

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

**Estudio Cinético de las Reacciones Fotoquímica
y Térmica entre el Fluoroxiperfluorometano y el
Monóxido de Carbono.**

**FOR
MIGUEL ANGEL BLESÁ**

1 9 6 8

A mis padres.

Desco expresar mi profundo
agradecimiento al Prof. Dr.
Pedro J. Aymonino, director
de éste, mi trabajo de tesis.
Quedo también mi reconocimien-
to al Prof. Dr. H.J.Schunacher
por algunas observaciones y
por el uso de las facilidades
del Instituto Superior de In-
vestigaciones.

INDICE.

PRIMERA PARTE: Estudio cinético de la reacción fotoquímica entre el fluoroxiperfluorometano y el monóxido de carbono.....Página 1.

SEGUNDA PARTE: Estudio cinético de la reacción térmica entre el fluoroxiperfluorometano y el monóxido de carbono.....Página 48.

TERCERA PARTE: Discusión general.....Página 81.

BIBLIOGRAFIA.....Página 88.

PRIMERA PARTE

ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN FOTOQUÍMICA ENTRE EL FLUOROXI-
PERFLUOROMETANO Y EL MONÓXIDO DE CARBONO.

1. INTRODUCCIÓN.

El fluoroxiperfluorometano¹⁾ fue sintetizado por primera vez por Kellog y Cady²⁾ en 1948. A partir de ese momento se publicaron una serie de trabajos relacionados con las propiedades químicas de esta sustancia, que demostraron que la misma presentaba una marcada reactividad frente a compuestos no saturados, con los que daba origen a compuestos de adición. En relación con estas reacciones puede consultarse la reseña publicada por Hoffman³⁾ en 1963 y los trabajos posteriores indicados en la referencia 4).

En 1965, Aymonino⁵⁾ informó que el fluoroxiperfluorometano reaccionaba fotoquímicamente a temperatura ambiente con el monóxido de carbono para producir con un alto rendimiento el fluoroformiato de perfluorometilo, sustancia que aun no había sido descrita. En el mismo trabajo se proponía un posible mecanismo de reacción.

De cualquier manera, no existía en la literatura ningún estudio cinético detallado sobre las reacciones del CF_3OF . Sólo era posible encontrar el mecanismo ya mencionado postulado por Aymonino y los mecanismos propuestos por Pass y Roberts⁶⁾ para las reacciones con el dióxido de azufre y con el tetrafluro de azufre. En ninguno de los dos casos se había realizado un estudio cinético en apoyo de los esquemas de reacción publicados, que sólo pretendían justificar en forma razonable la naturaleza de los productos formados.

Resultaba pues de interés confrontar la información cualitativa hasta ahora reunida con un estudio cuantitativo que pudiera confirmar o eventualmente corregir las presunciones en favor de los mecanismos propuestos. 2

Por otra parte, era ya bien conocida la reactividad del monóxido de carbono hacia los compuestos fluorados. Así, Heras, Arvía, Aymonino y Schumacher⁷⁾ habían estudiado desde el punto de vista cinético la reacción del monóxido de carbono con el flúor en presencia de oxígeno, y Arvía, Aymonino y Schumacher dilucidaron el mecanismo de la reacción térmica entre monóxido de carbono y difluoruro de oxígeno⁸⁾.

Existía pues la posibilidad de comparar los resultados que se pudieran obtener con los de otros sistemas estrechamente relacionados.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

a) El aparato.

Ambos reactivos, al igual que el producto de reacción, son sustancias gaseosas a las temperaturas de trabajo, y por lo tanto fueron manejadas en líneas convencionales de vacío. La Figura N° 1 representa esquemáticamente la línea de vacío y el recipiente de reacción (visto frontalmente). Como puede apreciarse, el recipiente de reacción (de cuarzo) estaba conectado mediante una unión esmerilada con un tubo capilar de vidrio Pyrex, el que a su vez comunicaba, a través de una válvula de aguja de Monel con cuerpo de aluminio y empaquetaduras de Teflon con la zona de evacuación y carga de los reactivos. Entre la unión esmerilada y la válvula de aguja había un tubo en "U" de pequeño diámetro que podía ser enfriado y permitía así el fraccionamiento de las mezclas gaseosas por destilación a bajas temperaturas. El recipiente de reacción estaba conectado también con un manómetro de espiral de cuarzo según Bodenstein, que permitía seguir manométricamente el curso de la reacción. El volumen muerto constituía un 1% del volumen total del recipiente de reacción, y no afectaba por lo tanto la validez de los datos cinéticos obtenidos⁹⁾

La línea era evacuada mediante una bomba difusora de

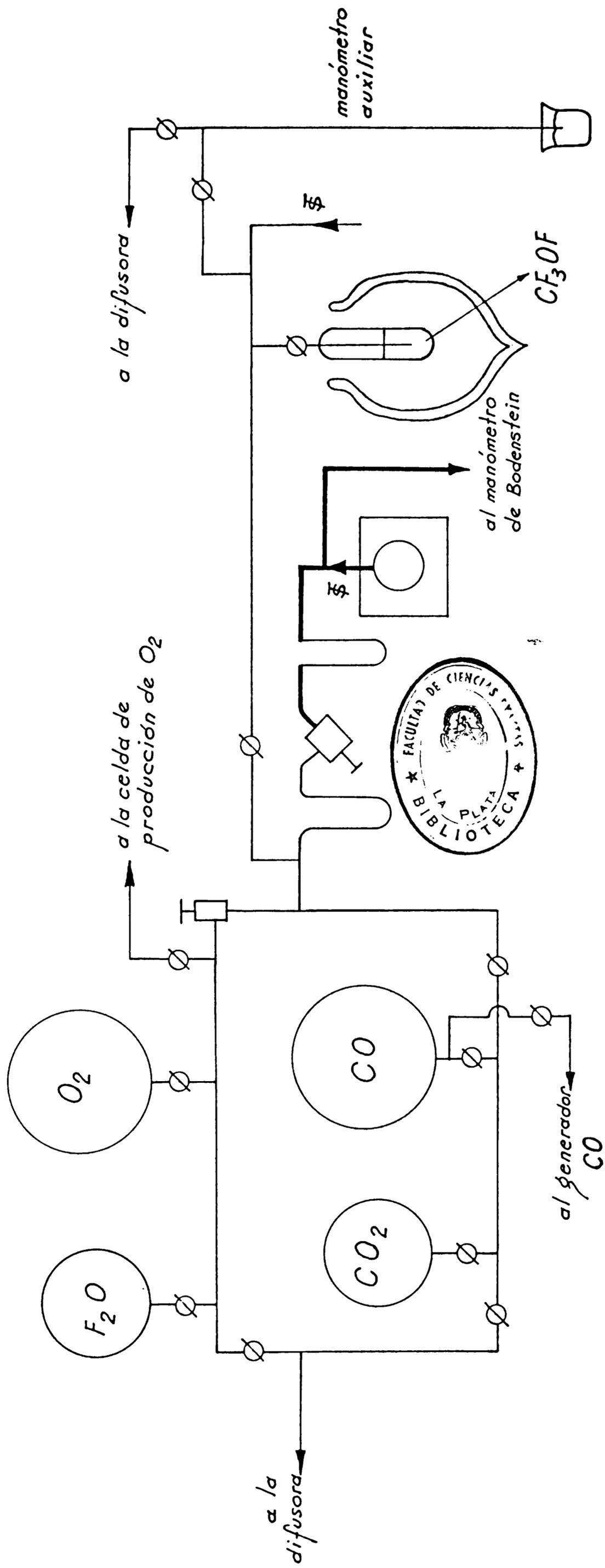


Figura N° 1

(tubos capilares en trazo grueso)

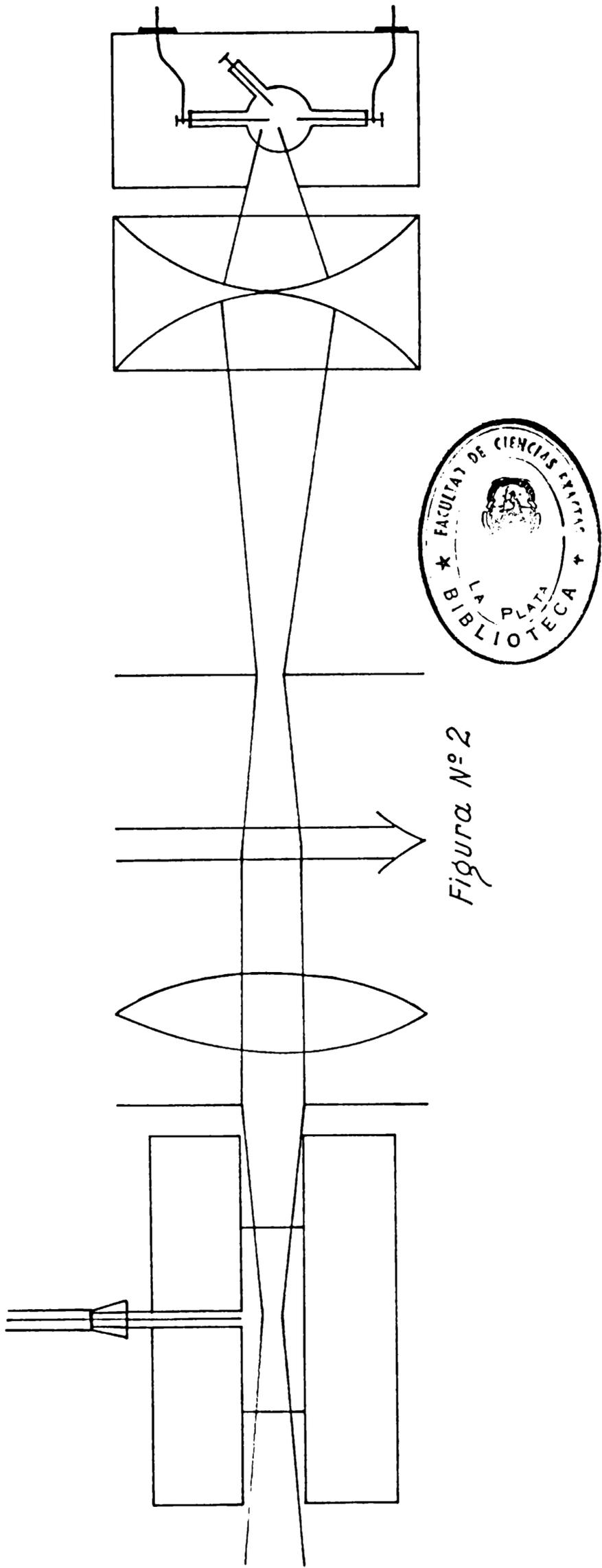


Figura Nº 2

mercurio conectada en serie con una bomba mecánica. En caso necesario, la evacuación se hacía a través de una torre calentada eléctricamente que contenía cloruro de calcio y cal sodada, para retener el flúor.

La Figura N° 2 muestra en forma esquemática el sistema óptico y el recipiente de reacción visto lateralmente. El recipiente de reacción era una cuba cilíndrica de Herasil I, de 10 cm de longitud y 5 cm de diámetro, con ventanas frontales planas. Sobre una de éstas incidía la radiación.

La temperatura del recipiente de reacción era mantenida en el valor prefijado, con fluctuaciones de $\pm 0,05$ grados por circulación de agua proveniente de un ultratermostato Haake.

Para iluminar el recipiente de reacción se empleó en una primera serie de experiencias una lámpara de mercurio de alta presión tipo HBO 200 W de la firma Osram. Sin embargo, en esas condiciones la velocidad de la reacción era baja, ya que el coeficiente de extinción del CF_3OF es muy bajo para la longitud de onda empleada (ver más adelante). Por esta razón y además porque la lámpara comenzaba a dar muestras de envejecimiento, se decidió reemplazar la misma por una nueva, del mismo tipo pero de mayor potencia (HBO 500 W), con la que se realizó el resto de las experiencias. Esta lámpara fue alimentada con corriente continua, con una intensidad de 6,4 amperios, que se mantenía estable mediante el uso de dos resistencias variables.

El sistema óptico mostrado en la Figura N° 2 es el usado con esta última lámpara, y representa el mejor compromiso encontrado para lograr altas intensidades y una colimación adecuada del haz luminoso. Los elementos esquematizados son un condensador formado por dos lentes plano-convexas, un diafragma, el juego de filtros para aislar la radiación de 366 nm, una lente colimadora biconvexa y un segundo diafragma. Todas las lentes eran de cuarzo (Herasil I).

La radiación de 366 nm fue aislada de la manera usual, mediante un juego de filtros adecuados constituido por vidrios de Jena UG2 y WG3 de 2mm de espesor cada uno. Se corroboró la eficacia de este filtro determinando su curva de transmitancia,

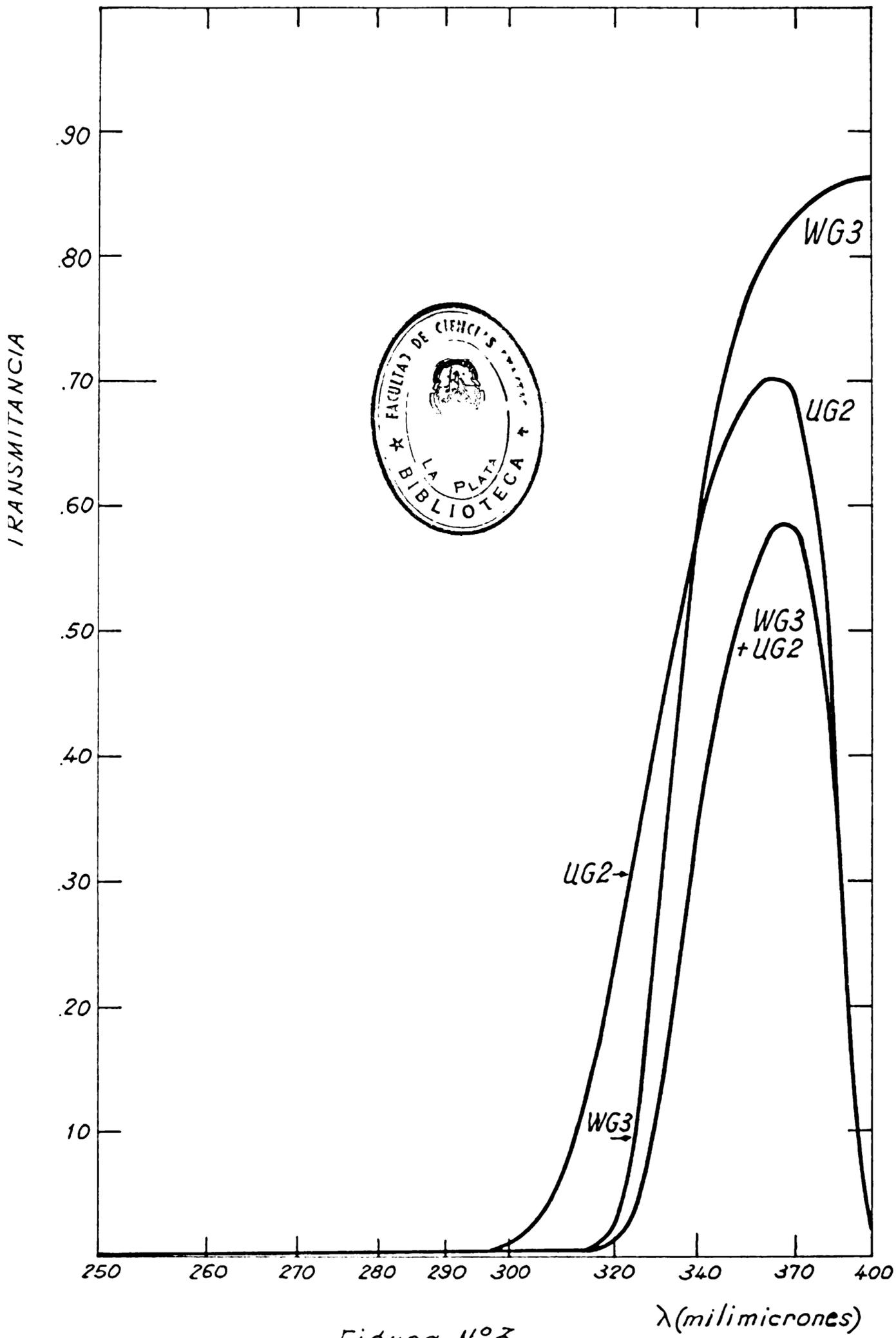


Figura N°3

b) Los reactivos.

El fluoroxiperfluorometano había sido preparado por Aymonino¹⁰⁾, y su pureza fue controlada ocasionalmente por espectroscopía de infrarrojo. Este reactivo fue almacenado indistintamente en una trampa enfriada con aire líquido y en un balón de cinco litros de vidrio Pyrex cubierto con un paño negro para evitar alguna posible descomposición por acción de la luz natural (como se ve en la Figura N° 4, la cola de la banda de absorción del CF_3OF se prolonga hasta la zona visible del espectro).

El monóxido de carbono fue preparado en la manera usual, a partir de ácido sulfúrico concentrado y ácido fórmico, y purificado por pasaje a través de una trampa enfriada con nieve carbónica, de una torre con cal sodada y otra con pentóxido de fósforo (depositado sobre lana de vidrio por sublimación en corriente de oxígeno), y finalmente por una trampa enfriada con oxígeno líquido. La línea es una modificación de la descrita en la referencia 11.

El dióxido de carbono fue obtenido por sublimación repetida de nive carbónica comercial, reteniendo en cada destilación la fracción media.

El difluoruro de oxígeno, que nos fuera cedido gentilmente, fue preparado en el Instituto Superior de Investigaciones por acción del flúor sobre una disolución de hidróxido de sodio. Se trata del mismo reactivo que emplearan Schumacher y colaboradores en varios trabajos (ver, por ejemplo, la referencia 13).

El oxígeno fue generado electrolíticamente a partir de una solución de hidróxido de sodio, y secado por pasaje a través de ácido sulfúrico, hidróxido de sodio y pentóxido de fósforo.

c) Análisis de los productos de reacción.

El análisis de los productos de la reacción permitió encontrar como producto principal, formado en cantidades casi cuantitativas, al fluoroformiato de perfluorometilo, CF_3OCOF . Junto con esta sustancia se encontraron pequeñas cantidades de fluorofosgeno y de oxalato de perfluorometilo¹²⁾.

Los productos de la reacción fueron fraccionados por destilaciones a bajas temperaturas. Enfriando la "U" del recipiente de reacción con aire líquido (-196°C) se evacuaba el exceso de monóxido de carbono; reemplazando el baño de aire líquido por uno de etanol a -130°C se destilaba el exceso de CF_3OF y el fluorofosgeno, cuyas tensiones de vapor a esa temperatura son 54 y 30 mm Hg respectivamente; en esta fracción destilaba también trazas de tetrafluoruro de silicio. Al aumentar la temperatura del baño a -100°C destilaba el fluoroformiato de perfluorometilo (tensión de vapor a -100°C : aproximadamente 17 mm Hg⁵), quedando como residuo fijo a esa temperatura el oxalato de perfluorometilo.

Al término de cada etapa se dejaba expandir el residuo en el volumen del recipiente de reacción termostaticado y se medía la presión residual. Por diferencia se podía obtener la cantidad de sustancia que destilaba.

Los componentes de cada una de las fracciones fueron identificados por comparación de sus espectros de infrarrojo con los espectros publicados de las sustancias indicadas. Como la separación del CF_3OF del fluorofosgeno resultaba trabajosa, se recurrió a la estimación espectroscópica de este último en las mezclas de ambos. Para ello se calibró el espectrofotómetro con COF_2 puro (preparado con monóxido de carbono y flúor), determinándose el coeficiente de extinción de la rama Q de la banda de estiramiento carbonílico situada en 1945 cm^{-1} , que resultó valer $\text{mm Hg}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

A continuación se tabulan los resultados obtenidos en algunas experiencias de control:

$$P_{\text{CO}} = P_{\text{volátil a } -196^{\circ}\text{C}} ;$$

$$P_{\text{CF}_3\text{OF}} = P_{\text{volátil a } -130^{\circ}\text{C}} - P_{\text{COF}_2} ;$$

$$P_{\text{CF}_2\text{O}} = \text{estimado por espectroscopía.}$$

$$P_{\text{CF}_3\text{OCOF}} = P_{\text{volátil a } -100^{\circ}\text{C}}$$

$$P_{\text{oxalato}} = P_{\text{fijo a } -100^{\circ}\text{C}}$$

Exp	$P_{CF_3OF}^{\circ}$	P_{CO}°	$\sum \Delta P$	P_{CO}	P_{CF_3OF}	P_{COF_2}	P_{FFM}	$P_{Oxalato}$
21	95,3	52,7	51,2	0,6	44,2	1,0	49,9	0,6
25	200,3	188,6	115,9	73,1	82,7	1,7	114,8	1,3
30	73,6	100,1	53,8	45,1	16,5	1,0	52,8	1,1

Todas estas experiencias fueron llevadas a cabo a 35°C.

