

## Tesis de Posgrado

# Estudio cinético de la formación fotoquímica de mono- y trifluoruro de cloro en el sistema fluor-cloro-monofluoruro de cloro

San Roman, Enrique A.

1977

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

San Roman, Enrique A. (1977). Estudio cinético de la formación fotoquímica de mono- y trifluoruro de cloro en el sistema fluor-cloro-monofluoruro de cloro. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1534\\_SanRoman.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1534_SanRoman.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

San Roman, Enrique A. "Estudio cinético de la formación fotoquímica de mono- y trifluoruro de cloro en el sistema fluor-cloro-monofluoruro de cloro". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1977.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1534\\_SanRoman.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1534_SanRoman.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO CINETICO  
DE LA FORMACION FOTOQUIMICA DE  
MONO- Y TRIFLUORURO DE CLORO EN EL SISTEMA  
FLUOR - CLORO - MONOFLUORURO DE CLORO

Tesis presentada para optar al Título de  
DOCTOR EN QUIMICA - Orientación QUIMICA FISICA

1534

ENRIQUE A. SAN ROMAN

1534

1977

A mis padres

Este trabajo fue realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), ex Instituto Superior de Investigaciones, La Plata, bajo la dirección del Prof. Dr. H. J. Schumacher.

La labor experimental fue iniciada a fines de 1969 y concluida a comienzos de 1974. La interpretación completa de los resultados, tal como aquí se la expone, fue terminada en su mayor parte debido principalmente a su complejidad a comienzos del año en curso.

En las páginas que siguen se trata de brindar una explicación coherente de los fenómenos observados. La interpretación definitiva dista sin embargo de haber sido alcanzada. En efecto, mucho es lo que resta por hacer a este respecto, discutiéndose algunas posibilidades a tal fin en el capítulo destinado a conclusiones.

E. A. San Román

La concreción de este trabajo fue alcanzada gracias al aporte efectuado por las siguientes personas, de las cuales recibí amplia colaboración y a quienes expreso mi agradecimiento:

- El Prof. Dr. H. J. Schumacher, quien me ha brindado permanente dirección y guía y aliento en la labor emprendida.

- Los Dres. E. Castellano y J. E. Sicre, en la resolución de innumerables problemas experimentales y en valiosas discusiones.

- El Dr. A. Cafferata, por su experiencia en cromatografía gaseosa y su disposición en la resolución de problemas inherentes a su aplicación.

- Las Dras. J. Czarnowski y A. H. Jubert, por su invaluable ayuda desde los comienzos del trabajo y por su camaradería en la labor cotidiana.

- Los demás integrantes del INIFTA, de quienes he recibido mucho más de lo que pueda trascender de estas páginas.

- El personal técnico mecánico y electrónico, sin cuya experiencia hubiera sido imposible la tarea realizada.

Deseo asimismo hacer extensivo mi agradecimiento a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, por haber posibilitado la realización de este trabajo, y finalmente, a todos aquellos que, dentro o fuera de ella, han alentado en diversas formas la ejecución del mismo.

# INDICE

	Pág.
Nomenclature	
Indice de figures	
Indice de tablas	
0.- Resumen	1
1.- Introducción	2
2.- Desarrollo experimental	5
2.1.- Aparato utilizado	5
2.2.- Técnica de medida	10
2.3.- Obtención y purificación de los gases utilizados	14
2.3.1.- Cloro	16
2.3.2.- Flúor	16
2.3.3.- Monóxido de flúor	16
2.3.4.- Nitrógeno y oxígeno	16
2.3.5.- Monofluoruro de cloro	16
2.4.- Determinación de pureza y análisis de productos	18
2.5.- Determinación de eficiencias cuánticas	20
2.5.1.- Espectro de la lámpara y características de los filtros	21
2.5.2.- Espectro U.V. de productos y reactivos. Determinación de $\alpha_{\text{ClF}}$ y $\alpha_{\text{ClF}_3}$	22
2.5.3.- Absorción de luz en sistemas de varios componentes	25
2.5.4.- Determinación de $I_0$ . Actinometrías	28
3.- Resultados experimentales	35
3.1.- Formación de $\text{ClF}_3$ a partir de $\text{ClF}$ y $\text{F}_2$	38
3.1.1.- Ensayos con $(\text{F}_2) > 2(\text{ClF})$	39
3.1.2.- Ensayos con $(\text{F}_2) \leq 2(\text{ClF})$	45
3.2.- Transformación de $\text{ClF}$ en $\text{Cl}_2$ y $\text{ClF}_3$ en ausencia de $\text{F}_2$	51
3.2.1.- Ensayos llevados a cabo partiendo de $\text{ClF}$ en ausencia de $\text{Cl}_2$	52
3.2.2.- Ensayos en presencia inicial de $\text{Cl}_2$ , con absorción de luz prácticamente completa por parte de esta especie	56

	Pág.
3.2.3.- Otros ensayos	66
3.2.4.- Verificación de la ecuación límite	69
3.3.- Formación de ClF y ClF <sub>3</sub> a partir de Cl <sub>2</sub> y F <sub>2</sub> en presencia de ClF	76
3.3.1.- Ensayos en los que no se forma apreciablemente ClF <sub>3</sub>	80
3.3.2.- Ensayos en los que se forma ClF <sub>3</sub>	95
3.4.- Resumen de resultados experimentales	102
4.- Discusión de los resultados	105
4.1.- Mecanismo probable de formación de ClF <sub>3</sub> a partir de F <sub>2</sub> y ClF	106
4.2.- Mecanismo probable de formación de ClF a partir de Cl <sub>2</sub> y F <sub>2</sub>	110
4.3.- Competibilidad entre ambos mecanismos	122
4.4.- Posibilidad de reacciones heterogéneas en el sistema Cl <sub>2</sub> -F <sub>2</sub> -ClF	127
4.5.- Efectos del tiempo de reacción y de la inhomogeneidad de la absorción de luz sobre la forma de la ecuación de velocidad	130
4.5.1.- Reacción fotoquímica entre especies a concentraciones "casi constantes"	133
4.5.2.- Reacción $Cl_2 + F_2 \xrightarrow{h\nu} 2ClF$	134
4.5.3.- Comparación con los resultados experimentales	137
4.5.4.- Efectos de la difusión y de la convección	140
4.5.5.- Tratamiento semicuantitativo de la difusión	144
4.5.6.- Conclusiones acerca de la importancia de la difusión	146
4.6.- Formación de ClF <sub>3</sub> en ausencia de F <sub>2</sub>	147
4.6.1.- Corrección de los resultados experimentales	148
4.6.2.- Análisis semicuantitativo de los resultados experimentales	159
4.7.- Mecanismo general y validez del mismo	171
5.- Comparación con resultados de otros autores	181
6.- Conclusiones	189
7.- Resumen de ensayos	192

	Páa.
<b>8.- Apéndices</b>	205
8.1.- Intermedios de reacción, Hipótesis del estado estacionario	205
8.2.- Estimación de constantes de velocidad	207
8.3.- Resolución del mecanismo 4.6.2.VI	209
<b>9.- Bibliografía</b>	213



## Nomenclatura

### Abreviaturas empleadas:

A.L.: Aire líquido  
O.L.: Oxígeno líquido  
I.R.: Infrarrojo  
U.V.: Ultravioleta  
M : mol.l<sup>-1</sup>  
E : Einstein [mol de fotones] .l<sup>-1</sup>  
hν : fotón o cuanto de luz

### Unidades:

mm : mmHg a temperatura ambiente ( ≈ 1 Torr)  
ó mm (medida de longitud)  
min : minuto  
s : segundo  
K : Kelvin (°K)  
M, E: ver más arriba

El resto de las unidades tiene el significado usual. Las energías de activación o de disociación y los calores de reacción se expresan en kcal.mol<sup>-1</sup> en lugar de las unidades adoptadas en el sistema internacional: kJ.mol<sup>-1</sup>.

### Constantes:

Número de Avogadro:  $N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   
Constante universal de los gases:  $R = 0,0821 \text{ l.atm.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $= 62,3 \text{ l.mm.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $= 1,987 \text{ cal.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

### Factores de conversión:

1 mm a 30,0°C ≈  $5,29 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  (gas ideal)

La concentración se expresa indistintamente en M ó mm.

1 kcal ≈ 4,18 kJ

**Símbolos utilizados:**

<u>Símbolo</u>	<u>Significado</u>	<u>Unidades corrientes</u>
A	Factor preexponencial	variable
A	Absorbancia	adimensional
A <sub>j</sub>	Absorbancia de la especie j (sec.2.5.3)	adimensional
c	Coefficiente de temperatura (sec.3.2.2)	adimensional
d	Diámetro	cm
D	Coefficiente de difusión	cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
D <sup>0</sup>	Energía de disociación	kcal.mol <sup>-1</sup>
E	Energía de activación	kcal.mol <sup>-1</sup>
f	Distancia focal	mm
f	Factor de efectividad en re combinaciones heterogéneas (sec.4.4)	adimensional
i	Fracción de luz absorbida (sec.2.5.3)	adimensional
i <sub>j</sub>	Fracción de luz absorbida por la especie j (sec.2.5.3)	adimensional
I	Intensidad absorbida por unidad de volumen en toda la celda de reacción (sec.2.5.3)	(cuantos).cm <sup>-3</sup> .min <sup>-1</sup> δ E.min <sup>-1</sup> δ mm.min <sup>-1</sup>
I <sub>0</sub>	Intensidad incidente por unidad de volumen a la entrada de la celda (sec.2.5.3)	
I <sub>i</sub>	Intensidad absorbida por unidad de volumen por la especie i en toda la celda (sec.2.5.3)	
I <sub>l</sub>	Intensidad absorbida por unidad de volumen a distancia l (sec.2.5.3)	
I <sub>0</sub>	Intensidad incidente a la entrada de la celda de reacción (sec.2.5.3)	
I <sub>l</sub>	Intensidad incidente a distancia l (sec.2.5.3)	Einstein.min <sup>-1</sup>
k	Constante de velocidad	variable
K	Constante de equilibrio	variable
l	Longitud dentro de la celda de reacción, medida desde la ventana por donde penetra la radiación	cm
L	Longitud total de la celda de reacción	cm
M	Tercer cuerpo (apéndice B.2)	-
p	Factor estérico (apéndice B.2)	adimensional
P	Pared de la celda de reacción (en reacciones heterogéneas)	-
P	Presión total	mm
P <sub>c</sub>	Presión de condensables en A.L. (sec.3.3)	mm
P <sub>c</sub> <sup>o</sup>	Presión de condensables en A.L. corregida por diferencia de volúmenes (sec.3.3)	mm

<u>Símbolo</u>	<u>Significado</u>	<u>Unidades corrientes</u>
S	Sección transversal de la celda de reacción	cm <sup>2</sup>
T	Temperatura	K ó °C
T	Transmitancia	dimensional
v <sub>X</sub>	Velocidad de formación de la especie X	mm.min <sup>-1</sup> ó M.s <sup>-1</sup>
V	Volumen de la celda de reacción	cm <sup>3</sup>
(X)	Presión o concentración molar de la especie X	mm ó M
( $\bar{X}$ )	Idem, promedio	
(X) <sub>o</sub>	Idem, inicial	
(X) <sub>f</sub>	Idem, final	
X, Y, Z	Especies químicas	-
Z	Frecuencia de colisiones por unidad de concentración (apéndice 8.2)	cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>
$\alpha_j$	Coefficiente de extinción de la especie j	mm.cm <sup>-1</sup>
$\beta$	Orden de reacción	dimensional
$\delta$	Factor de efectividad de tercer cuerpo (apéndice 8.2)	dimensional
$\epsilon_j$	Coefficiente de extinción de la especie j	M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
$\rho$	Eficiencia cuántica del proceso primario (sec. 2.5)	dimensional
$\bar{Q}_X$	Eficiencia cuántica de formación o descomposición de la especie X	dimensional
$\tau$	Tiempo de relajación	s
$\tau$	Tiempo de vida media	s
$\Delta H_f^\circ$	Entalpía de formación	kcal.mol <sup>-1</sup>

## Indice de figuras

	Pág.
Figure 1: Sistema de vacfo y solda de reaccón (sec.2.1)	6
Figura 2: Detalle del sistema de medida (sec.2.1)	8
Figura 3: Presiones de vapor (sec.2.3)	13
Figura 4: Purificaci3n de Cl <sub>2</sub> (sec.2.3.1)	15
Figura 5: Purificaci3n de F <sub>2</sub> O (sec.2.3.3)	15
Figura 6: Preparaci3n y purificaci3n de ClF (sec.2.3.5)	17
Figura 7: Espectro infrarrojo de ClF (sec.2.4)	19
Figura 8: Espectros de absorci3n U.V. (sec.2.5.2)	24
Figura 9: Fot3lisis de ClF (sec.3.2.1)	54
Figura 10: Efecto de la intensidad absorbida (sec.3.2.3)	68
Figura 11: Ensayos en los que no se forma ClF <sub>3</sub> (sec.3.3.1)	86
Figura 12: Ensayos en los que no se forma ClF <sub>3</sub> (sec.3.3.1)	87
Figura 13: Efecto de la presi3n de ClF (sec.3.3.1)	90
Figura 14: Efecto de la presi3n de ClF (sec.3.3.1)	91
Figura 15: Efecto de la inhomogeneidad de la absorci3n de luz (sec.4.5.3)	139
Figura 16: Efecto de la inhomogeneidad de la absorci3n de luz (sec.4.5.4)	143

## Indice de tablas

	Pág.
Table 1 : Especificaciones de los gases utilizados (sec.2.3)	14
Table 2 : Bandas de absorci3n infrarroja de ClF <sub>3</sub> (gas) (sec.2.4)	20
Table 3 : Extinci3n de ClF y ClF <sub>3</sub> a 365nm (sec.2.5.2)	22
Table 4 : Coeficientes de extinci3n a 30,0°C y 365nm (sec.2.5.2)	23
Table 5 : Actinometrías (sec.2.5.4)	32
Table 6 : Actinometrías (sec.2.5.4)	33
Table 7 : Ensayos con (F <sub>2</sub> ) > (ClF) (sec.3.1.1)	39
Table 8 : Ensayos con (F <sub>2</sub> ) ≤ (ClF) (sec.3.1.2)	45
Table 9 : Ensayos realizados partiendo de ClF (sec.3.2.1)	53
Table 10 : Ensayos en presencia inicial de Cl <sub>2</sub> (sec.3.2.2)	56
Table 10a: Efecto de la presi3n de ClF ( sec.3.2.2)	60
Table 10b: Efecto de la presi3n de Cl <sub>2</sub> (sec.3.2.2)	61
Table 10c: Efecto de la intensidad absorbida (sec.3.2.2)	61
Table 10d: Efecto de la presi3n de gases inertes (sec.3.2.2)	62
Table 10e: Efecto de la temperatura (sec.3.2.2)	64

	Págo.
Tabla 11 : Ensayos nº 132 y nº 137 (sec.3.2.3)	66
Tabla 11a: Efecto de la intensidad absorbida (sec.3.2.3)	67
Tabla 12 : Verificación de la ecuación de velocidad límite (sec.3.2.4)	70
Tabla 13 : Efectos térmicos en el sistema Cl <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , ClF (sec.3.3)	78
Tabla 14 : Ensayos en los que no se forma ClF <sub>3</sub> (sec.3.3.1)	81
Tabla 15 : Ensayos en los que no se forma ClF <sub>3</sub> (sec.3.3.1)	85
Tabla 16.: Efecto de la presión de ClF (sec.3.3.1)	92
Tabla 17 : Ensayos en los que se forma ClF <sub>3</sub> (sec.3.2.2)	95
Tabla 17a: Ensayos en los que se forma ClF <sub>3</sub> ; velocidades de formación de ClF y de consumo de F <sub>2</sub> (sec.3.3.2)	99
Tabla 17b: Ensayos en los que se forma ClF <sub>3</sub> ; efecto del flujo sobre la velocidad de formación de ClF <sub>3</sub> (sec.3.3.2)	100
Tabla 18 : Coeficientes de difusión de mezclas de gases a P.T.N. (sec.4.4)	127
Tabla 19 : Simulación de ensayos en el sistema Cl <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , ClF (sec.4.5.3)	138
Tabla 20 : Simulación de ensayos en el sistema Cl <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , ClF (sec.4.5.3)	140
Tabla 21 : Efectos de la difusión y la convección en el sistema Cl <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , ClF (sec.4.5.4)	142
Tabla 22 : Efecto de la difusión en el sistema Cl <sub>2</sub> , F <sub>2</sub> , ClF (sec.4.5.5)	146
Tabla 23.: Corrección de los resultados experimentales (sec.4.6.1)	151
Tabla 23a: Efecto de la presión de ClF (sec.4.6.1)	156
Tabla 23b: Efecto de la presión de Cl <sub>2</sub> (sec.4.6.1)	157

14

15

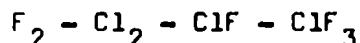
16

17

18

0.- Resumen

Debido fundamentalmente a la alta reactividad del flúor y de los fluoruros de cloro, la cinética de las reacciones que ocurren en el sistema



es muy poco conocida, contrariamente a lo que podría suponerse teniendo en cuenta la simplicidad de las especies mencionadas.

El sistema puede ser estudiado, no obstante, con relativa facilidad, trabajando con materiales inertes y eliminando toda traza de humedad y de materia orgánica, obteniéndose en general una reproducibilidad satisfactoria.

En este trabajo se realiza un estudio sistemático de distintas reacciones entre dichas especies. En particular se estudian, en fase gaseosa, a temperaturas cercanas a la ambiente y por vía fotoquímica, los siguientes sistemas:

- a) la formación de  $ClF_3$  a partir de  $ClF$  y  $F_2$ :  $F_2 + ClF + h\nu \rightarrow ClF_3$  ;
- b) la transformación de  $ClF$  en  $ClF_3$  y  $Cl_2$ :  $3ClF + h\nu \rightarrow ClF_3 + Cl_2$  ;
- c) la reacción del punto (b) en presencia de  $Cl_2$ , en condiciones en que prácticamente toda la luz incidente es absorbida por  $Cl_2$ ; y
- d) la formación de  $ClF$  y  $ClF_3$  a partir de  $F_2$  y  $Cl_2$  en presencia de  $ClF$ :  
 $Cl_2 + F_2 + h\nu \rightarrow 2 ClF$  (con formación de  $ClF_3$  por (a) o (c) ).

El desarrollo de las experiencias realizadas comprende el estudio del efecto de la presión de reactivos, productos e inertes, así como los de la temperatura y la intensidad luminosa sobre la velocidad de reacción. El agregado de oxígeno en algunos ensayos permite asimismo obtener información acerca de la velocidad de consumo de los radicales libres producidos en el sistema durante la irradiación.

