

MINISTERIO DE EDUCACION Y JUSTICIA DE LA NACION  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



LA CINETICA DE LA REACCION FOTOQUIMICA ENTRE  
TRIFLUORMONOCOROETILENO Y CLORO.

T E S I S

P O R

NELLY RODES BERGAMIN

1 9 6 0

Este trabajo realizado en el  
Instituto Superior de Investigaciones  
de esta Facultad, es presentado a  
las autoridades de la misma para  
optar al título de Dr. en Química

Padrino de tesis

Profesor Dr. HANS SCHULACHER

Quiero dejar constancia de mi profundo reconocimiento hacia el Profesor Dr. Hans Schumacher, quien hizo posible la realización de este trabajo, contribuyendo con su reconocida capacidad a que el mismo se materializara. Brindándome al mismo tiempo, la oportunidad de ampliar mis conocimientos en un lugar de trabajo, en el que he encontrado colaboración y orientación.-

Hago extensivo mi reconocimiento al Dr. Enrique Castellano, quien con sus enseñanzas guió mi inexperiencia y encauzó mis conocimientos, permitiendo así llevar a término este trabajo.-

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, que al concederme una beca para realizar este estudio, hizo posible mi entera dedicación al mismo.-

Y, a todas aquellas personas que de una u otra manera prestaron su colaboración.-

A MIS PADRES

A MI HERMANA

## INTRODUCCIÓN

Hasta el presente se han realizado numerosos trabajos de halogenaciones fotoquímicas de hidrocarburos saturados, no saturados y algunos de sus derivados clorosustituidos. Así en la bibliografía consignada en 1) 2) y 3) se encuentra abundante información, sobre una serie de investigaciones sistemáticas, acerca del comportamiento fotoquímico del Cloro y Bromo frente a hidrocarburos. Estas investigaciones se han realizado con el propósito de establecer las ecuaciones de velocidad de las reacciones y sus mecanismos respectivos.-

Un estudio comparativo de las mismas indica, que las reacciones de los hidrocarburos con halógenos bajo la influencia de luz de una longitud de onda determinada, tienen lugar generalmente por un mecanismo de cadena. Por lo tanto se trata de reacciones muy afectadas por la presencia de impurezas, las que revelan su influencia a través de períodos de inducción. Su eficiencia cuántica oscila dentro de un amplio rango de valores, lo que se encuentra determinado por el halógeno y el hidrocarburo que intervienen en la reacción, así como por el medio y la temperatura. La presencia de Oxígeno generalmente inhibe la reacción fotoquímica, sin embargo según la naturaleza del hidrocarburo puede observarse en ciertos casos, una oxidación sensibilizada por el halógeno.-

El presente trabajo trata del estudio de la reacción fotoquímica entre Trifluoromonocloroetileno y Cloro .

Habiendo sido estudiada la cloración del monocloroetileno por Schumacher H.J. y Schmitz H. <sup>4)</sup>, se ha abordado el estudio de esta reacción con el propósito de establecer, si el reemplazo de átomos de Hidrógeno por átomos de Fluor produce algún cambio fundamental en la cinética de reacción.-

Cuando este trabajo se encontraba en su etapa final llegó a nuestro conocimiento, un estudio de fotocloración del trifluormonocloroetileno, realizado por Bunbury, Lacher y Park <sup>5)</sup>. Sin embargo esta circunstancia no alteró el plan de nuestras experiencias, ya que, en el trabajo mencionado se ha utilizado una técnica experimental criticable.-

Así en la totalidad de las experiencias que han realizado aparecen períodos de inducción, que no se reproducen en la misma forma en los distintos ensayos. Siendo la reacción muy sensible a las impurezas, esos períodos de inducción pueden haber sido originados por deficiente purificación de los reactivos, por introducción de impurezas a través del uso de llaves de vidrio lubricadas con siliconas y grasa Halocarbon, o por el empleo de un manómetro de líquidos para seguir la reacción.-

Por otra parte, han trabajado sin emplear termotato, lo que impide el control de temperatura durante las experiencias. No pueden de esta manera determinar su influencia en los resultados obtenidos. Tampoco pueden calcular el coeficiente de temperatura y la energía de activación aparente de la reacción total.-

Como fuente de energía luminosa han utilizado una lámpara de mercurio de 400 watts y una de tungsteno de 1000 watts.

La luz de la lámpara de mercurio se usó sin filtrar, salvo en una ocasión en que se utilizó un filtro Corning N° 5850, para eliminar las líneas 546 y 578  $m\mu$ . Con la lámpara de tungsteno, se usaron alternativamente filtros Corning N° 5850 y 5113 que transmiten entre 300 - 480  $m\mu$  y entre 360 - 470  $m\mu$  respectivamente. Al trabajar con luz no monocromática, es imposible el conocimiento exacto de la fracción de luz absorbida por el sistema, que es función del coeficiente de absorción molar del Cloro, el que a su vez varía con la longitud de onda. En consecuencia tampoco podrá determinarse correctamente la eficiencia cuántica de la reacción.-

En virtud de estas consideraciones podemos establecer, que en las condiciones experimentales utilizadas por esos autores, no pueden obtenerse conclusiones cuantitativas correctas.-

.....

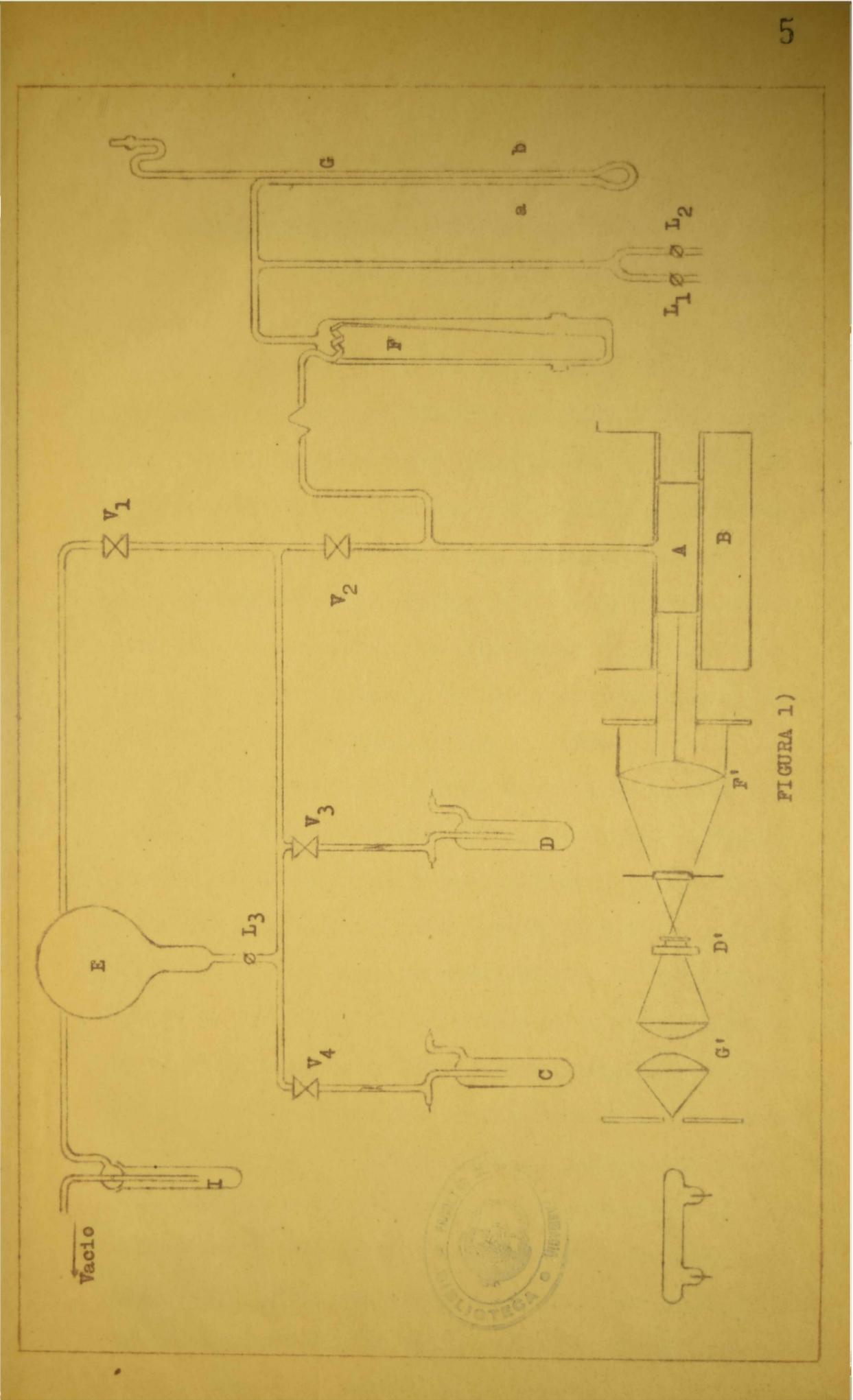
### APARATO UTILIZADO

En ensayos preliminares hemos observado, que inmediatamente después de exponer a la luz el sistema trifluoromonocloroetileno - Cloro, se produce una rápida reacción con disminución de presión. Es posible entonces seguir esta reacción con un método manométrico.-

El rango de temperaturas elegido para la realización de los ensayos es el de 30 - 60°C. Se eligió esta zona de temperaturas porque en ella no se produce reacción térmica con velocidad apreciable.-

Los mismos ensayos preliminares indicaron que se trata de una reacción con elevado valor de la eficiencia cuántica, muy sensible a la presencia de impurezas. En consecuencia además de purificar cuidadosamente los reactivos, debe eliminarse del aparato destinado al estudio de la reacción, toda posibilidad de impurificación de los mismos. Con ese motivo se han utilizado válvulas de aluminio con vástago de níquel y asiento y empaquetaduras de Teflon. Mientras que para seguir el curso de la reacción, se ha utilizado un manómetro a espiral de cuarzo según Bodenstein, que actúa como instrumento de cero. Se elimina de este modo la impurificación de los reactivos por contacto con líquidos manométricos.-

En la, figura 1) se observa un esquema del aparato destinado al estudio cinético de esta reacción. En su construcción se han utilizado las experiencias acumuladas en los ensayos preliminares mencionados. Este aparato guar-

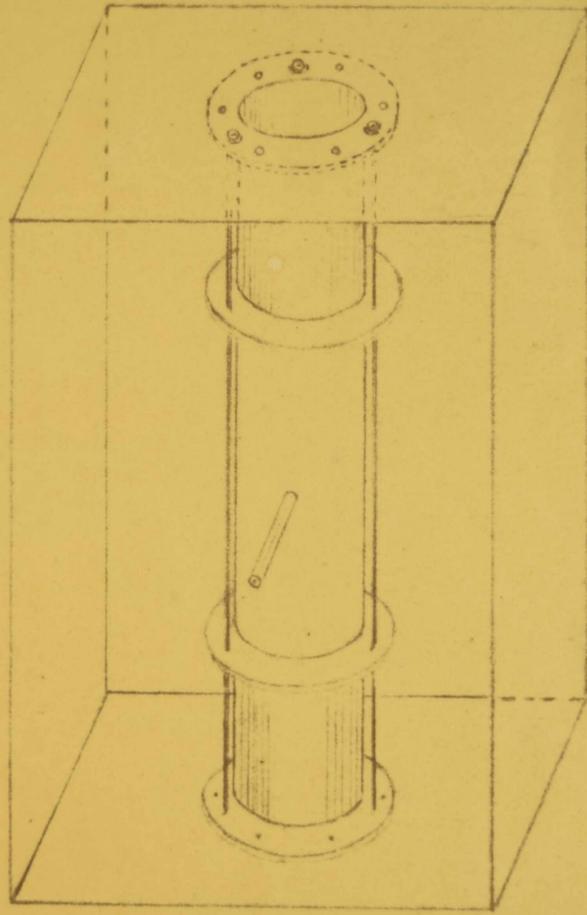


da semejanza con el utilizado en este Instituto en el estudio de la reacción fotoquímica entre tetrafluoroetileno y Cloro.-

Como recipiente de reacción (A) se ha utilizado una cubeta de cuarzo cilíndrica, de caras frontales paralelas, con una longitud de 15 centímetros, un diámetro de la cara frontal de 4 centímetros y un volumen de 170 centímetros cúbicos. Esta cubeta se une mediante capilares de cuarzo a un manómetro espiral, que actúa como instrumento de cero (F), el cual está a su vez conectado al de mercurio (G). Por medio de la válvula  $V_2$  se aísla el recipiente de reacción y el manómetro del sistema de vacío.-

La cubeta está contenida en un termostato de bronce con tapa (B), de paredes delgadas y forma rectangular de 25 centímetros de alto, 30 centímetros de largo y 20 centímetros de ancho. En la pared anterior y posterior presenta aberturas cilíndricas, que coinciden con las caras frontales de la cubeta, la que es mantenida en su posición mediante varillas y juntas de goma convenientes, que se fijan a las paredes del termostato. Por medio de estas aberturas se permite el acceso de luz al interior del recipiente de reacción, sin que en ningún momento el haz atraviese el líquido termostático. Como líquido termostático se ha utilizado agua. Se controla su temperatura mediante un termo regulador de tolueno - mercurio y un relés, ambos de diseño convencional. Su lectura se realiza en un termómetro de mercurio, graduado a la décima de grado. En la figura 2) se observa la dis-

FIGURA 2) ( Vista superior)



posición de la cubeta en el interior del termostato.--

Los reactivos se hallan almacenados en las trampas de vidrio Firex (C) y (D), mantenidas a la temperatura del hielo seco. Cada una de ellas se comunica con el recipiente de reacción a través de las válvulas  $V_3$  y  $V_4$ . Las uniones de  $V_3$  y  $V_4$  se realizan mediante tubos de vidrio Firex de 10 milímetros de diámetro.--

El balón (E) de dos litros de capacidad que sirve para almacenar Oxígeno, se comunica con el recipiente de reacción por medio de la llave de vidrio  $L_3$ .--

La válvula  $V_1$  aísla las partes del aparato descritas del sistema de vacío, el cual está constituido por una bomba difusora de mercurio y una bomba mecánica. Por medio de la trampa (I) enfriada con aire líquido, se impide la llegada de productos nocivos a la bomba.--

Las válvulas  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  y  $V_4$  utilizadas en el aparato son por el motivo ya indicado, de aluminio, con vastago de níquel y asiento y empaquetaduras de teflon. En la figura 3) se observa un esquema de las mismas.

