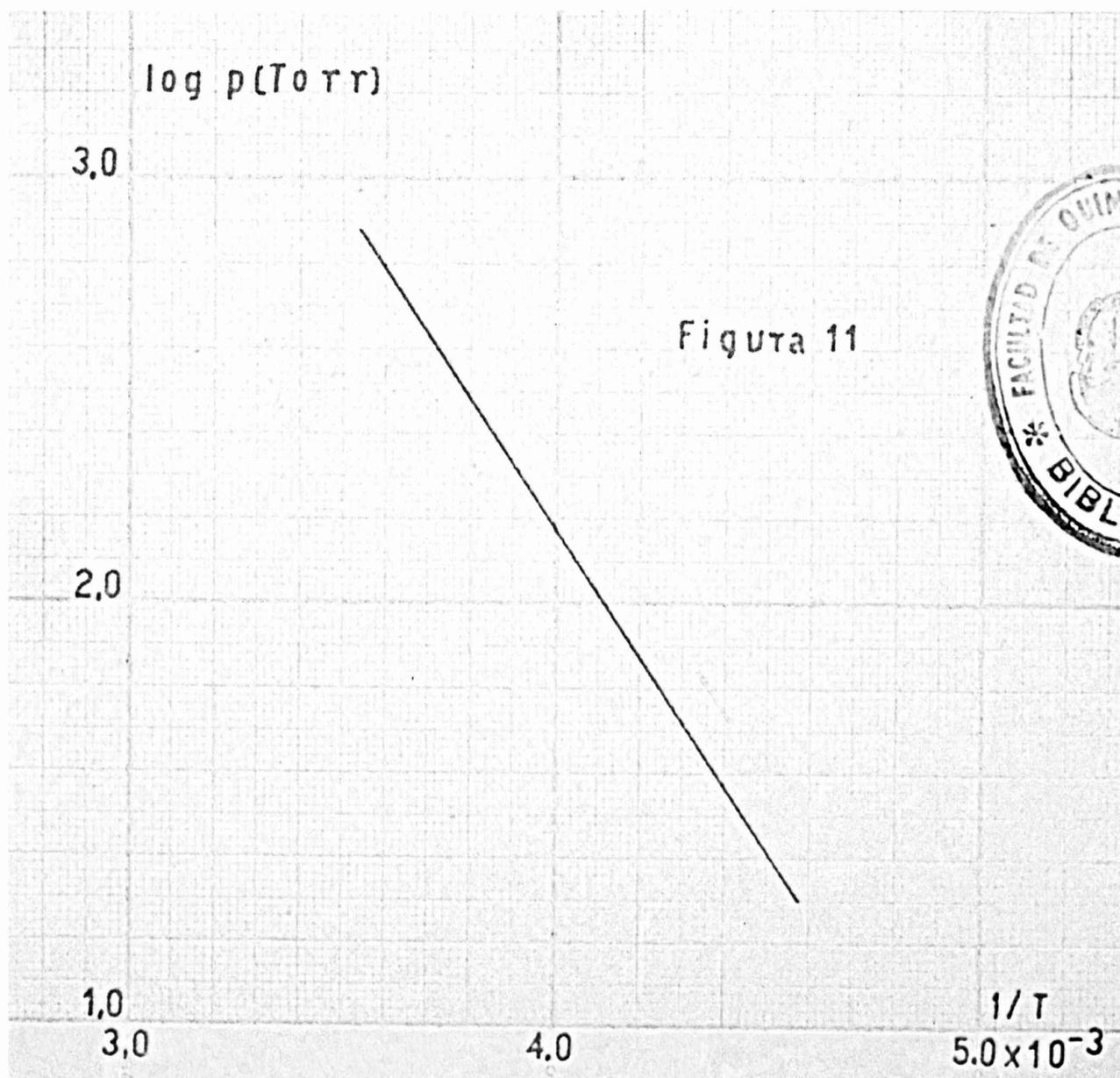


formándose también otro producto intermediario, el ClO_3 , que puede cortar la cadena al reaccionar con el ClO_2 de acuerdo a la ecuación:



el óxido de dicloro se descompone a su vez dando cloro y oxígeno⁽⁸⁾.

La descomposición fotoquímica se inicia también con la formación del óxido de monocloro (ClO) y prosigue por distintos caminos según sea la naturaleza del medio. En fase gaseosa y en solución de tetracloruro de carbono el ClO reacciona consigo mis-



no, según Bowen⁽³⁾, de acuerdo a la ecuación:



y también con el ClO_2 presente para dar en el primer caso:

Cl_2O_3 (de color rojo) y quizá Cl_2O_7 (incoloro) y en el segundo: Cl_2 y O_2 .

En solución acuosa el ClO reacciona con el agua dando ácidos clorhídrico y clórico (ver Sidgwick⁽⁹⁾).

Hemos podido comprobar que las explosiones producidas por el ClO_2 son muy violentas ya que durante el curso de nuestro trabajo ocurrieron dos. En una de ellas se descompusieron 5-6 ml de líquido que estaban almacenados en una trampa cerrada y que por la carencia de nieve carbónica nos habíamos visto obligados a conservar en hielo. Dada la cantidad de líquido involucrada las consecuencias fueron grandes aunque felizmente no hubo desgracias personales. La otra explosión se produjo en una trampa que sólo contenía gas y que estaba abierta; por ser menos violenta que la anterior sólo hubo que lamentar unos pocos rasguños y la rotura de dos aparatos de vidrio. A pesar de esos accidentes estamos en condiciones de decir que el líquido puede ser manejado con seguridad a temperaturas inferiores a 0°C .

Para preservar el dióxido de cloro de la acción de la luz lo hemos preparado siempre trabajando en la penumbra y hemos cubierto con papel negro los recipientes de vidrio que lo contuvieron.

El ClO_2 se disuelve en ácido sulfúrico concentrado dando una solución de color amarillo intenso que puede llegar al anaranjado. Según Millon⁽⁶⁾ esa solución se descompone a 10°C dando cloro, oxígeno, dióxido de cloro y "trióxido de cloro"; sin embargo King y Fartington⁽⁵⁾ consideran que eso no es cierto; por nuestra parte pudimos observar que la descomposición se produce

en pocos días a la temperatura ambiente. Dada la relativa estabilidad de esas soluciones, el ácido sulfúrico concentrado sirve para proteger el mercurio de los manómetros (ese líquido es atacado lentamente en frío por el ClO_2 dando cloruro y clorato mercurioso).

En nuestras experiencias pudimos constatar que la solución del ClO_2 en el ácido concentrado no ataca al mercurio pero que sí lo hace instantáneamente al ser alcanzada por el flúor.

Comprobamos también que el ClO_2 no se descompone aparentemente en presencia de superficies de cobre recubiertas con fluoruro cúprico, ni aún a temperaturas cercanas a los 22°C .

- - - - -

Bibliografía

- 1) Bray, W., Z. physik. Chem. 54, 575 (1906).
- 2) Booth, H. y Bowen, E.H., J. Chem. Soc. 127, 342 (1925).
- 3) Bowen, E.H., J. Chem. Soc. 123, 1199 (1923).
- 4) International Critical Tables, vol. III, pág. 213, McGraw-Hill, New York, 1928.
- 5) King, F.E. y Partington, J.R., J. Chem. Soc. 128, 925 (1926).
- 6) Millon, Ann. Chim. Phy. 7, 314 (1843).
- 7) Schmidt, E., Geisler, E., Arndt, P. e Ihlow, F., Ber. 56, 24 (1923).
- 8) Schumacher, H.J., Chemische Gasreaktionen, pág. 453, Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1938.
- 9) Sidgwick, N.V., The Chemical Elements and their Compounds, vol. II, pág. 1204, Oxford University Press, 1950.
- 10) Spring, Bull. Acad. roy. Bel. 39, 882 (1875).

CAPÍTULO I

Descripción del aparato usado para estudiar cinéticamente la reacción de formación del PClO_2 , a partir de flúor y dióxido de cloro

1.0. Introducción.

El estudio cinético de las reacciones entre sustancias gaseosas requiere en general un aparato que debe estar constituido esencialmente por el recipiente donde se produce la reacción, un dispositivo de medida adecuado que permita seguir las variaciones de las concentraciones de las sustancias comprendidas en la reacción, un termostato, un sistema de evacuación de gases y por último, depósitos adecuados para almacenar los reactivos en el estado físico más conveniente.

Para una reacción tal como la estudiada en este trabajo, que implica la disminución del número de moles, la manera más conveniente de seguir las variaciones de las concentraciones de reactivos y productos es medir las de la presión total que se producen en un recipiente a volumen y temperatura constantes; por ello con ese fin utilizamos nosotros un manómetro.

En nuestro caso particular este esquema tan simple se complicó por la agresividad de los reactivos y por esa razón tuvimos que gastar mucho tiempo y esfuerzos para poder poner a punto un aparato adecuado realizado con los materiales y medios que estaban a nuestro alcance.

2.0. Primer aparato construido.

Era muy semejante al definitivo, esquematizado en la figura 14, / fue hecho en Pyrex, salvo el depósito de flúor y su válvula de cierre que eran de cobre. Las llaves eran conicas, lubricadas con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y grafito finamente pulverizado y su mal funcionamiento...

que obligó a construir otro aparato que prescindiera de ellas.

La falla radicó en que al hacer girar los mazos el líquido era expulsado de las superficies lubricadas haciendo que después de tres o cuatro cierres y aperturas fuese imposible moverlos. Además, en esas condiciones las llaves se atacaban rápidamente debido a la disolución de los reactivos en el ácido, perdiendo su hermeticidad.

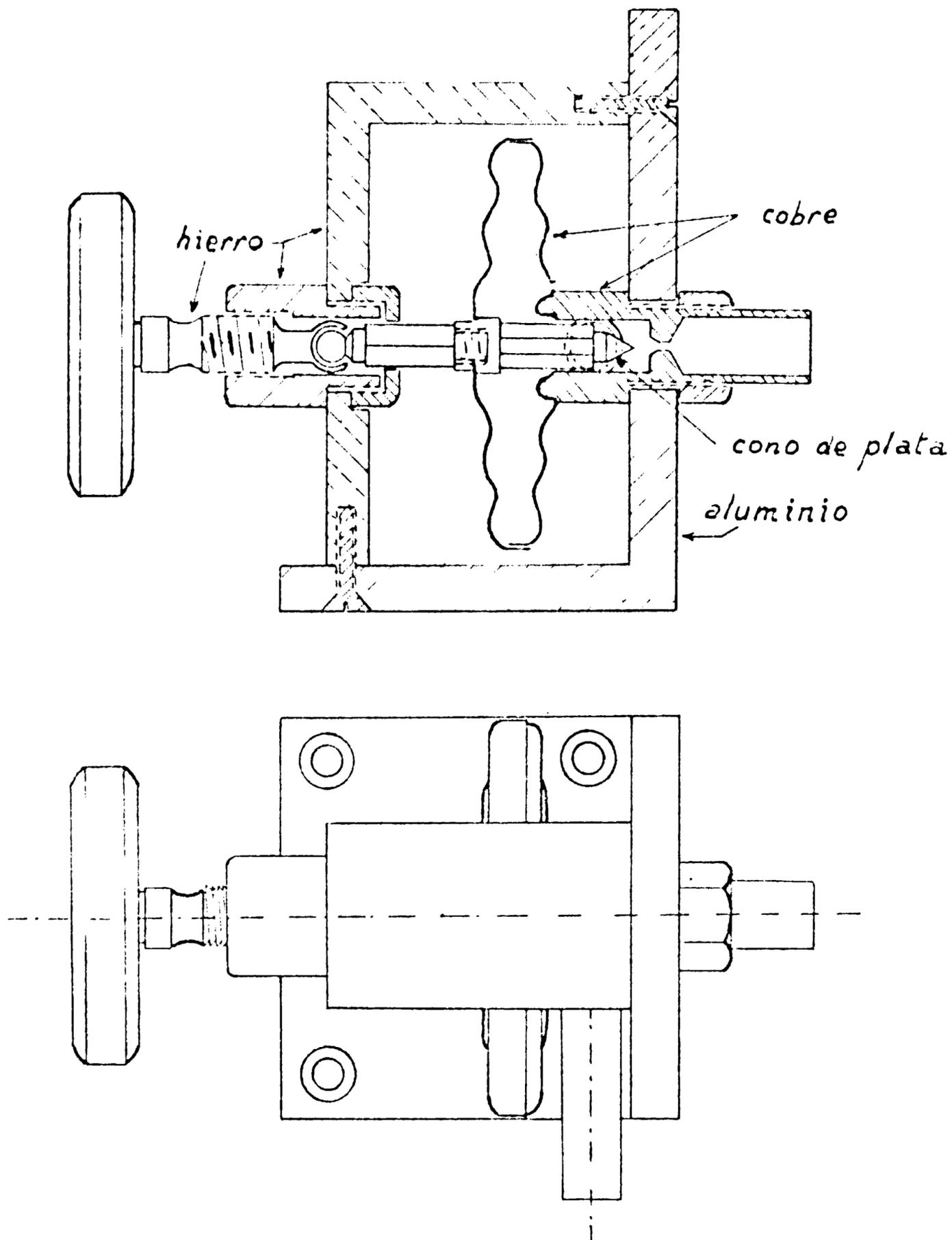
Como en ese entonces no disponíamos de Teflon para hacer empaquetaduras, para cambiar de llaves recurrimos a las válvulas de membrana metálica de Bodenstein (ver figura 12), que pueden ser construídas también en vidrio, pero sólo por vitroplastas muy especializados.

El platino es el mejor material para construir esas válvulas, gracias a él pueden funcionar durante largo tiempo sin que necesiten ser desarmadas para la limpieza y rectificación de agujas y asientos, además las uniones entre las dos partes que componen los diafragmas pueden ser hechas con soldaduras "duras" que son capaces de aguantar bien la acción corrosiva de los reactivos.

Dado que el platino (y también la plata, el níquel y el monel que podrían reemplazarlo) es prácticamente inalcanzable, tuvimos que recurrir al cobre que resiste bastante bien la acción del flúor, pues se cubre de una capa de fluoruro cúprico bastante adherente que lo protege de la acción ulterior del halógeno y sólo se separa de la superficie del metal por frotamiento.

3.0. Aparato definitivo.

En base a las válvulas de diafragma diseñamos, entonces el aparato esquematizado en la figura 14, al que, para su mejor descripción, podemos dividir en las secciones siguientes:



VÁLVULA DE DIAFRAGMA

FIGURA 12

- a) depósito de flúor, que incluye los manómetros M_1 y M_2 , las válvulas V_1 , V_2 , V_3 y V_4 y el tanque de almacenamiento del gas,
- b) depósito del dióxido de cloro, constituido simplemente por

la trampa que lo contiene, c) aparato de reacción propiamente dicho, que comprende la parte encerrada por la válvula Vg. de el sistema de purificación y admisión del gas inerte, e) el de conducción de los gases al recipiente de reacción y f) el de evacuación o vacío.

Como algunas partes son comunes a las distintas secciones las describiremos primero para facilitar la tarea. Ellas son las válvulas de diafragma y las uniones que nos sirvieron para enlazar los tubos de cobre con los de vidrio.

3.1. Válvulas.

Una de ellas está representada esquemáticamente en la figura 12, en la que se puede apreciar que está formada por un diafragma lenticular de chapa de cobre de 0,3 mm de espesor, convenientemente ondulada por rebatido contra un molde de madera para aumentar su elasticidad. Una de las mitades del diafragma lleva la aguja, que consiste simplemente en un cono de plata de 60° montado en un pie de cobre de sección poligonal para que pueda deslizarse dentro del tubo que lleva el asiento manteniendo siempre su alineación sin impedir la circulación de los gases. El asiento va montado en la otra mitad del diafragma y es un agujero de conicidad igual a la de la aguja.

Ambas mitades del diafragma ajustan entre sí y la unión se cierra con aleación de estaño y plomo al 50%. Haciendo bien gruesa a esta soldadura hemos conseguido prolongar mucho su duración, tanto que algunas de las válvulas no tuvieron que ser tocadas durante los meses que duraron los ensayos.

La parte mecánica está lo suficientemente clara en el esquema como para que pueda necesitar una descripción especial.

Antes de colocar las válvulas en el aparato las probáramos siempre a la compresión a 1,5 atm verificando el ajuste

de agujas y asientos y los limpiábamos luego con tetracloruro de carbono para eliminar la grasa que hubieran podido contener ya que las sustancias orgánicas al ser atacadas por el flúor y el dióxido de cloro pueden ser causantes de la reacción violenta del metal con esos gases.

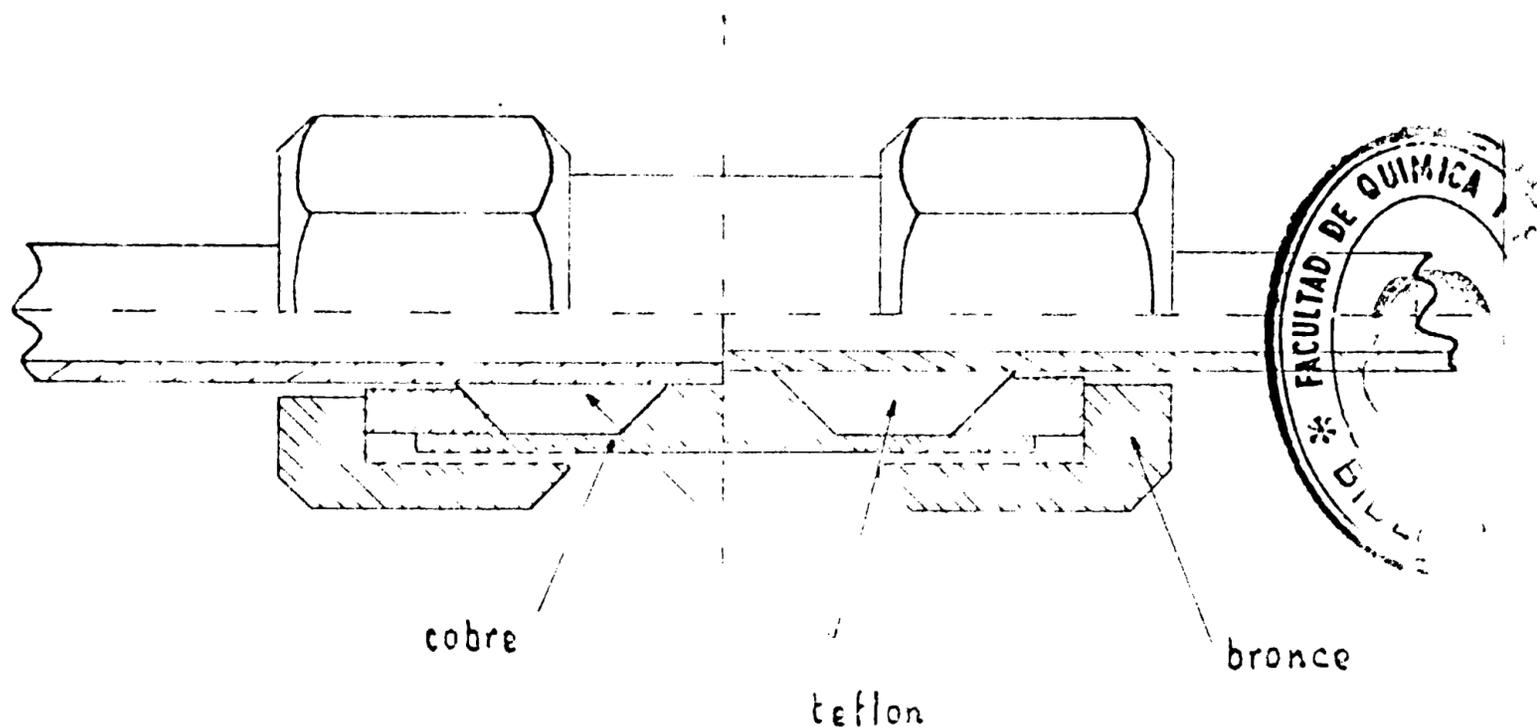
Podemos decir que las válvulas se comportaron bien, especialmente cuando no estuvieron en contacto continuado con los reactivos, cuando el ajuste entre las dos mitades del diafragma era bueno y la soldadura de esa unión bien gruesa. Una sola vez se obstruyó un asiento a causa de la acumulación de productos de ataque; esto ocurrió precisamente en la válvula que cerraba el depósito de flúor, después de haber estado en contacto con el gas durante más de siete meses.

3.2. Uniones para tubos de metal y vidrio.

Antes de disponer del Teflon conectábamos los tubos de cobre y vidrio por intermedio de uniones esmeriladas, con machos de metal y hembras de vidrio, que hacíamos herméticas mediante lacre. Fué siempre una tarea difícil conseguir un buen cierre ya que pegada en caliente la unión con el lacre, al enfriarse se despegaba por la diferencia grande que hay entre los coeficientes de dilatación del vidrio y cobre; sólo con suerte lográbamos conseguir que se mantuviesen unidos sin haber tenido que recurrir a poner un exceso del adhesivo el que, en ese caso, al fundir se internaba demasiado entre las superficies esmeriladas y se exponía al ataque de los reactivos convirtiéndose en una fuente de impurezas molestas.

Conseguido el Teflon reemplazamos esas uniones por otras provistas de juntas de ese material. Como se puede ver en la figura 13 el cuerpo es de cobre y en la parte media tiene planos adecuados para ser torados mediante una llave de boca

fija, las tuercas de caja y los anillos transmisores de presión son de bronce y los diámetros de los agujeros de las empaquetaduras de Teflon se adaptan a los de los tubos a unir.



UNION CON JUNTAS DE TEFLON

FIGURA 13

Esas uniones nos permitieron hacer conexiones herméticas e inatacables por los reactivos, además resultaron sumamente cómodas para colocar pues el Teflon exige poca presión para cerrar. Mediante adaptadores adecuados colocados en los tubos a unir conseguimos que las uniones fueran intercambiables.

Descripción de las distintas secciones del aparato.

3.3. Depósito de flúor y sus accesorios.

Dado que para mantener líquido al flúor a presiones cercanas a la atmosférica se necesitaría nitrógeno líquido nos tuvimos que conformar con almacenarlo en estado gaseoso.

El depósito era un recipiente cilíndrico de cobre de unos 3,5 l de capacidad y 1 mm de espesor de paredes; las uniones fueron pestañadas y soldadas con plata. Mediante caños de cobre de 4 mm de diámetro interno comunicaba con los manómetros M_1

67

y M_2 por intermedio de la válvula V_3 y con el resto del aparato por intermedio de la V_4 .

El manómetro M_1 era el diferencial de gran rango descrito en el capítulo siguiente y el M_2 uno común de mercurio, abierto para poder limpiarlo con frecuencia, en el que el mercurio estaba protegido por una capa de ácido sulfúrico concentrado de 40-50 mm de espesor para retardar y disminuir la acción del flúor.

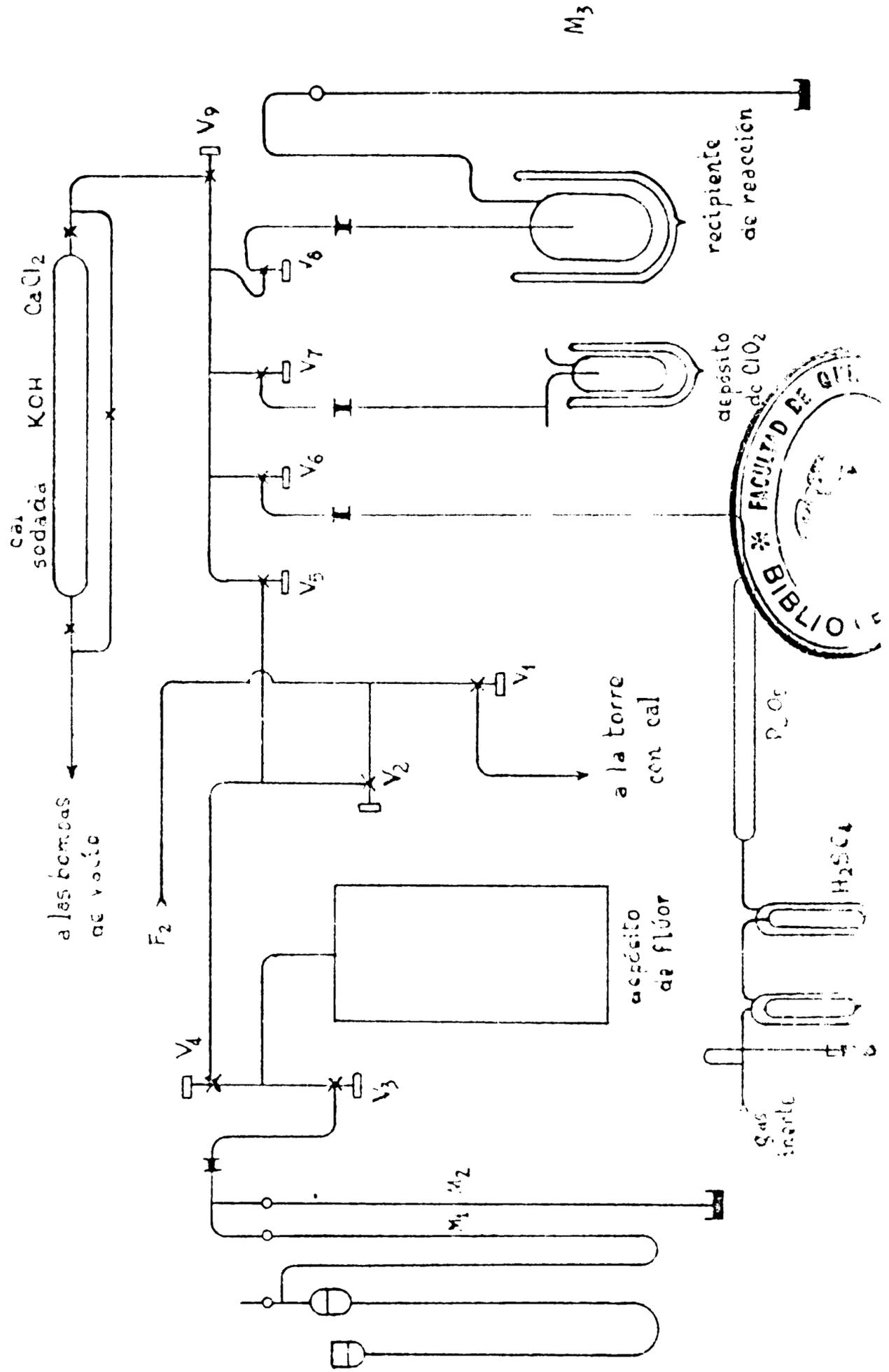
Vacío el depósito, para llenarlo con flúor procedíamos así: manteniendo V_2 cerrada y V_1 abierta hacíamos circular una gran cantidad de flúor para purgar las cañerías, luego cerrábamos V_1 y abríamos con precaución V_2 lo suficiente para que la presión en la línea del flúor se mantuviese entre 10 y 20 mm de H_2SO_4 por encima de la atmosférica con el fin de evitar la entrada de aire que, trabajando a depresión, podría producirse por las pequeñas pérdidas presentes en el aparato productor y purificador del gas (siempre difíciles de localizar); cargado el depósito a la máxima presión posible, sin que llegara a escapar gas por M_3 , cerrábamos V_2 y abríamos nuevamente V_1 para desviar la corriente al sistema eliminador (simplemente un gran recipiente de vidrio lleno con cal viva y su salida sumergida en el desagüe de una pileta. Cuando la cantidad de flúor a eliminar era grande, parte de ella escapaba a la acción de la cal y era arrastrada por el agua).