El alto rendimiento en fluoroformiato de perfluorometilo se vio confirmado por el hecho de que reacciones llevadas a conversión total (consumo total del reactivo en defecto) reproducían dentro de un 2% la variación de presión esperable a volumen constante para la reacción total:



(se debe esperar una disminución de la presión igual a la presión inicial del reactivo en defecto).

Cabe agregar tal vez que en el curso de este trabajo no fueron encontradas las sustancias de peso molecular elevado que se formaban en las experiencias de Aymonino⁵⁾, a menos que una de ellas fuera el oxalato de perfluorometilo que fuera descrito posteriormente¹²⁾, y cuyo espectro de infrarrojo coincide con el de la fracción fija a -100°C en nuestro sistema.

d) Ensayos cinéticos.

Una vez que se confirmó mediante ensayos previos la ausencia de reacción térmica a las temperaturas de trabajo (ver referencia 5), las mediciones cinéticas se hicieron de acuerdo con la siguiente rutina:

Se cargaban las presiones prefijadas de los reactivos (el orden de carga era indistinto) y se comenzaba a iluminar después de haber dejado pasar un lapso prudencial para dar lugar a la mezcla de los gases. A partir de ese momento se hacían lecturas periódicas de la presión mediante el manómetro de Bodenstein. Ocasionalmente se controlaba la marcha del proceso tomando muestras y obteniendo el espectro de infrarrojo de las mismas. Si ello se consideraba necesario, se fraccionaba el producto por destilación y se tomaba los espectros de las distintas fracciones.

Para estudiar la influencia de las presiones parciales de los reactivos, se hicieron series de ensayos variando las mismas; para determinar la influencia de la intensidad luminosa se hicieron reacciones interponiendo en el camino óptico una red de 35% de transmitancia (estos ensayos se llevaron a cabo tanto con la lámpara HBO 200 como con la HBO 500); para comprobar si el agregado de otros gases afectaba el curso o la velocidad de la reacción, se realizaron experiencias en presencia de cantidades variables de dióxido de carbono, oxígeno y fluoreformiato de perfluorometilo (proveniente de ensayos anteriores).

La red de 35% de transmitancia usada es la perteneciente al Instituto Superior de Investigaciones, que ha sido calibrada con una termopila de Moll (Kipp und Zonen, Delft, Holanda) y una lámpara patrón provista por el National Bureau of Standards. Durante este estudio, y como comprobación de rutina, se verificó el valor de la transmitancia de la red en uno de los ensayos actinométricos.

e) Medición del rendimiento cuántico.

Gatti, Staricco, Sicre y Schumacher¹³⁾ han estudiado el mecanismo de la descomposición fotoquímica del difluoruro de oxígeno con luz de 366 nm en el intervalo de temperatura comprendido entre 15 y 35°C. Estos autores hallaron que dicha reacción, que conduce a la formación de flúor y oxígeno, ocurre con un rendimiento cuántico unitario. Posteriormente Schumacher y colaboradores aprovecharon esta reacción como un actinómetro adecuado en fase gaseosa (ver, por ejemplo, la referencia 14). Por la comodidad de su empleo, en nuestro caso también aprovechamos este sistema para determinar la intensidad de la radiación incidente.

f) Obtención de los espectros de infrarrojo y de ultravioleta.

Todos los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con el espectrofotómetro Perkin Elmer 221 del Instituto Superior de Investigaciones, con red y prisma de cloruro de sodio, entre 2500 y 650 cm^{-1} .

Los espectros ultravioleta y visible se obtuvieron con el espectrofotómetro Beckman DK-2 de la Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires y con el espectrofotómetro Perkin Elmer 450 del Instituto Superior de Investigaciones, en celdas para gases de cuarzo de 10 cm de camino óptico.

3. RESULTADOS.

a) Para la reacción en estudio.

Los resultados de los ensayos cinéticos sugieren una ley cinética del tipo:

$$-\frac{\Delta p}{\Delta t} = k(p_{\text{CF}_3\text{OF}})^{3/2} = k'(I_{\text{abs}})^{1/2} (p_{\text{CF}_3\text{OF}})$$

Para fundamentar esta conclusión se incluye a continuación una serie de tablas que se refieren a experiencias realizadas en distintas condiciones. En ellas se indican, en las

diferentes columnas, la disminución total de la presión $\sum \Delta p$, la velocidad media de la reacción en cada intervalo medida como $-(\Delta p/\Delta t)$, la presión parcial de fluoroxiperfluorometano, la presión parcial del monóxido de carbono, y la constante de velocidad calculada mediante la expresión:

$$k = \frac{-(\Delta p/\Delta t)}{(p_{CF_3OF})^{3/2}}$$

En los casos pertinentes se ha indicada la presión parcial de dióxido de carbono o de fluoroformiato de perfluorometilo agregados. Como puede apreciarse, esas sustancias no afectan el valor de la constante de velocidad.

TABLA I.

Experiencia N° 28; T = 35,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 200

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 71,9 \text{ mm Hg}; P_{CO}^{\circ} = 49,9 \text{ mm Hg.}$$

$\Sigma \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
2,0	6,67	69,9	47,9	1,18
3,8	6,00	68,1	46,1	1,07
5,8	6,15	66,1	44,1	1,14
7,1	5,22	64,8	42,8	1,00
12,0	5,54	59,9	37,9	1,08
14,0	5,00	57,9	35,9	1,14
17,5	4,36	54,4	32,4	1,09
20,8	3,89	51,1	29,1	1,07
22,8	3,62	49,1	27,1	1,05
26,6	3,34	45,3	23,3	1,10
31,1	2,79	40,8	18,8	1,07

$$\bar{k} = 1,09 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}^{-\frac{1}{2}} \text{ min}^{-1}$$

TABLA II

Experiencia N° 30; T = 35,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 200

$$P_{CF_3OF}^0 = 73,6; \quad P_{CO}^0 = 100,1$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
5,1	6,28	68,5	95,0	1,11
7,5	6,76	66,1	92,6	1,25
15,5	5,04	58,1	84,6	1,13
17,7	4,49	55,9	82,4	1,08
20,7	4,12	52,9	79,4	1,07
23,5	3,77	50,1	76,6	1,06
31,4	3,00	42,2	68,7	1,10
37,8	2,30	35,8	62,3	1,07

$$\bar{k} = 1,11 \times 10^{-4}$$

TABLA III

Experiencia N° 39; T = 35,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 200

$$P_{CF_3OF}^0 = 52,7; \quad P_{CO}^0 = 203,1$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
3,7	3,44	49,0	199,4	1,00
5,5	3,66	47,2	197,6	1,11
9,7	3,00	43,0	193,4	1,06
11,6	2,79	41,1	191,5	1,06
13,1	2,92	39,6	190,0	1,17
14,2	2,74	38,5	188,9	1,14
16,0	2,65	36,7	187,1	1,15
17,5	1,90	33,2	185,6	1,00
21,1	1,95	31,6	181,0	1,10
23,3	1,73	29,4	179,8	1,08

$$\bar{k} = 1,09 \times 10^{-4}$$

TABLA IV.

Experiencia N° 33; T = 35,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 200

$$P_{CF_3OF}^0 = 90,6; P_{CO}^0 = 93,7 .$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
8,0	8,81	82,6	85,7	1,17
14,2	6,99	76,4	79,5	1,04
18,3	6,51	71,3	75,4	1,05
22,3	5,68	67,3	70,4	1,08
29,8	5,28	60,8	63,9	1,08
33,6	4,52	57,0	60,1	1,05
38,1	4,32	51,5	55,6	1,13
40,8	3,56	49,8	42,9	1,01
45,5	3,42	45,1	48,2	1,09

$$\bar{k} = 1,08 \times 10^{-4}$$

TABLA V

Experiencia N° 31; T = 35,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 200

$$P_{CF_3OF}^0 = 98,9; P_{CO}^0 = 204,8$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
9,1	9,97	89,8	195,7	1,17
15,0	8,28	83,9	189,8	1,03
24,2	6,42	74,7	180,6	1,00
29,0	6,62	175,8	175,8	1,14
35,8	6,09	63,1	169,0	1,21
42,3	4,59	56,6	162,5	1,07
46,2	4,13	52,7	158,6	1,09

$$\bar{k} = 1,11 \times 10^{-4}$$

TABLA VI.

Experiencia N° 20; T = 35,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 200

$$P_{CF_3OF}^0 = 96,9; P_{CO}^0 = 48,0$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
5,9	10,5	91,0	42,1	1,21
8,2	8,58	88,7	39,8	1,01
13,7	8,90	83,2	34,3	1,18
17,2	8,70	79,7	30,8	1,23
19,4	7,80	77,5	28,6	1,14
22,0	6,91	74,9	26,0	1,07
25,3	7,23	71,6	23,7	1,20
30,1	6,14	66,8	17,9	1,13
36,1	5,14	60,8	12,9	1,08
38,5	5,12	58,4	9,5	1,16
42,0	4,54	54,9	6,0	1,13

$$\bar{k} = 1,14 \times 10^{-4}$$

TABLA VII.

Experiencia N° 60; T = 35,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^0 = 60,9; \quad P_{CO}^0 = 225,6$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
5,5	14,3	55,4	220,1	3,47
8,0	12,2	52,9	217,6	3,18
10,4	12,1	50,5	215,2	3,36
12,9	11,2	48,0	212,7	3,38
17,5	8,95	43,4	208,1	3,10
20,7	9,00	40,2	204,9	3,51
25,2	6,37	35,7	200,4	3,00
32,6	5,31	28,3	193,0	3,53
37,1	4,14	23,8	188,5	3,56

$$\bar{k} = 3,34 \times 10^{-4}$$

TABLA VIII.

Experiencia N° 62 A; T = 35,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^0 = 202,1; \quad P_{CO}^0 = 51,4$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
11,4	82,4	190,7	40,0	3,12
19,2	77,2	182,9	32,2	3,12
24,9	77,2	177,2	26,5	3,28
31,6	74,8	170,5	19,8	3,36
36,0	71,1	166,1	15,4	3,32
40,9	65,8	161,2	10,5	3,22
35,4	63,4	156,2	5,0	3,24

$$\bar{k} = 3,24 \times 10^{-4}$$

TABLA IX

Experiencia N° 63; $T = 35,0^{\circ}\text{C}$; Iluminación: lámpara HBO 500 con y sin red del 35% de transmitancia.

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 49,8; \quad P_{CO}^{\circ} = 200,1$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$	Intensidad
6,8	5,56	43,0	193,3	1,97	35%
9,4	4,80	40,4	190,7	1,87	35%
14,0	4,39	35,8	186,1	2,06	35%
18,0	3,36	31,8	181,1	1,87	35%
21,8	2,80	28,0	178,3	1,89	35%
25,0	4,19	24,8	174,1	3,38	100%
29,2	3,13	20,6	170,9	3,34	100%
32,8	2,33	17,0	167,3	3,34	100%

$$\bar{k}(\text{sin red}) = 3,35 \times 10^{-4}; \quad \bar{k}(\text{con red}) = 1,93 \times 10^{-4}$$

$$\bar{k}(\text{con red}) \times \left(\frac{100}{35}\right)^{\frac{1}{2}} = 3,26 \times 10^{-4}$$

TABLA X

Experiencia N° 65; $T = 35,0^{\circ}\text{C}$; Iluminación: Como la Tabla IX.

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 84,4; \quad P_{CO}^{\circ} = 129,0$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$	Iluminación
3,1	23,4	81,3	125,9	3,05	100%
7,1	22,9	77,3	121,9	3,36	100%
11,1	19,6	73,3	118,9	3,10	100%
14,4	19,4	70,0	114,6	3,30	100%
17,3	17,9	67,1	111,7	3,25	100%
22,9	8,75	61,5	106,1	1,82	35%
28,1	7,74	56,3	100,9	1,83	35%
36,0	6,04	48,4	93,0	1,79	35%
41,1	5,03	43,3	87,9	1,77	35%
47,4	4,21	37,0	81,6	1,87	35%

$$\bar{k}(\text{sin red}) = 3,21 \times 10^{-4}; \quad \bar{k}(\text{con red}) = 1,82 \times 10^{-4}$$

$$\bar{k}(\text{con red}) \times \left(\frac{100}{35}\right)^{\frac{1}{2}} = 3,09 \times 10^{-4}$$

TABLA XI

Experiencia N° 64; T = 35,0°C; Iluminación: Como Tabla IX.

$$P_{CF_3OF}^0 = 212,3;$$

$$P_{CO}^0 = 131,0$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$	Intensidad
5,0	5,19	207,3	126,0	1,74	35%
9,8	4,88	202,5	121,2	1,69	35%
14,5	5,20	197,8	116,5	1,87	35%
20,5	8,48	191,8	111,5	3,21	100%
25,0	8,25	187,3	106,0	3,18	100%
30,2	7,86	182,1	100,8	3,20	100%
35,0	4,18	177,3	96,0	1,77	35%
39,6	4,22	172,7	92,4	1,85	35%
44,9	3,87	167,4	86,1	1,83	35%
49,4	3,76	162,7	82,6	1,80	35%
56,6	3,51	155,7	74,4	1,81	35%
67,9	3,04	144,4	63,1	1,75	35%
73,9	2,83	137,4	57,1	1,74	35%
82,1	2,54	130,2	48,9	1,71	35%
89,7	2,47	122,6	41,3	1,82	35%
97,2	3,68	110,1	33,8	2,97	100%
105,4	3,44	101,9	25,6	3,10	100%
112,1	3,14	95,2	18,9	3,10	100%
118,1	2,94	89,2	12,9	3,20	100%

$$\bar{k} (\text{sin red}) = 3,14 \times 10^{-4}$$

$$\bar{k} (\text{con red}) = 1,79 \times 10^{-4}$$

$$\bar{k} (\text{con red}) \times \left(\frac{100}{35}\right)^{\frac{1}{2}} = 3,04 \times 10^{-4}$$

TABLA XII

Experiencia N° 28;

T = 35,0°C;

Iluminación: Lámpara HBO 200 con y sin red de 35% de transmitancia;

$$P_{CF_3OF}^0 = 71,9;$$

$$P_{CO}^0 = 49,9$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$	Intensidad
3,8	6,34	68,1	46,1	1,13	100%
7,1	5,28	64,8	42,8	1,02	100%
12,0	5,44	59,9	37,9	1,17	100%
19,1	2,25	52,8	30,8	0,591	35%
22,8	3,74	49,1	27,1	1,09	100%
25,2	1,93	46,7	24,7	0,606	35%
32,7	1,57	39,2	17,2	0,634	35%

$$\bar{k} (\text{sin red}) = 1,10 \times 10^{-4}$$

$$\bar{k} (\text{con red}) = 0,610 \times 10^{-4}$$

$$\bar{k} (\text{con red}) \times \left(\frac{100}{35}\right)^{\frac{3}{2}} = 1,03 \times 10^{-4}$$

TABLA XIII

Experiencia N° 75; T = 35,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^0 = 101,9; P_{CO}^0 = 64,4; P_{CO_2} = 202,7.$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
6,2	28,3	95,0	58,2	3,05
10,4	29,4	91,5	54,0	3,35
14,8	26,4	87,1	49,6	3,24
20,4	25,1	81,5	44,0	3,28
24,4	21,2	77,5	40,0	3,11
29,3	20,8	72,6	35,1	3,38

$$\bar{k} = 3,23 \times 10^{-4}$$

TABLA XIV

Experiencia N° 76; T = 35,0°C; Iluminación: lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^0 = 102,4; P_{CO}^0 = 199,2; P_{CO_2} = 188,5$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
5,4	32,2	97,0	193,8	3,35
7,6	29,3	94,8	191,6	3,18
12,1	29,5	91,3	188,1	3,38
16,1	25,2	86,3	183,1	3,15
19,2	24,8	83,2	180,0	3,27
21,6	24,6	80,8	1,77,6	3,39
28,7	20,7	73,7	170,5	3,30
31,7	21,6	70,7	167,5	3,66
43,3	14,6	59,1	155,9	3,21
46,8	12,8	55,6	152,4	3,09
51,0	12,5	51,4	148,2	3,40

$$\bar{k} = 3,30 \times 10^{-4}$$

TABLA XV

Experiencia N° 78; T = 35,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 52,2; \quad P_{CO}^{\circ} = 153,5; \quad P_{CO_2}^{\circ} = 126,7$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
5,7	9,99	46,5	147,8	3,16
8,7	9,33	43,5	144,8	3,25
11,0	8,85	41,2	142,5	3,34
13,8	7,75	38,4	139,7	3,27
16,6	7,45	35,6	136,9	3,51
18,4	6,00	33,8	135,1	3,05
20,7	5,97	31,4	132,8	3,37
23,9	5,09	28,3	129,6	3,38
28,8	3,46	23,3	124,7	3,06
33,9	2,48	18,2	119,6	3,17

$$\bar{k} = 3,26 \times 10^{-4}$$

TABLA XVI

Experiencia N° 62 B; T = 35,0°C; Iluminación: lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 150,7; \quad P_{CO}^{\circ} = 187,9; \quad P_{FFM}^{\circ} = 51,4$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
10,5	5,71	140,2	177,4	3,34
15,8	5,20	134,9	172,1	3,33
21,5	4,82	129,2	166,4	3,28
26,5	4,65	124,2	161,4	3,37
34,5	4,04	116,2	153,4	3,20
40,7	4,16	110,0	147,2	3,59

$$\bar{k} = 3,35 \times 10^{-4}$$

TABLA XVII

Experiencia N° 71; T = 45,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^0 = 99,8; P_{CO}^0 = 198,0$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
10,8	3,00	89,0	187,2	3,57
14,7	3,36	85,1	183,3	4,26
19,0	2,68	80,8	179,0	3,68
22,2	2,73	77,6	175,8	4,02
24,5	2,42	75,3	173,5	3,70
29,6	2,40	70,2	168,4	4,06
32,6	2,14	77,2	165,4	3,88
36,4	2,01	63,4	161,6	3,96
39,8	1,80	60,0	158,2	3,87
42,5	1,57	57,3	155,5	3,61
45,6	1,60	54,2	152,4	4,00
48,5	1,32	51,3	149,5	3,59
51,8	1,42	48,0	146,2	4,28
56,3	1,03	43,5	141,6	3,59
62,7	0,89	37,1	135,3	3,94
67,7	0,72 ₂	32,1	130,3	3,93
72,8	0,54 ₀	27,0	125,2	3,86
78,0	0,46 ₇	20,8	119,0	3,92
72,0	0,21 ₅	14,8	113,0	3,77

$$\bar{k} = 3,87 \times 10^{-4}$$

TABLA XVIII.

Experiencia N° 72; T = 45,0°C; Iluminación: lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^0 = 201,5; \quad P_{CO}^0 = 100,7$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
10,3	9,54	191,2	90,4	3,62
15,9	9,96	186,6	84,6	3,94
20,0	9,34	180,5	80,7	3,82
25,0	9,41	176,5	75,7	4,00
29,2	8,41	172,3	71,5	3,71
35,7	8,28	165,8	65,0	3,87
39,6	7,90	161,9	61,1	3,82
44,2	7,59	156,3	56,5	3,84
55,0	6,93	146,5	45,7	3,90
61,2	6,30	140,3	39,5	3,78
68,1	6,22	133,4	32,6	4,04
73,5	5,44	128,0	27,2	3,76
79,6	5,10	121,9	21,1	3,79
85,3	4,71	116,2	15,4	3,74
90,9	4,44	110,6	9,8	3,83

$$\bar{k} = 3,83 \times 10^{-4}$$

TABLA XIX.

