

Tesis de Posgrado

Combinación de radicales metilo y la descomposición del etano del vibracionalmente excitado

Previtali, Carlos Mario

1969

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Previtali, Carlos Mario. (1969). Combinación de radicales metilo y la descomposición del etano del vibracionalmente excitado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1360_Previtali.pdf

Cita tipo Chicago:

Previtali, Carlos Mario. "Combinación de radicales metilo y la descomposición del etano del vibracionalmente excitado". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1969. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1360_Previtali.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

COMBINACION DE RADICALES METILO Y LA DESCOMPOSICION
DEL ETANO VIBRACIONALMENTE EXCITADO

CARLOS MARIO PREVITALI

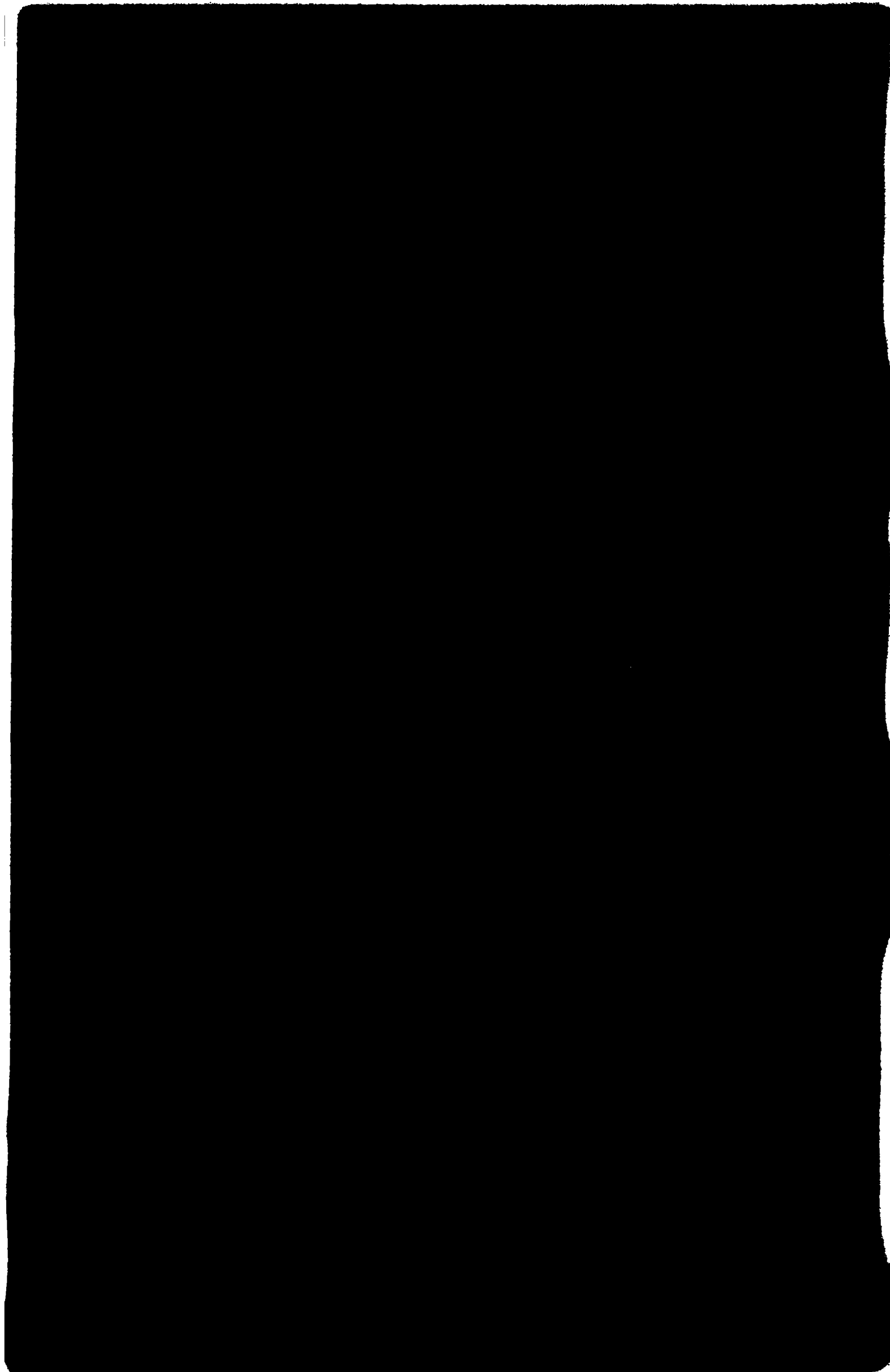
TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE DOCTOR
DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

DIRECTOR: DR. JUAN GROTEWOLD

1360 -

1969

1360
6/3



AGRADECIMIENTOS

A los Drs. Juan Grotewold y E.Lissi por haberme sugerido el tema de esta tesis y por la ayuda y consejos brindados durante la realización de la misma.

Al Dr. Francisco Casas, de la Universidad de Chile por su interés y la ayuda y facilidades otorgadas en su laboratorio donde se completó este trabajo.

Al Dr. Mario C. Passeggi por la ayuda prestada en la parte computacional del trabajo.

. . . . y a todos los que de una u otra manera contribuyeron a que pudiese llevar a cabo este trabajo.

INDICE

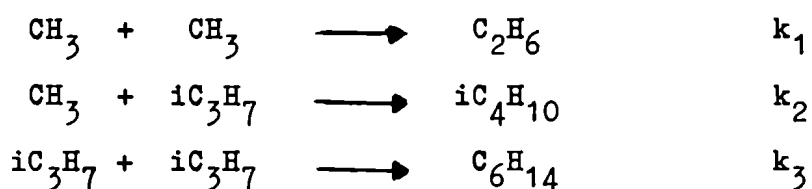
	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCION	3
EXPERIMENTAL	7
Medida de la Presión	7
Celdas de Reacción	11
Análisis	12
Reactivos	14
RESULTADOS EXPERIMENTALES	16
Fotólisis de la Metil isopropil Cetona	16
Pirólisis de Di t-butil Peróxido en presencia de Isobutiraldehido	23
DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	28
Combinación de Radicales metilo	29
Descomposición Unimolecular del Etano	42
TEORIA DE REACCIONES UNIMOLECULARES -	
APLICACION A LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	44
Resumen de Teorías de Reacciones Unimoleculares	44
Teoría de Marcus para Reacciones Unimoleculares	48
Descomposición del Etano Vibracionalmente Excitado - Teoría RRKM	51
Cálculo de la Dependencia con la Presión de k/k_{∞}	58
Conclusiones	63
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	66

RESUMEN

El presente trabajo consta de dos partes, una experimental y la otra de aplicación de la Teoría de Reacciones Unimoleculares.

a) Experimental

Se determinó el cociente de velocidades de combinación para el par de radicales metilo e isopropilo, a 94,5° y 146,5° C



$$X = (k_2)^2 / k_3 \cdot k_1 \quad (1)$$

A 94,5° C los radicales se produjeron por fotólisis de la metil isopropil cetona y a 146,5°C por pirólisis de di t-butil peróxido en presencia de isobutiraldehído.

El cociente X (ecuación (1)) se determinó a distintas presiones, encontrándose que para presiones mayores que 10 torr, X era independiente de la misma, y su valor a ambas temperaturas es $4,0 \pm 0,2$ de acuerdo con lo encontrado por otros investigadores.

Al disminuir la presión se encontró que X aumentaba. Esto está de acuerdo con lo esperado, dado que k_1 debe disminuir al disminuir la presión total en el sistema. Se determinaron curvas completas para esta dependencia con la presión a ambas temperaturas.

b) Teórico

Las experiencias anteriores se realizaron con el fin de aclarar en lo posible el confuso panorama presentado por los resultados experimentales obtenidos tanto para la reacción (1) como para su inversa (la descomposición unimolecular de la molécula de etano).

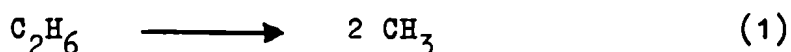
El objetivo final de esta tesis era seleccionar los datos más representativos del sistema y tratar una interpretación teórica de los mismos.

Esto se logró aplicando la Teoría de Reacciones Unimoleculares en la versión cuántica de Marcus. El problema consistía en encontrar un modelo de complejo activado que reprodujese los resultados experimentales desde temperatura ambiente hasta 700°C. Esta coincidencia se pudo obtener en base a un modelo propuesto por Laidler para la pirólisis del etano a altas temperaturas, ligeramente modificado. Con este modelo se calcularon las curvas de dependencia con la presión en todo el rango de temperaturas, encontrándose una razonable concordancia con nuestros resultados y los provenientes de pirólisis del etano.

INTRODUCCION

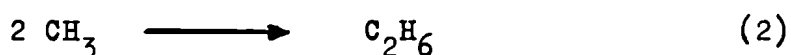
La descomposición unimolecular en fase gaseosa de la molécula de etano para dar dos radicales metilo y la recombinación de estos últimos, han sido objeto de numerosos estudios, tanto experimentales como teóricos. Sin embargo, pese a tratarse de una reacción relativamente sencilla (desde un punto de vista estructural) experimentalmente presenta numerosas dificultades que han hecho que resultados de distintos investigadores muestren notables discrepancias.

Así es que en la pirólisis del etano entre 550° y 750°C se han encontrado valores de energía de activación para la reacción



que van desde 86,0 hasta 91,7 kcal./mol y factores pre-exponenciales que difieren en más de un factor 10. (referencias 1 - 3).

En tanto que para la combinación de los radicales CH_3

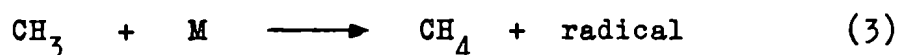


si bien el valor de la constante se conoce con cierta precisión⁴ a altas presiones, la constante bimolecular al disminuir la presión comienza a ser función de ésta, y es esta dependencia con la presión la que presenta mayores discrepancias en este sistema.

Este efecto de la presión sobre la constante bimolecular es una consecuencia del conocido hecho experimental de que una constante de reacción unimolecular en fase gaseosa, decae y tiende a convertirse en una constante bimolecular al disminuir la presión total. Este efecto es comunmente llamado "Fall-off" de la constante.

Dado que la constante bimolecular y unimolecular están ligadas por la constante de equilibrio de la reacción ($k_{\text{uni}}/k_{\text{bim}} = K_{\text{eq}}$) y esta es independiente de la presión, ambas velocidades específicas deben tener la misma dependencia con la presión.

El método más usado para estudiar este efecto ha sido comparar la velocidad de la reacción (2) con la abstracción de un átomo de hidrógeno por el radical CH_3



donde M es generalmente el compuesto utilizado para generar los radicales CH_3 . Uno de los mejores ejemplos del uso de la abstracción de hidrógeno como reacción de referencia es el trabajo de Dodd y Steacie⁵.

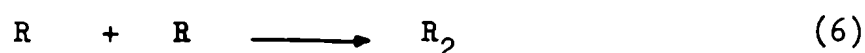
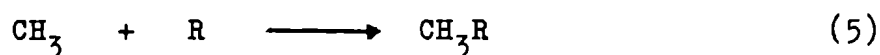
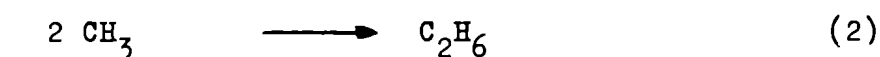
Este método posee la ventaja de que evita la necesidad de determinar la concentración de radicales CH_3 , cosa que es necesaria para estudiar la reacción (2) directamente, pues basta sólo con determinar la velocidad de formación de metano y etano, para obtener una relación entre las velocidades específicas de las reacciones (2) y (3), k_2 y k_3 respectivamente.

$$\frac{(k_3)^2}{k_2} = \frac{(v_{\text{CH}_4})^2}{v_{\text{C}_2\text{H}_6}} (\text{M})^{-2} \quad (4)$$

donde v_X = velocidad de formación de X ($X = \text{CH}_4$ ó C_2H_6)
 (M) = concentración de M

Así es posible entonces determinar el cociente $(k_3)^2/k_2$ como función de la presión total en el sistema, y dado que la reacción (3) es bimolecular en todo el rango de presiones, cualquier variación observada se deberá enteramente a k_2 .

Recientemente se desarrolló un nuevo método para estudiar el efecto de la presión sobre k_2 (ref. 6). Este consiste en producir los radicales metilo juntamente con otro radical más complejo (R) y determinar el cociente de las velocidades específicas de las reacciones de combinación (2), (5) y (6):



$$\frac{(k_5)^2}{k_2 \cdot k_6} = \frac{(\nu_{\text{CH}_3\text{R}})^2}{\nu_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot \nu_{\text{R}_2}} = X \quad (7)$$

Las reacciones (5) y (6) son también inversas de una descomposición unimolecular, pero en la región de presiones en que k_2 se encuentra en el "Fall-off" k_5 y k_6 van a estar en el límite de altas presiones siempre que R sea un radical con 7 ó más átomos.

De esta forma la variación de X (ec. (7)), con la presión total del sistema reflejará la correspondiente variación de k_2 .

Este método se utilizó ^{6,7} produciendo los radicales por fotólisis de los correspondientes azocompuestos, pudiéndose así determinar curvas de "Fall-off" a 15°, 60° y 100°C. Los resultados sin embargo no concordaban con los obtenidos por el primer método descrito, sobre todo a las temperaturas más bajas, y además discrepaban notablemente con las predicciones de lo que en ese momento se consideraba como el mejor modelo teórico.

Dado que en principio se consideraba que este segundo método estaba sujeto a menos errores que el usar como referencia la reacción de abstracción; se consideró conveniente realizar el presente estudio. En él se realizaron experiencias tendientes por un lado a comprobar la validez de resultados anteriores y por otra parte a extender el rango de temperaturas y observar el efecto de gas inerte sobre la reacción. Por efecto de gas inerte se entiende el aumento producido en el constante específica que se encuentra en el "Fall-off" por el agregado al sistema de una dada presión de un gas que no intervenga en la reacción.

Para estos fines se utilizó la metil-isopropil cetona, fotolizada con luz ultravioleta a 94,5°C y la pirólisis del di-t-butil peróxido en presencia de iso-butiraldehído a 146,5°C. En este último caso se realizaron además experiencias con CO₂ como gas inerte.

En una segunda parte de esta tesis se reexaminó la aplicación de la teoría de reacciones unimoleculares, en la versión de Marcus⁸, al presente caso. Como se indicó más arriba el "Fall-off" de k₂ debe ser el mismo que para k_{uni} (reacción (1)) y por lo tanto admite un tratamiento teórico similar.

Previamente se hizo necesario analizar críticamente, dentro de lo posible, una serie de trabajos en los que ya sea directa o indirectamente, se obtenía información acerca de la variación con la presión de k₂.

Una vez seleccionados los que parecían más libres de incertezas experimentales, se trató de encontrar un modelo teórico que concordase con estos y comparar con nuestros propios resultados.

EXPERIMENTAL

Todas las experiencias se realizaron en una línea de alto vacío en la cual se obtenían presiones del orden de 10^{-5} torr, por medio de una bomba difusora de mercurio en serie con una bomba mecánica de dos etapas. La presión se medía por medio de un manómetro tipo McLeod. Una bomba mecánica auxiliar se utilizó para producir un evacuado del orden de 5 torr empleado para hacer funcionar el McLeod, las válvulas de Mercurio y la bomba tipo Toepler.

Medida de la Presión

Un esquema de la zona del aparato utilizada para el almacenamiento de reactivos y la medida de presión de los mismos en la celda de reacción, puede verse en la figura 1.

Los reactivos se introducían en el equipo a través de la llave A y la trampa T de donde se destilaban en vacío a los recipientes R_1 ó R_2 . Antes de ser utilizado todo reactivo era desgasado a 10^{-5} torr manteniéndolo en N_2 líquido.

En los casos en que se utilizó una mezcla de reactivos esta se preparó fuera de la celda de reacción en el balón de 2 l. F, provisto de un manómetro usado para determinar la composición de la mezcla. Esta última se mantenía en el balón un tiempo suficiente para asegurar su homogeneidad antes de proceder a su carga en la celda de reacción.

El proceso de carga se realizaba levantando una cierta presión entre las llaves D y E (esta última era una llave sin grasa tipo "Delmar") que se medía por medio de un manómetro diferencial (md). Luego abriendo la llave E y manteniendo abierta la válvula de mercurio $(VM)_1$ y cerrada la $(VM)_2$ se dejaba pasar una cierta cantidad de gas a la celda de reacción. Inmediatamente se volvía a cerrar la llave E y se leía la presión residual en el manómetro diferencial. La diferencia de presiones inicial y final se relacionaba con la presión dentro de la celda por medio de la ecuación (8):

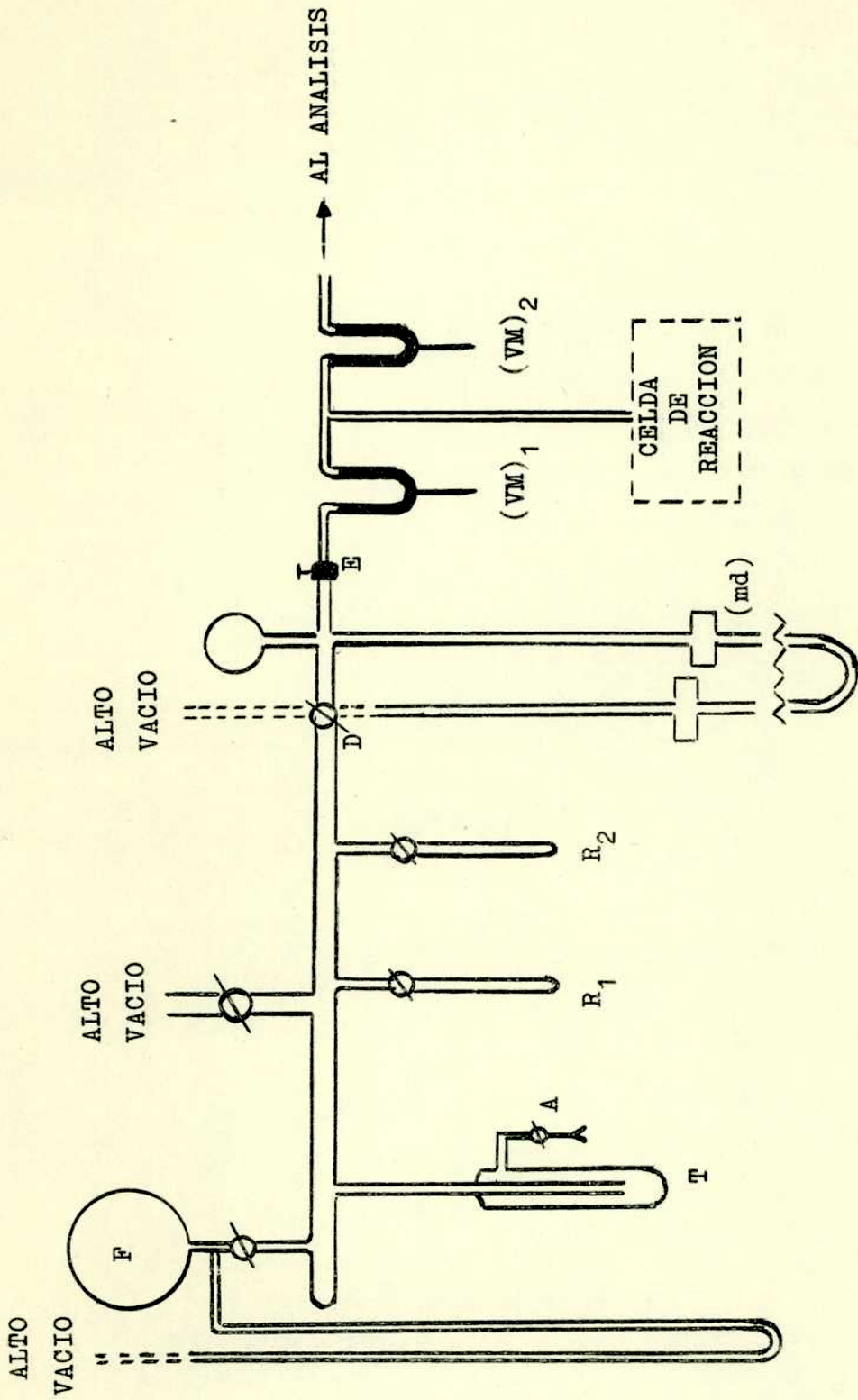


FIGURA 1

$$P_c = \frac{V_{DE}}{V_c} \frac{T_c}{T_a} \Delta P \quad (8)$$

donde P_c = presión en la celda de reacción (en torr)

ΔP = diferencia de presiones en el volumen V_{DE}

V_{DE} = volumen entre las llaves D y E

V_c = volumen de la celda de reacción

T_c = temperatura en la celda de reacción

T_a = temperatura ambiente

Para obtener presiones menores que 0,2 torr en la celda de reacción, el proceso de carga era el siguiente: con las llaves D y E abiertas y la válvula $(VM)_1$ cerrada se levantaba una presión en el volumen comprendido entre D y $(VM)_1$ que se leía en el manómetro (md), luego se cerraba la llave E y se expandía en la celda de reacción el gas contenido entre E y $(VM)_1$ abriendo esta última. Despreciando el volumen entre E y $(VM)_1$ frente al volumen de la celda la presión en ésta última viene dada por una expresión similar a la anterior:

$$P_c = \frac{V'}{V_c} \frac{T_c}{T_a} P_L \quad (9)$$

donde V' = volumen entre E y $(VM)_1$

P_L = presión leída en (md) en torr

demás símbolos igual que en la (8).