Almacenado el gas en el depósito lo analizábamos de la manera descrita en 3.0, cap.2, uniendo la bureta a la salida de la válvula V_6 .

Durante todo el trabajo el depósito se mantuvo hermético, en cambio otro que habíamos colocado anteriormente se perforó con gran frecuencia debido a que la chapa no había sido pegada y había sido soldada con autógena.

APARATO PARA EL ESTUDIO DE LA REACCIÓN

FIGURA 14



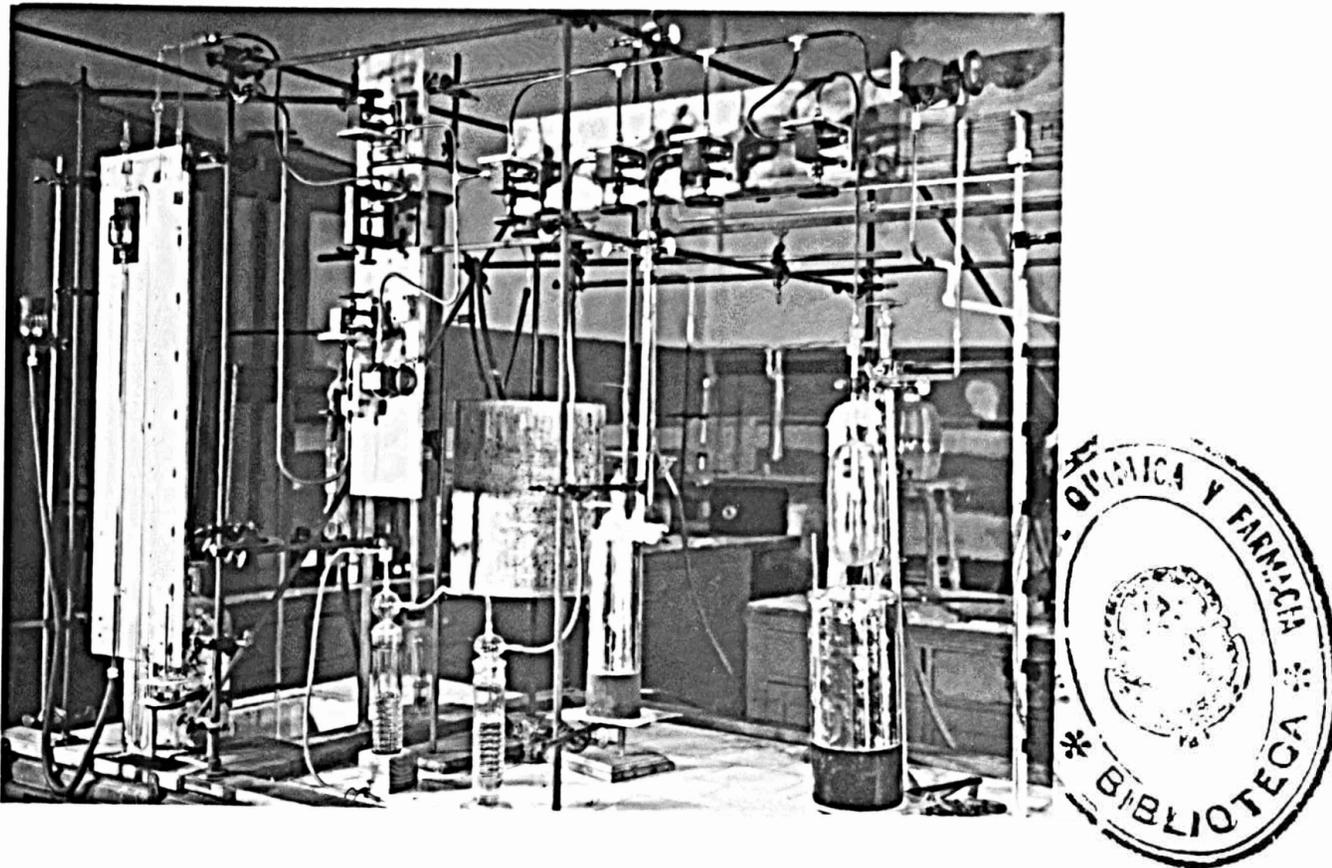


Fig. 15: fotografía del aparato de reacción

3.4. Depósito de dióxido de cloro.

Era la misma trampa que contenía la fracción intermedia de la segunda destilación del dióxido de cloro impuro, que uníamos a la salida de V_6 por la válvula de ruptura. Antes de abrir el cierre para comunicar el interior de la trompa con el aparato, flameábamos bien el tubo situado encima del capilar y evacuábamos simultáneamente para eliminar el agua adsorbida en el vidrio; completábamos el arrastre purgando dos o tres veces con nitrógeno seco.

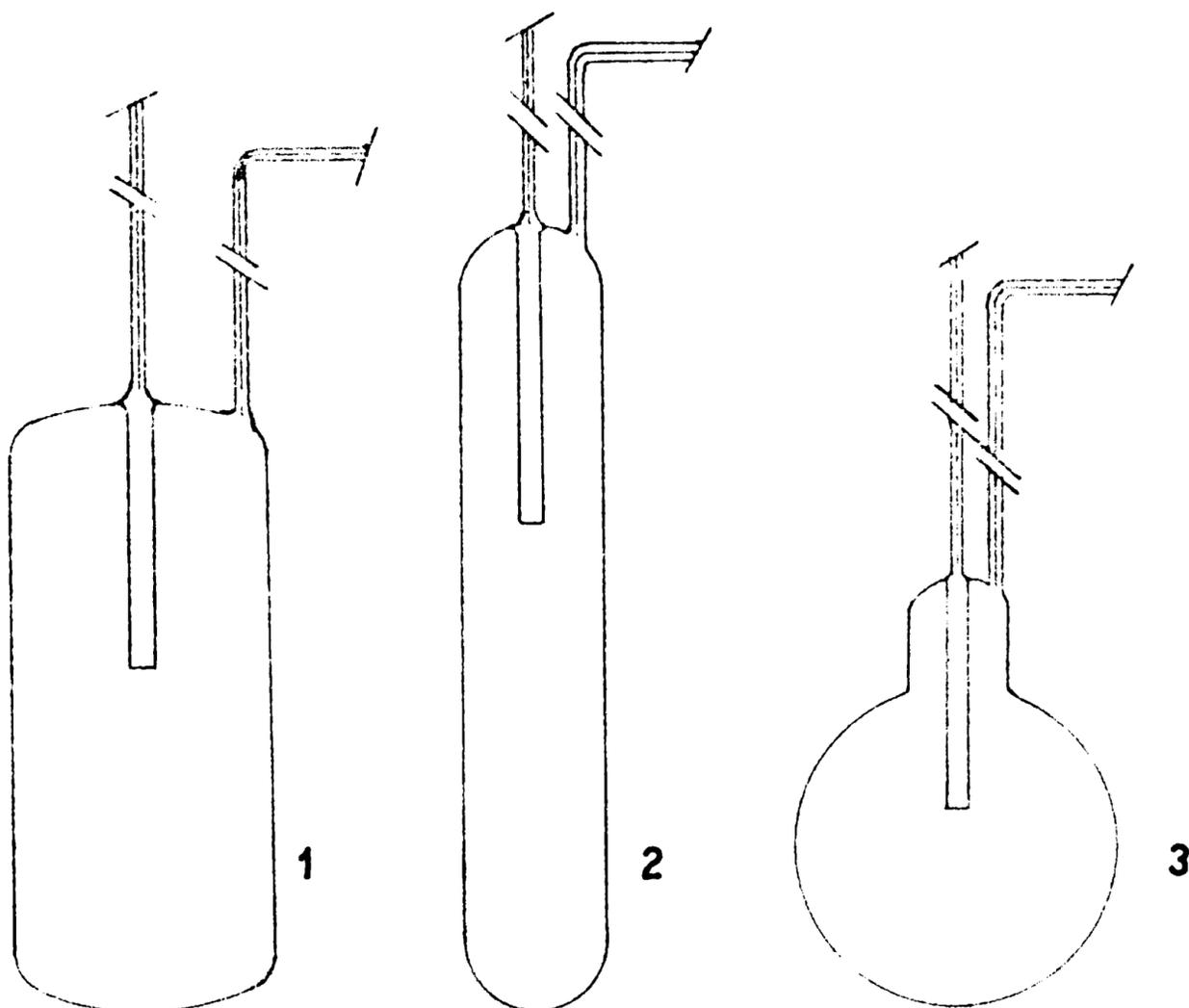
Terminada esa operación comprobábamos el ajuste de la unión del tubo de cobre con el de vidrio y rompíamos el capilar de cierre levantando el pistón con ayuda de un electroimán para dejarlo caer de inmediato.

3.5. Aparato de reacción propiamente dicho.

Estaba formado por el recipiente donde se producía la

reacción, el manómetro unido a él y la válvula V_8 que lo comunicaba con el resto del aparato.

Debido a las exigencias experimentales durante el curso de nuestro trabajo tuvimos que usar tres recipientes de reacción distintos, que están representados en la figura 16.



RECIPIENTES DE REACCIÓN
FIGURA 16

Los tubos internos de los recipientes servían para acelerar y completar la homogeneización material y térmica de los gases; sus diámetros, algo mayores que los de los capilares de entrada y salida, fueron calculados, al igual que los de estos, de manera de disminuir los volúmenes de los espacios muertos sin llegar a interferir en la evacuación de los gases.

Conectábamos los recipientes de Pyrex a la salida de V_8 mediante una unión a junta de Teflon y al manómetro M_3 por simple soldadura; el de Vycor exigió en cambio intercalar uniones

esmeriladas con machos de ese material y hembras de Pyrex, a falta de tubos de coeficiente de dilatación graduado para hacer la soldadura de un vidrio con otro y de capilares de Vycor adecuados. Aseguramos la hermeticidad de estas uniones con lacre siéndanos en este caso muy fácil lograr cierres perfectos debido a la poca diferencia que hay entre los coeficientes de dilatación de aquellos materiales.

Determinamos los volúmenes de los recipientes pesando el agua que podían contener hasta el nivel a que habría de llegar el líquido del baño termostático. Las superficies internas las calculamos en base a las dimensiones geométricas, tomando del tubo central interno solamente la superficie externa ya que era la única que se ponía en contacto con la mezcla reaccionante (la interna quedaba en gran parte en contacto con el fluor). También estimamos geoméricamente los volúmenes de los espacios muertos calculándolos desde el nivel de líquido en el baño termostático hasta el asiento de Vg para el primer espacio y hasta los 790 mm de la escala del manómetro para el segundo (la escala del manómetro nacía en la parte inferior del tubo).

A continuación damos los detalles correspondientes a cada uno de los recipientes:

Recipiente 1 (Pyrex)

Diámetro interno: 7,0 cm

Volumen: 575,0 ml

Superficie interna: 424 cm²

Relación sup./vol.: 0,74 cm⁻¹

Volumen del primer espacio muerto: 2,6 ml

" " segundo " " : 3,3 ml

Relación vol. muerto/vol. total: 1,02 %

Recipiente 2 (Pyrex)

Diámetro interno: 2,9 cm
Volumen: 113,8 ml
Superficie interna: 191 cm²
Relación sup./vol.: 1,68 cm⁻¹
Volumen del primer espacio muerto: 2,6 ml
" " segundo " " : 3,2 ml
Relación vol.muerto/vol.total: 4,9 %

Recipiente 3 (Vycor)

Diámetro interno: 8,7 cm
Volumen: 317,8 ml
Superficie interna: 238 cm²
Relación sup./vol.: 0,87 cm⁻¹
Vol. del primer espacio muerto: 3,5 ml
" " segundo " " : 3,5 ml
Relación vol.muerto/vol.total: 2,16 %

El manómetro M₃ consistía simplemente en un tubo de 3 mm de diámetro interno con una pequeña bola de seguridad en su parte superior. La escala era de buen papel milimetrado y estaba unida directamente a la parte posterior del tubo mediante cinta de celulosa engomada; para proteger su parte inferior (origen de la escala) de la acción del ácido sulfúrico concentrado la pintamos con una solución clorofórmica de Lucita pues este plástico es bastante resistente al ácido concentrado. De cualquier manera siempre fijábamos la posición del cero mediante dos puntas de alambre fino de nichromel aseguradas al tubo con aquella misma cinta.

La cuba inferior del manómetro era simplemente un cristallizador de gran diámetro (7,5 cm) para que las variaciones de la posición de la columna manométrica no alterasen mucho la del nivel cero; gracias a eso un desplazamiento de 100 mm del menisco en el tubo implicaba una variación de 0,16 mm en la posición

del cero.

Para impedir las salpicaduras y el derrame del mercurio cubríamos la cuba con una tapa de cartón.

Como líquido manométrico usamos mercurio recubierto con una capa de 40 a 50 mm de espesor de ácido sulfúrico concentrado para retardar el ataque y disolver el fluoruro mercuríco que se formaba, el que, de no estar presente el ácido se habría adherido al vidrio. De cualquier manera después de algunas experiencias se formaba siempre una cantidad más o menos grande de un precipitado cristalino denso que se depositaba sobre el menisco de mercurio.

Cuando los cristales eran pocos los eliminábamos haciendo bajar la columna manométrica (por compresión con nitrógeno seco), dejándolos decantar y luego haciendo subir lentamente el líquido mediante un vacío adecuado, para que quedasen atrapados entre la pared de vidrio y el mercurio. Cuando la cantidad era demasiado grande no nos quedaba más remedio que vaciar el tubo, lavarlo una o dos veces con ácido sulfúrico concentrado (con aplicación adecuada de vacío y presión) y luego volver a llenarlo con los líquidos manométricos.

Como accesorios, el manómetro llevaba a un costado y junto a él un espejo y detrás una lámpara Mignon de 15 vatios, ambos desplazables a lo largo de sendos soportes verticales. El primero nos servía para no cometer errores por la paralaje y la segunda para iluminar por transparencia a la escala y conseguir así que el menisco de mercurio se recortase nítidamente.

Para evitar que las lecturas se falseasen por adhesión del mercurio al vidrio, golpeábamos siempre el manómetro con un tubo de cartón, reteniendo con la mano la parte inferior para impedir que oscilase demasiado y pudiera llegar a romperse.

Al no poder contar con aire líquido para accionar un termostato automático o semiautomático para bajas temperaturas, tuvimos que recurrir a un frasco de Dewar de boca ancha de dos litros de capacidad (la mayor que se consigue en nuestro comercio) provisto de agitador manual de vidrio y tapa de "hardboard" impermeabilizada con aceite de lino, recortada y agujereada para dar cabida al agitador, a los tubos de entrada y salida del recipiente de reacción y al termómetro; además tenía un agujero más para hacer entrar al agente refrigerante.

Para el baño usamos alcohol desnaturalizado, que puede mantenerse líquido y poco viscoso a temperaturas muy bajas. Para enfriarlo y mantenerlo a la temperatura de trabajo le agregábamos nieve carbónica; una vez adquirida la suficiente práctica en el agregado del refrigerante pudimos mantener la temperatura dentro de los $0,3^{\circ}\text{C}$, claro que a costa de atención y cuidados grandes.

A pesar de lo primitivo del aparato los resultados obtenidos con él han sido muy buenos, con la ventaja de que el baño era fácil de retirar para observar el contenido del recipiente de reacción o, una vez terminada cada experiencia, para facilitar su evacuación y purga.

Medíamos la temperatura con un termómetro de alcohol, dividido al grado centígrado, que controlamos en el punto de solidificación del mercurio y en el de sublimación del anhídrido carbónico.

3.6. Sistema de purificación y admisión del gas inerte

Durante el curso de las experiencias usamos oxígeno y, en especial, nitrógeno, tanto para estudiar la influencia que ellos ejercían en la reacción como para purgar al recipiente de reacción y a la línea de conducción y para realizar la limpieza del manómetro H_2 .

Utilizamos gases industriales que purificamos con ácido sulfúrico concentrado y pentóxido de fósforo; en un principio armamos el aparato de purificación con uniones de goma, tal como aparece en la fotografía de la fig. 14; pero luego lo reemplazamos por uno hecho completamente en vidrio para eliminar la posibilidad de entrada de aire húmedo.

3.7. Sistema de conducción de los gases al recipiente de reacción.

Para construirlo usamos tubos de cobre de 4 mm de diámetro interno (lo suficientemente pequeño para evitar el malgasto de los reactivos, sin llegar a ser un estorbo para la circulación de los gases).

Las derivaciones que conducían a las distintas válvulas fueran soldadas con plata y el resto de las uniones con estaño al 50% para poder desarmar el aparato en cualquier momento "in situ". La técnica seguida para soldar es la siguiente: estañábamos bien las superficies a unir usando grasa antioxidante, luego las limpiábamos con tetracloruro de carbono y las soldábamos con ayuda de un pequeño soplete de mano. Para asegurar la vida de las uniones acumulábamos en ellas mucha aleación.

Para probar la hermeticidad de las soldaduras hacíamos el vacío en las distintas partes del aparato y controlábamos la presión con N_2 y/o H_2 , aislando convenientemente cada una de las secciones con las válvulas o con tapones cuando ellas no nos permitían separar secciones pequeñas para localizar las pérdidas.

Esas búsquedas nos llevaban siempre mucho tiempo y fueron la parte más ingrata de nuestro trabajo.

Afortunadamente las soldaduras se comportaron muy bien, tanto que solamente en una o dos oportunidades se produjeron pérdidas, a pesar del largo tiempo que requirieron las experiencias.

3.8. Sistema de evacuación.

Este es formado por un absorbedor, una bomba mecánica, una de difusión de mercurio de dos etapas y una trompa de agua, que podían ser usadas aisladamente en el momento oportuno accionando adecuadamente las llaves.

En esta parte del aparato usamos vidrio Pyrex y llaves comunes lubricadas con grasa de baja tensión de vapor pues los productos resultantes del ataque llevado a cabo por los reactivos no podían llegar al aparato de reacción.

El absorbedor destinado a la protección de las bombas fue construido con un tubo de 65 cm de largo y 4,5 cm de diámetro; en un principio lo rellenamos con capas sucesivas de cloruro de calcio anhidro en escamas, cal viva en terrones y cal sodada (el orden seguido corresponde al sentido de desplazamiento de los gases) pero debido quizá a la muy mala calidad de la cal usada su comportamiento fue muy pobre. Por ello reemplazamos posteriormente la cal por lentejas de hidróxido de potasio con mucho mejor resultado.

Colocamos el cloruro de calcio para que reaccionase con el flúor, de acuerdo con la ecuación:



la cal (o el hidróxido de potasio) y la cal sodada para absorber el cloro formado, el exceso de flúor, el dióxido de cloro y quizá el FClO_2 . Como los gases agresivos estaban casi siempre diluidos con un inerte (oxígeno o nitrógeno) el absorbedor no podía retenerlos por completo aún cuando trabajásemos con mucha lentitud para aumentar el tiempo de contacto; por ello, para proteger mejor a la bomba mecánica, le antepusimos un sistema de torres rellenas con cloruro de calcio, piedra pómez embebida en ácido sulfúrico concentrado, cal sodada y piedra pómez embebida en aceite para bomba de vacío.

La protección de la bomba de difusión nos planteó un

problema más difícil que sólo pudimos resolver a medias adoptando la siguiente técnica de trabajo: eliminábamos primero la mayor parte de los gases con la bomba mecánica, trabajando con lentitud por las razones apuntadas más arriba; conseguido el máximo de vacío hacíamos entrar lentamente nitrógeno en el sistema por la válvula correspondiente, luego evacuábamos nuevamente, repitiendo la purga dos veces más; recién entonces conectábamos la bomba de difusión. De esa manera la cantidad de sustancias agresivas que llegaban a ella era mínima, aunque suficiente para obligarnos a retirarla cada 15 ó 20 experiencias para limpiarla porque las boquillas se atascaban con las sales de mercurio formadas.

Podríamos haber evitado que el dióxido de cloro y el FCIO_2 llegaran a la bomba enfriando con aire o nitrógeno líquido la trampa colocada antes de ella, pero el alto precio y la inseguridad del anastecimiento de esos líquidos y además su ineficacia para detener el flúor nos obligaron a preferir la variante descrita.

Como la presión del agua corriente era en nuestro laboratorio siempre muy baja no pudimos usar la trompa de agua en reemplazo de la mecánica para eliminar la mayor parte de los gases; por esa razón sólo recurriamos a ella cuando necesitábamos eliminar grandes cantidades de reactivos.

- - - - -

CAPITULO 5

Medición de las variables: concentraciones, temperatura y tiempo.

Las variables más importantes que medimos ~~que medimos~~ constantemente en el curso de nuestro trabajo son las concentraciones (de reactivos, producto y gases inertes) y la temperatura. Por ello hemos de discutir ahora por separado cada una de ellas y describir las precauciones adoptadas para asegurarnos los mejores valores, analizando a la vez los errores cometidos y la manera de corregirlos.

1.0. Concentraciones:

La reacción que se produce entre flúor y dióxido de cloro en las condiciones estudiadas en este trabajo puede ser representada mediante la siguiente ecuación bruta:



de la que podemos deducir las siguientes relaciones estequiométricas:

$$\begin{aligned} -\Delta n_{\text{total}} &= -\Delta n_{\text{F}_2} = -\frac{1}{2} \Delta n_{\text{ClO}_2} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{FClO}_2} \\ -\Delta c_{\text{total}} &= -\Delta c_{\text{F}_2} = -\frac{1}{2} \Delta c_{\text{ClO}_2} = \frac{1}{2} \Delta c_{\text{FClO}_2} \end{aligned} \quad (\text{II})$$

en ellas los Δn y Δc representan respectivamente las variaciones de masa (en moles) y de concentración (p.eje. en moles/litro) de cada una de las sustancias identificadas por los subíndices.

Suponiendo aplicable la ley de Dalton a esta mezcla gaseosa podemos escribir, para un recipiente de volumen constante:

$$-\Delta p_{\text{total}} = -\Delta p_{\text{F}_2} = -\frac{1}{2} \Delta p_{\text{ClO}_2} = \frac{1}{2} \Delta p_{\text{FClO}_2}$$

Por lo tanto midiendo el Δp_{total} estábamos en condiciones de determinar las variaciones que experimentaban las presiones parciales de reactivos y producto y además sus valores absolutos

instantáneos y calcular con ellos las concentraciones correspondientes mediante la ecuación:

$$c_1 = \frac{P_1}{R.T} \quad \text{(III)}$$

En todos los experimentos el orden seguido para el agregado de los reactivos al recipiente de reacción era el siguiente: 1º) dióxido de cloro, 2º) gas inerte y 3º) flúor, lo que nos permitió entonces medir las presiones parciales iniciales de las dos primeras sustancias mediante el manómetro M₃ (que estaba conectado directamente al recipiente) pero no la del flúor, pues apenas entraba este elemento al recipiente reaccionaba con el ClO₂ ya presente; por ello tuvimos que recurrir a un procedimiento indirecto para medir la cantidad que ingresaba.

Comenzaremos entonces por discutir los errores inherentes a las mediciones realizadas con M₃ y la manera de corregirlos o compensarlos, pues ellos afectaban tanto a los valores de las presiones parciales iniciales del ClO₂ y del gas inerte como a la variación de la presión total; luego comentaremos los inconvenientes encontrados y las precauciones adoptadas para cada una de aquellas sustancias y, por último, la medición de la presión parcial del flúor.

1.1. Errores inherentes a M₃.

Nos conviene separarlos e identificarlos de acuerdo a las causas que los originaban. Ellos eran: los provenientes de la escala, los causados por la variación del cero, del espacio muerto manométrico, de la presión atmosférica, del espesor de la capa de ácido sulfúrico concentrado y de la densidad de este líquido.

a) Provenientes de la escala: como escala de medida usamos papel milimetrado, cuyas divisiones medían 270/271 de milímetro (sin diferencia aparente entre días secos y húmedos); por esta

causa los valores de presión obtenidos con ella eran un 0,4 % mayores que los reales. Sin embargo, como las presiones parciales y las variaciones de la presión total raramente excedieron los 100 Torr el error cometido por esta causa era aproximadamente igual al de lectura, que estimamos en 0,4 Torr, y por ello despreciable.

b) Por variación del cero de la escala.

Dijimos ya en 3.4, cap. 4, que una variación de presión de 100 Torr implicaba un desplazamiento de 0,16 mm del nivel del mercurio en la cuba del manómetro, por lo que a los Δp calculados con las lecturas habría que sumarles un 0,16 % por ese concepto, cantidad que compensa en parte el error discutido en el párrafo anterior. Por esta razón no hicimos corrección alguna por este concepto.

c) Variación del espacio muerto manométrico.

Al variar la posición de la columna líquida en el manómetro variaba también el volumen del espacio muerto y, por ende, el de todo el recipiente de reacción, lo que se traducía en la modificación de las presiones parciales de los gases almacenados en él. Puesto que el diámetro interno del tubo del manómetro era 3 mm, un Δp de 1 Torr representaba un cambio de 0,007 ml en el volumen total.

Pudimos calcular las variaciones que experimentaban las presiones parciales de las sustancias contenidas en el recipiente de reacción, al variar la presión total, mediante el siguiente razonamiento: si llamamos v_1 al volumen total inicial del recipiente (en mililitros) y v_2 al que adquiría después del Δp_{total} , y P_1 y P_2 a la presión parcial de cualquiera de las sustancias antes y después del mismo fenómeno, tendremos:

$$P_2 = P_1 \cdot \frac{v_1}{v_2}$$

como:

$$v_2 = v_1 + \Delta v$$

tendremos:

$$P_2 = P_1 \cdot \frac{v_1}{v_1 + \Delta v}$$

Restando P_1 a ambos miembros de la igualdad nos queda:

$$P_2 - P_1 = \Delta p = P_1 \left(\frac{v_1}{v_1 + \Delta v} - 1 \right) \Rightarrow -P_1 \frac{\Delta v}{v_1 + \Delta v}$$

Como

$$\Delta v \approx s \cdot \Delta P_{total} \quad (\Delta v \text{ en mm}^3)$$

(en la que s es la sección del tubo manométrico, en mm^2), tendremos por último:

$$\Delta p = -P_1 \left(\frac{s \cdot \Delta P_{total}}{1000 \cdot v_1 + s \cdot \Delta P_{total}} \right) = -P_1 \left(\frac{1}{1 + \frac{1000 \cdot v_1}{s \cdot \Delta P_{total}}} \right) \quad (IV)$$

El signo negativo indica que la variación de la presión parcial es de sentido contrario al de la total. El factor 1000 es el de transformación de ml a mm^3 .