Experiencia N° 73; T = 45,0°C; Iluminación: lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^0 = 153,5; \quad P_{CO}^0 = 50,1$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
11,7	6,70	141,8	38,4	3,97
18,3	6,01	135,2	34,8	3,83
23,4	5,72	130,1	26,7	3,86
30,0	5,16	123,5	20,1	3,76
35,7	4,95	117,8	14,4	3,87
41,9	4,38	111,6	8,2	3,72

$$\bar{k} = 3,84 \times 10^{-4}$$

TABLA XX.

Experiencia N° 74; T = 45,0 °C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$p_{\text{CF}_3\text{OF}}^{\circ} = 199,2; \quad p_{\text{CO}}^{\circ} = 98,0$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	$p_{\text{CF}_3\text{OF}}$	p_{CO}	$k \times 10^4$
11,2	10,2	188,0	86,8	3,96
15,9	9,18	183,3	82,1	3,71
24,8	8,91	174,4	73,2	3,88
32,5	8,21	166,7	65,5	3,84
38,3	8,19	160,9	59,7	4,02
43,3	7,67	155,9	54,7	3,94
49,0	7,12	150,2	49,0	3,85
53,3	6,49	145,9	44,7	3,69
58,4	6,28	140,8	39,6	3,75
63,6	5,85	135,6	34,4	3,72
68,7	5,98	130,5	29,3	4,03
75,1	5,36	124,1	22,9	3,88
81,5	4,79	117,7	16,5	3,77
86,1	4,38	113,1	11,9	3,66

$$\bar{k} = 3,84 \times 10^{-4}$$

TABLA XXI

Experiencia N° 79; T = 55,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^0 = 52,6; \quad P_{CO}^0 = 102,6$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
10,2	1,33	42,4	92,4	4,78
14,2	1,06	38,4	88,4	4,46
20,2	0,968	32,4	82,4	5,27
23,8	0,814	28,8	78,8	5,27
26,2	0,586	26,4	76,4	4,37
31,0	0,481	21,6	71,6	4,81
33,1	0,418	19,5	69,5	4,86
37,5	0,275	15,1	65,1	4,67

$$\bar{k} = 4,81 \times 10^{-4}$$

TABLA XXII

Experiencia N° 80; T = 55,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^0 = 93,9; \quad P_{CO}^0 = 48,5$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
8,2	3,83	85,7	40,3	4,85
13,1	3,50	80,8	35,4	4,84
18,1	3,50	75,8	30,4	5,30
22,6	2,71	71,3	25,9	4,49
26,3	2,68	67,6	22,2	4,82
30,2	2,54	63,7	18,3	4,99
34,7	2,12	59,2	13,8	4,64
40,3	1,89	53,6	8,2	4,82
43,6	1,62	50,3	4,9	4,53

$$\bar{k} = 4,81 \times 10^{-4}$$

TABLA XXIII

Experiencia N° 84; T = 55,0°C; Iluminación: lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 100,2; \quad P_{CO}^{\circ} = 205,4$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
4,3	4,39	95,9	201,1	4,68
9,1	4,06	91,1	196,3	4,68
13,7	4,18	86,5	191,7	5,20
16,9	3,48	83,3	188,5	4,58
20,7	3,46	79,5	184,7	4,87
24,9	3,17	75,3	180,5	4,84
28,6	3,14	71,6	176,8	5,19
33,6	2,53	66,6	171,8	4,65
38,8	2,23	61,4	166,6	4,64
45,7	1,95	54,5	159,7	4,86
55,7	1,50	44,5	149,7	5,06

$$\bar{k} = 4,85 \times 10^{-4}$$

TABLA XXIV

Experiencia N° 85 A; T = 55,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 201,5; \quad P_{CO}^{\circ} = 52,4$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
9,4	13,2	192,1	43,0	4,95
17,0	11,2	184,5	35,4	4,48
26,3	11,5	175,2	26,1	4,98
33,0	11,5	168,5	19,4	5,26
38,5	9,95	163,0	13,9	4,79
43,0	9,40	158,5	9,4	4,70

$$\bar{k} = 4,86 \times 10^{-4}$$

TABLA XXV

Experiencia N° 85 B; T = 55,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 155,8; \quad P_{CO}^{\circ} = 98,3$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
11,0	9,10	144,8	87,3	5,20
15,0	7,94	140,8	83,3	4,74
20,8	7,29	135,0	77,5	4,65
25,4	7,38	130,6	72,9	4,92
29,6	6,53	126,2	68,7	4,59
38,6	6,14	117,2	59,7	4,85
44,5	5,62	111,3	53,8	4,76
52,6	5,10	103,2	45,7	4,89

$$\bar{k} = 4,82 \times 10^{-4}$$

TABLA XXVI.

Experiencia N° 86; T = 55,0°C; Iluminación: Lámpara HBO 500

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 203,5; \quad P_{CO}^{\circ} = 102,6$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^4$
9,5	12,1	194,0	93,1	4,48
18,8	13,5	184,7	83,8	5,36
25,0	10,6	178,5	77,6	4,46
32,2	11,6	170,7	70,4	5,18
42,6	10,3	160,9	60,0	5,06
49,9	9,34	153,6	52,7	4,92
54,8	8,76	148,7	47,8	4,84
60,0	7,98	143,5	42,6	4,65
67,4	7,90	136,1	35,2	4,94
79,6	6,86	123,9	33,0	4,94

$$\bar{k} = 4,86 \times 10^{-4}$$

TABLA XXVII

Experiencia N° 66; T = 35,0°C; Iluminación: lámpara HBO 500

Actinometría con F₂O

P _{Total}	P _{F₂O}	P _{F₂}	$\frac{\Delta p}{\Delta t} \times 10^2$	$\frac{I_{abs}}{I_0} \%$	Correc ción*	k x 10 ³
652,6	652,6	0,0	--	--	--	--
656,1	645,6	7,0	10,6	10,7	0,5	9,86
659,8	638,2	14,4	10,0	10,6	1,1	9,91
663,7	630,4	22,2	9,88	10,5	1,6	9,91
667,3	623,2	29,4	9,60	10,4	2,3	9,30
670,5	616,8	35,8	11,2	10,3	2,3	11,0
676,3	605,2	47,4	8,67	10,1	3,4	8,73
680,3	597,2	55,4	8,24	9,96	4,1	8,58
687,3	583,2	69,4	7,93	9,75	5,3	8,39
695,8	566,2	86,4	9,06	9,43	6,4	8,87
698,6	560,6	92,0	7,57	9,34	6,9	8,35
705,8	546,2	106,4	8,22	9,11	8,0	9,30
710,1	537,6	115,0	8,75	8,92	8,5	10,2
714,5	528,8	123,8	6,64	8,79	9,2	7,87
718,2	521,4	131,2	6,54	8,69	9,9	7,87
724,4	509,0	143,6	8,04	8,49	10,8	9,91

$$\bar{k} = 9,34 \times 10^{-3}$$

* : Corrección por la absorción por el flúor (en %I₀).

Valores tomados para los coeficientes de absorción, y corregidos a 35°C:

$$\kappa_{F_2O} = 7,25 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\kappa_{F_2} = 6,51 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

TABLA XXVIII

Experiencia N° 65; T = 35,0°C; Iluminación: lámpara HBO 500

<u>Actinometría con F₂O</u>						
<u>P_{Total}</u>	<u>P_{F₂O}</u>	<u>P_{F₂}</u>	<u>$\frac{\Delta p}{\Delta t} \times 10^2$</u>	<u>$\frac{I_{abs}}{I_0} \%$</u>	<u>Correc- ción</u>	<u>k x 10³</u>
582,0	582,0	0,0	—	—	—	—
590,5	565,0	17,0	8,70	9,41	1,1	9,30
594,8	556,4	25,6	7,88	9,27	1,8	8,65
601,7	542,6	39,4	9,54	9,06	3,0	10,6
607,1	531,8	50,2	8,27	8,88	3,7	9,43
612,5	521,0	61,0	8,78	8,69	4,6	10,3
617,3	511,4	70,6	7,30	8,53	5,3	8,78
622,5	501,0	81,0	8,13	8,37	6,0	10,0
626,5	493,0	89,0	6,24	8,21	6,7	7,70

$$\bar{k} = 9,39 \times 10^{-3} \text{ mm Hg}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

RESUMEN DE LOS RESULTADOS

Valores medios de la constante de velocidad
de la reacción CF₃OF + CO + hν.

<u>T(°K)</u>	<u>\bar{k}</u>
308	29,3
318	34,2
328	43,0

\bar{k} está expresado en moles^{-1/2} cm^{3/2} seg⁻¹.

Las tablas XXVII y XXVIII muestran los resultados de dos experiencias consistentes en la fotólisis de difluoruro de oxígeno en condiciones idénticas a las empleadas en la fotólisis del sistema $CF_3OF - CO$, experiencias que se realizaron para medir la intensidad luminosa incidente y poder calcular así el rendimiento cuántico de la reacción en estudio. Como se muestra en una de las columnas de esas tablas, la cantidad de luz absorbida por el flúor que se va formando hace necesaria una corrección, dado que la intensidad efectivamente incidente sobre el F_2O se va haciendo menor a medida que el efecto filtrante del flúor aumenta. Esta corrección llega a valer casi un 5% para una presión de 150 mm de flúor. Los valores de los coeficientes de extinción del F_2O y del F_2 están tomados del trabajo ya mencionado de Schumicher y colaboradores ¹³⁾ y de los valores varias veces publicados por los mismos autores (ver por ejemplo referencia 15), respectivamente.

La constante k tabulada en la columna 6 fue calculada mediante el cociente:

$$k = \frac{+(\Delta p / \Delta t)}{(I_{abs} / I_0) 100} ,$$

y tiene por lo tanto dimensiones de mm Hg/min, ya que el denominador es un número adimensional. Para obtener su valor en moles cm^{-3} seg es necesario hacer el cálculo siguiente:

$$k = 9,34 \times 10^{-3} (\text{mm Hg/min}) (1/60) (\text{min/seg}) (1/RT),$$

donde $R = 6,24 \times 10^4 \text{ mm Hg cm}^3 \text{ grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, y $T = 308 \text{ }^\circ\text{K}$.

De la ecuación con la que se calculó k se ve de inmediato que $I_0 = 100 k$, ya que, en las unidades apropiadas, para esta reacción la ecuación de velocidad es:

$$v = \frac{\Delta p}{\Delta t} = I_{abs} \quad (\text{pues el rendimiento cuántico es uno}).$$

Resulta entonces el valor:

$$I_0 = 8,47 \times 10^{-10} \text{ einstenios cm}^{-3} \text{ seg}^{-1}, \text{ ó, multiplicando por el número de Avogadro } (6,023 \times 10^{23}),$$

$$I_0 = 4,91 \times 10^{14} \text{ cuantos cm}^{-3} \text{ seg}^{-1}.$$

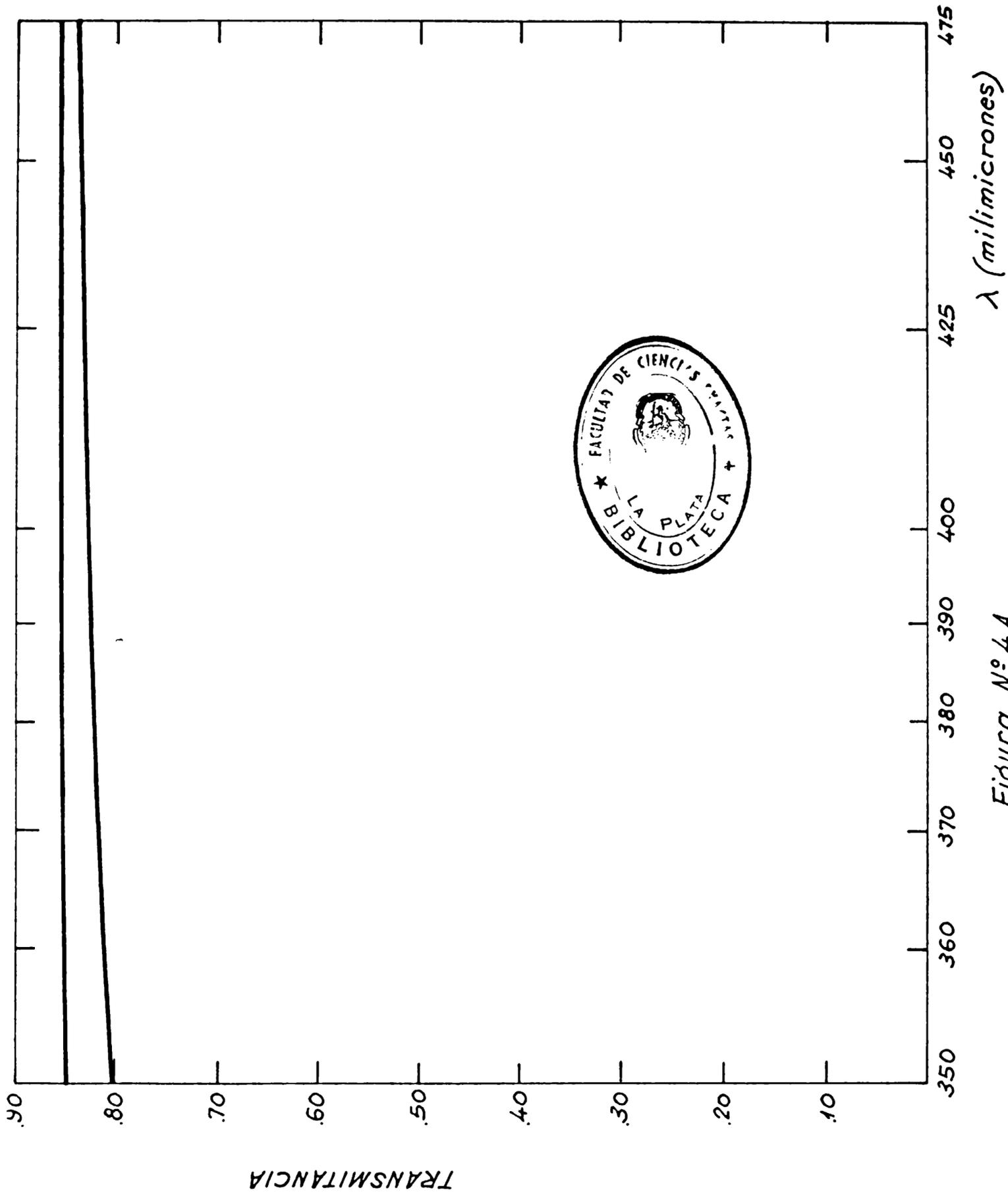


Figura N° 4 A

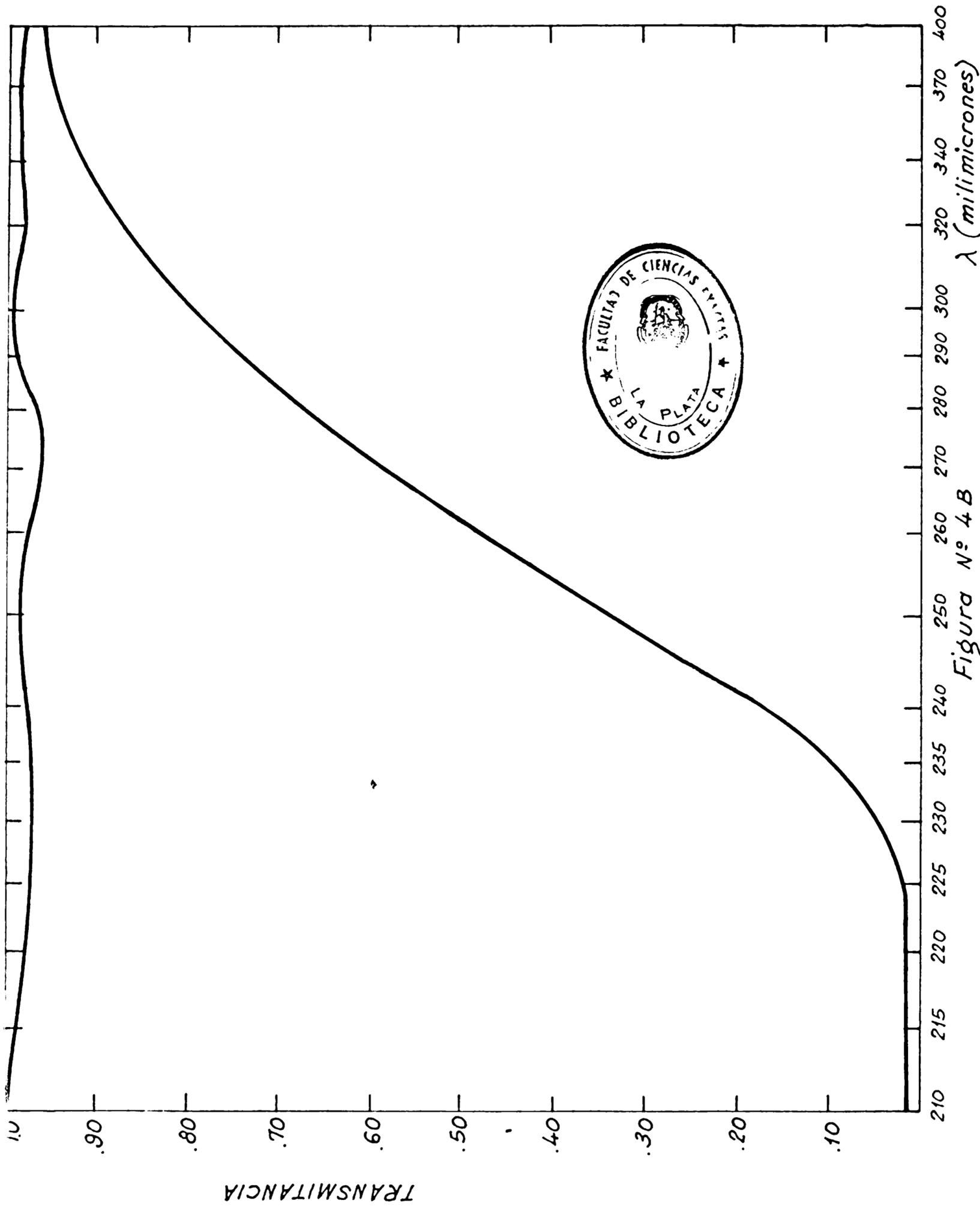


Figura N° 4 B

Presión: 614,6 mm Hg

Para determinar el rendimiento cuántico de la reacción objeto de este estudio hacía falta medir el coeficiente de extinción del CF_3OF , que no estaba registrado en la literatura. Para determinar el mismo se obtuvieron los espectros visible y ultravioleta, que se muestran en la Figura N° 4. Los espectros se obtuvieron con presiones elevadas, en vista del bajo valor del coeficiente de extinción del CF_3OF en la zona de interés. Mediciones a distintas presiones permitieron verificar al mismo tiempo el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

El valor determinado del coeficiente de extinción fue:

$$\alpha_{20^\circ}^{366 \text{ nm}} = 1,98 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}_{20^\circ\text{C}} \text{ cm}^{-1}$$

Este valor debe ser corregido a cada temperatura de trabajo de acuerdo con la relación:

$$\alpha_T = \alpha_{293} \times \frac{293}{T},$$

para tener en cuenta la variación de la concentración en función de la temperatura. Se supone, como es usual, que el coeficiente de extinción molar es independiente de la temperatura; esto equivale a decir que la forma de la curva de absorción no varía con la temperatura, por lo menos hasta la máxima temperatura alcanzada en nuestro estudio.

Como el rendimiento cuántico está dado por la expresión:

$$\phi(\text{FFM}) = \frac{\text{N}^\circ \text{ de moléculas de FFM formadas por cm}^3 \text{ seg}}{\text{N}^\circ \text{ de cuantos absorbidos por cm}^3 \text{ seg}}$$

(FFM significa fluoroformiato de perfluorometilo), resulta que para nuestra ley cinética el rendimiento cuántico depende de la intensidad de la luz incidente y de la presión de CF_3OF (o, más sencillamente, de la intensidad absorbida):

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{(\Delta c / \Delta t)}{I_{\text{abs}}} = \frac{k'(I_{\text{abs}})^{\frac{1}{2}} c}{I_{\text{abs}}} = \frac{k p}{RT(2,3 \times \ell p I_0)^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{k}{RT(2,3 \times \ell)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{I_0^{\frac{1}{2}}} p^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

TABLA LXVI

Rendimiento cuántico de la reacción
fotoquímica.