## 1.- Introducción

Desde el descubrimiento de la existencia de los cloruros de iodo, efectuado por Gay Lussac y Davy (1) en 1814, la química de los interhalógenos se ha visto continuamente ampliada por la síntesis de nuevos compuestos. Los mismos son en general producidos a partir de sus elementos y su fórmula general es  $XY_n$ , con X, Y: átomos de halógeno y  $n = 1, 3, 5$  ó  $7$ . En todos los casos se trata de compuestos donde el átomo central, X, es el más pesado y los átomos livianos, Y, se encuentran directamente unidos a aquél.

Los fluoruros de cloro constituyen un ejemplo particular de compuestos interhalógenos. Hasta el presente se conocen tres especies estables de esta familia:  $ClF$  (2),  $ClF_3$  (3) y  $ClF_5$  (4). Las especies intermedias ( $n$  par) no son estables tanto como ocurre en general dentro de esta serie de compuestos. Existen sin embargo evidencias acerca de la existencia de las mismas:  $ClF_2$  ha sido aislado en matrices a bajas temperaturas (5);  $ClF_4$  ha sido postulado como intermediario de reacción en la formación de  $ClF_5$  a partir de  $ClF_3$  y  $F_2$  (6). Es probable asimismo la existencia de compuestos del tipo  $X_m Y_n$ , tales como  $Cl_2 F_2$ ,  $Cl_2 F$ , etc. (7), obtenidos por fotólisis en matrices a bajas temperaturas. Otra particularidad de estos compuestos es su tendencia a la formación de dímeros en fase gaseosa, como ocurre con  $ClF_3$  (8).

Las reacciones de formación de los fluoruros de cloro a partir de sus elementos son de naturaleza exotérmica. Así, la entalpía de formación de  $ClF$  ha sido calculada en  $-15,0 \pm 0,5$  kcal.mol<sup>-1</sup> (9) y  $-11,6 \pm 0,4$  kcal.mol<sup>-1</sup> (10); la entalpía de formación de  $ClF_3$  ha sido calculada por su parte en  $-42 \pm 2$  kcal.mol<sup>-1</sup> (9) y  $-37,2$  kcal.mol<sup>-1</sup> (46); las diferencias se deben en parte a la reactividad de los compuestos.

Tomando los siguientes valores de energías de disociación (11) a 298K:

$$\begin{aligned} D_{Cl-Cl}^0 &= 58,1 \pm 0,1 \text{ kcal.mol}^{-1}, \\ D_{F-F}^0 &= 38,0 \pm 1,0 \text{ kcal.mol}^{-1}, \text{ y} \\ D_{Cl-F}^0 &= 60,4 \pm 0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}; \end{aligned}$$

se obtiene un valor de  $-12,4 \pm 1,0$  kcal.mol<sup>-1</sup> para la entalpía de formación de  $ClF$ , según:

$$\Delta H_{f, ClF}^0 = \frac{1}{2} D_{Cl-Cl}^0 + \frac{1}{2} D_{F-F}^0 - D_{Cl-F}^0,$$

en razonable acuerdo con los valores mencionados teniendo en cuenta la reactividad de las especies. La energía de disociación de los tres átomos de flúor en  $ClF_3$  es de  $128 \pm 3$  kcal.mol<sup>-1</sup>, según:

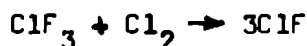


$$\Delta H_{f, ClF_3}^{\circ} = \frac{1}{2} D_{Cl-Cl}^{\circ} + \frac{3}{2} D_{F-F}^{\circ} - D_{Cl-F}^{\circ} \quad (12)$$

correspondiendo a cada una de las uniones Cl-F en  $ClF_3$  un promedio de  $43 \pm 1$  kcal.mol<sup>-1</sup>. La energía de la unión  $ClF_2-F$  es con seguridad inferior a este promedio. Una estimación de esta energía en base a la energía de activación de la descomposición de  $ClF_3$  proporciona un valor de  $37 \pm 2$  kcal.mol<sup>-1</sup> (12).

La alta estabilidad térmica de estos compuestos puede justificarse teniendo en cuenta las energías mencionadas. Las reacciones de descomposición de  $ClF$  y  $ClF_3$  en sus elementos son endotérmicas, así como la descomposición de  $ClF_3$  en  $ClF$  y  $F_2$ , cuya entalpía es de alrededor de 25 a 27 kcal.mol<sup>-1</sup> (1). Estas energías son sin embargo bajas si se las compara con las energías involucradas en la fluoración de productos orgánicos, siendo las reacciones de los mismos con fluoruros de cloro altamente exotérmicas; lo mismo ocurre con la reacción entre fluoruros de cloro y agua. El carácter fluorante de  $ClF_3$  es superior al de  $F_2$ .

Es precisamente debido a su gran reactividad, que, a pesar del volumen publicado hasta la fecha, se conocen relativamente pocos datos confiables acerca de la cinética de reacciones en las que participan estos compuestos, especialmente los menos fluorados. La reacción de formación de  $ClF_5$  a partir de  $ClF_3$  y  $F_2$  fue estudiada por Schumacher por vía fotoquímica a temperatura ambiente (6) y su mecanismo ha sido aclarado. Sobre la reacción de formación de  $ClF_3$  a partir de  $ClF$  y  $F_2$  no existen datos en la literatura. La reacción



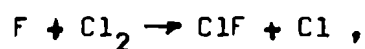
fue estudiada por Phelps (13). La reacción más sencilla de esta serie, la formación de  $ClF$  a partir de  $Cl_2$  y  $F_2$  fue estudiada a temperaturas algo mayores a la ambiente por vía térmica por Fletcher y colaboradores (14)(15) y, paralelamente con este trabajo por Axworthy (16) a temperatura ambiente por vía fotoquímica.

Otros trabajos publicados al respecto son: Descomposición térmica de  $ClF_3$  por ondas de choque (12); Cinética de la disociación de  $ClF_5$  (17); Cinética de la pirólisis gaseosa de  $ClF_5$  (18); Descomposición de  $ClF$  por ondas de choque (19); Cinética de  $ClF$  a altas temperaturas (20),

La mayoría de estos trabajos está realizada en condiciones cumamen-

te diferentes a las del presente, siendo los resultados en algunos casos de difícil interpretación (ver capítulo 5).

Entre las etapas elementales de estas reacciones, la única estudiada directamente es la reacción entre átomos de flúor y moléculas de cloro:



siendo los datos cinéticos obtenidos de gran confiabilidad (21). Otras reacciones, de no menor importancia, como



no han sido investigadas cuantitativamente hasta el momento (ver sin embargo capítulo 5).

## 2.- Desarrollo experimental

### 2.1.- Aparato utilizado

En la figura 1 se detalla esquemáticamente el aparato utilizado en la generalidad de las experiencias realizadas. En esencia consta del sistema de vacío apropiado para la manipulación de especies gaseosas y de los componentes necesarios para el estudio de reacciones fotoquímicas a temperatura constante.

La bomba mecánica (BM) y la bomba difusora de vapor de mercurio (BD) proveen del vacío requerido (alrededor de  $10^{-3}$  Torr). Una trampa (AL), enfriada a la temperatura del aire líquido, separa el conjunto del resto de la línea de vacío, evitando la entrada de, fundamentalmente, mercurio y humedad al sistema y la contaminación de ambas bombas con los gases evacuados. Aquellos <sup>gases</sup> que no son completamente condensables en aire líquido, como flúor y monóxido de flúor (este último utilizado como actinómetro químico), pueden ser derivados y absorbidos en cal sodada, evitando su pasaje a través de la bomba difusora. La derivación correspondiente está dada por el absorbedor ( $S_1$ ).

Los reactivos o inertes se almacenan, según su grado de estabilidad y/o reactividad, en balones de vidrio Pyrex de 2 a 3 litros de capacidad (nitrógeno, oxígeno y monóxido de flúor - este último se recubre con una hoja de papel de aluminio para evitar la fotólisis del reactivo por la luz ambiente), en trampas de vidrio Pyrex enfriadas a la temperatura del aire líquido (flúor, cloro, trifluoruro de cloro) o en trampas de cuarzo a la misma temperatura (monofluoruro de cloro).

A excepción de la celda de reacción y componentes accesorios a la misma, completan la línea de vacío, en su mayor parte de vidrio Pyrex, dos salidas al exterior ( $E_1$  y  $E_2$ ), destinadas a toma de muestras para espectroscopía y otros fines que se detallan más adelante (sección 2.4), una trampa de fraccionamiento (V) para uso general, y una trampa (N) que, enfriada a la temperatura del aire o del oxígeno líquido, permite la retención de humedad y probables impurezas condensables durante la carga de gases inertes y oxígeno al sistema (sección 2.3.4).

La celda de reacción es un recipiente cilíndrico (C), de ca. 100 mm de largo y ca. 50 mm de diámetro internos, con caras laterales ópticamente pulidas y una única conexión al sistema de vacío mediante capilar de cuarzo

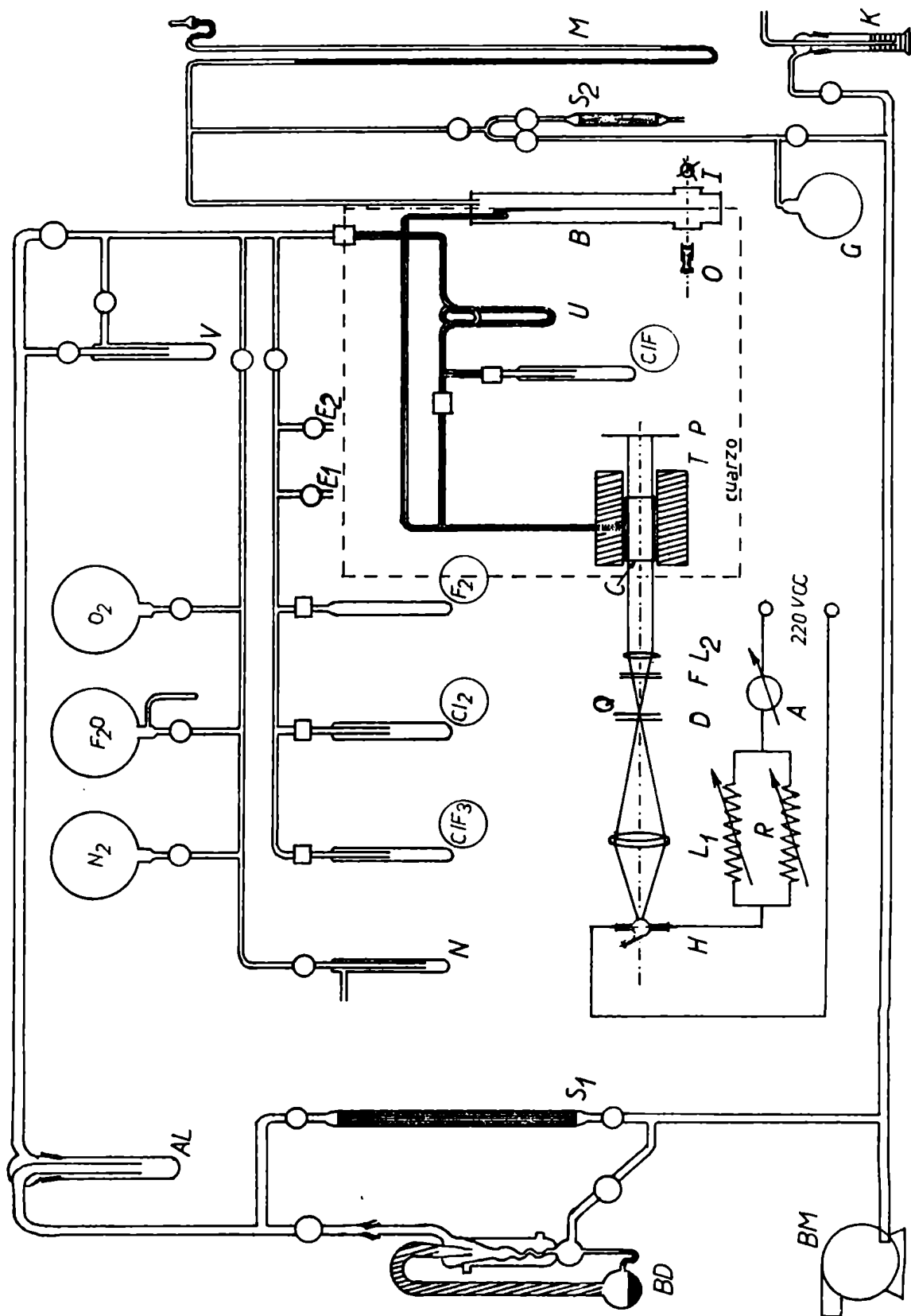


FIG.1 - SISTEMA DE VACIO Y CELDA DE REACCION

de ca. 1 mm de diámetro interno. A menos de sus caras laterales, la celda se halla sumergida en un baño termostático, cuya temperatura se regula con una precisión mejor que  $0,1^{\circ}\text{C}$  por circulación de agua termostatzada (T). Esta disposición permite la entrada de luz a la celda sin incidir previamente sobre el líquido termostático.

La luz incidente proviene de una lámpara de mercurio de alta presión, Osram HBO 500 (H), operada a un régimen de 6,4 A con corriente continua; la corriente de línea es limitada, sin ulterior estabilización, por las resistencias (R) y medida mediante el amperímetro (A). Algunos ensayos son llevados a cabo alimentando a la lámpara con corriente alterna (sección 2.5.4), en cuyo caso se reemplazan las resistencias por una inductancia y el amperímetro por uno de corriente alterna. En ambos casos la luz emitida por la lámpara es condensada por la lente ( $L_1$ ) ( $d = 100$  mm;  $f = 150$  mm), limitada por el diafragma (D), filtrada por los filtros (F) y finalmente colimada por la lente ( $L_2$ ) ( $d = 50$  mm;  $f = 100$  mm), de tal modo de iluminar homogéneamente toda la sección transversal de la celda de reacción. El obturador (Q) permite interrumpir a voluntad el pasaje de luz y la pantalla (P) tiene como función facilitar el centrado del sistema óptico y lograr que el haz colimado ocupe toda la celda de reacción. Los filtros (Schott/Mainz, UG2 y WG3, de  $50 \times 50 \times 2$  mm) son elegidos de tal manera que permiten fundamentalmente el pasaje de luz en las cercanías de 365nm (ver sección 2.5.1). Las fluctuaciones de la intensidad luminosa se estiman en un 10%.

El sistema de reacción y medida se complementa con una "U" de capilar de cuarzo (U) destinada a la destilación fraccionada de los productos de reacción (sección 2.2) y con un manómetro diferencial de espiral de cuarzo (Bodenstein) (B). El manómetro de mercurio de rama cerrada (M) permite la lectura de la presión existente en la carcasa del manómetro diferencial. La lámpara (I) y el anteojo (O) permiten observar la deflexión de la aguja del manómetro diferencial, solidaria a la espiral de cuarzo conectada a la celda de reacción. La posición de la aguja se hace coincidir con un punto de referencia variando la presión existente en la carcasa, punto en el que dicha presión coincide con la existente en la celda de reacción a menos de un término de corrección constante, previamente calibrado. Este método permite aislar el contenido de la celda de reacción del mercurio del manómetro (M) y con él se obtienen lecturas de presión con exactitud de alrededor de 0,1 mm (mm de mercurio a temperatura ambiente).

El absorbador ( $S_2$ ) contiene cal sodada y su función es evitar la en-

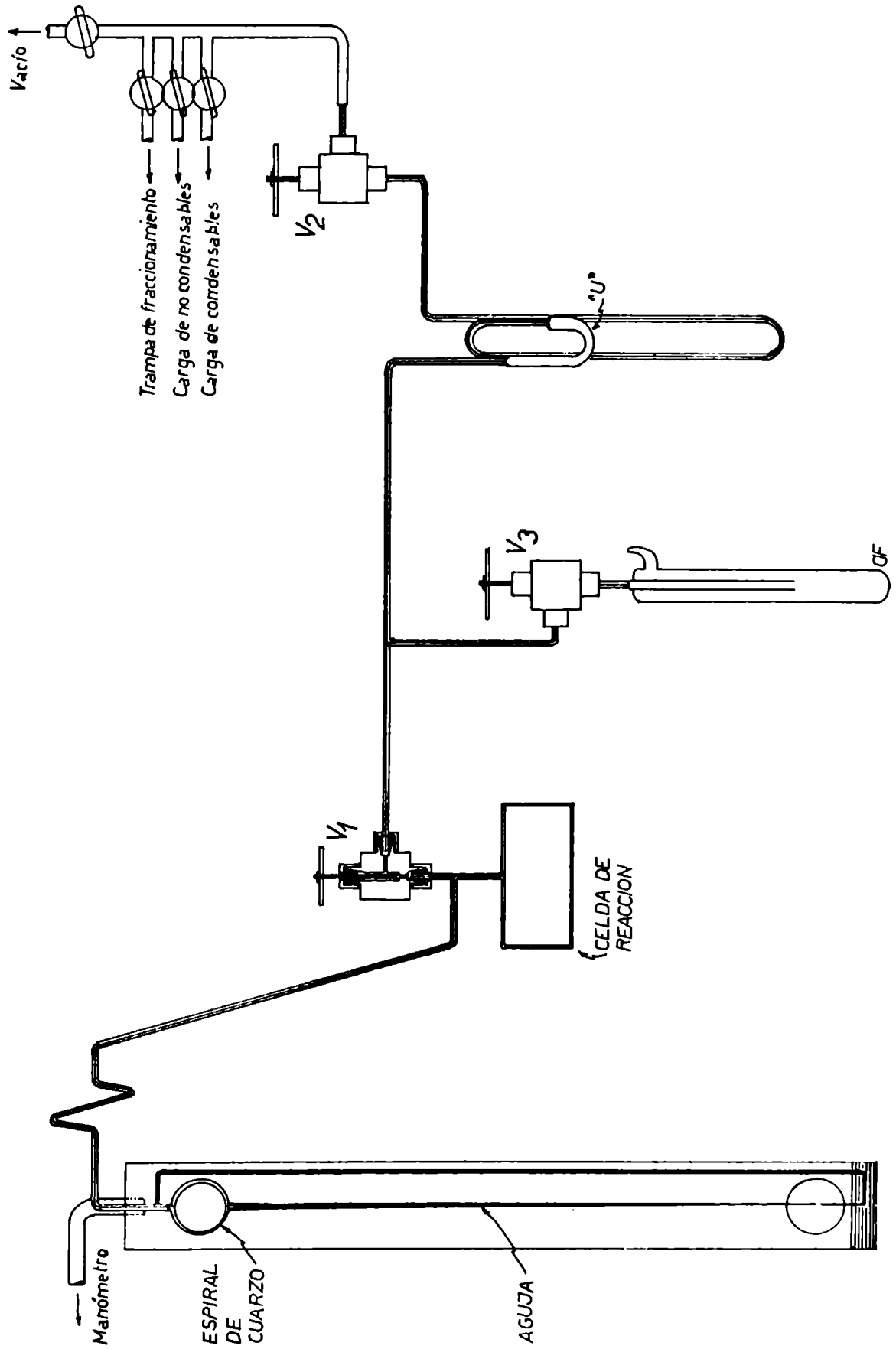


FIG. 2 - DETALLE DEL SISTEMA DE MEDIDA

trada de impurezas provenientes del aire a los manómetros. El balón (G) se mantiene a presión reducida. El conjunto permite ajustar la presión en la carcasa. El frasco (K) contiene ácido sulfúrico y proporciona un secado previo al aire que entra al sistema de vacío. En todo el aparato se utilizan llaves de vacío de vidrio Pyrex (simbolizadas mediante un círculo en la figura 1), lubricadas en general con grasa Halocarbon de fluidez adecuada a la temperatura ambiente y de gran resistencia al ataque químico, y válvulas de aluminio con empaquetaduras de teflon (simbolizadas con un cuadrado), previamente pasivadas (ver más adelante).