Las llaves esmeriladas utilizadas son de vidrio Firex, lubricadas con grasa Halocarbon.--

Como fuente de energía luminosa se ha utilizado una lámpara de arco de mercurio Q - 700 Hanau, que enciende en posición end-on, con un consumo de 4,8 amper y 119 voltios. Una resistencia en serie variable permite regular su funcionamiento.--

La lámpara se orienta de tal manera que quede a la altura de las aberturas del termostato, y entre ambos se dis-

ESQUEMA DE LAS VALVULAS

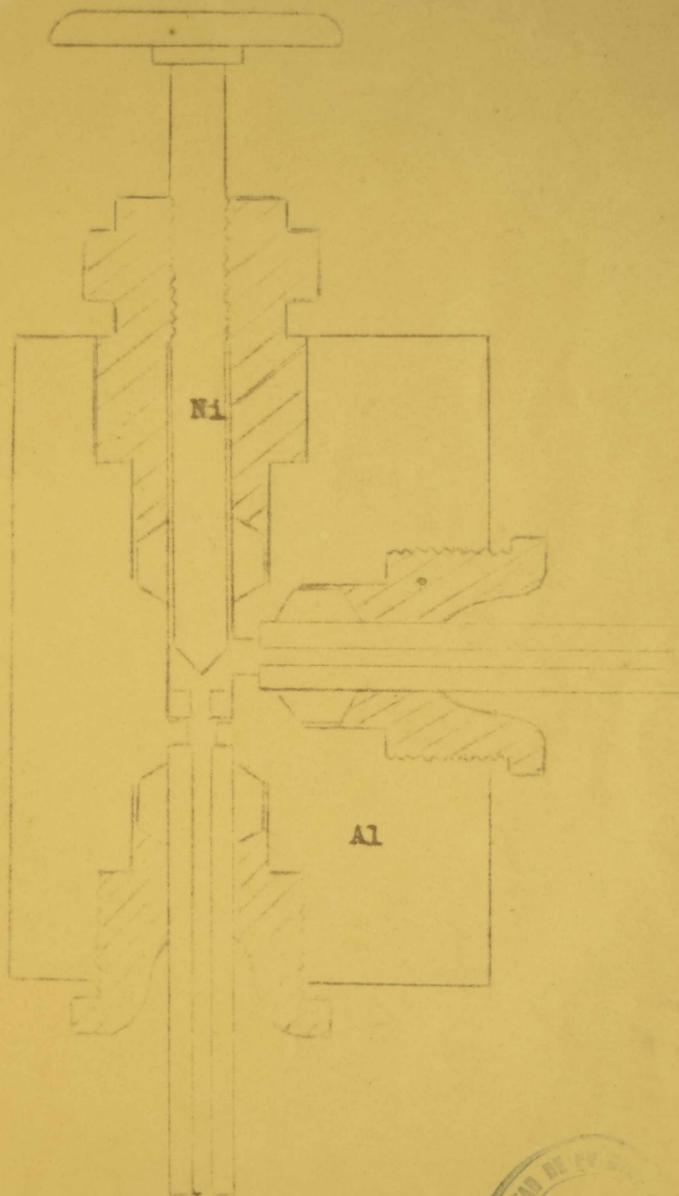


FIGURA 3)



ponen los demás elementos del sistema óptico que proporcionarán luz paralela y monocromática. Así mediante la combinación de filtros Schott BG 12 (4 mm.) y GG 15 (2 mm.) se obtiene luz de 4360 Å°, exenta de todas otras radiaciones. Mientras que por medio de las lentes (G') y (F'), diafragma móvil y diafragma fijo se consigue luz paralela. Por último el obturador fotográfico (D'), intercalado en la trayectoria del haz, permite iluminar el recipiente de reacción a voluntad.-

.....

### MEDIDA DE LA INTENSIDAD LUMINOSA

El conocimiento de la eficiencia cuántica requiere que se realice una medida de la intensidad luminosa que llega al recipiente de reacción.-

Hemos utilizado con ese fin, una termopila Moll (de 2 cm. de diámetro y  $3,14 \text{ cm}^2$  de área), conectada a un galvanómetro Goerz de sensibilidad  $7,8 \cdot 10^{-9}$  amper/mm., conjunto que se ha calibrado utilizando una lámpara de filamento de Carbono C -809, del Bureau of Standards de E.E.U.U.

El procedimiento aconsejable para la calibración de acuerdo a las instrucciones del Bureau of Standards del 20 de agosto de 1959, es el siguiente:

Se coloca la lámpara de filamento de carbono, en un portalámparas en posición vertical (la lámpara lleva grabados en un lado un trazo y en el lado opuesto un círculo y un trazo), se la orienta de tal manera que el círculo grabado, quede en posición opuesta a la termopila.-

Por detrás de la lámpara a un metro de distancia, se dispone un paño negro de un metro por un metro, y por delante a 25 centímetros se coloca una placa negra opaca de un metro por un metro, con una abertura rectangular de 10 centímetros de ancho y 15 centímetros de alto; un diafragma móvil permite abrir o cerrar esta abertura.-

A dos metros de distancia, del centro de la lámpara se coloca la termopila.-

La lámpara se alimenta con corriente continua de 220 voltios, la regulación del consumo de la misma se consigue mediante resistencias convenientemente dispuestas.-

El flujo radiante entregado por la lámpara de filamento de carbono, depende de la potencia eléctrica consumida. Los valores certificados por el Bureau of Standards son los siguientes:

Amp.	Voltios	Flujo radiante a 2 metros
0,25	81,22	$41,2 \cdot 10^{-6}$ watt/cm. <sup>2</sup>
0,30	95,49	$59,7 \cdot 10^{-6}$ "
0,35	109,77	$82,2 \cdot 10^{-6}$ "

La potencia se mide en la forma convencional, utilizando un voltímetro Weston (50 mv. con resistencia en serie para 150 volt, 20 divisiones) y un amperímetro Siemens Halske ( con shunt para 1,5 amp., 150 div.).--

No pudiendo reproducir exactamente los valores de intensidad y tensión de alimentación de la lámpara, suministrados por el Bureau, se optó por reproducir las potencias eléctricas consumidas.--

Las medidas se realizan de la siguiente manera:

Estando el diafragma cerrado, se hace funcionar la lámpara de filamento de carbono, cuando entra en régimen se leen los valores de intensidad y voltaje.--

Cuando el sistema galvanómetro - termopila se estabiliza, se hace incidir la luz sobre la termopila leyendo la correspondiente deflexión sobre el galvanómetro.--

Los valores obtenidos en una serie de medidas son los que figuran a continuación: V es la tensión en voltios; i intensidad en ampers; w consumo en watts de la lámpara y Δ es la deflexión del galvanómetro.--

1)	i	V	W	$\Delta d$	
	0,255	79,3	20,22	18	
	0,255	79,3	20,22	18	
	0,256	79,6	20,37	21	
	0,257	80,0	20,56	20	
	0,255	79,5	20,27	19	
					$\Delta d_m = 19,2$
2)	0,305	93,8	28,61	29	
	0,306	93,8	28,7	29	
	0,305	93,8	28,61	30	
	0,306	93,8	28,7	29	
	0,305	93,8	28,61	29	
					$\Delta d_m = 29,2$
3)	0,355	107,5	38,20	40	
	0,355	107,8	38,26	39	
	0,356	108,0	38,45	40	
	0,356	108,0	38,45	40	
	0,356	108,0	38,45	40	
					$\Delta d_m = 39,8$

Cuando la lámpara opera en las condiciones especificadas en 1), la superficie total de termopila recibe  $129,3 \times 10^{-6}$  watts, conocido el  $\Delta d$  correspondiente, se deduce que a una deflexión de una división del galvanómetro corresponde:  $6,37 \cdot 10^{-6}$  watts.--

En las condiciones especificadas en 2) recibe  $187,4 \cdot 10^{-6}$  watts a una división corresponde entonces:  $6,42 \cdot 10^{-6}$  watts.--

Finalmente, para los valores obtenidos en 3) con 258,1 watts incidentes, a una división corresponde  $6,48 \cdot 10^{-6}$  watts. El promedio de los valores obtenidos en 1), 2) y 3) conduce a la siguiente relación: 1 división del galvanómetro es igual a  $6,54 \cdot 10^{-6}$  watts.

La instalación descrita para la calibración de la termopila, ha permitido determinar la fracción de luz incidente transmitida por una malla metálica, pintada de negro, con la cual se ha de reducir luego, la luz incidente en el recipiente de reacción en una cantidad conocida.

Para ello se coloca la malla delante de la termopila y procediendo de una manera similar a la descrita en la calibración, se obtienen en una serie de medidas los siguientes valores:

1) Con malla

i	V	$\Delta d$	
0,355	108	13,5	
0,355	108	14,0	
0,355	108	14,0	
0,355	108	14,5	$\Delta d_m = 14,0$

Sin malla

0,355	108	41,0	
0,355	108	40,0	
0,355	108	40,0	$\Delta d_m = 40,0$

2) Con malla

0,305	93,8	10,0	
0,305	93,8	10,5	
0,303	93,8	10,0	$\Delta d_m = 10,1$

Sin malla

$i$	$V$	$\Delta\alpha$	
0,305	93,8	28,0	
0,305	93,8	28,0	
0,305	93,8	28,0	$\Delta\alpha_m = 28,0$

Comparando para una misma potencia consumida por la lámpara, la deflexión media del galvanómetro sin haber interpuesto la malla en el camino del haz, con la obtenida al colocar la malla, se puede determinar el porcentaje de la luz transmitida por la misma.-

Así, para los valores obtenidos en 1) la malla transmite el 34,7%, mientras que para los valores obtenidos en 2) el 36,0%; el promedio de ambos valores permite establecer que la malla transmite el 35% de la luz incidente.-

Utilizando la termopila calibrada, se procede a medir la intensidad luminosa que llega al recipiente de reacción. Para ello, se coloca la termopila, delante de la abertura del termostato que contiene la cubeta de reacción, se enciende luego la lámpara de mercurio y cuando la misma se halla en régimen, se hace incidir la luz sobre la termopila leyendo el  $\Delta\alpha$  correspondiente en el galvanómetro.-

En el cuadro siguiente se consignan los valores obtenidos, donde  $V$  e  $i$  se refieren ahora, a la tensión entre electrodos e intensidad de la lámpara de mercurio.