El manómetro diferencial (md) cuyo diseño puede verse en la figura 2, permitía leer presiones de hasta 50 torr con una precisión de $\pm 0,05$ torr mediante el empleo de di-butil ftalato sobre mercurio. La presión en torr en función de la altura de la columna de di-butil ftalato (h) viene dada por la fórmula (10):

$$P(\text{torr}) = \left(\frac{2r^2}{R^2} + \frac{\delta_{\text{DBF}}}{\delta_{\text{Hg}}} \right) \cdot h \quad (10)$$

donde

r = radio del tubo delgado = 2,0 mm

R = radio del cilindro con Hg = 30,0 mm

δ_{DBF} = densidad del di-butil ftalato =
= 1,02 g/ml

δ_{Hg} = densidad del mercurio = 13,6 g/ml

o sea, reemplazando:

$$P(\text{torr}) = 0,076 \cdot h$$

donde h es la altura de la columna de DBF por encima del nivel h_0 en mm.

Los volúmenes V_{DE} , ecuación(8), y V' , ecuación (9), fueron determinados admitiendo una cierta cantidad de aire a una presión conocida, medida con el manómetro (md), y luego determinando su volumen por medio de una bureta de gases conectada a una bomba Toepler situada en la zona de análisis del equipo.

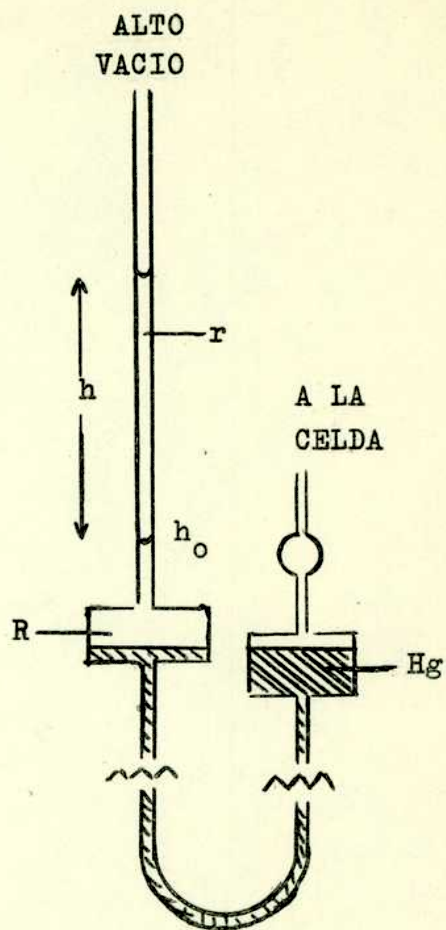


FIGURA 2

Así se obtuvieron:

$$V_{DE} = 245 \pm 1 \text{ cm}^3 \quad ; \quad V' = 5,0 \pm 0,2 \text{ cm}^3$$

Celdas de Reacción

a) Fotólisis: Se utilizó un reactor fotoquímico cuyo esquema puede verse en la figura 3

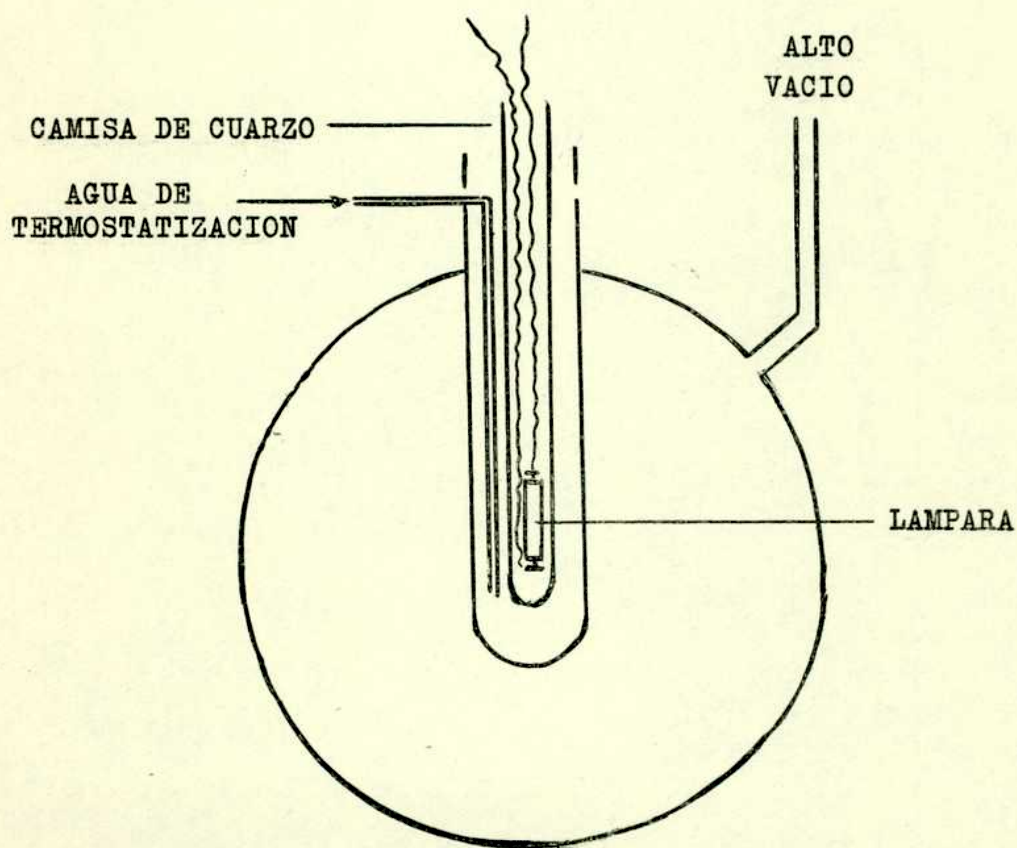


FIGURA 3 - CELDA FOTOLITICA

Consistía en un balón de vidrio "Pyrex" de 5 l. al que se le soldó un tubo interior de tal forma que permitía situar en su centro una lámpara de mercurio de presión media, protegida por una camisa de cuarzo.

El balón estaba sumergido en un baño de agua termostatzado a $94,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Por medio de una bomba circulatoria se aseguró la termostatzación alrededor de la lámpara; tal como se indica en la figura.

b) Pirólisis: Se utilizó un balón de "Pyrex de 2 l. termostatzado en un baño de aceite a $146,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

En ambos casos el volumen muerto era aproximadamente 50 cm^3 lo cual introducía un error fundamentalmente en la determinación de la presión dentro de la celda de reacción, que podía llegar al 2%. Esta indeterminación era compatible con la precisión de las determinaciones de los productos de la reacción.

ANALISIS

Tanto en el caso de las fotólisis como en las pirólisis los principales productos eran monóxido de Carbono e hidrocarburos de C_1 a C_6 . El problema analítico consistía en la separación de reactivos y productos, y en la posterior evaluación cuatitativa de estos últimos.

Con este fin se utilizó un sistema como el ilustrado en la figura 4.

La celda se evacuaba a través de la válvula de mercurio $(\text{VM})_2$ (figura 1) con la ayuda de una bomba difusora de mercurio. Los reactivos e hidrocarburos de C_2 en adelante eran condensados en N_2 líquido en la trampa T. Los gases no condensados en esta trampa (CO y CH_4) se medían en una bureta de gases, donde se introducían con el auxilio de una bomba Toepler. La salida de la bureta de gases estaba adaptada en la forma que puede verse en la figura 4, de manera de poder inyectar de allí directamente al cromatógrafo de gases adaptado al equipo.

Los productos y reactivos condensados en la trampa T se inyectaban directamente en el cromatógrafo haciendo pasar por la trampa una corriente de gas portador.

El análisis cromatográfico de los productos más volátiles (CO y CH_4) se realizó con una columna de "molecular Sieves" con temperatura programada. El detector era una caterómetro "Gow-Mac" alimentado por una fuente de poder "Perkin-Elmer".

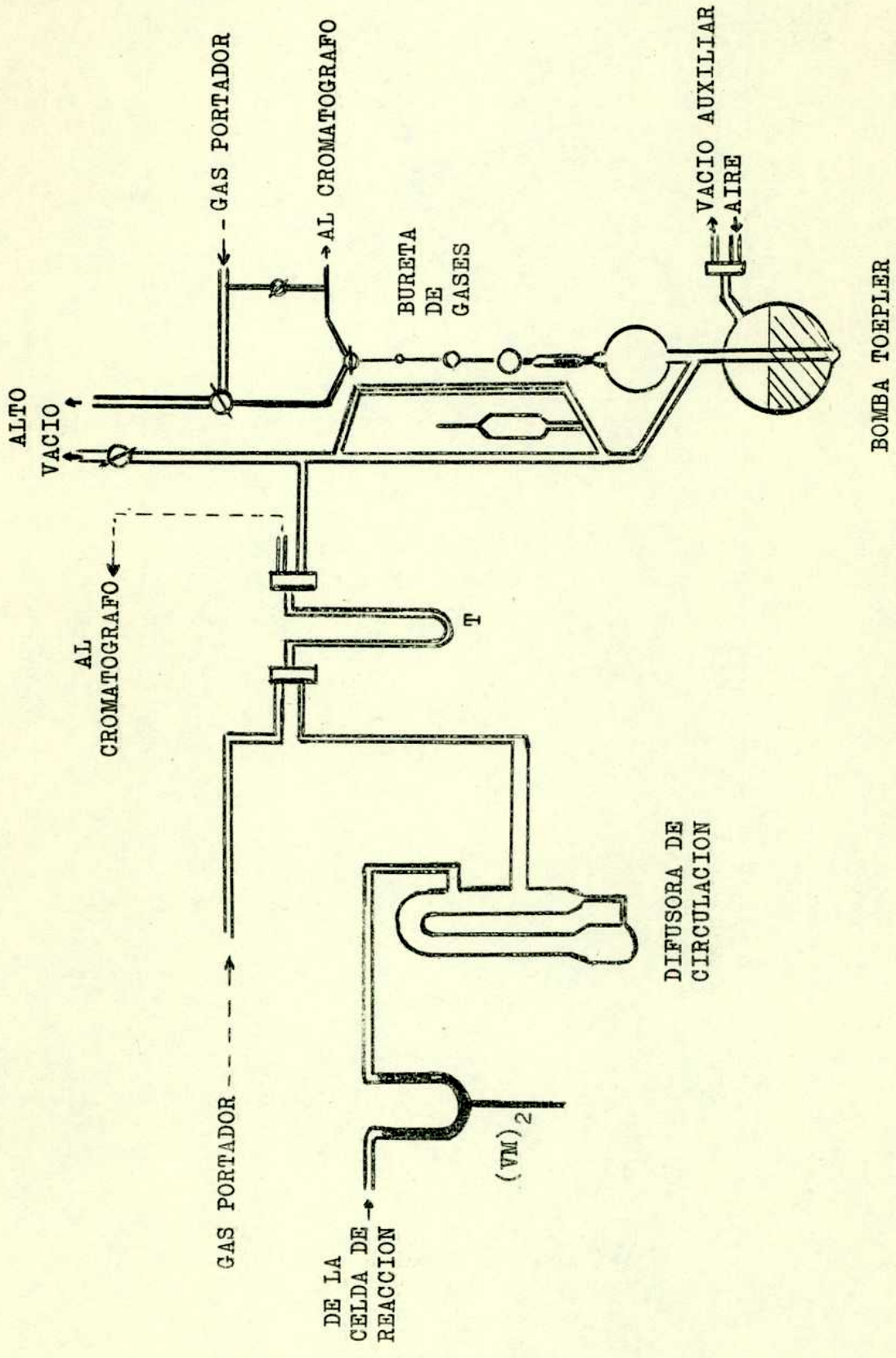


FIGURA 4

Los productos condensados se analizaron por medio de una columna de alúmina activada a la que se había agregado un 2 % de escualeno.

La temperatura de la columna se programó desde la ambiente hasta 150°C. El detector en este caso era un ionizador de llama "Aerograph" que es mucho más sensible que el caterómetro. (Sin embargo dado que no detecta productos inorgánicos, en aquellas experiencias en que se determinó el monóxido de Carbono se hizo necesario utilizar un caterómetro).

En las experiencias fotolíticas los reactivos (metil-isopropil cetona y acetona) no interferían en el análisis, puesto que quedaban retenidos en la columna de alúmina.

En las pirólisis los reactivos eran di t-butil peróxido e isobutiraldehído, este último no presentaba problemas pues al igual que las cetonas queda retenido en la alúmina, pero el di t-butil peróxido se descomponía en la columna a las temperaturas de trabajo. Para evitar esto se colocó una precolumna de aceite de siliconas (20 % sobre "Chromosorb P") que retenía dicho reactivo a temperatura ambiente.

Para identificación y calibración se emplearon muestras puras de los gases que componían los productos de la reacción. La calibración se efectuó inyectando en el cromatógrafo distintas cantidades de mezclas de los productos de reacción, medidas con la bureta de gases.

Reactivos

Metil-isopropil cetona: un producto comercial de "British Drug House"; punto de ebullición 96 - 98°C; fue purificada por destilación fraccionada y luego destilación trampa a trampa en la línea de vacío.

El cromatograma en fase vapor del producto así purificado no registra impurezas apreciables.

Acetona: un producto "Merck", 99,5 %; se destiló bajo vacío en la línea previamente a su uso. Un análisis cromatográfico sobre alú-

mina, tanto de acetona como de metil-isopropil cetona, no registró ninguna impureza que interfiriera con el análisis de productos.

Di t-butil peróxido de "Light and Co." (Inglaterra) e isobutiraldehído, de "Hopkins and Williams" (Inglaterra), se purificaron por destilación en la línea de vacío. Un análisis cromatográfico de la mezcla usando la columna de alúmina registró como única impureza pequeñas cantidades de propano, y dado que no es este producto uno de los que nos interesaba estudiar cuantitativamente, se decidió no proceder a su eliminación.

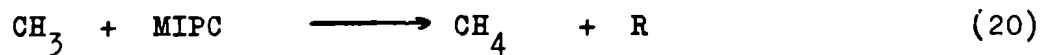
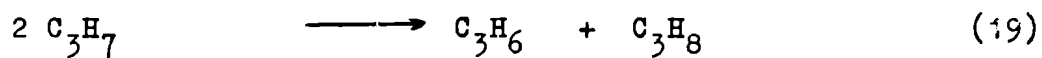
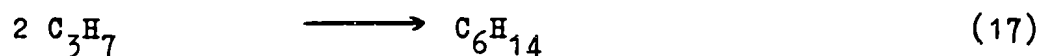
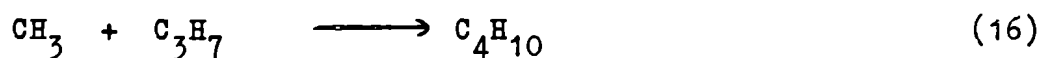
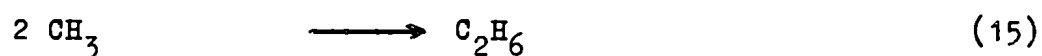
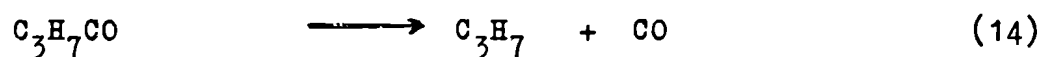
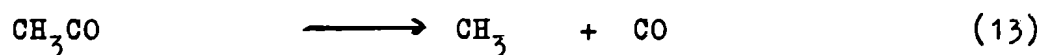
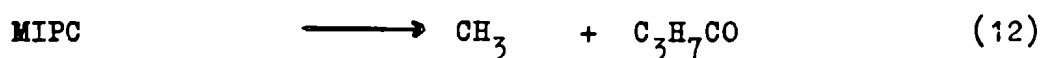
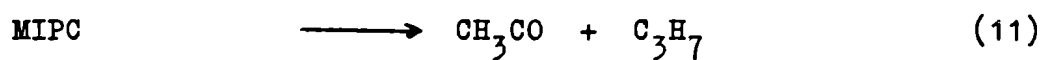
Los gases para calibración se obtuvieron en "Matheson" (USA); todos de pureza mayor que 99 %. Excepto diisopropilo (2-3 dimetil butano) que se obtuvo de "Chem Service" (USA).

Dióxido de Carbono, utilizado en algunas experiencias pirolíticas como tercer cuerpo; se obtuvo también de "Matheson" con una pureza de 99,99 % y se utilizó sin ningún tratamiento previo, una vez comprobada su pureza.