De acuerdo con la ecuación, la corrección a aplicar (o el error cometido) es tanto menor cuanto más pequeña sea la presión parcial inicial y cuanto mayor sea la relación $1000 \cdot v_1 / s \cdot \Delta P_{total}$. Si fijamos como variación máxima de la presión parcial tolerable sin corrección, el 1 % de su valor inicial, podemos calcular con la ecuación IV en qué condiciones podíamos trabajar sin necesidad de hacer correcciones por el efecto estudiado. Recordando que la sección s del tubo manómetro era igual a $7,0 \text{ mm}^2$ tendremos entonces:

$$100 \cdot \frac{\Delta p}{P_1} \approx \frac{100}{1 + \frac{1000 \cdot v_1}{s \cdot \Delta P_{total}}} < 1$$

por lo tanto

$$\frac{(100 - 1) 7,0 \times \Delta P_{total}}{1000} < v_1$$

$$\frac{\Delta P_{total}}{v_1} < 1,44$$

Dados los volúmenes de los recipientes que usamos en nuestras experiencias podíamos trabajar entonces sin aplicar corrección por la variación del volumen del espacio muerto manométrico, cometiendo un error menor al 1% del valor inicial de la presión parcial de cualquier sustancia, cuando se cumplía:

$$\text{Recipiente 1 : } \Delta P_{total} < 827$$

$$\text{Recipiente 2 : } \Delta P_{total} < 164$$

$$\text{Recipiente 3 : } \Delta P_{total} < 457$$

Puesto que el flúor entraba en último término en el recipiente de reacción y que podíamos tolerar grandes errores en el valor de la presión parcial del gas inerte, el error cometido por el fenómeno de aumento de volumen sólo se hacía notable entonces para el dióxido de cloro, en el recipiente de menor volumen y en presencia de cantidades de gas inerte mayores que las equivalentes a unos 100 Torr.

d) Variación de la presión atmosférica.

Como el manómetro M₃ era de rama abierta las variaciones de la presión atmosférica tenían influencia sobre él; por ello, durante la preparación de cada una de las experiencias y en su transcurso, nos vimos obligados a controlar aquella variable para corregir las lecturas del manómetro. Esta operación la hacíamos al medir la presión inicial del dióxido de cloro y durante la reacción y no para el gas inerte cuya concentración no necesitábamos conocer con exactitud rigurosa. Para hacer las correcciones procedíamos así: para el ClO₂, simultáneamente con las lecturas

de la presión en M_3 , medíamos la presión atmosférica y si ésta difería en las dos lecturas corregíamos el Δp por esa diferencia; al comienzo de la reacción (justo antes de entrar el flúor) volvíamos a medir la p. atm. y repetíamos la operación cada 3-5 min. (según la menor o mayor estabilidad del tiempo) corrigiendo las presiones leídas por la posible variación con respecto a la p. atm. inicial.

e) Variación del espesor de la capa de ácido sulfúrico.

El espesor de la capa de ácido sulfúrico que cubría al mercurio para protegerlo variaba porque parte del líquido quedaba mojando las paredes al bajar la columna y volvía a reunirse con el resto al subir.

Un milímetro de ácido equivale a $1,84/13,6 = 0,14$ Torr, valor que hay que restar o sumar a la altura de la columna mercurial si se trata de una disminución o un aumento respectivamente del espesor de la capa de ácido.

Como veremos más adelante, al determinar el factor de conversión de las lecturas realizadas en M_1 a las equivalentes en M_3 , para los distintos recipientes, determinamos la variación que experimentaba la altura de la columna de ácido cuando entraban al recipiente de reacción distintas cantidades del gas de control (flúor); así, para unos 90 Torr de F_2 , quedaba adherido a las paredes del tubo el equivalente a 1,9 mm de líquido, lo que representa 0,3 Torr, es decir un 0,33% de la presión leída. Este valor está por debajo de los errores experimentales y contribuye a compensar el cometido por la causa discutida en a).

f) Variación de la densidad del ácido sulfúrico.

La densidad del ácido que cubría al mercurio del manómetro variaba con seguridad al disolverse en él los reactivos, al ser atacado por ellos y al acumularse en su seno fluoruro y/o cloruro mercurícos provenientes de la acción de aquéllos sobre el mercurio.

1.2. Presión del dióxido de cloro.

Al entrar el ClO_2 en el recipiente de reacción se ponía en contacto con el ácido sulfúrico del manómetro y se disolvía en él, aparentemente en cantidad tanto mayor ^{cuanto} más grande era la presión total de los gases que ingresaban posteriormente al recipiente, pues estos al entrar lo "empujaban" hacia el manómetro haciendo aumentar su presión parcial. Debido al pequeño diámetro del tubo manométrico el proceso de igualación de esa presión por difusión era muy lento y por ello siempre escapaba una pequeña cantidad de dióxido de cloro a la acción del flúor; sin embargo esa cantidad era compensada en parte con la que por haber quedado en el tubo central del recipiente era arrastrada al interior y tomaba parte en la reacción (hay que tener en cuenta que nos interesaba conocer lo más exactamente posible la concentración de los reactivos en el interior del recipiente, el que no incluía la luz del tubo central ni el manómetro).

Otro inconveniente que provocaba la disolución de gran cantidad de dióxido de cloro en el ácido era el de que al ser alcanzada la solución por el flúor se producía una sustancia roja que atacaba rápida e intensamente al mercurio formando gran cantidad de precipitado que obligaba a limpiar con frecuencia al manómetro.

Una vez que hubimos comprobado que la introducción de pequeñas cantidades de gas inerte no alteraba el curso de la reacción recurrimos a hacer entrar pequeñas cantidades de él antes que el dióxido de cloro para que hicieran la función de tapón y retardaran la llegada de los reactivos al líquido.

Las cantidades de gas inerte usadas para proteger al líquido manométrico quedaban limitadas por la tensión de vapor saturado del ClO_2 , correspondiente a la temperatura de la experiencia; pues en los casos en que la presión en el recipiente era mo-

yor que aquella al ingresar el dióxido de cloro condensaba en el tubo central llegando en ciertos casos a acumularse tanta cantidad de líquido que no alcanzaba a evaporarse por completo al mezclarse los vapores del ClO_2 con el gas inerte, esto se explica pues para hacerlo entrar era necesario darle en la línea de conducción una presión mayor que la que había en el recipiente.

1.3. Presión del gas inerte.

Como el gas inerte no intervenía activamente en la reacción no nos interesaba conocer con gran exactitud su presión parcial, por ello la medíamos simplemente en M_3 sin hacer corrección alguna, ni aún por variación de la presión atmosférica. A pesar de esta falta deliberada de cuidado podemos asegurar que el error cometido en esta determinación era menor del 3%.

1.4. Presión del flúor.

Al sernos imposible medir la presión del flúor directamente con el manómetro M_3 tuvimos que recurrir a hacerlo por un método indirecto, mediante un segundo manómetro conectado al depósito de la sustancia y contrastando previamente con M_3 .

Dado que el volumen del depósito de flúor era unas seis veces mayor que el del más grande de los recipientes de reacción necesitábamos un aparato de sensibilidad mayor que la que nos podía brindar uno común de mercurio y además capaz de abarcar un rango amplio de presiones para poder aprovechar al máximo el gas acumulado en el depósito; para ello contruímos entonces el que llamamos manómetro diferencial de gran alcance, diseñado por el Dr. J. E. Sicre, que nos permitió medir diferencias de presión con una sensibilidad unas siete veces mayor que el de mercurio.

Construcción del aparato. Está representado esquemáticamente en la fig. 17 y se lo puede ver nítidamente en la fotografía de la fig. 15; fué construído en vidrio Pyrex. La rama A era

de capilar de 2,3 mm de diámetro, tenía 97 cm de longitud y en la parte superior llevaba una pequeña ampolla de seguridad, la rama B tenía 3 mm de diámetro y medía 91 cm de largo entre el codo superior y la parte más baja del inferior y formaba también la T unida

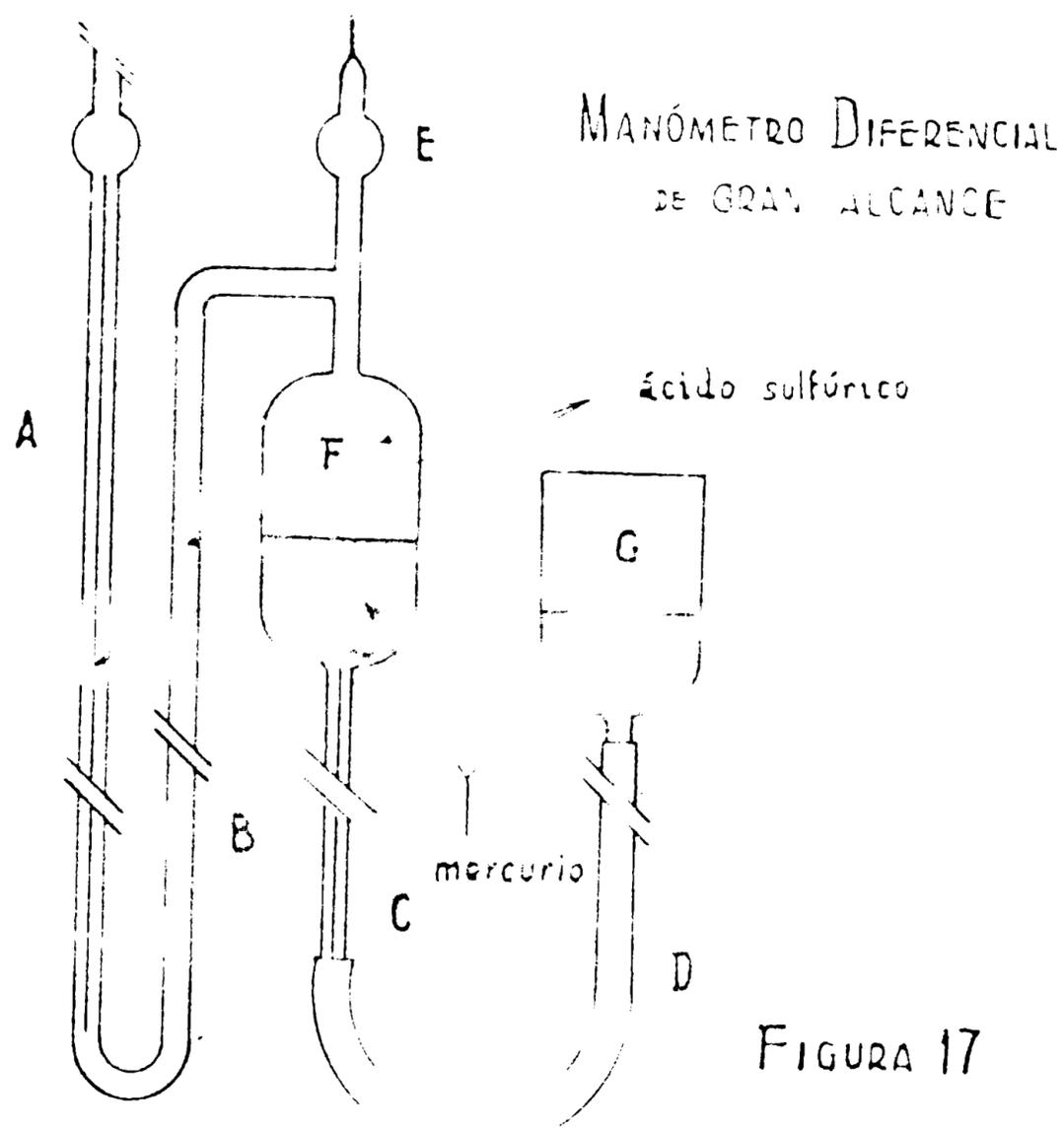


FIGURA 17

a la ampolla F. Ésta tenía unos 100 ml de capacidad; de ella nacía la rama C, de capilar de 3 mm y 74 cm de longitud, que tenía por misión alejar de la ampolla F la unión con el tubo de goma para vacío D, con el fin de mantenerla siempre a sobrepresión y evitar así que por ella pudiera entrar aire al aparato. El bulbo revelador G fue hecho con un tubo del mismo diámetro que la ampolla F (46,5 mm).

Después de montar el manómetro sobre una tabla de madera adecuada y de colocar por detrás de la rama A una banda de papel milimetrado de su misma longitud, asegurada a la madera con

cinta de celulosa engomada, introdujimos en el bulbo nivelador G la cantidad de mercurio necesaria para llenar la mitad de la ampolla F y luego ácido sulfúrico concentrado y puro por la rama superior de la T unida a la ampolla F hasta casi derramar. Unimos entonces los extremos de las ramas A y E (ésta terminaba en un trozo de capilar de 2,3 mm) mediante una Y de vidrio, cuyo otro brazo conectamos con un sistema de alto vacío (bomba de difusión de mercurio). Evacuamos con lentitud durante el tiempo necesario para que el ácido se desgasificara por completo bajando simultáneamente el bulbo nivelador para mantener el menisco del ácido dentro de la rama A.

Eliminados los gases disueltos y manteniendo el vacío cerramos a la llama el capilar, previo acercamiento del menisco del líquido a la zona de cierre para limitar el volumen de gas que habría de quedar en el aparato. A pesar de esas precauciones siempre restaba en el extremo afinado del capilar una pequeña burbuja, la que, sumada al gas que con el tiempo se seguía desprendiendo del ácido, limitaba el campo de aplicación del manómetro pues al dilatarse por disminución de la presión llegaba a cortar la comunicación entre la rama B y la ampolla F, desconectando a aquélla del bulbo nivelador.

Este manómetro se comportó prácticamente como uno simple en U, siendo la función del mercurio compensar la diferencia de presión existente entre la atmósfera y el recinto unido a B.

Como sólo tuvimos que hacer lecturas en lapsos pequeños, durante los cuales las variaciones de presión atmosférica eran siempre lo suficientemente pequeñas como para poder despreciarlas, no intentamos independizar el aparato de la atmósfera.

Funcionamiento. Cuando se produce una depresión en la rama A del manómetro, el ácido sulfúrico asciende en ella para

compensarla, siendo reemplazado en la ampolla F por mercurio que proviene del bulbo nivelador; de esta manera varía la posición de la interfase mercurio-ácido sulfúrico y, por ende, la del punto cero del aparato. Por esta razón la variación real de presión producida en la rama A no es exactamente igual a la que medimos en el manómetro.

Dedujimos la fórmula de corrección mediante el siguiente razonamiento: si identificamos con $h_{H_2SO_4}$, h_F y h_G a las distancias en milímetros que hay entre los meniscos o interfases de las ramas A y las ampollas F y G y un cero arbitrario situado por comodidad por debajo de ellas (como ocurría en nuestro aparato) y si diferenciamos con los subíndices 1 y 2 los valores correspondientes previos y posteriores, respectivamente, a una depresión realizada en el recipiente que está conectado al manómetro, tendremos que se cumple que:

$$p_1 + h_1 H_2SO_4 - h_{1F} = p_{atm} - (h_{1F} - h_{1G}) \cdot \rho$$

$$p_2 + h_2 H_2SO_4 - h_{2F} = p_{atm} - (h_{2F} - h_{2G}) \cdot \rho$$

en estas ecuaciones p_1 y p_2 representan a la presión inicial y final registradas en el recipiente y p_{atm} , a la presión atmosférica; todas ellas medidas en milímetros de ácido sulfúrico; ρ , al cociente entre las densidades del mercurio y el ácido sulfúrico puro ($\rho = d_{Hg}/d_{H_2SO_4}$). Restando miembro a miembro la primera ecuación de la segunda tendremos:

$$(p_2 - p_1) + (h_2 H_2SO_4 - h_1 H_2SO_4) - (h_{2F} - h_{1F}) = -(h_{2F} - h_{1F}) \cdot \rho + (h_{2G} - h_{1G}) \cdot \rho$$

por lo tanto:

$$\Delta p = -\Delta h_{H_2SO_4} + \Delta h_F - \Delta h_F \cdot \rho + \Delta h_G \cdot \rho \quad (V)$$

como a causa de la incompresibilidad de los líquidos se cumple que:

$$\Delta h_G = -\Delta h_F$$

$$y \quad \Delta h_F = \Delta h_{H_2SO_4} \cdot \frac{r_A^2}{r_F^2}$$

(r_A y r_F son, respectivamente, los radios de la rama A y la ampolla F) podemos reemplazar en (V), quedando:

$$\begin{aligned} \Delta \phi &= \Delta h_{H_2SO_4} \left(-1 + \frac{r_A^2}{r_F^2} - 2\rho \frac{r_A^2}{r_F^2} \right) = \\ &= - \Delta h_{H_2SO_4} \left[1 + \frac{r_A^2}{r_F^2} (2\rho - 1) \right] \end{aligned} \quad (VI)$$

El factor de corrección buscado es entonces:

$$m = 1 + \frac{r_A^2}{r_F^2} (2\rho - 1) \quad (VII)$$

Como en nuestro manómetro teníamos

$$r_A = 2,3 \text{ mm}$$

$$r_F = 46,5 \text{ mm}$$

el factor valía:

$$m = 1 + \frac{2,3^2}{46,5^2} (2 \times \frac{13,6}{1,84} - 1) = 1,034 \quad (VIII)$$

es decir que en nuestro aparato la variación real de presión que se producía en la rama A era 1,034 veces mayor que el $\Delta h_{H_2SO_4}$ observado.

El aumento de exactitud logrado por este manómetro con respecto a uno común de mercurio puede ser determinado fácilmente de la ecuación (VI) pues si multiplicamos a ambos miembros de ella por $1/\rho$ el Δp medido en milímetros de ácido sulfúrico queda dado en Torr, es decir en las unidades correspondientes a un manómetro de mercurio, y se cumple que

$$- \frac{\Delta h_{H_2SO_4}}{\Delta \phi_{\text{Torr}}} = \frac{\rho}{\left[1 + \frac{r_A^2}{r_F^2} (2\rho - 1) \right]} = \frac{\rho}{m} \quad \text{mm } H_2SO_4 / \text{Torr} \quad (IX)$$

Para nuestro manómetro el factor de multiplicación valía entonces:

$$\frac{p}{m} = \frac{13,6}{1,84 \times 1,034} = 7,14 \text{ mm H}_2\text{SO}_4/\text{Torr}$$

Como no disponíamos de espirales de cuarzo para separar el líquido del manómetro del gas (flúor) nos tuvimos que conformar con conectar directamente la rama A al depósito, a pesar de la consiguiente disolución del gas en el ácido sulfúrico con la correspondiente variación de densidad y posibilidad de ataque. Afortunadamente este fenómeno parece haber sido muy leve y lento. En el caso del mercurio recién después de mucho tiempo y ya terminadas las experiencias pudimos observar algo de ataque que se manifestó por la aparición de cristales en la superficie del líquido; esto indica que el flúor demoró mucho en alcanzarlo, debido quizá al largo camino que tuvo que recurrir para llegar a él.

Subsanamos el inconveniente de la variación de la densidad utilizando simplemente el manómetro recién después de haber estado en contacto con el gas durante un tiempo largo.

Hemos podido comprobar que la variación de la densidad de la solución de flúor en el ácido sulfúrico concentrado, debida a la de la presión del gas en el depósito, era en nuestro caso despreciable, cuando después de haber usado una gran cantidad de gas del depósito tuvimos que controlar por cualquier razón el factor de conversión de manómetro a manómetro, que habíamos determinado previamente cuando la presión en el depósito era máxima.

Conversión de las lecturas de M_1 a M_2 . Como dijimos al principio de este parágrafo para medir la cantidad de flúor que entraba al recipiente de reacción en cada experiencia tuvimos que determinar el factor de conversión que nos permitía transformar la variación de presión observada en el depósito en la correspondiente al recipiente.

Realizábamos el contraste haciendo entrar cantidades de

terminadas de flúor en el recipiente de reacción correspondiente y midiendo los desplazamientos de las columnas líquidas en los manómetros M_1 y M_3 .

Dado que el gas que ingresaba al recipiente de reacción llenaba tanto el depósito como la línea de conducción hasta V_8 , el número de moles tomados (Δn_{d+a}) estaba dado por:

$$\Delta n_{d+a} = \frac{\Delta p}{R} \left(\frac{v_d}{T_d} + \frac{v_a}{T_a} \right)$$

En esta ecuación Δp era la variación de presión producida en el depósito; v_d su volumen; v_a , el de la línea que está a la temperatura de la atmósfera; T_d , la temperatura absoluta de aquél y T_a , la atmosférica. Esa cantidad de gas provoca en el recipiente de reacción la siguiente variación de presión, de signo contrario a la anterior:

$$\Delta p_r = -\Delta n_{d+a} \cdot \frac{R \cdot T_r}{v_r} = -\Delta p \left(\frac{v_d}{T_d} + \frac{v_a}{T_a} \right) \cdot \frac{T_r}{v_r}$$

reemplazando Δp por el valor que se puede despejar de la ecuación (IX) nos queda:

$$\Delta p_r = \frac{m}{\rho} \cdot \Delta h_{H_2SO_4} \left(\frac{v_d}{T_d} + \frac{v_a}{T_a} \right) \cdot \frac{T_r}{v_r}$$

$$\therefore \Delta p_r = \Delta h_{H_2SO_4} \cdot \frac{T_r}{T_d} \cdot \frac{m \cdot v_d}{\rho \cdot v_r} \left(1 + \frac{T_d \cdot v_a}{T_a \cdot v_d} \right) \quad (X)$$

El factor de conversión buscado era entonces:

$$k = \frac{m \cdot v_d}{\rho \cdot v_r} \left(1 + \frac{T_d \cdot v_a}{T_a \cdot v_d} \right) \quad (XI)$$

^{/no} rigurosamente constante porque dependía de las temperaturas del depósito y del ambiente. Como el cociente v_a/v_d era para nuestro aparato, aproximadamente igual a 0,102 (ver nota al pie) una dife-

NOTA: valor calculado con la ecuación (V) sabiendo que el producto

rencia de temperaturas entre depósito y línea de unos 5° (valor muy superior a cualquier diferencia observada), representaba una variación del factor de conversión inferior al 2 o/oo, que era despreciable frente a otros errores cometidos en el trabajo.

Para hacer el contraste evacuábamos la línea hasta V_5 y el recipiente de reacción y enfriábamos a este último con un baño de alcohol a la temperatura deseada (lo más próxima posible a la que habríamos de realizar las experiencias, para ponernos en condiciones semejantes y disminuir así los errores); cerrábamos V_8 y comunicábamos la línea y el manómetro M_1 con el depósito de flúor, abriendo V_3 , V_4 y V_5 , esperábamos que se estabilizara en M_1 el ácido sulfúrico (pues era necesario hacerlo bajar y subir previamente para mojar las paredes del tubo y evitar así que el menisco llegara a pegarse a ellas y deformarse al ascender) y anotábamos entonces la posición que el menisco ocupaba en M_1 y las que el del mercurio y el de ácido tenían en M_3 .

Cuidando de mantener la temperatura del baño en el valor deseado, hacíamos entrar entonces flúor al recipiente, empezando por ejemplo con 30 Torr (medidos en M_3) y cuidando de hacerlo en el mismo tiempo que habríamos de emplear en las experiencias para acercarnos más a la realidad.

Después de cerrada la válvula V_8 leíamos la posición del menisco en M_1 , y pasado un tiempo prudencial, para dar lugar a que el gas tomara la temperatura del baño (ca. 1 min.), hacíamos

V_R , igual para todos los recipientes de reacción, tenía un valor medio de 0,471 litros, que η valía 1,034 y V_1 , 3,05 litros (calculado geométricamente) y suponiendo razonablemente que $T_d = T_a \pm 1^\circ K$ al hacer los contraste correspondientes a los distintos recipientes.

las lecturas necesarias en M_3 . En base a estos datos podíamos calcular $\Delta h_{H_2SO_4}$ y Δh_{Hg} ; para obtener Δp_r lo agregábamos a este último valor el equivalente en Torr de la variación de altura de la columna de sulfúrico, que disminuía porque parte del líquido quedaba humedeciendo las paredes. Esa variación de altura la podíamos calcular fácilmente por diferencia entre la longitud de la capa de ácido antes y después de la entrada del gas.

Con esos datos y las temperaturas absolutas T_d y T_r del depósito y del recipiente de reacción calculábamos entonces los valores de la constante con la ecuación:

$$k = \frac{\Delta p_r \cdot T_d}{\Delta h_{H_2SO_4} \cdot T_r} \quad (XII)$$

deducida de (X) y (XI).

En todos los casos hacíamos siempre varias determinaciones con cantidades crecientes de flúor, tratando de cubrir el intervalo de presiones a usar en las experiencias, y luego promediábamos los resultados obtenidos. Como ejemplo de una de esos contrastes sirve la tabla 2.

La corrección del procedimiento usado para contrastar los manómetros estaba asegurada por los resultados obtenidos y porque se cumplía bien, tal como lo exige la fórmula (XI), que el producto del factor de conversión correspondiente a cada recipiente, multiplicado por su volumen, sea sensiblemente igual para todos, a pesar de haber hecho las calibraciones lógicamente en distintos días y con diferentes temperaturas de depósito, recipiente y línea.