1)	$V$	$i$	$\Delta\alpha$	2)	$V$	$i$	$\Delta\alpha$
	115	5	9,25		115	5	8,5
			9,5				8,5
			9,25				8,25

V	i	$\Delta\alpha$	V	i	$\Delta\alpha$	
		9,5			8,5	
		9,5			8,5	
					8,25	
		$\Delta\alpha_m = 9,36$			$\Delta\alpha_m = 8,41$	
3)			4)			
	115	5	9,5	115,5	5,2	9,25
			8,8			8,75
			9,0			8,75
			9,25			8,00
			9,25			8,25
			9,0			9,0
						9,0
		$\Delta\alpha_m = 9,13$			$\Delta\alpha_m = 8,71$	
5)						
	115	5	8,75			
			8,5			
			8,0			
			8,25			
			8,75			
			8,75			
		$\Delta\alpha_m = 8,5$				

El promedio de los  $\Delta\alpha$  observados es igual a 8,81 divisiones. Como el área del haz luminoso es  $3,62 \text{ cm}^2$  y el área de la termopila  $3,14 \text{ cm}^2$ , la deflexión observada en el galvanómetro, si la termopila recibiera toda la energía del haz sería: 10,2 divisiones. En consecuencia la energía incidente en el recipiente de reacción es:  $I_0 = 66,7 \cdot 10^{-6} \text{ watts}$ .

$$6,54 \cdot 10^{-6} \text{ watt } \frac{3,64}{3,14}$$

Un 10% de la misma, se consume, por absorción y reflexión de luz en la ventana frontal del recipiente de reacción, esto se pudo determinar midiendo la energía del haz incidente y la del haz emergente, teniendo en cuenta que en estas condiciones atraviesa dos ventanas.-

Periodicamente durante el transcurso del trabajo se repitieron estas medidas, para controlar la constancia de la intensidad luminosa.-

La fracción de luz incidente absorbida por el sistema se calculó en función de la presión de cloro, conociendo el coeficiente de extinción molar  $\epsilon$  del mismo, para la longitud de onda usada en el trabajo (4360  $\text{\AA}$ ), y la longitud del recipiente de reacción.-

Con valores de:  $1631 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ cm}^3$  para  $\epsilon$  y 15cm para la longitud del recipiente, se obtuvo la siguiente expresión, que ha sido deducida para la temperatura de las experiencias (  $T = 30^\circ\text{C}$  ).-

$$\log \frac{I_0}{I_t} = 0,013 \cdot P_{\text{Cl}_2}$$
 (expresada en centímetros de mercurio).-

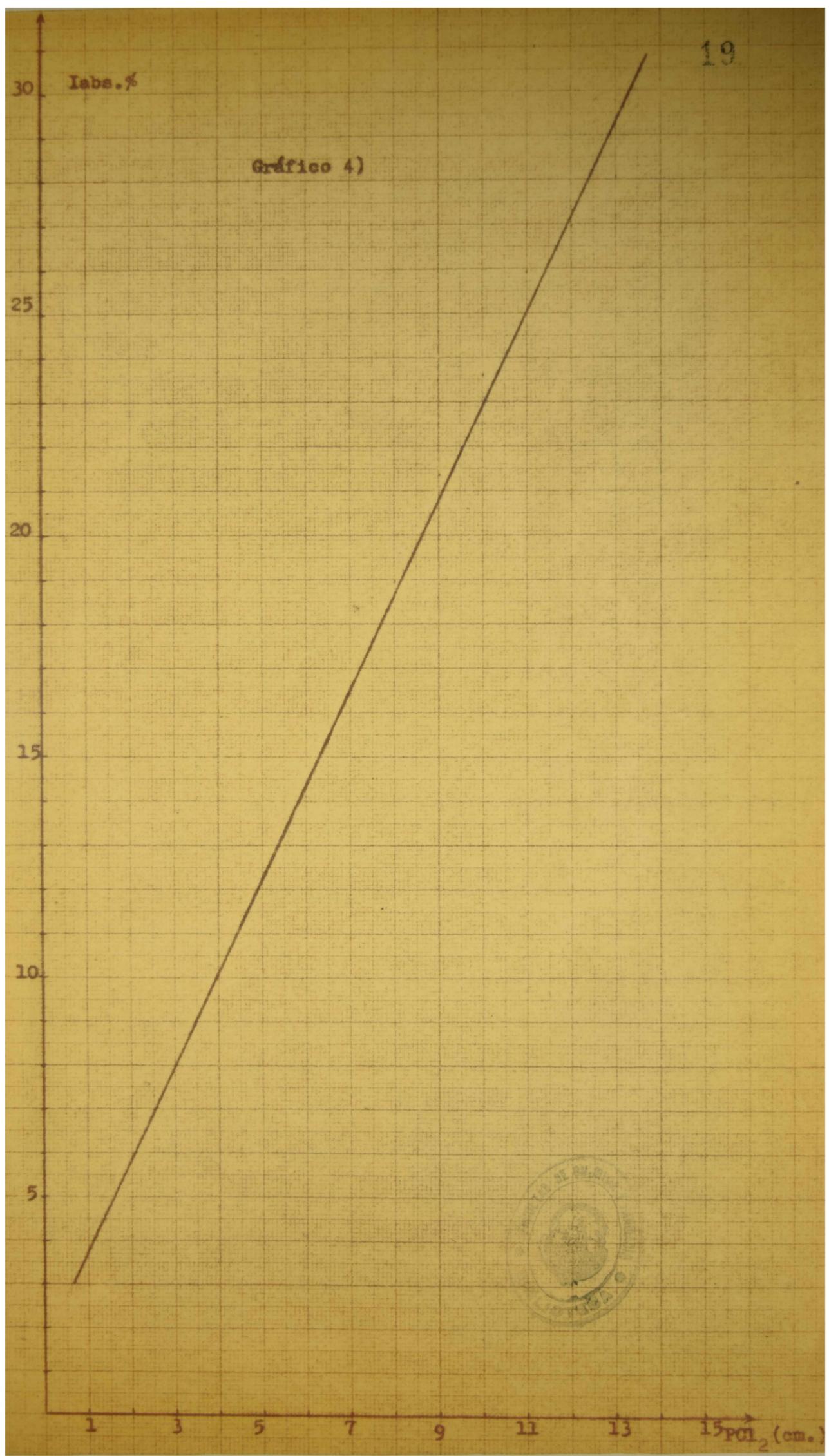
Los valores calculados para la cantidad de luz absorbida son los que figuran a continuación:

p (cm.)	$\log \frac{I_0}{I_t}$	$\frac{I_0}{I_t}$	It%	Iabs.%
1	0,013	1,0304	97,04	2,96
2	0,026	1,062	94,16	5,84
3	0,039	1,094	91,40	8,60
4	0,052	1,127	88,55	11,41
5	0,065	1,161	86,13	13,87
6	0,078	1,197	83,54	16,46
7	0,091	1,233	81,10	18,90

p (cm.)	$10g \frac{I_0}{I_t}$	$\frac{I_0}{I_t}$	$I_t\%$	I abs. %
8	0,104	1,271	78,67	21,33
9	0,117	1,309	76,40	23,60
10	0,1300	1,349	74,12	25,88
11	0,1365	1,369	73,04	26,96
12	0,143	1,390	71,94	28,06
13	0,156	1,432	69,83	30,17
14	0,169	1,476	67,75	32,25
15	0,182	1,521	65,74	34,26
16	0,209	1,618	61,80	38,20
17	0,221	1,664	60,09	39,91
18	0,234	1,714	58,34	41,66
19	0,247	1,766	56,62	43,38
20	0,260	1,820	54,94	45,06
21	0,273	1,875	53,33	46,67
22	0,286	1,932	51,75	48,25
23	0,300	1,995	50,12	49,88
24	0,312	2,051	48,75	51,25
25	0,325	2,092	47,80	52,20
26	0,339	2,183	45,81	54,19
27	0,351	2,244	44,55	55,44
28	0,365	2,316	43,15	56,85
29	0,377	2,385	41,92	58,08
30	0,390	2,455	40,73	59,27
31	0,404	2,535	39,44	60,56
32	0,416	2,606	38,37	61,63

Con estos valores se construyó el gráfico de la figura 4), que permite conocer la fracción de luz incidente que es absorbida por el sistema, para cualquier valor de la presión del cloro.-

.....



## REACTIVOS

### TRIFLUORMONOCOLOROETILENO

El trifluormonocloroetileno forma un polímero llamado Hostaflón en la literatura alemana y Kel -F en la americana. Como la mayoría de los polímeros de los fluorcarbonos, éste se puede descomponer por acción térmica a baja presión. Así, se ha indicado<sup>6)</sup> que el calentamiento del politrifluormonocloroetileno entre 400 - 600°C conduce a la obtención del monómero. Sin embargo el rendimiento de ese proceso no es total, pues se mencionan otros productos. Observación que se ha comprobado experimentalmente, ya que hemos utilizado como método de obtención del trifluormonocloroetileno la descomposición térmica.-

Con ese fin hemos construido un aparato totalmente de vidrio Pirex, las uniones del cual se han hecho mediante soldaduras. En la figura 6) se observa un esquema del mismo.-

La cámara de descomposición 1), de vidrio Pirex se une al resto del aparato mediante un tubo de 12 milímetros de diámetro. Su calentamiento se realiza mediante un horno eléctrico, 2). La temperatura de la cámara de descomposición, se regula por medio de un auto transformador variable, mientras que su lectura se realiza en un pirómetro termoeléctrico calibrado.-

Por medio de guías adecuadas el horno se puede desplazar verticalmente. De esa manera es posible calentar sucesivamente pequeñas porciones del polímero, regulando así

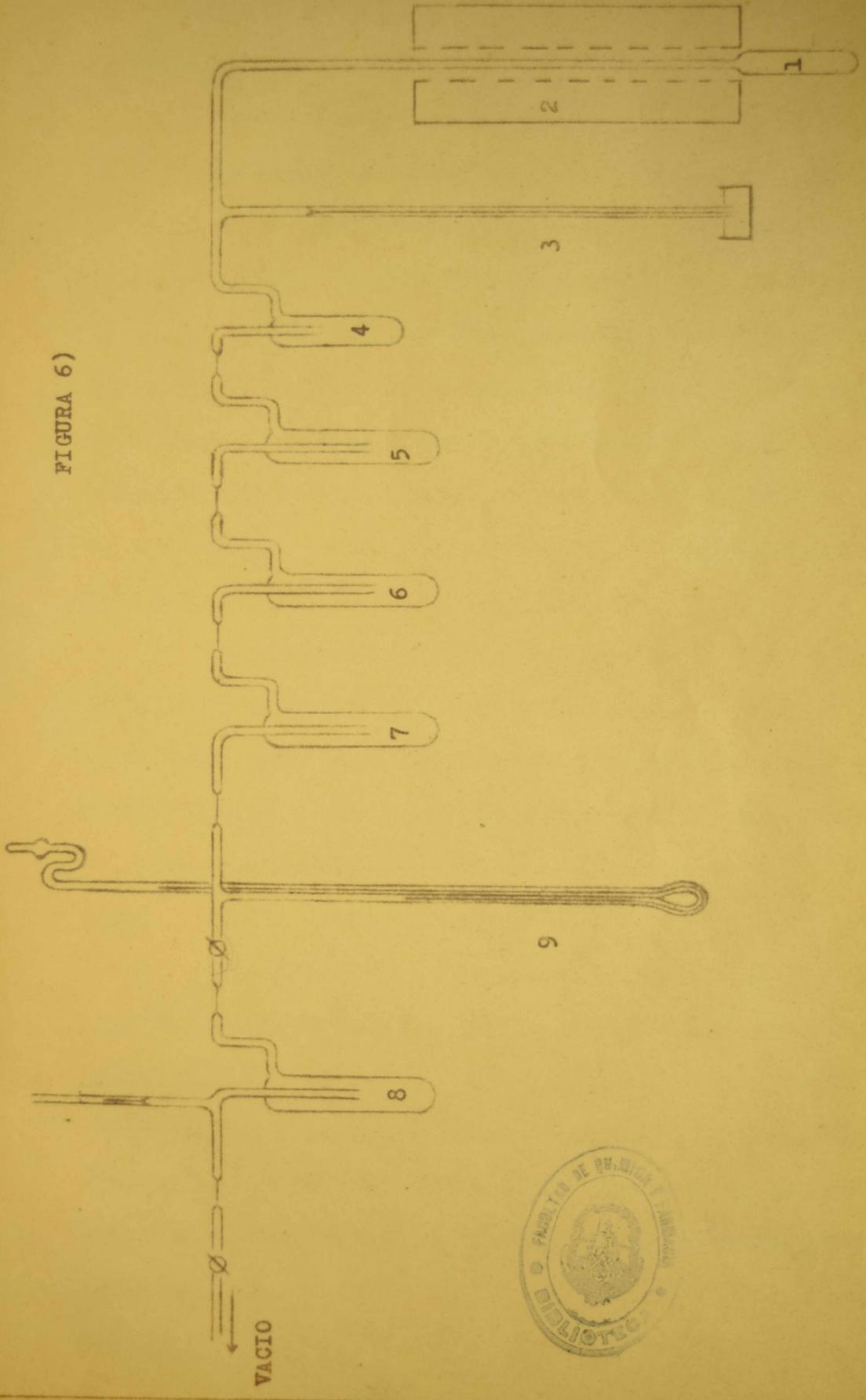


FIGURA 6)



su descomposición.-

El manómetro 3) controla la presión en la cámara de descomposición. Los productos pesados que se originan en la misma, se recogen en la trampa 4) mantenida a temperatura ambiente. Mientras que el monómero es recogido en la trampa 5) enfriada a  $-78^{\circ}\text{C}$ . Mediante el tren de trampas 6, 7 y 8 se realiza su purificación. Esto se consigue destilándolo por tres veces desde  $-95^{\circ}\text{C}$  a aire líquido, reteniendo cada vez solamente la fracción media. En cada una de estas etapas se realiza el control, de pureza mediante medida de tensión de vapor en el manómetro 9).-

El producto final es recogido en la trampa 8) donde se conserva a  $-78^{\circ}\text{C}$ . Antes de colocar esta trampa en el aparato donde se realiza el estudio de la reacción, se caracteriza el producto contenido por medidas de tensión de vapor y densidad.-

#### COLORO

Se utilizó cloro industrial, que se purificó por burbujeo a través de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Se recogió en una trampa enfriada a  $-78^{\circ}\text{C}$ . Se lo destiló por dos veces desde  $-90^{\circ}\text{C}$  a aire líquido, reteniendo solamente la fracción media. Se lo almacenó a  $-78^{\circ}\text{C}$ . En la figura 5) se observa un esquema del aparato que se utilizó para realizar la purificación.-

#### OXIGENO

Se utilizó oxígeno industrial que se purificó por burbujeo a través de soluciones de soda y  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentrado, haciéndolo pasar luego por una trampa enfriada con



Oxígeno <sup>gaseoso</sup> ~~líquido~~. Se almacenó en el balón (E) de la figura  
1).-  
.....