En la figura 2 se detalla en especial el sistema de medida, consistente en la celda de reacción, el manómetro diferencial y la "U" de cuarzo. Ocasionalmente se incluye la trampa de almacenamiento de  $\text{ClF}_3$ , de cuarzo, ubicada en las cercanías de la celda de reacción para disminuir al mínimo la distancia recorrida por esta especie altamente reactiva y su contacto con otros materiales como tubos y llaves de vidrio y la grasa de las mismas. (El almacenamiento de  $\text{ClF}_3$  es posible en trampa de vidrio a bajas temperaturas. No se han tomado otras precauciones para el mismo, ya que en general no ha sido utilizado como reactivo, sino solamente como agente destinado a eliminar humedad y materia orgánica de la superficie del sistema de vacío y reacción).

Las válvulas utilizadas en esta zona ( $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$ ) son previamente pasivadas por contacto prolongado con flúor, con formación de una capa de fluoruro de aluminio que impide la ulterior corrosión de la superficie metálica. La válvula  $V_1$  se presenta en corte, mostrando las empaquetaduras de teflon del vástago y de las uniones con capilares; el vástago, roscado, de acero inoxidable, apoya sobre un anillo de teflon permitiendo el cierre de la válvula.

La celda de reacción, lavada previamente repetidas veces con ácido nítrico, es pasivada posteriormente con flúor, conjuntamente con las válvulas y los capilares de cuarzo. El conjunto se trata asimismo con  $\text{ClF}_3$  o  $\text{ClF}$  previamente a la realización de cada serie de ensayos para eliminar trazas de humedad y materia orgánica.

El manómetro diferencial se muestra asimismo en corte. La parte móvil está compuesta por la espiral hueca de cuarzo y la aguja solidaria a la misma. El puntero unido a la parte fija de la espiral de cuarzo actúa de referencia a la posición de la aguja y se encuentra sumergido en aceite para evitar posibles vibraciones.

La "U" de cuarzo cuenta con un ensanchamiento donde se produce la condensación; el capilar de la misma se prolonga en una segunda vuelta para evitar pérdidas de material condensable.

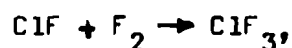
### 2.2.- Técnica de medida

Los reactivos se introducen en la celda de reacción previamente evacuada y termostatzada, comenzando por el de menor presión, con efecto de minimizar el error introducido por el espacio muerto, compuesto por los capilares de conexión y la espiral del manómetro. La carga se produce directamente a partir de las trampas o balones de almacenamiento por diferencia de presión. En el caso de las especies contenidas en las trampas enfriadas, se logra la misma regulando la presión de vapor del líquido o sólido contenido, con un baño enfriante, a temperatura adecuada (sección 2.3). En todos los casos y a efecto de calcular la composición de las mezclas, se supone que los gases se comportan idealmente así como sus mezclas; esto es justificable dentro del error experimental, dado que se trabaja con presiones totales que nunca superen a la presión atmosférica, mucho menores a las presiones críticas de los gases utilizados.

Como se mencionara anteriormente (sección 2.1), el principio de cada serie de ensayos se seca línea y celda por repetidas purgas con aire seco, eliminando todo resto de humedad dejando las mismas en contacto con  $\text{ClF}_3$  ó  $\text{ClF}_3$  durante un tiempo de alrededor de 30 min., repitiendo el proceso varias veces. Entre ensayos de una misma serie no se repite el proceso, a menos que se observen pérdidas en la línea de vacío que posibiliten la entrada de humedad.

Luego de introducidos los reactivos e inertes, se inicia la reacción por apertura del obturador del haz luminoso, permitiéndose la iluminación de la celda. La reacción se deja transcurrir durante un tiempo predeterminado, luego del cual se interrumpe la entrada de luz a la celda. Cuando el sistema se ha estabilizado térmicamente (durante la iluminación la presión asciende normalmente algunas décimas de mm debido al débil aumento de temperatura provocado por la degradación de la energía luminosa absorbida y por el carácter exotérmico de las reacciones estudiadas) se lee nuevamente la presión. En este punto conviene distinguir entre dos casos:

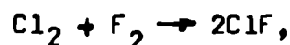
a) Si la reacción transcurre con cambio en la presión total, como ocurre por ejemplo en la formación de  $\text{ClF}_3$  a partir de  $\text{ClF}$  y  $\text{F}_2$ :





donde cada mol de reacción está acompañado por la pérdida neta de un mol de mezcla, se toma el valor de la presión y se continúa iluminando intermitentemente y midiendo la presión luego de cada intervalo. La diferencia de presión antes y después de iluminar puede relacionarse con la conversión producida en dicho intervalo, y de esta forma conocer la velocidad de reacción promedio dentro del mismo, valor que se asigna a las presiones medias de reactivos, productos e inertes dentro de dicho lapso de tiempo. (Para una discusión de este método de evaluación ver sección 4.5). Por ensayo se obtiene en esta forma una serie de valores de velocidad de reacción en función de la presión de reactivos, productos e inertes.

b) Si la reacción transcurre sin variación en la presión total, como ocurre durante la formación de ClF a partir de F<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>:



luego de iluminar y constatar que la presión no ha variado, se recurre a destilar uno o más productos, reactivos o inertes, fraccionando la mezcla en la "U" de cuarzo (sección 3.3) y calculando la conversión en función de la desaparición de algún reactivo o la formación de producto. Cada ensayo proporciona en este caso un solo valor de velocidad de reacción, adjudicable a la presión media de reactivos, productos e inertes como en el caso anterior.

En el caso en que durante la iluminación se produzca más de una reacción independiente, como ocurre durante la formación de ClF y ClF<sub>3</sub> a partir de Cl<sub>2</sub> y F<sub>2</sub> (sección 3.3), es necesario contar con tantos datos como reacciones independientes (dos en el caso mencionado, a saber: variación de la presión total y la de uno de los reactivos o productos, variación de la presión de un reactivo y un producto, etc.), obteniéndose la variación de presión de reactivos o productos por destilación como en el caso (b).

Se ensayó la utilización de la cromatografía gaseosa para seguir las reacciones estudiadas (22) pero no se obtuvo resultado positivo debido a que generalmente es requerida una precisión mayor que el 1% en el método de medida. Tampoco se intentó por esta razón el seguimiento espectroscópico.

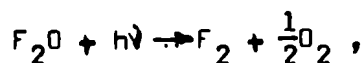
El método utilizado tiene como inconveniente la necesidad de conocer previamente las reacciones que tienen lugar, y no es aplicable en caso de existir reacciones laterales de estequiometría desconocida. La identificación de productos de reacción realizada por vía espectroscópica en cada serie de ensayos (sección 2.4), permite descartar inconvenientes de este natu-

raleza.

Las reacciones ocurren por vía fotoquímica; la ausencia de componente térmica apreciable se demuestra en reacciones que transcurren con cambio en la presión total observando que la misma no se modifica en un largo intervalo de tiempo cuando la mezcla no es irradiada; en caso de no existir variación en la presión total es necesario realizar experiencias confirmatorias (sección 3.3).

Los ensayos se realizan a presiones menores a la atmosférica y a temperaturas cercanas a la ambiente: 15 a 50°C, siendo la mayoría de ellos llevada a cabo a 30°C. En este rango de temperaturas y presiones todas las especies se encuentran en estado gaseoso. Al no existir, en ausencia de humedad y materia orgánica, componente térmica, el sistema puede ser estudiado cómodamente por vía fotoquímica, con la ventaja de que las reacciones pueden seguirse más fácilmente e interrumpirse a voluntad; los procesos de iniciación son al mismo tiempo perfectamente conocidos. Se presenta el inconveniente, sin embargo, de que no es posible encontrar una longitud de onda adecuada a la cual no absorban todas las especies presentes. Este inconveniente es de relativa importancia. El tratamiento de la absorción de luz en sistemas multicomponentes se desarrolla en la sección 2.5.3.

La pureza de los reactivos y su identificación, así como la de los productos de reacción se realiza por espectrofotometría infrarroja (sección 2.4). Por espectroscopía ultravioleta se determinan los coeficientes de extinción de ClF y ClF<sub>3</sub>, desconocidos al presente. Todos los ensayos son realizados con luz de 365 nm. La intensidad de luz se determina periódicamente por actinometría química, mediante la reacción



que transcurre con eficiencia cuántica unitaria (sección 2.5.4).

Se investiga en general, para cada una de las reacciones estudiadas, el efecto de la presión de reactivos, productos, inertes (N<sub>2</sub>) y captadores de radicales (O<sub>2</sub>), la temperatura y la intensidad de luz.

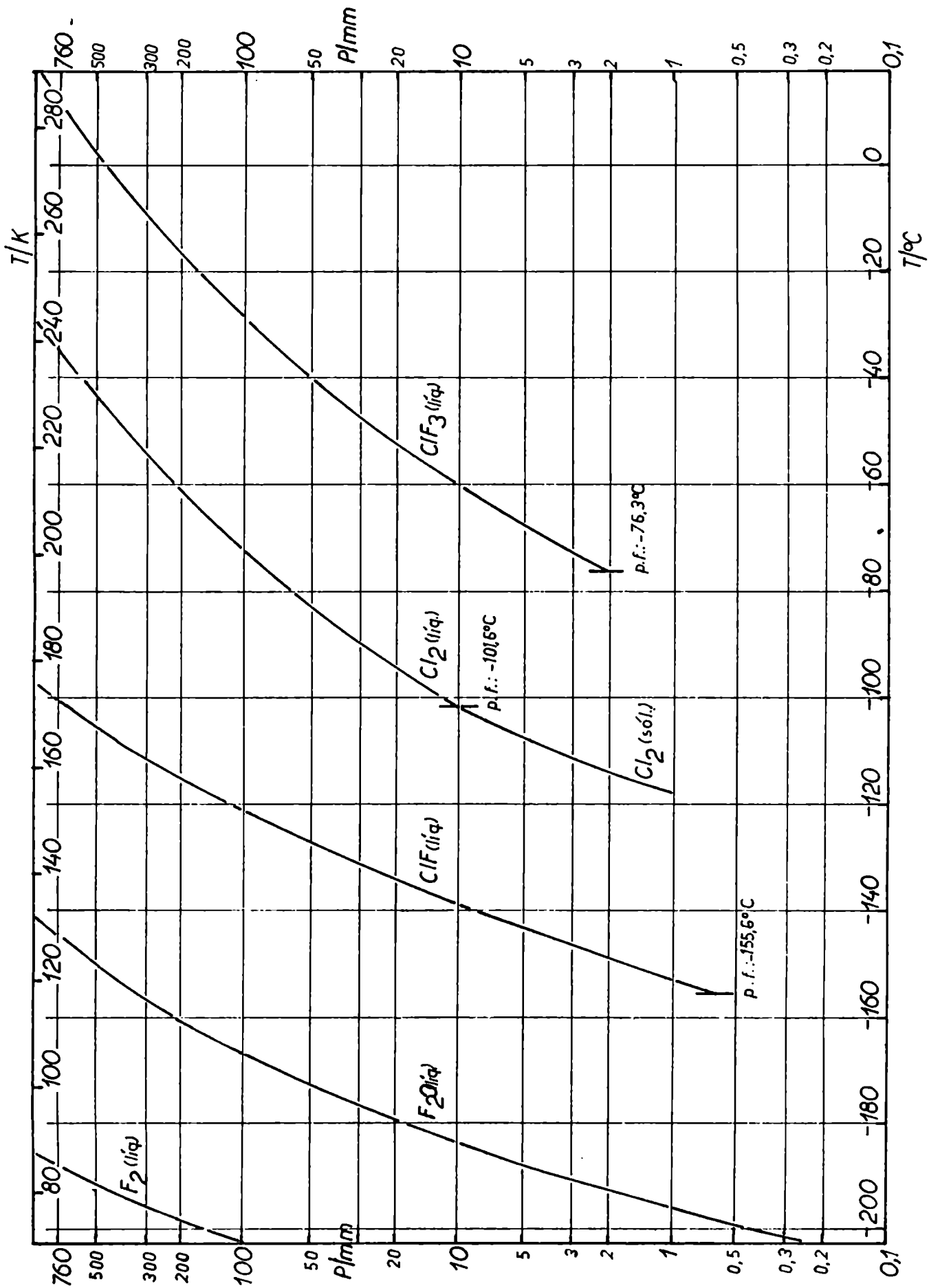


FIG. 3 PRESIONES DE VAPOR

### 2.3.- Obtención y purificación de los gases utilizados

$\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  fueron cargados en sus respectivos balones o trampas de almacenamiento directamente de cilindros comerciales previa purificación por extracción y/o destilación;  $\text{ClF}$  fue preparado a partir de  $\text{F}_2$  y  $\text{Cl}_2$  y posteriormente purificado por destilación; el  $\text{ClF}_3$  utilizado para el secado de línea y celda de reacción fue tomado de una trampa existente, cuyo contenido fue preparado en oportunidad de estudiarse la reacción de formación de  $\text{ClF}_5$  (6); el  $\text{ClF}_3$  utilizado en ensayos fue producido directamente en la celda de reacción por irradiación de mezclas de  $\text{ClF}$  y  $\text{F}_2$ .

En la figura 3 se observan las presiones de vapor de las especies empleadas en función de la temperatura. En la tabla 1 se observan las especificaciones de los mismos.

Tabla 1: Especificaciones de los gases utilizados

$\text{Cl}_2$ :	Matheson, 99,5%
	Impurezas: $\text{N}_2$ - $\text{O}_2$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{HCl}$
$\text{F}_2$ :	Allied Chemical, 99%
	Impurezas: $\text{HF}$ - $\text{CF}_4$ - $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$
$\text{F}_2\text{O}$ :	Matheson, 99%
	Impurezas: $\text{F}_2$ - $\text{O}_2$ - Otros óxidos de flúor
$\text{N}_2$ :	Comercial, tres bandas
$\text{O}_2$ :	Comercial

Las destilaciones se efectúan con baños refrigerantes de temperatura conocida. Los principales baños utilizados, en orden decreciente de temperaturas, son los siguientes:

- $0^\circ\text{C}$  /  $-78^\circ\text{C}$ : Etanol enfriado con nieve carbónica.
- $-78^\circ\text{C}$ : Etanol con nieve carbónica en exceso.
- $-78^\circ\text{C}$  /  $-120^\circ\text{C}$ : Etanol con nieve carbónica en exceso enfriado con aire líquido.
- $-120^\circ\text{C}$  /  $-140^\circ\text{C}$ : Eter de petróleo con nieve carbónica en exceso enfriado con aire líquido.
- $-183^\circ\text{C}$ : Oxígeno líquido.
- $-186^\circ\text{C}$  /  $-190^\circ\text{C}$ : Aire líquido.

A continuación se detallan los procesos de preparación y/o purificación empleados.