Podemos comprobar lo antedicho observando los datos siguientes, en los que en primer término consignamos el volumen total del recipiente (en litros) y en segundo, el factor de conversión correspondiente:

T _d	T _r	t	M ₁		M ₃						k	
			h _{H₂SO₄}	Δh _{H₂SO₄}	h _{Hg}	Δh _{Hg}	h _{H₂SO₄}	h _{H₂SO₄} - - h _{Hg}	Δh _{H₂SO₄}	ΔEq·Hg		ΔP _r
298,2	237,2	9	179,9	34,9	762,6	22,4	777,8	25,2	0,3	-	22,4	0,808
			214,8		730,2		755,1	24,9				
298,2	237,2	17	214,8	61,9	730,2	39,7	755,1	24,9	-0,1	-	39,7	3,807
			270,2		690,5		715,5	25,0				
298,2	237,2	9	276,1	76,0	690,5	48,7	715,5	25,0	0,7	0,1	48,8	0,809
			352,1		641,8		666,1	24,3				
298,2	237,2	34	352,1	90,8	642,0	58,7	666,9	24,9	-0,3	-	58,7	0,812
			442,9		583,3		608,5	25,2				
298,2	237,2	18	442,9	108	583,3	69,6	608,5	25,2	1,9	0,3	69,9	0,809
			551,7		513,7		537,0	23,3				

$$\bar{k} = 0,809$$

$$\text{Recipiente 1: } 0,581 \times 0,809 = 0,470$$

$$\text{Recipiente 2: } 0,120 \times 3,96 = 0,475$$

$$\text{Recipiente 3: } 0,325 \times 1,44 = 0,468$$

El error cometido al medir la presión parcial del flúor de la manera descrita estaba determinado, a lo menos en sus dos terceras partes, por el cometido al medir el $\Delta h_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, el resto se debía a que las temperaturas del depósito y de la línea de conducción expuesta a la atmósfera diferían, en general en cada experiencia, de las registradas al hacer el contraste de los manómetros y también a los errores propios de la medición de las temperaturas del depósito y del recipiente de reacción.

Como el error cometido al medir el $\Delta h_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ era constante (con seguridad menor de 0,4 mm) su influencia en el ΔP_r era tanto menor cuanto mayor fuera aquella magnitud. Es así que, en el peor de los casos imaginables, para el que el $\Delta h_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ era de 10 mm

y las temperaturas de depósito y línea diferían en 10° C de las de contraste el error que podíamos cometer en el Δp_r , es decir en la presión parcial de flúor, era aproximadamente el 5 % de su valor real.

1.5. Correcciones a la presión del flúor.

Como los recipientes de reacción tenían espacios muertos más o menos grandes la presión parcial de flúor no podía coincidir con la que calculábamos con la ecuación (X) pues al hacer entrar el gas en último término al recipiente desplazaba al que llenaba el tubo central de comunicación con V_g y quedaba acumulado en él a una presión igual a la total dado que su difusión al interior del recipiente era muy lenta. Por esta razón, en ciertos casos tuvimos que corregir la presión parcial inicial calculada mediante M_1 y en otros menos frecuentes no sólo al comienzo sino durante toda la experiencia, porque al disminuir la presión total durante la reacción ingresaba al recipiente parte del flúor que estaba almacenado en el espacio muerto.

a) Primer caso: Dedujimos la ecuación de corrección mediante el siguiente razonamiento: supongamos que los PF_2 Torr de flúor (es el Δp_r de la ecuación (X)) que entraban al recipiente de reacción se distribuían homogéneamente; tendremos entonces que el número total de moles (n_t) de flúor que entraba era igual a (los subíndices m y r se refieren respectivamente al espacio muerto y al recipiente):

$$n_t = n_m + n_r$$

por lo tanto:

$$n_t = \frac{PF_2 \cdot V_m}{R \cdot T_m} + \frac{PF_2 \cdot V_r}{R \cdot T_r} = \frac{PF_2}{R} \left(\frac{V_m}{T_m} + \frac{V_r}{T_r} \right)$$

Como lo que sucedía en realidad era que en el espacio muerto sólo quedaba flúor bruto (el que provenía del depósito) so-

medido a la presión total p_t ($p_t = p_{F_2} + p_{ClO_2} + p_{inertes}$), la distribución era en realidad:

$$n'_m = \frac{p_f \cdot v_m}{R \cdot T_m} \quad \text{y} \quad n'_r = \frac{p_{F_2}^* \cdot v_r}{R \cdot T_r}$$

siendo $p_{F_2}^*$ la presión corregida (de flúor bruto) que queremos calcular. Como la cantidad de reactivo que habría entrado en los dos casos (distribución ficticia y real) tenía que ser la misma tendremos:

$$n_f = n'_m + n'_r = n_m + n_r$$

$$\frac{p_{F_2}}{R} \left(\frac{v_m}{T_m} + \frac{v_r}{T_r} \right) = \frac{1}{R} \left(p_{F_2}^* \cdot \frac{v_r}{T_r} + p_f \cdot \frac{v_m}{T_m} \right)$$

$$p_{F_2}^* = p_{F_2} \cdot \frac{T_r}{v_r} \left(\frac{v_m}{T_m} + \frac{v_r}{T_r} \right) - p_f \cdot \frac{v_m}{T_m} \cdot \frac{T_r}{v_r}$$

$$p_{F_2}^* = p_{F_2} - \frac{v_m \cdot T_r}{v_r \cdot T_m} (p_f - p_{F_2}) \quad \text{(VIII)}$$

Multiplicando la presión parcial de flúor bruto así calculada por la pureza porcentual del gas (c_{F_2}) obtenemos entonces la presión parcial inicial corregida ($p_{F_2}^*$) del flúor puro:

$$p_{F_2}^* = c_{F_2} \cdot p_{F_2}^* \quad \text{(IX)}$$

Hemos aplicado esta corrección en todos los casos en que en razón del pequeño volumen del recipiente y/o de la presión total elevada, su valor excedía el 1 % del de la presión medida. Como ejemplo para dar una idea de su magnitud podemos tomar al recipiente de menor volumen (número 2, de 113,8 ml) a la mayor temperatura a que hayamos hecho experiencias (247° K); para él, el volumen del primer espacio muerto valía 2,6 ml y si suponemos que la temperatura ambiente era 288° K (que es aproximadamente igual a la

del espacio muerto) tendremos:

$$\frac{2,6 \times 247}{114 \times 288} = 0,020 \text{ Torr/Torr}$$

b) Segundo caso: Dijimos más arriba que durante la reacción la presión total en el recipiente disminuía, por lo que ingresaba simultáneamente a él una pequeña cantidad de flúor proveniente del espacio muerto. Es así que el Δp observado en M_3 no dependía entonces exclusivamente de la reacción sino que a él se le sumaba el otro factor.

La variación del número de moles contenidos en el recipiente de reacción, debida exclusivamente a la reacción, estaba dada por:

$$\Delta n'_R = \frac{\Delta P_{\text{corr.}} \cdot V_R}{R \cdot T_R}$$

la variación correspondiente al gas que proviene del espacio muerto, por:

$$\Delta n''_M = -\Delta n_M = -\frac{\Delta P_{\text{Obs.}} \cdot V_M}{R \cdot T_M}$$

por lo tanto, la variación del número de moles contenidos en el recipiente de reacción, correspondiente al $\Delta p_{\text{Obs.}}$ era:

$$\Delta n_R = \frac{P_{\text{Obs.}} \cdot V_R}{R \cdot T_R} = \Delta n'_R + \Delta n''_M = \frac{\Delta P_{\text{corr.}} \cdot V_R}{R \cdot T_R} - \frac{\Delta P_{\text{Obs.}} \cdot V_M}{R \cdot T_M}$$

multiplicando ambos miembros de la ecuación por $\frac{R \cdot T_R}{V_R}$, nos queda:

$$\Delta P_{\text{Obs.}} = \Delta P_{\text{corr.}} - \Delta P_{\text{Obs.}} \cdot \left(\frac{V_M \cdot T_R}{V_R \cdot T_M} \right)$$

por ende

$$\Delta P_{\text{corr.}} = \Delta P_{\text{Obs.}} \left(1 + \frac{V_M \cdot T_R}{V_R \cdot T_M} \right)$$

En base a este resultado podíamos calcular la presión parcial del flúor en cualquier momento, sabiendo que, de acuerdo a la ecuación estequiométrica que representa a la reacción, la cantidad de flúor que desaparecía al cabo del tiempo t era igual a

dad de flúor que desapareció al cabo del tiempo t era igual a ΔP_{corr} ; a esta cantidad se sumaba entonces la proveniente del espacio muerto, que estaba dada por:

$$\Delta P_{obs} = \frac{V_M \cdot T_R}{V_T \cdot T_M}$$

por lo tanto P_{F_2} la presión parcial de flúor en cualquier instante era:

$$P_{F_2} = P_{F_2}^* + \Delta P_{corr} + \Delta P_{obs} = P_{F_2}^* + \Delta P_{obs} + \frac{V_M \cdot T_R}{V_T \cdot T_M} = P_{F_2}^* + \Delta P_{obs}$$

es decir que el valor calculado mediante el ΔP_{obs} no requería corrección ninguna.

2.0. Temperatura.

Como ya dijimos, medimos la temperatura del termostato mediante un termómetro de alcohol dividido en grados, en el que podíamos apreciar a ojo las décimas y, en especial con mayor exactitud, el alejamiento del menisco de los números enteros (hicimos experiencias a temperaturas que eran números enteros de grados).

Al iniciar el trabajo controlamos el termómetro en el punto de fusión del agua, el de solidificación del mercurio y el de sublimación del anhídrido carbónico y no encontramos diferencias mayores de 0,2° C; por ello usamos directamente los valores dados por el instrumento.

Mencionamos ya (3.5, cap.4) que el termostato que usamos era primitivo y que el mantenimiento de una temperatura determinada nos exigía atención y cuidados constantes y el agregado periódico de pequeñas cantidades de nieve carbónica. Dijimos también que una vez adquirida la suficiente práctica pudimos mantener la temperatura no más lejos de los 0,2° C del valor deseado. Las oscilaciones producidas influían en la marcha de la reacción de dos maneras: afectando la presión total y alterando su velocidad.

En el primer caso la variación de la presión del

contenido en el recipiente de reacción, está dada, para un ΔT determinado, por la ecuación:

$$\Delta p = p \cdot \frac{\Delta T}{T}$$

Para el máximo ΔT y la más baja de las temperaturas a que hicimos experiencias teníamos entonces:

$$\frac{\Delta p}{p} = \pm \frac{0,3}{227} = \pm 0,0013$$

Para las experiencias que no exigían gas inerte en las que la presión total inicial no era nunca mayor de los 150 Torr, el Δp correspondiente a aquel ΔT era aproximadamente igual a $\pm 0,2$ Torr; para las experiencias con grandes cantidades de gas inerte, en las que la presión total podía llegar a los 450 Torr el Δp aumentaba a $\pm 0,6$ Torr. De haber hecho entonces las lecturas de presión cuando la temperatura del baño difería demasiado de la correcta habríamos cometido errores grandes, en especial cuando la presión total era muy alta, pues para el cálculo de las constantes de velocidad tomábamos "contracciones" próximas a los 2 Torr; para ellas los 1,2 Torr ($0,6 \times 2$) de variación por efecto de la temperatura representan un error de más del 50%. Para salvar este inconveniente recurríamos entonces a leer la presión sólo en los momentos en que la temperatura del baño era exactamente igual o difería muy poco de la requerida.

La influencia que las oscilaciones de la temperatura del termostato tenían sobre la velocidad de las reacciones la podemos deducir en base a la variación del valor de la constante de la velocidad en función de la temperatura.

En la reacción estudiada en este trabajo la constante de velocidad se duplica aproximadamente por cada diez grados de aumento en la temperatura lo que, para los $0,3^\circ$ de variación del ter

mostato, representa una variación de una o dos centésimas en el valor de aquella.

Al ingresar los gases calientes al recipiente de reacción necesitaban entre medio y un minuto para adquirir la temperatura del baño, por ello antes de hacer las lecturas posteriores a la entrada del gas inerte y del dióxido de cloro, destinadas a calcular las cantidades que de ellos habían entrado al recipiente, dejábamos transcurrir por lo menos 1 minuto para que se estabilizara la presión. En el caso especial del flúor, que fué siempre el último en entrar, requería posiblemente un lapso mayor para enfriarse dado que al entrar rápidamente y a mayor temperatura que la del baño producía seguramente una reacción acelerada que liberaba una cierta cantidad de calor que el baño termostático no era capaz de absorber de inmediato.

Resolvimos ese inconveniente haciendo entrar muy lentamente el gas para que tuviera tiempo de enfriarse al pasar por la parte del tubo de entrada que estaba sumergido en el baño.

Pasados los instantes iniciales y gracias a que la reacción estudiada es exotérmica y se produce con disminución de la presión total, es seguro que la temperatura se igualaba prácticamente en todo el recipiente y que lo mismo acontecía con la concentración de las distintas sustancias.

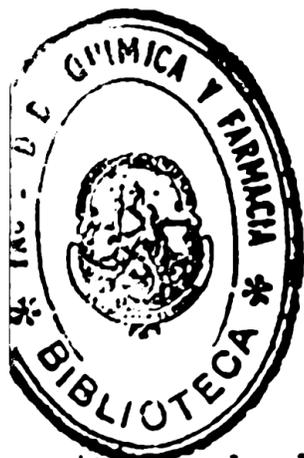
3.0. Tiempo.

Lo medimos con un cronómetro dividido en quintos de segundo pero haciendo las lecturas al segundo inmediato. Como instante inicial tomábamos el momento en que después de haber agregado el dióxido de cloro y el gas inerte, abríamos V_g para hacer entrar el flúor; sin embargo no era necesaria la simultaneidad rigurosa de esa operación y de la puesta en marcha del reloj porque para el cálculo de las constantes de velocidad hemos trabajado con los in-

tervalos sucesivos de tiempo y no con los que resultarían de tomar siempre como instante inicial el considerado.

El error mayor que podíamos cometer en la apreciación de los intervalos era de un segundo para las mayores velocidades y de varios para las reacciones más lentas (en estos casos era necesario esperar un cierto tiempo para poder apreciar la variación de la presión, lo que introducía una cierta incertidumbre en la elección del instante a que correspondía la lectura realizada).

Como los intervalos de tiempo más cortos tomados para la evaluación de las constantes no fueron en general inferiores a los 0,50 minutos, el error de un segundo que podíamos cometer en su apreciación introducía un error del 2% en el valor de la constante calculada con ellos; para los intervalos más largos el error cometido es con seguridad menor, a pesar de la incertidumbre mencionada.



Capítulo 6

Técnica y condiciones experimentales seguidas en el estudio de la reacción del flúor con el dióxido de cloro.

1.0. Generalidades.

Como se sabe, el estudio cinético de las reacciones químicas y la determinación de los mecanismos que las rigen exigen realizar experiencias variando las concentraciones de los reactivos, productos y gases inertes que pueden intervenir en ellas, cambiando también la presión total, la relación superficie a volumen de los recipientes en que se realizan las experiencias, etc.

Puesto que en nuestro trabajo tuvimos que recurrir a todas esas variantes nos conviene, para mayor claridad, discutir por separado cada uno de esos factores.

1.1. Límites para las concentraciones de los reactivos y del gas inerte.

En base a los resultados obtenidos por Schmitz y Schumacher⁽¹⁾ podía suponerse que la reacción estudiada es de primer orden con respecto a cualquiera de los reactivos y, por ende de segundo orden en total; por ello y para confirmarlo, fue muy importante variar la relación C_{ClO_2}/C_{F_2} para reemplazar esos valores en la ecuación de velocidad de una reacción de segundo orden y comprobar si la constante de velocidad específica se mantenía realmente constante en esas distintas condiciones.

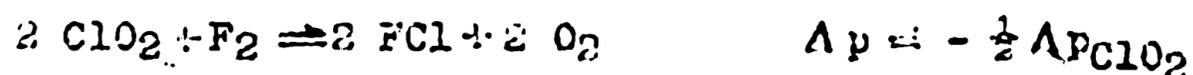
Las posibilidades para estudiar un rango amplio de concentraciones estaban limitadas por la tensión de vapor del dióxido de cloro y por las explosiones que se producen al ser excedidos ciertos límites de temperatura y concentración.

La tensión de vapor del ClO_2 fijó el límite inferior de concentración de trabajo para ese reactivo puesto que ya a $-50^\circ C.$ vala apenas 24 Torr cifra a la que en la práctica no podíamos lle

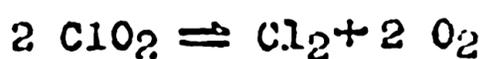
gar debido al peligro de saturación, especialmente al trabajar con grandes presiones de gas inerte (l.l, cap. 5); por ello estimamos que la máxima presión parcial de ClO₂ segura para el trabajo a esa temperatura es de 22 Torr; esa presión determinaría una disminución de 11 Torr en la total al completarse la reacción en presencia de un exceso de flúor y obligaría a reducir la presión parcial del flúor hasta los 10 Torr, cuando se pretendiera trabajar en exceso de ClO₂.

El límite superior quedó fijado por la producción de explosiones al ponerse en contacto el flúor con el dióxido de cloro en concentraciones relativamente elevadas. Esa explosividad de la mezcla fijaba la máxima presión de reactivos que se podía usar a cada temperatura. Así es que, por ejemplo, a -25° C y trabajando en exceso de ClO₂ pudimos observar explosiones cuando el producto de las concentraciones iniciales de los reactivos, medidas en Torr, excedía el valor 1700. A -36° C Schmitz y Schunacher (1) observaron explosiones cuando el producto de las presiones parciales, en exceso de flúor, era igual a $6,1 \times 10^3$.

Las explosiones se manifestaban por un periodo inicial de inducción seguido de un aumento brusco de la presión acompañado de un sonido metálico. Estabilizada la presión después de la explosión, pudimos medir en todos los casos un Δp muy aproximadamente igual a la mitad de la presión parcial inicial de dióxido de cloro y también comprobar la decoloración del contenido del recipiente de reacción; estos síntomas parecen indicar que la reacción que se produce en las explosiones puede ser representada por la ecuación:



sin embargo es también compatible con ellos la posibilidad de una simple descomposición del ClO₂ en los elementos que lo forman, según:



$$\Delta p = -\frac{1}{2} \Delta p_{\text{ClO}_2}$$

en la que el color amarillo del Cl_2 formada podría no hacerse visible debido a su baja concentración. Como no hicimos experiencias para identificar los productos formados no podemos decidirnos por una de las dos explicaciones.

Las cantidades de flúor quedaron limitadas solamente por el mínimo Δp medible sin gran error y por la explosividad de las mezclas con el ClO_2 y no por su tensión de vapor que es muy grande (a la temperatura del nitrógeno líquido hirviendo (ca. -196° C) es 288 Torr); por ello en los experimentos que realizamos en exceso de este reactivo pudimos usar presiones parciales de hasta unos 120 Torr, que nos permitieron trabajar con valores grandes de la relación $P_{\text{F}_2}/P_{\text{ClO}_2}$, mucho mayores que los tolerables para su inversa, en el caso contrario de exceso de ClO_2 .

En ciertas experiencias introdujimos en el recipiente de reacción, junto con los reactivos, un gas inerte para estudiar la influencia que podía tener sobre la marcha del fenómeno estudiado. Las cantidades utilizadas dependieron solamente la presión de flúor en el depósito pues, lógicamente, para que ese gas pudiera ingresar al recipiente de reacción (recordar que siempre entró en último término) y en la cantidad necesaria, la presión final en el depósito (la residual después de la extracción del gas) debía ser mayor que la total del recipiente (incluida la presión parcial del flúor). Salvamos este inconveniente haciendo las reacciones que exigían gran presión de gas inerte (presión máxima usada: ca 400 Torr) cuando el depósito tenía la carga completa de flúor.

1.2. Límites de temperatura.

Fueron establecidos en base a la presión de vapor del ClO_2 y ^{la} explosividad de las mezclas de los reactivos de modo de abarcar una zona de trabajo comprendida entre los 227,2 °K (-46,0° C) y los 247,2° K (-26,0° C).

1.3. Relación: superficie interna volumen y naturaleza de las paredes del recinto donde se producía la reacción.

Para determinar si la reacción era afectada por la magnitud de aquel cociente debimos cambiar la capacidad y forma del recipiente de reacción. Merced a esta variante pudimos comprobar que parte del fenómeno se produce en las paredes del recipiente y, por ende, es favorecida por el mayor valor de aquella relación.

Al cambiar la naturaleza del material de construcción del recipiente, es decir al pasar del vidrio Pyrex al Vycor transparente, verificamos también que la parte heterogénea de la reacción total no es afectada por esa variante.

2.0. Descripción de la técnica experimental.

En el caso más general, es decir cuando hacíamos una experiencia tras otra, procedíamos así: evacuábamos lentamente el recipiente de reacción para eliminar el gas residual del experimento anterior, retirando previamente el baño termostático para facilitar la operación; conseguido el máximo posible de vacío cerrábamos V_8 y V_9 y por V_6 hacíamos entrar a la línea (cerradas V_5 y V_7) una corriente lenta de nitrógeno (de 3 a 4 l/hora); abriendo luego V_8 dejábamos que entrara lentamente el gas al recipiente de reacción hasta que desarrollara en él una presión comprendida entre los 400 y 500 Torr; manipulando posteriormente las válvulas correspondientes volvíamos a evacuarlo.

Repetiendo una vez más la purga con el gas inerte y completando su eliminación con la bomba de difusión nos asegurábamos de la expulsión completa del reactivo en exceso y del producto residual de la experiencia anterior. Eran necesarios esos lavados o purgas con gas inerte porque la presión final alcanzable en el recipiente con el sistema de evacuación usado era siempre superior a 1 Torr debido a la larga línea de conducción y al cañilax

de entrada al recipiente de reacción. La pequeña cantidad de gas inerte que quedaba en él después de los lavados no interfería en absoluto con la reacción.

Terminada aquella operación reponíamos el baño termostático y lo llevábamos a la temperatura deseada mediante nieve carbónica, leíamos la posición del menisco de mercurio en M_3 y hacíamos entrar una pequeña cantidad de gas inerte (nitrógeno) al recipiente para que hiciera de tapón en el manómetro y retardara la llegada a él de los reactivos que atacaban al mercurio, provocando la formación de un precipitado molesto; la cantidad colocada dependía por las razones ya señaladas, de la temperatura del termostato.

Introducido el tapón de gas inerte evacuábamos la línea usando la bomba de difusión para eliminar el máximo posible de gas; reemplazábamos entonces el frasco de Dewar (que rodeaba a la ampolla de dióxido de cloro y contenía la pasta de nieve carbónica y alcohol encargada de mantener sólido al reactivo) por uno con alcohol enfriado a ca. -15°C , esperábamos unos minutos para que fundiera el ClO_2 y abriendo V_6 comunicábamos entonces la ampolla con la línea para que ésta se llenara con el ClO_2 . Cerrando nuevamente aquella válvula y abriendo posteriormente la V_6 eliminábamos de la línea el gas que servía por él de agente de purga.

Lavada la línea con ClO_2 volvíamos a llenarla con este reactivo dejándola esta vez comunicada con la ampolla-depósito y, después de haber leído la presión en M_3 y medido la atmosférica, hacíamos entrar lentamente en el recipiente de reacción la cantidad necesaria de reactivo.

Cargado el recipiente de reacción con el ClO_2 eliminábamos a éste de la línea, completando su expulsión mediante lava-

dos con nitrógeno.

Si el experimento exigía mayor cantidad de gas inerte que la agregada al principio era éste el momento de hacerlo entrar, leyendo previamente la presión en M_3 y la atmosférica para calcular, por diferencia, la presión parcial del dióxido de cloro agregado al recipiente (aplicando la corrección adecuada en caso de que la atmosférica hubiera variado). En el caso de no necesitarse más gas inerte postergábamos esas determinaciones de presión hasta unos instantes antes de la entrada del flúor.

Evacuada al máximo la línea la comunicábamos con el depósito de flúor, que previamente habíamos conectado con M_1 y M_2 . Estabilizada la presión cerrábamos V_5 y eliminábamos el gas de la línea para purgarla por completo de gas inerte (la evacuación era realizada con la bomba mecánica). Luego la cargábamos nuevamente con flúor.

Realizadas esas operaciones hacíamos subir y bajar la columna de líquido en la rama A de M_1 , mediante el juego conveniente del bulbo nivelador, para que se humedecieran sus paredes y el menisco del líquido no se deformara al ascender en él; luego medíamos la presión atmosférica, la temperatura del agua del baño que rodeaba al depósito de flúor y la posición del menisco en M_1 (ya estabilizado). Asegurado el valor correcto de la temperatura del baño termostático dejábamos entrar entonces lentamente el flúor al recipiente, poniendo en marcha simultáneamente al cronómetro; completada la introducción del gas anotábamos el tiempo que había tardado y, lo más rápidamente posible, leíamos la nueva posición del menisco en M_1 (para ponernos a cubierto de una posible variación de la presión atmosférica). Manteniendo la temperatura del baño termostático en el valor asignado de antemano leíamos la presión en M_3 , a intervalos de más o menos 1 Torr, cuidan-

do de golpear suavemente al manómetro para "despegar" al mercurio del vidrio; a la vez que la presión leíamos el tiempo al segundo inmediato.

Cada 3-5 minutos controlábamos la presión atmosférica para hacer posteriormente las correcciones correspondientes a sus posibles variaciones.

Cuando llegaban a faltar 1 ó 2 Torr para alcanzar la disminución teórica de presión (igual a la mitad de la presión parcial inicial del ClO_2 , si el flúor estaba en exceso, o en el caso contrario, a la del flúor) dejábamos de preocuparnos por la temperatura del baño puesto que a esa altura de la reacción la presión parcial de por lo menos uno de los reactivos se hacía demasiado pequeña como para poder utilizarla en el cálculo y era inútil entonces mantener constante la temperatura para asegurar la velocidad correcta. Convenía por el contrario dejar que el baño se calentara lentamente para aumentar un poco esa velocidad, demasiado lenta el final, y poder llegar así con mayor rapidez al término de la reacción. De cualquier manera, cada 15 o 20 minutos llevábamos el baño a la temperatura correcta y, pasado un tiempo prudencial para permitir que la temperatura del recipiente de reacción se homogeneizara, controlábamos la presión.

Cuando en dos lecturas sucesivas encontrábamos valores coincidentes o que solo diferían en 0,1 Torr dábamos por terminada la reacción y tomábamos la última lectura como presión final.

Cuando por su lentitud la reacción requería más de dos horas para completarse suspendíamos la experiencia al cabo de ese lapso y calculábamos la presión final por extrapolación gráfica, representando en papel milimetrado el tiempo (minutos) en abscisas y en ordenadas la presión correspondiente, ya corregida por las posibles variaciones de la presión atmosférica. El error que podíamos cometer al estimar de esta manera el valor final no po-

día ser mayor de 0,2 Torr.

Finalizada la reacción retirábamos el baño termostático y observábamos el contenido del recipiente de reacción para controlar si se había producido alguna anomalía, pues en las primeras experiencias realizadas en los distintos recipientes (salvo en el de Vycor), siempre se formaba una cantidad más o menos grande de una sustancia de baja tensión de vapor, capaz de solidificarse a baja temperatura en cristales que formaban plumas o rulos de color anaranjado oscuro y que la fundir daban un líquido de color rojo parduzco muy oscuro, agresivo para el vidrio Pyrex. Es posible que para la formación de esa sustancia fueran necesarios: flúor, ClO_2 , agua (adsorbida en las paredes de vidrio del recipiente recién instalado e imposible de ser eliminada por simple calentamiento en estufa y/o pasaje de aire caliente) y alguno de los componentes del vidrio Pyrex, pues sólo observamos su formación en los recipientes hechos de ese material, en las tres o cuatro primeras experiencias y en presencia de los dos reactivos y no en cada uno por separado.