REALIZACION DE UN ENSAYO

En la realización de los ensayos que permiten el estudio de la reacción se siguen las siguientes etapas:

1) En primer lugar, se hace funcionar la lámpara de mercurio de manera que cuando se inicie la experiencia se halle en régimen, lo que requiere de 15 a 20 minutos. Se regula la intensidad de la misma durante el transcurso del ensayo, utilizando resistencias variables en serie con la lámpara.-

2) Se regula la temperatura del termostato, hasta llevarla a la de la experiencia.-

3) Se evacúa el aparato. Se hace funcionar la bomba mecánica, abriendo luego las válvulas  $V_1$  y  $V_2$ . Se agrega a la trampa (I) un baño de aire líquido, poniendo luego en funcionamiento la bomba difusora.-

Cuando se ha alcanzado el vacío deseado, se cierran las válvulas  $V_2$  y  $V_1$ , en ese orden.-

4) Se lee el cero del manómetro de Bodenstein, para lo cual se enfrentan los punteros del mismo accionando las llaves  $L_1$  y  $L_2$ . Se lee la diferencia de niveles en (G), esa lectura constituye el cero del manómetro.-

Ejemplo: lectura en la rama a) = 378,5

" " " " b) = 389,8

$\Delta h_0 = 11,3$

5) Se reemplazan los baños a  $-78^\circ\text{C}$  de las trampas de los reactivos por baños de alcohol a mas alta temperatura, dependiendo la misma de la cantidad de reactivo que

se quiere cargar.-

6) Carga del recipiente de reacción con los reactivos.-

Se introduce en primer lugar el  $C_2F_3Cl$  ( al introducirlo en primer lugar ahorramos reactivo). Por medio de la llava  $L_2$  se fija en el manómetro (G) la cantidad de  $C_2F_3Cl$ , a entrar. Estando cerradas las válvulas  $V_1$  y  $V_2$  se abre  $V_3$ .-

Se abre luego lentamente  $V_2$ , hasta que los punteros del manómetro (F) coincidan. Se cierra  $V_2$  y  $V_3$ , se abre luego  $V_1$  con lo que se evacúa la línea. Se leen las alturas de las ramas a) y b) del manómetro (G), dejando constancia de las mismas en una planilla.-

Ejemplo:

lectura en la rama a) = 273,8

" " " " b) = 284,8

$\Delta h_1 = 211,0$

$C_2F_3Cl = \Delta h_1 - \Delta h_0 = 199,7 \text{ mm.}$

Luego se introduce el cloro:

Por medio de  $L_2$  se fija en el manómetro (G) la cantidad de  $Cl_2$  a cargar. Se cierra  $V_1$ , se abre  $V_4$ . Luego lentamente  $V_2$  hasta que los punteros del manómetro (F) coincidan. Se cierran  $V_2$  y  $V_4$ . Se abre  $V_1$  y se evacúa la línea.-

Se leen las alturas de las ramas a) y b), dejando constancia de las mismas en una planilla.-

7) Accionando el obturador fotográfico ( $D'$ ) se ha-

ce incidir la luz sobre el recipiente de reacción y simultáneamente se pone en marcha un cronómetro. Se dá al intervalo de iluminación un valor determinado, del cual se deja constancia.

8) Transcurrido el tiempo de iluminación, por medio de las llaves  $L_1$  y  $L_2$  se hacen coincidir los punteros del manómetro (F). Se leen las alturas de las ramas a) y b) del manómetro (G). Se deja constancia de las mismas.-

9) Se repite este proceso hasta que el reactivo que se halla en menor proporción sea prácticamente consumido.-

10) Terminada la experiencia, se evacua el recipiente de reacción, para ello se abre lentamente  $V_2$  y simultáneamente con la llave  $L_1$  se trata que los punteros del manómetro (F) coincidan en todo momento.

Después de evacuado el recipiente se cierran  $V_2$  y  $V_1$ . El aparato queda así preparado para una nueva experiencia.

Los datos obtenidos se consignan en una planilla ordenada de acuerdo al siguiente esquema:

$\epsilon \Delta t$	$\epsilon \Delta t$	$h_1$	$\Delta h_1$	$h_2$	$\Delta h_2$	$\Delta p$	$\epsilon \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$pCl_2$	$pOCl_2$	I abs.
---------------------	---------------------	-------	--------------	-------	--------------	------------	---------------------	-----------------------------	---------	----------	--------

El significado de cada una de las cantidades que allí figuran es el siguiente:

$\Delta t$  = tiempo de exposición a la luz entre una y otra lectura. Este tiempo aumenta gradualmente a lo largo del ensayo.-

$\epsilon \Delta t$  = tiempo total de iluminación desde que se

inició la experiencia.-

$h_1$  = altura en milímetros de mercurio leída en la rama a) de (G).-

$\Delta h_1$  = diferencia de niveles en esa misma rama para cada intervalo de exposición a la luz.-

$h_2$  = altura en milímetros de mercurio en la rama b) de (G).-

$\Delta h_2$  = diferencia de niveles en la misma rama, para cada intervalo de exposición a la luz.-

$\Delta p$  = variación de presión del sistema para cada intervalo de iluminación, dada por la suma:  $\Delta h_1 + \Delta h_2$ .-

$\Sigma \Delta p$  = variación de presión total desde el momento en que se inició la experiencia.-

$\frac{\Delta p}{\Delta t}$  = velocidad media para cada intervalo de exposición a la luz dada por la disminución de presión en el tiempo.-

$P_{Cl_2}$  = cantidad de cloro que queda sin reaccionar en un instante dado.-

$P_{Cl_2}$  = valor medio de la presión de cloro, en cada instante de iluminación.-

$I_{abs.}$  = fracción de la luz absorbida por el sistema, en el intervalo correspondiente, calculado del gráfico de la figura 4).-

En las planillas que figuran en el texto, se han suprimido, para simplificar, algunas cantidades que aparecen en el esquema anterior. Así solamente se consignan las siguientes columnas:

$\xi_{\Delta t}$	$\xi_{\Delta p}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
------------------	------------------	-----------------------------	----------------

El significado de cada uno de esos valores ya ha sido indicado.-

.....

### ESTUDIO DE LA REACCION

Con el objeto de establecer la ecuación de velocidad de esta reacción se procedió a estudiar la influencia de todos los factores que pueden afectarla.-

Así, se determinó la influencia de: la intensidad luminosa, la presión de los reactivos y productos de reacción y la presión total. Se estudió además la influencia de la temperatura. Aunque esta debe ser pequeña porque se trata de una reacción con elevada eficiencia cuántica, se la determinó, pues su conocimiento permite el cálculo de la energía de activación aparente de la reacción total.-

Finalmente se realizaron algunos ensayos para estudiar la influencia del oxígeno en la reacción.-

Las observaciones acumuladas y los ensayos que han conducido a las mismas se detallan a continuación.-

### INTENSIDAD LUMINOSA

Para determinar la dependencia de la velocidad de reacción con la fracción de la luz absorbida, se realizaron tres series de ensayos con las siguientes cantidades de reactivos:

- 1)  $\text{Cl}_2 = 150$  milímetros  
 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 200$  milímetros
- 2)  $\text{Cl}_2 = 100$  milímetros  
 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 200$  milímetros
- 3)  $\text{Cl}_2 = 50$  milímetros  
 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 200$  milímetros

Dentro de cada serie un cierto número de ensayos se realizaban interponiendo en el camino del haz luminoso la

malla calibrada que transmite el 35% de la luz incidente.

Un número similar de ensayos se realizaban sin colocar esa malla.-

Con los resultados obtenidos se construyeron los gráficos de las figuras 7, 8 y 9. En ordenadas se ha colocado la velocidad para cada intervalo de iluminación y en abscisas la presión media de Cloro correspondiente.-

Cada gráfico corresponde a una serie, en cada uno de ellos la curva superior corresponde a los ensayos sin malla y la inferior a los ensayos con malla.-

Para una misma presión media de Cloro la relación de velocidades con y sin malla, responde a la ecuación:

$$\frac{V \text{ con malla}}{V \text{ sin malla}} = \frac{1}{0,35^x}$$

donde  $x$  es el exponente a que figura elevada la intensidad luminosa absorbida por el sistema. Exponente que puede tener valores comprendidos entre 0,5 y 1.-

Utilizando la expresión anterior y la relación  $\frac{V \text{ con malla}}{V \text{ sin malla}}$  de los gráficos correspondientes se han calculado los siguientes valores de  $x$ :

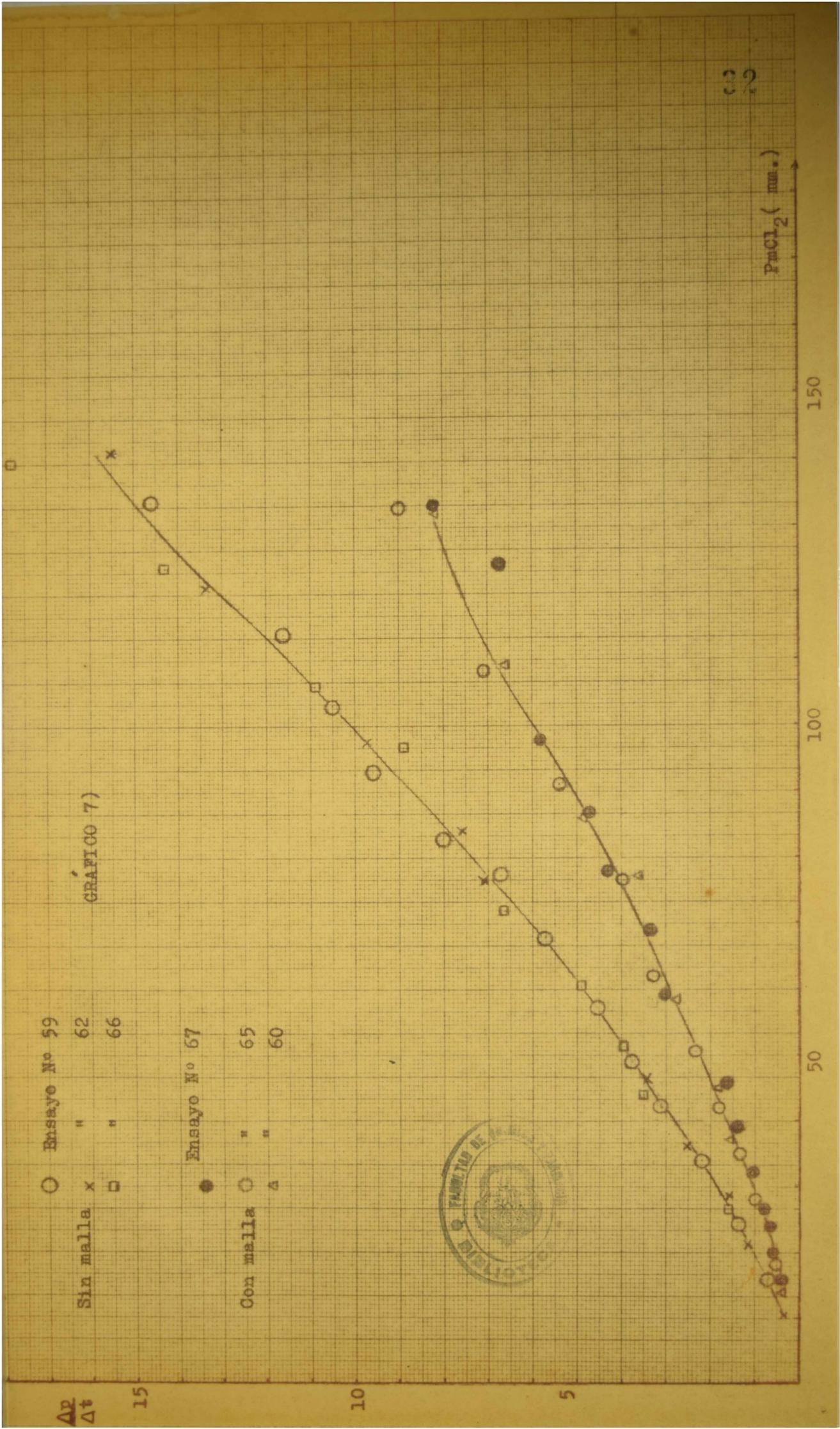
Serie N°1 ( valor medio de  $x_1 = 0,496 \approx 0,5$ )

Serie N°2 ( valor medio de  $x_2 = 0,45 \approx 0,5$ )

Serie N°3 ( valor medio de  $x_3 = 0,5$ )

El promedio de  $x_1, x_2, x_3$  conduce al valor  $x = 0,5$

Esta conclusión indica que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la raíz de la intensidad luminosa absorbida por el sistema. Dá información tam-