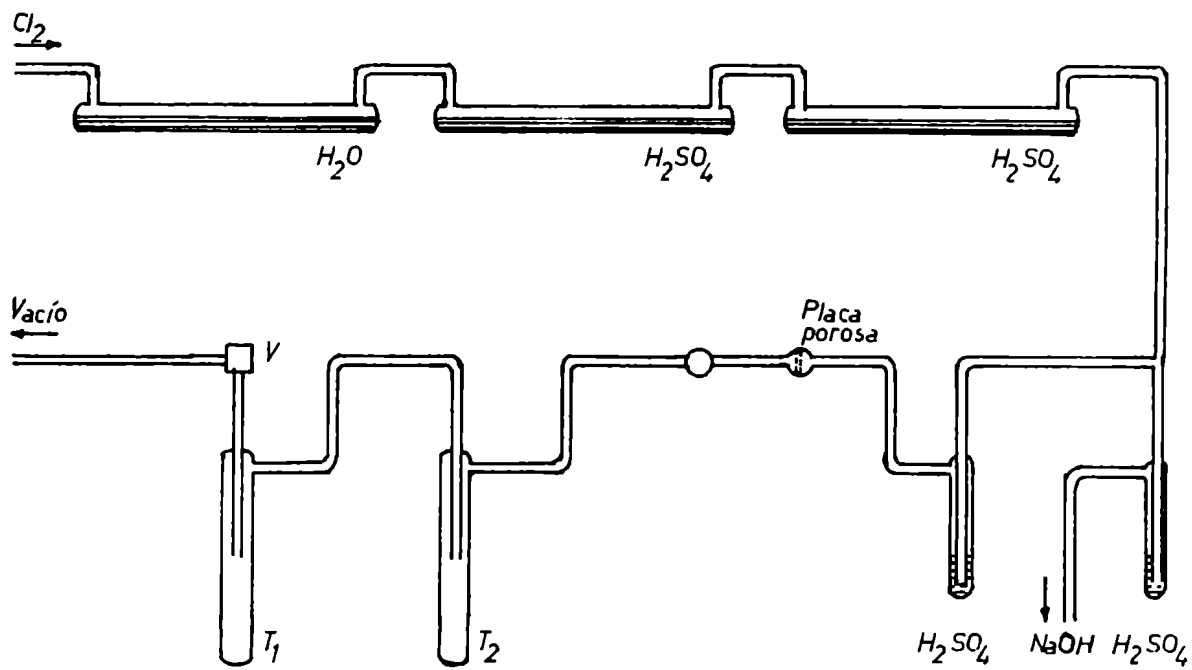


FIG. 4 - PURIFICACION DE  $Cl_2$

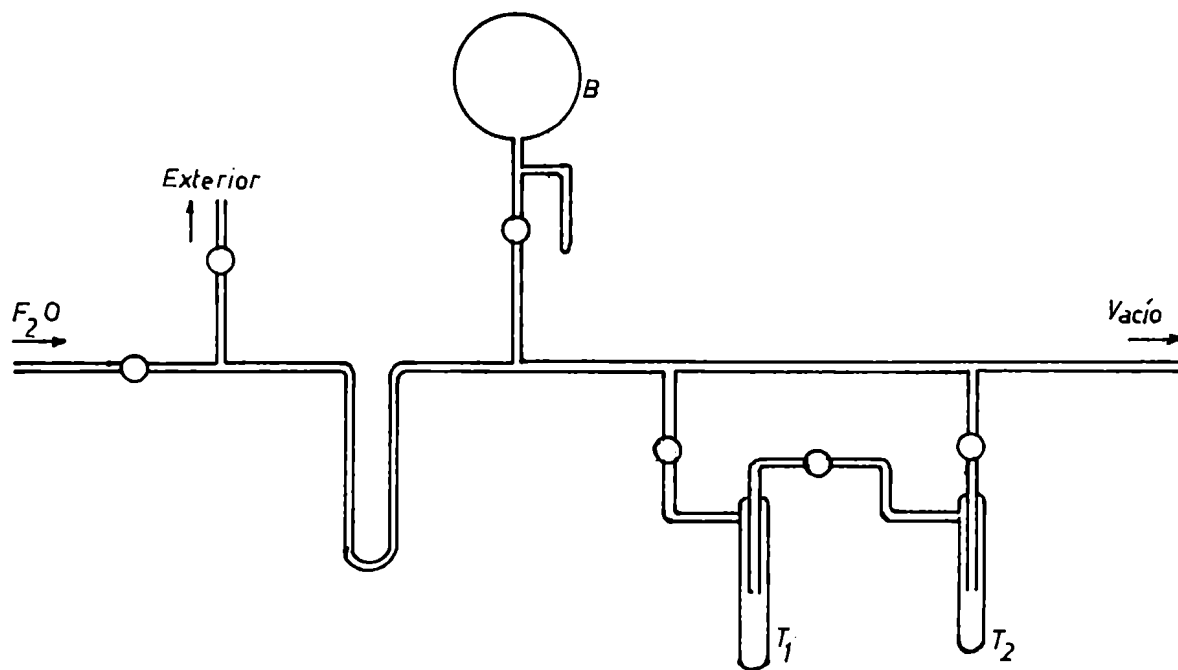


FIG. 5 - PURIFICACION DE  $F_2O$

### 2.3.1.- Cloro

El cloro proveniente del cilindro se pasa sobre dos absorbedores con agua y dos con ácido sulfúrico concentrado a efectos de absorber el agua arrastrada (figura 4.). Luego de un posterior burbujeo en ácido sulfúrico se condensa el gas en la trampa  $T_1$  a  $-78^{\circ}\text{C}$ , abriendo ocasionalmente la válvula V a fin de eliminar aire del sistema. El exceso de cloro se elimina a través de una trampa de seguridad con ácido sulfúrico y es absorbido en solución de hidróxido de sodio. A continuación se destila la fracción media de  $T_1$  ( a  $-90^{\circ}\text{C}$ ) a  $T_2$  (A.L.). El resto de  $T_1$  se elimina y se repite el proceso destilando en igualdad de condiciones de  $T_2$  a  $T_1$ . Se cierra a la llama la salida lateral de  $T_1$  y se traslada dicha trampa al aparato (figura 1)

### 2.3.2.- Flúor

La impureza más importante es en este caso fluoruro de hidrógeno, eliminado por absorción en KF con formación de  $\text{HKF}_2$ . El flúor previamente purificado en esta forma se hace circular por dos trampas consecutivas enfriadas en O.L. y se condensa en A.L. en trampa de vidrio con válvula metálica; se elimine en esta forma  $\text{CF}_4$ . Posibles trazas de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  no son eliminadas por no constituir interferencia en las reacciones estudiadas. Para otros detalles ver sección 2.3.5.

### 2.3.3.- Monóxido de flúor

El monóxido de flúor utilizado para fines actinométricos (sección 2.5.4) se hace circular por una "U" de vidrio (figura 5) a  $-78^{\circ}\text{C}$  condensándose en  $T_1$  (A.L.) Se destile de  $T_1$  (O.L.) a  $T_2$  (A.L.) eliminando continuamente el volátil ( $\text{F}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) con bomba mecánica y se carga el contenido de  $T_2$  en el balón B recubierto en papel de aluminio para evitar la fotólisis del reactivo provocada por la luz solar o artificial.

### 2.3.4.- Nitrógeno y Oxígeno

Ambos gases se cargan directamente del cilindro al balón correspondiente a través de la trampa N (figura 1) enfriada en A.L. en el caso del nitrógeno y en O.L. en el del oxígeno.

### 2.3.5.- Monofluoruro de cloro

Este gas puede prepararse a partir de cloro y flúor (2) o a partir de  $\text{ClF}_3$  y  $\text{Cl}_2$  (23). El método elegido en este trabajo es el primero (figura 6). Tanto cloro como flúor son previamente purificados en forma análoga a 2.3.1 y 2.3.2. El cloro circulante a través de los absorbedores  $A_1$

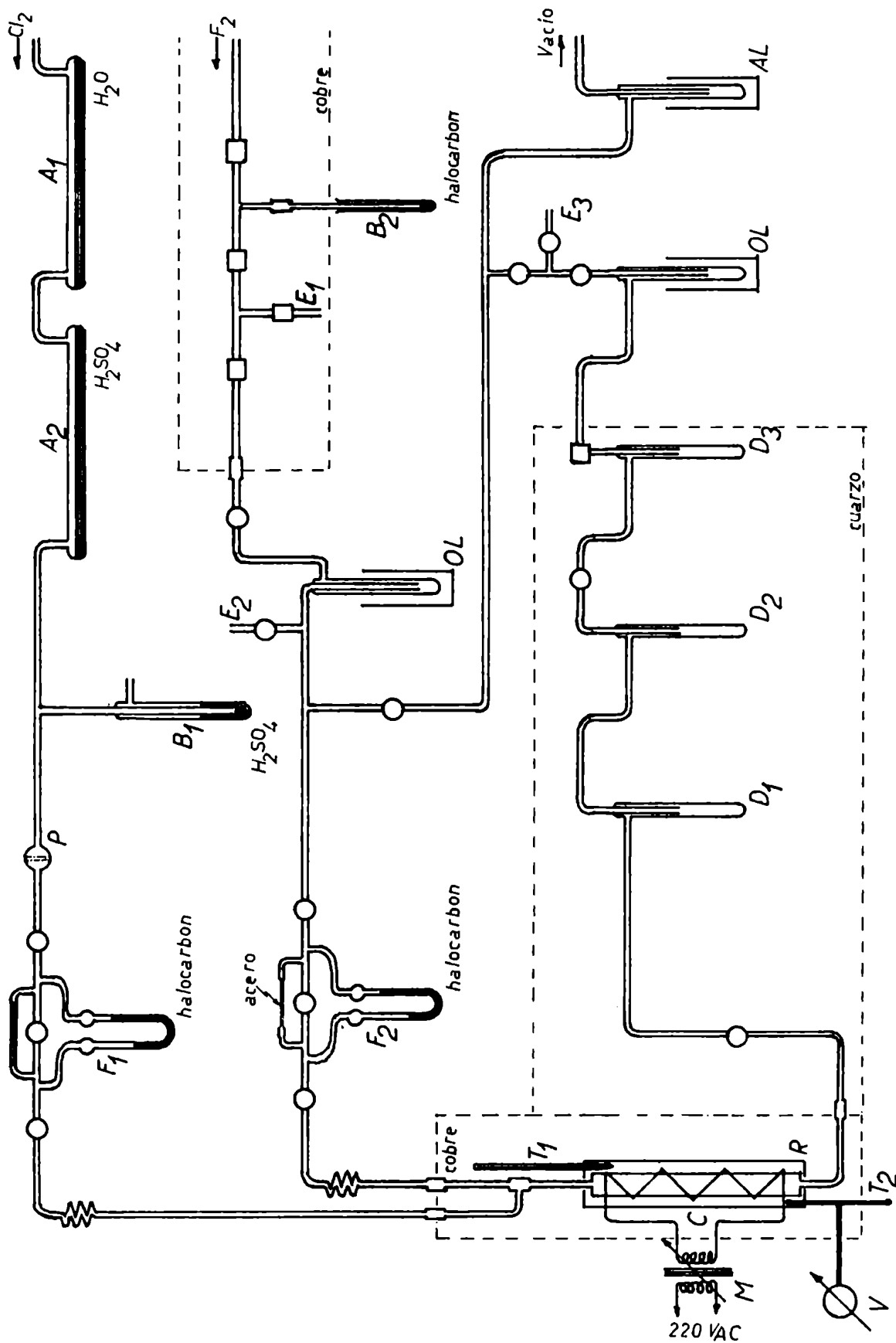


FIG.6 - PREPARACION DE CIF

y  $A_2$  pasa, previa trampa de seguridad  $B_1$ , a través de una placa porosa  $P$  a fin de evitar proyecciones de ácido sulfúrico. El flúor, previamente purificado con  $KF$ , pesa, previa trampa de seguridad  $B_2$ , a través de una trampa enfriada con O.L.; las salidas auxiliares  $E_1$  y  $E_2$  permiten derivar la corriente de flúor hacia el exterior a fin de poder regular separadamente el flujo de ambos gases evitando sobrepresiones en la línea; una conexión al sistema de vacío permite eliminar previamente el aire existente en la misma. El flujo de ambos gases es determinado por los medidores  $F_1$  y  $F_2$ , previamente calibrados. Ambas corrientes se unen a la entrada del reactor  $R$ , calentado a  $250^\circ C$  por una resistencia eléctrica  $C$  operada por el transformador variable  $M$ . El termómetro  $T_1$  y la termocupla  $T_2$  permiten regular la temperatura del reactor.

El proceso es llevado a cabo en forma continua, trabajando con una relación  $F_2:Cl_2$  de 2;1. Esta relación se elige de tal modo de evitar la presencia de  $Cl_2$  en la mezcla final, difícilmente separable de  $ClF$  presumiblemente por asociación de las dos especies; el  $ClF_3$  producido en estas condiciones es fácilmente separable. La mezcla es parcialmente condensada en la trampa  $D_1$  enfriada en O.L.; el flúor restante, no condensable, es continuamente eliminado por el sistema de vacío. El contenido de  $D_1$  es destilado a la trampa  $D_2$  y posteriormente a  $D_3$  de  $-140^\circ C$  a A.L., eliminando el residuo, en su mayoría compuesto por  $ClF_3$  y compuestos coloreados, producto probablemente del ataque de la mezcla sobre el reactor de cobre. Se separa  $D_3$  cerrado a la llama su salida lateral y se traslada al aparato (figura 1).

#### 2.4.- Determinación de pureza y análisis de productos

La determinación de pureza de los gases utilizados o producidos se efectúa por espectrofotometría infrarroja en el rango  $15 - 2 \mu m$  ( $667 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ ) en un espectrómetro Perkin-Elmer 221 con prisma de  $NaCl$ . Los espectros obtenidos permiten caracterizar la existencia de  $ClF$  y  $ClF_3$  en las mezclas reaccionantes. A menos de  $SiF_4$ , cuya banda (aproximadamente  $1020 \text{ cm}^{-1}$ ) aparece constantemente debido al ataque de los gases utilizados sobre vidrio y cuarzo, no se observan otras especies en el sistema; por el contrario, las bandas encontradas pueden correlacionarse perfectamente con



les asignadas en la literatura a estas especies. Se han obtenido asimismo espectros de  $F_2O$ , no detectándose tampoco impurezas.

En la mayoría de los casos se utilizan celdas de vidrio de 10 cm de longitud con ventanas de NaCl y los espectros han sido tomados a temperatura ambiente. Ocasionalmente se utilizan celdas de vidrio de 5 cm con ventanas de AgCl u otras de 10 cm con ventanas de KBr recubiertas en lámina de teflon de 0,001". En presencia de trazas de humedad se observa un pronunciado ataque de las ventanas, fundamentalmente las de NaCl, por acción de  $ClF_3$  y ; en menor medida, de ClF. Para evitar este problema se elimina toda traza de humedad existente en la línea de vacío y en la celda de infrarrojo mediante el secado de las mismas con clorotrimetililano previamente a la obtención de espectros; este compuesto reacciona rápida y completamente con agua, intercambiando su átomo de cloro por un oxhidrilo con producción de cloruro de hidrógeno e hidroxitrimetilmetano.

El clorotrimetililano es conservado en trampas enfriadas a  $0^{\circ}C$ , en estado líquido. Se introducen vapores de este compuesto al aparato mediante la entrada  $E_2$  (figura 1), utilizando la entrada  $E_1$  para la celda de infrarrojo, evacuando posteriormente el sistema y repitiendo el proceso varias veces. La misma técnica se emplea en la toma de espectros ultravioleta (sección 2.5.2).

En la figura 7 se observa el espectro de ClF (24). La banda fundamental está ubicada a  $772\text{ cm}^{-1}$ , notándose un sobretono en las cercanías de  $1550\text{ cm}^{-1}$ . La tabla 2 proporciona el listado de las bandas correspondientes al espectro de  $ClF_3$  (25).

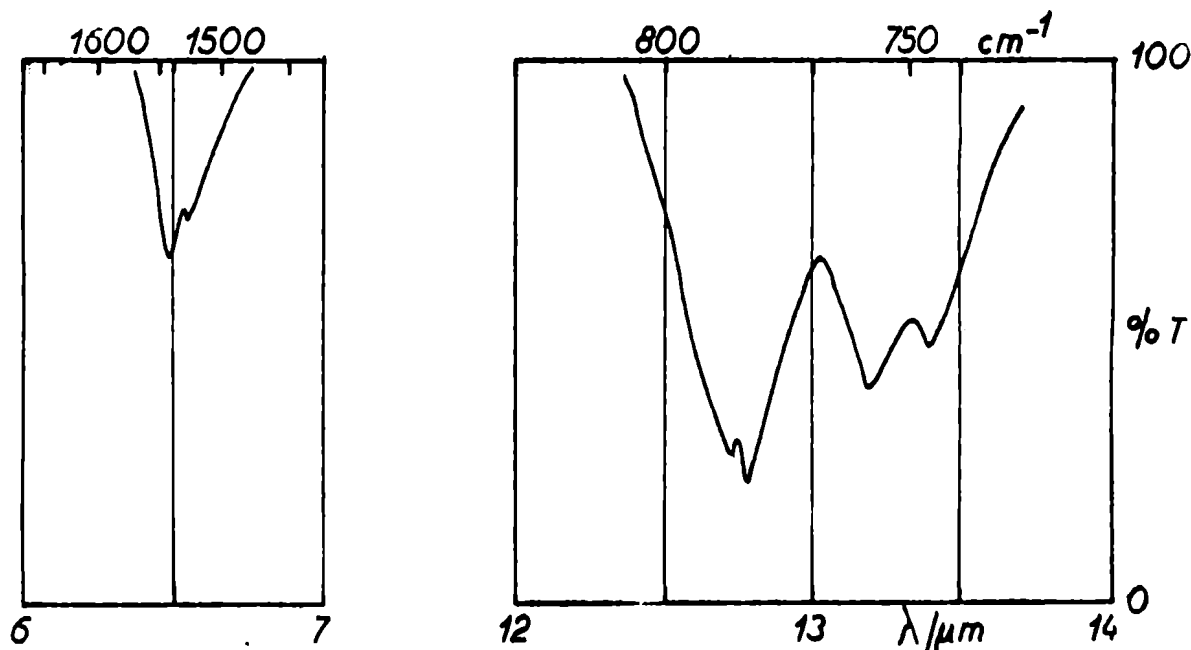


FIG. 7 - ESPECTRO INFRARROJO DE ClF

Tabla 2: Bandas de absorción infrarroja de ClF<sub>3</sub> (gas)

485 cm <sup>-1</sup>	m.	759 cm <sup>-1</sup>	m.	1110 cm <sup>-1</sup>	m.
540 "	m.	848 "	m.d.	1235 "	m.
630 "	m.	888 "	m.d.	1265 "	m.
710 "	m.f.	952 "	m.d.		
741 "	m.	1028 "	m.d.		

(m.f.: muy fuerte; m.: mediana; m.d.: muy débil)

### 2.5.- Determinación de eficiencias cuánticas

La eficiencia cuántica (global) en una reacción fotoquímica se define como el número de moléculas de reactivo consumido o producto formado por cuanto de luz absorbido; dado que en el caso general puede formarse un número distinto de moléculas de producto que el de moléculas de reactivo consumido, se hablará en lo que sigue de eficiencias cuánticas de formación o de consumo respectivamente de algún producto o reactivo.

Llamando  $v_X$  a la velocidad de formación de una cierta especie X, expresada en moles por unidad de tiempo y volumen (si X es un reactivo,  $v_X$  será por definición negativa), e I a la intensidad luminosa absorbida, en Einstein (mol de fotones) por unidad de tiempo, se tiene, por definición:

$$\Phi_X = |v_X| / I, \quad 2.5.I$$

siendo  $\Phi_X$  la eficiencia cuántica de formación (o desaparición) de X.

El cálculo de la intensidad luminosa absorbida implica el conocimiento de la intensidad luminosa incidente,  $I_0$ , y de la fracción de luz, i, que la mezcla gaseosa absorbe:

$$I = I_0 \cdot i. \quad 2.5.II$$

La fracción i está relacionada con los coeficientes de extinción  $\alpha_j$  y con la concentración ( $X_j$ ) de las especies que absorben por la ley de Lambert-Beer; en forma integral:

$$i = 1 - 10^{-\sum_j \alpha_j \cdot (X_j) \cdot L}, \quad 2.5.III$$

siendo L la longitud de la celda de reacción. Para una discusión detallada de la Ley de Lambert-Beer ver sección 2.5.3 y para el cálculo de  $I_0$ , sección 2.5.4.