A) VALORES CALCULADOS.

P_{CF_3OF}		$\%COF_2$
10	24	4,2
15	29,3	3,4
25	37,9	2,6
50	53,7	1,9
100	75,8	1,3
150	92,5	1,1
200	107	0,9
250	120	0,8

B) VALORES HALLADOS EXPERIMENTALMENTE

Exp	$P_{CF_3OF}^o$	$P_{CF_3OF}^{final}$	$\%COF_2$ hallado	$\%COF_2$ calculado [#]
21	95,3	45,2	2,0	1,6
25	200,3	83,4	1,5	1,3
30	73,6	17,2	2,0	2,3

[#] : Valores calculados a partir del valor medio del rendimiento cuántico en el curso de la reacción.

Tomando los valores numéricos de reacciones realizadas con la lámpara de alta presión HBO 500 resulta, a 35°C:

$$\phi = \frac{29,3 \text{ moles}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{3/2} \text{ seg}^{-\frac{1}{2}}}{6,24 \times 10^4 (\text{mm Hg cm}^3 \text{ } ^\circ\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times 308 \text{ } ^\circ\text{K}} \times$$

$$\times \frac{1}{(2,3,1,89 \times 10^{-6} \text{ mm Hg}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 10 \text{ cm})^{\frac{1}{2}}} \times$$

$$\times \frac{1}{(8,17 \times 10^{-10} \text{ moles cm}^{-3} \text{ seg}^{-1})^{\frac{1}{2}}} \times (p_{\text{CF}_3\text{OF}})^{\frac{1}{2}}$$

$$\phi = 7,58 \times (p_{\text{CF}_3\text{OF}})^{\frac{1}{2}}.$$

La Tabla LXVI muestra los valores del rendimiento cuántico en función de la presión de CF_3OF . Estos números son de interés para la discusión de la cantidad de productos secundarios esperables, como se verá más adelante.

c) Expresión de la constante de velocidad en unidades molales.

El valor numérico de la constante de velocidad a 35°C es de:

$$k = 3,30 \times 10^{-4} \text{ mm Hg}^{-\frac{1}{2}} \text{ min}^{-1}.$$

Para expresar este valor en unidades molares, y suponiendo aplicable la ley de los gases ideales, podemos poner:

$$p = c R T,$$

y con esta ecuación transformar la expresión:

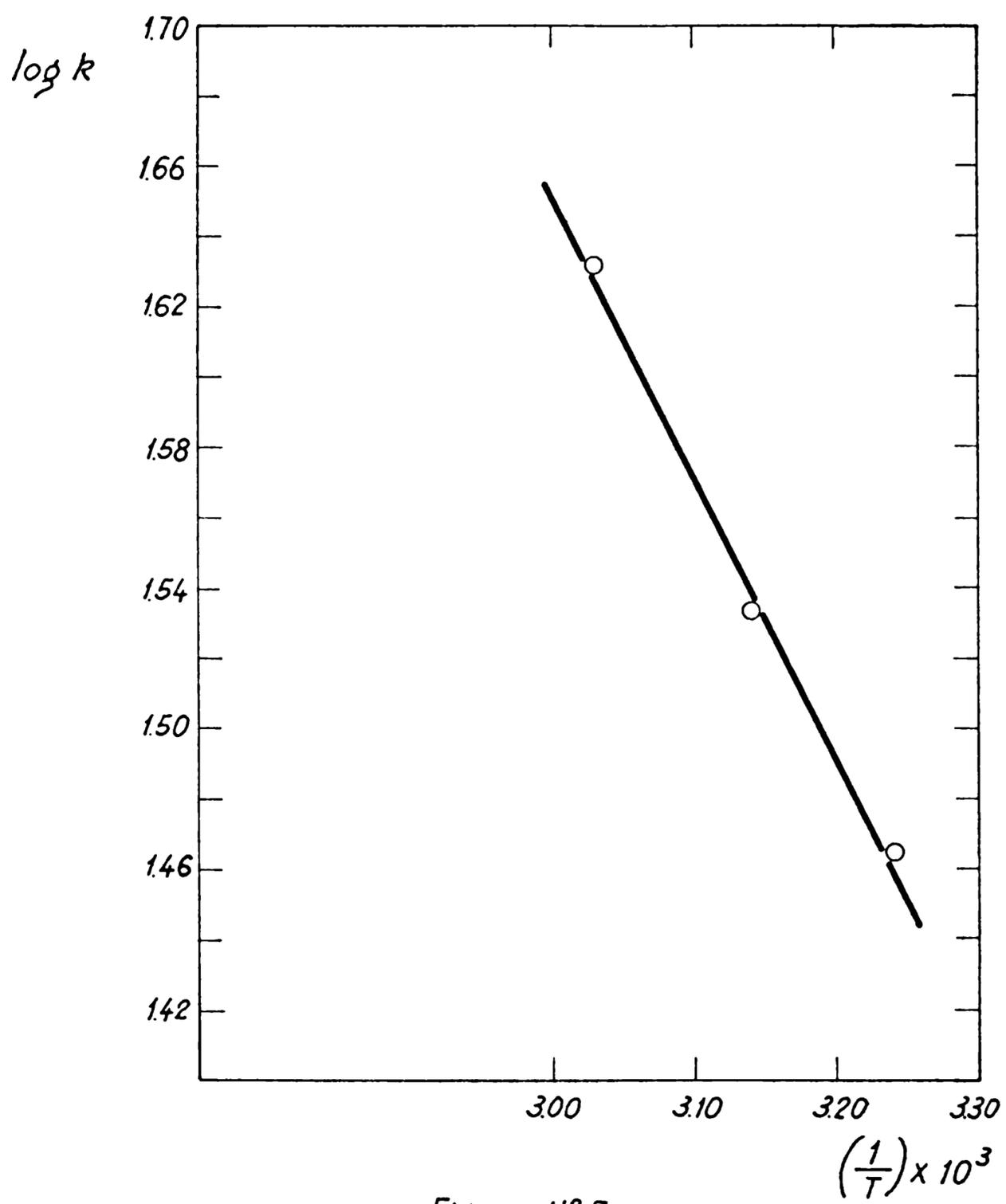
$$-(\Delta p / \Delta t) = k (p_{\text{CF}_3\text{OF}})^{3/2} = k' (I_{\text{abs}})^{\frac{1}{2}} (p_{\text{CF}_3\text{OF}})$$

en:

$$RT(\Delta c / \Delta t) = k' (I_{\text{abs}})^{\frac{1}{2}} cRT$$

Y por lo tanto:

$$(\Delta c / \Delta t) = k' (I_{\text{abs}})^{\frac{1}{2}} c$$



Como es evidente, las dimensiones de k' serán las de $(I_{\text{abs}})^{\frac{1}{2}}$ tiempo $^{-\frac{1}{2}}$, es decir moles $^{-\frac{1}{2}}$ cm $^{3/2}$ seg $^{-\frac{1}{2}}$ si $(\Delta c/\Delta t)$ se expresa en moles seg $^{-1}$.

Será pues:

$$k' (I_{\text{abs}})^{\frac{1}{2}} = k' (l_0 23 \alpha l)^{\frac{1}{2}} (P_{\text{CF}_3\text{OF}})^{\frac{1}{2}} = \frac{k}{60} (P_{\text{CF}_3\text{OF}})^{\frac{1}{2}}$$

Queda entonces:

$$k' = \frac{k}{60 (l_0 23 \alpha l)^{\frac{1}{2}}} \quad ; \quad y$$

$$k'_{35^\circ\text{C}} = 29,3 \text{ moles}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{3/2} \text{ seg}^{-\frac{1}{2}}.$$

d) Influencia de la temperatura.

La medición de la constante de velocidad a distintas temperaturas permite la construcción del gráfico de Arrhenius (Figura N° 5) y el cálculo de los parámetros A y q de esa ecuación (la de Arrhenius).

El trazado de la mejor recta conduce a la siguiente expresión de la constante de velocidad:

$$k' = 10^{4,5} \exp(-4160/RT) \text{ moles}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{3/2} \text{ seg}^{-\frac{1}{2}}.$$

e) Errores en los resultados.

Las magnitudes que se determinan experimentalmente son temperatura, presión y tiempo. Son los errores cometidos al medir las dos primeras variables los que determinan los errores que afectan a las constantes de velocidad y en particular a las energías de activación y a los factores preexponenciales. El error cometido en la medición de Δt (con un cronómetro Hanhart debidamente controlado) es despreciable frente a los otros dos.

Se supone que el error que afecta a las temperaturas medidas estaba dentro de $\pm 0,05$ °C. Esto implica aceptar, como es usual, que en el recipiente de reacción no había gradientes de temperatura debidos a la exotermicidad de la reacción o al enfriamiento de las ventanas.

Los errores en la medición de las presiones surgen de despreciar la formación de productos secundarios y de los errores casuales, no sistemáticos, que acompañan a las lecturas.

Las constantes de velocidad resultan en consecuencia afectadas por un error del 4%¹⁶⁾.

El error en las energías de activación puede ser calculado mediante la siguiente ecuación¹⁶⁾:

$$\left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2 = \left(\frac{T_2}{T_1 - T_2}\right)^2 \left(\frac{\Delta T_1}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{T_1}{T_1 - T_2}\right)^2 \left(\frac{\Delta T_2}{T_2}\right)^2 + \left[\frac{1}{\ln \frac{k_1}{k_2}}\right]^2 \left[\left(\frac{\Delta k_1}{k_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta k_2}{k_2}\right)^2\right]$$

Los dos últimos sumandos son los más importantes, ya que el cociente $\frac{1}{\ln(k_1/k_2)}$ presenta en su denominador un número pequeño. En efecto, en esta reacción, como es común en muchas reacciones fotoquímicas, la constante de velocidad varía poco con la temperatura.

$$\text{Tomando } T_1 = T_2 = 280^\circ\text{K}; \quad T_1 - T_2 = 10^\circ\text{K};$$

$$(k_1/k_2) = 1,13; \quad (\Delta k_1/k_1) = (\Delta k_2/k_2) = 0,04,$$

resulta:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2 &= 0,25 \times 10^{-4} + 0,25 \times 10^{-4} + \left(\frac{1}{2,3 \times 0,074}\right)^2 \times \\ &\quad \times (1,6 \times 10^{-3} + 1,6 \times 10^{-3}) = \\ &= \left(\frac{1}{0,15}\right)^2 \times 3,2 \times 10^{-3} = 1,3 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

Y por lo tanto:

$$\frac{\Delta q}{q} = 3,3 \times 10^{-1}$$

Multiplicando ambos miembros de esta expresión por el valor numérico de q (4,16 kcal/mol) se obtiene:

$$q = 4,16 \times 0,33 = 1,4 \text{ kcal/mol}$$

Por consiguiente, debe expresarse q como:

$$q = 4,2 \times 10^3 \pm (1,4 \times 10^3) \text{ cal/mol.}$$

El error que afecta al factor preexponencial puede ser calculado como sigue:

$$\log A = (q/2,3 RT) + \log k$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \Delta (\log A) &= \frac{1}{k} \Delta k + \frac{1}{2,3 RT} \Delta q \\ &= 0,04 + \frac{1400}{2,3 \times 2 \times 310} \\ &= 1,0 \end{aligned}$$

Y por consiguiente:

$$\log A = 4,5 \pm 1,0 \quad (A \text{ en moles}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{3/2} \text{ seg}^{-\frac{1}{2}})$$

Por lo que la expresión más correcta para la constante de velocidad medida es:

$$k' = 10^{4,5 \pm 1,0} \exp \frac{-(4.200 \pm 1400)}{RT} \text{ moles}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{3/2} \text{ seg}^{-\frac{1}{2}}.$$

f) Influencia del oxígeno.

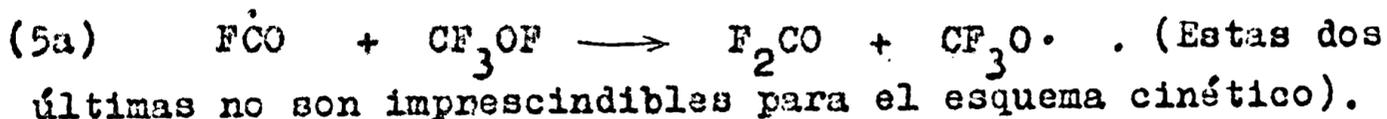
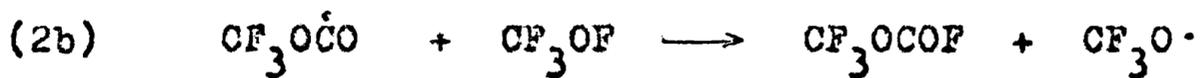
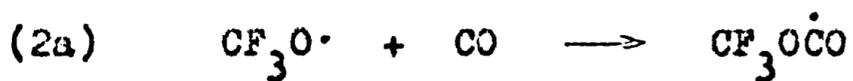
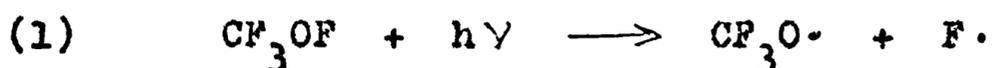
Es habitual estudiar la influencia del oxígeno sobre sistemas similares al presente, en vista de la capacidad de dicho gas para secuestrar los radicales puestos en juego y desviar a la reacción por otros caminos. Así, es común observar la aparición de compuestos peroxídicos, o aun con tres átomos de oxígeno en la molécula³⁹⁾. Por analogía con sistemas similares^{6,7)} era posible esperar en nuestro caso la aparición del $\text{CF}_3\text{OCOO}_2\text{COF}$, (el monofluoruro del peroxidicarbonato de monoperfluorometilo), el que, además de su interés intrínseco por no estar descrito, aportaría más pruebas en favor del mecanismo propuesto (comparar con referencia 6).

Se encontró, sin embargo, que el oxígeno alteraba completamente el curso de la reacción provocando fundamentalmente la oxidación del monóxido de carbono para dar dióxido de carbono,

como sucede de cualquier manera en otros sistemas¹⁷⁾. Sólo en pequeñas cantidades aparece un producto cuyo espectro de infrarrojo podría corresponder al del peróxidocarbonato en cuestión¹⁸⁾.

4. INTERPRETACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

Los resultados obtenidos pueden ser interpretados admitiendo que la reacción transcurre mediante una cadena corta representada por el siguiente esquema (comparar con referencia 5):



Un análisis según Bodenstein, basado en la suposición de que la velocidad de variación de la concentración de los radicales intermediarios es despreciable en comparación con la velocidad de transformación neta de los reactivos en productos (estado cuasi estacionario) permite hallar una ley cinética que predice las dependencias encontradas en la práctica con las presiones de reactivos y demás variables.

En efecto, la suposición de la existencia de un estado cuasi estacionario se traduce en las condiciones siguientes:

$$(I) \quad \frac{d[\text{CF}_3\text{O}\cdot]}{dt} = I_{\text{abs}} - k_{2a} [\text{CF}_3\text{O}\cdot][\text{CO}] + k_{2b} [\text{CF}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}][\text{CF}_3\text{OF}] + k_{5a} [\text{F}\dot{\text{C}}\text{O}][\text{CF}_3\text{OF}] = 0$$

$$(II) \quad \frac{d[\text{CF}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}]}{dt} = k_{2a} [\text{CF}_3\text{O}\cdot][\text{CO}] - k_{2b} [\text{CF}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}][\text{CF}_3\text{OF}] - 2 k_3 [\text{CF}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}]^2 = 0$$

$$(III) \quad \frac{d[F\cdot]}{dt} = I_{\text{abs}} - k_4 [F\cdot][CO] = 0$$

$$(IV) \quad \frac{d[F\dot{C}O]}{dt} = k_4 [F\cdot][CO] + k_{5a} [F\dot{C}O][CF_3OF] = 0$$

La transformación medible experimentalmente (velocidad de disminución de la presión) es igual a la velocidad de formación del producto de reacción:

$$(V) \quad v = -\frac{\Delta p}{\Delta t} = + \frac{d[CF_3OCOF]}{dt} = k_{2b} [CF_3O\dot{C}O][CF_3OF]$$

Sumando (III) y (V) y despejando se obtiene:

$$(VI) \quad k_{5a} [F\dot{C}O][CF_3OF] = I_{\text{abs}}$$

Reemplazando (VI) en (I) queda:

$$(VII) \quad 2 I_{\text{abs}} - k_{2a} [CF_3O\cdot][CO] + k_{2b} [CF_3O\dot{C}O][CF_3OF] = 0$$

Sumando (VII) y (II) se puede obtener la expresión para la concentración de los radicales $CF_3O\dot{C}O$:

$$[CF_3O\dot{C}O] = (I_{\text{abs}})^{\frac{1}{2}} k_3^{-\frac{1}{2}},$$

que introducida en (V) nos da:

$$v = k_{2b} k_3^{-\frac{1}{2}} (I_{\text{abs}})^{\frac{1}{2}} [CF_3OF],$$

expresión idéntica con la experimental si se toma:

$$k_{\text{exper}}^{\frac{1}{2}} = k_{2b} k_3^{-\frac{1}{2}} \text{ en las unidades adecuadas.}$$

Si se supone que para cada una de estas constantes elementales es válida una expresión del tipo de Arrhenius, se puede poner:

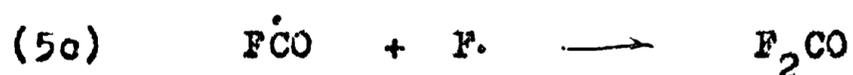
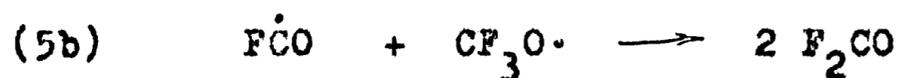
$$A_{\text{exper}} = A_{2b} A_3^{-\frac{1}{2}} \quad y$$

$$q_{\text{exper}} = q_{2b} - \frac{1}{2} q_3.$$

La etapa (3) del mecanismo propuesto corresponde a una

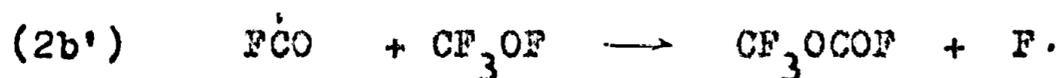
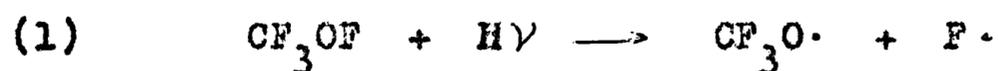
combinación de radicales libres, y por lo tanto puede suponerse que la correspondiente energía de activación es nula o no muy distinta de cero. Podemos pues identificar la energía de activación medida con q_{2b} , que corresponde a la abstracción del átomo de flúor del grupo OF del CF_3OF por el radical $CF_3O\dot{C}O$.

En el esquema de reacción propuesto se han descartado etapas como las siguientes:



Concretamente, las suposiciones que se hacen al respecto (y que resultan necesarias para poder llegar a la ley cinética encontrada) son las de que los procesos (2a) y (5a) son mucho más rápidos que el (5b) y que el (4) y el (5a) son mucho más rápidos que el (5c). Las reacciones (5b) y (5c) involucrarían encuentros de dos radicales, que se encuentran en concentraciones muy bajas.

Se elimina también la posibilidad de que los radicales que transportan la cadena sean los $F\dot{C}O$. En otras palabras, se dejan de lado el siguiente mecanismo:



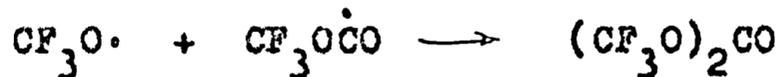
Este esquema también podría explicar la expresión cinética encontrada experimentalmente. Hay sin embargo una serie de razones que conducen a desecharlo. Ellas son:

I) La poca plausibilidad de la etapa 2b'. En realidad es difícil imaginar cómo podría ocurrir este proceso.

II) La naturaleza del producto formado en la etapa de recombinación de radicales (reacciones 3 y 3'). La presencia del oxalato de perfluorometilo y la ausencia del fluoruro de oxalilo son pruebas concluyentes en favor de la etapa 3.

III) El efecto del agregado de oxígeno. Como se dijo más arriba, en presencia de este gas se produce la oxidación sensibilizada del monóxido de carbono. En una cadena transportada por radicales FCO sería de esperar en cambio la formación del peróxido de bis(fluroformilo) (ver sin embargo referencia 11).