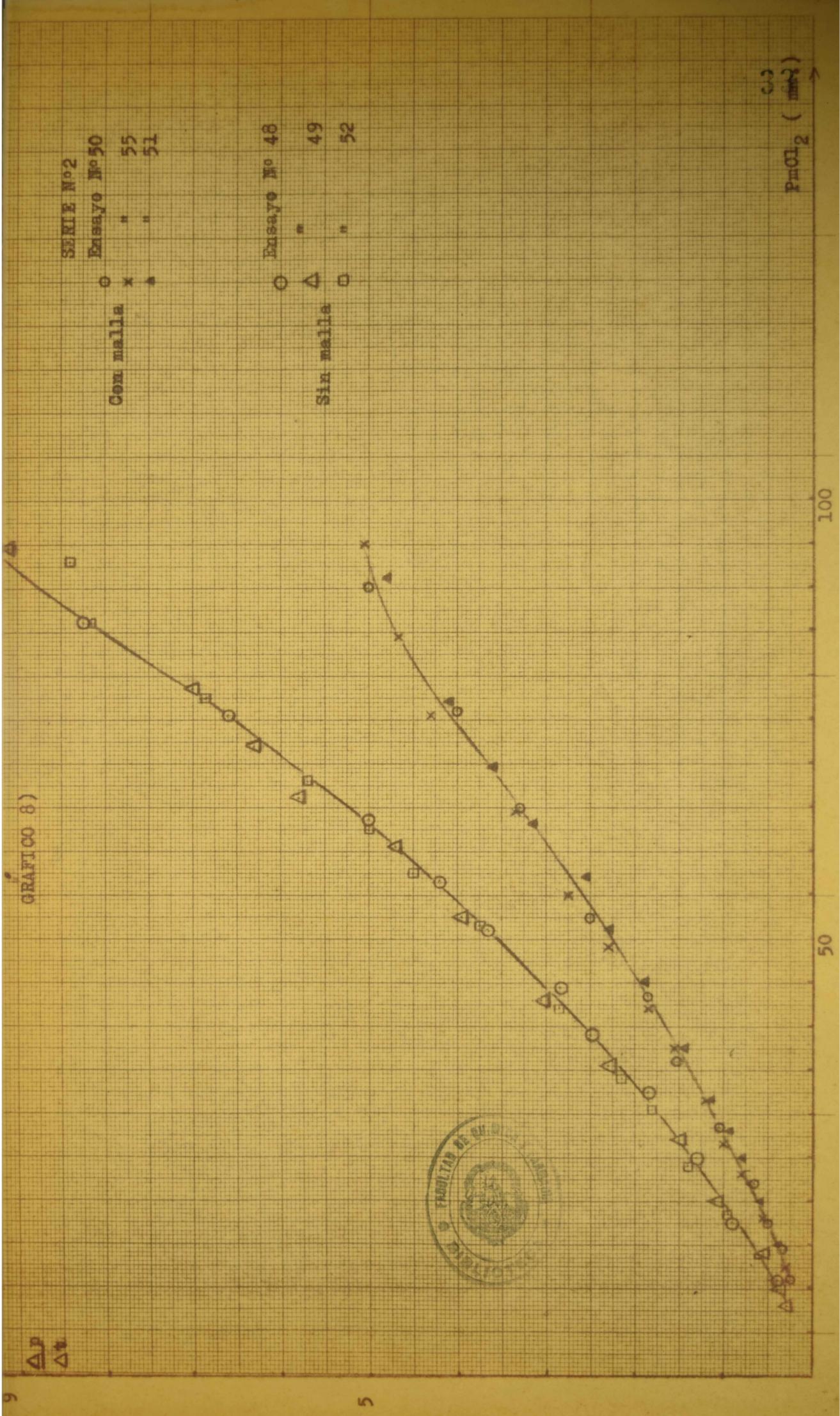
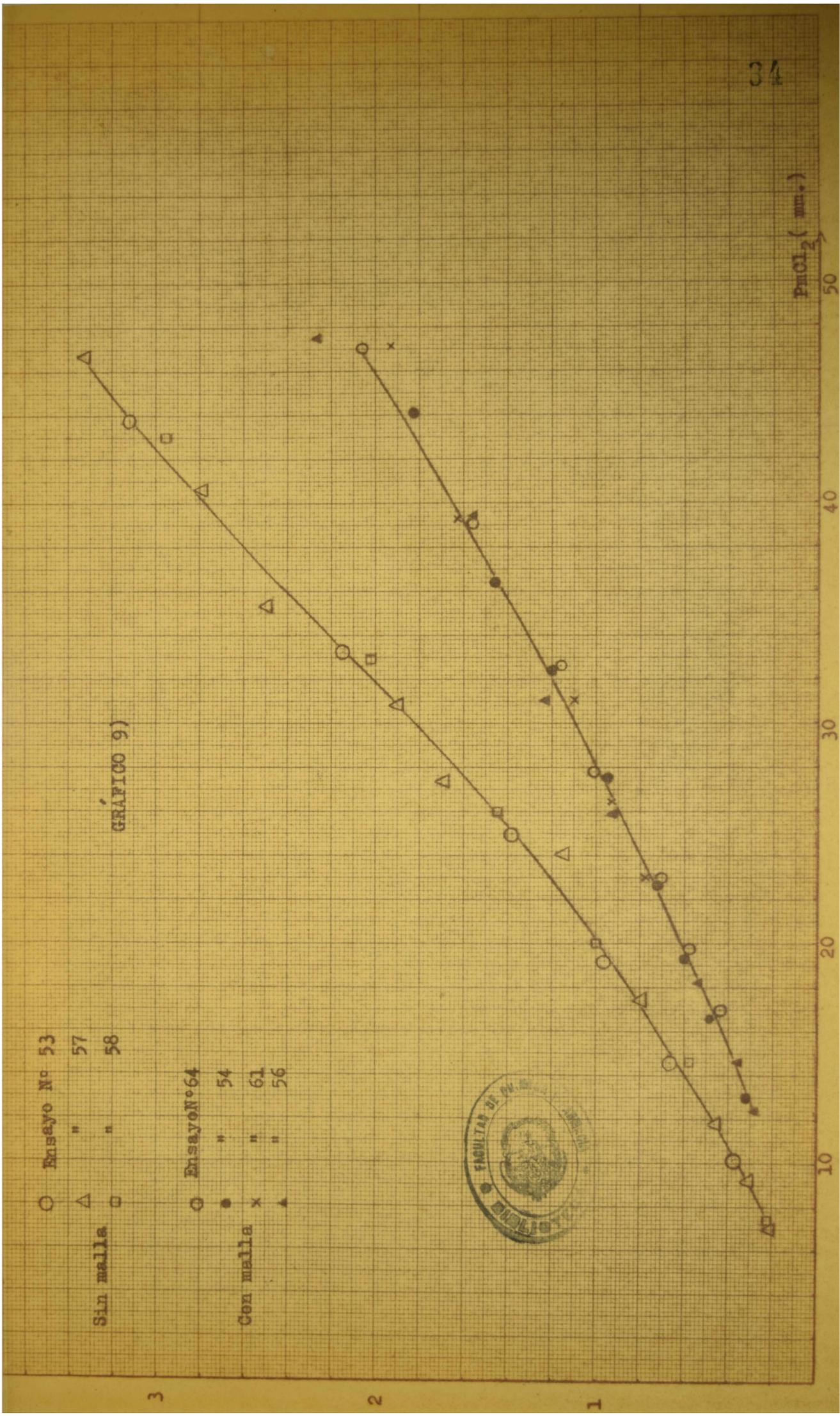


GRÁFICO 9)

○ Ensayo N° 53  
 △ " " 57  
 □ " " 58

○ Ensayo N° 64  
 ● " " 54  
 × " " 61  
 ▲ " " 56



bien sobre un posible mecanismo de ruptura de cadena, el que ocurre por una recombinación de átomos y/o radicales en fase gaseosa.-

Los ensayos número 48 al 67 se emplearon para trazar los gráficos mencionados. Los ensayos realizados interponiendo la malla metálica se caracterizan por la expresión  $I_0' = I_0 \cdot 0,35$ .-

#### INFLUENCIA DE LA PRESION DEL CLORO

Se analizó la influencia de la presión del Cloro realizando series de ensayos en los que se mantuvieron constantes todas las variables del sistema con excepción de la presión inicial del halógeno.-

Esas series fueron:

1)  $Cl_2 = 150$  milímetros

$C_2F_3Cl = 200$  milímetros

(Ensayos N° 59, 62, 63, 66)

2)  $Cl_2 = 100$  milímetros

$C_2F_3Cl = 200$  milímetros

( Ensayos N° 48, 49, 52)

3)  $Cl_2 = 50$  milímetros

$C_2F_3Cl = 200$  milímetros

( Ensayos N° 53, 57, 58, 68, 71)

No se ensayó por encima de 150 milímetros de  $Cl_2$  porque la reacción se volvía demasiado rápida para hacer medidas correctas.-

La observación de los ensayos indica que dadas las siguientes relaciones en las presiones medias de Cloro:

43,8 : 94,9 : 141,5

valores consignados en los ensayos N° 53, 48 y 62 y suponiendo una cantidad de luz absorbida semejante en todos los casos, la relación de velocidades correspondientes son:

$$3,12 : 6,6 : 9,86$$

Es decir que cuando la cantidad de Cloro aumenta en la relación 1 : 2 : 3, la velocidad de reacción también lo hace en la misma relación. Esto puede probarse para todos los ensayos considerando siempre una misma cantidad de luz absorbida por el sistema. Se establece en consecuencia que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la presión del halógeno.-

#### INFLUENCIA DE LA PRESION DEL TRIFLUORMONOCLORETIENO

Con el mismo criterio utilizado para analizar la influencia de la presión del Cloro, se estudió la influencia del otro reactivo. Se realizaron las siguientes series de ensayos:

$$1) \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 200 \text{ milímetros}$$

$$\text{Cl}_2 = 100 \text{ milímetros}$$

$$2) \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 400 \text{ milímetros}$$

$$\text{Cl}_2 = 100 \text{ milímetros}$$

En las planillas correspondientes a los ensayos N° 48, 49, 52, 74,69, se puede observar que la velocidad inicial es independiente de la presión inicial del  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$ . En consecuencia la presión del trifluoromonocloroetileno no aparece en la ecuación de velocidad.-

### INFLUENCIA DE LA PRESION DEL PRODUCTO DE REACCION

Para analizar la influencia de la presión del  $C_2F_3Cl_3$ , se realizaron ensayos en que no se habían eliminado del recipiente de reacción los productos de una experiencia anterior.-

Como ejemplo de un ensayo realizado en estas condiciones podemos describir el N° 69. Con las siguientes condiciones iniciales:

$$T = 30,0^{\circ}c \quad C_2F_3Cl = 400,5 \text{ mm.} \quad Cl_2 = 99,9 \text{ mm.}$$

se sometió el sistema a la acción de la luz hasta que un 90% del Cloro inicial se había consumido.-

Sin evacuar el recipiente de reacción se agregó mas Cloro de manera tal que sumado al remanente llegaba a aproximadamente a 100 milímetros. Se sometió luego el sistema a la acción de la luz. En el ensayo N° 70:

$$\begin{array}{ll} T = 30,0^{\circ}c & C_2F_3Cl = 310,1 \text{ mm.} \\ Cl_2 = 98,8 \text{ mm.} & C_2F_3Cl_3 = 90,5 \text{ mm.} \end{array}$$

se observan los resultados obtenidos. La comparación de los valores obtenidos en los ensayos N° 69 y 70 indican que la velocidad de reacción no se modifica por la presencia del  $C_2F_3Cl_3$ .-

### INFLUENCIA DE LA PRESION TOTAL

Los ensayos realizados para observar la influencia de la presión del  $C_2F_3Cl_3$  muestran que, la presión total no afecta la velocidad de la reacción. Observación que está descartando un posible mecanismo de ruptura de cadena, por difusión de átomos y radicales a la pared.-

### INFLUENCIA DEL OXIGENO

Se trató de investigar como afecta la presencia de Oxígeno la formación fotoquímica del  $C_2F_3Cl_3$ .-

Con ese fin se realizó un ensayo con las siguientes cantidades iniciales:

$$T = 30,0^{\circ}c \quad C_2F_3Cl_3 = 200 \text{ mm.} \quad Cl_2 = 100 \text{ mm.}$$

Después de cargado el recipiente de reacción con el Cloro y el trifluoromonocloretileno se introdujo 10 mm. de Oxígeno. Consecuente a la introducción del Oxígeno se observó, sin haber iluminado el sistema una rápida disminución de presión. Se repitieron estas experiencias, obteniendo en todos los casos resultados similares.-

En consecuencia, no pudo estudiarse la influencia del Oxígeno en la reacción fotoquímica en las condiciones experimentales existentes. Ya que el sistema  $Cl_2 - C_2F_3Cl - O_2$  reacciona térmicamente con velocidad, reacción que va acompañada por un depósito en las paredes del recipiente.-

### TEMPERATURA

Se estudió el efecto de la temperatura, realizando series de ensayos en los que la temperatura del líquido termostático se llevaba a  $60^{\circ}c$ . En ensayos preliminares se observó que a  $60^{\circ}c$  no tiene lugar reacción térmica con velocidad apreciable.-

Comparando los ensayos a  $60^{\circ}c$  con los realizados a  $30^{\circ}c$  para iguales cantidades de reactivos, se observa un ligero aumento de velocidad por el aumento de temperatura. La constancia de las demás condiciones experimentales se contro-

laban intercalando en los ensayos efectuados a 60°c, ensayos a 30°c. Las planillas N° 74 al 89 dan información sobre los valores obtenidos.-

.....

CALCULOS Y CONCLUSIONESVALORES EXPERIMENTALES DE K

Las observaciones acumuladas en las experiencias anteriormente descritas permiten establecer que la velocidad de reacción está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dp}{dt} = k \cdot (Cl_2) \cdot I_{abs}^{0,5}$$

Con la misma y utilizando los valores experimentales se calculó la constante de velocidad k punto por punto a lo largo de los ensayos.--

Como ejemplo practico del cálculo de k, transcribimos el que corresponde al ensayo N° 83. En las condiciones de trabajo: T = 30°C; C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,5 mm.; Cl<sub>2</sub> = 99,7 mm. se obtuvieron los siguientes valores:

$\Delta t$	$\Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$p_{Cl_2}$	$I_{abs}^{0,5}$	k
1	8,4	8,4	95,5	0,51	0,172
2	16,9	8,5	87,0	0,488	0,200

.....