El cálculo de eficiencias cuánticas se efectúa normalmente trabajando

en condiciones monocromáticas de iluminación. En este trabajo se elige luz de longitud de onda cercana a 365nm proveniente de una lámpara de mercurio de alta presión (sección 2.5.1). Dado que los coeficientes de extinción de  $\text{ClF}$  y  $\text{ClF}_3$  no son conocidos, al menos cuantitativamente, a esta longitud de onda, su valor se determina experimentalmente (sección 2.5.2).

La eficiencia cuántica global debe diferenciarse de la correspondiente al proceso primario,  $\phi$ . Mientras  $\phi$  depende en esencia sólo de la absorción de luz y de su efecto primario sobre la especie que absorbe,  $\Phi$  depende además del mecanismo de la reacción, es decir del destino de los intermediarios de reacción producidos en el proceso primario y en etapas intermedias de la reacción. Dicha dependencia permite inferir, en base al conocimiento de la variación de  $\Phi$  con las concentraciones, intensidad luminosa y temperatura, datos acerca del mecanismo de la reacción estudiada (capítulo 4). Para moléculas sencillas como las estudiadas en este trabajo,  $\phi$  es, contrariamente, constante e igual a 1 independientemente de las condiciones de trabajo.

#### 2.5.1.- Espectro de la lámpara y característica de los filtros

Las lámparas de mercurio de baja y media presión emiten gran cantidad de líneas, que van desde el U.V. lejano hasta el amarillo, entre otras: 248, 254, 265, 312-313, 365-366, 405-408, 436, 546 y 577-579 nm (26). En las lámparas de mercurio de alta presión (más de 100 atm) la estructura de líneas se hace difusa tomando la forma de anchas bandas superpuestas, observándose un espectro casi continuo desde 365 hasta 492 nm. Tienen como ventaja una intensidad mucho mayor a todas las longitudes de onda excepto a 253,7 nm (línea de resonancia del mercurio) y como desventaja la carencia de monocromaticidad de la luz obtenida luego del filtrado.

En efecto, la luz que aquí se caracteriza como de 365 nm es en realidad luz cuya longitud de onda está comprendida entre 365 y 380 nm. Esto se logra, como se mencionara, mediante el empleo de filtros apropiados. Según los datos suministrados por el fabricante (Schott/Mainz), los filtros utilizados poseen las siguientes características: El filtro UG2 es un vidrio negro transparente a la radiación U.V. en el intervalo 300-390 nm, con una segunda zona de transmisión en el I.R. cercano (700-900 nm); el filtro WG3 es un vidrio prácticamente incoloro con un canto de absorción en el U.V. que ocupa la zona de 320 a 370 nm. Este último se utiliza para evitar la entrada a la celda de reacción de la radiación cercana a los 313 nm.

2.5.2.- Espectro U.V. de productos y reactivos. Determinación de  $\alpha_{\text{ClF}}$  y  $\alpha_{\text{ClF}_3}$

Todas las especies, a excepción de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , presentan una absorción apreciable a 365nm. Los espectros de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$  y  $\text{F}_2\text{O}$  fueron tomados de la literatura y confirmados experimentalmente por medida de la extinción de presiones conocidas de dichos gases, en un espectrómetro Cary 14 en el rango 300 - 500 nm y en un Perkin - Elmer 450 en el rango 300 - 390 nm, en celda de cuarzo de 10 cm de longitud. Los coeficientes de extinción de  $\text{ClF}$  y  $\text{ClF}_3$  fueron, como se anticipara, determinados experimentalmente a 365 nm debido a la no existencia de medidas cuantitativas al respecto.

Para evitar la formación de óxidos de cloro en el caso de las dos últimas especies por reacción con trazas de humedad, se secan repetidas veces la línea y la celda de U.V. con clorotrimetilsilano y luego, respectivamente, con  $\text{ClF}$  ó  $\text{ClF}_3$  en la forma indicada en la sección 2.4. La absorción U.V. de los óxidos de cloro se presenta como una serie de bandas equiespaciadas que no pueden ser eliminadas completamente en el caso de  $\text{ClF}_3$ .

En la tabla 3 se resumen los resultados de estas determinaciones y en la tabla 4, los coeficientes de extinción de todas las especies utilizadas.

Tabla 3: Extinción de  $\text{ClF}$  y  $\text{ClF}_3$  a 365 nm

Longitud de la celda: 10 cm.

$(\text{ClF})/\text{mm}$	$T/^\circ\text{C}$	A	$10^5 \alpha_{\text{ClF}}^T / \text{mm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
594,5	T.amb.	0,186	3,13
644,0	T.amb.	0,172	2,67
542,2	T.amb.	0,154	2,84
649,7	28	0,169	2,60
451,0	28	0,113	2,50
596,5	18	0,163	2,73
$(\text{ClF}_3)/\text{mm}$	$T/^\circ\text{C}$	A	$10^5 \alpha_{\text{ClF}_3}^T / \text{mm}^{-1} \text{cm}^{-1}$
496,8	30	0,170	3,42
301,2	T.amb.	0,09	3,0

La precisión con que se obtiene el coeficiente de extinción de  $\text{ClF}_3$  es seguramente inferior a la del correspondiente a  $\text{ClF}$ , debido al número de experiencias realizadas y a la presencia de los óxidos de cloro. Sin em-

bergo, dado que, como se verá en el capítulo 3, la luz absorbida por  $\text{ClF}_3$  es una escasa fracción de la intensidad absorbida total en todos los casos, el error resultante es completamente despreciable.

Tabla 4: Coefficientes de extinción a 30,0°C y 365 nm

$$\alpha_{\text{Cl}_2} = 1,439 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (27)$$

$$\alpha_{\text{F}_2} = 6,61 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (28) \quad (29)$$

$$\alpha_{\text{ClF}} = 2,65 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (30), \text{ este trabajo}$$

$$\alpha_{\text{ClF}_3} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (30), \text{ este trabajo}$$

$$\alpha_{\text{F}_2\text{O}} = 0,73 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (31) \quad (32) \quad (33)$$

Los coeficientes de extinción expresados en  $\text{mm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha$ , son dependientes de la temperatura; la relación que liga a  $\alpha$  con  $\epsilon$ , coeficiente de extinción en  $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (independiente de T), es:

$$\alpha = \epsilon (RT)^{-1};$$

en consecuencia, la relación de coeficientes de extinción expresados en unidades de presión, a distintas temperaturas, viene dada por:

$$\alpha^{T_1} \cdot T_1 = \alpha^{T_2} \cdot T_2 \quad . \quad 2.5.2.I$$

Ambas relaciones fueron utilizadas para efectuar la conversión de los coeficientes de extinción de la Tabla 4.

En la figura 8 y a modo comparativo se dan los espectros de absorción de todas las especies en el rango 330 - 420 nm. Los espectros corresponden a una celda de 10 cm de longitud y están llevados a  $400^{500}$  mm de gas (a excepción del espectro de  $\text{Cl}_2$ , cuya absorción es mucho mayor). Dichos espectros se han obtenido de la literatura o han sido calculados en base a datos medidos en este trabajo.

Como es evidente de la observación de la figura 8, los coeficientes de extinción de casi todos los gases decaen fuertemente con la longitud de onda. Esto se traduce seguramente en un error en la determinación de eficiencias cuánticas debido a que la radiación utilizada no es monocromática. (sección 2.5.1). No se ha efectuado sin embargo la corrección correspondiente pues la característica de los filtros utilizados es tal que el máximo de transmisión se produce en las cercanías de 365 nm, siendo el error involucrado con seguridad de escasa magnitud frente a otros errores de tipo experimental (fluctuaciones en la intensidad de la lámpara, error en la determinación de presiones, etc.).

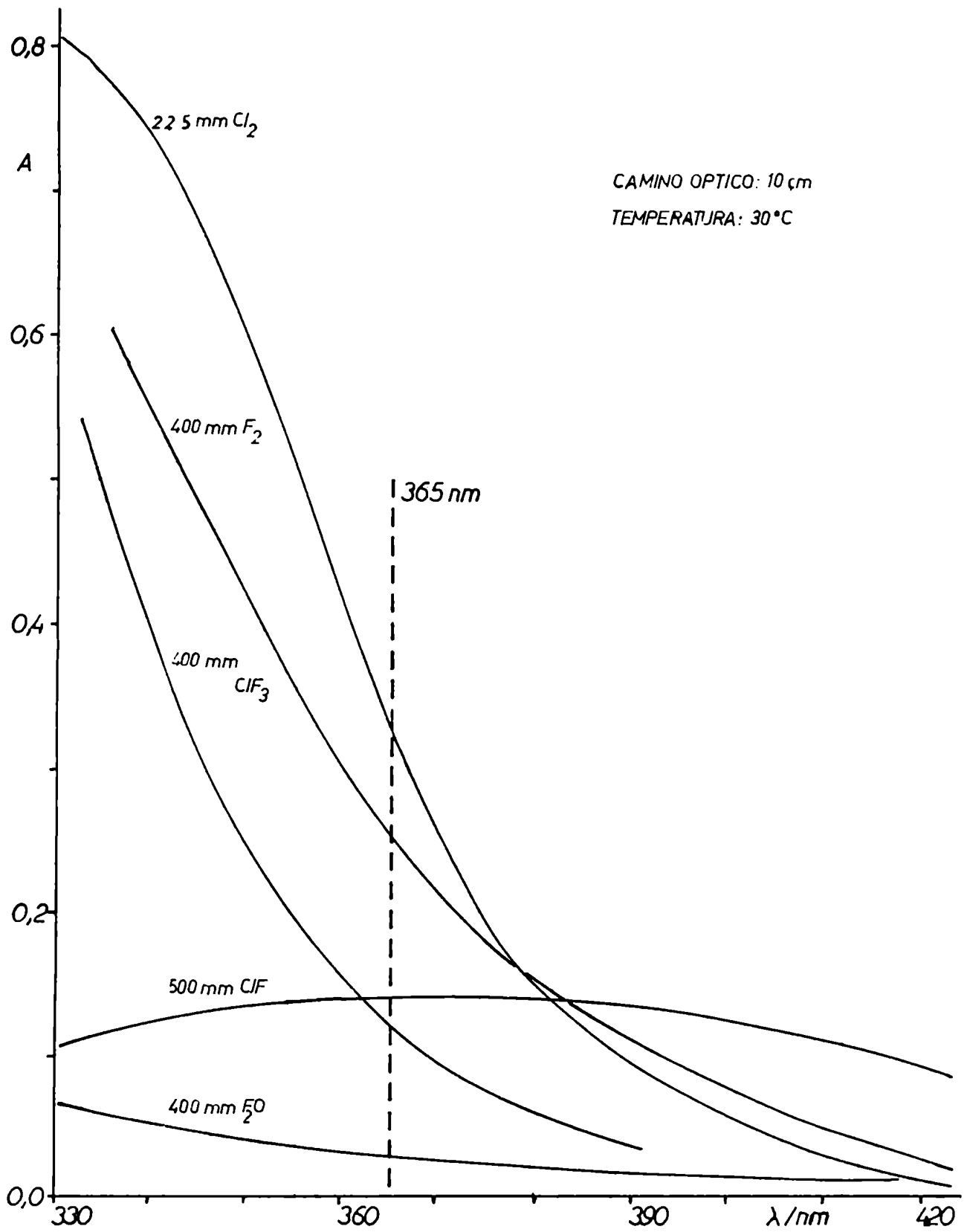


FIG. 8 - ESPECTROS DE ABSORCION ULTRAVIOLETA

### 2.5.3.- Absorción de luz en sistemas de varios componentes

La ley de Lambert - Beer, que relaciona la absorción de luz por una especie X con coeficiente de extinción  $\alpha_X$  ( $\delta \epsilon_X$ ) con su presión (o concentración) es, en forma diferencial:

$$- \frac{dJ_{\tilde{l}}}{d\tilde{l}} = 2,303 \alpha_X(X) J_{\tilde{l}},$$

donde  $-dJ_{\tilde{l}}$  es la intensidad lumínica absorbida en Einstein por unidad de tiempo en el intervalo de longitud  $d\tilde{l}$ . El factor 2,303 es  $\ln 10$  proviene del hecho que los coeficientes de extinción se suelen expresar en escala de logaritmos decimales.

En forma integral, siendo  $J_0$  la intensidad de luz incidente:

$$\begin{aligned} J_{\tilde{l}} &= J_0 e^{-2,303 \alpha_X(X) \tilde{l}} \\ &= J_0 10^{-\alpha_X(X) \tilde{l}}, \end{aligned}$$

donde  $J_{\tilde{l}} = J_0$  para  $\tilde{l} = 0$ .  $J_{\tilde{l}}$  representa la intensidad remanente a distancia  $\tilde{l}$  del punto por donde penetra la luz.

Para una mezcla (gaseosa o líquida) cuyos componentes,  $X_j$ , absorben a una dada longitud de onda con coeficientes de extinción  $\alpha_j$ , se tiene:

$$- \frac{dJ_{\tilde{l}}}{d\tilde{l}} = 2,303 \sum_j \alpha_j(X_j) J_{\tilde{l}}, \quad \text{y} \quad 2.5.3.I$$

$$J_{\tilde{l}} = J_0 e^{-2,303 \sum_j \alpha_j(X_j) \tilde{l}} = J_0 10^{-\sum_j \alpha_j(X_j) \tilde{l}}. \quad 2.5.3.II$$

La ley de Lambert - Beer es válida, tanto en el caso de una como de varias especies, siempre que la composición de las sustancias que absorben no se modifique al variar sus concentraciones y siempre que se trabaje en condiciones monocromáticas; este último efecto tiene particular importancia cuando las sustancias presentan espectros de líneas, siendo el requerimiento de una absoluta monocromaticidad, cuando los espectros están formados por anchas bandas, menos importante. Se considerará en lo que sigue que los  $\alpha_j$  permanecen constantes en todo el rango de presiones de trabajo.

Para una celda de longitud L y sección transversal S, efectuando las siguientes definiciones:

$$A = \sum_j \alpha_j(X_j) L, \quad \text{absorbancia total del sistema;} \quad 2.5.3.III$$

$$I_0 = J_0/LS, \quad \text{intensidad incidente por unidad de volumen;} \quad 2.5.3.IV$$

$$I_{\tilde{l}} = - (dJ_{\tilde{l}}/d\tilde{l}) / S, \quad \text{intensidad absorbida por unidad de}$$

Nota: La letra 'ele' se representa por  $\tilde{l}$  para diferenciarla del número 1.

volumen a distancia  $\bar{l}$ ; 2.5.3.V

$I = (J_0 - J_L) / LS$ , intensidad absorbida en toda la celda por unidad de volumen; y 2.5.3.VI

$i = I / I_0$ , fracción de luz absorbida en toda la celda; 2.5.3.VII

se tiene, combinando V con I, II, III y IV:

$$I_{\bar{l}} = 2,303 A I_0 e^{-2,303 A \cdot \bar{l}/L}, \quad 2.5.3.VIII$$

y, combinando VI con II, III y IV:

$$I = I_0 (1 - e^{-2,303 A}), \quad 2.5.3.IX$$

e, introduciendo la definición VII,

$$i = 1 - e^{-2,303 A} = 1 - 10^{-A}, \quad 2.5.3.X$$

coincidente con 2.5.III.

Para calcular la fracción de luz absorbida por cada una de las especies puede procederse en la siguiente forma:

Sea una mezcla de dos componentes,  $X_1$  y  $X_2$ , contenidos en una celda de sección uniforme y longitud  $L$ . La fracción de luz absorbida a una cierta longitud de onda por la mezcla viene dada por la ecuación X, que, junto con la ecuación III conduce a:

$$i = 1 - e^{-2,303 \alpha_1(X_1)L} \cdot e^{-2,303 \alpha_2(X_2)L}.$$

La fracción de luz transmitida por la mezcla es, sin tener en cuenta eventuales reflexiones y la absorción de las ventanas de la celda:

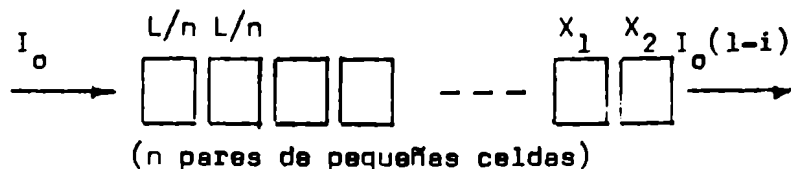
$$\begin{aligned} 1 - i &= e^{-2,303 \alpha_1(X_1)L} \cdot e^{-2,303 \alpha_2(X_2)L} \\ &= (1 - i_1') \cdot (1 - i_2'), \end{aligned}$$

donde  $i_1'$  é  $i_2'$  son las fracciones de luz absorbidas respectivamente por  $X_1$  y  $X_2$  cuando ambos componentes se encuentran respectivamente en celdas de longitud  $L$  idénticas a la anterior, a la misma presión (parcial) que tienen en la mezcla. En otras palabras, la fracción de luz transmitida por la mezcla equivale al producto de las fracciones transmitidas por cada uno de los componentes cuando se encuentran respectivamente en celdas separadas, iguales a la original.

Dividiendo cada celda en  $n$  pequeñas celdas de longitud  $L/n$ , e intercalando éstas de modo que a una pequeña celda conteniendo  $X_1$  siga otra conteniendo  $X_2$  y viceversa, se tienen un sistema cuya absorción total es la mis-



ma que la de la celda original conteniendo la mezcla:



La intensidad absorbida total por el componente  $X_1$  es la suma de las intensidades absorbidas por dicho componente en cada una de las pequeñas celdas:

$$I_1 = \sum_{k=1}^n I_{1,k} ;$$

según IX y III:

$$I_{1,k} = I_{0,k} (1 - e^{-2,303 \alpha_1(X_1) L/n});$$

siendo  $I_{0,k}$  la intensidad incidente sobre cada pequeña celda conteniendo  $X_1$ , cuyo valor viene dado por  $I_0$  multiplicado por la fracción de luz transmitida por las pequeñas celdas anteriores; según X y III:

$$I_{0,k} = I_0 (e^{-2,303 \alpha_1(X_1) L/n} \cdot e^{-2,303 \alpha_2(X_2) L/n})^{k-1} = I_0 (e^{-A/n})^{k-1},$$

de donde, definiendo  $A_1 = \alpha_1(X_1)L$ :

$$\begin{aligned} I_1 &= I_0 (1 - e^{-2,303 A_1/n}) \sum_{k=1}^n (e^{-2,303 A/n})^{k-1} \\ &= I_0 (1 - e^{-2,303 A_1/n}) \sum_{k=0}^{n-1} (e^{-2,303 A/n})^k \\ &= I_0 (1 - e^{-2,303 A_1/n}) \frac{1 - e^{-2,303 A}}{1 - e^{-2,303 A/n}} \end{aligned}$$

Tendiendo al límite  $n \rightarrow \infty$  se tiene un sistema equivalente a la mezcla real, a menos que los componentes se encuentren todavía separados. Desde el punto de vista de la absorción ambos sistemas son equivalentes como se demostrara más arriba. En este caso:

$$I_1 \rightarrow I_0 \cdot 2,303 A_1/n \cdot \frac{1 - e^{-2,303 A}}{2,303 A/n} = I_0 (1 - e^{-2,303 A}) \cdot A_1/A ,$$

e introduciendo IX:

$$I_1 = (A_1/A) I .$$

Análogamente:

$$I_2 = (A_2/A) I .$$

Extendiendo la solución a una mezcla de varios componentes  $X_i$ :

$$I_j = (A_j/A) I, \quad 2.5.3.XI$$

donde

$$A_j = \alpha_j(x_j)L, \quad 2.5.3.XII$$

siendo la fracción de luz absorbida por cada uno de los componentes, definida análogamente a VII,

$$i_j = I_j/I_0 = (A_j/A) \cdot (I/I_0),$$

e introduciendo VII y III:

$$i_j = (A_j/A) i = \frac{\alpha_j(x_j)}{\sum_j \alpha_j(x_j)} i. \quad 2.5.3.XIII$$

Definida en esta forma, la fracción de luz absorbida total,  $i$ , equivale a la suma de las fracciones absorbidas por cada componente,  $i_j$ .