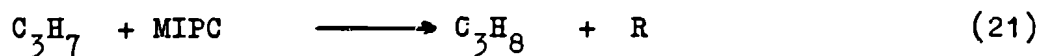
RESULTADOS EXPERIMENTALES

Fotólisis de la Metil Isopropil Cetona

La fotólisis por radiación UV de la metil isopropil cetona (MIPC) ha sido estudiada en anteriores oportunidades^{9,10}, y se ha establecido como mecanismo básico el siguiente:

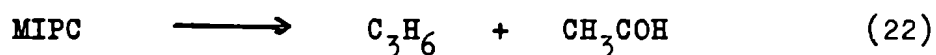


R = radical



Nota: C_3H_7 representa un radical isopropilo y los productos de las reacciones en que interviene son los correspondientes hidrocarburos ramificados.

(11) y (12) son aparentemente los únicos procesos primarios que ocurren a longitudes de onda mayores que 3.000 Å. Para radiación de mayor energía se ha postulado¹⁰ como otro posible proceso primario además de (11) y (12):



Dado que nuestras condiciones experimentales (fotólisis a través de pared de vidrio Pyrex) son tales que no entra en la celda radiación con $\lambda < 3.000 \text{ Å}$, no se tendrá en cuenta la ocurrencia de la reacción (22).

Si la descomposición de los radicales CH_3CO y $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$, reacciones (13) y (14), ocurre totalmente a $94,5^\circ\text{C}$, y considerando despreciable la combinación de los radicales R con los CH_3 y C_3H_7 , el mecanismo anterior implica que se debería cumplir la relación:

$$n_{\text{CO}} = \sum C_1 = \sum C_3 \quad (\text{I})$$

$$\text{siendo } \sum C_1 = n_{\text{CH}_4} + n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 2 n_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$\sum C_3 = n_{\text{C}_3\text{H}_8} + n_{\text{C}_3\text{H}_6} + n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 2 n_{\text{C}_6\text{H}_{14}}$$

donde n_x es el número de moles del producto x producidos durante una corrida.

En la tabla I pueden verse los resultados para una serie de corridas en las que se determinaron todos los productos involucrados en la relación (I). Puede observarse que si bien se cumple aproximadamente que $n_{\text{CO}} = \sum C_1$; en todos los casos $\sum C_3 < \sum C_1$ por un factor cercano a 3,0. Esto está de acuerdo con lo encontrado por Noyes y Zahra¹⁰,

n_{MIPC} $\times 10^3$	tiempo de fotólisis (min)	número de moles $\times 10^5$										
		CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₄	$\sum C_1$	$\sum C_3$	C ₃ H ₆ calc. ec. II	
1,18	37	6,95	1,0	0,989	2,60	3,44	3,87	4,61	6,85	19,15	3,75	
0,85	37	5,40	0,70	0,885	2,25	3,26	3,33	3,87	5,80	16,58	3,17	
0,765	40	5,95	0,80	0,962	2,14	3,55	3,52	3,90	6,02	18,01	3,31	
0,262	40	1,69	0,30	0,330	0,66	0,94	1,08	1,15	2,04	4,98	0,95	
1,07	60 ^a	4,22	0,73	1,47	1,57	2,28	3,13	2,71	6,80	12,40	2,34	

^a Fotólisis con intensidad de luz disminuida con respecto a las anteriores.

TABLA I

Balance material en la fotólisis de la metil isopropil cetona a 94,5°C

quienes postulan para explicar esto una reacción del tipo:



Es de hacer notar que la última corrida de la tabla I, para la cual $\sum C_3 / \sum C_1 = 1,82$; se realizó con intensidad de luz disminuida mediante el empleo de una camisa de Pyrex en lugar de una de cuarzo para la lámpara (ver página 11). En vista de que en este caso la discrepancia con el mecanismo simple era menor, en todas las corridas posteriores se usó el mismo sistema.

Otra posible explicación del exceso de productos provenientes de radicales C_3H_7 sería que dado que el proceso fotolítico primario (11) prevalece sobre el (12),¹¹ si los radicales CH_3CO no se descompusieron totalmente en las condiciones empleadas, habría en el sistema un exceso de radicales C_3H_7 .

Si este fuese el caso, es decir que la reacción (23) no ocurra, el propileno, C_3H_6 , tendría que provenir solamente de reacciones de desproporcionación, y si de estas despreciamos la que tiene lugar con el radical CH_3CO , debería cumplirse la relación (II)

$$n_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0,163 \cdot n_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 0,687 \cdot n_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \quad (\text{II})$$

donde 0,163 y 0,687 son los valores del cociente de desproporcionación-combinación para los pares de radicales $(\text{CH}_3, i\text{C}_3\text{H}_7)$ y $(i\text{C}_3\text{H}_7, i\text{C}_3\text{H}_7)$ respectivamente^{12,13}, determinados con otras fuentes de radicales.

En la última columna de la Tabla I, pueden verse los resultados de la aplicación de la relación (II) a los datos de la misma tabla.

La concordancia entre el propileno calculado a partir del isobutano y el diisopropilo (C_6H_{14}), y el hallado experimentalmente está dentro del error experimental. Esto concuerda con lo encontrado por Heller⁹ y por

lo tanto creemos que el hecho de que no se cumpla la relación (I) en este sistema se debe a que el radical CH_3CO no se descompone totalmente a $94,5^\circ\text{C}$, y no a la ocurrencia de la reacción (23).

Por lo demás, para los fines del presente trabajo, lo único que se requiere del sistema es que los productos de las reacciones de combinación (15), (16) y (17) provengan sólo de estas y no haya contribución a los mismos de alguna reacción secundaria. Que este es el caso está corrientemente aceptado,^{9,10} pese a los problemas existentes en el mecanismo y ya discutidos.

Si la concentración estacionaria de radicales se mantiene constante durante una corrida, cosa que se logra trabajando a bajas conversiones, entonces de las ecuaciones (15), (16) y (17) se puede obtener la relación:

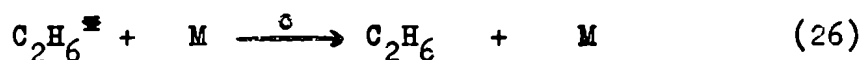
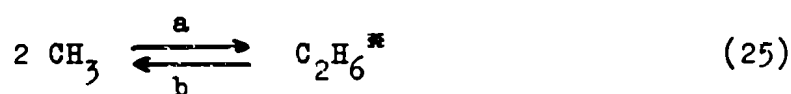
$$\frac{(n_{\text{C}_4\text{H}_{10}})^2}{n_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot n_{\text{C}_6\text{H}_{14}}} = \frac{(v_{\text{C}_4\text{H}_{10}})^2}{v_{\text{C}_2\text{H}_6} \cdot v_{\text{C}_6\text{H}_{14}}} = \frac{(k_{16})^2}{k_{15} \cdot k_{17}} \quad (24)$$

donde v_x = velocidad de aparición del producto x; = $n_x /$ tiempo de fotólisis.

k_i = velocidad específica de la reacción i.

A presiones suficientemente altas la ecuación (24) es una constante y su valor para distintos pares de radicales se encontró que era el mismo, del orden de 4,0 como se puede esperar de la simple teoría de colisiones¹⁴.

Al disminuir la presión total en el sistema la velocidad de combinación de los radicales metilo va a sufrir una transición de segundo a tercer orden, debido a que la estabilización por colisión del etano formado se hace del mismo orden que la velocidad de descomposición del mismo en dos radicales metilo. Esto se puede ver si planteamos el siguiente mecanismo para la formación de C_2H_6 :



donde M es cualquier molécula en el sistema y $\text{C}_2\text{H}_6^{\ddagger}$ representa una molécula de etano con el suficiente exceso de energía como para descomponerse en dos radicales metilo.

La concentración estacionaria de $\text{C}_2\text{H}_6^{\ddagger}$ entonces será:

$$(\text{C}_2\text{H}_6^{\ddagger}) = \frac{k_a (\text{CH}_3)^2}{k_b + k_c (\text{M})}$$

y la velocidad de formación de etano

$$v_{\text{C}_2\text{H}_6} = k_c (\text{C}_2\text{H}_6^{\ddagger}) (\text{M}) = \frac{k_a k_c (\text{M}) (\text{CH}_3)^2}{k_b + k_c (\text{M})} = k_{15} (\text{CH}_3)^2$$

vemos así que k_{15} que aparecía en el mecanismo simple, en realidad es una función de la presión

$$k_{15} = \frac{k_a}{1 + (k_b/k_c)(\text{M})} \quad (27)$$

a altas presiones ($p \rightarrow \infty$), $k_{15\infty} = k_a$, independiente de (M)

y cuando $p \rightarrow 0$, $k_{150} = (k_a k_c / k_b)(\text{M})$ y la combinación del radical CH_3 se hace de tercer orden.

Puede verse además, de la expresión (27), que al disminuir (M), o lo que es lo mismo la presión total, k_{15} va a disminuir, esto es lo que se denomina corrientemente el "Fall-off" de la constante de velocidad.

Tanto k_{16} como k_{17} pueden en principio presentar el mismo fenómeno, pero en estos casos el fall-off se produciría a presiones varios órdenes de magnitud menores que para k_{15} , dada la complejidad de las moléculas involucradas (referencia 15, p. 234).

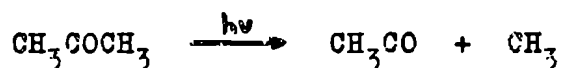
Es decir que siguiendo la variación de la expresión (24) con la presión, podremos obtener la forma de la dependencia de la combinación de los radicales CH_3 con la presión.

En la Tabla II pueden verse los resultados obtenidos a $94,5^\circ\text{C}$ en una serie de fotólisis de la MIPC. En esta tabla X representa el cociente de las constantes de combinación $(k_{16})^2/k_{15}\cdot k_{17}$ y en la última columna puede verse el cociente

$$k/k_{\infty} = k_{15}/k_{15\infty} = k_1/k_{1\infty} = X_{\text{CH}_3}/X$$

donde k_1 es la constante para la reacción $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2 \text{CH}_3$

En una serie de corridas (Tabla III) se agregó al sistema una cierta cantidad de acetona, que fotoliza según la reacción:



con esto se introdujeron en el sistema un aumento en las concentraciones estacionarias relativas de los radicales CH_3 y CH_3CO , con el fin de ver como afectaba a los resultados este cambio.

En la figura 5 pueden verse los resultados de las tablas VI y III representados como $\log(X_{\text{CH}_3}/X)$ vs $\log p(\text{torr})$. El valor obtenido para X_{∞} como promedio de una serie de experiencias a altas presiones es $3,92 \pm 0,14$ que concuerda con determinaciones anteriores para el mismo par de radicales y a temperaturas similares^{6,9}.

TABLA II

FOTOLISIS DE LA METIL ISOPROPIL CETONA A 94,5°C Y BAJAS PRESIONES

PRESION MIPC (torr)	Tiempo de fotólisis (min)	n _{MIPC} x 10 ³	n° de moles x 10 ⁷			X	k/k _∞
			C ₂ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₄		
35,0	35	7,70	46,0	157,0	123,0	3,80	1,03
14,7	45	3,24	22,0	91,0	79,0	3,80	1,03
9,35	55	2,04	13,4	50,5	42,5	3,94	1,00
4,80	22	1,06	8,8	17,3	8,7	3,60	1,06
4,22	30	0,93	6,16	13,6	7,31	4,02	0,975
3,30	20	0,725	1,36	2,84	1,58	3,75	1,02
3,20	45	0,705	3,40	6,88	3,48	4,00	0,980
2,58	35	0,568	2,00	4,56	2,28	4,55	0,860
2,04	32	0,450	1,34	3,04	1,48	4,65	0,844
1,58	43	0,350	1,17	3,28	1,57	5,82	0,665
1,20	60	0,264	1,01	2,52	1,29	4,92	0,750
1,04	40	0,224	0,72	1,98	1,00	5,44	0,720
0,91	45	0,202	0,416	0,992	0,420	5,54	0,709
0,51	35	0,112	0,248	0,736	0,348	6,29	0,624
0,39	45	0,086	0,224	0,698	0,404	6,42	0,611
0,25	45	0,055	0,136	0,502	0,336	7,25	0,542
0,214	60	0,047	0,126	0,516	0,276	7,65	0,512
0,14	60	0,031	0,069	0,308	0,153	10,15	0,386
0,099	60	0,022	0,040	0,208	0,131	8,23	0,476
0,080	65	0,016	0,038	0,186	0,0938	9,80	0,400
0,057	72	0,0115	0,016	0,122	0,0795	11,60	0,338
0,048	60	0,0106	0,025	0,192	0,0108	13,80	0,284
0,038	75	0,0085	0,0132	0,131	0,0103	12,60	0,310

FIGURA 5

Fotólisis de la Metil isopropil cetona a 94,5°C

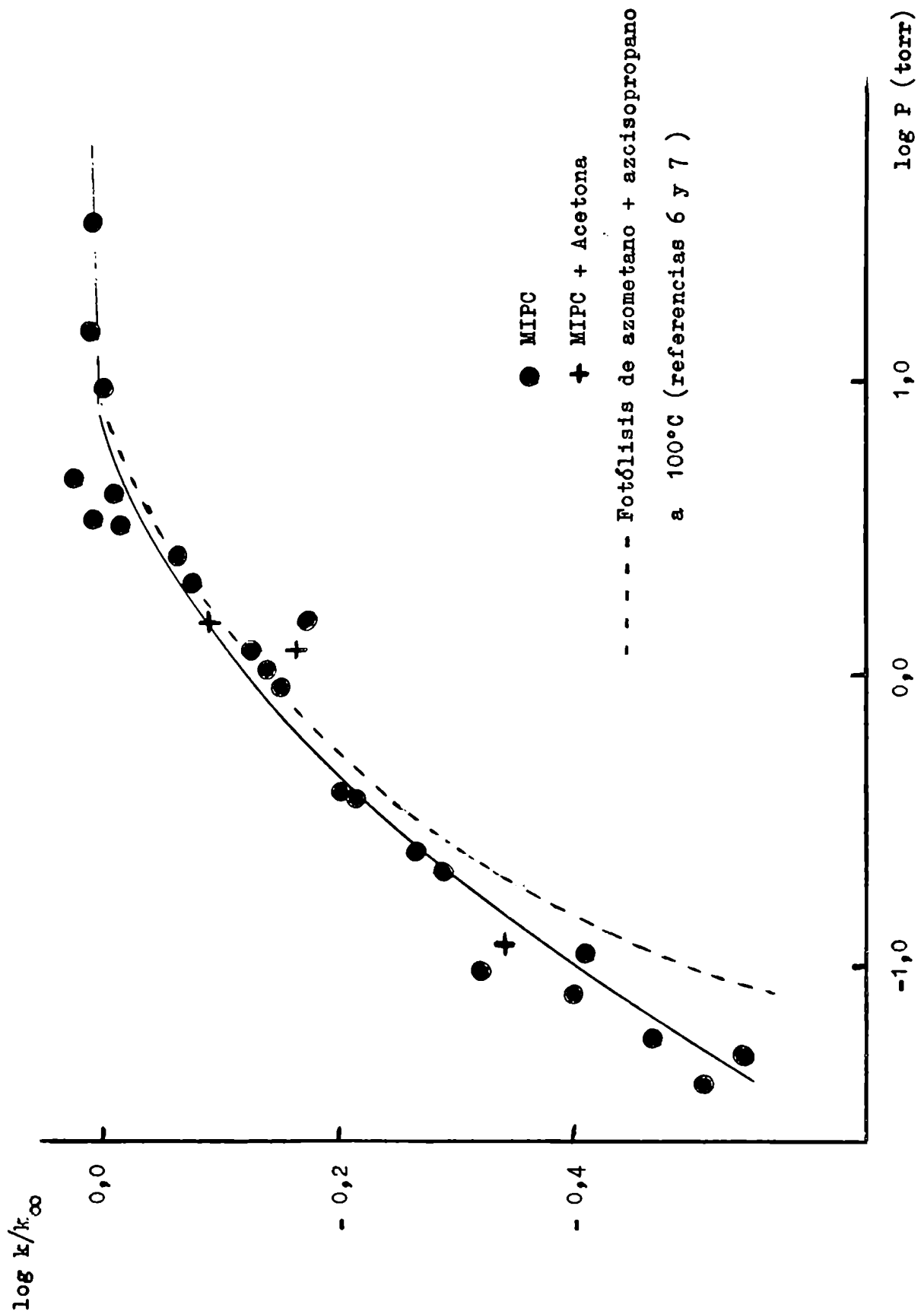


TABLA III

FOTOLISIS DE MEZCLAS DE METIL ISOPROPIL CETONA Y ACETONA A 94,5°C

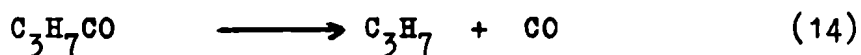
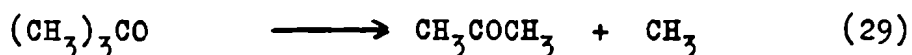
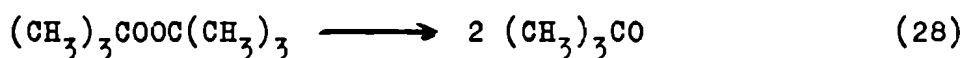
PRESION TOTAL (Torr)	Tiempo de Fotólisis (min)	n° de moles x 10 ³		n° de moles x 10 ⁷			X	k/k _∞
		Acetona	MIPC	C ₂ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₄		
1,52	120	0,163	0,170	3,00	3,32	0,651	4,80	0,813
1,208	65	0,118	0,144	1,62	2,44	0,628	5,82	0,670
0,119	60	0,0144	0,0116	0,092	0,206	0,054	8,57	0,457

También se puede apreciar en la figura 5 la curva obtenida por el mismo método, fotolizando mezclas de azometano y azoisopropano a 100°C.⁶

Por otra parte la concordancia entre las corridas con MIPC sola y aquellas en que se mezcló con acetona se puede apreciar en la misma figura.

Pirólisis de Di t-Butil Peróxido en presencia de Isobutiraldehido

Al pirolizar di t-butil peróxido (DTBP) en presencia de un aldehido, el primero actúa como "sensitizador" de la descomposición del segundo. En el caso del Isobutiraldehido (IBA), el mecanismo de reacción sería:



seguido de las reacciones (15) a (19) (ver mecanismo anterior, p. 16), o sea que determinando igual que antes $n_{C_2H_6}$, $n_{C_4H_{10}}$, y $n_{C_6H_{14}}$ para experiencias realizadas a distintas presiones de la mezcla de DTBP e IBA, podemos determinar la dependencia con la presión de k_{15} , a través de la ecuación (24), de la misma forma que en la fotólisis de la MIPC.

En la Tabla IV pueden verse los resultados obtenidos a $146,5^\circ C$. Es de hacer notar que la composición de la mezcla se varió desde IBA:DTBP = 3,1:1,0 hasta 6,2:1,0; sin que esta variación se manifestara en los resultados, lo cual indica que los productos que se determinaron cuantitativamente sólo provenían de reacciones entre radicales, y no de reacciones secundarias. En todos los casos el tiempo de pirólisis estuvo entre los 8 y 13 minutos.

Debido a varios factores, como ser método de carga, baja presión de vapor del DTBP, temperatura de pirólisis, etc. se hizo difícil alcanzar en estas experiencias la zona de alta presión para determinar X_{∞} .