Hecha la comprobación mencionada evacuábamos entonces el recipiente de reacción de acuerdo a la técnica detallada al comienzo de esta descripción.

En los experimentos realizados para estudiar la influencia que sobre la marcha de la reacción podría tener el FClO_2 formado en ella, preparamos esta sustancia en el mismo recipiente de reacción. En esos casos trabajamos con 30 Torr de ClO_2 , 70 Torr de F_2 y poco gas inerte; una vez terminada la reacción condensábamos el FClO_2 formado (p.f.: -115°C) enfriando con nitrógeno hirviente y eliminábamos por bombeo (bomba mecánica) el nitrógeno y el flúor. Completada la evacuación quitábamos el baño de nitrógeno, reponíamos el de alcohol a la temperatura a la que ha-

bíamos hecho la preparación y controlábamos la presión que ejercía el FCIO_2 , que debía ser igual a la del ClO_2 usado para su preparación. Para completar la eliminación del flúor, que podría molestar en la experiencia subsiguiente, volvíamos a condensar con el nitrógeno líquido y repetíamos el proceso de evacuación.

Furificada así la sustancia preparada y medida su presión, hacíamos entrar entonces el ClO_2 y el F_2 para la nueva experiencia, con la técnica ya mencionada.

2.1. Observaciones.

a) Era necesario hacer entrar lentamente el flúor (por ejemplo a razón de 60 Torr/min) para dar tiempo a que se enfriara al pasar por la porción del tubo de entrada al recipiente que estaba sumergida en el baño termostático y para que se mezclara rápidamente con el resto de los reactivos contenidos en el recipiente, con el fin de impedir que se produjeran excesos locales de concentración.

En las primeras experiencias, en las que hicimos entrar el flúor con demasiada rapidez, pudimos observar, especialmente en las realizadas a grandes presiones totales (gas inerte), que se producía un exceso de disminución de presión sobre el valor teórico, el que en muchas de ellas coincidía bastante bien con la diferencia comprobada entre la presión leída en el manómetro M_3 , pocos instantes después de haber entrado el flúor, y la que se podía calcular a partir de la presión leída antes de la entrada de aquél ($p_{\text{ClO}_2} + p_{\text{N}_2}$) sumándole la determinada mediante el H_2SO_4 observado en M_1 .

Aquella diferencia correspondía a un aumento de presión atribuible a la entrada de gas a mayor temperatura que la del termostato y a una posible aceleración de la reacción, producida por el F_2 caliente y a presión relativamente grande; se ha-

bría liberado así una cierta cantidad de color que el baño sólo podía eliminar lentamente y que sería la responsable de la dilatación inicial observada, proporcional a la presión total y, por ende, también del exceso de contracción correspondiente a la diferencia existente entre el Δp observado y el teórico.

b) Cuando por cualquier razón el flúor llegaba a ponerse en contacto con el ácido sulfúrico que cubría al mercurio en M_3 y que había disuelto previamente ClO_2 , se formaba en el seno de ese líquido una sustancia de color rojo parduzco, que difundía lentamente a través de la capa de ácido y que al alcanzar al mercurio lo atacaba rápida e intensamente formando una gran cantidad de precipitado cristalino blanco.

Para eliminar esa sustancia roja de su solución, una vez terminada la reacción, nos era preciso hacer el vacío en el recipiente durante un tiempo bastante largo. En las experiencias realizadas para preparar $FClO_2$ pudimos observar que el compuesto que escapaba de la solución condensaba en el recipiente enfriado con nitrógeno hirviente, dando un sólido de color esbeto. Es posible que esta sustancia esté relacionada con la que se formaba en los recipientes de Pyrex en presencia de humedad (?).

Bibliografía.

(1) Schmitz, H. y Schunacher, H.J., Z. anorg. allg. Chem., 249, 238 (1942).

Capítulo 7

Los resultados experimentales

1.0. Introducción.

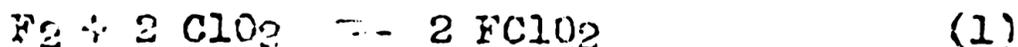
Segun veremos más adelante, la reacción estudiada se comporta ^{en ciertos casos,} como una de segundo orden; por ello hemos reemplazado los datos obtenidos en la ecuación que da la velocidad de una reacción de ese tipo y estudiado las condiciones bajo las cuales la constante de velocidad específica se mantenía realmente invariable durante el transcurso de cada experiencia y también las que determinaban que eso no ocurriera.

1.2. Cálculo de la constante específica de velocidad

Sabemos que esa magnitud puede ser expresada de distintas maneras, siempre en función de las variaciones de las concentraciones de los reactivos o productos; por ello, para nuestro caso, podemos escribir:

- 1) velocidad de desaparición del flúor: $-\frac{dc_{F_2}}{dt}$
- 2) " " " " " ClO_2 : $-\frac{dc_{ClO_2}}{dt}$
- 3) " " formación del $FClO_2$: $\frac{dc_{FClO_2}}{dt}$

Puesto que según la ecuación bruta:



a la desaparición de un mol de flúor corresponde la de dos de ClO_2 y la formación de igual número de $FClO_2$ se deduce que:

$$-2 \frac{dc_{F_2}}{dt} = \frac{dc_{ClO_2}}{dt} = \frac{dc_{FClO_2}}{dt} \quad (II)$$

Como las velocidades están relacionadas con las constantes específicas por las siguientes ecuaciones:

$$-\frac{dc_{F_2}}{dt} = k_{F_2} \cdot c_{F_2} \cdot c_{ClO_2}^2 \quad (III)$$

$$-\frac{dc_{ClO_2}}{dt} = k_{ClO_2} \cdot c_{F_2} \cdot c_{ClO_2} \quad (IV)$$

$$\frac{dc_{FClO_2}}{dt} = k_{FClO_2} \cdot c_{F_2} \cdot c_{ClO_2} \quad (V)$$

se cumple entonces que:

$$2 k_{F_2} = k_{ClO_2} = k_{FClO_2} \quad (VI)$$

Por esta razón, al calcular la constante de velocidad específica es necesario aclarar a cuál de las sustancias que intervienen en la reacción se refiere. En nuestro caso elegimos por comodidad la correspondiente al $FClO_2$.

Si llamamos c_{iF_2} a la concentración inicial del flúor, c_{iClO_2} a la del dióxido de cloro y c_{FClO_2} a la que el $FClO_2$ tiene en cualquier instante y reemplazamos estos valores en la ecuación (V), tendremos:

$$\frac{dc_{FClO_2}}{dt} = k \left(c_{iF_2} - \frac{c_{FClO_2}}{2} \right) (c_{iClO_2} - c_{FClO_2})$$

$$\frac{dc_{FClO_2}}{\left(c_{iF_2} - \frac{c_{FClO_2}}{2} \right) (c_{iClO_2} - c_{FClO_2})} = k \cdot dt$$

Podemos integrar la ecuación diferencial por el método de las fracciones parciales; para ello hacemos:

$$\left[\frac{A}{\left(c_{iF_2} - \frac{c_{FClO_2}}{2} \right)} + \frac{B}{(c_{iClO_2} - c_{FClO_2})} \right] dc_{FClO_2} = k dt \quad (VII)$$

igualando coeficientes podemos llegar a

$$A = \frac{1}{c_{iClO_2} - 2 c_{iF_2}} \quad \text{y} \quad B = \frac{2}{c_{iClO_2} - 2 c_{iF_2}}$$

Reemplazando en (VII) los valores obtenidos e integrando nos queda:

$$\frac{1}{c_{iClO_2} - 2 c_{iF_2}} \int \frac{dc_{FClO_2}}{c_{iF_2} - \frac{c_{FClO_2}}{2}} - \frac{2}{c_{iClO_2} - 2 c_{iF_2}} \int \frac{dc_{FClO_2}}{c_{iClO_2} - c_{FClO_2}} =$$

$$= k \int dt + k' \tag{VIII}$$

$$\therefore \frac{1}{c_{1ClO_2} - 2 c_{1F_2}} = 2 \ln \left(c_{1F_2} - \frac{c_{FC1O_2}}{2} \right) +$$

$$+ 2 \ln (c_{1ClO_2} - c_{FC1O_2}) - kt + k'$$

en donde k' es la constante de integración, que podemos evaluar sabiendo que $x=0$ para $t=0$; por lo tanto:

$$k' = \frac{2}{c_{1ClO_2} - 2 c_{1F_2}} \left(- \ln c_{1F_2} + \ln c_{1ClO_2} \right) =$$

$$= \frac{2}{c_{1ClO_2} - 2 c_{1F_2}} \ln \frac{c_{1ClO_2}}{c_{1F_2}}$$

Reemplazando en (VIII) el valor hallado para k' tendremos:

$$\frac{2}{c_{1ClO_2} - 2 c_{1F_2}} \ln \frac{(c_{1ClO_2} - c_{FC1O_2})}{\left(c_{1F_2} - \frac{c_{FC1O_2}}{2} \right)}$$

$$= kt + \frac{2}{c_{1ClO_2} - 2 c_{1F_2}} \ln \frac{c_{1ClO_2}}{c_{1F_2}}$$

$$k = \frac{2}{t(2c_{1F_2} - c_{1ClO_2})} \ln \frac{c_{1ClO_2} \left(c_{1F_2} - \frac{c_{FC1O_2}}{2} \right)}{c_{1F_2} (c_{1ClO_2} - c_{FC1O_2})} \tag{IX}$$

Como en nuestras experiencias calculábamos las concentraciones de las sustancias en función de sus presiones parciales, medidas en Torr, nos conviene introducir esa unidad en la ecuación (IX). Para hacer la transformación recordemos que, según la ecuación general de los gases, la concentración c de un gas que a la temperatura absoluta T desarrolla una presión p es:

$$c = \frac{p}{R \cdot T}$$

Expresando R , la constante universal de los gases, en Torr.litro.
 $\cdot^{\circ}K^{-1} \cdot mol^{-1}$ y la presión p en Torrs, la concentración c queda da-
 da en moles.litro $^{-1}$, que es la unidad más comúnmente usada en ci-
 nética química.

Por lo tanto, multiplicando y dividiendo al segundo
 miembro de la ecuación (IX) por $R \cdot T$, las concentraciones de las
 sustancias son reemplazadas por sus presiones parciales, expresa-
 das en Torrs, sin que se alteren las unidades de k .

Como conviene trabajar con el tiempo expresado en minu-
 tos y no en segundos con el fin de evitar el manejo de números de
 demasiado grandes, para que k quede expresado en segundos al usar
 la otra unidad de tiempo tenemos que introducir el factor 60. El
 valor de la constante de velocidad específica quedaría dado enton-
 ces por la ecuación siguiente:

$$k = \frac{2 R T}{60 \cdot t (2p_{IF_2} - p_{IClO_2})} \left[\ln \frac{p_{IClO_2} (p_{IF_2} - \frac{p_{FClO_2}}{2})}{p_{IF_2} (p_{IClO_2} - p_{FClO_2})} \right]$$

Dando a R su valor (62,36 Torr.litro. $\cdot^{\circ}K^{-1} \cdot mol^{-1}$) y
 transformando los logaritmos naturales en decimales, nos queda en
 definitiva:

$$k = \frac{4,79 \cdot T}{t (2p_{IF_2} - p_{IClO_2})} \left[\log \frac{p_{IClO_2} (p_{IF_2} - \frac{p_{FClO_2}}{2})}{p_{IF_2} (p_{IClO_2} - p_{FClO_2})} \right] \quad (X)$$

En esta ecuación k está dado en litros. $mol^{-1} \cdot seg^{-1}$,
 cuando T lo está en $^{\circ}K$,

t , el tiempo, en minutos,

p_{IF_2} y p_{IClO_2} , las presiones parciales iniciales de
 los reactivos, en Torrs,

p_{FClO_2} , la presión parcial del producto de la reacción

en el instante t , en esa misma unidad.

De la relación existente entre la disminución de la presión total y el aumento de la presión parcial del FClO_2 , que, como ya sabemos es:

$$-\Delta p = -\Delta p_{\text{F}_2} = -\frac{1}{2} \Delta p_{\text{ClO}_2} = \frac{1}{2} \Delta p_{\text{FClO}_2} \quad (\text{XI})$$

se deduce que:

$$p_{\text{FClO}_2} = 2 \left| \sum_0^t \Delta p \right|$$

siendo $\left| \sum_0^t \Delta p \right|$ la sumatoria, en valor absoluto, de los p observados para los intervalos sucesivos en los cuales cada experiencia quedaba artificialmente dividida al hacer las lecturas simultáneas de presión total y tiempo. Reemplazando en (X) tendremos:

$$k = \frac{4,79 \cdot T}{t(2p_{\text{F}_2} - p_{\text{ClO}_2})} \log \frac{p_{\text{ClO}_2} (p_{\text{F}_2} - \left| \sum_0^t \Delta p \right|)}{p_{\text{F}_2} (p_{\text{ClO}_2} - 2 \left| \sum_0^t \Delta p \right|)}$$

Ahora bien, según la ecuación (XI) se cumple que:

$$p_{\text{F}_2} - \left| \sum_0^t \Delta p \right| = p_{\text{F}_2} \quad \text{y} \quad p_{\text{ClO}_2} - 2 \left| \sum_0^t \Delta p \right| = p_{\text{ClO}_2}$$

siendo p_{F_2} y p_{ClO_2} las presiones parciales del flúor y el dióxido de cloro, respectivamente, al instante t . Nos queda entonces:

$$k = \frac{4,79 \cdot T}{t(2p_{\text{F}_2} - p_{\text{ClO}_2})} \left(\log \frac{p_{\text{ClO}_2} \cdot p_{\text{F}_2}}{p_{\text{ClO}_2} \cdot p_{\text{F}_2}} \right) \quad (\text{XII})$$

Para las experiencias realizadas con exceso de ClO_2 , en las cuales se cumplía: $p_{\text{ClO}_2} > 2 p_{\text{F}_2}$, convenía transformar la ecuación, para no tener que trabajar con logaritmos negativos, según:

$$k = \frac{4,79 \cdot T}{t(p_{\text{ClO}_2} - 2 p_{\text{F}_2})} \left(\log \frac{p_{\text{ClO}_2} \cdot p_{\text{F}_2}}{p_{\text{ClO}_2} \cdot p_{\text{F}_2}} \right) \quad (\text{XIII})$$

Podemos simplificar aún más las ecuaciones (XII) y

(XIII) si tenemos en cuenta que:

a) para $2 \text{ PIF}_2 \sim \text{P1ClO}_2$

$$p_{1\text{ClO}_2} = 2 \left| \sum_0^\infty \Delta p \right|$$

por lo tanto:

$$2 p_{1\text{F}_2} - p_{1\text{ClO}_2} = 2 p_{1\text{F}_2} - 2 \left| \sum_0^\infty \Delta p \right| = 2 p_{1\text{F}_2} - p \quad 2 p_{\text{F}_2}$$

siendo p_{F_2} la presión final (para t) del flúor (que es el reactivo que en este caso está en exceso); y

b) para $p_{1\text{ClO}_2} \sim 2 p_{1\text{F}_2}$

$$p_{1\text{F}_2} = \frac{1}{2} p$$

y, por lo tanto:

$$p_{1\text{ClO}_2} - 2 p_{1\text{F}_2} = p_{1\text{ClO}_2} - 2 p \quad p_{\text{F}_2}$$

siendo p_{F_2} la presión final del ClO_2 .

Reemplazando entonces en (XII) y (XIII), nos queda, respectivamente:

$$1) \quad k_1 = \frac{4,79 \cdot T}{2 \cdot t \cdot p_{\text{F}_2}} \left(\log \frac{p_{1\text{ClO}_2} \cdot p_{\text{F}_2}}{p_{1\text{F}_2} \cdot p_{\text{ClO}_2}} \right) \quad (\text{XIV})$$

$$2) \quad k_2 = \frac{4,79 \cdot T}{t \cdot p_{\text{F}_2}} \left(\log \frac{p_{\text{ClO}_2} \cdot p_{1\text{F}_2}}{p_{1\text{ClO}_2} \cdot p_{\text{F}_2}} \right) \quad (\text{XV})$$

Puesto que, según las ecuaciones (XIV) y (XV) los errores cometidos en la estimación del instante inicial y de las presiones parciales iniciales de los reactivos se transmiten a todos los valores de las constantes específicas de velocidad, conviene, para eliminarlos en parte, aplicar el cálculo a los distintos lapsos sucesivos que integraban la reacción. Si en lugar de hacer la integración indefinida de la ecuación diferencial (VII) tomamos límites entre t_1 y t_2 ($t_2 - t_1 = t$) e identificamos con los

subíndices 1 y 2 a las presiones parciales del flúor y el dióxido de cloro en esos instantes, podemos deducir fácilmente que:

a) para $2 p_{1F_2} > p_{1ClO_2}$

vale:

$$k_{\Delta_1} = \frac{4,79 \cdot T}{2 \cdot \Delta t \cdot p_{1F_2}} \left(\log \frac{p_{1ClO_2} \cdot p_{2F_2}}{p_{2ClO_2} \cdot p_{1F_2}} \right) \quad (XVI)$$

y b) para $p_{1ClO_2} > 2 p_{1F_2}$

$$k_{\Delta_2} = \frac{4,79 \cdot T}{\Delta t \cdot p_{1ClO_2}} \left(\log \frac{p_{2ClO_2} \cdot p_{1F_2}}{p_{1ClO_2} \cdot p_{2F_2}} \right) \quad (XVII)$$

Estas son las ecuaciones que empleábamos en nuestros cálculos y que para cada una de los experimentos se simplificaban aún más gracias a que el factor $4,79 \cdot T / p_x$ se mantenía constante durante todo su transcurso.

1.3. Introducción de las correcciones por espacios muertos.

Vimos en el capítulo 5 que a las presiones parciales de los reactivos, calculadas mediante las lecturas realizadas en M_3 , era necesario, en algunos casos hacerles ciertas correcciones por la influencia de los espacios muertos. Dos de ellas debían realizarse sobre los valores iniciales de las presiones parciales del dióxido de cloro (ver 1.1 c. cap.5) y del flúor (1.5. a, cap.5) y la restante, durante todo el curso de la experiencia en el último de ellos (1.5 b. cap.5)

Para este último caso encontramos que la presión parcial del flúor estaba dada en cualquier instante, por:

$$p_{F_2} = p_{F_2}^0 - \left| \sum_0^+ \Delta p \right|$$

2.0. Los resultados de las experiencias.

Del centenar y medio de experimentos realizados elegimos una tercera parte que comprende a todas las variantes de pre

sión, concentración y temperatura utilizadas, para dar una idea acabada del trabajo realizado y de los resultados obtenidos. En los experimentos seleccionados no incluimos a los pocos que por alguna razón dieron resultados incorrectos ni a los duplicados o mayores repeticiones de los elegidos, salvo razón especial, puesto que habría resultado oneroso hacerlo y no habría tenido ningún fin práctico.

Los datos y resultados correspondientes a las experiencias escogidas estén agrupados en las tablas incluidas en este párrafo, a las que hemos agrupado según el valor creciente de la temperatura de trabajo. Dentro de cada uno de los grupos resultantes ordenamos las experiencias de acuerdo al número del recipiente de reacción y, dentro de los subgrupos resultantes, según los valores crecientes de la relación $p_{\text{ClO}_2}/p_{\text{F}_2}$ y de la presión total.

Las tablas están divididas en ocho columnas que corresponden sucesivamente a: 1) el tiempo t transcurrido hasta el momento de hacer una lectura de presión, expresado en minutos y fracciones; 2) los lapsos comprendidos entre dos lecturas sucesivas; 3) la presión leída en Mg; 4) las variaciones de presión (en valor absoluto) producidas en esos lapsos; 5) las presiones parciales del dióxido de cloro y 6) del flúor al hacer las lecturas y, por último, 7) el k_A calculado con la ecuación (XVI) o (XVII), según correspondiera.

Las presiones anotadas en las tablas están ya corregidas en los casos que hubiera sido necesario hacerlo, por los errores discutidos en el capítulo 5 y en el párrafo 1.3 de este mismo capítulo.

Recipiente 1 (Exp.nº 16)

T = 227,2 °K

PClO₂ = 28,0 Torr

PF₂ = 58,6 Torr

Pinertas = 15,1 Torr

total = 102,7 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	0	665,3	---	---	28,0	58,6	---
1,23	1,23	666,0	0,7	0,7	26,6	57,9	---
4,15	2,92	669,5	2,5	3,2	21,6	55,4	0,298
10,62	6,47	671,7	3,2	6,4	15,2	52,2	0,239
16,57	5,95	673,7	2,0	8,4	11,2	50,2	0,236
29,62	13,05	676,5	2,8	11,2	5,6	47,4	0,254
55,92	26,30	678,4	1,9	13,1	1,8	45,5	0,221
∞	∞	679,3	0,9	14,0	0	44,6	---

Recipiente 1 (Exp.nº 139)

T = 227,2 °K

PClO₂ = 21,9 Torr

PF₂ = 67,2 Torr

Pinertas = 14,6 Torr

Ptotal = 103,7 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	645,5	---	---	21,9	67,2	---
1,33	1,33	646,0	0,5	0,5	20,9	66,7	---
4,27	2,94	648,1	2,1	2,6	16,7	64,6	0,275
9,50	5,07	650,3	2,2	4,8	12,3	62,4	0,225
13,62	9,32	652,9	2,6	7,4	7,1	59,8	0,223
45,20	26,58	655,5	2,6	10,0	1,9	57,2	0,202
∞	∞	656,5	1,0	11,0	0	56,2	---

Recipiente 2 (Exp.nº 97)

T = 227,2°K

PClO₂ = 26,5 TorrPF₂ = 68,1 Torr

Pinertes = 12,9 Torr

Ptotal = 107,5 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	645,9	---	---	26,5	68,1	---
2,35	2,35	648,0	2,1	2,1	22,3	66,0	---
4,37	2,02	649,8	1,8	3,9	18,7	64,2	0,317
10,08	5,71	652,7	2,9	6,8	12,9	61,3	0,245
17,15	7,07	655,0	2,3	9,1	8,3	59,0	0,246
30,25	13,10	657,3	2,3	11,4	3,7	56,7	0,253
∞	∞	659,2	1,9	13,3	0	54,8	---

Recipiente 2 (Exp.nº 100)

T = 227,2°K

PClO₂ = 25,5 TorrPF₂ = 74,8 Torr

Pinertes = 14,4 Torr

Ptotal = 114,8 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	643,2	---	---	25,6	74,8	---
2,03	2,03	643,3	0,1	0,1	25,4	74,7	---
4,47	2,44	645,7	2,4	2,5	20,6	72,3	0,275
10,90	6,43	649,2	3,5	6,0	13,6	68,8	0,217
17,72	6,82	651,4	2,2	8,2	9,2	66,6	0,201
27,85	10,13	653,4	2,0	10,2	5,2	64,6	0,203
∞	∞	656,0	2,6	12,8	0	62,0	---

Recipiente 1 (Exp.nº 11)

T = 237,2°K

PClO₂ = 19,3 TorrPF₂ = 121,4 TorrP_{inertes} = 33,7 TorrP_{total} = 174,4 Torr

t	Δt	p	p	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _d
0	---	581,6	---	---	19,3	121,4	---
0,74	0,74	582,5	0,9	0,9	17,5	120,5	---
1,90	1,16	585,0	2,5	3,4	12,5	118,0	0,60
4,85	2,95	587,9	2,9	6,3	6,7	115,1	0,45
8,32	3,47	589,8	1,9	8,2	2,9	113,2	0,52
∞	-	591,3	1,4	9,7	0	111,7	---

Recipiente 1 (Exp.nº 130)

T = 237,2°K

PClO₂ = 20,2 TorrPF₂ = 68,1 TorrP_{inertes} = 34,2 TorrP_{total} = 122,5 Torr

t	Δt	p	p	p	PClO ₂	PF ₂	k
0	---	633,7	---	---	20,2	68,1	---
0,80	0,80	634,0	0,3	0,3	19,6	67,8	---
2,30	1,50	636,0	2,0	2,3	15,6	65,8	0,56
4,48	2,18	638,1	2,1	4,4	11,4	63,7	0,55
7,43	2,95	640,1	2,0	6,4	7,4	61,7	0,58
14,67	7,24	642,2	2,1	8,5	3,2	59,6	0,47
∞	-	643,8	1,6	10,1	0	58,0	---

Recipiente 1 (Exp.nº 7)

T = 237,2ºK

PClO₂ = 30,7 TorrPF₂ = 71,3 Torr

Pinertes = 19,8 Torr

Ptotal = 121,8 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _Δ
0	---	630,8	---	---	30,7	71,3	---
1,15	1,15	633,0	2,2	2,2	26,4	69,1	---
2,00	0,85	635,0	2,0	4,2	22,4	67,1	0,70
3,30	1,30	637,0	2,0	6,2	18,4	65,1	0,57
5,08	1,78	639,0	2,0	8,2	14,4	63,1	0,53
7,80	2,72	641,0	2,0	10,2	10,4	61,1	0,47
11,63	3,83	643,0	2,0	12,2	6,4	59,1	0,52
18,02	6,39	645,0	2,0	14,2	2,4	57,1	0,65
∞	∞	646,2	1,2	15,4	0	55,9	---

Recipiente 1 (Exp.nº 28)

T = 237,2ºK

PClO₂ = 30,5 TorrPF₂ = 67,2 Torr

Pinertes = 5,2 Torr

Ptotal = 102,9 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _Δ
0	---	657,7	---	---	30,5	67,2	---
0,95	0,95	658,7	1,0	1,0	28,5	66,2	---
2,05	1,10	661,5	2,8	3,8	22,9	63,4	0,70
3,82	1,77	664,2	2,7	6,5	17,5	60,7	0,61
7,27	3,45	667,4	3,2	9,7	11,1	57,5	0,55
11,70	4,43	669,7	2,3	12,0	6,5	55,2	0,53
18,70	7,00	671,7	2,0	14,0	2,5	53,2	0,62
∞	∞	673,0	1,3	15,3	0	51,9	---

Recipiente 1 (Exp.nº 118)