Se han dejado de lado otras dos posibles etapas de terminación de cadena:



en virtud de que ellas conducirían a la formación de peróxido de bis(trifluorometilo) y de carbonato de perfluorometilo¹⁹⁾, respectivamente. Estas sustancias no fueron detectadas entre los productos de la reacción. Los resultados obtenidos por Varetta y Aymonino^{12,19)} fotolizando mezclas de peróxido de bis(trifluorometilo) y monóxido de carbono están de acuerdo con la formación del oxalato en nuestro sistema con preferencia al carbonato.

Longitud de la cadena.

Los datos relativos al rendimiento cuántico pueden ser aprovechados para obtener información acerca de la longitud de la cadena.

Es sabido que la relación entre ambas magnitudes es:

$$\phi(\text{CF}_3\text{O}\dot{\text{C}}\text{O}) = \lambda \varphi,$$

donde φ es el rendimiento cuántico del proceso fotoquímico primario.

Por las razones que se dan a continuación, es posible llegar a la conclusión que dicho rendimiento primario debe ser igual a uno.

En primer lugar, la energía de enlace de la unión O-F en el CF_3OF ha sido estimada por Cady²⁰⁾ en 47 kcal/mol, valor notablemente inferior a las 78 kcal/mol de la radiación incidente. La diferencia entre ambos valores hace poco probable que la molécula pueda albergar un cuanto de luz sin disociarse (la diso-

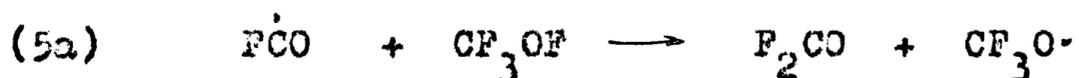
ciación debenser por ruptura de la unión O-F pues la energía de la unión C-F es de aproximadamente 115 kcal/mol²¹⁾ y la de la unión C-O de 90 kcal/mol²²⁾).

Por otra parte el espectro de absorción del CF_3OF muestra una banda continua atribuible a la excitación a un estado disociativo, completamente repulsivo⁴⁰⁾.

Los resultados de experiencias realizadas en presencia de dióxido de carbono y de CF_3OCOF también apoyan esta idea, dado que eliminan la posibilidad de una desexcitación no radiativa, por choque, de una posible especie excitada. Si tal desexcitación ocurriera, el agregado de cualquier gas inerte debería traducirse en una disminución de la velocidad de formación del producto de reacción, por disminución del rendimiento cuántico del proceso fotoquímico primaria.

Debemos pues interpretar los valores hallados de como una medida de la longitud de la cadena en las condiciones dadas, que resulta así estar comprendida entre los valores de 25 y 120 para las presiones de CF_3OF investigadas, y con la intensidad de radiación antes indicada.

Como lo muestra el esquema propuesto para su mecanismo, la relación de los rendimientos en fluoroformiato de perfluorometilo y en fluorofosgeno, si se supone que éste se forma solamente por la reacción:



debe ser:

$$\frac{R(\text{CF}_3\text{OCOF})}{R(\text{COF}_2)} = \lambda = \phi \quad ,$$

ya que por cada cuanto de luz absorbido se produce una molécula de COF_2 y ϕ moléculas de fluoroformiato. Los valores de la tabla LXVI demuestran que hasta presiones de CF_3OF de unos 15 mm Hg no debería formarse más de un tres por ciento de fluorofosgeno. Estos valores también muestran que debe esperarse que la formación de este producto secundario se vuelva más importante a medida que se va consumiendo el CF_3OF durante el transcurso de la reacción, pero que dichas cantidades no afectan la validez de

los datos cinéticos recogidos.

Si bien no se determinó cuantitativamente en la práctica las cantidades de F_2CO formadas, la tendencia indicada fue realmente encontrada, y así el fluorofosgeno aparecía en mayor cantidad cuanto menor era la presión promedio de CF_3OF durante el lapso estudiado de una reacción (es decir, para valores idénticos de $\sum \Delta p$).

Todas estas consideraciones son también válidas para el producto de terminación de la cadena, oxalato de perfluorometilo.

Un comentario aparte merece el uso de dióxido de carbono como gas supuestamente inerte. Recientemente se ha encontrado que el flúor es capaz de atacar a esa sustancia, ya sea fotoquímicamente²³⁾ o en presencia de un catalizador de fluoruro de cesio²⁴⁾. Era necesario asegurar pues que el átomo de flúor generado en la iluminación del CF_3OF no atacara al dióxido de carbono. Para ello se realizaron experiencias consistentes en iluminar, en condiciones idénticas a las empleadas en los ensayos cinéticos, y a todas las temperaturas investigadas, mezclas de cantidades relativamente altas de estos gases (por ejemplo, 200 mm de CF_3OF y 320 mm de CO_2). En ningún caso se pudo detectar (inclusive después de lapsos de iluminación bastante largos) la formación de otras sustancias, como no fuera pequeñas cantidades de peróxido de perfluorometilo y tetrafluoruro de silicio, cuyo origen es fácilmente explicable ya que la transformación fotoquímica del CF_3OF en $(CF_3O)_2$ ya fue descrita por Cady²⁵⁾.

SEGUNDA PARTE

ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN TÉRMICA ENTRE EL FLUOROXIPER- FLUOROMETANO Y EL MONÓXIDO DE CARBONO.

1. INTRODUCCION.

Esta reacción térmica tiene lugar con velocidades medibles con comodidad a temperaturas próximas a los 100°C. El producto principal de la reacción sigue siendo el fluoroformiato de perfluorometilo⁵⁾.

Al comenzar el estudio cinético del sistema fotoquímico se retomó también el estudio de la reacción térmica, con el objeto de complementar en lo posible los datos obtenidos. Se pudo comprobar entonces que el material del recipiente de reacción y su grado de limpieza afectaban notablemente la estabilidad del producto de reacción, especialmente cuando éste se acumulaba en cantidades apreciables. Así, se encontró que resultaba imposible obtener datos cinéticos reproducibles en recipientes de vidrio Pyrex, aun cuando se los intentara limpiar recurriendo a distintas técnicas (sea con mezcla sulfocrómica o con ácido nítrico puro). En cambio se pudo trabajar sin problemas en recipientes de cuarzo puro o de Vycor; en las experiencias realizadas con fines cinéticos en recipientes de este material nunca se acumuló más de un 5% de fluorofosgeno, inclusive en aquellas experiencias que fueron llevadas a conversión total. Esto está de acuerdo con observaciones previas de Aymonino, quien halló que en recipiente de cuarzo calentado en parte al rojo quedaba parte del fluoroformiato sin descomponer.

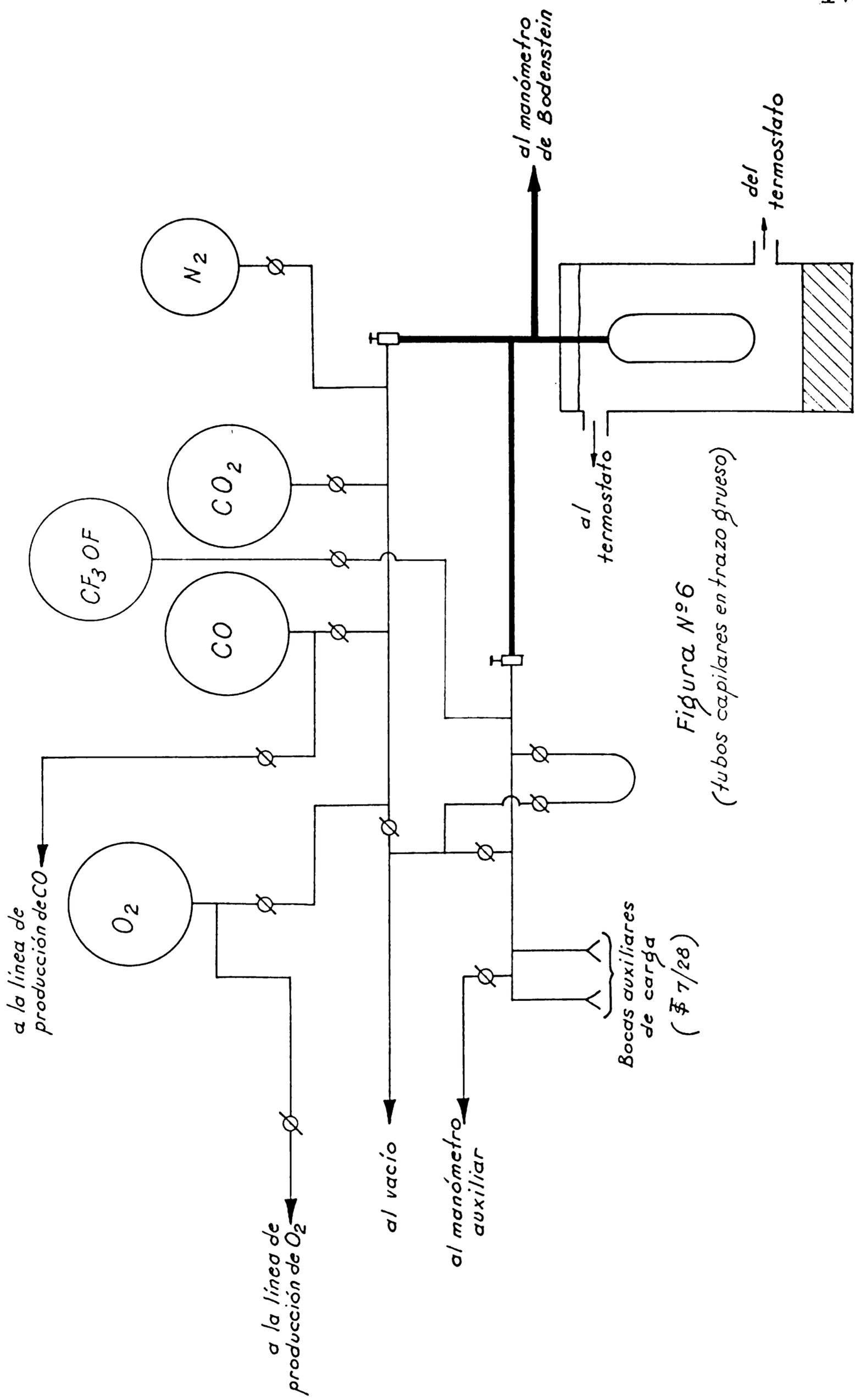


Figura N°6
(tubos capilares en trazo grueso)

2. PARTE EXPERIMENTAL.

a) El aparato.

El aparato empleado en estas experiencias está esquematizado en la Figura N° 6. Como puede apreciarse, el mismo estaba constituido por el recipiente de reacción unido a un manómetro de Bodenstein y conectado a una línea convencional de vacío para las maniobras de carga y demás manipulaciones. La conexión con la línea de vacío se hacía a través de dos válvulas de aguja de Monel y cuerpo de aluminio con empaquetaduras de Teflon.

Se emplearon dos recipientes de reacción para las experiencias cinéticas: a) un recipiente cilíndrico de cuarzo (Herasil I) de un volumen de 235 ml y relación de superficie a volumen de $0,96 \text{ cm}^{-1}$; y b) un recipiente esférico de cuarzo relleno con tubos del mismo material, con una relación de superficie a volumen de $4,8 \text{ cm}^{-1}$.

La temperatura se mantuvo constante (con una fluctuación de $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$) haciendo circular agua (en las experiencias realizadas hasta 90 grados) o aceite liviano (en las experiencias a mayor temperatura) termostatizados mediante un ultratermostato Lauda.

b) Preparación de los reactivos.

El fluoroxiperfluorometano, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono y el oxígeno fueron los mismos que se emplearon en el estudio de la reacción fotoquímica.

El nitrógeno fue obtenido por purificación de nitrógeno comercial (La Oxígena, calidad 3B) haciendo pasar el gas por trampas que contenían sucesivamente pirogalato de sodio²⁶⁾, solución alcalina de vanadio(IV)²⁷⁾ (ambas para retener el oxígeno) y ácido sulfúrico concentrado (para retener la Humedad). Finalmente el gas pasaba por una trampa enfriada con aire líquido, donde quedaban las últimas trazas de humedad y otras impurezas condensables.

c) Análisis de los productos de la reacción.

Se realizó de la misma forma que en la reacción fotoquímica, y con resultados similares, aun cuando en este caso, como ya se indicó, las cantidades de fluorofosgeno encontradas fueron algo superiores.



d) Ensayos cinéticos.

Los ensayos cinéticos se llevaron a cabo en general de la manera descrita a continuación.

Una vez estabilizada la temperatura se hacían entrar los reactivos en el recipiente de reacción, previamente evacuado. El orden de carga era indistinto. Como el sistema de reacción presentaba un espacio muerto pequeño (constituido por los tubos capilares de conexión y por el volumen propio de la espiral del manómetro, y que representaban menos de un 1% del volumen total), no era necesario hacer correcciones por ese motivo.

Esta reacción presenta un corto período inicial durante el cual crece la velocidad, y que puede ser atribuido al tiempo que tarda en alcanzarse la temperatura de trabajo el reactivo que entra en último término y/o al tiempo necesario para que se establezca la concentración cuasi-estacionaria de intermediarios (período de inducción). Por este motivo se desechó sistemáticamente los valores iniciales bajos de velocidad. Este lapso por otra parte servía para permitir la homogenización de la mezcla de reactivos y por ello no se consideró necesario realizar dicha mezcla antes de admitirla en el recipiente de reacción.

La presión parcial del reactivo que entraba en último término fue sistemáticamente corregida para tener en cuenta la cantidad que podía haber reaccionado durante el período de carga y hasta que se podía hacer la primera lectura de la presión total. Para realizar esta corrección se consideraba que durante ese lapso la velocidad de reacción había ido aumentando linealmente desde cero hasta el valor hallado en la primera lectura.

En otras palabras, la magnitud de la corrección estaba dada por: $\frac{1}{2}(v_{\text{inicio}} \times t_{\text{carga}})$, y nunca representó más de 0,6 mm de mercurio.

A partir del instante de carga se leía periódicamente la presión. Ocasionalmente se controló la marcha de la reacción tomando espectros de infrarrojo de la mezcla de los productos y, si ello se consideraba necesario, se hacía un análisis más detallado mediante destilaciones y obtención de los espectros de infrarrojo de las distintas fracciones.

Para estudiar la influencia de las presiones parciales de los reactivos se hicieron series de ensayos variando sistemáticamente las mismas; la existencia de posibles reacciones heterogeneas fue investigada usando los dos recipientes antes mencionados y realizando experiencias en presencia de otros gases: dióxido de carbono, nitrógeno y fluoruro de perfluorometilo. Para estudiar la influencia de la temperatura se hicieron ensayos entre 80 y 110 °C.

3. RESULTADOS.

Los resultados obtenidos permiten demostrar que se cumple la siguiente ley cinética:

$$v = - \frac{\Delta p}{\Delta t} = + \frac{dp_{\text{PFM}}}{dt} = k(p_{\text{CF}_3\text{OF}})^{3/2}(p_{\text{CO}})^{1/2}.$$

donde PFM significa fluoruro de perfluorometilo.

A continuación se incluyen algunas tablas representativas de las experiencias realizadas, y que sustentan la ley cinética enunciada. También se incluyen resultados de reacciones llevadas a cabo en el recipiente relleno y en presencia de otros gases, que permiten demostrar que estamos frente a una reacción homogénea, ya que el valor numérico de la constante de velocidad no se ve afectada por esos factores.

Finalmente se dan los resultados de experiencias realizadas a temperaturas distintas de 90°C, y se incluye la Figura N° 7, que representa la mejor recta de Arrhenius construida con esos resultados.

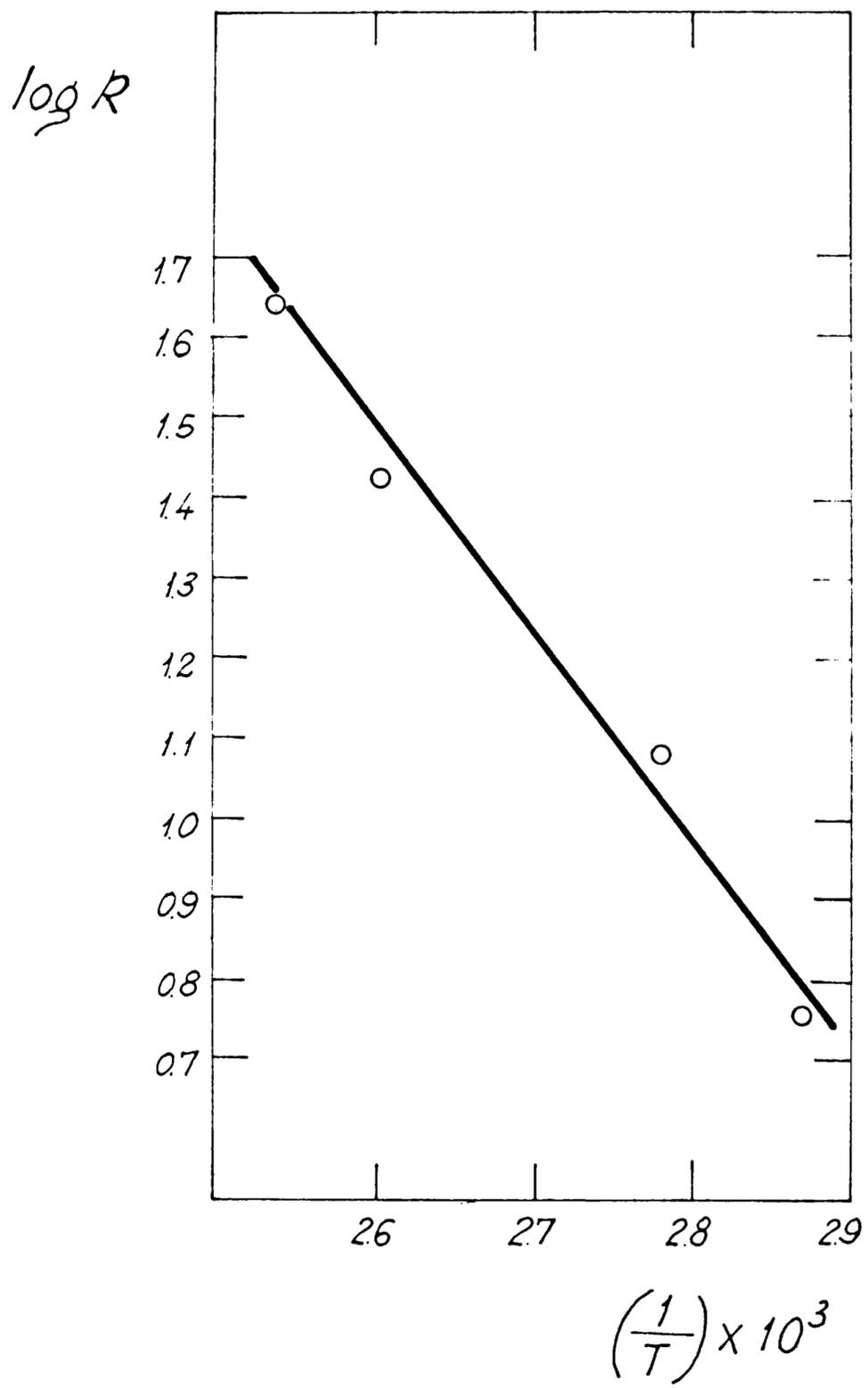


Figura N°7

Al expresar la velocidad de la reacción en función de las concentraciones molares de los reactivos más que en función de sus presiones parciales, y al aprovechar el gráfico de Arrhenius para determinar los dos factores involucrados en la constante (exponencial y preexponencial), podemos dar para la constante de velocidad total de esta reacción la expresión:

$$k = 10^{11,6} \exp(-18.600/RT) \text{ moles}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1}.$$

Errores en los resultados.

En este caso los errores experimentales fueron inevitablemente algo mayores; la fluctuación de la temperatura fue de $\pm 0,1$ °C y el error relativo en las constantes de velocidad de un 6%, aproximadamente, debido a las mayores cantidades de fluorofosgeno y a la mayor dispersión de los valores de presión (y por lo tanto de la constante de velocidad).