Por esto se prefirió un método gráfico que además de permitir determinar X_{∞} , sirvió como prueba de consistencia interna de los resultados obtenidos.

En efecto, mediante un análisis puramente estadístico de las relaciones entre k_{uni} (y por lo tanto de $k_{bim} = k_{15}$) y las constantes k_a , k_b y k_c , ecuaciones (25) y (26), puede demostrarse que representando $1/k_{15}$ vs $1/(M)$ (ó $1/p$) se debe obtener una curva que en todo lugar presente pendiente positiva y curvatura negativa, y cuya ordenada al origen es $1/k_{\infty}$. (ver referencia 16, p 267).

Que esto se cumple en nuestro caso, puede verse en la figura 6 donde se representó X ($\propto 1/k_{15}$) vs $1/p$. De este gráfico puede verse también que $X_{\infty} = 4,1 \pm 0,2$. La pequeña diferencia entre este valor y el encontrado a $94,5^\circ C$ (3,92) puede deberse a un error experimental, o más probablemente a que el modelo simple de colisiones entre esferas rígidas, que predice para X_{∞} un valor de 4,0 independiente de T , es sólo una aproximación.

FIGURA 6

Pirólisis de Mezclas de Di t-Butil Peróxido e Isobutiraldehido a 146,5°C

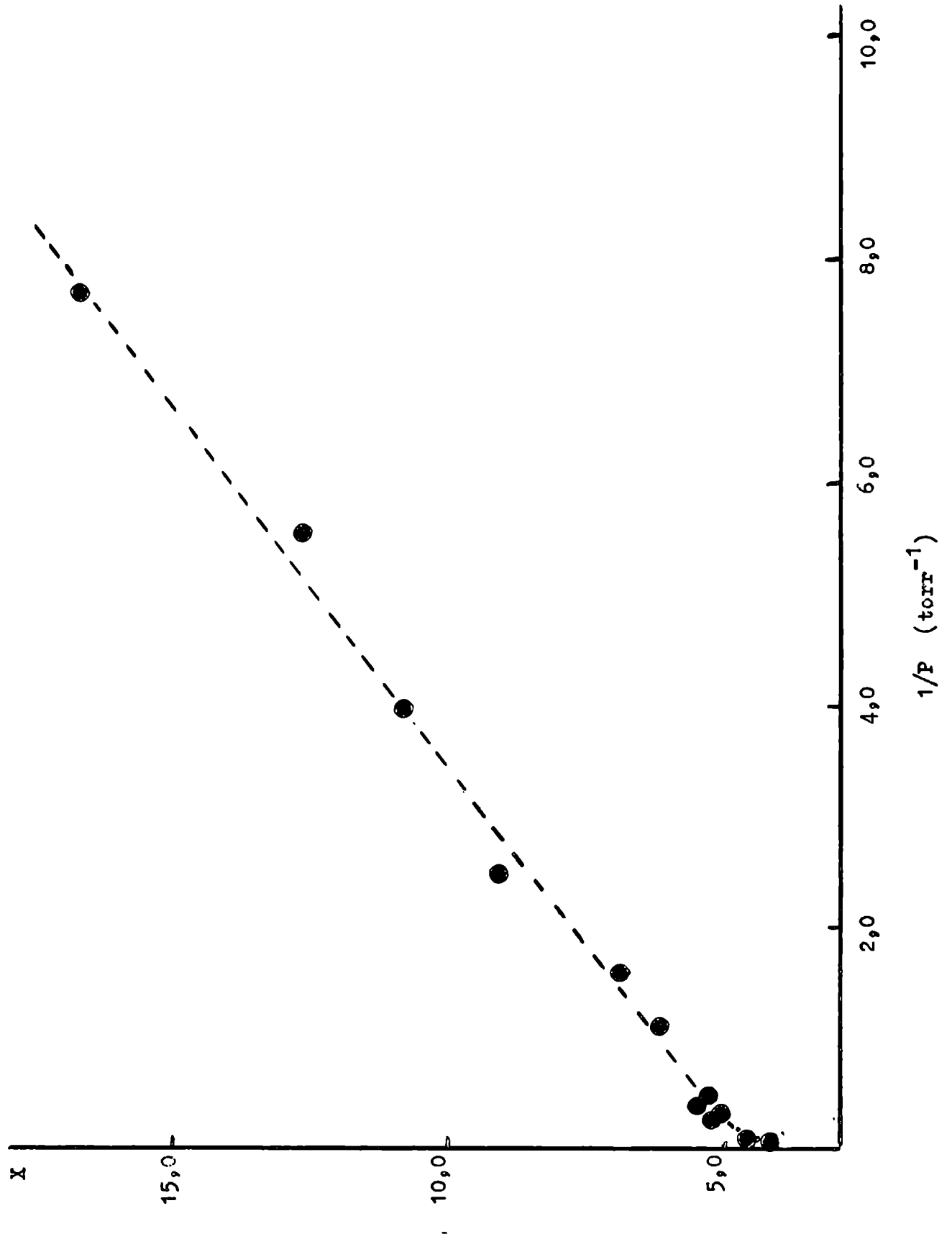


TABLA IV

PIROLISIS DE MEZCLAS DE DI T-BUTIL PEROXIDO E ISOBUTIRALDEHIDO A 146,5°C

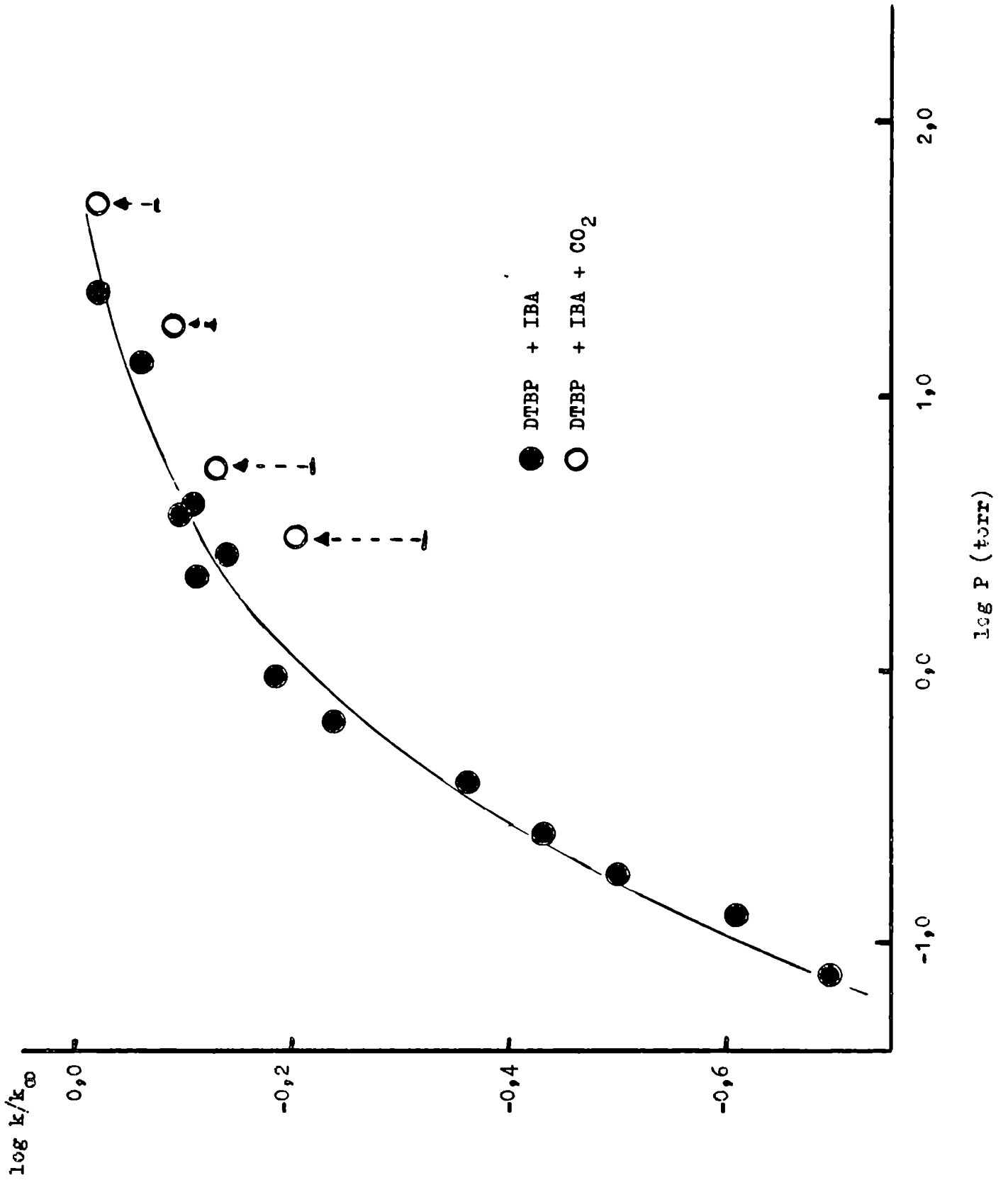
PRESION DE MEZCLA (Torr)	n° de moles x 10 ⁷			X	IBA:DTBP
	C ₂ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₄		
23,00	6,00	12,8	6,55	4,20	3,8:1
13,00	3,00	7,00	3,55	4,60	6,1:1
4,04	1,20	2,70	1,17	5,20	5,3:1
3,80	2,28	4,44	1,69	5,10	5,3:1
2,60	1,78	2,36	0,57	5,50	5,3:1
2,14	4,40	4,52	0,89	5,30	3,1:1
0,99	3,08	2,80	0,41	6,20	3,1:1
0,63	2,24	1,78	0,205	6,90	3,1:1
0,40	0,356	0,52	0,084	9,10	6,2:1
0,25	1,04	0,86	0,066	10,80	3,1:1
0,18	0,79	0,51	0,026	12,60	3,1:1
0,13	0,236	0,274	0,019	16,70	5,3:1
0,075	0,172	0,222	0,013	21,70	5,3:1

En la figura 7 pueden verse los mismos resultados de la tabla IV representados como $\log X_{\infty}/X$ vs $\log P$.

También se muestran en la figura 7 una serie de corridas en las que a la mezcla de reacción se agregó CO₂ como gas inerte; los resultados pueden verse en la Tabla V.

De acuerdo con el mecanismo propuesto, reacciones (25) y (26), un aumento de (M) por el agregado de una especie inerte, como es en

FIGURA 7



pirólisis de Mezclas de Di t-butil Peróxido e Isobutiraldehido a 146,5°C

TABLA V

EFFECTO DEL CO₂ COMO GAS INERTE EN LA PIROLISIS DE MEZCLAS DE DTBP e IBA A 146,5°C

PRESION TOTAL (Torr)	n° de moles x 10 ⁷			X	EFICIENCIA CO ₂
	C ₂ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₄		
50,0	14,4	11,3	2,10	4,20	-
18,0	4,65	2,20	0,212	4,90	0,150
5,50	5,62	2,08	0,143	5,40	0,315
3,11	3,72	1,09	0,051	6,35	0,260

En todos los casos la composición de la mezcla fue :



este caso el CO₂, provocaría, según la ecuación (27) un aumento en k₁₅.

Este aumento es el señalado por flechas en la figura 7. El origen de dichas flechas corresponde al valor de k₁₅/k_{15m} que se obtendría para una presión total de reactantes (IBA + DTBP) igual a la presión parcial de los mismos en la mezcla con CO₂.

En la última columna de la Tabla V se pueden ver los valores calculados para la eficiencia del CO₂ como tercer cuerpo, obtenidos mediante la relación:

$$\text{EFICIENCIA CO}_2 = \frac{\Delta P_{\text{Mezcla}}}{\Delta P_{\text{CO}_2}} \quad (31)$$

donde ΔP_{Mezcla} = aumento de presión de la mezcla de IBA + DTBP necesario para obtener un dado valor de X_{∞}/X

ΔP_{CO_2} = aumento de presión de CO_2 necesario para obtener el mismo valor de X_{∞}/X .

En realidad esta es una definición pragmática de eficiencia. Para que el resultado obtenido tenga una interpretación precisa en términos de la teoría de reacciones unimoleculares, habría que determinarlo en la región en que k_{15} es de tercer orden¹⁷; y expresar la relación (31), no como un cociente de presiones, sino como una relación entre número de colisiones.

En todo caso, de nuestros resultados se puede ver que la eficiencia del CO_2 relativa a la mezcla de reacción, es del orden de 0,3 (considerando sólo resultados a bajas presiones). Este es un valor razonable, comparado con los obtenidos en otros sistemas (referencias 17 y 16 p. 295).

DISCUSION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Un número considerable de trabajos, tanto experimentales como teóricos, han sido publicados acerca de la combinación de radicales metilo y la descomposición unimolecular del etano.

Tal como se indicó en la introducción, el objetivo final de la presente tesis era encontrar un modelo teórico que ofreciese una razonable explicación de todo el conjunto de datos experimentales. Sin embargo estos últimos presentan tales discrepancias, que tomados todos en conjunto, sin un análisis previo de cuales podrían ser los sujetos a errores menores, harían imposible cualquier tentativa de incluirlos a todos en un mismo modelo.

Por este motivo comenzaremos discutiendo algunos trabajos anteriores, antes de analizar nuestros propios resultados.

En la presente discusión trataremos de analizar tan sólo las publicaciones más recientes, dado que trabajos anteriores pueden verse discutidos en estos últimos (ver por ejemplo referencias 6 y 7)

Lo que nos interesa comparar son curvas de "Fall-Off" obtenidas a distintas temperaturas y con distintas fuentes de radicales o por descomposición del etano a altas temperaturas.

Una forma conveniente de efectuar esta comparación es, para cada curva, determinar la llamada presión de medio fall-off ($P_{1/2}$). Esta es la presión a la cual la constante unimolecular (o bimolecular para la reacción inversa) ha caído a la mitad de su valor a presión infinita, o dicho en otros términos, cuando $k_p = k_0(M)$ en la ecuación (27), página 20.

En la figura 8 se ha representado $\log P_{1/2}$ en función de $\log T$ (T = temperatura °K), para el conjunto de datos experimentales existentes.

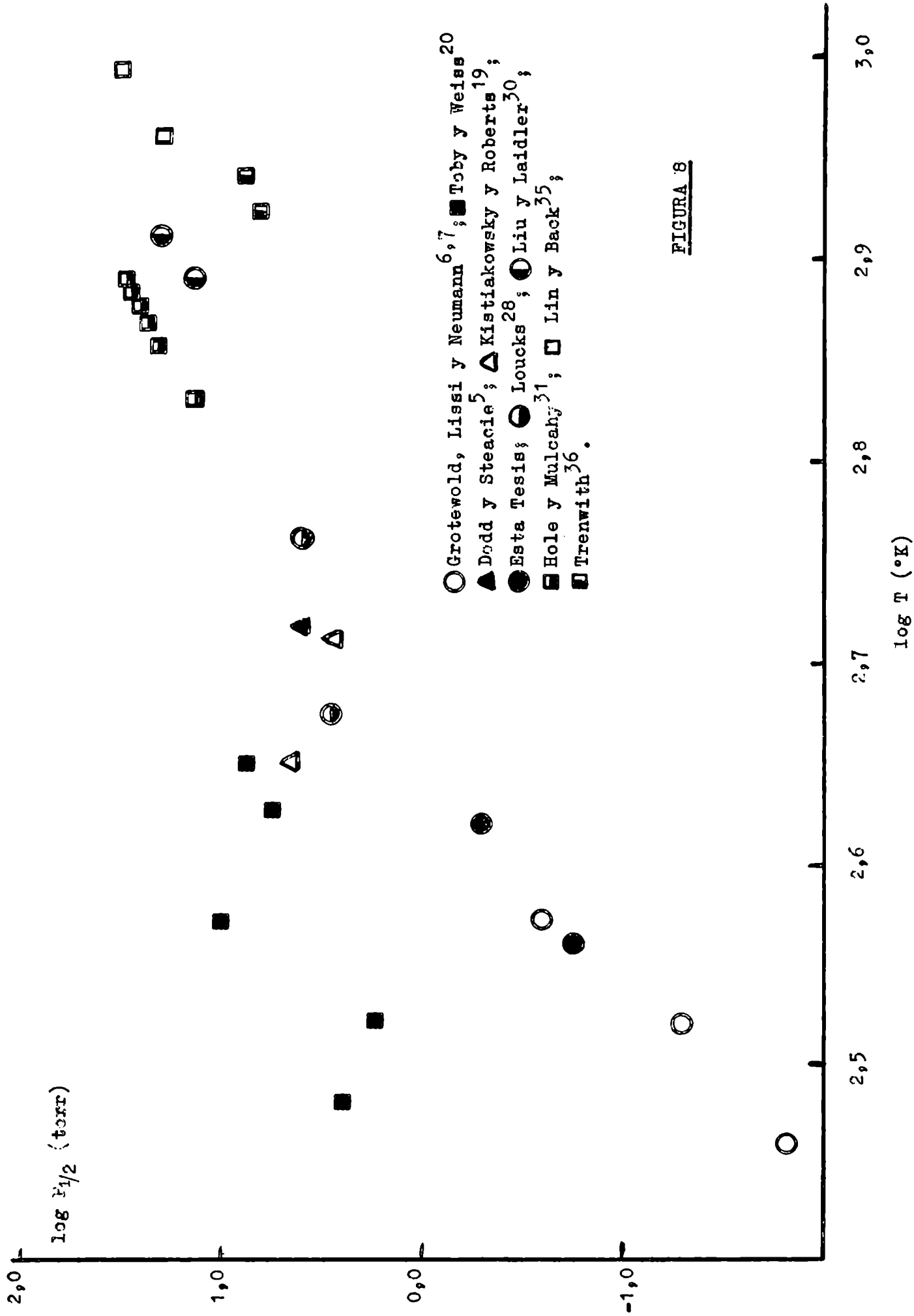


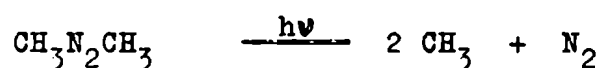
FIGURA 8

Las teorías simples de reacciones unimoleculares predicen una relación lineal para esta representación logarítmica (referencia 18, p. 162). Como se puede apreciar las discrepancias son mayores que los errores experimentales de cada determinación, por lo tanto la diferencia debe residir en factores intrínsecos del método empleado en cada caso.

Combinación de radicales metilo

La casi totalidad de los estudios de la dependencia con la presión de la combinación de radicales CH_3 , usan como reacción de referencia la abstracción de hidrógeno, tal como se indicó en la introducción (página 4). Los primeros trabajos que se realizaron empleando este método fueron los de Kistiakowsky y Roberts¹⁹ y Dodd y Steacie⁵. En ambos trabajos se utilizó como fuente de radicales la fotólisis de la acetona con luz ultravioleta y es de destacar que los dos encuentran que el CO_2 era muy poco eficiente como tercer cuerpo: del orden de 0,025 con respecto a acetona en el primero y 0,03 para el segundo. Además Dodd y Steacie, variando la relación superficie a volumen en su celda de reacción, encontraron evidencias de una posible contribución de reacción heterogénea a la formación de metano, lo cual arroja algunas dudas acerca de la validez de estos resultados.