T = 237,2°K

PClO₂ = 30,6 Torr

PF₂ = 66,4 Torr

Pinertes = 3,1 Torr

P_{total} = 100,1 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	657,7	---	---	30,6	66,4	---
1,20	1,20	658,8	1,1	1,1	28,4	65,3	---
2,33	1,13	661,0	2,2	3,3	24,0	63,1	0,57
3,73	1,40	663,1	2,1	5,4	19,8	61,0	0,55
5,53	1,80	665,1	2,0	7,4	15,8	59,0	0,52
8,00	2,47	667,1	2,0	9,4	11,8	57,0	0,50
13,42	5,42	669,8	2,7	12,1	6,4	54,3	0,50
24,42	11,00	671,9	2,1	14,2	2,2	52,2	0,45
∞	∞	673,0	1,1	15,3	0	51,1	---

Recipiente 1 (Exp. n° 1)

T = 237,2°K

PClO₂ = 49,5 TorrPF₂ = 54,2 TorrP_{inertes} = 15,0 TorrP_{total} = 118,7 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	647,2	---	---	49,5	54,2	---
0,57	0,57	648,0	0,8	0,8	47,9	53,4	---
1,15	0,58	650,0	2,0	2,8	43,9	51,4	0,72
2,01	0,86	652,0	2,0	4,8	39,9	49,4	0,55
3,00	0,99	654,0	2,0	6,8	35,9	47,4	0,55
4,27	1,27	656,0	2,0	8,8	31,9	45,4	0,50
5,67	1,40	658,0	2,0	10,8	27,9	43,4	0,53
7,53	1,86	660,0	2,0	12,8	23,9	41,4	0,48
10,07	2,54	662,0	2,0	14,8	19,9	39,4	0,44
12,85	2,78	664,0	2,0	16,8	15,9	37,4	0,52
16,83	3,98	666,0	2,0	18,8	11,9	35,4	0,49
22,30	5,47	668,0	2,0	20,8	7,9	33,4	0,51
31,01	8,71	670,0	2,0	22,8	3,9	31,4	0,62
∞	∞	671,9	1,9	24,7	---	29,5	---

Recipiente 1 (Exp. n° 5)

T = 237,2°K

PClO₂ = 49,2 TorrPF₂ = 64,8 TorrP_{inertes} = 17,9 TorrP_{total} = 131,9 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	622,0	---	---	49,2	64,8	---
0,80	0,80	623,0	1,0	1,0	47,2	63,8	---
1,28	0,48	625,0	2,0	3,0	43,2	61,8	0,72
1,95	0,67	627,0	2,0	5,0	39,2	59,8	0,69
2,75	0,80	629,0	2,0	7,0	35,2	57,8	0,57
3,80	1,05	631,0	2,0	9,0	31,2	55,8	0,50
5,27	1,47	633,0	2,0	11,0	27,2	53,8	0,42
6,70	1,43	635,0	2,0	13,0	23,2	51,8	0,52
8,52	1,82	637,0	2,0	15,0	19,2	49,8	0,51
10,83	2,31	639,0	2,0	17,0	15,2	47,8	0,51
13,82	2,99	641,0	2,0	19,0	11,2	45,8	0,54
18,00	4,18	643,0	2,0	21,0	7,2	43,8	0,55
24,22	6,22	645,0	2,0	23,0	3,2	41,8	0,75
∞	∞	646,6	1,6	24,6	0	40,2	---

Recipiente 1 (Exp.nº 115)

T = 237,2°K

PClO₂ = 29,9 TorrPF₂ = 52,8 TorrP_{inertes} = 326,6 TorrP_{total} = 409,3 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	343,0	---	---	29,9	52,8	---
1,53	1,53	343,7	0,7	0,7	28,5	52,1	...
1,73	0,20	344,0	0,3	1,0	27,9	51,8
3,45	1,72	346,1	2,1	3,1	23,7	49,7	0,46
5,43	1,98	348,2	2,1	5,2	19,5	47,6	0,50
9,83	4,40	351,7	3,5	8,7	12,5	44,1	0,55
15,43	5,60	354,3	2,6	11,3	7,3	41,5	0,56
26,72	11,29	356,8	2,5	13,8	2,3	39,0	0,63
∞	∞	358,0	1,2	15,0	0	37,8	---

Recipiente 1 (Exp.nº 136)

T = 237,2°K

PClO₂ = 29,2 TorrPF₂ = 62,9 TorrP_{inertes} = 301,8 TorrP_{total} = 393,9 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	362,1	---	---	29,2	62,9	---
2,88	2,88	362,6	0,5	0,5	28,2	62,4	---
4,05	1,17	365,1	2,5	3,0	23,2	59,9	0,67
5,73	1,68	367,1	2,0	5,0	19,2	57,9	0,48
8,97	3,24	370,1	3,0	8,0	13,2	54,9	0,51
12,62	3,65	372,2	2,1	10,1	9,0	52,8	0,48
25,37	12,75	375,0	2,8	12,9	3,4	50,0	0,37
∞	∞	376,7	1,7	14,6	0	48,3	---

Recipiente 1 (Exp. n° 20)

T = 237,2°K

PClO₂ = 55,4 TorrPF₂ = 16,7 Torr

Pinertes = 1,3 Torr

Ptotal = 73,4 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	EA
0	---	690,7	---	---	55,4	16,7	---
0,87	0,87	692,0	1,3	1,3	52,8	15,4	---
2,72	1,85	694,2	2,2	3,5	48,4	13,2	0,81
4,92	2,20	696,6	2,4	5,9	43,6	10,8	0,97
8,53	3,66	699,0	2,4	8,3	38,8	8,4	0,83
12,52	4,94	701,5	2,5	10,8	33,8	5,9	0,92
22,12	8,60	703,9	2,4	13,2	29,0	3,5	0,96
∞	∞	707,4	3,5	16,7	22,0	0	---

Recipiente 2 (Exp. n° 83)

T = 237,2°K

PClO₂ = 31,0 TorrPF₂ = 65,1 Torr

Pinertes = 3,6 Torr

Ptotal = 99,6 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	EA
0	0	655,0	---	---	31,0	65,1	---
0,77	0,77	656,3	1,3	1,3	27,4	63,3	---
2,50	1,22	659,1	2,3	4,1	22,8	61,0	0,52
3,48	1,48	661,2	2,1	6,2	18,6	58,9	0,57
6,28	2,80	663,7	2,5	8,7	13,6	56,4	0,48
10,60	4,32	666,3	2,6	11,3	8,4	53,8	0,50
17,17	6,57	668,3	2,0	13,3	4,4	51,8	0,46
∞	∞	670,5	2,2	15,5	0	49,6	---

Recipiente 2 (Exp. n° 93)

T = 237,2°K

PClO₂ = 30,4 TorrPF₂ = 52,6 Torr

Pinertes = 224,1 Torr

Ptotal = 307,1 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	438,1	---	---	30,4	52,6	---
0,90	0,90	440,7	2,6	2,6	25,2	50,0	---
2,37	1,97	443,0	2,3	4,9	20,6	47,7	0,51
5,37	2,50	445,2	2,2	7,1	16,2	45,5	0,51
8,52	3,15	447,3	2,1	9,2	12,0	43,4	0,53
14,08	5,56	449,6	2,3	11,5	7,4	41,1	0,52
26,40	12,32	452,1	2,5	14,0	2,4	38,6	0,57
∞	∞	453,3	1,2	15,2	0	37,4	---

Recipiente 2 (Exp. n° 92)

T = 237,2°K

PClO₂ = 54,5 TorrPF₂ = 17,1 Torr

Pinertes = 9,1 Torr

Ptotal = 80,7 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	674,7	---	---	54,5	17,1	---
1,25	1,25	675,3	0,6	0,6	53,3	16,5	---
3,65	2,40	677,6	2,3	2,9	48,7	14,2	0,60
7,83	4,18	680,2	2,6	5,5	43,5	11,6	0,52
14,18	6,35	683,2	3,0	8,5	37,5	8,6	0,58
22,23	8,10	685,7	2,5	11,0	32,5	6,1	0,60
35,40	13,12	687,9	2,2	13,2	28,1	3,9	0,56
∞	∞	691,8	3,9	17,1	20,3	0	---

Recipiente 3 (Exp.nº 143)

T = 237,2°K P_{Cl₂} = 30,2 Torr P_{F₂} = 66,3 Torr
 P_{inertes} = 23,7 Torr P_{total} = 120,2 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	P _{Cl₂}	P _{F₂}	k _A
0	---	633,5	---	---	30,2	66,3	---
1,57	1,57	634,4	0,9	0,9	28,4	65,4	---
2,98	1,41	637,0	2,6	3,5	23,2	62,8	0,56
4,23	1,25	639,0	2,0	5,5	19,2	60,8	0,61
6,13	1,90	641,0	2,0	7,5	15,2	58,8	0,51
9,07	2,94	643,2	2,2	9,7	10,8	56,6	0,50
14,83	5,76	645,7	2,5	12,2	5,8	54,1	0,48
∞	∞	648,6	2,9	15,1	0	51,2	---

Recipiente 1 (Exp.nº 40)

T = 243,2ºK

PClO₂ = 30,5 TorrPF₂ = 78,5 TorrP_{inertes} = 6,2 TorrP_{total} = 115,2 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	645,8	---	---	30,5	78,5	---
1,15	1,15	648,0	2,2	2,2	26,1	76,3	---
1,83	0,68	651,0	3,0	5,2	20,1	73,3	1,30
2,60	0,77	653,0	2,0	7,2	16,1	71,3	1,01
3,83	1,23	655,0	2,0	9,2	12,1	69,3	0,83
5,55	1,72	657,0	2,0	11,2	8,1	67,3	0,87
10,13	4,58	659,7	2,7	13,9	2,7	64,6	0,92
∞	∞	661,0	1,3	15,2	0	63,3	---

Recipiente 1 (Exp.nº 57)

T = 243,2ºK

PClO₂ = 32,1 TorrPF₂ = 66,2 TorrP_{inertes} = 101,4 TorrP_{total} = 199,7 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	562,8	---	---	32,1	66,2	---
1,13	1,13	563,7	0,9	0,9	30,3	65,3	---
1,65	0,52	566,1	2,4	3,3	25,5	62,9	1,31
2,55	0,90	569,0	2,9	6,2	19,7	60,0	1,18
3,47	0,92	571,1	2,1	8,3	15,5	57,9	1,11
5,52	2,05	574,0	2,9	11,2	9,7	55,0	1,03
8,42	2,90	576,0	2,0	13,2	5,7	53,0	0,86
∞	∞	578,9	2,9	16,1	0	50,1	---

Recipiente 1 (Exp. nº 55)

T = 243,2°K

PCl₂ = 31,8 TorrPF₂ = 67,7 Torr

Pinertes = 201,2 Torr

Ptotal = 300,7 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PCl ₂	PF ₂	x _A
0	---	464,5	---	---	31,8	67,7	---
1,18	1,18	465,0	0,5	0,5	30,8	67,2	---
1,60	0,42	467,1	2,1	2,6	26,6	65,1	1,32
2,22	0,63	469,0	1,9	4,5	22,8	63,2	0,96
3,28	1,05	472,8	2,8	7,3	17,2	60,4	1,10
4,67	1,39	474,1	2,3	9,6	12,6	58,1	0,95
6,23	1,56	476,1	2,0	11,6	8,6	56,1	1,08
10,15	3,92	478,4	2,3	13,9	4,0	53,8	0,90
∞	∞	480,4	2,0	15,9	0	51,8	---

Recipiente 1 (Exp. nº 54)

T = 243,2°K

PCl₂ = 31,7 TorrPF₂ = 70,1 Torr

Pinertes = 304,5 Torr

Ptotal = 406,3 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PCl ₂	PF ₂	x _A
0	---	360,2	---	---	31,7	70,1	---
1,67	1,67	362,0	1,8	1,8	28,1	68,3	---
2,32	0,65	364,1	2,1	3,9	23,9	66,2	0,94
3,07	0,75	366,1	2,0	5,9	19,9	64,2	0,95
4,23	1,16	368,6	2,5	8,4	14,9	61,7	1,00
6,03	1,80	371,1	2,5	10,9	9,9	59,2	0,95
8,72	2,69	373,1	2,0	12,9	5,2	57,2	0,84
∞	∞	376,1	3,0	15,9	0	54,2	---

Recipiente 1 (Exp. nº 38)

T = 243,2°K

PClO₂ = 81,1 TorrPF₂ = 28,4 Torr

Pinertes = 2,2 Torr

Ptotal = 111,7 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _g
0	---	646,5	---	---	81,1	28,4	---
0,85	0,85	651,2	4,7	4,7	71,7	23,7	---
1,42	0,57	654,5	3,3	8,0	65,1	20,4	1,93
2,08	0,66	657,0	2,5	10,5	60,1	17,9	1,60
2,80	0,72	659,1	2,1	12,6	55,9	15,8	1,51
3,97	1,17	661,6	2,5	15,1	50,9	13,3	1,40
5,23	1,26	663,6	2,0	17,1	45,9	11,3	1,34
7,00	1,77	665,7	2,1	19,2	42,7	9,2	1,31
10,47	3,47	668,5	2,8	22,0	37,1	6,4	1,33
14,58	4,11	670,5	2,0	24,0	33,1	4,4	1,32
∞	∞	674,	4,4	28,4	24,3	0	---

Recipiente 1 (Exp.nº 51)

T = 243,2°K PC10₂ 78,3 Torr PF₂ 22,7 Torr
 Pinertes 107,0 Torr Ptotal = 208,0 Torr

t	Δt	p	Δp	Δp	PC10 ₂	PF ₂	k _A
0	---	551,8	---	---	78,3	22,7	---
1,15	1,15	554,8	3,0	3,0	72,3	19,7	---
1,83	0,68	557,3	2,5	5,5	67,3	17,2	1,45
2,92	1,09	559,8	2,5	8,0	62,3	14,7	1,13
4,03	1,11	562,1	2,3	10,3	57,7	12,4	1,29
5,75	1,72	564,6	2,5	12,8	52,7	9,9	1,20
7,98	2,23	567,0	2,4	15,2	47,9	7,5	1,25
13,88	5,90	570,2	3,2	18,4	41,5	4,3	1,08
21,38	7,50	572,4	2,2	20,6	37,1	2,1	1,24
∞	∞	574,5	2,1	22,7	32,9	0	---

Recipiente 1 (Exp.nº 49)

T = 243,2°K PC10₂ 77,3 Torr PF₂ 20,1 Torr
 Pinertes = 200,5 Torr Ptotal = 297,9 Torr

t	Δt	p	Δp	Δp	PC10 ₂	PF ₂	k _A
0	---	453,3	---	---	77,3	20,1	---
1,07	1,07	455,1	1,8	1,8	73,7	18,3	---
2,15	1,08	458,1	3,0	4,8	67,7	15,3	1,19
3,50	1,35	460,8	2,7	7,5	62,3	12,6	1,12
4,92	1,42	462,9	2,1	9,6	58,1	10,5	1,08
7,18	2,26	465,6	2,7	12,3	52,7	7,8	1,20
10,13	3,05	467,9	2,3	14,6	48,1	5,5	1,15
14,27	4,14	469,8	1,9	16,5	44,3	3,6	1,13
∞	∞	473,4	3,6	20,1	37,1	0	---

Recipiente 1 (Exp.n^o 47)T = 243,2^oKPCl₂ = 83,8 TorrPF₂ = 25,7 Torr

Pinertes = 306,7 Torr

Ptotal = 416,2 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PCl ₂	PF ₂	k _Δ
0	---	325,6	---	---	83,8	25,7	---
0,37	0,97	327,5	1,9	1,9	80,0	23,8	---
1,82	0,85	330,7	3,2	5,1	73,6	20,6	1,12
2,60	1,13	334,0	3,3	8,4	67,0	17,3	1,07
3,97	0,97	336,0	2,0	10,4	63,0	15,3	0,98
5,43	1,46	338,7	2,7	13,1	57,6	12,6	1,12
6,88	1,45	341,0	2,3	15,4	53,0	10,3	1,28
9,47	2,59	343,5	2,5	17,9	48,0	7,8	1,08
12,67	3,20	345,8	2,3	20,2	43,4	5,5	1,21
17,63	4,96	348,0	2,2	22,4	39,0	3,3	1,27
∞	∞	351,3	3,3	25,7	32,4	0	---

Recipiente 1 (Exp.nº 43)

T = 243,2ºK

PClO₂ = 30,4 TorrPF₂ = 76,9 TorrPFC10₂ = 30,4 Torr

Pinertes = 6,0 Torr

Ptotal = 144,1 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	606,2	---	---	30,4	76,9	---
1,15	1,15	607,6	1,4	1,4	27,6	75,5	---
1,88	0,73	610,1	2,5	3,9	22,6	73,0	0,93
2,68	0,80	612,3	2,2	6,1	18,2	70,8	0,95
3,88	1,20	614,4	2,1	8,2	14,0	68,7	0,79
5,47	1,59	616,5	2,1	10,3	9,8	66,6	0,83
8,80	3,33	618,8	2,3	12,6	5,2	64,3	0,74
∞	∞	621,4	2,6	15,2	0	61,7	---

Recipiente 2 (Exp.nº 102)

T = 243,2ºK

PClO₂ = 29,5 TorrPF₂ = 61,6 Torr

Pinertes = 3,4 Torr

Ptotal = 94,5 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	657,2	---	---	29,5	61,6	---
1,35	1,35	658,0	0,8	0,8	27,9	60,8	---
2,17	0,82	660,0	2,0	2,8	23,9	58,8	0,90
3,28	1,11	662,0	2,0	4,8	19,9	56,8	0,72
5,20	1,92	664,5	2,5	7,3	14,9	54,3	0,69
8,22	3,02	667,1	2,6	9,9	9,7	51,7	0,68
12,55	4,33	669,2	2,1	12,0	5,5	49,6	0,66
∞	∞	672,0	2,8	14,8	0	46,8	---

Recipiente 2 (Exp.nº 113)

T = 243,2ºK

PClO₂ = 30,0 TorrPF₂ = 70,3 Torr

Pinertes = 23,5 Torr

Ptotal = 123,8 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _Δ
0	---	635,0	---	---	30,0	70,3	---
1,07	1,07	637,0	2,0	2,0	26,0	68,3	---
1,97	0,90	639,0	2,0	4,0	22,0	66,3	0,70
2,97	1,00	641,0	2,0	6,0	18,0	64,3	0,78
4,92	1,95	643,7	2,7	8,7	12,6	61,6	0,74
7,40	2,48	645,9	2,2	10,9	8,2	59,4	0,72
13,28	5,88	648,2	2,3	13,2	3,6	57,1	0,61
∞	∞	650,0	1,8	15,0	0	55,3	---

Recipiente 2 (Exp.nº 109)

T = 243,2ºK

PClO₂ = 29,6 TorrPF₂ = 63,1 Torr

Pinertes = 305,7 Torr

Ptotal = 398,4 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _Δ
0	---	351,4	---	---	29,5	63,1	---
1,12	1,12	353,6	2,2	2,2	25,2	60,9	---
2,52	1,40	356,3	2,7	4,9	19,8	58,2	0,73
3,63	1,31	358,7	2,4	7,3	15,0	55,8	(0,94)
6,97	3,14	361,7	3,0	10,3	9,0	52,8	0,76
10,83	3,86	363,7	2,0	12,3	5,0	50,8	0,75
∞	∞	366,2	2,5	14,8	0	48,3	---

Recipiente 2 (Exp.nº 72)

T = 243,2°K

PCl₂ = 71,4 TorrPF₂ = 19,9 TorrP_{inertes} = 1,1 TorrP_{total} = 92,4 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PCl ₂	PF ₂	k _A
0	---	662,9	---	---	71,4	19,9	---
0,60	0,60	663,6	0,7	0,7	70,0	19,2	---
1,93	1,33	666,0	2,4	3,1	65,2	16,8	0,75
3,25	1,32	668,1	2,1	5,2	61,0	14,7	0,81
4,97	1,72	670,1	2,0	7,2	57,0	12,7	0,73
8,18	3,21	673,0	2,9	10,1	51,2	9,8	0,76
14,15	5,97	676,1	3,1	13,2	45,0	6,7	0,67
22,23	8,08	678,5	2,4	15,6	40,2	4,3	0,66
41,02	18,79	681,0	2,5	18,1	35,2	1,8	0,63
∞	∞	682,8	1,8	19,9	31,6	0	---

Recipiente 1 (Exp.nº 23)

T = 247,2ºK

PClO₂ = 32,0 Torr

PF₂ = 52,3 Torr

P_{inertes} = 4,1 Torr

P_{total} = 88,4 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _Δ
0	---	678,0	---	---	32,0	52,3	---
0,60	0,60	679,0	1,0	1,0	30,0	51,3	--
1,03	0,43	681,0	2,0	3,0	26,0	49,3	1,70
1,75	0,72	683,5	2,5	5,5	21,0	46,8	1,59
2,92	1,17	686,0	2,5	8,0	16,0	44,3	1,31
5,50	2,58	689,3	3,3	11,3	9,4	41,0	1,25
8,58	3,08	691,3	2,0	13,3	5,4	39,0	1,16
∞	∞	694,0	2,7	16,0	0	36,3	---

Recipiente 1 (Exp.nº 33)

T = 247,2ºK

PClO₂ = 40,2 Torr

PF₂ = 33,4 Torr

P_{inertes} = 2,6 Torr

PF₂ = 76,2 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _Δ
0	---	673,7	---	---	40,2	33,4	---
0,75	0,75	675,9	2,2	2,2	35,8	31,2	---
1,58	0,83	678,7	2,8	5,0	20,2	28,4	1,77
2,45	0,87	680,7	2,0	7,0	26,2	26,4	1,54
3,67	1,22	682,9	2,2	9,2	21,8	24,2	1,53
5,40	1,73	685,0	2,1	11,3	17,6	22,1	1,38
8,80	3,40	687,8	2,8	14,1	12,0	19,3	1,41
13,52	4,72	689,9	2,1	16,2	7,8	17,2	1,29
23,12	9,60	692,2	2,3	18,5	3,2	14,9	1,50
∞	∞	693,8	1,6	20,1	0	13,3	---

Recipiente 1 (Exp. nº 35)

T = 247,2°K

PCl₂ = 32,0 Torr

PF₂ = 46,1 Torr

P_{inertes} = 303,4 Torr

P_{total} = 381,5 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PCl ₂	PF ₂	k _A
0	---	374,2	---	---	32,0	46,1	---
1,47	0,39	375,1	0,9	0,9	30,2	45,2	---
2,50	1,03	378,0	2,9	3,8	24,4	42,3	1,22
4,00	1,50	380,5	2,5	6,3	19,4	39,3	0,85
6,13	2,13	383,4	2,9	9,2	13,6	35,9	1,12
8,92	2,79	385,8	2,4	11,6	8,8	34,5	1,13
14,22	5,30	387,9	2,1	13,7	4,6	32,4	0,95
∞	∞	390,2	2,3	16,0	0	30,1	---

Recipiente 1 (Exp. nº 30)

T = 247,2°K

PCl₂ = 80,3 Torr

PF₂ = 17,6 Torr

P_{inertes} = 1,4 Torr

P_{total} = 99,3 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PCl ₂	PF ₂	k _A
0	---	652,4	---	---	80,3	17,6	---
0,77	0,77	655,5	3,1	3,1	74,1	14,5	---
1,35	0,58	657,5	2,0	5,1	70,1	12,5	1,35
2,05	0,70	659,7	2,2	7,3	65,7	10,3	2,10
3,42	1,37	662,1	2,4	9,7	60,9	7,2	1,58
5,12	1,70	664,2	2,1	11,8	56,7	5,8	1,60
8,27	3,15	666,6	2,4	14,2	51,9	3,4	1,62
17,13	8,86	669,0	2,4	16,6	47,1	1,0	1,45
∞	∞	670,0	1,0	17,6	45,1	0	---

Recipiente 2 (Exp.nº 78)

T = 247,2ºK

PCO₂ = 30,5 TorrPF₂ = 68,5 Torr

Pinertes = 3,8 Torr

Ptotal = 102,8 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PCl ₀₂	PF ₂	k _g
0	---	653,2	---	---	30,5	68,5	---
0,77	0,77	654,6	1,4	1,4	27,7	67,1	---
1,28	0,51	656,6	2,0	3,4	23,7	65,1	1,19
2,17	0,89	659,3	2,7	6,1	18,3	62,4	1,17
3,12	0,95	661,3	2,0	8,1	14,3	60,4	0,97
4,37	1,25	663,3	2,0	10,1	10,3	58,4	1,14
8,07	3,70	666,2	2,9	13,0	4,5	55,5	1,02
∞	∞	668,5	2,3	15,3	---	53,2	---

Recipiente 2 (Exp.nº 75)

T = 247,2ºK

PCl₀₂ = 30,6 TorrPF₂ = 72,4 Torr

Pinertes = 3,9 Torr

Ptotal = 106,9 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PCl ₀₂	PF ₂	k _g
0	---	651,5	---	---	30,6	72,4	---
1,12	1,12	652,9	1,4	1,4	27,8	71,0	---
1,72	0,60	655,2	2,3	3,7	23,2	68,7	1,11
2,58	0,86	657,7	2,5	6,2	18,2	66,2	1,08
3,55	0,87	659,7	2,0	8,2	14,2	64,2	1,01
5,27	1,72	661,8	2,1	10,3	10,0	62,1	0,83
10,23	4,96	664,8	3,0	13,3	4,0	59,1	0,79
∞	∞	666,8	2,0	15,3	0	57,1	---

Recipiente 2 (Exp.nº 82)

T = 247,2°K

PClO₂ = 29,4 TorrPF₂ = 56,7 Torr

Pinertes = 302,5 Torr

Ptotal = 389,6 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	358,0	---	---	29,4	56,7	---
0,88	0,88	360,4	2,4	2,4	24,6	54,3	---
1,70	0,82	362,6	2,2	4,6	20,2	52,1	1,16
2,85	1,15	365,0	2,4	7,0	15,4	49,7	1,20
4,88	2,03	367,8	2,8	9,8	9,8	46,9	1,19
8,78	4,90	370,5	2,7	12,5	4,4	44,2	0,93
∞	∞	372,7	2,2	14,7	0	42,0	---

Recipiente 2 (Exp.nº 80)

T = 247,2°K

PClO₂ = 70,4 TorrPF₂ = 18,3 Torr

Pinertes = 1,0 Torr

Ptotal = 89,7 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _A
0	---	665,3	---	---	70,4	18,3	---
1,07	1,07	668,5	3,2	3,2	64,0	15,1	---
2,17	1,10	670,6	2,1	5,3	59,8	13,0	1,13
3,58	1,41	672,8	2,2	7,5	55,4	10,8	1,18
6,78	3,20	676,0	3,2	10,7	49,0	7,6	1,09
11,52	4,74	678,8	2,8	13,5	43,4	4,8	1,08
22,32	10,80	681,5	2,7	16,2	38,0	2,1	0,98
∞	∞	683,6	2,1	18,3	33,8	0	---