#### 2.5.4.- Determinación de $I_0$ . Actinometrías.

La determinación de la intensidad incidente sobre la mezcla de reacción puede efectuarse mediante métodos físicos (termopila, fotocélula) o químicos (actinómetros químicos), estos últimos en base a una reacción de eficiencia cuántica conocida a la longitud de onda de trabajo, cuya velocidad pueda determinarse con relativa facilidad.

La ventaja esencial de la actinometría química respecto de los métodos físicos radica en que no son necesarias calibraciones previas de elementos termo o fotoeléctricos.

La reacción de uso común en este tipo de problemas es la fotólisis de  $F_2O$  (31) (32):



que transcurre con eficiencia cuántica unitaria e independiente de la presión de reactivo y productos y de la intensidad luminosa y de la temperatura en un amplio rango de longitudes de onda, incluyendo a la longitud de onda de trabajo. Las ventajas adicionales de esta reacción respecto de otras posibles son las siguientes:

- a) todas las especies se hallan en fase gaseosa a la temperatura de trabajo y no constituyen interferencia en la realización de los ensayos;
- b) se requiere un solo reactivo, relativamente estable y de fácil almacenamiento y purificación;
- c) la reacción puede seguirse manométricamente (sección 2.2);
- d) la misma no está acompañada por reacciones laterales; y

e) la actinometría se efectúa en condiciones similares a los ensayos y en la misma celda de reacción, determinándose la intensidad incidente en el interior de la celda, sin necesidad de descontar la radiación absorbida o reflejada por la ventana por donde penetra la luz. Se desprecia sin embargo la reflexión parcial de la luz transmitida, por la ventana posterior, hacia el interior de la celda.

El reactivo es purificado previamente a su uso por condensación en A. L. en el dedo que posee el balón en el que está contenido (figura 1), evacuando por espacio de algunos minutos con bomba mecánica. Este procedimiento se efectúa para eliminar pequeñas cantidades de  $F_2$  u  $O_2$  que pueden haberse generado durante el almacenamiento (sección 2.3.3).

La celda de reacción, previamente termóstata a  $30,0^{\circ}C$ , se carga con  $F_2O$  previamente purificado y se ilumina midiendo a intervalos la presión total. La velocidad de reacción correspondiente a cada intervalo, expresada en mm de  $F_2O$  fotolizado por unidad de tiempo, se calcula, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, según:

$$v_{F_2O} = \frac{\Delta(F_2O)}{\Delta t} = 2 \frac{\Delta P}{\Delta t} :$$

(La notación (X) se utiliza indistintamente para indicar presión o concentración<sup>molar</sup> de X, haciendo mención explícita de las unidades utilizadas sólo cuando puedan existir posibilidades de confusión.)

Considerando que la conversión de  $F_2O$  en las actinometrías realizadas nunca supera el 10% de la cantidad inicial, se calcula la velocidad promedio sumando todos los intervalos, en la forma:

$$v_{F_2O} = \frac{\sum \Delta P}{\sum \Delta t} , \quad 2.5.4.I$$

asignando este valor a la presión media de  $F_2O$ , calculada según:

$$\overline{(F_2O)} = \frac{(F_2O)_f - (F_2O)_o}{2} = (F_2O)_o - \frac{1}{2} \Delta (F_2O) = (F_2O)_o - \Delta P$$

(ver sección 4.5.1).

La fracción de luz absorbida por  $F_2O$  es, en promedio, según ecuaciones 2.5.3.X y 2.5.3.III:

$$i_{F_2O} = 1 - 10^{-A_{F_2O}} , \quad 2.5.4.II$$

con

$$A_{F_2O} = \alpha_{F_2O}^{30,0^{\circ}C} \cdot \overline{(F_2O)} \cdot L , \quad 2.5.4.III$$

La intensidad incidente puede calcularse, entonces, según 2.5.3.VII:

$$I_0 = \frac{I_{F20}}{i_{F20}},$$

obteniendo  $I_{F20}$  a partir de la velocidad de reacción, admitiendo eficiencia cuántica unitaria:

$$I_{F20} = \frac{v_{F20}}{i_{F20}} = |v_{F20}|,$$

quedando:

$$I_0 = \frac{|v_{F20}|}{i_{F20}} \quad 2.5.4.IV$$

$|v_{F20}|$  se obtiene mediante ec.I, e  $i_{F20}$  mediante II y III. La magnitud  $I_0$  es la intensidad incidente a la celda de reacción expresada en las mismas unidades que  $v_{F20}$ , mm.min<sup>-1</sup> según ecuación I.  $I_0$  puede interpretarse como el módulo de la velocidad de fotólisis de un reactivo hipotético cuya absorción de luz fuere completa y su descomposición transcurriera con eficiencia cuántica unitaria ( $i = 1$ ,  $\Phi = 1$ ). Si la velocidad se expresa en moles o moléculas por unidad de tiempo y volumen, la intensidad  $I_0$  vendrá dada en Einstein o cuantos por unidad de tiempo y volumen, etc. El pasaje entre las distintas unidades se efectúa en base a los siguientes factores de conversión:

$$\begin{aligned} I_0 \text{ (mm.min}^{-1}\text{)} &= I_0 \text{ (E.min}^{-1}\text{)}.RT \quad \text{y} \\ I_0 \text{ (E.min}^{-1}\text{)} &= I_0 \text{ (cuantos.cm}^{-3}\text{.min}^{-1}\text{)} \cdot \frac{1000}{N}, \end{aligned} \quad 2.5.4.V$$

siendo  $N$  el número de Avogadro; el factor 1000 expresa la conversión de l a cm<sup>3</sup>; la abreviatura E simboliza Einstein/l análogamente a M  $\equiv$  Mol/l. (Estos factores de conversión rigen también para velocidades de reacción.)

$I_0$  es una constante del aparato cuyo valor depende de la naturaleza, condiciones de trabajo y edad de la lámpara, de la configuración y geometría del sistema óptico y, naturalmente, de la longitud de onda. Cuando  $I_0$  es expresado en unidades de presión, su valor depende asimismo de la temperatura; trabajando a temperatura constante es lícito emplear  $I_0$  en estas unidades. Para relacionar ensayos a distintas temperaturas se suele expresar  $I_0$  en unidades molares. Lo mismo se aplica a velocidades de reacción.

La eficiencia cuántica de formación o descomposición de una especie X en una reacción fotoquímica cualquiera, llevada a cabo en las mismas condiciones que la actinometría, puede calcularse en base a 2.5.I, 2.5.II y 2.5.4.IV, según:

$$i_X = \frac{|v_X|}{I_0 \cdot i} = \frac{|v_X|}{|v_{F20}|} \cdot \frac{i_{F20}}{i}, \quad 2.5.4.VI$$

siendo  $i$  la fracción de luz absorbida en el caso de la reacción en estudio.

El cálculo de la intensidad incidente en Einstein. $\text{min}^{-1}$  o cuantos. $\text{min}^{-1}$  requiere conocer el volumen de la celda  $V = L.S.$  Según 2.5.3.IV, efectuando convenientemente el pasaje de unidades:

$$J_0 \text{ (cuantos.}\text{min}^{-1}\text{)} = I_0 \text{ (mm.}\text{min}^{-1}\text{)} \cdot \frac{NV}{RT}.$$

El volumen de la celda de reacción es medido en base a la expansión de gases contenidos en la misma sobre un volumen previamente calibrado, mediante la relación:

$$\frac{\text{volumen celda}}{\text{volumen celda} + \text{volumen calibrado}} = \frac{\text{presión luego de la expansión}}{\text{presión antes de la expansión}},$$

obtenida directamente a partir de la ley de gases ideales. Se obtiene por este método  $V = 172 \pm 1 \text{ cm}^3$ .

En base a este volumen y tomando  $N = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ Mol}^{-1}$ ,  $R = 6,236 \cdot 10^4 \text{ mm.cm}^3, \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ , se obtiene para  $T = 303,2 \text{ K}$  ( $30,0^\circ\text{C}$ ):

$$J_0 \text{ (cuantos.}\text{min}^{-1}\text{)} = I_0 \text{ (mm.}\text{min}^{-1}\text{, } 30,0^\circ\text{C)} \cdot 5,48 \cdot 10^{18} \quad 2.5.4.VII$$

El cálculo de eficiencias cuánticas a temperaturas distintas de  $30,0^\circ\text{C}$  se puede efectuar corrigiendo  $I_0 \text{ (mm.}\text{min}^{-1}\text{)}$  por efecto de la temperatura:

$$I_0 \text{ (mm.}\text{min}^{-1}\text{, } T) = I_0 \text{ (mm.}\text{min}^{-1}\text{, } 30,0^\circ\text{C)} \cdot \frac{T}{303,2\text{K}} \quad 2.5.4.VIII$$

Debido a alteraciones voluntarias o casuales del sistema óptico y de la corriente de alimentación de la lámpara se realizan actinometrías en forma periódica. Las principales fuentes conducentes a alteraciones son:

- a) naturaleza de la corriente de alimentación: continua o alterna;
- b) intensidad de la corriente de alimentación;
- c) agotamiento de la lámpara; y
- d) regulación del sistema óptico.

En las tablas 5 y 6 se resumen los resultados de las actinometrías realizadas.

Tabla 5: Actinometrías

Las actinometrías Nº 1 a Nº 10 se efectúan alimentando a la lámpara con corriente continua, con intensidad constante de 6,4 A. Por el contrario las dos últimas actinometrías son efectuadas con corriente alterna, con valor fluctuante en la actinometría Nº 11; la actinometría Nº 12 se realiza con intensidad constante de 6,4 A. Las unidades de  $\Delta t$  y  $\Sigma \Delta t$  son min y las de  $(F_2O)_0$ ,  $\Delta P$  y  $\Sigma \Delta P$ , mm, estando  $\Delta P/\Delta t$  expresado en  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . La temperatura es en todos los casos de  $30,0^\circ\text{C}$  y la longitud de onda 365 nm.

## Actinometría Nº 1

$(F_2O)_0 = 283,4$

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
60	60	2,8	2,8	0,047
60	120	2,6	5,4	0,043
60	180	2,5	7,9	0,042
60	240	2,7	10,6	0,045
60	300	2,8	13,4	0,047
61	361	2,4	15,8	0,039

## Actinometría Nº 2

$(F_2O)_0 = 281,6$

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
60	60	2,9	2,9	0,048
60	120	2,5	5,4	0,042
60	180	2,6	8,0	0,043
60	240	2,9	10,9	0,048
60	300	2,4	13,3	0,040

## Actinometría Nº 3

$(F_2O)_0 = 280,1$

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
90	90	3,9	3,9	0,043
30	120	1,4	5,3	0,047
60	180	2,7	8,0	0,045

## Actinometría Nº 4

$(F_2O)_0 = 301,1$

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
60	60	2,4	2,4	0,040
60	120	2,4	4,8	0,040
60	180	2,5	7,3	0,042

## Actinometría Nº 5a

$(F_2O)_0 = 299,9$

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
30	30	1,1	1,1	0,037
33	63	1,2	2,3	0,036
33	96	1,3	3,6	0,039
24	120	0,9	4,5	0,038
30	150	1,1	5,6	0,037
30	180	0,9	6,5	0,030
30	210	1,3	7,8	0,043
30	240	0,9	8,7	0,030

## Actinometría Nº 5b

$(F_2O)_0 = 301,2$

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
30	30	1,1	1,1	0,037
30	60	1,1	2,2	0,037
30	90	1,2	3,4	0,040

## Actinometría Nº 6

$(F_2O)_0 = 498,9$

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
30	30	2,1	2,1	0,070
61	91	3,7	5,8	0,061
120	211	7,5	13,3	0,062
30	241	1,7	15,0	0,057
30	271	1,9	16,9	0,063
30	301	1,7	18,6	0,057

## Actinometría Nº 7

$(F_2O)_0 = 301,3$

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
30	30	1,3	1,3	0,043
30	60	1,1	2,4	0,037

Actinometría Nº 7  
(continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
30	30	1,1	3,5	0,037
30	90	1,0	4,5	0,033
30	120	0,9	5,4	0,030

Actinometría Nº 8  
( $F_{2O}$ )<sub>o</sub> = 301,2

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
30	0	1,8	0,0	0,060
30	30	1,8	1,8	0,060
30	60	1,8	3,6	0,060
30	90	1,7	5,4	0,057
30	120	1,8	7,1	0,060
30	150	1,8	8,9	0,060
60	210	3,4	12,3	0,057

Actinometría Nº 9  
( $F_{2O}$ )<sub>o</sub> = 298,4

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
30	0	1,8	0,0	0,060
30	30	1,4	1,8	0,047
30	60	1,5	3,2	0,050
30	90	1,7	4,7	0,057
30	120	1,7	6,4	0,057
30	150	1,5	8,1	0,050
30	180	1,6	9,6	0,053
30	210	1,3	11,2	0,043
30	240	1,3	12,5	0,043

Actinometría Nº 10  
( $F_{2O}$ )<sub>o</sub> = 301,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
30	0	1,6	0,0	0,053
30	30	1,4	1,6	0,047
30	60	1,4	3,0	0,047
30	90	1,3	4,4	0,043
30	120	1,4	5,7	0,047
30	150	1,4	7,1	0,047
30	180	1,4	8,5	0,047

Actinometría Nº 11  
( $F_{2O}$ )<sub>o</sub> = 497,1

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$	
30	0	1,8	0,0	0,060	
30	30	1,6	1,8	0,053	corriente
30	60	1,7	3,4	0,057	promedio
30	90	1,8	5,1	0,060	6,1 A
30	120	1,6	6,9	0,053	corriente
30	150	1,6	8,5	0,053	promedio
30	180	1,6	10,1	0,053	5,9 A
30	210	1,5	11,6	0,050	

Actinometría Nº 12  
( $F_{2O}$ )<sub>o</sub> = 597,1

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$\Delta P$	$\Sigma \Delta P$	$\Delta P/\Delta t$
30	0	2,0	0,0	0,067
30	30	1,9	2,0	0,063
30	60	2,2	3,9	0,073
30	90	2,0	6,1	0,067
30	120	2,1	8,1	0,070
30	150	2,1	10,2	0,070

Tabla 6: Actinometrías

Los resultados de las actinometrías realizadas son calculados mediante las ecuaciones I, II, III ( $L=10\text{cm}$ ,  $\alpha_{F_{2O}} = 0,73 \cdot 10^{-5} \text{mm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) y IV. En la actinometría Nº 11, el valor de ( $F_{2O}$ )<sub>o</sub> correspondiente a los tres últimos puntos (corriente promedio 5,9 A) ha sido calculado mediante la relación existente entre  $\Delta P$  y  $\Delta(F_{2O})$ . Se mencionan asimismo los ensayos realizados entre las distintas actinometrías y las modificaciones sufridas por el sistema óptico. Para el cálculo de  $J_0$  se utilizó la ecuación VII.

Nº	( $F_{2O}$ ) <sub>o</sub>	$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$ v_{F_{2O}} $	$\overline{(F_{2O})}$	$A_{F_{2O}}$	$i_{F_{2O}}$	$I_0^{(a)}$	$J_0^{(b)}$
1	283,4	361	15,8	0,0875	267,6	0,0195	0,0440	1,99	1,09

Nº	$(F_{20})_0$	$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta P$	$ v_{F_{20}} $	$\overline{(F_{20})}$	$A_{F_{20}}$	$i_{F_{20}}$	$I_0^{(a)}$	$J_0^{(b)}$
ENSAYOS Nº 1 a Nº 17									
2	281,6	300	13,3	0,0887	268,3	0,0196	0,0441	2,01	1,10
ENSAYO Nº 18									
3	280,1	180	8,0	0,0889	272,1	0,0199	0,0447	1,99	1,09
ENSAYOS Nº 19 a Nº 25									
Modificación accidental de la posición de la lámpara									
4	301,1	180	7,3	0,081 <sub>1</sub>	293,8	0,0215	0,0482	1,68	0,92
ENSAYOS Nº 26 y Nº 27									
5a	299,9	240	8,7	0,072 <sub>5</sub>	291,2	0,0213	0,0478	1,52	0,83
5b	301,2	90	3,4	0,075 <sub>6</sub>	297,8	0,0217	0,0488	1,5 <sub>5</sub>	0,85
Modificación de la óptica para aumentar la intensidad									
ENSAYO Nº 28									
6	498,9	301	18,6	0,123	480,3	0,0351	0,0776	1,59	0,87
ENSAYOS Nº 29 a Nº 47									
7	301,3	150	5,4	0,072 <sub>0</sub>	295,9	0,0216	0,0485	1,4 <sub>8</sub>	0,81
ENSAYOS Nº 48 y Nº 49									
Modificación de la óptica para aumentar la intensidad									
8	301,2	210	12,3	0,117	288,9	0,0211	0,0474	2,47	1,35
ENSAYOS Nº 50 a Nº 64									
9	298,4	240	12,5	0,104	285,9	0,0209	0,0470	2,21	1,21
ENSAYOS Nº 65 a Nº 111									
10	301,8	180	8,5	0,094 <sub>4</sub>	293,3	0,0214	0,0480	1,96	1,07
ENSAYOS Nº 112 a Nº 132									
Cambio de corriente de alimentación, de continua a alterna									
11	497,1	120	6,9	0,115	490,2	0,0358	0,079 <sub>1</sub>	1,45	0,79 (c)
11	483,3	90	4,7	0,104	478,6	0,0349	0,077 <sub>3</sub>	1,35	0,74 (d)
ENSAYOS Nº 133 y Nº 134									
Se fija la corriente de alimentación de la lámpara en 6,4 A									
12	597,4	150	10,2	0,136	587,2	0,0429	0,094 <sub>0</sub>	1,45	0,79
ENSAYOS Nº 135 a 149.									
(a) en $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (b) en $10^{19} \text{ cuantos} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (c) 6,1 A (4 primeros puntos), (d) 5,9 A (3 últimos puntos)									

Examinando los resultados de la tabla 6 se observa que, por lo menos trabajando con corriente alterna, una variación de alrededor de un 3% en la corriente redonda en una variación del 6% en la intensidad (Nº 11), y que la intensidad de la lámpara decae fuertemente con el tiempo.