Sin embargo, el error porcentual que afecta a la energía de activación resulta ser menor en la reacción térmica que en la fotoquímica en virtud de que su coeficiente de temperatura es mayor.

$$\text{Tomando } T_1 = T_2 = 370 \text{ °K}; \quad \Delta T_1 = \Delta T_2 = 0,1 \text{ °K};$$

$$T_1 - T_2 = 10 \text{ °K}; \quad (k_1/k_2) = 2,0;$$

$$\frac{\Delta k_1}{k_1} = \frac{\Delta k_2}{k_2} = 0,06,$$

$$\begin{aligned} \text{resulta:} \\ \left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2 &= \left(\frac{370}{10}\right)^2 \left(\frac{0,1}{370}\right)^2 + \left(\frac{370}{10}\right)^2 \left(\frac{0,1}{370}\right)^2 + \left(\frac{1}{2,3 \log 2,0}\right)^2 \times \\ &\quad \times (0,06)^2 + (0,06)^2 = \\ &= 2 \times 10^{-4} + (1/0,69)^2 \times 72 \times 10^{-4} = \\ &= 1,5 \times 10^{-2}; \end{aligned}$$

$$(\Delta q/q) = 1,2 \times 10^{-1}$$

Recurriendo al valor ya dado de q hallamos finalmente:

$$\Delta q = 2,3 \text{ kcal/mol.}$$

La expresión más correcta para la energía de activación de la reacción es pues:

$$q = 18,6 \pm 2,3 \text{ kcal/mol.}$$

Para el error que afecta al factor preexponencial tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta(\log A) &= \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta q}{2,3 RT} = \\ &= 0,06 + \frac{2300}{2,3 \times 2 \times 310} = 1,4 \end{aligned}$$

Y por lo tanto:

$$\log A = 11,6 \pm 1,4 \quad (A \text{ en moles}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1}).$$

La expresión definitiva de la constante de velocidad debe ser pues:

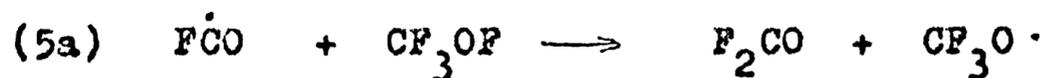
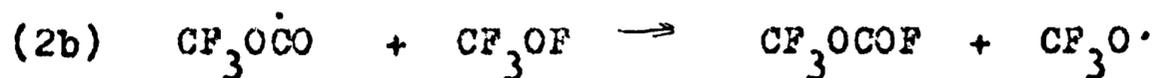
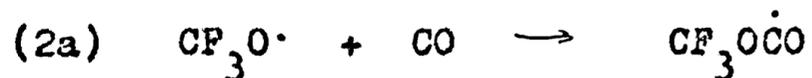
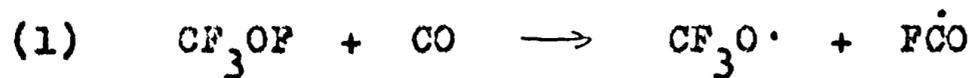
$$k = 10^{11,6 \pm 1,4} \exp(-18.600 \pm 2300/RT) \text{ moles}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1}.$$

Influencia del oxígeno:

Cómo en el caso de la reacción fotoquímica, se produce la oxidación sensibilizada del monóxido de carbono a dióxido de carbono, sin mayor consumo de CF_3OF .

4. INTERPRETACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS.

Se puede justificar la ley cinética encontrada postulando la existencia de una reacción en cadena, cuyas etapas son las que se indican a continuación:



Es inmediata la semejanza entre este mecanismo y el propuesto para la reacción fotoquímica: ambos difieren sólo en la primera etapa—la reacción de iniciación de la cadena— que en este caso es la reacción bimolecular entre el CF_3OF y el monóxido de carbono. Para mejor ilustración se numera acá las etapas de la misma forma que en la primera parte.

El análisis de Bodenstein de este mecanismo es también muy similar al descrito en relación con la reacción fotoquímica. Las condiciones planteadas son:

$$(I) \quad v = -\frac{\Delta p}{\Delta t} = +\frac{dp_{\text{FFM}}}{dt} = k_{2b} [\text{CF}_3\text{OCO}] [\text{CF}_3\text{OF}]$$

$$(II) \quad \frac{d[\text{CF}_3\text{O}\cdot]}{dt} = k_1 [\text{CF}_3\text{OF}] [\text{CO}] - k_{2a} [\text{CF}_3\text{O}\cdot] [\text{CO}] + k_{2b} [\text{CF}_3\text{OCO}] \times \\ \times [\text{CF}_3\text{OF}] + k_{5a} [\text{FCO}] [\text{CF}_3\text{OF}] = 0$$

$$(III) \quad \frac{d[\text{CF}_3\text{OCO}]}{dt} = k_{2a} [\text{CF}_3\text{O}\cdot] [\text{CO}] - k_{2b} [\text{CF}_3\text{OCO}] [\text{CF}_3\text{OF}] - \\ - 2 k_3 [\text{CF}_3\text{OCO}]^2 = 0$$

$$(IV) \quad \frac{d[\text{FCO}]}{dt} = k_1 [\text{CF}_3\text{OF}] [\text{CO}] - k_{5a} [\text{FCO}] [\text{CF}_3\text{OF}] = 0$$

Un tratamiento completamente análogo al realizado en la primera parte con estas ecuaciones nos lleva a la siguiente ecuación de velocidad:

$$+\frac{d[\text{CF}_3\text{OCOF}]}{dt} = k_1^{\frac{1}{2}} k_{2b} k_3^{-\frac{1}{2}} \text{CF}_3\text{OF}^{3/2} \text{CO}^{1/2}$$

que nos indica que debemos interpretar a la constante de velocidad encontrada experimentalmente como compuesta por tres constantes elementales:

$$k = k_1^{\frac{1}{2}} k_{2b} k_3^{-\frac{1}{2}}$$

Como se hiciera anteriormente, se han dejado de lado una serie de etapas posibles (p. ej. $\text{FCO} + \text{CF}_3\text{O}\cdot \rightarrow 2 \text{F}_2\text{CO}$), por las mismas razones que se dieran en la primera parte.

Estamos pues también frente a una reacción de cadena corta, cuya longitud puede ser calculada en base a las siguien-

tes consideraciones: al ser la longitud de cadena una medida del número de moléculas de producto (CF_3OCOF) que se forman por cada radical CF_3O generado en el proceso inicial, y debido a que se forman dos radicales CF_3O en virtud de cada proceso inicial, podemos poner:

$$= \frac{k_{\text{exper}} \text{CF}_3\text{OF}^{3/2} \text{CO}^{1/2}}{2 k_1 \text{CF}_3\text{OF} \text{CO}} = \frac{k_{\text{exper}} \text{CF}_3\text{OF}^{1/2}}{2 k_1 \text{CO}^{1/2}}$$

Más adelante se estimará el valor de k_1 combinando datos fotoquímicos y térmicos, y de esta forma se obtendrá el valor que nos faltaba para poder calcular la longitud de la cadena mediante la ecuación anterior.

Aprovechando pues los valores numéricos de k_{exper} y de k_1 resulta que a 90°C la longitud de la cadena está representada por la expresión:

$$= 1,6 \times 10^3 \frac{(p_{\text{CF}_3\text{OF}})^{1/2}}{(p_{\text{CO}})^{1/2}}$$

A los efectos del cálculo de k_1 , consignamos a continuación los valores numéricos (en $\text{moles}^{-1} \text{cm}^3 \text{seg}^{-1}$) de la constante de velocidad total de la reacción térmica, para cada una de las temperaturas investigadas.

T(°K)	\bar{k}
353	5,89
363	12,3
373	27,0
383	44,7

Cálculo de la constante de velocidad de la etapa (1), k_1

En la primera parte se obtuvo la expresión de Arrhenius para la constante de velocidad experimental de la reacción fotoquímica, y se identificó a la misma como el producto de las constantes elementales:

$$k_{\text{FOTOQ}} = k_{2b} k_3^{-\frac{1}{2}} = 10^{4,5} \exp(-4.160/RT) \text{ moles}^{-1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ seg}^{-1/2}$$

En esta segunda parte obtuvimos como expresión de la constante experimental de la reacción térmica:

$$k_{\text{TERM}} = k_1^{\frac{1}{2}} k_{2b} k_3^{-\frac{1}{2}} = 10^{11,6} \exp(-18.600/RT) \text{ moles}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1}.$$

Si bien la constante fotoquímica fue medida entre 35 y 55°C, es lícito suponer que la expresión dada todavía sigue siendo válida entre 80 y 110°C, con lo que el cociente de ambas ecuaciones nos da:

$$\begin{aligned} \frac{k_{\text{TERM}}}{k_{\text{FOTOQ}}} &= k_1^{\frac{1}{2}} = A_1^{\frac{1}{2}} \exp(-\frac{1}{2}q_1/RT) = \\ &= 10^{7,1} \exp(-14.440/RT) \text{ moles}^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{3/2} \text{ seg}^{-\frac{1}{2}}, \end{aligned}$$

y por lo tanto la constante de velocidad de la reacción bimolecular es:

$$k_1 = 10^{14,2} \exp(-28.900/RT) \text{ moles}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1},$$

o en otras unidades,

$$k_1 = 10^{11,2} \exp(-28.900/RT) \text{ moles}^{-1} \text{ litros seg}^{-1}.$$

Llama inmediatamente la atención el alto valor del factor preexponencial. Volveremos sobre ello en la tercera parte.

TABLA XXIX.

Experiencia N° 29; $T = 90,0 \text{ }^\circ\text{C};$

$$P_{\text{CF}_3\text{OF}}^{\circ} = 85,4; \quad P_{\text{CO}}^{\circ} = 87,5$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	$P_{\text{CF}_3\text{OF}}$	P_{CO}	$k \times 10^5$
4,0	19,5	81,4	83,5	2,83
6,3	17,3	79,1	81,2	2,86
9,0	20,4	76,4	78,5	3,44
10,9	15,8	74,5	76,6	2,79
13,8	17,1	71,6	73,7	3,46
16,1	14,9	69,3	71,4	3,04
17,9	15,5	67,5	69,6	3,44
19,9	11,3	65,5	67,6	2,67
21,9	12,5	63,5	65,6	3,00
24,1	10,1	61,3	63,4	2,72
27,4	11,2	58,0	60,1	3,45
30,0	11,0	55,4	57,5	3,49
31,8	8,89	53,6	55,7	3,14
37,6	7,57	47,8	49,9	3,16
38,8	6,86	46,6	48,7	3,09

$$\bar{k} = 3,15 \times 10^{-5} \text{ mm Hg}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

TABLA XXX.

Experiencia N° 32; $T = 90,0 \text{ }^\circ\text{C}$

$$P_{\text{CF}_3\text{OF}}^{\circ} = 185,5; \quad P_{\text{CO}}^{\circ} = 49,7$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	$P_{\text{CF}_3\text{OF}}$	P_{CO}	$k \times 10^5$
7,1	5,39	178,4	42,6	3,44
9,3	4,84	176,2	40,4	3,24
13,1	4,57	172,4	36,6	3,31
17,9	3,68	167,6	31,8	2,95
23,5	3,67	162,0	26,2	3,48

$$\bar{k} = 3,28 \times 10^{-5}$$

TABLA XXXI

Experiencia N° 34; T = 90,0°C;

$$P_{CF_3OF}^0 = 54,8; \quad P_{CO}^0 = 198,9.$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
1,1	18,3	53,7	197,8	3,28
2,7	16,5	52,1	196,2	3,11
4,5	16,4	50,3	194,4	3,27
7,7	16,0	47,1	191,2	3,56
9,3	13,2	45,5	189,6	3,11
12,6	10,0	42,2	186,3	2,67
16,3	9,80	38,5	182,6	3,04
18,1	9,55	36,7	180,8	3,25

$$\bar{k} = 3,17 \times 10^{-5}$$

TABLA XXXII

Experiencia N° 37; T = 90,0°C;

$$P_{CF_3OF}^0 = 50,1; \quad P_{CO}^0 = 197,2$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
3,1	15,9	48,2	195,3	3,36
4,6	15,3	46,7	193,8	3,54
7,0	13,8	44,3	191,4	3,35
9,6	10,7	41,7	188,8	2,89
11,2	10,4	40,1	187,2	3,42
13,6	9,20	37,7	184,8	2,96

$$\bar{k} = 3,25 \times 10^{-5}$$

TABLA XXXIII.

Experiencia N° 42;

T = 89,9°C;

$$P_{CF_3OF}^0 = 200,4; \quad P_{CO}^0 = 95,3$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
4,4	9,20	196,0	90,9	3,52
6,5	8,50	193,9	88,8	3,35
8,8	7,90	191,6	86,5	3,21
11,1	6,48	189,3	84,2	2,71
15,4	7,40	185,0	79,9	3,29
20,4	7,28	180,0	74,9	3,48
23,0	5,92	177,4	72,3	2,95
26,3	6,19	174,1	69,0	3,24
31,7	5,78	168,7	63,6	3,30
36,5	5,28	163,9	58,8	3,28
39,4	4,94	161,0	55,9	3,24
43,3	4,64	156,1	52,0	3,30
47,1	3,98	152,3	48,2	3,05
50,5	4,12	149,9	44,8	3,36
55,9	3,62	144,5	39,4	3,32
60,4	3,23	140,0	34,9	3,30
66,1	2,81	134,3	29,2	3,34
72,8	2,26	127,6	22,5	3,30

$$\bar{k} = 3,25 \times 10^{-5}$$

TABLA XXXIV

Experiencia N° 107;

T = 89,9°C

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 62,6; \quad P_{CO}^{\circ} = 141,2$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
3,6	1,76	59,0	137,6	3,32
6,3	1,68	56,3	134,9	3,41
9,2	1,42	53,4	132,0	3,25
12,0	1,48	50,6	129,2	3,64
14,6	1,13	48,0	126,6	3,02
18,0	1,14	44,6	123,2	3,45
20,1	1,01	42,5	121,0	3,33

$$\bar{k} = 3,35 \times 10^{-5}$$

TABLA XXXV.

Experiencia N°123;

T = 90,0°C

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 150,5; \quad P_{CO}^{\circ} = 51,4$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
4,3	4,02	146,2	47,1	3,35
8,2	3,94	142,3	43,2	3,54
11,9	3,31	138,6	39,5	3,22
15,8	3,18	134,7	35,6	3,41
21,1	3,16	129,4	30,3	3,90
24,3	2,20	126,2	27,1	2,98
28,6	2,02	121,9	22,8	3,14
33,7	2,12	116,8	17,7	3,99
36,5	1,52	114,0	14,9	3,22

$$\bar{k} = 3,41 \times 10^{-5}$$

TARLA XXXVI

Experiencia N° 45;

$T = 89,9^{\circ}\text{C}$

$P_{\text{CF}_3\text{OF}}^{\circ} = 144,5;$ $P_{\text{CO}}^{\circ} = 203,8$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	$P_{\text{CF}_3\text{OF}}$	P_{CO}	$k \times 10^5$
3,0	7,47	141,5	200,8	3,13
4,7	8,38	139,8	199,1	3,58
6,3	6,99	138,2	197,5	3,05
9,0	6,78	135,5	194,8	3,08
12,9	7,08	131,6	190,9	3,40
15,8	6,32	128,7	188,0	3,16
20,4	6,24	124,1	183,4	3,30
23,7	5,66	120,8	180,1	3,23
29,8	5,43	114,7	174,0	3,35
35,7	5,14	108,8	168,1	3,48
42,2	4,05	102,3	161,6	3,08
47,3	3,90	97,2	156,5	3,24
53,2	3,90	91,3	150,6	3,63
62,1	3,17	82,4	141,7	3,56
66,3	2,64	78,2	137,5	3,26
69,5	2,36	75,0	134,3	3,14
73,6	2,34	70,9	130,2	3,44
76,4	2,01	68,1	127,4	3,17

$$\bar{k} = 3,29 \times 10^{-5}$$

TARLA XXXVII.

Experiencia N° 46;

T = 89,9 °C

$P_{CF_3OF}^0 = 150,0;$

$P_{CO}^0 = 250,8$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
8,2	8,76	141,8	242,6	3,32
14,9	8,41	135,1	235,9	3,48
20,0	7,78	130,0	230,8	3,46
25,1	6,96	124,9	225,7	3,33
29,8	7,09	120,2	221,0	3,61
33,8	5,88	116,2	217,0	3,19
37,1	6,04	112,9	213,7	3,34
42,1	5,07	107,9	208,7	3,12
51,5	4,07	98,5	199,3	2,94
57,4	4,11	92,6	193,4	3,31
62,3	3,87	87,7	188,5	3,45
68,3	3,49	81,7	182,5	3,50
72,6	3,08	77,4	178,2	3,38
76,6	2,93	73,4	174,2	3,52
82,5	2,24	67,5	168,3	3,11
88,4	2,14	61,6	162,4	3,49
93,8	1,54	56,2	157,0	2,94
100,4	1,50	49,6	150,4	3,49
105,7	1,11	44,3	145,1	3,14
111,7	0,90	38,3	139,1	3,24

$$\bar{k} = 3,31 \times 10^{-5}$$

TABLA XXXVIII

Experiencia N° 50 A;

T = 90,0°C

$$P_{CF_3OF}^0 = 32,6;$$

$$P_{CO}^0 = 234,6$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
2,6	8,36	30,0	232,0	3,32
4,9	7,90	27,7	229,7	3,58
7,1	5,90	25,5	227,5	3,02
10,2	5,94	22,4	224,4	3,68
12,1	4,61	20,5	222,5	3,31
14,2	3,99	18,4	220,4	3,40
18,9	2,37	13,7	215,7	3,20

$$\bar{k} = 3,36 \times 10^{-5}$$

TABLA XXXIX

Experiencia N° 50 B;

T = 90,0°C

$$P_{CF_3OF}^0 = 89,3; \quad P_{CO}^0 = 213,7; \quad P_{FFM} = 32 \text{ mm}$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
6,0	3,40	83,3	207,7	3,10
9,3	3,56	80,0	204,4	3,46
13,0	3,16	76,3	200,7	3,44
16,9	2,71	72,4	196,8	3,12
22,2	2,43	67,1	191,5	3,20
27,3	2,29	62,0	186,4	3,42

$$\bar{k} = 3,29 \times 10^{-5}$$

TABLA XL

Experiencia N° 57; Recipiente relleno; T = 89,9°C

$$P_{CF_3OF}^0 = 50,9; \quad P_{CO}^0 = 200,7$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
4,1	16,0	46,8	196,6	3,57
5,9	13,8	45,0	194,8	3,26
8,2	13,2	42,7	192,5	3,40
9,8	11,8	41,1	190,9	3,24
11,6	12,6	39,2	189,1	3,72
13,3	9,72	37,6	187,4	3,08
15,3	9,80	35,6	185,4	3,40

$$\bar{k} = 3,37 \times 10^{-5}$$

TABLA XLI

Experiencia N° 59; Recipiente relleno; T = 89,9°C

$$P_{CF_3OF}^0 = 200,1; \quad P_{CO}^0 = 51,4$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
3,5	5,84	196,6	47,9	3,06
5,6	5,58	194,5	45,8	3,03
7,8	5,16	192,3	43,6	2,92
10,4	5,11	189,7	41,0	3,07
16,2	5,04	183,9	35,2	3,40
19,3	5,00	180,8	32,1	3,63
23,9	3,80	176,2	27,5	3,09
32,0	2,89	168,1	19,4	3,02

$$\bar{k} = 3,15 \times 10^{-5}$$

TARLA XLII

Experiencia N° 59 B; Recipiente relleno; T = 89,9°C;

$$P_{CF_3OF}^0 = 139,0; \quad P_{CO}^0 = 52,0; \quad P_{FFM} = 50 \text{ mm}$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta T) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
9,9	3,16	129,9	42,1	3,31
14,5	2,88	124,5	37,5	3,38
19,5	2,55	119,5	32,5	3,44
21,4	2,34	117,6	30,6	3,34
26,7	2,21	112,3	25,3	3,68
29,8	1,71	109,2	22,2	3,19
32,8	1,77	106,2	20,2	3,59
36,1	1,38	102,9	15,9	3,32

$$\bar{k} = 3,41 \times 10^{-5}$$

TARLA XLIII

Experiencia N° 101; Recipiente relleno; T = 90,0°C

$$P_{CF_3OF}^0 = 75,8; \quad P_{CO}^0 = 151,4$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
6,1	2,29	69,7	145,3	3,28
11,6	1,92	64,2	139,8	3,15
15,1	2,06	60,7	136,3	3,64
18,7	1,51	57,1	132,7	3,38
22,4	1,49	53,4	129,0	3,37
26,1	1,37	49,7	125,3	3,49
29,1	1,19	46,7	122,3	3,36

$$\bar{k} = 3,40 \times 10^{-5}$$

TABLA XLIV

Experiencia N° 124;