En el primer minuto de iluminación con una velocidad de 8,4 mm./minuto, una presión media de Cloro de 95,5 mm. y una fracción de luz absorbida de 0,51, se calcula para k el valor 0,17. Por el mismo procedimiento se calcula el valor 0,20 del instante siguiente y así para todos los otros instantes del ensayo. Obteniendo de esta manera el siguiente valor promedio para el mismo:  $k \cdot m = 20,0 \cdot 10^{-2}$ .--

Este calculo efectuado en todos los ensayos realizados a 30°C ( en las planillas se indican los valores de k obtenidos) conduce al siguiente valor promedio para la cons-

tante de velocidad a 30°C:

$$k'm_{30} = 20,5 \cdot 10^{-2}$$

Un procedimiento similar realizado con los ensayos a 60°C conduce al siguiente valor promedio para la constante de velocidad a 60°C:

$$k'm_{60} = 29,2 \cdot 10^{-2}$$

Cabe agregar que los valores de  $k$  obtenidos al comienzo y final de un ensayo, generalmente se apartan de la constancia no interviniendo en el cálculo de  $k'm$ . Al comienzo del ensayo puede ser provocado por la presencia de impurezas y al final del mismo, porque la disminución de concentración de los reactivos puede traer aparejado que otros mecanismos de cadena aparte del fundamental adquieran preponderancia.-

#### COEFICIENTE DE TEMPERATURA Y ENERGIA DE ACTIVACION

El coeficiente de temperatura para 10°C calculado, utilizando los valores de las constantes de velocidad a 30° y 60° en la expresión:

$$\left( \frac{k'm_{60}}{k'm_{30}} \right)^{1/3} \quad \text{tiene un valor de 1,12.-}$$

Un coeficiente de temperatura con un valor ligeramente superior a uno, está indicando que por lo menos una de las etapas que se postulan en el mecanismo de cadena debe tener una cierta energía de activación.-

Utilizando el valor del coeficiente de temperatura en la ecuación de Arrhenius

$$\log 1,12 = \frac{E (313 - 303)}{4,56 (313 \cdot 303)}$$

se puede calcular para la energía de activación aparente de la reacción total el valor: 2,2 Kcal/mol.-

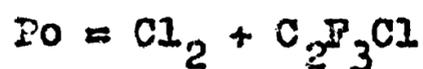
### EFICIENCIA CUANTICA

La eficiencia cuantica de una reacción fotoquímica, está dada por la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de cuantos absorbidos por el sistema de reacción. Experimentalmente determinamos la eficiencia cuantica de la reacción total.-

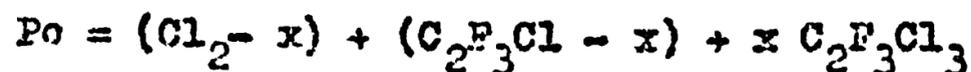
Para proceder al cálculo de la misma debemos conocer:

- a) número de moléculas que reaccionan en un tiempo dado.-
- b) número de cuantos absorbidos en el mismo tiempo.-

El número de moléculas que desaparecen en un instante dado (1 minuto o 1 segundo), se puede conocer teniendo en cuenta que en el instante inicial la presión total del sistema está dada por la expresión:



En el tiempo t, cuando desaparecen x moléculas de reactivos y se forman x moléculas de productos, la presión total está dada por esta otra expresión:



La variación de presión producida en la unidad de tiempo es igual a:  $\frac{\Delta P}{\Delta t} = \frac{-x.R.T}{V}$   
donde x es ahora el número de moléculas que desaparecen en la unidad de tiempo, v el volumen del recipiente de reacción

y T la temperatura de trabajo.-

Para las siguientes condiciones experimentales:

$$T = 30^{\circ}\text{C} \quad \text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 200 \text{ mm.} \quad \text{Cl}_2 = 100 \text{ mm.} \quad k'n_{30} = 20,5 \cdot 10^{-2}$$

$$I_{\text{abs}}^{0,5} = \frac{0,535}{0,508}$$

la velocidad calculada por medio de la ecuación de velocidad tiene el siguiente valor: 10,4 mm./min.-

Para ese valor el número de moléculas que han desaparecido en un segundo es igual a :  $979 \cdot 10^{15}$  mol./seg.-

La energía que llega al recipiente de reacción (determinada en la forma descrita en la sección "Medida de la Intensidad Luminosa") es de :  $66,7 \cdot 10^6$  watts o sea 667 erg/seg.-

Como un 10% de esa energía se pierde por reflexión etc., en las paredes del recipiente de reacción, realmente llegan 600,3 erg/seg. La fracción de luz absorbida por el sistema para 100 milímetros de Cloro es de 0,287, en consecuencia, se absorben 172,3 erg/seg. Como el valor de un cuanto para la luz 4360 Å es de  $4,45 \cdot 10^{-12}$  erg., se han absorbido  $38,7 \cdot 10^{12}$  cuantos.-

Conocidos el número de moléculas que desaparecen en el tiempo de un segundo y los cuantos absorbidos en el mismo tiempo, se calcula para la eficiencia cuántica el siguiente valor:

$$E.C. = 2,5 \cdot 10^4 \text{ moléculas por hv.}$$

### RECAPITULACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos pueden ser resumidos de la siguiente manera:

1) La formación fotoquímica del trifluortricloroetano a partir del trifluormonocloroetileno y Cloro, se produce en fase gaseosa mediante una reacción homogénea de cadena muy larga.-

2) La velocidad de reacción independiente de la presión total, de la presión del  $C_2F_3Cl$  y del  $C_2F_3Cl_3$  depende de la primera potencia de la presión del Cloro y de la raíz de la intensidad luminosa absorbida, pudiendo en consecuencia representarse por la siguiente ecuación:

$$\frac{d}{dt} (C_2F_3Cl_3) = k \cdot I_{abs}^{0,5} [Cl_2]$$

3) El coeficiente de temperatura de la reacción es de 1,12 para un aumento de temperatura de 10°C.-

4) El rendimiento cuántico es de  $2,5 \cdot 10^4$  moléculas por hv a una temperatura de 30°C, presiones de Cloro y trifluormonocloroetileno de 100 y 200 milímetros respectivamente, y una cantidad de luz absorbida de  $2,3 \cdot 10^{11}$  hv por  $cm^3$  por segundo.-

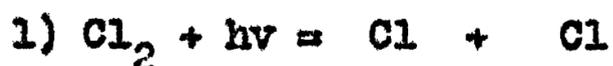
5) La influencia del Oxígeno en la formación fotoquímica del trifluortricloroetano, no se pudo determinar experimentalmente, pues el sistema  $C_2F_3C - Cl_2 - O_2$  reacciona térmicamente con gran velocidad.-

Estableceremos a continuación el mecanismo correspondiente a esta reacción, el que deberá responder a la ecuación de velocidad obtenida experimentalmente.-

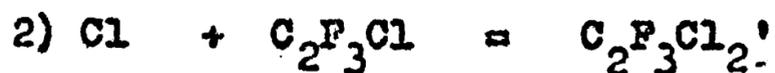
Las consideraciones que procedemos a detallar permiten establecer el siguiente mecanismo:

Tratándose de un proceso fotoquímico la reacción debe iniciarse por una absorción de luz. La longitud de onda utilizada  $4360 \text{ \AA}$ , que suministra una energía de  $65,6 \text{ Kcal/mol.}$ , pertenece a la región continua del espectro de absorción del Cloro molecular. En consecuencia la absorción de esta longitud de onda origina una disociación del halógeno hacia un átomo excitado y uno normal, siendo la diferencia de energía del átomo en ambos niveles muy pequeña.-

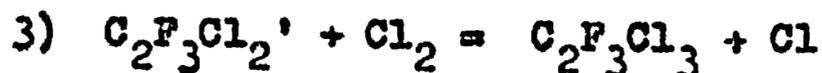
La etapa de iniciación de la reacción está representada por la siguiente expresión:



Los átomos aquí originados al reaccionar con las moléculas del otro reactivo dan origen a la formación de un radical.



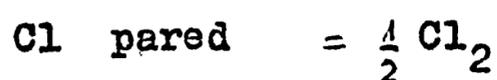
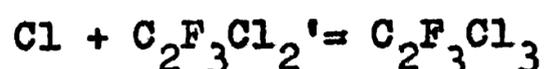
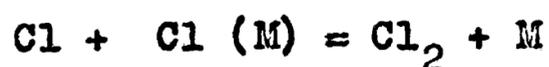
radical que conduce a la obtención del producto de reacción en una etapa posterior.-



En la misma se regeneran átomos de Cloro que al ser consumidos nuevamente en la etapa 2) permiten la repetición de las reacciones 2) y 3).-

La ruptura de esta secuencia de reacciones será originada por un consumo de portadores de cadena. La ruptura por consumo de átomos de Cloro queda descartada, porque como lo demuestra la ecuación de velocidad, estos de-

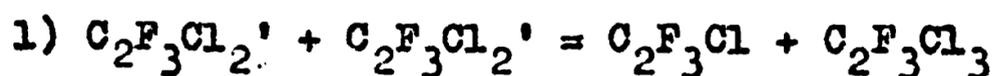
desaparecen solamente por la etapa 2). Pues si aceptáramos otras reacciones posibles del átomo de Cloro, como serían las siguientes:



la presión del  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}$  aparecería en la ecuación de velocidad. En consecuencia la ruptura de esta cadena, será originada solamente por consumo de radicales  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2'$ . Estos pueden desaparecer por una reacción de primer orden, por ejemplo por difusión a la pared y o por una reacción de segundo orden en fase gaseosa.-

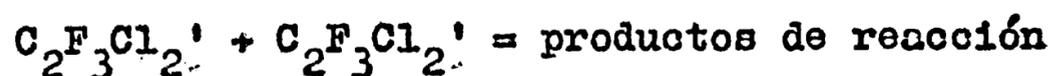
Como la velocidad de formación del trifluorotricloroetano es directamente proporcional a la raíz de la intensidad luminosa absorbida, la desaparición de radicales  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2'$  se debe producir mediante una reacción en fase gaseosa, de segundo orden con respecto a la concentración de los mismos. Conclusión que justificaría la observación experimental de que la presión total no afecta la ecuación de velocidad.

En la etapa de ruptura de cadena pueden originarse los siguientes productos:



Como la eficiencia cuántica de la reacción es tan elevada, la concentración de radicales  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2'$  que existen en el recipiente de reacción, debe ser en todo momento muy pequeña. En consecuencia, no es posible determinar experimental-

mente cuales son los productos formados en la desaparición de estos radicales. Nos limitamos entonces a representar la etapa de ruptura de cadena por la expresión:



Si la reacción ocurre de acuerdo al esquema anterior, la velocidad aplicando al mismo el método de las concentraciones estacionarias estaría dada por la expresión:

$$\frac{d}{dt} (C_2F_3Cl_3) = \frac{k_3}{k_4} \cdot I \text{ abs}^{0,5} \cdot (Cl_2)$$

Si reemplazamos en ella  $\frac{k_3}{k_4} = k$  se obtiene una ecuación que coincide con la encontrada experimentalmente, justificando de esta manera el mecanismo propuesto, como el correspondiente a esta reacción.-

Es posible también dar alguna información acerca de las energías de activación de etapas parciales. Como la constante de velocidad de reacción está vinculada con las constantes de las etapas 3) y 4) por la expresión:  $\frac{k_3}{k_4} = k$ , estas etapas son las que contribuyen a la energía de activación de la reacción total. La vinculación matemática es la siguiente:  $E_{\text{total}} = E_3 - \frac{1}{2}E_4$

Como la energía de activación de la reacción total es 2,2Kcal/mol y la energía de activación de las reacciones bimoleculares entre radicales, prácticamente nula o sea  $E_4 \approx 0$  podemos asignar a la energía de activación de la etapa 3) el siguiente valor:  $E_3 \approx 2,2\text{Kcal/mol}$ .

Por último podemos agregar que, la reacción estudiada presenta una ecuación de velocidad y mecanismo de reacción similares a los observados en las reacciones del

monocloroetileno y tricloroetileno<sup>7)</sup> con Cloro respectivamente.-

Sin embargo mientras que esta reacción transcurre aproximadamente igual a la del derivado hidrogenado, lo hace mas rápido que la del derivado clorado. Circunstancia que se encuentra determinada, por los valores de las energías de activación de las etapas parciales.-

.....

TABLAS DE ENSAYOS

N° 48

T = 30°c

 $C_2F_3Cl = 199,8 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 99,6 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta P$	$\frac{\Delta P}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
1	9,4	9,4	19,5
2	17,6	8,2	19,7
4	30,8	6,6	19,3
6	40,9	5,0	18,8
7	45,1	4,2	18,9
9	52,4	3,85	19,3
11	58,1	2,85	18,5
13	63,1	2,50	19,7
17	70,6	1,87	19,1
23	78,5	1,31	20,1
31	85,9	0,92	21,1
46	91,7	0,38	20,6

$$k_m' = 19,5 \cdot 10^{-2}$$

N° 49

T= 30°

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 200,2 mm. Cl<sub>2</sub> = 99,2 mm.