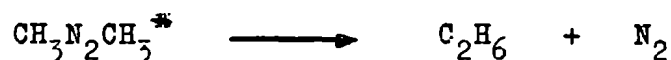
Toby y Weiss²⁰, produjeron los radicales CH_3 por fotólisis de azometano:



y relacionando la combinación a la abstracción del azometano, encontraron los resultados que se pueden ver en la figura 8. Es de notarse

el comportamiento de $P_{1/2}$ al variar la temperatura, que muestran una considerable dispersión de los puntos. Por otra parte al agregar CO_2 como tercer cuerpo el efecto es casi nulo. Un hecho interesante es que en un trabajo anterior, Toby²¹, decía tener evidencia de una reacción heterogénea, a bajas temperaturas, entre el radical CH_3 y el azometano adsorbido en las paredes de la celda, en un sistema similar al que usó posteriormente.

Más adelante Toby y Nimoy²², reestudiando la fotólisis del azometano, hallan que una parte del etano proviene de una reacción intramolecular del azocompuesto excitado:



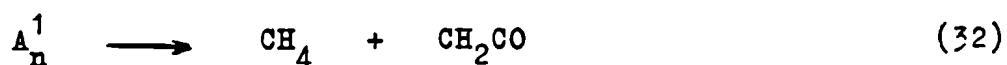
La fracción del etano que viene de esta reacción es un 1,5% a 50°C pero llega a cerca del 50% a 180°C.

Este resultado es usado posteriormente (Toby, Menzel y Shaw)²³ en un nuevo estudio del efecto de la presión sobre la combinación del CH_3 en la fotólisis del azometano y la acetona. En el caso del azometano aplican la corrección por etano intramolecular antes descripta y en las corridas con acetona corrigen los resultados por el metano proveniente de una reacción fotoquímica primaria, en la que participa una molécula de acetona adsorbida en las paredes de la celda.

Lamentablemente en este trabajo no presentan tablas numéricas y los gráficos que en él aparecen, del tipo Lindemann ($1/k$ vs $1/p$) son muy pocos precisos en cuanto a su orientación al origen, y la curva misma, dada la dispersión de los datos, no permite obtener de ellos valores de $P_{1/2}$ en función de T con alguna precisión. En todo caso el orden de magnitud para $P_{1/2}$ es tal que coincide aproximadamente con sus resultados anteriores, que pueden verse en la figura 8. El rango de temperaturas cubierto es entre 100° a 290°C.

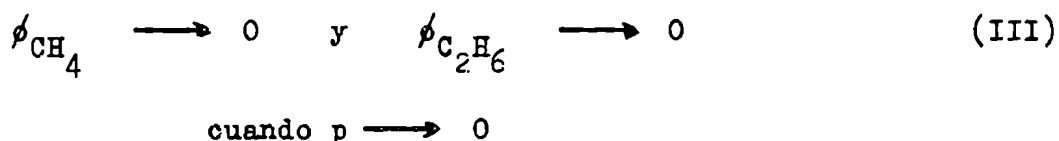
En una última publicación, Toby y Shaw²⁴, reexaminan la fotólisis

de la acetona en fase gaseosa y a 3100 Å. La reacción de formación de metano por una vía extra (o sea aparte de la abstracción homogénea de hidrógeno), que en un trabajo anterior suponían como heterogénea, ahora la tratan como una eliminación a partir del singlete excitado de la acetona:

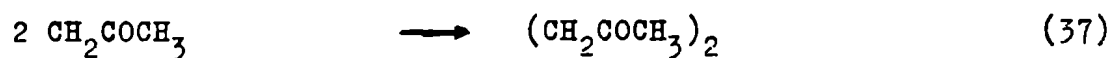
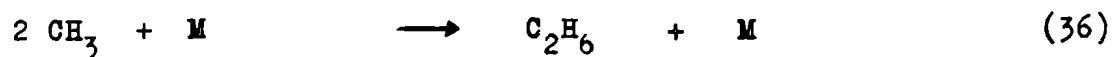
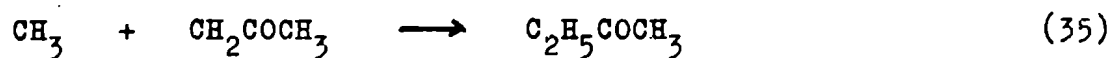
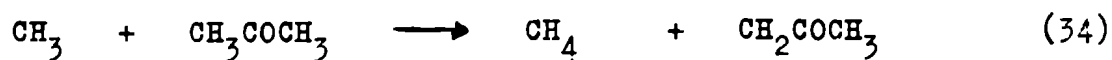
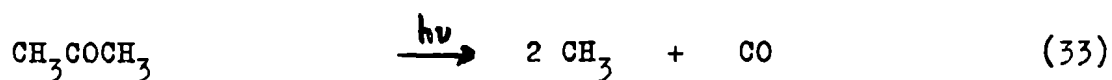


Para evaluar el metano proveniente de la reacción (32), suponen que a muy bajas presiones el rendimiento cuántico de la reacción de abstracción de H por el CH_3 tiende a cero, y que todos los radicales CH_3 desaparecen por combinación; por lo tanto el metano residual sería el proveniente de la reacción (32).

O sea que en ausencia de la reacción (32) debería cumplirse:



Que este no es el caso puede verse si aplicamos el tratamiento de estado estacionario para las ecuaciones



que son todas las posibles reacciones del radical CH_3 en la totólisis de la acetona.

La ecuación (36) indica que estamos en el límite de tercer orden para la combinación de los radicales CH_3 ; y M sería en este caso una molécula de acetona. Si no consideramos la reacción (37), esto es, estaríamos en el caso más desfavorable pues desaparecerían aun más CH_3 por la reacción (35); la concentración estacionaria de CH_3 vendría dada por la expresión:

$$(\text{CH}_3)_e = \frac{-2k_{34} + \sqrt{(2k_{34})^2 + 8k_{36} \cdot v_{\text{CO}} / (A)}}{2k_{36}} \quad (38)$$

siendo la velocidad de aparición de $\text{CH}_3 = v_{\text{CO}}$ (ecuación 33)

Si tomamos los siguientes valores:

$$k_{34} = 3 \times 10^8 \exp(9500/RT) = 6,4 \times 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \text{ seg}^{-1} \text{ a } 500^\circ \text{K}$$

(referencias 24 y 15, p. 266)

$$k_{36} = 10^{12} \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ seg}^{-1} \text{ que es el orden de magnitud que se puede esperar para una reacción de este tipo sin energía de activación}$$

(referencia 15, p. 308)

$$v_{\text{CO}} / (A) = 2 \times 10^{-6} \text{ seg}^{-1} \text{ cuando } (A) \rightarrow 0 \text{ (referencia 24)}$$

entonces reemplazando en la expresión (38)

$$(\text{CH}_3)_e = 10^{-9} \text{ mol/l.}$$

y como estamos en la región de tercer orden:

$$\begin{aligned} \phi_{\text{CH}_4} / \phi_{\text{C}_2\text{H}_6} &= \frac{k_{34}(\text{CH}_3)(A)}{k_{36}(\text{CH}_3)^2(A)} = \frac{k_{34}}{k_{36}(\text{CH}_3)_e} \\ &= 6,4 \times 10^4 / 10^3 \approx 60 \end{aligned}$$

o sea que no se cumple, dentro de las suposiciones hechas por nosotros la relación III, propuesta por Toby y sus colaboradores. Nótese que $(\text{CH}_3)_e$ tiene un valor no nulo cuando $(A) \rightarrow 0$ por el hecho de que hemos tomado un valor experimental²⁴ para $v_{\text{CO}}/(A)$; o sea nos hemos colocado en el límite experimental del trabajo que estamos analizando.

Otro aspecto importante en este tipo de trabajos es que en experiencias realizadas con un haz de luz de sección reducida en la fotólisis del azometano, estos mismos autores²³, muestran que a presiones por debajo de 4 mm de Hg los radicales CH_3 pueden difundir fácilmente hasta la pared de la celda por ellos empleada, existiendo así la posibilidad de reacciones heterogéneas.

En base al análisis anterior y especialmente a las contradicciones experimentales descritas, es que no consideramos como representativos del sistema los resultados obtenidos por Toby y sus colaboradores.

Por la discusión anterior, creemos también que los primeros trabajos en que se usó como fuente de radicales la fotólisis de acetona, hay que tomarlos con cierta reserva.

Estos sistemas parecen ser menos simples de lo que sería de desear.

Por el momento no podemos establecer si su complejidad se debe a algún proceso fotolítico primario extra, o alguna reacción secundaria. La conclusión es que hay que extremar precauciones si se desea medir la dependencia con la presión de la combinación de radicales, relativa a la abstracción.

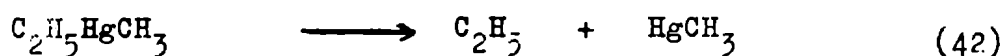
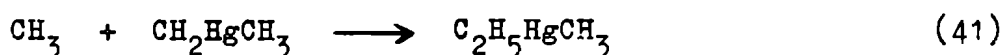
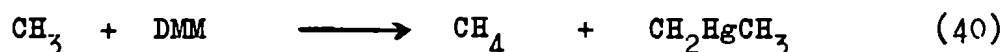
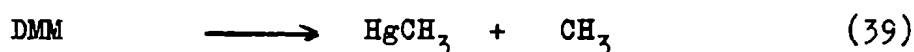
Otro ejemplo, donde surgen problemas similares, es el trabajo de Krech y Price²⁵. Pirolizan dimetil cadmio o dimetil mercurio en un flujo de vapor de benceno, y determinan la combinación de los radicales producidos, relativa a la abstracción del benceno. Sus resultados para $P_{1/2}$ a distintas temperaturas son los siguientes

T (°K)	744	761	799
$P_{1/2}$ (torr)	110	140	> 100

Estos no se incluyen en la figura 8 puesto que no caen dentro de la escala empleada. Como se puede ver en dicha figura, son mayores por un factor cercano a 10, de lo que podría esperarse a esas temperaturas.

El trabajo original de dichos autores²⁶, de donde en realidad provienen los datos de la referencia 25, fue efectuado con el fin de estudiar la descomposición unimolecular del dimetil mercurio y el dimetil cadmio.

Estos sistemas no son sencillos y la dependencia con la presión de $(k_3)^2/k_2$, ecuación (4), página 4, puede deberse a otros factores en lugar del "fall-off" de la combinación del CH_3 . En particular Kallend y Purnell²⁷ demuestran que en la descomposición térmica en fase gaseosa del dimetil mercurio (DMM), existe una fuente secundaria de etano, producido a través de las reacciones



y es el radical C_2H_5 el que origina el etano extra.

Krech y Price no consideran la reacción (40) en su sistema dado que trabajan en exceso de benceno, pero en las temperaturas por ellos empleadas, aun la abstracción por los radicales fenilo debería ser tenida en cuenta.

Una posible explicación para sus resultados sería una mayor dependencia con la presión del etano proveniente a través de las reacciones (39) a (42).

Loucks²⁸, estudió la combinación de los radicales metilo producidos en la descomposición fotosensitizada por mercurio del dimetil eter.

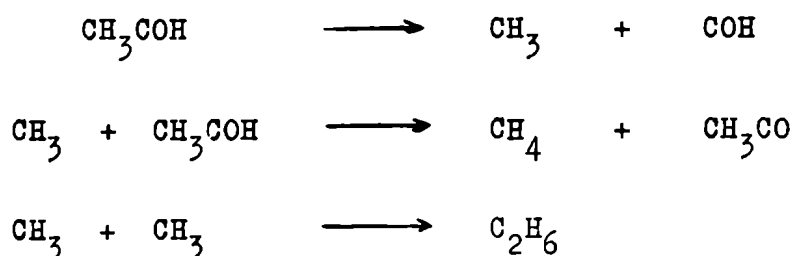
Nuevamente se usó para determinar la dependencia con la presión, la abstracción de hidrógeno como reacción de referencia. Un hecho importante en este trabajo, es que además de los radicales CH_3 están presentes en el sistema radicales CH_2COCH_3 y con los datos en tablas de dicha publicación y otras de la misma serie^{28,29}, se puede calcular el cociente de las constantes de combinación para este par de radicales.

El resultado es que este cociente no muestra ninguna dependencia con la presión en la zona en que $(k_3)^2/k_2$ (ec. 4) varía notablemente. Además el CO_2 como tercer cuerpo tiene un efecto casi nulo.

Una posible explicación para esta variación con la presión, sería el hecho de que dada la alta absorción de luz ($> 50\%$ de la luz incidente) en estas experiencias, la concentración de radicales no es uniforme a lo largo de la celda de reacción, favoreciéndose la combinación en los lugares de mayor concentración de radicales. Al disminuir la presión la absorción disminuirá y la distribución de radicales se hace más uniforme. Esto provocaría el observado aumento en $(k_3)^2/k_2$ al favorecer la abstracción.

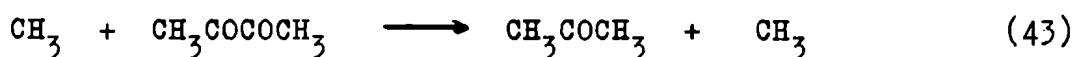
Recientemente Liu y Laidler³⁰ reinvestigaron la pirólisis del acetaldehído en el rango de $480 - 540^\circ C$ y de 1 hasta 560 Torr.

Del mecanismo propuesto las reacciones que nos interesan son:



y como antes, se compara la combinación con la reacción de abstracción de hidrógeno. En una pirólisis no existe el problema de la inhomogeneidad en las concentraciones de radicales ni de reacciones de especies excitadas, y además la posibilidad de reacciones de radicales con especies absorbidas es menor dada la temperatura relativamente elevada. Por estos motivos los resultados así obtenidos creemos que son representativos de la dependencia con la presión de la combinación del radical metilo.

Los mismos argumentos pueden aplicarse a los resultados de Hole y Mulcahy³¹ quienes en un estudio de la pirólisis del biacetilo en fase gaseosa determinaron la reacción de combinación usando como referencia no sólo la abstracción, sino también la reacción:



cuya velocidad determinaban evaluando la acetona producida.

Si bien este último método era menos exacto que el más común de determinar metano, los resultados coincidían dentro de un 10 %.

Este hecho y la dependencia de $P_{1/2}$ con la temperatura que, como puede verse en la figura 8, es tal que los puntos caen con muy poca dispersión sobre una misma curva, nos hace pensar que estos resultados sean probablemente unos de los que mejor describan el comportamiento del sistema en ese rango de temperaturas.

Aparte del uso por Hole y Mulcahy de la ecuación (43) como reacción

de referencia, el único otro método que no hace uso de la abstracción de hidrógeno para obtener resultados a bajas temperaturas, es el anteriormente descrito, que emplea el cociente de constantes de combinación para un par de radicales⁶.

Los posibles inconvenientes de este método, usando como fuente de radicales los correspondientes azocompuestos, han sido discutidos en la referencia 6. Una de sus principales limitaciones, es que no se puede emplear el azometano a temperaturas mayores que los 100°C, porque en ese caso el etano proveniente de una reacción intramolecular (ver página 30) sería una fracción muy importante del total, y a bajas presiones sería casi imposible determinar el proveniente por combinación.

La posibilidad de reacciones heterogéneas, al emplear este método también ha sido considerada, llegándose a la conclusión de que la combinación de los radicales ocurre en su totalidad en fase homogénea.

Un punto importante de este tratamiento, es que no es necesario para el empleo del cociente de combinaciones, que la concentración de radicales sea uniforme en toda la celda de reacción, sino que basta con que la concentración relativa de los mismos sea constante en todo el volumen. Esto puede verse que es así mediante el siguiente análisis.

Si la concentración de radicales no es uniforme, lo que en realidad uno determina experimentalmente, no es un promedio del cociente de combinaciones en todo el volumen, sino un promedio del n° de moles de cada uno de los tres productos de las reacciones de combinación. Este promedio lo podemos escribir, por ejemplo para el caso del etano, como:

$$n_{C_2H_6} = k_{15} \int_V (CH_3)^2 dV$$

donde ahora (CH_3) , la concentración de radicales metilo, es distinta

para cada elemento de volumen dV , y lo mismo ocurre para el radical C_3H_7 y por lo tanto

$$n_{C_4H_{10}} = k_{16} \int_V (CH_3)(C_3H_7) dV \quad ; \quad n_{C_6H_{14}} = k_{17} \int_V (C_3H_7)^2 dV$$

nótese que ahora n_x es el número de moles formados de x en un instante dado en todo el volumen de reacción. Si ahora suponemos que en todo diferencial de volumen dV , la concentración relativa de radicales es constante, o sea $(CH_3)/(C_3H_7) = r$, y además mantienen su mismo valor de estado estacionario durante el tiempo de una corrida, entonces

$$\frac{(n_{C_4H_{10}})^2}{n_{C_2H_6} \cdot n_{C_6H_{14}}} = \frac{(k_{16})^2 \cdot r^2 \left[\int (C_3H_7)^2 dV \right]^2}{k_{15} \cdot r^2 \int (C_3H_7)^2 dV \cdot k_{17} \int (C_3H_7)^2 dV}$$

$$= \frac{(k_{16})^2}{k_{15} \cdot k_{17}}$$

y esta última expresión es precisamente la que queremos determinar.

En realidad experimentalmente estas expresiones incluyen un promedio temporal, pero no es necesario hacerlo explícito, dado que en general, todos los parámetros de interés (intensidad de luz, temperatura, concentración de fuente de radicales, etc.) se mantienen constantes durante una corrida.

El resultado anterior es importante pues elimina la necesidad de asegurar una intensidad de luz uniforme a lo largo de la celda, cuando el método emplea fuentes fotolíticas de radicales.

De todas maneras, dadas las notables diferencias entre el presente trabajo, en cuanto a los resultados en él obtenidos, y los provenientes de otros sistemas, sobre todo a las temperaturas más bajas (ver figura 8), se realizaron experiencias tendientes a comprobar la reproducibilidad de los resultados, usando distintas fuentes de radicales a la misma temperatura. Además se extendió el rango de temperaturas, eliminando así las limitaciones de los azocompuestos, antes indicadas.

Como se puede ver en la figura 5, los resultados de la metil isopropil cetona fotolizada a 94,5°C coinciden satisfactoriamente con los de fotólisis de mezclas de azometano y azoisopropano a 100°C, dentro del error experimental de estos últimos (ver referencia 7).

Debido al dispositivo empleado como celda fotolítica en estas experiencias (lámpara situada en el centro de la misma, fig. 3, p. 11) no se podía mantener una intensidad de luz uniforme en todo el volumen de reacción. Sin embargo, por lo indicado anteriormente, esto no representa problema alguno.

Una objeción más seria que podría hacerse a los resultados así obtenidos es que, si efectivamente hay en el sistema un exceso de radicales CH_3CO , como se indicó en las páginas 18 y 19, estos pueden difundir de las zonas más iluminadas a las de menos intensidad antes de descomponerse en CH_3 y CO . Esto originaría una menor concentración relativa de CH_3 en la zona más cercana a la lámpara. Esto no tendría importancia si el radical CH_3CO tiene un tiempo de vida suficientemente corto como para que no alcance a difundir fuera de la zona donde se originó.