T = 90,0°C

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 148,5; \quad P_{CO}^{\circ} = 50,5; \quad P_{CO_2}^{\circ} = 245,5$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
5,6	3,63	142,9	44,9	3,14
9,4	3,64	139,1	41,1	3,46
13,2	3,29	135,3	37,3	3,38
18,1	2,79	130,4	32,4	3,26
21,7	2,62	126,8	28,8	3,40
26,8	2,42	121,7	23,7	3,72
31,8	1,68	116,7	18,7	3,09
35,9	1,48	112,6	14,6	3,25
40,9	1,14	107,6	9,6	3,29

$$\bar{k} = 3,32 \times 10^{-5}$$

TABLA XLV

Experiencia N° 125;

T = 90,0°C

$$P_{CF_3OF}^{\circ} = 51,0; \quad P_{CO}^{\circ} = 106,3; \quad P_{CO_2}^{\circ} = 198,9$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
7,9	9,50	44,1	98,4	3,22
10,5	10,0	40,5	95,8	3,97
12,3	7,70	38,7	94,0	3,31
15,0	6,47	36,0	91,3	3,13
18,1	6,03	32,9	88,2	3,41

$$\bar{k} = 3,41 \times 10^{-5}$$

TABLA XLVI

Experiencia N° 126;

T = 90,0 °C;

$$P_{CF_3OF}^0 = 97,5; P_{CO}^0 = 87,7; P_{N_2} = 200,8$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
6,4	27,6	91,1	81,3	3,50
10,8	27,0	86,7	76,9	3,76
14,6	21,8	82,9	73,1	3,38
17,0	19,5	80,5	70,7	3,22
20,5	19,1	77,0	67,2	3,44
24,3	18,2	73,2	63,4	3,63
28,9	14,0	68,6	58,8	3,17
33,8	13,8	63,7	53,9	3,58
37,2	10,7	60,2	50,4	3,22
40,9	9,90	56,6	46,8	3,40
43,9	9,48	53,6	43,8	3,57

$$\bar{k} = 3,44 \times 10^{-5}$$

TABLA XLVII

Experiencia N° 127;

T = 90,0 °C

$$P_{CF_3OF}^0 = 148,4; P_{CO}^0 = 50,0; P_{N_2} = 247,0$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
9,0	3,61	139,4	41,0	3,41
12,4	3,54	136,0	37,6	3,68
15,4	2,58	133,0	34,6	2,86
19,1	2,46	129,3	30,9	3,02
23,1	2,30	125,3	26,9	3,17
27,6	1,95	120,8	22,4	3,10
31,3	1,74	117,1	18,7	3,19
36,0	1,51	112,4	14,0	3,39

$$\bar{k} = 3,23 \times 10^{-5}$$

TABLA XLVIII.

Experiencia N° 128;

T = 90,0°C;

$P_{CF_3OF}^0 = 149,7;$

$P_{CO}^0 = 50,4$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
6,6	3,76	143,1	43,8	3,32
10,0	4,02	139,7	40,4	3,83
13,1	3,14	136,6	37,3	3,22
17,7	3,03	132,0	32,7	3,49
21,6	2,86	128,1	28,8	3,59

$$\bar{k} = 3,49 \times 10^{-5}$$

En este momento se hace entrar 196,6 mm Hg de N₂ y se mide:

26,8	2,44	122,9	23,6	3,68
29,8	1,94	119,9	20,6	3,26
33,4	1,81	116,3	17,0	3,47
37,7	1,50	112,0	12,7	3,54

$$\bar{k} = 3,49 \times 10^{-5}$$

TABLA XLIX.

Experiencia N° 102;

T = 80,0 °C

$$P_{CF_3OF}^0 = 244,8;$$

$$P_{CO}^0 = 152,4$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
10,9	6,82	233,9	141,5	1,42
15,5	6,68	229,3	136,9	1,65
21,0	5,58	223,8	131,4	1,46
27,5	5,64	217,3	124,9	1,58
32,0	5,69	212,8	120,4	1,60
38,1	5,00	206,7	114,3	1,57
46,4	4,92	198,4	106,0	1,71
52,3	4,36	192,5	100,1	1,63
60,1	4,24	184,7	92,3	1,76
66,2	3,90	178,6	86,2	1,76
73,5	3,68	171,3	78,9	1,85
80,0	3,02	164,8	72,4	1,68
85,4	2,97	159,4	67,0	1,72
92,1	2,39	152,7	60,3	1,63
100,2	2,31	144,6	52,2	1,84
105,6	1,82	139,2	46,8	1,62
113,7	1,59	131,1	38,7	1,70
121,6	1,40	123,2	30,8	1,84
126,6	1,20	118,2	25,8	1,85
129,8	0,95	115,0	22,6	1,65
139,4	0,74	105,4	13,0	1,91
142,6	0,47	102,2	9,8	1,47

$$\bar{k} = 1,68 \times 10^{-5}$$

TABLA L

Experiencia N° 103;

T = 80,0°C

$$P_{CF_3OF}^0 = 74,9;$$

$$P_{CO}^0 = 155,2$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
6,6	11,8	68,3	148,6	1,58
12,1	11,9	62,8	143,1	1,73
15,4	7,3	59,5	139,8	1,35
19,6	8,3	55,3	135,6	1,73
22,8	7,6	52,1	132,4	1,76
31,0	4,6	43,9	124,2	1,43
35,2	5,1	39,7	120,0	1,71
41,6	3,65	33,3	113,6	1,78

$$\bar{k} = 1,63 \times 10^{-5}$$

TABLA LI

Experiencia N° 104;

T = 80,0°C;

$$P_{CF_3OF}^0 = 196,9;$$

$$P_{CO}^0 = 52,9$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
4,0	3,54	192,9	48,9	1,89
8,4	2,50	188,5	44,5	1,45
12,0	2,32	184,9	40,9	1,45
17,7	2,31	179,2	35,2	1,62
26,0	2,22	170,9	26,9	1,91
31,9	1,39	165,0	21,0	1,43
36,5	1,37	160,4	16,4	1,66
41,2	1,00	155,7	11,7	1,51
47,8	0,70	149,1	5,1	1,72

$$\bar{k} = 1,63 \times 10^{-5}$$

TABLA LII

Experiencia N° 105;

T = 80,1 °C

 $P_{CF_3OF}^0 = 50,1;$ $P_{CO}^0 = 195,6$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
2,5	7,51	47,6	193,1	1,65
5,9	7,62	44,2	189,7	1,88
10,0	6,20	40,1	185,6	1,79
15,1	4,50	35,0	180,5	1,62
21,3	3,67	28,8	174,3	1,80
28,6	2,15	21,5	167,0	1,67
34,8	1,38	15,3	160,8	1,82

$$\bar{k} = 1,75 \times 10^{-5}$$

TABLA LIII

Experiencia N° 106;

T = 80,1 °C

 $P_{CF_3OF}^0 = 49,4;$ $P_{CO}^0 = 186,5$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10^2$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
4,0	7,33	45,4	182,5	1,78
8,5	6,24	40,9	178,0	1,78
11,8	4,89	37,6	174,7	1,61
14,7	3,64	34,7	171,8	1,36
20,1	3,28	29,3	166,4	1,61
24,6	3,13	24,8	161,9	1,98
27,7	2,38	21,7	158,8	1,87

$$\bar{k} = 1,71 \times 10^{-5}$$

TAHLA LIV

Experiencia N° 115;

T = 100,1 °C

$$P_{CF_3OF}^0 = 98,9;$$

$$P_{CO}^0 = 171,3$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
2,3	8,05	96,6	169,0	6,52
4,3	6,79	94,6	167,0	5,72
7,9	6,63	91,0	163,4	5,97
13,5	6,37	85,4	157,8	6,45
17,8	5,84	81,1	153,5	6,44
24,0	4,99	74,9	147,3	6,36
29,3	4,42	69,6	142,0	6,40
36,4	3,87	62,5	134,9	6,75
41,8	3,47	57,1	129,5	7,07
48,7	2,46	50,2	122,6	6,25

$$\bar{k} = 6,39 \times 10^{-5}$$

TAHLA IV

Experiencia N° 110;

T = 100,0 °C

$$P_{CF_3OF}^0 = 71,2;$$

$$P_{CO}^0 = 160,4$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
3,1	4,75	68,1	157,3	6,74
5,6	3,58	65,6	154,8	5,43
9,5	3,78	61,7	150,9	6,35
13,0	3,23	58,2	147,4	5,98
17,5	3,28	53,7	142,9	6,98
21,5	2,87	49,7	158,9	6,95
25,2	2,15	45,0	134,2	6,14
30,0	2,01	41,2	130,4	6,78

$$\bar{k} = 6,42 \times 10^{-5}$$

TABLA LVI

Experiencia N° 109°C;

T = 100°C (100,0)

$$P_{CF_3OF}^0 = 189,5$$

$$P_{CO}^0 = 100,5$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
7,7	13,6	181,8	92,8	5,78
15,2	11,8	174,3	85,3	5,57
22,1	10,7	167,4	78,4	5,58
26,3	10,5	163,2	74,2	5,87
30,1	9,74	159,4	70,4	5,77
33,8	8,71	155,7	66,7	5,52
37,1	7,95	152,4	63,4	5,32
41,6	8,24	147,9	58,9	5,97
44,6	6,56	144,9	55,9	5,05
49,7	7,29	139,8	50,8	6,18
54,8	6,04	134,7	45,7	5,79
60,0	5,40	129,5	40,5	5,71
64,3	5,12	125,2	36,2	6,09
68,3	4,08	121,2	32,2	5,39
73,4	3,86	116,1	27,1	5,95

$$\bar{k} = 5,71 \times 10^{-5}$$

TABLA LVII

Experiencia N° 114;

T = 100,0°C;

 $p_{CF_3OF}^0 = 196,8;$ $p_{CO}^0 = 101,4$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	p_{CF_3OF}	p_{CO}	$k \times 10^5$
10,3	14,5	186,5	91,1	5,95
15,3	15,0	181,5	86,1	6,28
19,6	12,9	177,2	81,8	6,06
24,2	13,0	172,6	77,2	6,58
29,4	12,1	167,4	72,0	6,59
35,2	10,5	161,6	66,2	6,31
40,4	10,2	156,4	61,0	6,64
45,0	8,5	151,0	56,4	6,10
49,5	8,5	147,3	51,9	6,61
57,5	7,5	139,3	43,9	6,86
61,4	6,0	135,4	40,0	6,06
67,6	5,5	129,2	33,8	6,51

$$\bar{k} = 6,37 \times 10^{-5}$$

TABLA LVIII

Experiencia N° 113;

T = 100,0°C

 $p_{CF_3OF}^0 = 100,1;$ $p_{CO}^0 = 100,3$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	p_{CF_3OF}	p_{CO}	$k \times 10^5$
10,8	5,68	89,3	89,5	6,73
14,7	4,34	85,4	85,6	5,95
17,9	3,87	82,2	82,4	5,72
22,0	4,04	78,1	78,3	6,61
29,0	3,57	71,1	71,3	6,85
33,0	2,94	67,1	67,3	6,54
37,2	2,51	62,9	63,1	6,34
42,4	2,31	57,7	57,9	6,56
45,7	1,76	54,4	54,6	6,06

$$\bar{k} = 6,33 \times 10^{-5}$$

TAHLA LIX

Experiencia N° 119;

T = 110,3°C

 $P_{CF_3OF}^0 = 151,8;$ $P_{CO}^0 = 98,5$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
(5,2)	(18,0)	(146,6)	(93,3)	(9,42)
9,0	18,9	142,8	89,5	11,7
13,0	20,2	138,8	85,5	13,3
18,7	18,2	133,1	79,8	13,2
24,3	16,7	127,5	74,2	13,4
30,6	15,8	121,2	67,9	14,5
34,6	13,0	117,2	63,9	12,8
41,2	12,6	110,6	57,3	14,2
47,4	10,9	104,4	51,1	14,2
55,5	9,20	96,3	43,0	14,8
61,1	7,64	90,7	37,4	14,5
75,6	4,84	76,2	22,9	15,2
81,2	3,38	70,6	17,3	14,3
84,2	2,96	67,6	14,3	14,1
90,0	1,90	61,8	8,5	13,4

$$\bar{k} = 1,38 \times 10^{-4}$$

TABLA LX

Experiencia N° 116;

T = 110,4°C

$P_{CF_3OF}^0 = 51,3;$

$P_{CO}^0 = 117,9;$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
5,8	4,13	45,5	112,1	12,7
8,2	3,52	43,1	109,7	11,8
11,4	3,46	39,9	106,5	13,3
15,7	2,85	35,6	102,2	12,7
19,8	2,28	31,5	98,1	13,0
23,7	2,00	27,6	94,2	14,1
25,7	1,50	25,6	92,2	12,0

$$\bar{k} = 12,8 \times 10^{-5}$$

TABLA LXI

Experiencia N° 117;

T = 110,3°C

$P_{CF_3OF}^0 = 50,1;$

$P_{CO}^0 = 161,3$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
3,5	4,90	46,6	157,8	12,3
7,3	4,29	42,8	154,0	12,4
11,4	3,80	38,7	149,9	12,9
15,4	3,52	34,7	145,9	14,4
18,4	2,57	31,7	142,9	12,0
21,3	2,47	28,8	140,0	13,6
23,9	2,06	26,2	137,4	13,1
27,6	1,74	22,5	133,7	14,1

$$\bar{k} = 1,31 \times 10^{-4}$$

TABLA LXII.

Experiencia N° 118;

T = 110,5 °C

$$P_{CF_3OF}^0 = 102,1;$$

$$P_{CO}^0 = 52,8$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^{+5}$
7,2	7,74	94,9	45,6	12,5
11,6	7,50	90,5	41,2	13,6
15,7	7,14	86,4	37,1	14,6
19,4	5,98	82,7	33,4	13,8
22,0	4,83	80,1	30,8	12,1
25,0	4,96	77,1	27,8	13,9
28,1	4,48	74,0	24,7	14,2
31,4	3,80	70,0	21,4	14,0

$$\bar{k} = 13,8 \times 10^{-5}$$

TABLA LXIII

Experiencia N° 120;

T = 110,4 °C

$$P_{CF_3OF}^0 = 108,5;$$

$$P_{CO}^0 = 51,8$$

$\sum \Delta p$	$(\Delta p / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
11,6	8,22	96,9	40,2	13,7
14,4	7,58	94,1	37,4	13,6
20,1	6,60	88,4	31,7	14,1
24,4	5,28	84,1	27,4	13,1
32,1	4,22	76,4	19,7	14,2
35,7	3,10	72,8	16,1	12,5
41,7	2,48	66,8	10,1	14,3

$$\bar{k} = 13,6 \times 10^{-5}$$

TABLA LXIV

Experiencia N° 121;

T = 110,3 °C

$$P_{CF_3OF}^0 = 147,8;$$

$$P_{CO}^0 = 50,7$$

$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
6,1	14,5	141,7	44,6	12,9
12,2	14,1	135,6	38,5	14,5
17,3	11,6	130,5	33,4	13,5
24,2	10,9	123,6	26,5	15,4
30,6	9,16	117,2	20,1	16,1
36,6	6,35	111,2	14,1	14,5
40,9	4,76	105,9	9,8	13,6
44,7	3,27	103,1	6,0	12,8
47,9	2,10	99,9	2,8	12,6

$$\bar{k} = 14,0 \times 10^{-5}$$

TABLA LXV

Experiencia N° 122;

T = 110,3 °C

$$P_{CF_3OF}^0 = 201,0;$$

$$P_{CO}^0 = 67,6$$

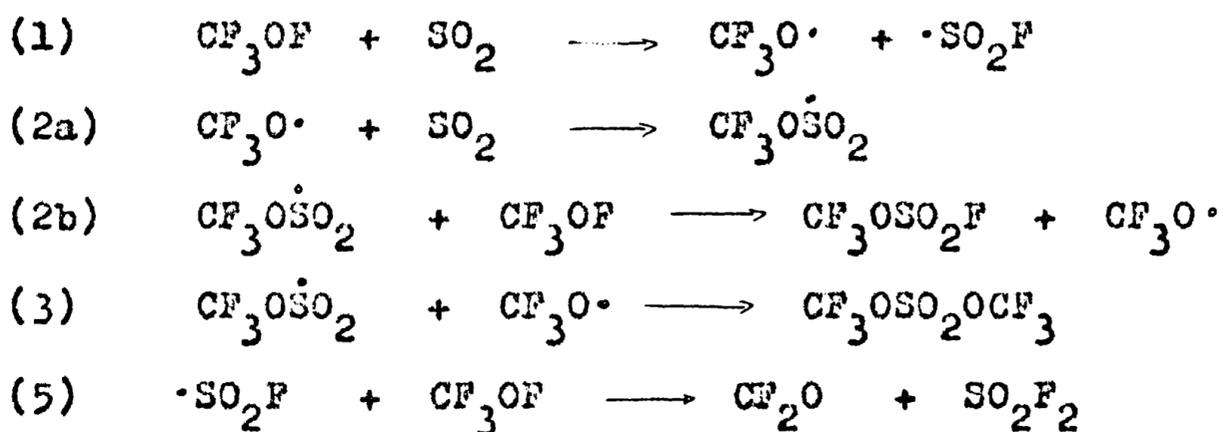
$\sum \Delta P$	$(\Delta P / \Delta t) \times 10$	P_{CF_3OF}	P_{CO}	$k \times 10^5$
7,0	26,2	194,0	60,6	12,5
12,1	27,8	188,9	55,5	14,4
16,8	24,4	184,2	50,8	13,7
21,6	22,2	179,4	46,0	13,7
25,9	19,4	175,1	41,7	13,0
31,0	18,6	170,0	36,6	13,9
35,9	16,8	165,1	31,7	14,0
41,3	13,9	159,7	26,3	13,5
51,6	9,68	149,4	16,0	13,3
57,5	6,99	143,5	10,1	12,8
62,7	4,42	138,3	4,9	12,2

$$\bar{k} = 13,4 \times 10^{-5}$$

TERCERA PARTE.DISCUSION GENERAL1. COMPARACION CON SISTEMAS SIMILARES.a) Otras reacciones del fluoroxiperfluorometano.

Ya se señaló en la introducción de la primera parte que hasta ahora no se habían hecho estudios cinéticos relacionados con el CF_3OF , si se deja de lado el estudio de Porter y Cady²⁰⁾ sobre la transformación de esta sustancia en $(\text{CF}_3\text{O})_2$ y flúor a temperaturas elevadas, y que les permitiera estimar el valor de la energía de la unión O-F.

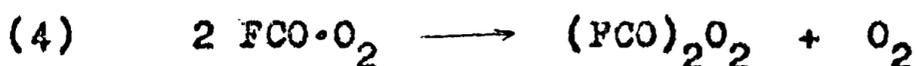
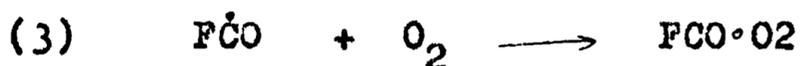
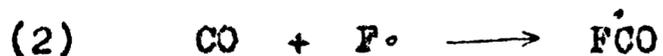
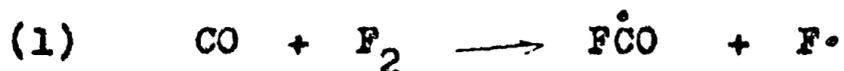
Nuestros resultados sirven de apoyo en favor de los mecanismos propuestos por Pass y Roberts⁶⁾ para las reacciones del CF_3OF con dióxido de azufre y tetrafluoruro de azufre. Estos autores proponían como etapas principales de esas reacciones las siguientes:



y en forma completamente análoga para el tetrafluoruro de azufre. Se ha numerado las etapas en forma similar a las de nuestro sistema, y ello permite ver de inmediato que, a excepción de la etapa de terminación, (3), las demás se corresponden exactamente (ver también la propuesta de Aymonino⁵⁾).

b) Otras reacciones del monóxido de carbono.