Recipiente 3 (Exp.nº 145)

T = 247,2°K

PClO₂ = 30,2 TorrPF₂ = 62,2 Torr

Pinertes = 23,8 Torr

Ptotal = 116,2 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _Δ
0	---	637,1	---	---	30,2	62,2	---
1,60	1,60	639,0	1,9	1,9	26,4	60,3	---
2,05	0,45	641,0	2,0	3,9	22,4	58,3	1,59
2,72	0,67	643,0	2,0	5,9	18,4	56,3	1,33
3,58	0,86	645,0	2,0	7,9	14,4	54,3	1,33
4,93	1,35	647,0	2,0	9,9	10,4	52,3	1,16
7,18	2,25	649,0	2,0	11,9	6,4	50,3	1,08
11,88	4,70	651,0	2,0	13,9	2,4	48,3	1,03
∞	∞	652,2	1,2	15,1	0	47,1	---

Recipiente 3 (Exp.nº 146)

T = 247,2°K

PClO₂ = 24,6 TorrPF₂ = 19,8 Torr

Pinertes = 16,5 Torr

Ptotal = 60,9 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	PClO ₂	PF ₂	k _Δ
0	---	681,7	---	---	24,6	19,8	---
1,78	1,78	692,8	1,1	1,1	22,4	18,7	---
4,17	2,39	694,9	2,1	3,2	18,2	16,6	1,27
8,30	4,13	696,9	2,0	5,2	14,2	14,6	1,00
18,95	10,65	699,9	3,0	8,2	8,2	11,6	1,03
41,35	22,40	702,2	2,3	10,5	3,6	9,3	0,92
∞	∞	704,0	1,8	12,3	0	7,5	---

Recipiente 3 (Exp. n° 148)

$T = 247,2^{\circ}\text{K}$

$P_{\text{ClO}_2} = 50,5 \text{ Torr}$

$P_{\text{F}_2} = 19,5 \text{ Torr}$

$P_{\text{inertes}} = 15,9 \text{ Torr.}$

$P_{\text{total}} = 85,9 \text{ Torr}$

t	Δt	p	Δp	$\Sigma \Delta p$	P_{ClO_2}	P_{F_2}	k_A
0	---	656,4	---	---	50,5	19,5	---
1,02	1,02	668,0	1,6	1,6	47,3	17,9	---
2,20	1,18	670,5	2,5	4,1	42,3	15,4	1,47
3,78	1,58	672,9	2,4	6,5	37,5	13,0	1,39
6,76	2,97	675,8	2,9	9,4	31,7	10,1	1,27
10,10	3,35	677,9	2,1	11,5	27,5	8,0	1,21
17,77	7,67	680,6	2,7	14,2	22,1	5,3	1,13
29,08	11,31	682,7	2,1	16,3	17,9	3,2	1,16
∞	∞	685,9	3,2	19,5	11,5	0	---

Recipiente 3 (Exp.nº 150)

T = 247,2ºK

P_{ClO₂} = 80,5 TorrP_{F₂} = 20,0 TorrP_{inertes} = 16,2 TorrP_{total} = 116,7 Torr

t	Δt	p	Δp	ΣΔp	P _{ClO₂}	P _{F₂}	k _A
0	---	635,4	---	---	80,5	20,0	---
1,00	1,00	636,8	1,4	1,4	77,7	18,6	---
1,47	0,47	639,0	2,2	3,6	73,3	16,4	1,83
2,07	0,60	641,0	2,0	5,6	69,3	14,4	1,56
2,82	0,75	643,0	2,0	7,6	65,3	12,4	1,53
3,78	0,96	645,0	2,0	9,6	61,3	10,4	1,49
5,30	1,52	647,0	2,0	11,6	57,3	8,4	1,22
7,28	1,98	649,0	2,0	13,6	53,3	6,4	1,28
10,32	3,04	651,0	2,0	15,6	49,3	4,4	1,24
16,05	5,73	653,0	2,0	17,6	45,3	2,4	1,16
∞	∞	655,4	2,4	20,0	40,5	0	---

3.0. Conclusiones deducibles de los resultados.

En las tablas presentadas en el párrafo anterior, así como en las no incluidas allí por las razones señaladas oportunamente, hemos podido observar que los valores de k calculados con las ecuaciones (XVI) o (XVII) se mantienen razonablemente constantes durante el transcurso de los experimentos realizados en el recipiente 2 y también en aquéllos llevados a cabo en las otras dos vasijas, con baja concentración de dióxido de cloro y, en especial, con gran presión de gas inerte. Este fenómeno parece indicarnos que la etapa que determina la velocidad de la reacción total en esas condiciones corresponde a una reacción de segundo orden.

Notamos además que con altas concentraciones de ClO_2 la velocidad observada aumenta tendiendo a duplicar los valores "normales" (llamaremos así a los conseguidos en las circunstancias señaladas en el párrafo anterior); este fenómeno es más manifiesto a las temperaturas más altas.

La naturaleza del gas inerte no tiene influencia en la velocidad y el FC1O_2 se comporta como una sustancia de ese tipo.

Estas observaciones nos permitieron deducir que la reacción que se produce entre el flúor y el dióxido de cloro, a baja temperatura, no es de cadena y también aclarar el camino que sigue en distintos casos. En el capítulo siguiente discutiremos las distintas etapas.

En este capítulo no nos queda más que presentar los valores más probables de k , correspondientes a las distintas temperaturas de trabajo, para los casos en que la reacción se comporta como de segundo orden, y deducir de ellos la energía de activación y el factor estérico correspondientes.

4.0. Los valores de la constante específica de velocidad.

De los resultados alcanzados en las reacciones que dieron valores prácticamente constantes de k_{Δ} , de las oscilaciones observadas dentro de ellos mismos y en las repeticiones de esas mismas experiencias y, por último, del estudio cuidadoso de los límites a que tendían los resultados registrados en las reacciones más rápidas, hemos deducido como más correctos los valores siguientes de la constante específica de velocidad, para las temperaturas absolutas señaladas en los subíndices:

$$\begin{aligned} k_{227,2} &= 0,23 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{seg.}^{-1} \\ k_{237,2} &= 0,52 \quad " \quad " \quad " \\ k_{243,2} &= 0,74 \quad " \quad " \quad " \\ k_{247,2} &= 1,05 \quad " \quad " \quad " \end{aligned}$$

El máximo error que puede afectar los es un 10% de sus valores, deducido de las oscilaciones observadas dentro de cada una de las experiencias y en sus repeticiones.

4.1. La energía de activación.

La constante específica de velocidad de una reacción química está relacionada con la energía de activación, por la siguiente ecuación:

$$k = A \cdot \exp. \left(- \frac{E}{R \cdot T} \right)$$

en la que E es la energía de activación, R , la constante universal de los gases y T , la temperatura absoluta. El factor $\exp \left(- \frac{E}{R \cdot T} \right)$ representa, por razones de comodidad, a la base de los logaritmos naturales elegada a la potencia encerrada entre los paréntesis.

El factor A varía con la temperatura y es considerado actualmente como el producto de otros dos factores: Z el nú-

mero de colisión, que es el número de choques que se producen entre las moléculas de los reactivos cuando hay una de cada uno de ellos por centímetro cúbico y α , el factor estérico, que es un número adimensional que compensa a la diferencia muchas veces observada entre el valor medido de k y el calculado de acuerdo a la teoría cinética. Se dice que él representa a la fracción de los choques moleculares que resulta efectiva (ver, por ejemplo, Schumacher⁽¹⁾, Laidler⁽²⁾, Partington⁽³⁾). Por lo tanto, el valor más correcto de k está dado por:

$$k = \alpha \cdot Z \cdot \exp \left(- \frac{E}{R \cdot T} \right)$$

y a su vez Z , según la teoría cinética, por:

$$Z = d_{AB}^2 \left[8 \cdot N \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{XVIII})$$

en la que d_{AB} es el valor medio de los diámetros moleculares de las sustancias que reaccionan y M_A y M_B , sus pesos moleculares.

Puesto que Z es función de la temperatura, podemos descomponerlo en dos factores, Z' y $T^{\frac{1}{2}}$, de los cuales el primero agrupa la parte independiente de aquella variable. Por lo tanto la constante k puede ser escrita:

$$k = \alpha \cdot Z' \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left(- \frac{E}{R \cdot T} \right) \quad (\text{XIX})$$

Con esta ecuación y la (XVIII) y los valores conocidos de k podemos calcular los de α y E que nos interesan. Para ello recurriremos al método gráfico porque es el más simple y de exactitud muy superior a la de los mismos valores de k .

Si tomamos logaritmos en ambos miembros de (XIX) obtenemos:

$$\log k = \log \alpha + \log Z' + \frac{1}{2} \log T - \frac{E}{2,30 \cdot R \cdot T} \quad (\text{XX})$$

pasando el tercer término del segundo miembro al primero:

$$\log \left(\frac{k}{T^2} \right) = \log \alpha + \log Z' + \frac{E}{2.30.R.T}$$

es decir, que si representamos a $\log(k/T^2)$ en función de $1/T$ obtendremos una recta cuyo coeficiente angular es $-E/2,30.R$ el que, una vez medido, nos permitirá calcular E .

En la figura 18 están representados los datos experimentales, a los que hemos dado el mismo "peso" para trazar la curva.

El coeficiente angular de la recta resultante es igual a $-1,75 \times 10^3$; por lo tanto, si expresamos E en cal./ $^{\circ}K$.mol, tendremos para E :

$$E = 2,30 \times 1,99 \times 1,75 \times 10^3 = 8,0 \text{ kcal.}$$

Más adelante, después que hayamos calculado Z' y α determinaremos el error que afecta a este resultado.

4.2. El factor estérico.

Una vez obtenida la energía de activación podemos calcular el factor estérico α reemplazando en la ecuación siguiente el valor conocido de E :

$$\alpha = k.Z'^{-1}.T^{-\frac{1}{2}}. \exp \left(\frac{E}{R.T.} \right)$$

en la que sólo nos faltaría calcular Z' . De acuerdo con la ecuación (XVIII) y con la definición de Z' su valor está dado por:

$$Z' = d_{AB}^2 \cdot \left[8.\pi.R. \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Para el flúor tenemos:

$$d = 3,02 \times 10^{-8} \text{ cm, determinado por Kanda }^{(4)}$$

a partir de la viscosidad
en estado gaseoso,

$$H = 38,0$$

Para el dióxido de cloro:

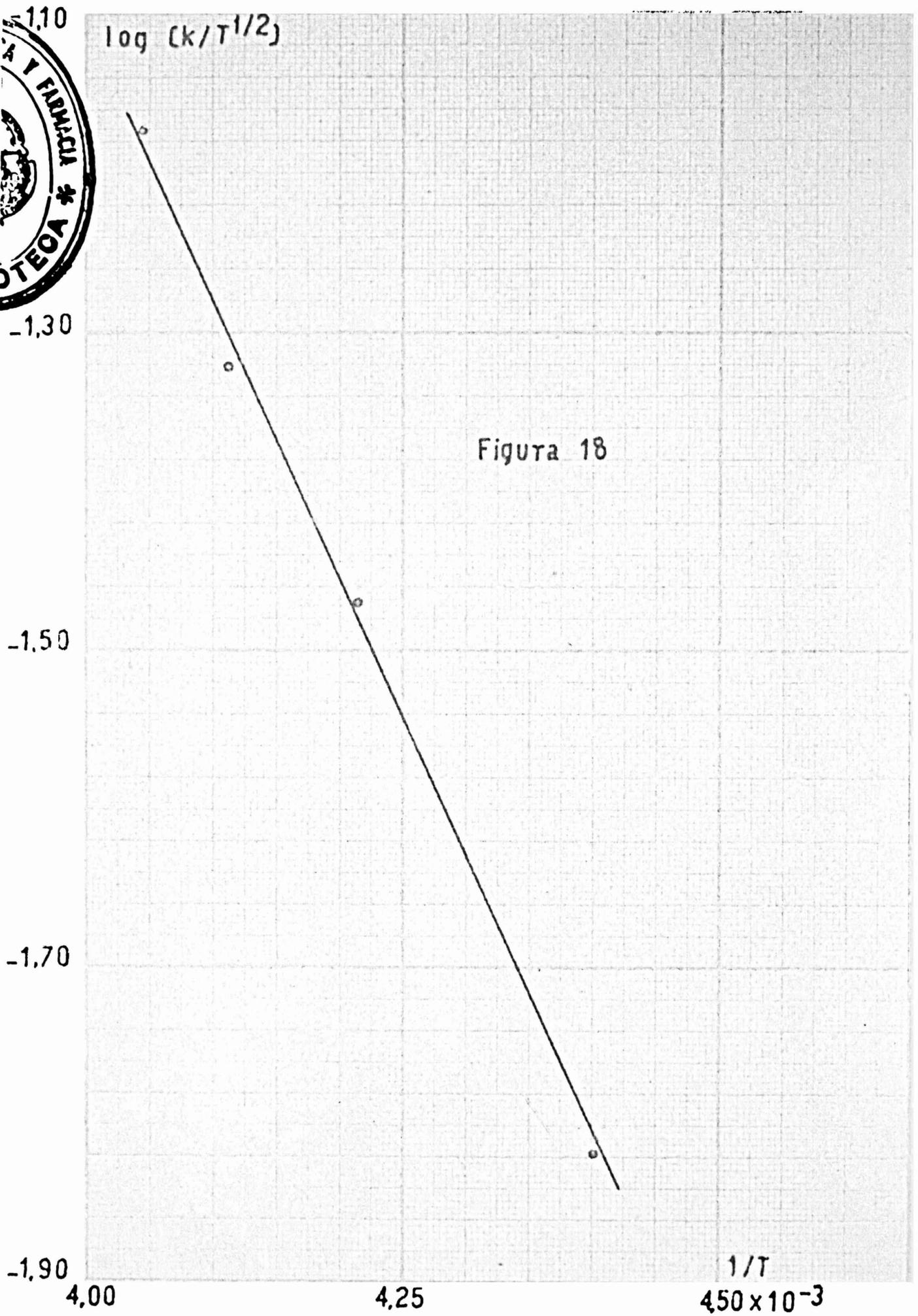


Figura 18

$d = 4,3 \times 10^{-8}$ cm, diámetro mayor de la molécula, calculado en base a los datos dados por Brockway⁽⁵⁾ para la longitud de la unión Cl-O y el ángulo de valencia y los que tabularon Farkas y Melville⁽⁶⁾ para los diámetros atómicos del oxígeno y del cloro.

$$M = 67,5$$

Dando a R su valor en ergios.grado⁻¹.mol⁻¹ ($8,31 \times 10^7$) y haciendo $T = 247^\circ K$, nos queda entonces:

$$Z' = (3,6 \times 10^{-8})^2 (8 \times 3,14 \times 8,31 \times 10^7 \times 4,12 \times 10^{-2})^{\frac{1}{2}} = 1,20 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot \text{grado}^{-\frac{1}{2}}$$

En otras unidades:

$$\begin{aligned} Z' &= 1,20 \times 10^{-11} \times 6,06 \times 10^{23} \times 10^{-3} = \\ &= 7,28 \times 10^9 \quad \text{litro} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot \text{grado}^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Por lo tanto, para α tendremos:

$$\alpha = \frac{1,05 \times \exp. (8,0 \times 10^3 / 1,99 \times 247)}{7,28 \times 10^9 \times 247} = 1,1 \times 10^{-1}$$

El valor hallado es del mismo orden que los obtenidos recientemente por Stencic y sus colaboradores⁽⁷⁾ en otras reacciones.

Calculados E , Z' y α , podemos ahora determinar el error que afecta al primero de ellos. Para ello no tenemos más que despejar E en la ecuación (X).

$$E = 2,30 \cdot R \cdot T (\log \alpha + \log Z' - \log k + \frac{1}{2} \log T)$$

hallar la diferencial total con respecto a T , d_{AB} y k , que son las magnitudes afectadas por los errores mayores, para llegar a

$$dE = 2,30.R \left\{ \left[(\log \alpha + \log Z' - \log k + \frac{1}{2} \log T) + \frac{1}{2} \right] dt + \right. \\ \left. + 2 T \frac{d d_{AB}}{d_{AB}} - T \frac{dk}{k} \right\}$$

reemplazando los diferenciales por los errores cometidos al medir o evaluar k , T y d_{AB} ; tomándolos en valor absoluto, sustituyendo las demás cantidades conocidas y eligiendo para T , $247^{\circ}K$, nos queda:

$$dE = 2,30 \times 1,99 \left\{ \left[(\log 1,1 + \log 10^{-4} + \log 7,28 + \log 10^9 - \log 1,05 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \log 247) + \frac{1}{2} \right] 0,3 + \frac{2 \times 247 \times 0,3}{3,6} + \frac{247 \times 0,1}{1,05} = 306 \text{ cal.} \right.$$

Por lo tanto, la manera más correcta de escribir el valor de E es:

$$E = 3,0 \pm 0,3 \text{ kcal.}$$

Bibliografía.

- 1) Schumacher, H.J., Chemische Gasreaktionen, p.17 y 68, Th. Steinkopff, Dresden y Leipzig, 1938.
- 2) Laidler, K., Chemical Kinetics, p. 59, McGraw-Hill, 1950.
- 3) Partington, J.R., An Advanced Treatise on Physical Chemistry, p. 289, vol. I, Longmans, Green y Co., 1949
- 4) Kanda, E., Bull. Chem. Soc. Japan, 12, 463 (1937).
- 5) Brockway, L.O., Proc. Nat. Acad. Sci., 19, 868 (1933).
- 6) Farkas, A. y Melville, H.W., Experimental Methods in Gas Reactions, p.2, McMillan y Co., Londres, 1939.
- 7) Steacie, E.W.R. y Rebertus, R., J. Chem. Phys. 21, 1723, (1953).

CAPITULO 8

Mecanismo de la reacción

1.0. Discusión de los resultados

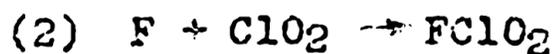
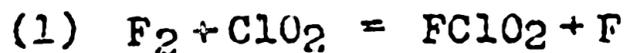
Comenzaremos por discutir los obtenidos en el recipiente número 2 porque ellos suministraron en todas las condiciones valores de k_A prácticamente iguales. Esa coincidencia, obtenida para distintas concentraciones de reactivos, de gas inerte y también distintas temperaturas, hace que podamos afirmar que la etapa (es indudable que la reacción total es complicada) que en esas condiciones determina la velocidad de la reacción, es decir la más lenta, es de segundo orden. Esta afirmación puede ser corroborada por los resultados obtenidos en ciertos casos en los otros recipientes.

Los valores de k_A dados por el recipiente 1 no son en general constantes sino que disminuyen tendiendo a los obtenidos en el recipiente 2 a las mismas temperaturas. Interesa señalar además que ellos se aproxima desde un principio tanto más a los obtenidos en 2 cuanto menor es la concentración de dióxido de cloro ; en los casos extremos (exceso de ClO_2) los valores de las constantes obtenidos al comienzo de las experiencias son mayores y tienden a ser dobles que los normales para el recipiente 2, lo que indica que en esas condiciones, junto con la reacción predominante en este último recipiente, ^{se} producía simultáneamente otra de velocidad comparable.

Nos queda por agregar que el producto de la reacción, el FClO_2 , no tenía influencia en su marcha, tal como lo pudimos comprobar en las experiencias realizadas en presencia de esa sustancia en el recipiente 1. Los valores de k_A obteni-

dos en esas condiciones coinciden con los logrados en ausencia del compuesto.

Todos estos resultados experimentales pueden ser explicados mediante la serie de reacciones representadas por las cuatro ecuaciones siguientes:



La primera de estas reacciones se producía en todos los casos y la segunda casi exclusivamente en los recipientes mayores, en los que, en razón del menor valor del cociente superficie/volumen, la contribución de la reacción (4) era menor con lo que los átomos de flúor formados en (1) tenían mayor probabilidad de reaccionar con el dióxido de cloro.

Por lo dicho más arriba, la reacción (1) era la que determinaba el orden de la reacción total en el recipiente 2 y el de las últimas etapas de ciertas experiencias realizadas en los otros recipientes. Indudablemente ella debe ser exclusivamente homogénea dada la coincidencia existente entre los últimos valores obtenidos para k_2 en las experiencias realizadas en las vasijas 1 y 3 con exceso de flúor (en especial cuando se sumaba una gran presión de gas inerte) y los logrados en el recipiente 2. En el caso de que la reacción hubiese sido heterogénea no habríamos podido encontrar esa coincidencia, sino que, por el contrario, para aquel último recipiente, en el que la relación superficie/volumen era máxima, habríamos hallado valores más altos, puesto que la velocidad de las reacciones heterogéneas depende siempre del área de la superficie sobre la que se producen.

Como ya dijimos, el FClO_2 formado en esta reacción, así como el producido por la (2), no tenía influencia en la velocidad con que ellas transcurrían por lo que, en ambos casos, el equilibrio debía estar completamente desplazado hacia el lado de los productos de las reacciones. Dentro de los límites experimentales, la presión total parecía no tener influencia sobre la velocidad de la primer reacción, lo que indica que los procesos de difusión y convección debían ser muchísimo más rápidos que (1), aún a las presiones más altas usadas en nuestros experimentos (ca. 500 Torr).

La reacción (2) se producía casi exclusivamente en los recipientes 1 y 3, porque en ellos era menor la velocidad de la (4), encargada principal de eliminar los átomos de flúor formados en (1), con el consiguiente aumento de probabilidad para que un cierto número de ellos reaccionara con el resto del ClO_2 . No hemos aclarado el mecanismo de esta reacción pero podemos suponer que en ella interviene un tercer cuerpo para disipar la energía liberada al reaccionar un átomo de flúor con una molécula de ClO_2 (con seguridad que la reacción es exotérmica), energía que, de no intervenir un tercer cuerpo inerte, quedaría almacenada en la molécula de FClO_2 provocando en un lapso seguramente muy corto su disociación o descomposición. Como la molécula de FClO_2 es tetraatómica y, por ende, complicada, es posible que sea capaz de "entretener" la energía liberada en su formación, repartiéndola entre sus posibles estados de rotación y vibración, durante un lapso muy breve pero suficiente (a las presiones usadas) para darle oportunidad de chocar con una molécula inerte y transmitirle su energía "extra", estabilizándose. Esto significa que no es forzoso, en este caso, que el tercer cuerpo que interviene en esta reacción deba coincidir con

los otros dos, restringiendo así la reacción a una colisión triple que es poco probable.

Cualquiera que sea el mecanismo real bajo el cual se produce (2), el aumento de la presión total por agregado de gas inerte tendría que favorecer la reacción y, por ende, acelerarla. Sin embargo, para la segunda variante (choque bicorpuscular) es posible que la influencia de la presión se haga sentir hasta cierto valor, por encima del cual la probabilidad que la molécula "activada" de FClO_2 encuentre una de gas inerte antes de descomponerse sea igual a la unidad. Hemos observado que en las reacciones realizadas en 1 y 3, en las que seguramente se producía (2), el agregado de gas inerte provocaba una disminución de la velocidad de la reacción total, lo que podría explicarse diciendo que (2) alcanzaba ya en esas condiciones su velocidad máxima y (3) comenzaba a ponerse en relieve.

2.0. Estudio particular de las reacciones propuestas

a) Reacción (1).

Es bimolecular homogénea y no presenta problemas de disipación de la energía liberada pues da lugar a la formación de dos corpúsculos (una molécula y un átomo) que se reparten esa energía sin peligro para su estabilidad.

La velocidad con que ella se produce puede ser representada mediante cualquiera de las ecuaciones siguientes:

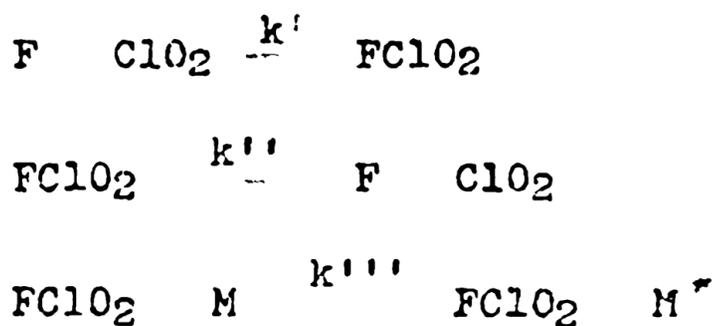
$$\frac{d[\text{FClO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{F}]}{dt} = \frac{d[\text{F}_2]}{dt} = \frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = k_1 \cdot [\text{F}_2] \cdot [\text{ClO}_2]$$

b) Reacción (2).

Coopera en la formación del FClO_2 aunque en grado variable y siempre menor que la reacción (1). Sin embargo en ciertos casos, tal como ocurre en los recipientes mayores, en

exceso de ClO₂ y, en especial, a las temperaturas más altas, su contribución se hace apreciable llegando casi a duplicar la velocidad correspondiente a idénticas condiciones en el recipiente 2, en el que se produce casi exclusivamente la primera reacción y no la segunda.

Puesto que el choque entre el F y el ClO₂ conduce a una asociación (formación de una molécula de producto) el complejo activado (molécula activada de FClO₂, representada por FClO₂^{*}) formada en él debe ceder a otro cuerpo la energía que tiene en exceso sobre la correspondiente a la molécula normal antes de que expire su lapso vital, so pena de sufrir descomposición. Como en este caso el complejo activado es tetraatómico, su vida es relativamente grande; por esta razón podemos representar la reacción total mediante las etapas siguientes:



Es de hacer notar que no tenemos en cuenta la inversa de la reacción tercera, es decir la descomposición del FClO₂ por choque, porque a las bajas temperaturas de trabajo es muy improbable.