Creemos que en nuestro caso el efecto anterior no opera y que efectivamente $(\text{CH}_3)/(\text{C}_3\text{H}_7)$ se mantiene constante en todo el volumen. Esta conclusión se basa en el hecho de que a altas presiones el cociente de las constantes de combinación (3,92) coincide con el determinado en otros sistemas para el mismo par de radicales^{6,9}.

Al disminuir la presión aumenta la vida media del radical CH_3CO pues su descomposición también está en la zona de "fall-off" en el rango de presiones estudiado^{32,33}, haciéndose más probable una no uniformidad en la concentración relativa de radicales. Este aumento de $(\text{CH}_3)/(\text{C}_3\text{H}_7)$ tendería a disminuir el cociente (24), pág. 19, y así a hacer pasar desapercibido un aumento de dicho cociente producido por el "fall-off" de la combinación de los radicales CH_3 .

Con el fin de comprobar si este era el caso, se realizaron experiencias en las que se fotolizaron mezclas de acetona y metil isopropil cetona, introduciéndose así un exceso de radicales CH_3CO con respecto a las corridas con MIPC sola.

En la figura 5 se puede apreciar que dichas corridas caen sobre la curva obtenida fotolizando MIPC pura, y por lo tanto creemos que dichos resultados no están afectados por un error del tipo descripto.

Además la coincidencia de las curvas obtenidas a la misma temperatura empleando dos fuentes distintas de radicales, nos afirma en la suposición de que los resultados no están afectados de errores considerables, provenientes por ejemplo de reacciones secundarias, dado que sería muy poco probable que dichos errores se repitiesen en sistemas distintos.

En cuanto a los resultados obtenidos a $146,5^\circ\text{C}$ en pirólisis de di t-butil peróxido en presencia de isobutiraldehído, creemos que reflejan verdaderamente el fall-off de la combinación de los CH_3 a esa temperatura.

En primer lugar, dado que se trata de una reacción pirolítica, no es posible en el sistema la existencia de una distribución no uniforme de radicales. (La mezcla de reacción se usó por lo menos un día después de preparada con el fin de asegurar su homogeneidad).

El radical $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$ casi con seguridad se descompone totalmente a esa temperatura, y aunque así no lo hiciese y reaccionase con otros radicales, ninguna de las posibles reacciones de este tipo originaría

etano, isobutano o diisopropilo, que son los productos en que se basan nuestras determinaciones.

Por otra parte, los resultados a esta temperatura confirman la tendencia mostrada por los obtenidos a más bajas temperaturas, empleando el mismo método.

Y por último, creemos que uno de los hechos que más nos afirman en la superioridad de este método con respecto al que emplea la abstracción de hidrógeno, es el efecto encontrado para el CO_2 como tercer cuerpo, cuya eficiencia cercana a 0,3; coincide con el valor de 0,329 encontrado por Tenwith³⁴ en la pirólisis del etano, aunque esta coincidencia probablemente sea fortuita.

En efecto, Trenwith determina la eficiencia con respecto a la molécula de etano supuesta con eficiencia unidad, en tanto que en nuestro caso usamos como referencia la mezcla de DTBP e IBA que indudablemente tendrá una sección eficaz de choque mayor que el etano y por lo tanto el CO_2 tendría que ser menos eficiente en este último caso.

Probablemente el acuerdo sea mejor con los resultados de Lin y Back³⁵, quienes encuentran para el CO_2 una eficiencia similar a la del etano al pirolizar este último.

Hay que tener en cuenta que las eficiencias de terceros cuerpos de terminadas de esta manera, están sujetas a muchas objeciones¹⁷, y sólo tienen un valor cualitativo.

De todas maneras lo importante es que el efecto del CO_2 como tercer cuerpo, es claramente notable, cosa que no ocurre en otros sistemas^{5,19,20,28}.

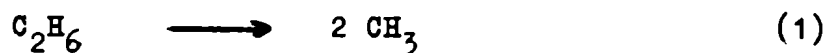
Como conclusión se puede decir que de los estudios de la dependencia con la presión de la combinación de los radicales metilo, los que aparentemente brindan una información más clara y menos objetable, son el método de determinar el cociente de constantes de combinación con otro radical más complejo y los estudios a altas temperaturas de Liu y Laidler³⁰ y Hole y Mulcahy³¹.

Descomposición Unimolecular del Etano

Nuevamente nos referiremos aquí sólo a los trabajos más recientes, dado que la mayor parte de los trabajos anteriores a 1960, sobre este tema fueron realizados siguiendo la reacción sólo por manometría y dada la complejidad del mecanismo de la misma, es muy poca la información que se puede obtener sobre los pasos elementales.

Los tres trabajos más recientes sobre la pirólisis del etano son los de Quinn¹, Trenwith^{34,36} y Lin y Back^{2,35}. Los tres emplean el mismo método experimental, que consiste en determinar por cromatografía gaseosa la velocidad de aparición de metano y extrapolarla a tiempo cero. La reacción fue estudiada entre 560 y 726°C.

Si los dos primeros pasos en el mecanismo son



entonces

$$k_1 = \frac{1}{2(\text{C}_2\text{H}_6)_0} \left(\frac{d(\text{CH}_4)}{dt} \right)_0$$

Las tres publicaciones coinciden en el valor obtenido para k_1 a una dada temperatura dentro de un factor 2; pero los parámetros de Arrhenius presentan diferencias notables, tal como se puede apreciar en la siguiente tabla:

	Quinn ¹	Lin y Back ²	Trenwith ³⁶
log A (seg ⁻¹)	17,45 ± 0,82	16,00 ± 0,06	16,3
E (kcal/mol)	91,74 ± 1,40	86,0 ± 0,37	88,0

Pero la discrepancia más notable es con respecto al orden de la reacción (1), esto es, la zona en que k_1 comienza a ser función de la presión total.

Quinn encuentra que a 564°C aun a 60 Torr de etano la reacción sigue siendo de primer orden, en tanto que Lin y Back y Trenwith encuentran que ya por debajo de 200 Torr, k_1 presenta una marcada dependencia con la presión.

Sin embargo si bien la zona de dependencia con la presión de Lin y Back, y Trenwith coincide, los valores de $P_{1/2}$ que obtienen difieren en forma claramente apreciable (ver figura 8), lo cual por supuesto se debe a las diferencias en la curvatura de las curvas de fall-off.

Otra diferencia notable entre estos dos últimos trabajos es la diferencia en eficiencia para el CO₂ anteriormente señalada.

Hacer suposiciones acerca de las causas de estas diferencias sería un tanto aventurado dada la información que actualmente se posee, y en esta tesis nos limitaremos a dejar constancia de las discrepancias observadas en vista de la imposibilidad de discernir cual es el resultado correcto que podría esperarse de este tipo de experiencias.

TEORIA DE REACCIONES UNIMOLECULARES

APLICACION A LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

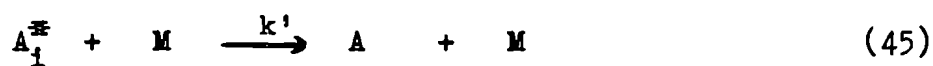
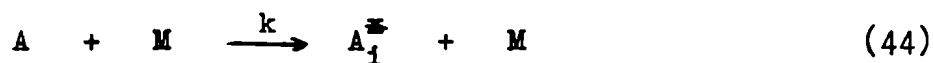
Tal como se indicó en la introducción, la dependencia con la presión total de la velocidad específica de combinación de radicales metilo, debe ser la misma que para la constante unimolecular de disociación del etano. El argumento dado para explicar esta afirmación estaba basado en el hecho termodinámico de la independencia de la constante de equilibrio de la presión total.

Lo anterior nos permite tratar todo el conjunto de resultados con un mismo modelo teórico, usando la teoría de reacciones unimoleculares.

Dado que esta teoría es uno de los campos de la cinética química en el cual nuevos aportes y puntos de vista distintos aparecen constantemente, antes de proceder a la aplicación de un dado enfoque, resumiremos brevemente el estado actual de los desarrollos teóricos.

Resumen de Teorías de Reacciones Unimoleculares

Una reimpresión de varios trabajos fundamentales, que sirvieron de base para el posterior desarrollo de las distintas teorías, puede verse en el libro de Back y Laidler³⁷. Principalmente las contribuciones de Lindemann y Hinshelwood, permitieron establecer el siguiente mecanismo para una descomposición unimolecular de una especie A



donde M representa cualquier molécula en el sistema y A_i^{\ddagger} una molécula

de la especie A excitada por colisión al estado cuántico i. Una formulación más general, teniendo en cuenta todas las probabilidades de transición entre distintos estados de A, M, y A_i^* , para un mecanismo básicamente similar, puede verse en el libro de H. S. Johnston (referencia 16, p.263 y siguientes).

De acuerdo con el mecanismo anterior la velocidad de reacción será entonces:

$$v = \sum_{i=0}^{\infty} k_i(A_i^*)$$

donde k_i es la velocidad de descomposición de A desde un estado i.

A altas presiones la desactivación por choque, reacción (45), se verá favorecida con respecto a la descomposición (46), y podemos entonces suponer que la población de un estado i es la de equilibrio, y en ese caso se cumplirá:

$$(A_i^*)/(A) = P_i = k/k'$$

siendo P_i la función de distribución en el equilibrio.

Al disminuir la presión la descomposición va a pesar más con respecto a la desactivación y entonces la función de distribución será (planteando estado estacionario para A_i^*):

$$f_i = \frac{k(M)}{k'(M) + k_i} \quad (47)$$

que por supuesto cumple con $f_i \rightarrow P_i$ cuando $p \text{ ó } (M) \rightarrow \infty$.

En forma general podemos entonces escribir la velocidad de descomposición a una concentración (M) como

$$v = \sum_i \frac{k(M) \cdot k_i(A)}{k'(M) + k_i}$$

es decir que la expresión para la constante unimolecular sería:

$$k_{\text{uni}} = \sum_i \frac{k(M) \cdot k_i}{k'(M) + k_i} = \sum_i \frac{k_i P_i}{1 + k_i/k'(M)} \quad (48)$$

Suponiendo ahora que un estado i está caracterizado por un solo parámetro: energía; este estado será considerado como reactivo, o sea que $k_i \neq 0$, si posee una energía mayor o igual que una cierta energía mínima E° .

Dado el gran número de estados accesible para una molécula poliató mica compleja, podemos reemplazar la suma en (48) por una integral

$$k_{\text{uni}} = \int_{E^\circ}^{\infty} \frac{k_E P_E dE}{1 + k_E/k'(M)} \quad (49)$$

donde ahora k_E reemplaza a k_i y es tal que $k_E = 0$ para $E < E^\circ$.

De estas expresiones podemos ver que todo tratamiento teórico, según este enfoque, debe tratar de evaluar tres funciones moleculares independientes; k_E la velocidad específica de descomposición de una molécula con energía E , P_E la distribución de equilibrio de moléculas con respecto a la energía y k' la probabilidad de que en un choque se transfiera de una molécula A^* a una M una cantidad tal de energía que impida la posterior descomposición de A .

Clásicamente P_E no presenta problema alguno, pues es la función de distribución de Boltzman y si suponemos que la energía interna de la molécula es separable en modos normales, su expresión es (referencia 15, p. 222):

$$P_E = \frac{E^{s-1} \exp(-E/RT)}{(s-1)! (RT)^s} \quad (50)$$

para una molécula representada como s osciladores armónicos.

Esta expresión, sin embargo, para el rango de energías de interés da valores erróneos por varios órdenes de magnitud y debe ser reemplazada por una expresión cuántica. Más adelante volveremos sobre esto en relación al problema de densidad de estados cuánticos.

En cuanto a la función de transferencia de energía k' , si bien hay tratamientos teóricos basados en mecánica cuántica^{38,39}, los resultados aplican fundamentalmente a moléculas diatómicas; pero al considerar moléculas poliatómicas la teoría puede extenderse sólo cualitativamente y la información que se posee acerca de k' es principalmente experimental (ver referencias 17 y 40 y citas que allí se encuentran).

Es por esto que k' se define empíricamente como

$$k'(M) = \lambda \omega \quad (51)$$

donde ω es la frecuencia de colisiones dada por la teoría cinética de los gases y λ un parámetro experimental que mide la eficiencia de M en el proceso de transferencia de energía. Para moléculas suficientemente complejas es comunmente aceptado que $\lambda = 1$.

Tanto P_E como k' si bien presentan dificultades en cuanto a su evaluación tienen un significado preciso en términos teóricos; pero con respecto a k_E la situación es distinta y es aquí donde se presentan varios enfoques.

No vamos a discutir aquí las primeras teorías acerca de k_E , originales de Hinshelwood, Kassel y Rice y Ramsperger (ver referencia 18, cap 2), por cuanto son modelos muy aproximados cuyo éxito final depen-

de del ajuste de un parámetro arbitrario (número de osciladores "efectivos").

Una característica común a todas las teorías es la suposición de que para que la molécula pueda descomponerse debe poseer una energía mínima E° , por debajo de la cual $k_E = 0$; actualmente esta energía E° debe obtenerse a partir de la energía de activación experimental.

Slater¹⁸, desarrolló una expresión para k_E basándose en un modelo de osciladores armónicos desacoplados, que si bien no corresponde a la realidad, ha servido de punto de partida para una serie de interesantes tratamientos teóricos formales^{41,42} y estudios numéricos mediante el uso de computadoras de la dinámica molecular en el proceso de disociación⁴³.

Las matemáticas involucradas en estos tratamientos son muy complicadas y sólo son aplicables a modelos simples (molécula triatómica lineal, isomerización de un rotor restringido, etc.) y al extenderlos a casos más complicados se llega a expresiones estadísticas⁴⁴, que coinciden con formulaciones más sencillas basadas en un modelo cuántico - estadístico.

Uno de estos modelos, debido a Marcus⁴⁵, es el que aplicaremos en este trabajo, por lo cual discutiremos su formulación con algo más de detalle.

Teoría de Marcus para Reacciones Unimoleculares

Esta teoría llamada también RRKM (Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus) es una extensión originalmente debida a Rice y Marcus⁴⁶ de la teoría cuántica de Rice-Ramsperger y Kassel.

La característica fundamental es que considera la energía que posee la molécula como distribuida en modos normales independientes, y a estos modos normales los divide en activos y adiabáticos⁴⁵. Modos activos son aquellos, que si bien son independientes, tienen un pequeño

acoplamiento entre sí, que permite una rápida distribución de la energía entre ellos y su acumulación en la coordenada de reacción. Los modos adiabáticos son aquellos que por conservación de momento angular y lineal, no pueden participar en transferencia de energía. Fundamentalmente son las tres traslaciones del centro de masa de la molécula y las rotaciones de la misma.

Con estas suposiciones básicas se determina una expresión para k_E como la probabilidad que tiene una molécula con energía E de alcanzar una estructura correspondiente al complejo activado para la descomposición. Así se obtiene^{47,48}:

$$k_E = \frac{Q_1^+ P(E^+)}{h Q_1 N(E)} \quad (52)$$

donde Q_1^+ y Q_1 son las funciones de partición de los modos adiabáticos para el complejo activado y la molécula respectivamente, que en principio no tienen porque ser los mismos. $P(E^+)$ es el número de estados cuánticos (degeneración) para los modos activos en el complejo activado con energía $E^+ = E - E^\circ$; y $N(E)$ la densidad de estados cuánticos para los mismos modos pero en la molécula con energía E . h es la constante de Planck.

La función de distribución para los modos activos P_E entonces será:

$$P_E = \frac{N(E) \exp(-E/RT)}{Q_2} \quad (53)$$

donde Q_2 es la función de partición para los modos activos en la molécula. Nótese que esta expresión en el límite clásico se transforma en la (50).

Introduciendo la (52) y (53) en la (49):

$$k_{\text{uni}} = \frac{1}{h} \frac{Q_1^+}{Q_1 Q_2} \int_{E^0}^{\infty} \frac{P(E^+) \exp(-E/RT) dE}{1 + k_E/\omega}$$

y cambiando la variable de integración por $E^+ = E - E^0$

$$k_{\text{uni}} = \frac{1}{h} \frac{Q_1^+ \exp(-E^0/RT)}{Q_1 Q_2} \int_0^{\infty} \frac{P(E^+) \exp(-E^+/RT) dE^+}{1 + k_E/\omega} \quad (54)$$

En el límite $\omega \rightarrow \infty$ la (54) se convierte en la expresión común de la teoría del complejo activado:

$$k_{\text{uni}} = \frac{kT}{h} \frac{Q_1^+ Q_2^+}{Q_1 Q_2} \exp(-E^0/RT) \quad (55)$$

donde Q_2^+ es la función de partición para los modos activos en la molécula y E^0 la energía de activación a 0°K.

O sea que esta teoría posee las mismas ventajas y limitaciones que la teoría del complejo activado de Eyring y colaboradores. Es decir que si uno conoce la superficie de energía potencial para la molécula y su proceso de descomposición, se puede conocer E^0 y por la curvatura de la superficie en este punto, determinar las frecuencias de los modos normales del complejo activado⁴⁹.

Una vez conocida la estructura del complejo activado lo único arbitrario que resta en la teoría de Marcus es determinar cuales son los modos activos y cuales los adiabáticos.

El cálculo de Q_1^+ , Q_2^+ , y $P(E^+)$ si bien puede ser muy trabajoso, puede realizarse exactamente con el uso de computadoras. Lo mismo es válido por supuesto para Q_1 , Q_2 y $N(E)$, pero en este caso, dadas las mayores energías involucradas, se pueden aplicar aproximaciones clásicas.

En la práctica la superficie de energía potencial para moléculas poliatómicas es imposible de determinar y lo que comunmente se hace es determinar la estructura del complejo activado en forma tal que la expresión (55) concuerde con el valor experimental de la constante unimolecular a presión infinita.

De la (54) obtenemos, para la dependencia con la presión del cociente k/k_∞ :

$$k/k_\infty = \int_0^\infty \frac{P(E^+) \exp(-E^+/RT) dE^+}{1 + k_E/\omega} / \int_0^\infty P(E^+) \exp(-E^+/RT) dE^+ \quad (56)$$

con k_E dado por la expresión (52). O sea que para determinar la curva de fall-off lo único que debemos conocer son E^* , $P(E^+)$ y $N(E)$.

Esta teoría, en la forma que ha sido presentada aquí, se aplicó con notable éxito a numerosas descomposiciones unimoleculares^{47,50} y su validez en cuanto a caso límite del problema mecánico-molecular de la descomposición, ha sido comprobada⁴⁴.

Descomposición del etano vibracionalmente excitado - Teoría RRKM

La teoría de Marcus fue aplicada a la descomposición unimolecular del etano y recombinación de radicales metilo por Setser y Rabinovitch⁵¹, y más recientemente por Lin y Laidler⁵². Estos últimos volvieron a calcular las curvas de fall-off a altas temperaturas, empleando un modelo distinto de complejo activado.