$\xi_{\Delta t}$	$\xi_{\Delta p}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
1	9,1	9,1	19,0
2	17,2	8,1	19,6
3	24,2	7,0	19,2
4	30,5	6,3	19,8
5	36,3	5,8	20,5
6	41,0	4,7	19,1
9	52,9	3,96	20,3
11	59,0	3,05	20,5
15	68,2	2,30	20,8
20	75,8	1,52	20,9
26	82,5	1,11	23,7
36	87,9	0,54	19,9
41	89,8	0,38	21,4
51	92,5	0,27	22,1

$$k_{\text{m}} = 20,4 \cdot 10^{-2}$$

№ 50

T = 30°C

 $C_2F_3Cl = 200 \text{ mm.}$  $Cl_2 = 99,9 \text{ mm.}$ 

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
4	20,1	5,0	19,0
6	28,1	4,0	19,6
10	41,4	3,32	20,5
15	53,6	2,44	20,6
18	59,2	1,86	20,8
24	68,3	1,51	22,6
30	74,7	1,06	22,5
40	81,3	0,66	20,7
45	83,8	0,50	22,2
55	87,4	0,36	21,3
65	89,9	0,25	20,9

$$k'_m = 20,9 \cdot 10^{-2}$$



N° 51

T = 30°C

 $I_0' = I_0 \cdot 0,35$  $C_2F_3Cl = 200 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 100,6 \text{ mm.}$ 

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
4	19,2	4,8	17,8
6	27,4	4,10	19,5
8	34,6	3,60	20,0
10	40,9	3,15	20,5
12	46,0	2,55	19,0
15	52,9	2,30	20,3
18	58,6	1,90	20,4
24	67,4	1,46	20,9
27	70,9	1,16	21,2
30	73,8	0,96	20,5
35	77,8	0,80	20,6
45	83,6	0,58	20,9
55	87,5	0,39	21,7

$$k_m' = 20,2 \cdot 10^{-2}$$

№ 52

T= 30° c

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,8 mm. Cl<sub>2</sub> = 100,1 mm.

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
2	16,8	8,4	18,0
4	30,5	6,85	19,3
5	36,2	5,7	19,5
6	41,2	5,0	19,4
7	45,7	4,5	19,6
9	53,2	3,75	18,9
13	64,7	2,87	19,9
15	69,0	2,15	20,5
17	72,6	1,80	20,5
23	81,2	1,43	22,6
26	84,1	0,96	22,9
36	90,2	0,61	20,6
41	92,0	0,36	21,0

$$km' = 20,2 \cdot 10^{-2}$$

N° 53

T= 30°C

 $C_2F_3Cl = 199,8 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 50,1 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
4	12,5	3,12	20,7
8	21,1	2,15	21,2
13	28,0	1,38	20,2
19	33,8	0,96	21,9
24	37,1	0,66	22,3
39	42,7	0,37	22,4

$$k_m' = 21,4 \cdot 10^{-2}$$

No 54

T= 30°C

I<sub>0</sub> = I<sub>0</sub> . 0,35C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 200,0 mm. Cl<sub>2</sub> = 49,6 mm.

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
6	11,0	1,83	20,2
9	15,4	1,46	21,3
12	19,0	1,20	20,9
18,5	25,2	0,95	21,1
23,5	28,8	0,72	21,4
28,5	31,8	0,60	22,6
33,5	34,2	0,48	22,6
48,5	39,0	0,32	22,6

$$k_m' = 21,5 \cdot 10^{-2}$$

№55

T = 30°C

 $I_0' = I_0 \cdot 0,35$  $C_2F_3Cl = 199,8 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 100,3 \text{ mm.}$ 

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
2	11,1	5,55	19,4
4	20,4	4,65	19,3
6	29,0	4,30	21,1
10	42,5	3,37	21,8
12	48,0	2,75	21,8
15	54,9	2,30	21,8
18	60,4	1,83	21,2
21	65,1	1,56	21,8
27	72,3	1,20	21,8
30	75,3	1,00	23,4
35	79,2	0,78	22,4
45	84,9	0,57	23,5
65	90,8	0,29	21,8

 $km^2 \cdot 21,5 \cdot 10^{-2}$

№ 56

t = 30°C

 $I_0' = I_0 = 0,35$  $C_2F_3Cl = 200,0 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 50,9 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
3	6,8	2,26	22,3
9	16,2	1,56	20,2
15	23,6	1,23	23,1
18	26,3	0,90	21,9
23	30,0	0,74	21,9
33	35,4	0,54	22,4
38	37,2	0,36	20,6
48	40,1	0,29	21,6

 $k_m' = 21,7 \cdot 10^{-2}$

N° 57

T = 30°C

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,7 mm. Cl<sub>2</sub> = 56,1 mm.

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
2	6,7	3,35	19,9
4	13,3	2,80	20,6
6	17,2	2,45	22,2
8	21,1	1,95	21,6
10	24,5	1,70	22,6
16	31,5	1,16	20,6
19	33,9	0,80	20,8
24	37,1	0,64	21,6
29	39,4	0,46	21,1
39	42,5	0,39	20,5
49	43,6	0,22	21,5

$$k_m' = 21,1 \cdot 10^{-2}$$

N°58

T = 30°c

 $C_2F_3Cl = 200,4 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 48,9 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
4	11,8	2,95	20,4
8	20,1	2,07	20,9
12	25,9	1,45	21,1
18	31,9	1,00	21,2
26	36,6	0,58	20,4
36	40,3	0,37	20,6
46	42,6	0,23	21,0

$$k_m' = 20,7 \cdot 10^{-2}$$

№ 59

T = 30°С

 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 199,9 \text{ mm.}$      $\text{Cl}_2 = 149,3 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
2	29,3	14,6	18,5
3	40,9	11,6	18,2
4	51,4	10,5	19,5
5	61,0	9,6	20,4
6	69,0	8,0	20,1
7	75,7	6,7	19,0
9	87,1	5,7	19,5
11	96,2	4,55	20,0
13	103,7	3,75	20,5
15	109,9	3,10	21,3
20	120,9	2,20	21,3
26	129,2	1,38	22,1
36	137,0	0,78	23,1

$$k_m' = 20,2 \cdot 10^{-2}$$

N° 60

T = 30°C

I<sub>0</sub>' = I<sub>0</sub> · 0,35C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,9 mm. Cl<sub>2</sub> = 149,0 mm.

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
4	32,8	8,2	18,0
6	46,1	6,65	19,2
8	57,8	5,85	19,4
10	67,6	4,90	19,8
15	86,1	3,70	19,3
18	94,1	2,80	20,1
21	101,5	2,33	20,5
24	107,1	1,86	20,0
30	116,5	1,56	22,1
40	126,2	0,97	21,8
50	132,2	0,60	21,9
65	137,9	0,38	22,9
75	140,1	0,22	21,8

$$k_m' = 20,5 \cdot 10^{-2}$$

N° 61

 $T = 30^{\circ} \text{C}$  $I_0' = I_0 \cdot 0,35$  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 199,7 \text{ mm.}$  $\text{Cl}_2 = 50,0 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
3	5,8	1,93	19,2
9	15,6	1,63	21,4
15	22,2	1,10	20,5
18	25,0	0,93	21,9
23	28,9	0,78	22,5
33	34,5	0,56	23,0
48	39,4	0,32	22,7

$$k_m' = 21,6 \cdot 10^{-2}$$

№ 62

T = 30°C

 $C_2F_3Cl = 199,8 \text{ мм.}$      $Cl_2 = 149,3 \text{ мм.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
1	15,5	15,5	18,2
3	42,2	13,3	19,5
5	61,7	9,75	19,3
6	69,3	7,6	19,0
7	76,4	7,1	20,3
9	88,0	5,8	20,1
11	96,7	4,35	19,4
15	110,5	3,45	21,5
17	115,6	2,55	22,3
23	126,2	1,76	22,4
26	129,7	1,16	22,3
36	136,9	0,72	22,5
46	140,8	0,39	22,5

 $k_{\text{ср}} = 21 \cdot 10^{-2}$

№ 63

T = 30°C

 $C_2F_3Cl = 199,6 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 149,1 \text{ mm.}$ 

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
2	25,6	12,8	17,0
3	36,5	10,9	16,4
4	46,1	9,6	16,3
5	55,6	9,5	18,3
6	63,0	7,4	16,7
7	69,8	6,8	17,3
9	81,9	6,0	18,4
11	91,5	4,8	18,6
13	98,9	3,7	18,0
15	105,4	3,25	19,4
17	110,8	2,70	19,6
23	122,6	1,96	20,6
31	131,4	1,10	20,1
41	137,8	0,64	22,3

$$km' = 18,5 \cdot 10^{-2}$$

№ 64

T= 30°C

I<sub>0</sub>'=I<sub>0</sub>.0,35C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,7 mm. Cl<sub>2</sub>= 50,0 mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
3	6,2	2,06	20,6
9	15,6	1,56	20,5
12	19,1	1,16	20,0
18	25,2	1,01	22,2
23	28,7	0,70	20,3
28	31,6	0,58	21,1
34,5	34,4	0,42	19,0
39,5	36,3	0,38	21,4
49,4	39,0	0,27	19,6

$$k_{\text{m}}' = 20,5 \cdot 10^{-2}$$

№ 65

T = 30°C

I<sub>0</sub> = I<sub>0</sub>. 0,35C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,2 mm. Cl<sub>2</sub> = 150,9 mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
4	36,1	9,0	19,4
5,75	48,6	7,1	20,0
9,75	69,9	5,32	19,5
11,75	77,8	3,95	18,8
14,75	87,7	3,30	19,0
17,75	96,2	2,83	20,2
20,75	103,3	2,36	20,7
26,75	114,2	1,81	21,5
29,75	118,2	1,33	21,0
39,75	128,1	0,99	22,0
44,75	131,3	0,64	21,1
49,75	133,9	0,52	21,1
56,75	136,7	0,40	20,7
66,75	139,7	0,30	20,8
79,75	142,4	0,20	20,3
	$km' = 20,4 \cdot 10^{-2}$		

N° 66

T = 30°C

 $C_2F_3Cl = 199,7 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 149,1 \text{ mm.}$ 

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
1	17,8	17,8	21,2
2	32,1	14,3	20,0
4	53,9	10,9	19,1
5	62,8	8,9	19,8
6	70,6	7,5	20,1
8	83,9	6,55	21,0
10	93,7	4,9	20,0
12	101,6	3,95	21,0
14	103,6	3,50	22,5
19	120,3	2,34	21,5
22	125,1	1,60	22,4
25	128,7	1,20	21,7
35	136,5	0,78	22,4

$$k_m' = 20,9 \cdot 10^{-2}$$

№ 67

 $T^{\circ} = 30^{\circ}0$  $I_0 = I_0. 0,35$  $C_2F_3Cl = 199,8 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 149,9 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
4	32,6	8,15	18,3
6	46,1	6,75	18,7
8	57,7	5,80	18,8
10	67,1	4,70	18,6
12	75,7	4,30	19,9
15	85,7	3,33	18,8
18	94,7	3,00	20,5
21	101,4	2,23	19,3
24	106,3	1,63	19,3
30	114,7	1,40	18,2
35	120,1	1,08	18,8
40	124,4	0,86	19,0
45	128,0	0,72	20,2
50	131,0	0,60	20,9
65	137,0	0,40	19,8

$$k_m' = 19,2 \cdot 10^{-2}$$

N° 68

T = 30°c

 $C_2F_3Cl = 200,3 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 48,9 \text{ mm.}$ 

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
2	6,6	3,3	21,1
4	12,0	2,7	20,6
6,5	17,5	2,2	21,0
8,5	21,2	1,85	21,9
13,5	27,6	1,28	21,1
16,5	30,5	0,96	20,4
24,5	36,1	0,70	21,7
29,5	38,3	0,44	20,6
39,5	41,3	0,30	20,2

$$km' = 20,9 \cdot 10^{-2}$$

№ 69

T = 30°С

O<sub>2</sub>Cl = 400,6 мм. Cl<sub>2</sub> = 99,9 мм.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$\frac{\Delta P}{\Delta t}$	$\Sigma \cdot 10^2$
2	17,9	8,95	19,8
4	31,3	6,70	19,6
6	41,7	5,20	19,6
8,5	52,4	4,28	21,3
10,5	58,9	3,25	21,1
12,5	63,9	2,50	19,8
15,5	69,5	1,86	18,5
21,5	78,0	1,41	20,3
24,5	80,7	0,90	18,9
28,5	83,8	0,77	19,8
33,5	86,5	0,54	18,0
38,5	88,7	0,44	19,1
43,5	90,5	0,36	20,4

$$k_{\text{cm}} = 19,7 \cdot 10^{-2}$$

N° 70

T= 30°c

 $C_2F_3Cl = 310,1 \text{ mm.}$  $Cl_2 = 98,8 \text{ mm.}$  $C_2F_3Cl_3 = 98,8 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\Delta p$ $\Delta t$	$k \cdot 10^2$
2	17,6	8,8	19,8
3	25,0	7,4	20,8
4	31,3	6,3	20,2
5	36,8	5,5	20,7
6	41,6	4,8	19,9
9	53,1	3,83	20,5
11	59,1	3,0	20,5
15	68,4	2,32	21,5
20	75,8	1,48	20,8
26	81,3	0,91	19,2
36	87,3	0,60	20,8
46	90,6	0,33	20,8

$$km' = 20,5 \cdot 10^{-2}$$

№ 71

T= 30°C

 $C_2F_3Cl = 199,8 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 50,2 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
4	11,8	2,95	19,2
6	16,2	2,20	19,3
8	20,0	1,90	19,8
10	23,3	1,65	20,6
13	27,1	1,26	19,2
19	32,9	0,96	20,3
29	38,5	0,56	19,4
39	42,0	0,35	21,0

$$km' = 19.0 \cdot 10^{-2}$$

N° 73

 $T = 30^{\circ}\text{C}$  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 49,7 \text{ mm.}$  $\text{Cl}_2 = 50,4 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
2	6,7	3,35	19,8
4	12,0	2,65	19,0
6	16,7	2,35	20,8
8	20,4	1,85	19,6
10	23,5	1,55	19,4
16	30,4	1,15	19,7
24	36,3	0,73	18,3
34	40,4	0,41	18,6
39	41,9	0,30	19,7

$$k_m' = 19,4 \cdot 10^{-2}$$

№ 74

T = 30.0 °C

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,6 mm. Cl<sub>2</sub> = 99,3 mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
1	8,5	8,5	18,5
2	16,2	7,7	19,0
3	23,3	7,1	19,7
4	29,4	6,1	19,3
5	35,0	5,6	20,2
6	39,9	4,9	19,2
7	44,1	4,2	18,9
9	51,6	3,75	19,8
13	62,3	2,67	20,2
15	66,8	2,25	21,1
16,5	69,5	1,80	19,8
19,5	73,9	1,46	19,1
25,5	80,2	1,05	19,1
30,5	83,8	0,72	19,0

$$k_m' = 19,5 \cdot 10^{-2}$$

N° 75

T = 60,0°C

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,6 mm. Cl<sub>2</sub> = 98,8 mm.