Para la reacción térmica del monóxido de carbono con el flúor, estudiada cinéticamente en presencia de oxígeno debido a la alta velocidad de la reacción en ausencia del mismo, se ha propuesto⁷⁾ el siguiente mecanismo:



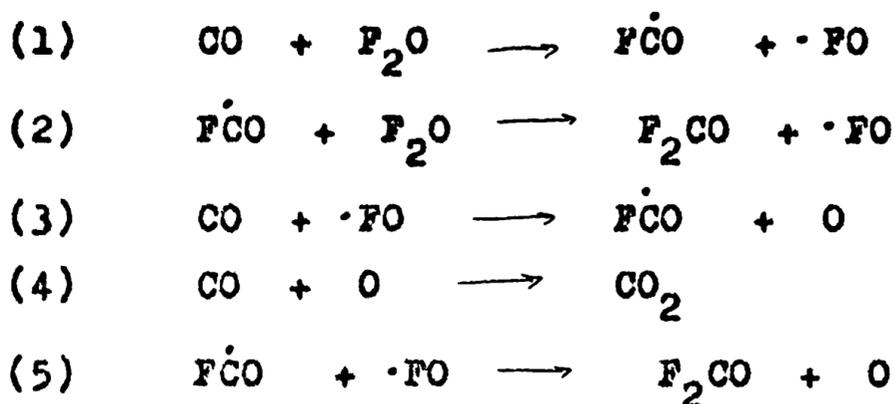
y se ha dado para el proceso (1) la siguiente constante de velocidad:

$$k_1 = 4,7 \times 10^8 \times 10^{-(13.500/4,75 T)} \text{ moles}^{-1} \text{ litros seg}^{-1},$$

con un error en la energía de activación de aproximadamente ± 1.200 cal/mol (si bien los autores no calcularon el error que afecta al factor preexponencial se puede demostrar que éste debe ser del orden de una potencia de diez; ver referencia 11).

Es razonable suponer que en ausencia de oxígeno se plantea una cadena larga cuyas dos primeras etapas son los procesos (1) y (2), que se corresponden con las propuestas para nuestro sistema. Ya se indicó, sin embargo, que en la reacción del CF_3OF el agregado de oxígeno tiene consecuencias completamente distintas. En principio la razón de esta diferencia podría ser atribuida a la inestabilidad del radical $\text{CF}_3\text{OCO O}_2$, que se pondría de manifiesto ya a temperatura ambiente (compárese con el efecto del oxígeno sobre el sistema monóxido de carbono-cloro^{17 b)}). Además, ambas reacciones fueron estudiadas a temperaturas bastante distintas, en razón de la mayor energía de activación de la reacción de iniciación para el CF_3OF .

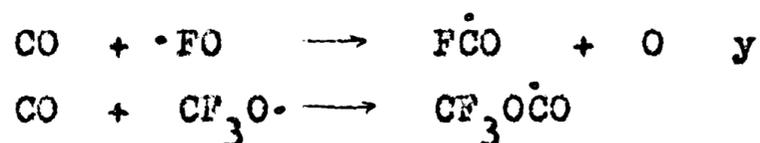
Para la reacción térmica entre el monóxido de carbono y el difluoruro de oxígeno se ha propuesto el siguiente esquema⁸⁾:



83

y se ha estimado una energía de activación de aproximadamente 25,4 kcal/mol para la reacción (1).

De nuevo, puede apreciarse la similitud de las dos primeras etapas. No son semejantes sin embargo las etapas siguientes que son respectivamente:



Esta diferencia era esperable, por un lado por la distinta estabilidad de los radicales FO y CF_3O , y por otro por la posibilidad que aparentemente presenta el radical FO de reaccionar por el lado del flúor, mientras que el radical CF_3O debe necesariamente reaccionar por el lado del oxígeno.

Se puede observar que en las tres reacciones del monóxido de carbono con compuestos fluorados la etapa de iniciación corresponde a la reacción de abstracción de un átomo de flúor. Interesa comprobar qué relación existe entre la energía de la unión que se rompe y la energía de activación correspondiente. Los valores pertinentes están tabulados a continuación:

Unión que se rompe	$E_{\text{unión}}$	E_{act}	Referencias
F-F	37,7	13,5	29; 7.
FO-F	40	25,4	30; 8.
$\text{CF}_3\text{O-F}$	47	28,9	20; este trabajo.

(Las energías están expresadas en kcal/mol).

Se aprecia de inmediato el paralelismo existente entre ambas magnitudes. También puede verse que en los dos casos en que se rompe una unión O-F, tanto las energías de ligadura como las energías de activación son bastante parecidas.

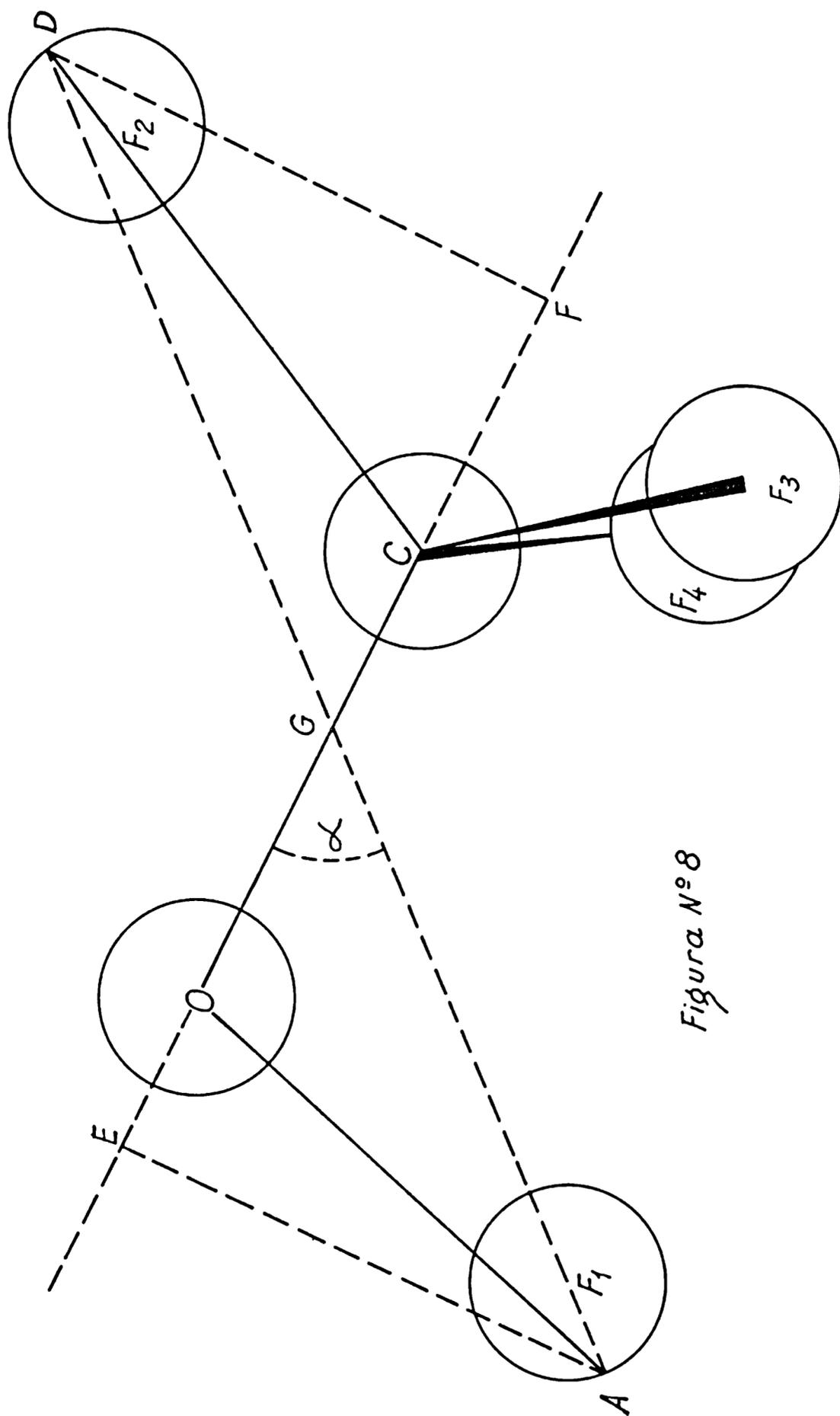


Figura N° 8

2. ESTIMACION DEL FACTOR ESTÉRICO EN LA REACCION BIMOLECULAR ENTRE MONOXIDO DE CARBONO Y FLUOROXIFERFLUOROMETANO, Y COMPARACION CON LAS PREDICCIONES TEORICAS.

El valor encontrado para el factor preexponencial es sorprendentemente alto. Antes de discutir cuál puede ser el origen de esta anomalía, conviene tener una idea del valor del factor estérico implicado en tal factor preexponencial.

Para ello necesitamos en primer lugar estimar los diámetros de cheque de los reactivos. En la bibliografía²⁸⁾ se encuentra:

$$\sigma_{CO} = 3,74 \text{ \AA} , \text{ pero es necesario calcular}$$

σ_{CF_3OF} aprovechando datos estructurales disponibles de las moléculas análogas más adecuadas. Son esos datos:

$$\text{distancia O-F} : 1,41 \text{ \AA} \text{ (tomando la distancia del } F_2O^{31}) .$$

$$\text{distancia C-O} : 1,36 \text{ \AA} \text{ (tomando la distancia del éter perfluorometílico}^{32}) .$$

$$\text{distancia C-F} : 1,32 \text{ \AA} \text{ (de la misma fuente).}$$

$$\text{radio de van der Waals del flúor: } 1,35 \text{ \AA}^{33}) .$$

$$\text{ángulo COF} : 104^\circ \text{ }^{34})$$

$$\text{ángulo FCO} : 110^\circ \text{ }^{35})$$

El cálculo que se describe someramente a continuación está basado en la geometría propuesta por Lagemann, Jones y Woltz³⁶⁾ para el CF_3OF , según se muestra en la Figura N° 8.

$$a) \overline{AE} = \overline{AO} \text{ sen } 76^\circ = 2,68 \text{ \AA}$$

$$\overline{DF} = \overline{OD} \text{ sen } 70^\circ = 2,51 \text{ \AA}$$

$$b) \overline{EO} = \overline{AO} \text{ cos } 76^\circ = 0,66 \text{ \AA}$$

$$\overline{CF} = \overline{CD} \text{ cos } 70^\circ = 0,91 \text{ \AA}$$

$$\overline{FE} = \overline{CF} + \overline{OC} + \overline{OE} = 0,91 + 1,36 + 0,66 = 2,93 \text{ \AA}$$

$$c) (\overline{AE}/\overline{EG}) = (\overline{DF}/\overline{GF})$$

$$\overline{EG} + \overline{GF} = \overline{FE} = 2,93$$

De ambas relaciones sale:

$$\overline{GF} = 1,44 \text{ \AA} ; \overline{EG} = 1,49 \text{ \AA}$$

$$d) \quad (\overline{AE}/\overline{GE}) = \operatorname{tg} \alpha \quad \therefore \quad \alpha = 61^{\circ}5'.$$

$$e) \quad \overline{AG} = (\overline{AE}/\operatorname{sen} \alpha) = 3,08 \text{ \AA}$$

$$\overline{GD} = (\overline{DF}/\operatorname{sen} \alpha) = 2,89 \text{ \AA}$$

$$\overline{AD} = \overline{AG} + \overline{GD} = 5,97 \text{ \AA}$$

Así pues el diámetro de choque del CF_3OF sería aproximadamente $5,97 \text{ \AA}$.

Podemos calcular ahora el número de choques para concentración unitaria:

$$Z_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)^2 (8\pi RT/\mu)^{\frac{1}{2}}, \text{ donde}$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}$$

Queda pues,

$$Z_{AB} = (4,86 \times 10^{-8})^2 (8 \times 3,14 \times 8,31 \times 10^7 \times \frac{28 + 104}{28 \times 104})^{\frac{1}{2}} \text{ T}^{\frac{1}{2}}$$

$$= 2,18 \times 10^{-11} \text{ T}^{\frac{1}{2}} \text{ moléculas}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1}.$$

En otras unidades,

$$Z_{AB} = 6,023 \times 10^{23} \times 2,18 \times 10^{-11} \text{ T}^{\frac{1}{2}} \approx 10^{-3} =$$

$$= 1,31 \times 10^{10} \text{ T}^{\frac{1}{2}} \text{ moles}^{-1} \text{ litros seg}^{-1}$$

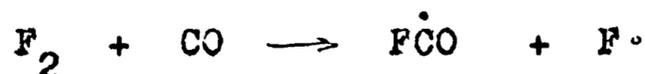
Con esto resulta ser, para $T = 380 \text{ }^{\circ}\text{K}$,

$$Z_{AB} = 2,6 \times 10^{11} \text{ moles}^{-1} \text{ litros seg}^{-1},$$

y por lo tanto el factor estérico P sería:

$$P = A/Z = 0,6$$

Este valor es decididamente alto. Por otra parte son escasos los ejemplos de factores estéricos (o de los correspondientes factores preexponenciales) anormalmente grandes, con el agravante de que los casos conocidos corresponden a reacciones esencialmente distintas a la presente (en especial reacciones de átomos de bromo o de cloro³⁷). Es de hacer notar además que el factor preexponencial ya determinado que mejor se presta para la comparación con el nuestro, es decir el de la reacción:



presenta un valor numérico normal ($4,7 \times 10^8$).

Como en todos los demás aspectos nuestra reacción se interpreta de manera clara y completa de la forma postulada en

este trabajo, y resulta por lo tanto muy difícil cuestionar las conclusiones alcanzadas, resulta razonable suponer que nos encontramos ante una desafortunada acumulación de errores experimentales, agravada por el método obligado de cálculo de los parámetros de la constante bimolecular k_1 .

Admitiendo la suma fortuita de los errores se pueden hacer las siguientes deducciones:

$$A_1^{\frac{1}{2}} = \frac{A_{\text{TERM}}}{A_{\text{FOTOQ}}} = 10^{7,1 \pm (1,4 + 1,0)} = 10^{7,1 \pm 2,4}$$

$$A_1 = 10^{14,2 \pm 4,8} \text{ moles}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1} = \\ = 10^{11,2 \pm 4,8} \text{ moles}^{-1} \text{ litros seg}^{-1}.$$

$$\frac{1}{2} q_1 = q_{\text{TERM}} - q_{\text{FOTOQ}} = 14.440 \pm (2.300 + 1.400) \\ = 14.400 \pm 3.700 \text{ cal mol}^{-1}.$$

$$q_1 = 28.900 \pm 7.400 \text{ cal mol}^{-1}.$$

La discrepancia que nos preocupaba quedaría así salvada por el elevado margen de error. El valor predicho por la teoría del estado de transición³⁸⁾ para el factor estérico en una reacción entre una molécula lineal y una no lineal para dar un complejo activado no lineal es de 3×10^{-4} , con lo que nuestro factor preexponencial esperable debería ser del orden de:

$$A = P Z = 8 \times 10^7 \text{ moles}^{-1} \text{ litros seg}^{-1},$$

valor que está incluido dentro del margen de error a que nos lleva nuestro método de cálculo de A_1 .

Dr. Blesa

- 1) Nomenclatura recomendada por el Comité de Nomenclatura de Moléculas Altamente Fluoradas de la Sociedad Americana de Química. Ver: J.H.Prager y P.G.Thompson, J.Am.Chem.Soc. 87, 230 (1965).
- 2) K.B.Kellog y G.H.Cady, J.Am.Chem.Soc. 70, 3986 (1948).
- 3) Ch.J.Hoffman, Chem.Revs. 64, 91 (1964)
- 4) a) L.C.Duncan y G.H.Cady, Inorg.Chem. 3, 850 (1964);
b) L.C.Duncan y G.H.Cady, Inorg.Chem. 3, 1045 (1964);
c) J.M.Shreeve, L.C.Duncan y G.H.Cady, Ibid,4, 1516 (1965);
d) W.H.Hale y S.M.Williamson, Ibid. 4, 1342 (1965).
- 5) P.J.Aymonino, Chem.Comms 1965, 241.
- 6) G.Pass y H.L.Roberts, Inorg.Chem. 2, 1012 (1963).
- 7) J.M.Heras, A.J.Arvia, P.J.Aymonino y H.J.Schumacher, Z.phys. Chem. N.F., 28, 314 (1961); Anales Asoc.Quím.Arg. 50, 1 (1962).
- 8) A.J.Arvia, P.J.Aymonino y H.J.Schumacher, Z.phys.Chem. N.F. 51, 170 (1966).
- 9) Sobre el tratamiento del problema del espacio muerto en ciertos sistemas cinéticos véase por ejemplo P.J.Robinson, Trans. Far.Soc. 61, 1655 (1965).
- 10) P.J.Aymonino, J.Inorg.& Nuclear Chem. 27, 2675 (1965).
- 11) J.M.Heras, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 1960.
- 12) E.L.Varetti y P.J.Aymonino, Anales Asoc.Quím.Arg., en prensa.
- 13) R.Gatti, E.Staricco, J.E.Sicre y H.J.Schumacher, Z.phys. Chem. N.F. 35, 343 (1962).
- 14) E.Castellano y H.J.Schumacher, Z.phys.Chem. N.F. 40, 51 (1964).
- 15) E.H.Staricco, J.E.Sicre y H.J.Schumacher, Z.phys.Chem. N.F. 31, 385 (1962).
- 16) S.W.Benson, The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill, 1960.

- 17) a) R.Gatti y H.J.Schumacher, Z.phys.Chem. N.F. 55, 148 (1967).
b) Sobre la influencia del oxígeno en la fotólisis de mezclas de cloro y monóxido de carbono, ver: W.Brenschede, Z.phys.Chem. B 41, 237, 254 (1938) y referencias citadas en esos trabajos.
- 18) F.J.Aymonino, Simposio Internacional de Mecanismos Básicos en Fotoquímica y Fotobiología, Caracas, 1967.
- 19) E.L.Varetti y P.J.Aymonino, Chem.Comm. 1967, 680.
- 20) R.S.Porter y G.H.Cady, J.Am.Chem.Soc. 79, 5628 (1957).
- 21) N.N.Semenov, Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. I, Princeton University Press, 1958.
- 22) Este es el valor de la energía de unión C-O en el CH₃OH, tomado de la referencia 21.
- 23) H.J.Schumacher, Simposio Internacional de Mecanismos Básicos en Fotoquímica y Fotobiología, Caracas, 1967.
- 24) a) F.A.Hohorst y J.M.Shreeve, J.Am.Chem.Soc. 89, 1809 (1967);
b) R.L.Cauble y G.H.Cady, J.Am.Chem.Soc. 89, 1962 (1967).
- 25) C.I.Merrill y G.H.Cady, Second International Symposium on Fluorine Chemistry, American Chemical Society, 1962, p. 414, citado en la referencia 2.
- 26) W.Hogdman, Handbook of Chemistry and Physics, 41 Edición, Chemical Rubber Publishing Co., 1959.
- 27) E.J.Parah, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 1967.
- 28) J.M.Horas, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, y referencia allí citada.
- 29) F.A.Cotton y G.Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 2nd. Edition, Interscience, 1966.
- 30) A.Arkell, R.R.Reinhard y L.P.Larson, J.Am.Chem.Soc. 87, 1016 (1965) y referencias allí citadas.

- 31) L.Pierce, R.Jackson y N.Di Cianni, J.Chem.Phys. 35, 2240 90
(1961).
- 32) L.E.Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, The Chemical Society, Londres, 1958.
- 33) T.Moeller, Química Inorgánica, Editorial Reverté, 1959.
- 34) Este valor está tomado de la molécula de F_2O (referencia 31)
- 35) Valor del éter perfluorometílico (referencia 32)
- 36) R.T.Lagemann, E.A.Jones y P.J.A.Woltz, J.Chem.Phys. 20,
1768 (1952).
- 37) Z.G.Szabó, Advances in the Kinetics of Homogeneous Gas Reactions, Methuen & Co., Londres, 1964.
- 38) S.W.Benson, The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill, 1960.
- 39) E.L.Varetti y P.J.Aymonino, J.Am.Chem.Soc., en prensa.
- 40) J.G.Calvert y J.N.Pitts, Photochemistry, John Wiley, 1966.