Los primeros cálculos, si bien concuerdan razonablemente con los

resultados de pirólisis a altas temperaturas; a bajas temperaturas en la combinación de los radicales, los cálculos difieren por un factor 100 en $P_{1/2}$ de los resultados experimentales que consideramos más confiables.

Lin y Laidler⁵² efectuaron sus cálculos con el fin de reproducir exactamente las curvas de fall-off obtenidas por Lin y Back³⁵ y ya con respecto a los resultados de Trenwith³⁶ no reproducían la curvatura experimental. Tampoco efectuaron cálculos a más bajas temperaturas con el fin de comparar con los resultados de combinación. Además el modelo por ellos propuesto presenta notables inconsistencias internas con respecto a los parámetros de Arrhenius calculados y los valores experimentales que ellos dicen que reproducen.

Sin embargo al extender los cálculos con este modelo a temperaturas más bajas, encontramos que las discrepancias con los resultados experimentales era menor que con el modelo sugerido por Rabinovitch y Setser⁵¹; por lo cual se decidió recalcular las curvas de fall-off en todo el rango de temperaturas con un modelo similar, modificado en forma tal que, según creemos, representa un estructura más acorde físicamente con el proceso de ruptura de la molécula. Además se hizo necesario analizar las implicancias de las diferencias señaladas anteriormente entre los resultados de este modelo y los valores experimentales para la constante experimental.

Estructura del Complejo Activado

El hecho experimental de que la combinación de radicales CH_3 tenga un factor estérico de aproximadamente 0,5 (referencia 15, p.300) ha sugerido la idea de que el complejo activado está compuesto por dos radicales metilo con libre rotación interna en tres dimensiones. Esta idea permitió calcular la distancia de equilibrio para los dos grupos CH_3 , como aquella en la cual la fuerza centrífuga neutraliza la atracción entre los grupos, y situar en ese punto el estado de transición⁵³,

Establecida entonces esta estructura, se puede calcular la velocidad de asociación, encontrándose que concuerda con los resultados experimentales y requiere para la descomposición unimolecular del etano un factor preexponencial del orden de $10^{17,5}$.

Sin embargo Steel y Laidler⁵⁴ asociaron el alto factor A en la disociación con una disminución considerable en las frecuencias de "bending" pero sin llegar a convertirse en rotaciones libres, si bien a altas temperaturas, en lo que hace a la contribución a los parámetros termodinámicos de activación, ambos enfoques son equivalentes.

Al disminuir la temperatura se hacen presentes diferencias, sobre todo en lo que respecta a las curvas de dependencia con la presión, calculadas según la teoría RRKM.

Rabinovitch y Setser⁵¹ emplearon en sus cálculos un modelo con cinco rotaciones internas libres en tanto que Lin y Laidler usan cuatro modelos distintos en los que modifican las frecuencias de los modos normales en la molécula de etano. Las diferencias entre estos cuatro últimos modelos son muy pequeñas y nosotros emplearemos el llamado por dichos autores modelo I que por tratar todos los modos activos como vibraciones simplifica los cálculos.

La asignación de frecuencias para la molécula de etano y el complejo activado pueden verse en la tabla VI.

Rabinovitch y Setser en cambio usan para su modelo las siguientes frecuencias: 3023(6), 1420(4), 950(2) cm^{-1} , que corresponden aproximadamente a las del radical libre metilo además de 5 rotaciones internas correspondientes a las frecuencias 820(2), 1155(2) y 275 en la molécula (Tabla VI). La distancia entre los dos grupos CH_3 la toman como 4,5 Armstrong.

Lin y Laidler tomaron para la distancia C-C en el complejo activo un valor de 1,75 Å, obtenido aplicando la regla de Pauling entre distancia y orden de unión, y suponiendo este último igual a 0,5.

Al extender los cálculos con este modelo a las más bajas temperaturas encontramos las curvas de fall-off a presiones menores que las experimentales. Esto nos indica que está subestimado el valor para k_E ,

TABLA VI

Asignación de frecuencias para los modos normales de la molécula de Etano y el Complejo Activado

Descripción	Frecuencias (cm^{-1})	
	molécula	complejo activado
estiramiento C-H	2899	2600
deformación CH_3	1375	840
estiramiento C-C	993	coordenada de reacción
torsión CH_3	275	142
estiramiento C-H	2954	2600
deformación CH_3	1379	840
estiramiento C-H	2994(2)	2960(2)
deformación CH_3	1486(2)	1370(2)
"rocking" CH_3 -C	820(2)	168(2)
estiramiento antisimétrico C-H	2963(2)	2960(2)
deformación CH_3	1460(2)	1370(2)
"rocking" CH_3 -C	1155(2)	168(2)

La asignación de frecuencias para la molécula es la dada por Herzberg "Infrared and Raman Spectra" Van Nostrand Co., N.Y. 1945.

El número entre paréntesis a la derecha de una frecuencia indica la degeneración de ese modo.

según se puede ver de la ecuación (56) en la cual la presión de medio fall-off está relacionada con el valor promedio de k_E/ω .

Como la diferencia con lo experimental no era muy grande pensamos que podían mejorarse los cálculos tomando un valor más razonable para

la distancia C-C en el complejo activado.

En efecto, si extendemos la regla de Badger, para la relación entre constantes de fuerza y longitud de una unión, a modos normales que no sean simples estiramientos (referencia 16, pag. 72 y 82), entonces:

$$F_{\phi} = F_{\phi s} \cdot n_1 \cdot n_2 \quad (57)$$

donde F_{ϕ} es la constante de fuerza para el complejo $A \overset{n_1}{\dots} B \overset{n_2}{\dots} C$ correspondiente a la deformación del ángulo $\hat{A}BC$ (ϕ) en la aproximación de "fuerzas de valencia" para la energía potencial. n_1 y n_2 son los correspondientes órdenes de unión. En nuestro caso si lo aplicamos a CH_3-C ($n_1=1$) y aproximamos la constante de fuerza como proporcional al cuadrado de la frecuencia, obtenemos de la Tabla VI los siguientes valores, para el orden de unión de la C-C

$$n = (168/820)^2 \quad \delta \quad n = (168/1155)^2$$

según la frecuencia que tomemos para el "rocking" CH_3-C en la molécula.

Este cálculo aproximado nos indica que un valor mucho más razonable para el orden de unión C-C en el complejo activado es 0,03 en lugar de 0,5 como consideran Lin y Laidler.

Con este nuevo valor y la regla de Pauling, obtenemos para la distancia C-C 2,5 Å. Este resultado nos lleva a un mayor momento de inercia ($102 \times 10^{-40} \text{ g.cm}^2$ en lugar de $51,26 \times 10^{-40}$ tomado por Lin y Laidler) el que a su vez produce un aumento en Q_1^{\ddagger} y en k_E (ecuación 52).

Fijada así la estructura del complejo activado podemos calcular la entropía de activación (ΔS^{\ddagger}) y la energía de activación experimental una vez fijado un valor para E° .

Con respecto al valor de E° , este se puede determinar a partir del calor de formación del radical metilo. Aceptando para este último $\Delta H_f(CH_3)_{25^{\circ}C} = 34 \pm 1 \text{ kcal/mol}^{56,57}$, entonces para la energía de unión

C-C en el etano a 25°C tendríamos $D_{25}(\text{C-C}) = 88 \text{ kcal/mol}^{57}$, como E° por definición es la energía de unión a 0°K entonces^{57,58}

$$E^\circ = D_{25}(\text{C-C}) - 4RT = 85,5 \text{ kcal/mol}$$

Dado que esta fórmula no tiene en cuenta la contribución vibracional a la capacidad calorífica, el resultado así obtenido sería un límite superior. Por esto y considerando las incertezas experimentales tomaremos para E° el valor $85,0 \pm 1 \text{ kcal/mol}$.

Aplicando la definición experimental de energía de activación

$$E_a = RT^2 \frac{d(\ln k_{\text{exp}})}{dT}$$

a la expresión para la constante experimental a presión infinita dada por la ecuación (55) obtenemos

$$E_a = E^\circ + \langle E_v^+ \rangle + \langle E_v \rangle + RT \quad (58)$$

donde E_v^+ es la energía media vibracional del complejo activado a una temperatura T, definida por

$$\langle E_v^+ \rangle = RT^2 \frac{d(\ln Q^+)}{dT} \quad Q^+ = q_1^+ q_2^+$$

$\langle E_v \rangle$ está definido de la misma manera pero para la molécula de etano.

Tanto $\langle E_v^+ \rangle$ como $\langle E_v \rangle$ se pueden calcular a partir de tablas de funciones termodinámicas para el oscilador armónico dadas por Pitzer⁵⁹, usando las frecuencias de la Tabla VI obtenemos:

$$\langle E_v^+ \rangle - \langle E_v \rangle = 4,4 \pm 0,1 \text{ kcal/mol a } 900^\circ\text{K}$$

y para la energía de activación experimental, de la ecuación (58) resulta, $E_a = 91,2 \text{ kcal}$ de acuerdo con lo encontrado por Quinn¹.

La entropía de activación puede calcularse como una contribución vibracional más una rotacional

$$\Delta S^+ = \Delta S_V^+ + \Delta S_R^+$$

La contribución vibracional de un oscilador armónico viene dada por

$$S_V = -R \ln(1 - e^{-u}) + R \frac{u e^{-u}}{1 - e^{-u}} \quad u = \frac{h\nu}{kT}$$

Usando tablas que dan S_V en función de u (referencia 59), se puede calcular ΔS_V^+ . Para las frecuencias de la tabla VI y a 900°K se obtiene:

$$\Delta S_V^+ = 15,7 \pm 0,1 \text{ u.e.}$$

La contribución rotacional a la entropía puede calcularse por la expresión:

$$\Delta S_R^+ = \frac{1}{2} \ln \frac{I_A^+ I_B^+ I_C^+}{I_A I_B I_C} \quad (59)$$

donde I e I^+ son los correspondientes momentos de inercia de la molécula y el complejo activado. Para la molécula de etano⁵⁵ $I_A = I_B = 42,28 \times 10^{-40} \text{ g.cm}^2$ y $I_C = 11,03 \times 10^{-40} \text{ g.cm}^2$. Para el complejo activado tomamos I_C^+ el mismo que en la molécula y para $I_A = I_B = 102 \times 10^{-40} \text{ g.cm}^2$. Introduciendo estos valores en la (59):

$$\Delta S_R^+ = 0,71 \pm 0,01 \text{ u.e.} \quad \text{y} \quad \Delta S^+ = 16,4 \pm 0,1 \text{ u.e.}$$

La entropía de activación está vinculada al factor preexponencial experimental por medio de la expresión (referencia 49, p. 199)

$$A = (ekT/h) \exp(\Delta S^+/R) \quad (60)$$

Introduciendo el ΔS^+ calculado obtenemos para $A = 10^{17,25}$ que nuevamente coincide con el valor experimental de Quinn¹.

Lin y Laidler⁵² calculan a partir de los parámetros experimentales de Lin y Back² $\Delta S^+(873,2^\circ\text{K}) = 10,9 \text{ u.e.}$ y $E^\circ = 85,0 \text{ kcal.}$ y luego pre

tenden explicar dichos resultados al mismo tiempo que las curvas de fall-off por un modelo de complejo activado, que como vemos al realizar cálculos detallados de parámetros de Arrhenius no corresponde a lo propuesto por dichos autores. El error podría explicarse si el cálculo de ΔS^\ddagger lo efectuaron sólo a partir de los resultados experimentales por medio de la ecuación (60) y el modelo lo probaron por la ecuación (55) sin calcular nuevamente ΔS^\ddagger . En este caso el valor calculado para k_{uni} coincidiría con el experimental, ya que la diferencia entre los resultados de Lin y Back² y Quinn reside fundamentalmente en los parámetros de Arrhenius y no tanto en los valores de la constante unimolecular.

En resumen podemos decir que debido al presente análisis, los valores obtenidos por Quinn nos parecen los más aceptables, ya que están de acuerdo no sólo con lo encontrado para la combinación de los radicales CH_3 , sino que la energía de activación concuerda con el valor corrientemente aceptado para el calor de formación del radical metilo. Además dichos resultados pueden explicarse con un modelo sencillo para el complejo activado.

Cálculo de la dependencia con la Presión de k/k_∞

La dependencia con la presión de k/k_∞ según la teoría de Marcus viene dada por la ecuación (56). La correspondiente expresión para k_E (52) con nuestro modelo, en el cual los modos adiabáticos son las rotaciones, se transforma en:

$$k_E = \frac{1}{h} \frac{(I_A^+ I_B^+ I_C^+)^{1/2}}{(I_A I_B I_C)^{1/2}} \frac{P(E_V^+)}{N(E_V)} \quad (61)$$

Nótese que en esta expresión $P(E_V^+)$ es un número de estados en tanto que

$N(E_v)$ es número de estados por unidad de energía, como h tiene dimensiones de energía por tiempo, k_E tiene unidades de tiempo⁻¹, como corresponde.

Por lo anterior, puede apreciarse que para iguales energías y una misma estructura, $P(E)$ y $N(E)$ están ligados por la ecuación

$$N(E) = \frac{dP(E)}{dE} \quad (62)$$

o sea que el problema de calcular $N(E)$ ó $P(E)$ es el mismo en cuanto a las dificultades o aproximaciones involucradas, ya que la derivada (62) puede efectuarse analítica o numéricamente.

La diferencia en el caso de $P(E_v^+)$ y $N(E_v)$ está en el rango de energías. E_v^+ va desde cero hasta un valor tal que el integrando en la (54) ó (56) converja a cero, esto se cumple generalmente para moléculas del tipo del etano para energías menores que 30 kcal⁵⁰, o sea que $0 \leq E_v^+ \leq 30$ kcal

En cuanto a E_v , correspondientemente ($E_v^+ = E_v - E^\circ$; $E^\circ = 85$ kcal) debe cumplir $85 \leq E_v \leq 115$ kcal.

O sea que $N(E_v)$ está definido a energías mucho mayores que $P(E_v^+)$ y por lo tanto permite el uso de aproximaciones semiclásicas.

De estas aproximaciones las más comunmente empleadas son de dos tipos, las que se basan en una extensión de la expresión clásica para la densidad de estados de un conjunto de osciladores^{46,60} y las que hacen uso de la inversión de la transformada de Laplace de la función de partición correspondiente⁶¹. Una comparación numérica de estos dos métodos con el cálculo exacto, junto con otros métodos menos usados^{61,62} muestra que el método de Whitten y Rabinovitch⁶⁰ es uno de los más exactos y comparativamente, también el más sencillo.

La expresión final de este tratamiento para $P(E)$, basado en una corrección empírica a la energía de punto cero es⁶⁰:

$$P(E) = (E + (1 - \beta w)E_z)^s / s! \prod_{i=1}^s h\nu_i$$

donde s es el número de osciladores; $\beta = \frac{s-1}{s} \frac{\langle v^2 \rangle}{\langle v \rangle^2}$

$E_z = 1/2 \sum_{i=1}^s h\nu_i$ = energía de punto cero; w es un parámetro que depende sólo del cociente $E/E_z = \epsilon$

Aplicando la (62) obtenemos para $N(E)$:

$$N(E) = \frac{1}{C} (\epsilon + 1 - \beta w)^{s-1} (1 - \beta \frac{dw}{d\epsilon}) \quad (63)$$

$$C = E_z^{-(s-1)} (s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu_i$$

Al aplicar esta expresión para calcular $N(E_v)$ para la molécula de etano, encontramos que:

$$\beta = 1,184 \quad ; \quad E_z = 15820 \text{ cm}^{-1} = 45,34 \text{ kcal/mol}$$

Tablas de w en función de ϵ fueron confeccionadas por Whitten y Rabinovitch⁶⁰ y de estas se puede estimar el término $(1 - \beta \frac{dw}{d\epsilon})$ que en el rango de energías utilizados está entre 1,016 y 1,021 para los valores límites de energía.

Introducidos estos parámetros en la ecuación (63) se calculó $N(E_v)$ con intervalos de 1 kcal, expresado como número de estados por cm^{-1} .

Para el cálculo de $P(E_v^+)$, debido a las bajas energías implicadas, los métodos aproximados dan serios errores^{60,61} y se hace necesario efectuar el cálculo exacto, contando todas las posibles maneras de distribuir una dada energía entre s osciladores con frecuencias distintas.

Para el conjunto de frecuencias empleadas, el cómputo fue efectuado por Lin y Laidler⁵², de donde se obtuvieron valores para $P(E^+)$ y k_E interpolando gráficamente con intervalos de 1 kcal y empleando la ecuación (61) con los momentos de inercia modificados.

En la tabla VII pueden verse los resultados cada 5 kcal para $N(E)$ y k_E .

TABLA VII

E (kcal)	$N(E)$	E^+ (kcal)	k_E (seg ⁻¹)
85	$1,6 \times 10^7$	0	$1,8 \times 10^3$
90	$3,1 \times 10^7$	5	$1,0 \times 10^5$
95	$6,0 \times 10^7$	10	$2,0 \times 10^8$
100	$1,1 \times 10^8$	15	$1,6 \times 10^9$
105	$1,9 \times 10^8$	20	$7,0 \times 10^9$
110	$3,3 \times 10^8$	25	$2,8 \times 10^{10}$
115	$5,7 \times 10^8$	30	$8,0 \times 10^{10}$

$N(E)$ = n° de estados por cm⁻¹

Nótese que según la expresión (52) $k_E \neq 0$ para $E^+ = 0$; porque en este caso $P(E^+=0) = 1$; en tanto que las expresiones clásicas dan $k_E = 0$ para $E^+ = 0$.

El cociente k/k_{00} , ecuación (56), se evaluó aproximando las integrales como sumas con intervalos de 1 kcal en los cuales se supuso constantes a $P(E^+)$ y k_E ; tomando como se dijo antes 30 kcal como límite superior, la expresión para el numerador se transforma en:

$$\sum_{n=0}^{30} \frac{P(n) (e^{-n/RT} - e^{-(n+1)/RT})}{1 + k(n)/\omega}$$

y lo mismo para el denominador pero sin el factor $1 + k(n)/\omega$

Dichas sumas se programaron en lenguaje Fortran IV y el cómputo se realizó con una IBM 360.

La bondad del método de cálculo se comprobó recalculando las cur-

vas de fall-off para los modelos de Setser y Rabinovitch y Lin y Laidler, obteniéndose una satisfactoria coincidencia con los resultados de estos autores.

El parámetro ω que da la frecuencia de colisiones se determinó usando la expresión de teoría cinética de los gases (referencia 18, pág. 142)

$$\omega = \left(\frac{16 \pi k T N}{M} \right)^{1/2} \sigma^2 (N/RT) p \quad \text{en seg.}^{-1}$$

donde N es el número de Avogadro, k la constante de Boltzmann, M el peso molecular, σ el diámetro de colisión para esferas rígidas y p la presión en torr.

Como diámetro de colisiones σ se utilizó en todos los casos 5,3 Å. Esto introduce un error dado los diferentes terceros cuerpos empleados a distintas temperaturas, pero dado el desconocimiento en general del parámetro λ (ecuación 51) y su dependencia con la temperatura, no creemos que se justifique hacer mayores refinamientos al respecto.