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^2$
2	23,2	11,6	30,3
3	31,6	8,4	29,6
5	44,5	6,45	29,7
6	49,4	4,90	29,6
8	57,1	3,85	29,3
10	62,8	2,85	28,7
11,5	66,8	2,66	29,0
13,5	70,6	1,90	31,0
18,5	76,9	1,24	29,7
21,5	79,2	0,80	28,7
24,5	81,1	0,63	28,6

$$k_m' = 29,4 \cdot 10^{-2}$$

№ 76

T = 30,0°

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 200,1 mm. Cl<sub>2</sub> = 99,5 mm.

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{-2}$
1	9,4	9,4	19,4
2	17,8	8,4	20,2
3	25,1	7,3	20,2
4	31,1	6,0	19,0
5	36,5	5,4	19,4
6	41,2	4,7	19,0
7	45,9	4,7	21,4
9	53,2	3,65	19,8
13	64,0	2,70	19,6
15	68,0	2,00	19,7
17	71,6	1,80	21,2
20	75,8	1,40	20,3
26	81,8	1,00	20,2
31	84,9	0,62	19,1
36	87,2	0,46	19,2

$$k_{\text{ср}} = 19,8 \cdot 10^{-2}$$

N° 77

T = 60,0 °C

 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 199,8 \text{ mm.}$      $\text{Cl}_2 = 99,1 \text{ mm.}$ 

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k \cdot 10^{-2}$
1	12,4	12,4	27,8
2	23,0	10,6	28,7
3	32,0	9,0	29,1
4	39,8	7,8	30,4
5	46,0	6,2	28,7
7	57,0	5,5	32,7
11	70,9	3,47	32,5
13	75,0	2,05	30,4
17	81,5	1,62	32,6
23	87,1	0,93	31,3
25,5	88,5	0,56	28,0
35,5	92,5	0,40	30,3

$$k_m = 30,2 \cdot 10^{-2}$$

N° 78

T = 30,0°c

 $C_2F_3Cl = 199,8 \text{ mm.}$      $Cl_2 = 98,9 \text{ mm.}$ 

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
2	18,9	9,45	21,4
2,83	25,2	7,60	21,5
4,83	37,2	6,00	20,7
5,83	41,9	4,70	19,6
6,83	46,0	4,10	19,4
8,83	53,3	3,65	20,1
12,83	64,0	2,67	20,1
16,83	71,4	1,85	20,3
22,83	78,9	1,25	20,5
25,83	81,8	0,96	22,7
35,83	87,7	0,59	21,9

$$k'm = 20,7 \cdot 10^{-2}$$

№ 79

 $T = 60,0^{\circ}\text{C}$  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 199,9 \text{ mm.}$  $\text{Cl}_2 = 99,4 \text{ mm.}$ 

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
1	12,2	12,2	27,2
3	31,9	9,85	29,0
5	45,8	6,95	29,1
7	56,1	5,15	27,4
9	63,5	3,70	28,8
11	69,1	2,80	27,8
15	77,4	2,07	30,0
17	80,2	1,40	28,6
20	83,6	1,13	29,2
23	86,3	0,90	30,8
30,5	90,6	0,57	30,0

$$k'_m = 28,9 \cdot 10^{-2}$$

№ 80

T = 60,0°C

 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 199,7 \text{ mm.}$ 
 $\text{Cl}_2 = 99,9 \text{ mm.}$ 

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta P$	$\frac{\Delta P}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
1,16	15,1	13,0	29,3
2,16	25,7	10,6	29,8
3,16	34,2	8,5	28,8
4,16	41,7	7,5	30,6
6,16	53,6	5,95	30,9
9,16	65,7	4,03	30,3
13,16	75,5	2,45	29,8
15,16	78,6	1,55	27,1
17,16	81,3	1,35	28,8
20,16	84,6	1,10	30,1
22,66	86,7	0,84	29,4
30,66	91,1	0,55	29,4
35,66	92,8	0,34	28,2

$$k'_m = 29,4 \cdot 10^{-2}$$

№ 81

T = 60,0°C

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,8 mm. Cl<sub>2</sub> = 99,9 mm.

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
2	24,0	12,0	29,4
4	40,8	8,4	30,1
5	47,3	6,5	30,5
6	52,7	5,4	29,8
9	65,0	4,1	30,9
11	70,6	2,8	28,2
15	78,5	1,97	29,7
17	81,5	1,50	31,9
23	86,9	0,90	28,8
26	88,9	0,66	30,2
31	91,2	0,46	29,6
36	93,0	0,36	30,6

$$k'm = 30 \cdot 10^{-2}$$

№82

T = 60,0°C

 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 199,3 \text{ mm.}$      $\text{Cl}_2 = 100,2 \text{ mm.}$ 

$\xi_{\Delta t}$	$\xi_{\Delta p}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
1	12,6	12,6	28,0
2	23,4	10,8	29,1
4	39,9	8,25	28,9
5	46,6	6,70	30,5
6	52,0	5,40	29,0
7	56,7	4,70	29,4
11	70,1	3,35	29,3
13	74,8	2,35	30,6
15	78,4	1,80	30,0
16,75	80,9	1,42	28,8
19,75	84,5	1,20	31,0
22,75	87,1	0,86	29,4
32,75	92,4	0,53	29,2
41,75	94,8	0,26	29,9

$$k'_m = 29,5 \cdot 10^{-2}$$

№ 83

 $T = 30,0^{\circ}\text{C}$  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 199,5 \text{ мм.}$      $\text{Cl}_2 = 99,7 \text{ мм.}$ 

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
2	16,9	8,45	18,6
3	24,4	7,50	20,3
4	30,5	6,10	19,0
6	40,4	4,95	18,4
7	44,6	4,20	18,8
9	52,4	3,90	20,3
11	58,7	3,15	20,4
13	63,5	2,40	19,0
17	71,3	1,95	19,5
20	75,4	1,36	18,0
23	79,2	1,26	20,7
26	82,0	0,93	21,0
31	85,4	0,68	21,2

 $k'_m = 19,6 \cdot 10^{-2}$

№ 84

 $T = 60,0^{\circ}\text{C}$  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 199,8 \text{ mm.}$  $\text{Cl}_2 = 99,6 \text{ mm.}$ 

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k^{\circ} \cdot 10^2$
0,75	10,2	13,6	29,6
1,75	21,4	11,2	29,2
2,75	30,8	9,4	29,6
3,75	38,5	7,7	29,0
4,75	44,7	6,2	27,5
6,75	55,4	5,35	30,1
8,75	63,4	4,00	30,3
10,75	69,4	3,00	30,1
12,75	73,8	2,20	28,4
16,75	80,4	1,65	29,8
22,75	86,6	1,03	30,5
30,75	91,2	0,57	30,7
40,75	94,2	0,30	31,0

$$k^{\circ} = 29,6 \cdot 10^{-2}$$

№ 85

T = 60,0°

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 200,1 mm.Cl<sub>2</sub> = 98,9 mm.

$\xi \Delta t$	$\xi \Delta p$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
1	13,0	13,0	29,4
3	32,1	9,55	28,6
5	46,0	6,95	29,6
7	55,7	4,85	28,5
9	63,4	3,85	29,9
11	69,3	2,95	30,6
13	73,8	2,25	30,2
15	77,4	1,80	30,4
17	80,2	1,40	28,9
23	86,2	1,00	29,9
31	90,3	0,51	29,6
36	92,2	0,38	30,5
41	93,8	0,32	30,3

$$k'm = 29,6 \cdot 10^{-2}$$

N° 86

 $T = 30,0^{\circ}\text{C}$  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 199,7 \text{ mm.}$      $\text{Cl}_2 = 98,5 \text{ mm.}$ 

$\xi_{\Delta t}$	$\xi_{\Delta p}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
1,25	10,7	8,56	18,9
2,25	18,5	7,80	19,4
3,25	24,8	6,30	17,9
4,25	31,0	6,20	20,0
5,25	36,6	5,60	20,5
6,25	41,5	4,90	20,4
7,25	45,7	4,20	19,7
9,25	52,5	3,40	19,2
11,25	58,5	3,00	20,2
15,25	67,4	2,25	20,1
20,25	75,0	1,52	20,3
26,25	81,2	1,03	21,3
36,25	87,1	0,59	20,8

$$k'm = 19,9 \cdot 10^{-2}$$

№ 87

 $T = 60,0^{\circ}\text{C}$  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl} = 199,7 \text{ мм.}$      $\text{Cl}_2 = 99,1 \text{ мм.}$ 

$\xi_{\Delta t}$	$\xi_{\Delta p}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
1	12,4	12,4	28,3
2	22,8	10,4	28,6
4	38,6	7,9	28,7
6	50,7	6,05	28,6
7	55,3	4,60	29,6
9	63,0	3,85	29,4
13	74,0	2,75	31,0
15	77,7	1,85	31,4
20	84,0	1,26	30,2
23	86,4	0,80	28,9
26	88,4	0,66	31,0
36	92,4	0,40	29,5
41	93,6	0,24	29,2

$$k'_{\text{н}} = 29,6 \cdot 10^{-2}$$

N° 88

T = 60,0°C

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,0 mm. Cl<sub>2</sub> = 100,6 mm.

$\sum \Delta t$	$\sum \Delta P$	$\frac{\Delta P}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
2	23,4	11,7	28,5
3	31,9	8,5	27,0
4	39,2	7,3	27,4
5	45,4	6,2	27,2
6	51,0	5,6	28,8
9	63,7	4,23	29,5
13	74,3	2,65	28,9
17	80,9	1,65	28,7
23	86,9	1,08	27,1
30,75	91,3	0,63	27,6
40,75	94,6	0,33	29,3

$$k'm = 28,1 \cdot 10^{-2}$$

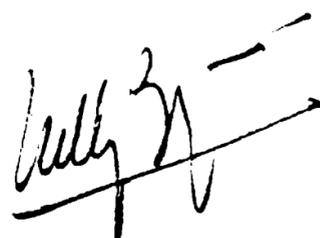
№89

T = 60,0°C

C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>Cl = 199,4 mm. Cl<sub>2</sub> = 99,7 mm.

$\xi_{\Delta t}$	$\xi_{\Delta p}$	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$k' \cdot 10^2$
2	23,3	11,6	28,4
4	39,6	8,15	29,2
6	51,3	5,85	28,8
7	56,1	4,80	29,5
11	69,6	3,37	29,1
13	74,1	2,25	29,0
16,5	79,6	1,57	28,0
18,75	82,1	1,20	27,8
20,25	83,6	1,00	27,3
23,25	86,1	0,83	28,2
26,75	88,4	0,65	27,8
31,25	90,5	0,46	26,2
36,25	92,3	0,36	28,9

$$k'_{\text{н}} = 28,3 \cdot 10^{-2}$$



BIBLIOGRAFIA

- 1) Schumacher, H.J. - Angew. Chem. 49, 613 (1936)
- 2) Schumacher, H.J. - Angew. Chem. 53, 501 (1940)
- 3) Schumacher, H.J. - FIAT Review of German Science, con-  
sultado en una separata del Naturfors-  
chung und Medizin - In Deutschland  
1939-1946 Sec. Phys. Chem.
- 4) Schmitz, H. y Schumacher, H.J. - Z. Phys. Chem B, 52, 72 (1942)
- 5) Bunbury, Lachery Park - J. Am. Chem. Soc. 80, 5104 (1958)
- 6) Kropa, E.L. y Padbury - U.S. 2.543.530 Chem. Abstr. 45, 7135e
- 7) Müller, K.L. y Schumacher, H.J. - Z. Phys. Chem B, 35, 455 (1937)

.....