De aquellas ecuaciones podemos deducir las ecuaciones matemáticas que expresan las velocidades de variación de las concentraciones de los reactivos o productos que interesan. Así para el FClO₂ y el FClO₂^{*} (que es la molécula de FClO₂ activada por el calor de reacción almacenado en ella) tendremos:

$$\frac{d \text{FClO}_2}{dt} = k'' - k''' \text{FClO}_2 \cdot \text{M} \quad (I)$$

$$\frac{d [\text{FClo}_2^*]}{dt} = k' [\text{F}] [\text{ClO}_2] - k'' [\text{FClo}_2^*] - k''' [\text{FClo}_2^*] \cdot [\text{M}] \quad (\text{II})$$

Aplicando el tratamiento del estado estacionario (ver más adelante), podremos llegar a expresar $d [\text{FClo}_2^*] / dt$ en función de variables medibles o calculables: para ello, de acuerdo a la suposición que fundamenta a aquel criterio, tendremos que escribir:

$$\frac{d [\text{FClo}_2^*]}{dt} = 0$$

despejando entonces $[\text{FClo}_2^*]$ en la ecuación (II) nos queda:

$$[\text{FClo}_2^*] = \frac{k' [\text{F}] [\text{ClO}_2]}{k'' + k''' [\text{M}]}$$

valor que debemos reemplazar en (I):

$$\frac{d [\text{FClo}_2]_2}{dt} = \frac{k' [\text{F}] [\text{ClO}_2]}{1 + \frac{k''}{k''' [\text{M}]}}$$

De esta manera hemos llegado a la ecuación buscada; si en ella agrupamos el primer factor del numerador y el denominador completo y llamamos k_2 al cociente resultante, tendremos en definitiva:

$$\frac{d [\text{FClo}_2]_2}{dt} = k_2 [\text{F}] [\text{ClO}_2] \quad \text{donde} \quad k_2 = \frac{k'}{k'' + k''' [\text{M}]}$$

como se puede ver, k_2 es función de la presión total, es decir de $[\text{M}]$. De la magnitud del cociente k''/k''' dependerá la influencia que el valor de $[\text{M}]$ pueda tener sobre el de k_2 . Si suponemos, por ejemplo, que k'' es mucho mayor que $k''' \cdot [\text{M}]$ podremos despreciar a la unidad frente al cociente $k''/k''' \cdot [\text{M}]$ y k_2 queda reducida a

$$k_2 = \frac{k' \cdot k'''}{k''} [M]$$

y la ecuación que da la velocidad de formación del FC1O_2 a:

$$\frac{d [\text{FC1O}_2]}{dt} = \frac{k' \cdot k'''}{k''} [F] [\text{ClO}_2] [M]$$

que corresponde a una reacción de tercer orden. En el caso contrario, cuando k'' es mucho ^{mayor} ~~mayor~~ que k''' . $[M]$, k_2 se reduce a k' y la reacción es de segundo orden.

De acuerdo con nuestras observaciones experimentales la reacción en estudio parecería transcurrir de acuerdo con la segunda suposición ya que, por ejemplo, en el recipiente 1 (en el que se produce en proporción considerable esta segunda reacción), hemos podido observar que el aumento de la presión total hace disminuir la velocidad de la reacción total, en especial en el caso de trabajar en exceso de ClO_2 , caso para el que es máxima la formación del FC1O_2 a partir de F y ClO_2 . Sin embargo, como veremos en seguida, la recombinación de los átomos de flúor que ocurre en la fase gaseosa por choque triple es función directa de la presión total; por ello, la disminución de la velocidad total de la reacción, en las condiciones mencionadas, podría deberse también exclusivamente a la disminución de la concentración de átomos de flúor provocada por el fenómeno discutido. Para poder decidir cuál es la suposición correcta sería necesario realizar experimentos en recipientes de gran volumen y pequeña superficie (para hacer despreciable la influencia de la reacción (4)) a distintas presiones de gas inerte y estudiar por separado la velocidad de recombinación de los átomos de flúor producida mediante choque triple.

Es interesante anotar que para la reacción que se

produce entre el F_2 y el NO_2 , estudiada por Ferrine y Johnston (1) a temperaturas comprendidas entre los 2 y los 7° C, una de las etapas del mecanismo propuesto por esos autores es igual a la estudiada en este parágrafo. Por analogía con las reacciones de descomposición térmica del HNO_3 en HO y NO_2 y la del $ClNO_2$ en Cl y NO_2 , que requieren un cuerpo inerte para poder realizarse, suponen ellos que la reacción entre un átomo de flúor y una molécula de dióxido de nitrógeno se produce por choque triple.

La energía de activación de la reacción (2) debe ser algo mayor que la de la (1) pues su velocidad es más afectada que la de esta última por las variaciones de temperatura (ver los ensayos correspondientes a la vasija 1, realizados a distintas temperaturas y en exceso de ClO_2).

c) Reacción (3).

Es de recombinación de dos átomos en fase gaseosa; por ello, para poder producirse, exige necesariamente la presencia de un tercer cuerpo inerte capaz de absorber la energía liberada en el choque entre los átomos. Por lo tanto la velocidad de esta reacción depende de la presión total y de la naturaleza de los gases que la ejercen (suponemos esto por analogía con los resultados obtenidos por Rabinowitsch y col. (2) para la recombinación de átomos de bromo y yodo) y puede ser representada por cualquiera de las ecuaciones siguientes:

$$2 \frac{d F_2}{dt} = - \frac{d F}{dt} = k_3 F^2 \cdot M$$

Rigurosamente, esta reacción debe ser reversible, esto supone que al chocar una molécula de flúor con otra cualquiera inerte y provista de una energía térmica suficiente puede disociarse en los átomos que la componen; con seguridad que este efecto es, en nuestro caso, despreciable, puesto que la

disociación comienza a hacerse sensible recién a temperatura mucho más altas que las usadas en nuestros experimentos.

d) Reacción (4).

Compare con la anterior en la regeneración de moléculas de flúor a partir de los átomos liberados por la reacción (1). Como otras reacciones de recombinación de átomos y radicales en superficies debe ser de primer orden en un intervalo amplio de presiones y temperaturas, lo que se explica por una reacción entre los átomos adsorbidos en la superficie y los que se encuentran en el espacio gaseoso; además, para que se cumpla la reacción de primer orden, es necesario que la fracción de superficie cubierta por los átomos sea independiente de la concentración de ellos en la fase gaseosa, es decir, que estén continuamente ocupados todos los sitios capaces de adsorber átomos (3).

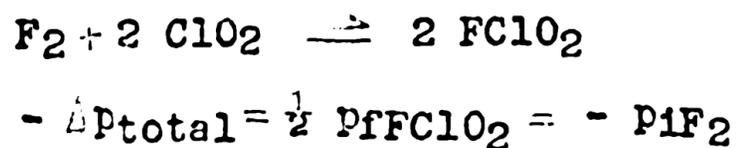
Es indudable que en la inmediata proximidad de la superficie catalizadora la concentración de los átomos de flúor debía ser muy inferior a la correspondiente al resto de la masa gaseosa; sin embargo, el espesor de esa zona debió ser siempre muy pequeño porque el gas contenido en el recipiente de reacción era agitado durante la reacción, con seguridad, por corrientes de convección, debido a la disminución del número total de moles y a la producción simultánea de una cantidad apreciable de calor. En primera aproximación podemos suponer que entre la concentración de los átomos en el seno de la masa gaseosa y en la zona vecina a las paredes había una relación constante.

Esa suposición nos permite usar la concentración en la masa gaseosa en la ecuación siguiente, que nos da la velocidad de la desaparición de los átomos de flúor provocada por la reacción en estudio:

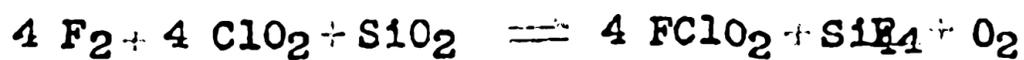
$$2 \frac{d[F_2]}{dt} = - \frac{d[F]_4}{dt} = k_4 [F]$$

La constante k_4 es distinta para cada recipiente y función directa de las áreas de sus paredes internas o, mejor, del valor del cociente superficie/volumen para cada uno de ellos. Además, depende de la naturaleza del material que compone la pared, de la temperatura, de la clase de átomos puestos en juego, etc..

Las pruebas que demuestran que los átomos de flúor adsorbidos en las paredes no reaccionaban con ellas nacen de los hechos siguientes: después de un gran número de reacciones aquéllas quedaban intactas, con su brillo inicial, aún en el recipiente 2, que era el que corría el mayor peligro de ser atacado; además, en las reacciones realizadas en exceso de dióxido de cloro, se cumplía estrictamente la disminución de presión que corresponde a la reacción:



lo que excluye a cualquier otra reacción, tal como, por ejemplo, la representada por la ecuación:



la que, según la relación:

$$- \Delta P_{total} = - \frac{1}{2} P_{IF_2} = \frac{1}{2} P_{FFClO_2}$$

involucraría un ΔP_{total} no igual a la presión inicial de flúor, como en el caso anterior, sino equivalente a la mitad de ese valor. Es interesante consignar que a las temperaturas usadas por Perrine y Johnston⁽¹⁾ para el estudio de la reacción entre F_2 y NO_2 , los átomos de flúor que alcanzaban la pared del recipiente (baldón de vidrio Pyrex de 22 litros) reaccionaban con ella.

Podría suponerse que los átomos de flúor adsorbidos en la pared del recipiente tendrían que ser capaces de reaccionar con las moléculas de ClO_2 que se acercaran a ellos, tal como lo hacen con los átomos de flúor; sin embargo, si esto ocurriera, la velocidad de las reacciones realizadas en el recipiente 2 tendrían que haber sido mayores (tendiendo al doble) que las observadas, especialmente en las realizadas con exceso de ClO_2 . Esto parece indicar que esta reacción debe requerir una gran energía de activación, mucho mayor que la necesaria para la recombinación de los átomos.

Para cada una de las reacciones individuales damos más arriba las ecuaciones diferenciales que expresan las velocidades de aparición o desaparición de productos y reactivos en función de las constantes específicas de velocidad y de las concentraciones de las sustancias que intervienen en ellas. En base a esas ecuaciones podemos escribir las correspondientes a cada una de las sustancias que intervienen; recordando que k_2 puede ser función de la presión total tendremos entonces:

$$(III) \quad \frac{d[\text{FClO}_2]}{dt} = k_1 [\text{F}_2] * [\text{ClO}_2] + k_2 [\text{F}] * [\text{ClO}_2]$$

$$(IV) \quad \frac{d[\text{F}]}{dt} = k_1 [\text{F}_2] [\text{ClO}_2] - k_2 [\text{F}] [\text{ClO}_2] - k_3 [\text{F}]^2 [\text{M}] - k_4 [\text{F}]$$

$$(V) \quad \frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = - k_1 [\text{F}_2] [\text{ClO}_2] - k_2 [\text{F}] [\text{ClO}_2]$$

$$(VI) \quad \frac{d[\text{F}_2]}{dt} = - k_1 [\text{F}_2] [\text{ClO}_2] + k_3 [\text{F}]^2 [\text{M}] + k_4 [\text{F}]$$

Estas ecuaciones dan, respectivamente, la velocidad de formación del FClO_2 , la de variación de la concentración de los átomos de flúor, la de desaparición del ClO_2 y por último, la de desaparición del F_2 , todas ellas en función de las concen

traciones de los reactivos, de los átomos de flúor, de las moléculas inertes y también de las constantes específicas de velocidad. De todas estas variables la única realmente desconocida es la concentración de los átomos de flúor pues las demás podrían ser determinadas por medición directa o mediante cálculos más o menos aproximados.

Para proceder en forma rigurosa deberíamos entonces eliminar la variable desconocida para llegar a obtener ecuaciones diferenciales teóricamente resolubles. En nuestro caso podríamos proceder de acuerdo a las siguientes líneas generales: supongamos que queremos encontrar la ecuación diferencial en $[FClO_2]$ y en t , que nos permitiría, después de ser resuelta, calcular la concentración del $FClO_2$ en cualquier instante t , para ello deberíamos despejar $[F]$ en (III), diferenciar con respecto a t a la igualdad resultante, reemplazar en (IV) al valor de $d[F]/dt$ así hallado, sustituir en esta nueva ecuación $d[ClO_2]/dt$ y $d[F_2]/dt$ por los valores dados en (V) y (VI), despejar $[F]$ y reemplazar en (III) la expresión obtenida; mediante una ordenación ulterior y expresando $[F_2]$ y $[ClO_2]$ en función de las concentraciones iniciales y $[FClO_2]$ recordando que:

$$- \Delta [ClO_2] = - \frac{\Delta}{2} [F_2] = \Delta [FClO_2]$$

llegaríamos entonces a la ecuación diferencial buscada, tan complicada que sería prácticamente imposible de resolver.

Podemos obtener ecuaciones más simples, aunque aproximadas, aplicando el tratamiento del estado estacionario, que se basa en la suposición de que la concentración de los átomos permanece constante durante toda la reacción; esto está justificado porque esa concentración es muy pequeña comparada con la de los reactivos y productos de las reacciones (dada la reactividad de los átomos) por lo que la velocidad de su variación ha

de ser muy pequeña e igualada a cero, con excepción quizá en el comienzo de la reacción, durante la cual se forman mayores cantidades de átomos que los que desaparecen. Matemáticamente podemos expresar esta suposición, para nuestro caso particular, mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{d[F]}{dt} = 0$$

Igualando entonces la ecuación (IV) a cero podemos obtener una ecuación cuadrática en $[F]$, la que, resuelta, nos da la concentración de los átomos de fluor que necesitamos para poder resolver las ecuaciones (III), (V) y (VI). Tenemos entonces:

$$[F]^2 + \left\{ \frac{k_2 [ClO_2] + k_4}{k_3 [M]} \right\} [F] - \frac{k_1 [F_2] [ClO_2]}{k_3 [M]} = 0$$

y por lo tanto:

$$[F] = - \frac{k_2 [ClO_2] + k_4}{2 k_3 [M]} \pm \sqrt{\left\{ \frac{k_2 [ClO_2] + k_4}{2 k_3 [M]} \right\}^2 + \frac{k_1 [F_2] [ClO_2]}{k_3 [M]}}$$

reemplazando en (III) y tomando solamente el valor positivo de la raíz, puesto que $[F]$ no puede ser negativa, nos queda:

$$\frac{d [FClO_2]}{dt} = k_1 [F_2] [ClO_2] + k_2 [ClO_2] \cdot \left\{ \frac{k_2 [ClO_2] + k_4}{2 k_3} + \sqrt{\left\{ \frac{k_2 [ClO_2] + k_4}{2 k_3} \right\}^2 + \frac{k_1 [F_2] [ClO_2]}{k_3}} \right\}$$

ecuación que puede ser resuelta, aunque todavía con gran dificultad, ya que en ella sólo aparecen cantidades calculables o medibles (por lo menos semicuantitativamente). Sin embargo esta nueva ecuación es todavía compleja y no lo suficientemente clara

como para permitir discutir cualitativamente la influencia que cada uno de los factores tiene en la velocidad de formación del FClO_2 .

Llegaremos por último a una ecuación más sencilla y accesible si, por analogía con el razonamiento desarrollado por Perrine y Johnston⁽²⁾ despreciamos la contribución que la reacción (3), de recombinación de los átomos de flúor, hace a la reacción total; la ecuación (IV) nos queda reducida entonces a:

$$\frac{d[F]}{dt} = k_1 [F_2][ClO_2] - k_2 [F][ClO_2] - k_4 [F] = 0$$

despejando $[F]$ nos queda:

$$[F] = \frac{k_1 [F_2][ClO_2]}{k_2 [ClO_2] + k_4}$$

reemplazando en (III) y ordenando, tendremos en definitiva:

$$\frac{d[FClO_2]}{dt} = k_1 [F_2][ClO_2] \left\{ 1 + \frac{1}{1 + \frac{k_4}{k_2 [ClO_2]}} \right\}$$

Esta fórmula es capaz de explicar algunas de las observaciones experimentales, tales como, por ejemplo, el aumento de velocidad observado al pasar de los recipientes de mayor volumen al de menor o al alterar en aquéllos el valor inicial de la relación p_{F_2}/p_{ClO_2} . Es así que al disminuir el valor de la relación k_4/k_2 , al pasar del recipiente 2 a los otros, el segundo término del factor encerrado entre paréntesis tiende a la unidad, con lo que el factor mismo se aproxima a 2 y, por ende, la velocidad total de la reacción tiende a duplicarse. Si además aumentamos la concentración del ClO_2 , ese fenómeno se hace más notable por la misma razón.

7.

Por el contrario, para valores suficientemente gran

des del cociente k_1/k_2 y, en especial, a bajas presiones de ClO_2 , la velocidad de la reacción total tiende al de la primera etapa. Esto es lo que ocurre en el recipiente 2, para el que siempre obtuvimos prácticamente la misma velocidad (a una misma temperatura) aunque variáramos grandemente las presiones de los reactivos y del gas inerte. Esto indica que en ese recipiente se alcanza prácticamente el límite en el que la velocidad total de la reacción se identifica con el de la primera etapa, que corresponde a una reacción homogénea, bimolecular.

Bibliografía.

- 1) Perrine, R.L. y Johnston, H.S., J. Chem. Phys., 21, 2202(1953).
- 2) Rabinowitsch, S. y col., Trans. Faraday Soc., 31, 689(1935); 32, 907(1936) y 33, 282(1937).
- 3) Laidler, K.J., Chemical Kinetics, p. 163, Mc Graw-Hill Book Co., Inc., 1950.

CAPITULO 2

Resumen y conclusiones

1) Preparamos el flúor en una celda electrolítica de cobre provista de diafragma perforado y de ánodo de grafito; como cátodo sirve el mismo recipiente que contiene al electrolito, que no es más que bifluoruro de potasio fundido. La empaquetadura que cierra la cámara anódica y a la vez sirve de aislación entre el ánodo y el diafragma es de Teflon (politetraflúoretileno) que permite obtener un cierre hermético, prácticamente inatacable por el flúor en las condiciones impuestas.

Los rendimientos de corriente son relativamente bajos, del orden del 75 %, debido seguramente a la corrosión que sufren las porciones de diafragma no perforadas, intercaladas entre los electrodos. Ese fenómeno provoca la aparición en ^{el} electrolito de cobre en polvo que puede ser el responsable de algunas de las explosiones que se producen

2) Quizá sea posible mejorar aún más el comportamiento y rendimiento de la celda haciéndole las modificaciones propuestas en el texto, tales como: introducción de un cátodo separado, cilíndrico y de altura igual a la de la porción perforada del diafragma, aumento del diámetro del ánodo para incrementar su superficie y, por ende, su capacidad, etc..

3) La pureza del flúor suministrado por la celda es mayor del 90%. Las impurezas posibles serían: fluoruro de hidrógeno (inevitable), fluoruros de carbono, oxígeno, etc.

Eliminamos el fluoruro de hidrógeno por tratamiento en frío con fluoruro de potasio el que reduce el contenido de aquella sustancia a menos de 0,01 vol.-%. El resto de las impurezas no molestó en las experiencias de cinética y por ello no

nos preocupamos en eliminarlos.

4) Analizábamos el gas producido por la celda haciendo reaccionar el flúor contenido en él con mercurio y midiendo el volumen del gas residual. Este método analítico es muy rápido y su exactitud, con la técnica usada por nosotros, es superior al 6 ‰; sin embargo tiene la desventaja de que obliga a manejar grandes cantidades de mercurio y no permite identificar las impurezas.

5) Preparamos el dióxido de cloro a partir de clorato de potasio, tratándolo con ácidos sulfúrico y oxálico (éste, para mejorar el rendimiento); lo purificamos deshidratándolo con pentóxido de fósforo y destilándolo varias veces. Lo analizamos raramente por descomposición térmica, puesto que la destilación asegura una sustancia muy pura.

Pudimos comprobar que esta sustancia puede ser manejada con seguridad a bajas temperatura y, en especial, en estado sólido.

6) Para hacer reaccionar los reactivos tuvimos que construir un aparato adecuado que demandó mucho tiempo y esfuerzo para trabajar correctamente. En parte fué hecho de cobre, con soldaduras de plata (fijas) y estaño al 50% (removibles) y el resto en vidrio Pyrex. Empalmamos los tubos de cobre y vidrio mediante un cierre de juntas de Teflon, especialmente diseñado, que resultó ser completamente hermético, inatacable por los reactivos y fácil de quitar y poner.

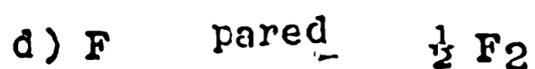
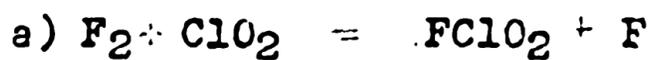
Por carecer de Teflon en el momento de construir las válvulas tuvimos que recurrir al modelo de Bodenstein que no requiere juntas, construido en cobre y plata con su diafragma soldado mediante una gruesa capa de estaño al 50%. El comportamiento de estas válvulas fué satisfactorio.

7) Para medir la cantidad de flúor agregada al recipiente de reacción tuvimos que recurrir a un procedimiento indirecto que exigía un manómetro de gran alcance y mayor sensibilidad que la que puede dar una columna de mercurio. Esta necesidad nos llevó a diseñar un aparato que trabaja con ácido sulfúrico (o cualquier otro líquido adecuado de baja densidad) en un intervalo de presiones comprendido entre unos pocos Torr y presiones algo mayores que la atmosférica. Su sensibilidad es siete veces mayor que la obtenida con mercurio.

8) Estudiamos la reacción que se produce entre el F_2 y el ClO_2 en tres recipientes, que diferían en el valor de la relación: superficie interna/volumen. Dos de ellos eran de vidrio Pyrex y el tercero de Vycor.

Trabajamos dentro de un intervalo de temperaturas comprendido entre los $-46^\circ C$ y los $-26^\circ C$ y de presión, entre los 50 y los 500 Torr. Variamos las concentraciones del flúor y del dióxido de cloro en más de diez veces y en ciertas reacciones agregamos oxígeno, nitrógeno y el mismo producto de la reacción ($FClO_2$), como gases inertes.

En base a los resultados de un centenar y medio de experimentos llegamos a la conclusión de que la reacción no es de cadena, aunque sí algo complicada, y que puede ser explicada mediante las reacciones representadas por las ecuaciones siguientes:



Las reacciones b y c prácticamente no se producían en el recipiente de menor volumen y en los otros a baja con-

centración de ClO_2 (en especial con gas inerte); por ello la velocidad total podía ser representada por la ecuación:

$$\frac{d[\text{FClO}_2]}{dt} = k [\text{F}_2] [\text{ClO}_2]$$

En los recipientes mayores se producían en todos los demás casos simultáneamente las cuatro reacciones, aumentando el efecto de la b a las temperaturas más altas por su gran energía de activación. En esas condiciones la velocidad de la reacción total tendía a duplicar el valor "normal" obtenido para el recipiente menor.

3) Los valores de la constante específica de velocidad k que obtuvimos para la reacción bimolecular homogénea a del párrafo anterior son los siguientes:

$$\begin{aligned} k_{227,2^\circ\text{K}} &= 0,23 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{seg.}^{-1} \\ k_{237,2^\circ\text{K}} &= 0,52 \quad " \quad " \quad " \\ k_{243,2^\circ\text{K}} &= 0,74 \quad " \quad " \quad " \\ k_{247,2^\circ\text{K}} &= 1,05 \quad " \quad " \quad " \end{aligned}$$

que pueden estar afectados, como máximo, por un error del 10%.

La energía de activación deducible de ellos es $8,0 \pm 0,3$ kcal; el factor estérico σ resulta entonces ser igual a $1,1 \times 10^{-1}$ tomando para el cálculo $3,0 \text{ \AA}$ como diámetro de la molécula de flúor y $4,3 \text{ \AA}$ para el máximo de la de dióxido de cloro.

Pedro J. Figueroa

INDICE

	Página
Portada	I
Presentación del trabajo	II
Dedicatoria	III
Agradecimiento	IV
Introducción	V
<u>Capítulo 1. Preparación del flúor.</u>	
1.0. Método de preparación	1
2.0. Nuestra primera celda	2
3.0. Discusión y descripción del equipo productor de flúor. La celda.	4
3.1. Cátodo y recipiente para el electrolito	6
3.2. Anodo	7
3.3. Aislación ánodo-diafragma	9
3.4. Diafragma	11
3.5. Aislación cátodo-diafragma	14
3.6. Tubos de salida para los gases	14
3.7. Electrolito	15
3.8. Fuente de corriente eléctrica continua de baja tensión	17
3.9. Horno y aparato para la regulación de su temperatura	18
4.0. Funcionamiento del equipo	21
5.0. Características y comportamiento de la celda	23
5.1. Relación tensión-intensidad	23
5.2. Eficiencia de la celda	23
6.0. Explosiones	31
7.0. Conclusiones	33
Bibliografía	33
<u>Capítulo 2. Purificación y análisis del flúor.</u>	
1.0. Impurezas contenidas en el flúor producido por las celdas electrolíticas	36
2.0. Purificación	39
3.0. Análisis del flúor	43
Bibliografía	48
<u>Capítulo 3. Dióxido de cloro.</u>	
1.0. Preparación	50
1.1. Aparato	50
1.2. Técnica experimental	52
2.0. Análisis	54
3.0. Propiedades	56
Bibliografía	59
<u>Capítulo 4. Descripción del aparato usado para estudiar cinéticamente la reacción de formación del FClO₂, a partir de flúor y dióxido de cloro.</u>	
1.0. Introducción	60
2.0. Primer aparato construido	60
3.0. Aparato definitivo	

3.1. Válvulas	63
3.2. Uniones para tubos de metal y vidrio	64
3.3. Depósito de flúor y sus accesorios	65
3.4. Depósito de dióxido de cloro	68
3.5. Aparato de reacción propiamente dicho	68
3.6. Sistema de purificación y admisión del gas inerte	73
3.7. Sistema de conducción de los gases al recipiente de reacción	74
3.8. Sistema de evacuación	75

Capítulo 5. Medición de las variables: concentraciones, temperatura y tiempo.

1.0. Concentraciones	77
1.1. Errores inherentes a M ₃	78
1.2. Presión del dióxido de cloro	83
1.3. Presión del gas inerte	84
1.4. Presión del flúor	84
1.5. Correcciones a la presión del flúor	94
2.0. Temperatura	97
3.0. Tiempo	99

Capítulo 6. Técnica y condiciones experimentales seguidas en el estudio de la reacción del flúor con el dióxido de cloro.

1.0. Generalidades	101
1.1. Límites para las concentraciones de los reactivos y del gas inerte	101
1.2. Límites de temperatura	102
1.3. Relación: superficie interna/volumen y naturaleza de las paredes del recinto donde se produce la reacción	104
2.0. Descripción de la técnica experimental	104
2.1. Observaciones	109
Bibliografía	110

Capítulo 7. Los resultados experimentales.

1.0. Introducción	111
1.1. Cálculo de la constante específica de velocidad	111
1.2. Introducción de las correcciones por los espacios muertos	117
2.0. Los resultados de las experiencias	117
3.0. Conclusiones deducibles de los resultados	147
4.0. Los valores de la constante específica de velocidad	148
4.1. La energía de activación	148
4.2. El factor estérico	150
Bibliografía	153

Capítulo 8. Mecanismo de la reacción.

1.0. Discusión de los resultados	154
2.0. Estudio particular de las reacciones propuestas	157
Bibliografía	168

<u>Capítulo 9. Resumen y conclusiones.</u>	169
<u>Índice.</u>	173