Los resultados finales del cálculo pueden verse en la Tabla VIII y en la figura 9 representados como $\log k/k_{\infty}$ vs $\log p$ donde se pueden apreciar también las curvas experimentales. Estas últimas corresponden a las obtenidas a 15°C, referencias 6 y 7, y a los resultados de esta tesis a 94,5 y 146°C. La curva a 978°K corresponde a los datos de Lin y Back³⁵.

En la figura 10 se muestran la variación de $\log P_{1/2}$ con $\log T$ para los resultados de la Tabla VIII. La línea cortada son los cálculos de Rabinovitch y Setser⁵¹ empleando un modelo "suelto" para el complejo activado. En la misma figura pueden verse también los resultados experimentales, que creemos representan con mayor fidelidad el fall-off en la combinación de los radicales CH_3 , junto con los resultados de pirólisis del etano.

De dichos gráficos resulta que si bien la concordancia entre los cálculos efectuados en este trabajo y lo experimental no es óptima, en

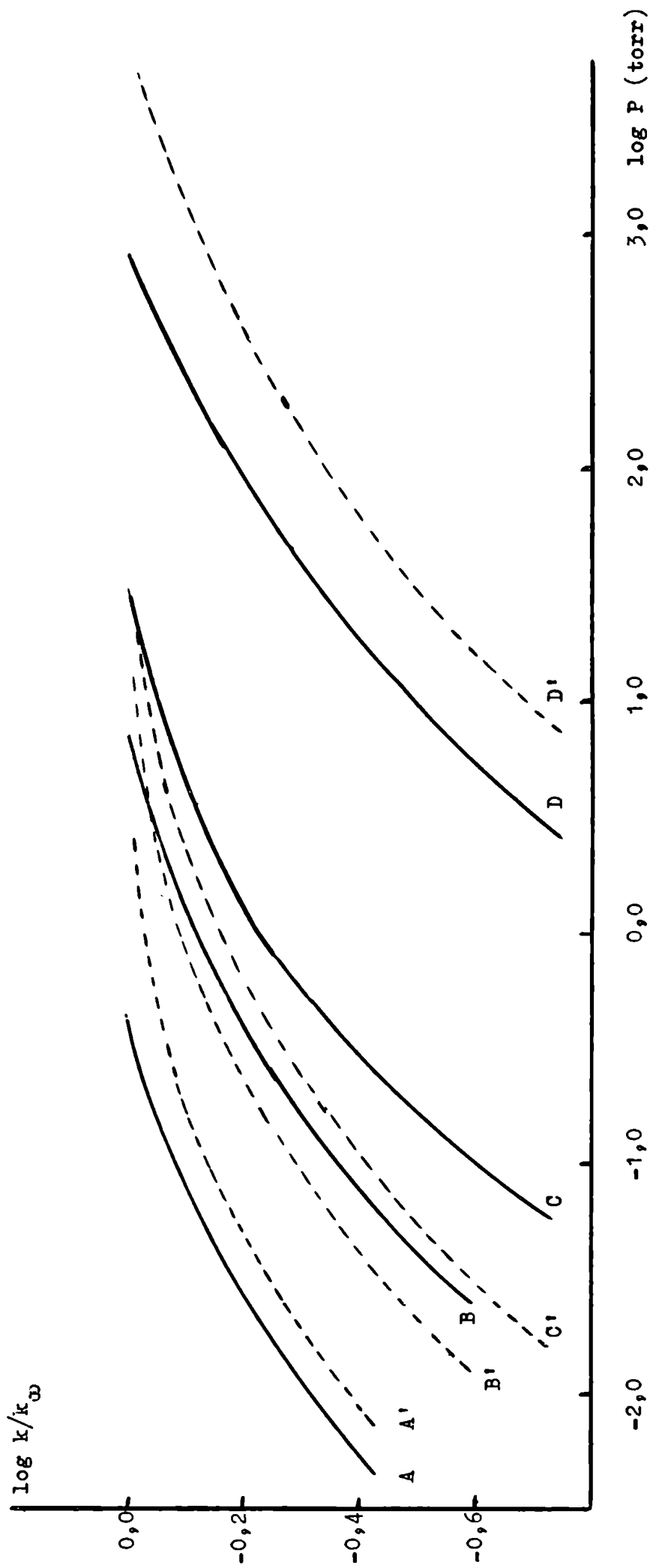


FIGURA 9 Curva A, experimental a 15°C (referencias 6 y 7); Curva B, 94,5°C y curva C, 146,5°C determinadas experimentalmente en esta tesis; Curva D, experimental a 978°K, Lin y Back (referencia 35).
Curvas A', B', C', y D' calculadas teóricamente a 288, 368, 419 y 978 °K, respectivamente.

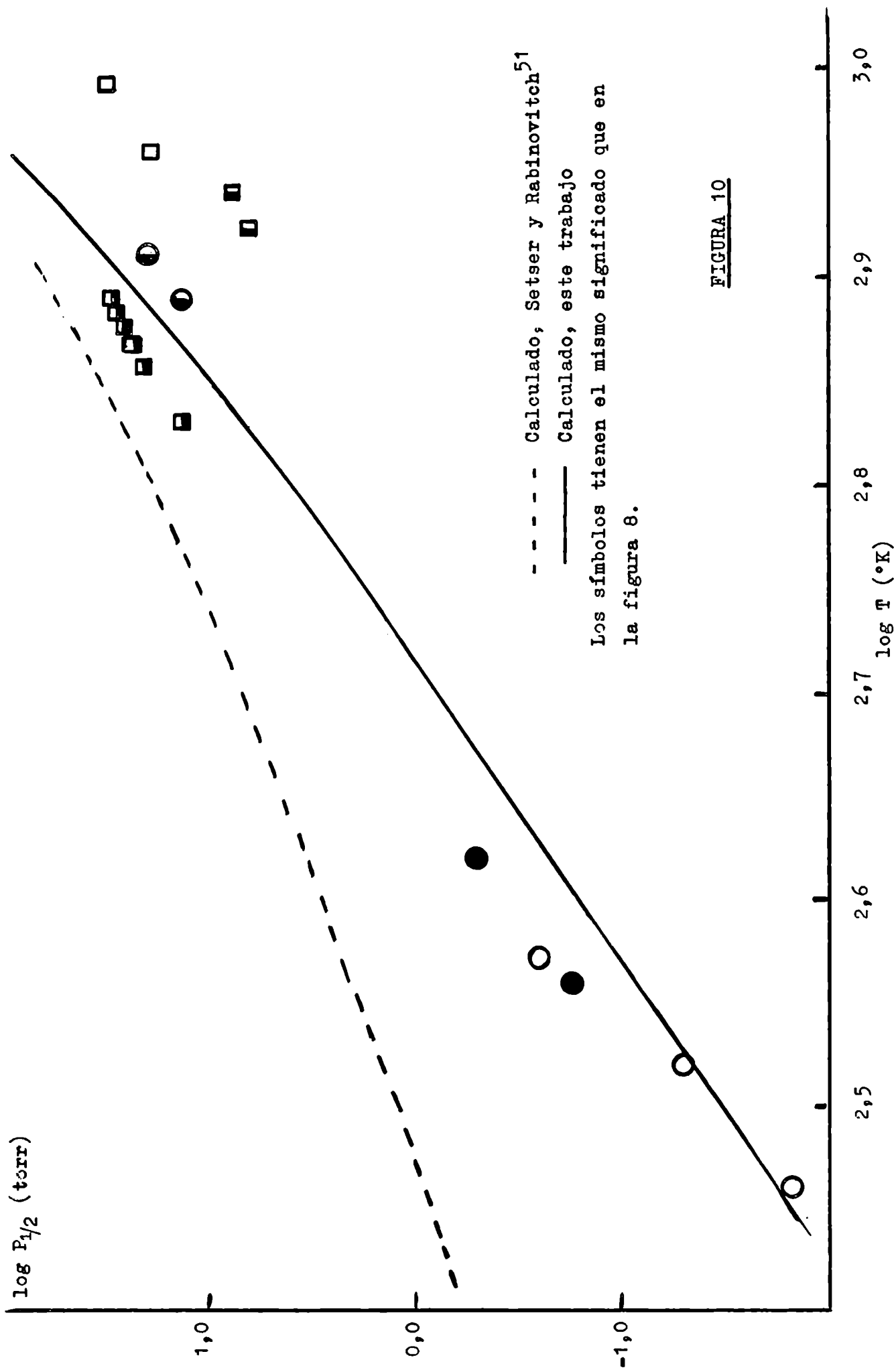


FIGURA 10

TABLA VIII

Temp °K P (Torr)	k/k _∞			
	288	368	419	978
10,0	0,990	0,961	0,925	0,205
5,0	0,981	0,934	0,882	0,148
2,0	0,959	0,878	0,801	0,0919
1,0	0,930	0,816	0,721	0,0621
0,5	0,887	0,737	0,627	0,0407
0,2	0,805	0,613	0,493	0,0222
0,1	0,727	0,514	0,395	0,0136
0,05	0,639	0,417	0,306	0,0082
0,01	0,413	0,225	0,150	0,0024

todo caso representa al sistema mejor que el modelo de dos radicales "suelto" comunmente aceptado para el complejo activado de la combinación.

Conclusiones

Creemos que dadas las discrepancias anteriormente señaladas en los resultados experimentales y las aproximaciones del presente tratamiento teórico, el acuerdo entre lo calculado y lo experimental puede considerarse satisfactorio. El modelo empleado no sólo da valores para los parámetros de Arrhenius consistentes con los de la pirólisis del etano y la combinación bimolecular de los radicales metilo, sino que también reproduce los valores de $P_{1/2}$ dentro de un factor 5 (cercano a 2 en la mayoría de los casos) cuando $P_{1/2}$ cambia en un factor mayor que 10^3 y además reproduce las características generales de las curvas de

fall-off como puede verse en las figuras 9 y 10.

Con respecto a las aproximaciones involucradas en el tratamiento de Marcus en la forma en que se aplicó en este y varios trabajos recientes hay que hacer notar lo siguiente. Primero, todo el cálculo está basado en un modelo de osciladores armónicos, y los efectos de anarmonicidad que no fueron tenidos en cuenta por la dificultad que hay en estimarlos para un caso particular, si bien generalmente se compensan⁶³ en cuanto a su influencia en k_E , dado que intervienen de manera similar en $P(E^+)$ y $N(E)$, en algunos casos pueden llegar a modificar la posición de las curvas de fall-off debido al factor $P(E^+)$ en la ecuación (56).

Segundo, las rotaciones adiabáticas introducen un efecto centrífugo^{48,64} que podría llegar a hacer variar la posición de las curvas hasta en 0,3 unidades en $\log P$.

Tercero, la suposición ya discutida de que $\lambda = 1$ en la ecuación (51) y la consiguiente incerteza en el diámetro "efectivo" de colisiones que podría influir en algunas décimas de $\log P$ en la posición de las curvas.

Debe señalarse sin embargo, que mientras persistan en este sistema marcadas discrepancias experimentales, no se justifica el esfuerzo que significaría introducir en los cálculos los refinamientos teóricos discutidos. En este sentido, con el fin de aclarar el panorama, sería útil realizar experiencias cuidadosas a bajas temperaturas, por debajo de 0°C de ser posible, y en el rango de 200 a 300°C. Además la adición de terceros cuerpos a bajas temperaturas, y el tratar de llegar a la región de segundo orden en la pirólisis del etano a altas temperaturas contribuiría notablemente al conocimiento del sistema.

Con respecto al tratamiento teórico, cabe señalar que reproducir un conjunto de curvas obtenidas por un sólo método experimental y en

un rango limitado de temperaturas, como se ha efectuado varias veces en este sistema, da muy pocas garantías acerca de las bondades del modelo utilizado.

Además como puede verse en la figura 10, por las curvas para distintos modelos, los resultados a bajas temperaturas son más útiles para decidir entre los primeros, pues en estas condiciones la densidad de estados cuánticos es mucho más sensible a cambios en el conjunto de frecuencias y demás parámetros del complejo activado.

Ed. P. C.

J. Frotterold.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 - C.P.Quinn - Proc. Roy. Soc. A 275, 190, (1963)
- 2 - M.C.Lin and M.H.Back - Can. J. Chem. 44, 505, (1966)
- 3 - A.B.Trenwith - Trans. Faraday Soc. 62, 1538, (1966)
- 4 - A.Shepp - J. Chem. Phys. 24, 939, (1956)
- 5 - R.E.Dodd and E.W.R.Steacie - Proc. Roy. Soc. A223, 283, (1954)
- 6 - J.Grotewold, E.Lissi and M.G.Neumann - J. Chem. Soc. (A), 375, (1968)
- 7 - M.G.Neumann - Tesis, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 1966.
- 8 - R.A.Marcus - J. Chem. Phys. 20, 359, (1952)
- 9 - C.A.Heller - J. Chem. Phys. 35, 1711, (1961)
- 10 - W.A.Noyes Jr. and A.Zahra - J. Phys. Chem. 69, 943, (1965)
- 11 - J.G.Calvert and J.M.Pitts Jr. - "Photochemistry", John Wiley, New Yor, 1966, págs. 379 y 398.
- 12 - J.O.Terry and J.H.Futtrell - Can. J. Chem. 45, 2327, (1967)
- 13 - S.Bravslavsky, J.Grotewold and E.A.Lissi - J. Chem. Soc. (B), 414, (1967)
- 14 - J.A.Kerr and A.F.Trotman-Dickenson - Prog. Reaction Kinetics, I, 1961, p.105.
- 15 - S.W.Benson - "The Foundations of Chemical Kinetics", Mc Graw Hill, New York, 1960.
- 16 - H.S.Johnston - "Gas Phase Reaction Rate Theory", Ronald Press, New York, 1966.

- 17 - F.J.Fletcher, B.S.Rabinovitch, K.W.Watkins and D.J.Locker - J. Phys. Chem., 70, 2823, (1966)
- 18 - N.B.Slater - "The theory of Unimolecular Reactions" - Methuen, London, 1959.
- 19 - G.B.Kistiakowsky and E.K.Roberts - J. Chem. Phys. 21, 1637, (1953)
- 20 - S.Toby and B.W.Weiss - J. Phys. Chem. 68, 2492, (1964)
- 21 - S.Toby - J. Amer. Chem. Soc. 82, 3822, (1960)
- 22 - S.Toby and J.Nimoy - J. Phys. Chem. 70, 867, (1966)
- 23 - H.Shaw, J.H.Menczel and S.Toby - J. Phys. Chem. 71, 4180, (1967)
- 24 - S.Toby and H.Shaw - J. Phys. Chem. 72, 2337, (1968)
- 25 - M.Krech and S.J.W.Price - Can. J. Chem. 45, 157, (1967)
- 26 - M.Krech and S.J.W.Price - Can. J. Chem. 41, 224, (1963); 43, 1924 (1965)
- 27 - A.S.Kallend and J.H.Purnell - Trans. Far. Soc. 60, 103, (1964)
- 28 - L.F.Loucks - Can.J.Chem. 45, 2775, (1967)
- 29 - L.F.Loucks and K.J.Laidler - Can. J. Chem. 45, 2767, (1967)
- 30 - M.T.Liu and K.J.Laidler - Can. J. Chem. 46, 479, (1968)
- 31 - K.J.Hole and M.Mulcahy - J.Phys.Chem. 73, 177, (1969)
- 32 - E.O'Neal and S.W.Benson - J. Chem. Phys. 36, 2196, (1962)
- 33 - J.A.Kerr and J.G.Calvert - J. Phys. Chem. 69, 1022, (1965)
- 34 - A.B.Trenwith - Trans. Far. Soc. 63, 2452, (1967)
- 35 - M.C.Lin and M.H.Back - Can. J. Chem. 44, 2357, (1966)
- 36 - A.B.Trenwith - Trans. Far. Soc. 62, 1538, (1966)

37 -

M.H.Back and K.J.Laidler - "Selected Readings in Chemical Kinetics", Pergamon Press - Oxford 1967.

38 - T.L.Cottrell and J.C.McCoubrey - "Molecular Energy Transfer in Gases", Butterworths, London, 1961.

39 - D.Rapp and T.Kassal - Chem. Rev. 69, 61, (1969)

40 - D.C.Tardy and B.S.Rabinovitch - J.Chem.Phys. 45, 3720, (1966)

41 - E.Thiele - J. Chem. Phys. 45, 491, (1966)

42 - F.P.Buff and D.J.Wilson - J. Chem. Phys. 45, 1444, (1966)

43 - D.Bunker - J. Chem. Phys. 37, 393, (1962)

44 - D.Bunker - J.Chem.Phys. 40, 1946, (1964); 48, 772, (1968)

45 - R.A.Marcus - J. Chem. Phys. 20, 359, (1952)

46 - R.A.Marcus and O.K.Rice - J. Phys. Colloid. Chem. 55, 894, (1951)

47 - R.A.Marcus and G.M.Wieder - J. Chem. Phys. 37, 1835, (1962)

48 - R.A.Marcus - J. Chem. Phys. 43, 2658, (1965)

49 - S.Glasstone, K.J.Laidler and H.Eyring - "The Theory of Rate Processes", Mc Graw Hill, N.Y., 1941.

50 - S.Yang and D.C.Conway - J. Chem. Phys. 43, 1296 (1965); C.S.Elliott and H.M.Frey - Trans. Far. Soc. 62, 895, (1966); W.Forst - J.Chem. Phys. 44, 2349, (1966); y varias otras publicaciones recientes.

51 - B.S.Rabinovitch and D.W.Setser - J. Chem. Phys. 40, 2427, (1964); "Advances in Photochemistry" 3, 1, (1964)

52 - M.C.Lin and K.J.Laidler - Trans. Far. Soc. 64, 79, (1968)

- 53 - T.S.Ree, T.Ree, H.Eyring and T.Fueno - J. Chem. Phys. 36, 281, (1962); H.S.Johnston and P.Goldfinger - J. Chem. Phys. 37, 700, (1962); E.Tschuikow-Roux - J. Phys. Chem. 72, 1009, (1968)
- 54 - C.Steel and K.J.Laidler - J. Chem. Phys. 34, 1827, (1961)
- 55 - G.Herzberg - "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Co., New York, 1945.
- 56 - C.A.Goy and H.O.Pritchard - J.Phys.Chem. 69, 3040, (1965); D.M.Golden, R.Walsh and S.W.Benson - J. Amer. Chem. Soc. 87, 4053, (1965); D.M.Golden and S.W.Benson - Chem. Rev. 69, 125, (1969).
- 57 - S.W.Benson - J.Chem.Educ. 42, 502, (1965)
- 58 - T.L.Cottrell - "The Strengths of Chemical Bonds", Butterworths, London, 1958.
- 59 - K.S.Pitzer - "Quantum Chemistry", Prentice Hall, N.Y., 1953.
- 60 - G.Z.Whitten and B.S.Rabinovitch - J. Chem. Phys. 38, 2466, (1963)
- 61 - W.Forst, Z.Prásil, and P.St.Laurent - J.Chem.Phys. 46, 3736, (1967)
- 62 - J.C.Tou - J. Phys. Chem. 71, 2721, (1967)
- 63 - K.A.Wilde - J. Chem. Phys. 41, 448, (1964)
- 64 - W.Forst - J. Chem. Phys. 48, 3665, (1968)