### 3.- Resultados experimentales

En el presente capítulo se analizan los resultados obtenidos en el sistema  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ . El análisis se realiza tratando de encontrar ecuaciones de velocidad que representen a las diferentes reacciones que tienen lugar en casos límites, vale decir en ausencia del algún componente del sistema o en condiciones limitadas de concentración. Para ello se investiga el efecto sobre la velocidad de reacción de la concentración de reactivos, productos e inertes ( $\text{N}_2$ ) y el efecto de la intensidad luminosa absorbida, de la temperatura y de la concentración de  $\text{O}_2$ , inhibidor en reacciones que ocurren con participación de radicales libres.

Dada la naturaleza de las especies químicas estables presentes en el sistema reaccionante, éste permite ser descrito completamente mediante dos ecuaciones estequiométricas independientes, cuyo grado de avance es necesario determinar separadamente; el problema se simplifica en determinadas condiciones en que el sistema es representable por una sola ecuación estequiométrica, como se verá más adelante.

Las ecuaciones estequiométricas más sencillas son, por ejemplo:

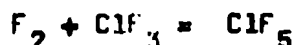


Es fácil demostrar que cualquiera de estas tres ecuaciones es obtenible como combinación lineal de las otras dos. Lo mismo ocurre con cualquier otra reacción que pueda plantearse involucrando las mismas especies, como:



las ecuaciones inversas de las anteriores, etc.

La introducción de nuevos productos o reactivos en el sistema determina la necesidad de introducir nuevas ecuaciones estequiométricas; por ejemplo, de formarse  $\text{ClF}_5$  debería incluirse:



o alguna ecuación semejante en la que participe dicha especie. Como se demuestra más adelante (sección 3.1.1), la formación de  $\text{ClF}_5$  no se observa en presencia de  $\text{ClF}$  o en ausencia de  $\text{ClF}_3$ .

La existencia de otras especies estables distintas de las mencionadas

es descartable, como lo demuestra el análisis de productos y reactivos (sección 2.4), excepto naturalmente en los casos en que se agrega  $N_2$  u  $O_2$  al sistema. El carácter inerte de  $N_2$  determina que su presencia no altere las ecuaciones estequiométricas que describen al sistema. No ocurre lo mismo con  $O_2$  que, en principio, puede conducir a la formación de especies distintas de las originales (por ejemplo compuestos oxifluorados); los ensayos en presencia de  $O_2$  deben ser tratados en consecuencia en forma especial.

El grado de avance de las reacciones elegidas para describir al sistema puede determinarse mediante la variación de la presión de dos especies, productos o reactivos de alguna de las reacciones, o bien mediante la variación de la presión total y la de una especie. En particular la variación de la presión total equivale a la variación de la presión de  $ClF_3$ , como se desprende del siguiente tratamiento:

Los balances de cloro y de flúor para el sistema en estudio conducen a las siguientes ecuaciones:

a) balance de cloro:

$$2 \Delta(Cl_2) + \Delta(ClF) + \Delta(ClF_3) = 0 \quad ; \quad 3.I$$

b) balance de flúor:

$$2 \Delta(F_2) + \Delta(ClF) + 3 \Delta(ClF_3) = 0 \quad . \quad 3.II$$

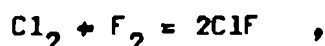
La variación de la presión total equivale a su vez a la suma de las variaciones de presión de todas las especies:

$$\Delta P = \Delta(Cl_2) + \Delta(F_2) + \Delta(ClF) + \Delta(ClF_3) \quad . \quad 3.III$$

Sumando (I) y (II), dividiendo por 2 y sumando el resultado a (III) se llega a:

$$\Delta P = -\Delta(ClF_3) \quad , \quad 3.IV$$

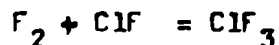
resultado que indica que la disminución de la presión total equivale a la cantidad de  $ClF_3$  formado durante el ensayo. Si durante un ensayo determinado no se observe variación de la presión total, deberá concluirse que en el mismo no existe formación de  $ClF_3$  o, en caso de existir inicialmente este gas, que su presión permanece constante durante todo el ensayo. La única reacción posible en este caso es la formación de  $ClF$  según:



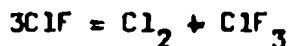
reacción que, como puede observarse, ocurre sin variación en la presión to-

tal (sección 3.3).

En ausencia de  $\text{Cl}_2$ , la única reacción que describe al sistema es:



(sección 3.1), y en ausencia de  $\text{F}_2$ , la única posibilidad es la desproporción de  $\text{ClF}$  según:



(sección 3.2). Las reacciones inversas de las anteriores no ocurren en las condiciones de trabajo empleadas, dado que no existen ensayos que conduzcan a un aumento de la presión total, o evidencias de formación de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{F}_2$  a partir de  $\text{ClF}$ , como se observa en las correspondientes secciones.

Las reacciones estequiométricas mencionadas imponen restricciones sobre el mecanismo de la reacción. El presente trabajo tiene como finalidad la determinación de la naturaleza de las reacciones o etapas elementales que forman dicho mecanismo, y la determinación dentro de lo posible de los parámetros cinéticos de esas etapas individuales. Este resultado es accesible sólo en forma parcial (capítulo 4). A tal efecto se trata de obtener las ecuaciones de velocidad correspondientes.

Tan importante como el conocimiento de esas ecuaciones de velocidad es el conocimiento de las especies intermediarias involucradas en las reacciones, tanto las formadas en el proceso de iniciación, como las obtenidas por reacción de las mismas con especies estables u otros intermediarios existentes en el sistema, o por autodescomposición de alguno de ellos.

En este trabajo, la iniciación se efectúa por vía fotoquímica a temperaturas cercanas a la ambiente; este proceso conduce a la formación de intermediarios de naturaleza conocida. De otros posibles intermediarios se poseen evidencias directas o indirectas. Como caso extremo, la existencia de alguno de ellos deberá ser postulada. La demostración de su existencia no puede ser efectuada con los medios aquí utilizados, cuyo límite de detección oscila alrededor de  $0,1 \text{ mm}$ , es decir cerca de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  a  $30^\circ\text{C}$ , en el mejor de los casos (análisis por destilación) o mucho mayor en el caso del análisis espectrofotométrico o cromatográfico. La inestabilidad de dichos intermediarios determina asimismo la existencia de límites mucho más severos para los métodos de análisis (apéndice 8.1).

### 3.1.- Formación de $\text{ClF}_3$ a partir de $\text{ClF}$ y $\text{F}_2$

La fotólisis de mezclas de  $\text{F}_2$  y  $\text{ClF}$  conduce a la formación de  $\text{ClF}_3$  (30) como lo evidencia el análisis de productos realizado en algunos de los ensayos y el hecho de que los mismos transcurran con disminución de la presión total durante los períodos de iluminación. La iniciación no tiene componente térmica, hecho que se demuestra al no existir variación de la presión total durante el transcurso del tiempo en mezclas no iluminadas, ya sea partiendo de reactivos puros o de mezclas previamente irradiadas. Toda contribución térmica, homo o heterogénea, que conduzca a la formación de  $\text{ClF}_3$  puede ser descartada dentro del error experimental.

En algunos ensayos se forman asimismo cantidades apreciables de  $\text{Cl}_2$ , cuya presencia justifica la existencia de algunas anomalías observadas en la reacción (secciones 3.1.2 y 4.1). En los casos en los que no se observa formación de  $\text{Cl}_2$  (hecho que no contradice el que durante dichos ensayos pueden formarse pequeñas cantidades no detectadas de dicho gas) los ensayos transcurren con eficiencia cuántica de formación de  $\text{ClF}_3$  muy cercana a la unidad e independiente de la presión de reactivos y productos, de  $\text{N}_2$ , de  $\text{O}_2$ , de la intensidad absorbida y de la temperatura (sección 3.1.1). En los casos en que la formación de  $\text{Cl}_2$  es detectable los ensayos transcurren con eficiencia cuántica inicial cercana a la unidad, observándose luego un máximo en la velocidad de reacción (sección 3.1.2).

La mayoría de los ensayos fue realizada a  $30,0^\circ\text{C}$ , habiéndose realizado experiencias a  $50,0^\circ\text{C}$ . La presión inicial de  $\text{ClF}$  fue variada entre 25 y 250 mm y la de  $\text{F}_2$  entre 50 y 350mm, realizándose además ensayos con agregado de alrededor de 35mm de  $\text{ClF}_3$ , 300mm de  $\text{N}_2$  o 300mm de  $\text{O}_2$ . Se efectuaron también experiencias en que la intensidad incidente fue disminuida a la tercera parte mediante la introducción en el camino óptico de una red metálica.

Como regla general, las anomalías apuntadas se observan cuando  $(\text{F}_2) \leq 2(\text{ClF})$ .

Como se mencionara, no existe formación de  $\text{ClF}_5$  durante los ensayos. Sólo cuando se consume prácticamente todo el  $\text{ClF}$  comienza a formarse  $\text{ClF}_5$ , correspondiendo la velocidad de su formación a la calculable en base a las constantes de velocidad obtenidas de la literatura para la formación de  $\text{ClF}_5$  a partir de  $\text{ClF}_3$  y  $\text{F}_2$  (6).

Todas las especies existentes en el sistema absorben luz a la longi-

tud de onda empleada (excepción hecha naturalmente de  $N_2$  y  $O_2$ ). En los casos en que se forman cantidades apreciables de  $Cl_2$ , por desconocerse su concentración no es posible el cálculo de eficiencias cuánticas. En los ensayos en que no se forman cantidades apreciables de este gas, la eficiencia cuántica de formación de  $ClF_3$  es determinada considerando exclusivamente las intensidades absorbidas por  $F_2$  y  $ClF$ , efectuando las correcciones necesarias por la absorción por  $ClF_3$ . Esta última no se incluye directamente en el cálculo ya que, como se demostrará más adelante (sección 4.1), los intermedios generados en esta etapa conducen invariablemente a la reformación de  $ClF_3$ .

### 3.1.1.- Ensayos con $(F_2) > 2(ClF)$

En la tabla 7 se resumen los ensayos llevados a cabo en estas condiciones. A menos de las pequeñas cantidades de  $Cl_2$  probablemente producidas, la reacción es descriptible por la ecuación estequiométrica:

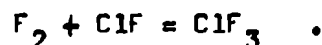


Tabla 7: Ensayos con  $(F_2) > 2(ClF)$

En todos los casos, la presión de  $ClF_3$  se obtiene por la igualdad 3.IV, calculándose las presiones de  $F_2$  y  $ClF$  en base a la estequiometría del sistema. Los valores proporcionados son valores promedio dentro de cada intervalo de tiempo (en el capítulo 7 se resumen los datos experimentales a partir de los cuales se obtienen estos valores).  $v_{ClF_3}$  se calcula como  $\Delta(ClF_3)/\Delta t$  para cada intervalo de tiempo. Para el cálculo de eficiencias cuánticas se aplica la relación  $\eta_{ClF_3} = v_{ClF_3} / (I_{F_2} + I_{ClF})$ , tomando los valores de  $I_0$  de la tabla 6, en forma promediada cuando existe una actinometría previa y otra posterior para el ensayo en cuestión, y aplicando las ecuaciones de la sección 2.5.3 para el cálculo de  $I_{F_2}$  e  $I_{ClF}$ . En todos los casos se tiene en cuenta la absorción por  $ClF_3$ . La temperatura está dada en  $^{\circ}C$ , las concentraciones en mm y las intensidades y la velocidad en  $mm \cdot min^{-1}$ .

ENSAYO N<sup>o</sup> 5: T = 30,0;  $I_0 = 2,00$ ;  $F_2$ : 201,2;  $ClF$ : 25,5

$ClF_3$	$F_2$	$ClF$	$v_{ClF_3}$	$I_{F_2} + I_{ClF}$	$\eta_{ClF_3}$
1,4	199,8	24,1	0,56	0,55	1,02
4,1	197,1	21,4	0,52	0,54	0,97

6,7	194,5	18,8	0,52	0,53	0,99
10,7	190,5	14,8	0,54	0,52	1,05
15,9	185,4	9,7	0,49	0,50	0,99
20,5	180,7	5,0	0,44	0,48	0,92
23,6 <sup>(x)</sup>	-	-	0,36 <sup>(x)</sup>	-	-
24,9 <sup>(x)</sup>	-	-	0,16 <sup>(x)</sup>	-	-

ENSAYO Nº 3: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 2,00; F<sub>2</sub>: 200,0; C1F: 50,4

C1F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> + I <sub>C1F</sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
1,5	198,6	49,0	0,58	0,57	1,03
5,7	194,4	44,8	0,55	0,55	1,00
11,0	189,0	39,4	0,52	0,53	0,98
16,2	183,8	34,2	0,52	0,52	1,01
21,4	178,7	29,1	0,51	0,50	1,02
26,3	173,7	24,1	0,48	0,48	1,00
33,3	166,7	17,1	0,46	0,46	1,00
40,0	160,0	10,4	0,44	0,44	1,01
44,2	155,9	6,3	0,41	0,42	0,98
47,6 <sup>(x)</sup>	-	-	0,28 <sup>(x)</sup>	-	-
49,7 <sup>(x)</sup>	-	-	0,11 <sup>(x)</sup>	-	-
50,8 <sup>(x)</sup>	-	-	0,09 <sup>(x)</sup>	-	-
51,7 <sup>(x)</sup>	-	-	0,11 <sup>(x)</sup>	-	-
52,8 <sup>(x)</sup>	-	-	0,10 <sup>(x)</sup>	-	-
54,2 <sup>(x)</sup>	-	-	0,11 <sup>(x)</sup>	-	-

ENSAYO Nº 26: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 1,58; F<sub>2</sub>: 200,0; C1F: 50,1

C1F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> + I <sub>C1F</sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
1,2	198,8	48,9	0,48	0,45	1,07
3,6	196,4	46,5	0,48	0,44	1,09
5,9	194,1	44,2	0,44	0,43	1,02
9,2	190,8	40,9	0,44	0,43	1,02
14,7	185,3	35,4	0,43	0,41	1,04
20,0	180,0	30,1	0,42	0,40	1,06
26,2	173,8	23,9	0,41	0,38	1,08
32,3	167,7	17,8	0,40	0,35	1,13

ENSAYO Nº 27: T = 30,0;  $I_0 = 1,58$ ;  $F_2$ : 200,5; ClF: 49,9

ClF <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	ClF	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	$\bar{I}_{ClF_3}$
2,4	198,2	47,6	0,47	0,44	1,06
5,9	194,7	44,1	0,46	0,44	0,99
9,2	191,3	40,7	0,44	0,43	1,03
13,6	187,0	36,4	0,43	0,42	1,02
18,1	182,5	31,9	0,43	0,40	1,07
22,3	178,2	27,6	0,42	0,39	1,07
26,4	174,2	23,6	0,43	0,38	1,12
29,5	171,1	20,5	0,39	0,37	1,05
32,4	168,2	17,6	0,39	0,37	1,05
35,3	165,3	14,7	0,38	0,36	1,06
38,1	162,5	11,9	0,37	0,35	1,06
40,8	159,7	9,1	0,36	0,34	1,06
42,6	157,9	7,3	0,36	0,34	1,06
44,4	156,2	5,6	0,34	0,33	1,02
46,0	154,5	3,9	0,32	0,33	0,97
47,6	152,9	2,3	0,32	0,32	0,99
48,6(x)	-	-	0,3(x)	-	-
49,2(x)	-	-	0,11(x)	-	-
50,6(x)	-	-	0,11(x)	-	-
52,8(x)	-	-	0,11(x)	-	-
54,8(x)	-	-	0,10(x)	-	-
57,5(x)	-	-	0,09(x)	-	-

ENSAYO Nº 75: T = 30,0;  $I_0 = 2,09$ ;  $F_2$ : 200,0; ClF: 50,1

ClF <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	ClF	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	$\bar{I}_{ClF_3}$
1,5	198,5	48,6	0,60	0,59	1,02
4,4	195,7	45,8	0,54	0,58	0,93
7,0	193,0	43,1	0,52	0,57	0,91
13,5	186,5	36,6	0,52	0,55	0,95

ENSAYO Nº 7: T = 30,0;  $I_0 = 2,00$ ;  $F_2$ : 349,9; ClF: 48,9

ClF <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	ClF	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	$\bar{I}_{ClF_3}$
2,0	347,9	46,9	0,82	0,86	0,96
6,1	343,8	42,8	0,84	0,84	1,00

10,3	339,6	38,6	0,82	0,83	0,99
14,5	335,4	34,4	0,84	0,82	1,02
18,6	331,3	30,3	0,80	0,81	0,99
22,6	327,3	26,3	0,80	0,80	1,00
28,6	321,3	20,3	0,81	0,79	1,03
36,7	313,2	12,2	0,80	0,76	1,05

ENSAYO Nº 8:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 2,00$ ;  $F_2: 347,5$ ;  $C1F: 49,5$ ;  $C1F_3: 33,8$

$C1F_3$	$F_2$	$C1F$	$v_{C1F_3}$	$I_{F_2} + I_{C1F}$	$\bar{I}_{C1F_3}$
37,8	343,5	45,5	0,80	0,84	0,96
43,9	337,4	39,4	0,84	0,82	1,03
50,1	331,2	33,2	0,82	0,81	1,02
60,3	321,1	23,1	0,81	0,78	1,04
70,1	311,2	13,2	0,76	0,76	1,00

Efectos de la intensidad absorbida, de la presión de inertes, de la presión de  $O_2$  y de la temperatura:

ENSAYO Nº 6:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 0,67$  (con red);  $F_2: 349,7$ ;  $C1F: 49,9$  (xxx)

$C1F_3$	$F_2$	$C1F$	$v_{C1F_3}$	$I_{F_2} + I_{C1F}$	$\bar{I}_{C1F_3}$
1,4	348,3	48,5	0,28	0,28	0,99
5,7	344,0	44,2	0,29	0,28	1,04
10,0	339,8	40,0	0,27	0,28	0,98
12,8	337,0	37,2	0,28	0,27	1,02

ENSAYO Nº 17:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 2,00$ ;  $F_2: 201,1$ ;  $C1F: 51,4$ ;  $N_2: 295,8$

$C1F_3$	$F_2$	$C1F$	$v_{C1F_3}$	$I_{F_2} + I_{C1F}$	$\bar{I}_{C1F_3}$
2,9	198,3	48,6	0,57	0,56	1,01
8,6	192,3	42,9	0,57	0,55	1,04
12,8	188,4	38,7	0,54	0,53	1,01
16,7	184,5	34,8	0,51	0,52	0,97

ENSAYO Nº 16:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 2,00$ ;  $F_2: 201,2$ ;  $C1F: 50,6$ ;  $O_2: 295,8$

$C1F_3$	$F_2$	$C1F$	$v_{C1F_3}$	$I_{F_2} + I_{C1F}$	$\bar{I}_{C1F_3}$
2,9	198,4	47,8	0,57	0,56	0,99
8,6	192,7	42,1	0,57	0,55	1,04
12,8	188,5	37,9	0,54	0,53	1,01



15,4	185,8	35,2	0,52	0,52	0,99
19,2	182,0	31,4	0,50	0,51	0,98
23,0	178,3	27,7	0,50	0,50	1,00
25,4	175,9	25,3	0,46	0,49	0,93

ENSAYO Nº 18: T = 30,0;  $I_0 = 2,00$ ;  $F_2$ : 201,2; ClF: 50,0;  $O_2$ : 295,9

$ClF_3$	$F_2$	ClF	$v_{ClF_3}$	$I_{F_2} + I_{ClF}$	$I_{ClF_3}$
2,7	198,6	47,4	0,53	0,56	0,94
6,6	194,6	43,3	0,52	0,55	0,94
10,6	190,6	39,4	0,54	0,54	1,00
14,6	186,6	35,4	0,50	0,53	0,95
17,0	184,2	33,0	0,48	0,52	0,92
19,3	183,1	31,9	0,46	0,52	0,89

ENSAYO Nº 15: T = 50,0;  $I_0 = 2,00$ ;  $F_2$ : 200,6; ClF: 50,7 (xx)

$ClF_3$	$F_2$	ClF	$v_{ClF_3}$	$I_{F_2} + I_{ClF}$	$I_{ClF_3}$
1,5	199,2	49,3	0,58	0,54	1,08
5,6	195,0	45,1	0,54	0,53	1,02
10,9	189,8	39,9	0,51	0,51	1,00
16,0	184,7	34,8	0,51	0,49	1,03
21,0	179,6	29,7	0,50	0,48	1,05
30,3	170,3	20,4	0,45	0,45	1,00

(x) El brusco decrecimiento de la velocidad de reacción producido a presiones de ClF del orden de 2mm está ligado a la formación de  $ClF_5$ ; en estas condiciones la adición de átomos de flúor a  $ClF_3$  compite con la adición de estos átomos a ClF. Debido a la variación de la estequiometría de la reacción en esta zona, la variación de la presión total no es equivalente a la cantidad de  $ClF_3$  formado. En estos puntos deben reemplazarse por lo tanto ( $ClF_3$ ) por  $-\Sigma \Delta P$  y  $v_{ClF_3}$  por  $-\Delta P / \Delta t$ .

(xx)  $I_0$  y los coeficientes de extinción se corrigen por temperatura (secciones 2.5.4 y 2.5.2).

(xxx) La discrepancia de alrededor de un 5% respecto de los valores previamente publicados (30) se debe a que el factor de atenuación de la intensidad incidente en los ensayos realizados con red se corrigió de 0,35 a 0,33.

El análisis de la tabla 7 muestra que la reacción transcurre en estas condiciones con una eficiencia cuántica de formación de  $\text{ClF}_3$  muy cercana a la unidad:

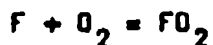
$$\bar{\eta}_{\text{ClF}_3} = 1,0 \pm 0,05 \quad ,$$

independiente de la presión de reactivos y producto, del agregado de  $\text{N}_2$  ó  $\text{O}_2$ , de la intensidad luminosa y de la temperatura.

En los ensayos nº 3 y nº 27, realizados a partir de alrededor de 200 mm de  $\text{F}_2$  y 50mm de  $\text{ClF}$ ,  $-\Delta P/\Delta t$  tiende a un valor constante de  $0,10 \pm 0,01$  mm.min<sup>-1</sup> cuando  $-\Sigma \Delta P$  supera los 50mm, es decir cuando prácticamente se ha consumido todo el  $\text{ClF}$ . Como se mencionara en la tabla 7 este resultado es adjudicable a la formación de  $\text{ClF}_5$ . La velocidad límite experimental puede compararse con la proporcionada en la literatura para la formación de  $\text{ClF}_5$  a partir de  $\text{ClF}_3$  y  $\text{F}_2$  (6). Para ello se considera que, cuando  $-\Sigma \Delta P = 55$ mm, todo el  $\text{ClF}$  se ha consumido. Teniendo en cuenta las concentraciones iniciales pueden calcularse entonces los siguientes valores:  $(\text{F}_2) = 145$ mm;  $(\text{ClF}_3) = 45$ mm;  $(\text{ClF}_5) = 5$ mm; a partir de ellos se obtiene una velocidad de formación de  $\text{ClF}_5$  en excelente acuerdo con el valor de  $-\Delta P/\Delta t$  determinado experimentalmente en estas condiciones.

Según lo discutido en la sección 3 los resultados de los ensayos nº 16 y nº 18 merecen atención especial debido a la presencia de  $\text{O}_2$  en el sistema. En este caso particular sin embargo la presencia de  $\text{O}_2$  no tiene ningún efecto sobre la velocidad de formación de  $\text{ClF}_3$ . Es poco probable por lo tanto que se formen especies estables distintas de  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$  ó  $\text{ClF}_3$  ya que esto alteraría la estequiometría de la reacción debiéndose notar algún efecto sobre la eficiencia cuántica.

La ausencia de efecto apreciable de la presión de  $\text{O}_2$  debe interpretarse en este caso como probatoria de que los átomos de flúor producidos por la fotólisis de  $\text{F}_2$  y  $\text{ClF}$  son consumidos muy rápidamente en la formación de  $\text{ClF}_3$ . Este resultado se sustenta en el hecho de que la presencia de  $\text{O}_2$  en sistemas conteniendo átomos de flúor tiene como efecto la formación de radicales  $\text{FO}_2$  según la reacción:



(34) junto probablemente con especies de mayor complejidad. A altas concentraciones de átomos de flúor pueden formarse grandes cantidades de  $\text{FO}_2$ . En la reacción de formación de  $\text{ClF}_5$  por ejemplo, esto se traduce en una disminución de la eficiencia cuántica dada la baja reactividad de  $\text{FO}_2$ . Dado que

tal disminución no se observa en la formación de  $\text{ClF}_3$ , debe concluirse que los átomos de flúor se consumen en este caso muy rápidamente, o bien, menos probablemente, que la reactividad de los radicales  $\text{FO}_2$  es comparable a la de los átomos de flúor en estas condiciones.

### 3.1.2.- Ensayos con $(F_2) \leq 2(\text{ClF})$

La tabla 8 proporciona los resultados correspondientes a la formación de  $\text{ClF}_3$  en el caso en que se producen cantidades apreciables de  $\text{Cl}_2$ . Se incluyen los ensayos nº 2 y nº 19 con  $(F_2) \approx 2(\text{ClF})$ ; la disminución de la eficiencia cuántica por debajo del valor unitario producida en estos ensayos a partir de una conversión de 15mm de  $\text{ClF}_3$  sugiere que el efecto discutido (formación de  $\text{Cl}_2$ ) tiene también influencia en estas condiciones límites.

Tabla 8: Ensayos con  $(F_2) \leq 2(\text{ClF})$

En la mayoría de los ensayos se calcula solamente la eficiencia cuántica inicial, ya que en los puntos subsiguientes no se posee información acerca de las presiones parciales de reactivos y productos debido a la formación de  $\text{Cl}_2$  en cantidades desconocidas. En el primer punto de cada ensayo se supone que la cantidad de  $\text{Cl}_2$  formada es despreciable y se calculan las presiones de  $\text{ClF}_3$ ,  $F_2$  y  $\text{ClF}$  de acuerdo con la estequiometría  $F_2 + \text{ClF} = \text{ClF}_3$ . Esta regla se altera en los ensayos nº 2 y nº 19 donde, a modo ilustrativo, se calcula la eficiencia cuántica para todos los puntos del ensayo en la suposición de que la estequiometría de la reacción es la arriba indicada; las eficiencias cuánticas calculadas son por lo tanto aparentes (ver sección 4.1). Por lo demás los cálculos se realizan en la misma forma que en la tabla 7. Como se demostrara en la sección 3, las relaciones  $\Delta(\text{ClF}_3) = -\Delta P$  y  $v_{\text{ClF}_3} = \Delta P / \Delta t$  son igualmente válidas en estas condiciones.

ENSAYO Nº 2:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 2,00$ ;  $F_2: 199,8$ ;  $\text{ClF}: 100,8$

$\text{ClF}_3$	$F_2$	$\text{ClF}$	$v_{\text{ClF}_3}$	$I_{F_2 + \text{ClF}}$	$\eta_{\text{ClF}_3}$
1,6	198,3	99,3	0,62	0,61	1,02
4,8	(195,0)	(96,0)	0,62	(0,60)	(1,04)
9,2	(190,6)	(91,6)	0,57	(0,58)	(0,97)
14,7	(185,1)	(86,1)	0,56	(0,56)	(1,01)
19,9	(180,0)	(81,0)	0,47	(0,55)	(0,85)

24,5	(175,3)	(76,3)	0,46	(0,54)	(0,85)
30,2	(169,7)	(70,7)	0,45	(0,52)	(0,86)
37,8	(162,0)	(63,0)	0,43	(0,50)	(0,87)
46,1	(153,7)	(54,7)	0,40	(0,47)	(0,85)
52,0	(147,9)	(48,9)	0,37	(0,45)	(0,82)

ENSAYO Nº 19: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 2,00; F<sub>2</sub>: 200,9; C1F: 100,8

C1F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> + I <sub>C1F</sub>	σ <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
3,1	197,7	97,8	0,61	0,61	1,01
9,1	(191,8)	(91,7)	0,60	(0,59)	(1,02)
15,0	(185,9)	(85,8)	0,58	(0,57)	(1,02)
20,4	(180,5)	(80,4)	0,50	(0,55)	(0,92)
27,7	(173,3)	(73,2)	0,45	(0,53)	(0,86)
36,4	(164,5)	(64,4)	0,42	(0,50)	(0,85)
44,7	(156,3)	(56,2)	0,43	(0,47)	(0,91)
53,0	(147,9)	(47,8)	0,41	(0,44)	(0,93)
59,1	(141,8)	(41,7)	0,40	(0,42)	(0,95)
67,1	(137,9)	(37,8)	0,39	(0,41)	(0,96)
66,9	(134,1)	(34,0)	0,37	(0,39)	(0,95)
70,4	(130,6)	(30,5)	0,33	(0,39)	(0,84)
73,6	(127,3)	(27,2)	0,32	(0,38)	(0,84)
76,8	(124,2)	(24,1)	0,31	(0,37)	(0,84)
81,4	(119,5)	(19,4)	0,31	(0,35)	(0,88)
86,1	(114,9)	(14,8)	0,31	(0,34)	(0,92)
89,1	(111,9)	(11,8)	0,29	(0,33)	(0,89)
91,8	(109,1)	(9,0)	0,26	(0,32)	(0,82)
94,3	(106,6)	(6,5)	0,24	(0,31)	(0,78)
96,7	(104,3)	(4,2)	0,23	(0,30)	(0,77)
98,6 <sup>(x)</sup>	-	-	0,16 <sup>(x)</sup>	-	-

ENSAYO Nº 23: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 2,00; F<sub>2</sub>: 199,7; C1F: 177,0

C1F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> + I <sub>C1F</sub>	σ <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
0,8	198,9	176,2	0,64	0,67	0,95
3,2	-	-	0,76	-	-
7,5	-	-	0,69	-	-
13,5	-	-	0,68	-	-
20,1	-	-	0,65	-	-
25,0	-	-	0,62	-	-

ENSAYO Nº 20: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 2,00; F<sub>2</sub>: 198,0; C1F: 202,0

C1F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> + I <sub>C1F</sub>	$\bar{I}_{C1F_3}$
0,9	197,9	201,1	0,68	0,69	0,99
3,5	-	-	0,74	-	-
7,4	-	-	0,78	-	-
12,3	-	-	0,79	-	-
18,8	-	-	0,73	-	-

ENSAYO Nº 4: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 2,00; F<sub>2</sub>: 197,9; C1F: 251,5

C1F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> + I <sub>C1F</sub>	$\bar{I}_{C1F_3}$
1,9	196,0	249,6	0,76	0,73	1,04
6,0	-	-	0,80	-	-
10,6	-	-	0,90	-	-
15,3	-	-	1,00	-	-
20,1	-	-	0,92	-	-
24,7	-	-	0,92	-	-
29,3	-	-	0,94	-	-
33,8	-	-	0,84	-	-
38,0	-	-	0,84	-	-
41,9	-	-	0,74	-	-
45,6	-	-	0,72	-	-
49,0	-	-	0,64	-	-
52,3	-	-	0,66	-	-
55,2	-	-	0,54	-	-
57,8	-	-	0,48	-	-

ENSAYO Nº 12: 30,0; I<sub>0</sub> = 2,00; F<sub>2</sub> = 100,8; C1F: 199,8

C1F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> + I <sub>C1F</sub>	$\bar{I}_{C1F_3}$
1,5	99,3	198,3	0,60	0,48	1,25
6,8	-	-	0,70	-	-
12,6	-	-	0,76	-	-
16,0	-	-	0,78	-	-
20,9	-	-	0,68	-	-
26,1	-	-	0,58	-	-
29,0	-	-	0,55	-	-
31,6	-	-	0,58	-	-

ENSAYO Nº 21: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 2,00; F<sub>2</sub>: 101,5; C1F: 199,8

C1F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> + I <sub>C1F</sub>	$\bar{Q}$ <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
0,6	100,9	199,2	0,48	0,48	1,00
2,5	-	-	0,52	-	-
5,2	-	-	0,56	-	-
8,8	-	-	0,57	-	-
14,0	-	-	0,62	-	-
20,1	-	-	0,59	-	-
25,7	-	-	0,54	-	-

ENSAYO Nº 9: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 2,00; F<sub>2</sub>: 50,6; C1F: 200,1

C1F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> + I <sub>C1F</sub>	$\bar{Q}$ <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
1,0	49,6	199,1	0,40	0,36	1,12
3,1	-	-	0,46	-	-
5,7	-	-	0,56	-	-
8,6	-	-	0,58	-	-
11,5	-	-	0,60	-	-
14,6	-	-	0,66	-	-
17,9	-	-	0,64	-	-
21,0	-	-	0,60	-	-
23,8	-	-	0,54	-	-
27,7	-	-	0,49	-	-
31,1	-	-	0,40	-	-
33,1	-	-	0,40	-	-
35,0	-	-	0,36	-	-
37,6	-	-	0,30	-	-
40,1	-	-	0,25	-	-
42,8	-	-	0,19	-	-
45,5	-	-	0,16	-	-
48,7	-	-	0,11	-	-
51,7	-	-	0,09	-	-
53,4	-	-	0,08	-	-
54,9	-	-	0,07	-	-

ENSAYO Nº 10: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 2,00; F<sub>2</sub>: 50,2; C1F: 201,4

C1F <sub>3</sub>	F <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>F<sub>2</sub></sub> + I <sub>C1F</sub>	$\bar{Q}$ <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
1,3	48,9	200,1	0,45	0,36	1,26

3,5	-	-	0,45	-	-
6,0	-	-	0,58	-	-
8,9	-	-	0,60	-	-
12,0	-	-	0,64	-	-
15,3	-	-	0,68	-	-
18,6	-	-	0,64	-	-
21,7	-	-	0,62	-	-
24,6	-	-	0,52	-	-
27,0	-	-	0,46	-	-
30,5	-	-	0,46	-	-
36,0	-	-	0,33	-	-

ENSAYO Nº 22:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 2,00$ ;  $F_2: 51,1$ ;  $CIF: 200,9$

$CIF_3$	$F_2$	$CIF$	$v_{CIF_3}$	$I_{F_2} + I_{CIF}$	$\bar{Q}_{CIF_3}$
0,4	50,7	200,5	0,36	0,36	1,00
2,0	-	-	0,40	-	-
5,1	-	-	0,51	-	-
9,7	-	-	0,54	-	-
15,0	-	-	0,58	-	-

ENSAYO Nº 25:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 2,00$ ;  $CIF_2: 4,4$ ;  $F_2: 100,6$ ;  $CIF: 198,9$

$CIF_3$	$F_2$	$CIF$	$v_{CIF_3}$	$I_{F_2} + I_{CIF}$	$\bar{Q}_{CIF_3}$
1,5	-	-	0,60	0,90 <sup>(xx)</sup>	0,87 <sup>(xx)</sup>
4,6	-	-	0,64	-	-
7,8	-	-	0,66	-	-
11,1	-	-	0,64	-	-
14,3	-	-	0,64	-	-
17,4	-	-	0,60	-	-
20,4	-	-	0,58	-	-
24,3	-	-	0,51	-	-

(x) Formación de  $CIF_5$ .

(xx) Se efectuó el cálculo en base a concentraciones iniciales.

Como resultado del análisis de la tabla 8 surge que:

a) La eficiencia cuántica de formación de  $CIF_3$  es inicialmente unitaria. Subsecuentemente se observa un incremento de la velocidad de formación de  $CIF_3$ , la cual pasa por un máximo en todos los ensayos a excepción

## 3.1.2.-

de los ensayos nº 2 y nº 19, decayendo luego por debajo de este valor;

b) Sobre la eficiencia cuántica real de formación de  $\text{ClF}_3$  no pueden hacerse conjeturas excepto al comienzo de la reacción, ya que se desconoce la cantidad de  $\text{Cl}_2$  formado. Puede definirse sin embargo una eficiencia cuántica aparente en la forma:

$$\eta'_{\text{ClF}_3} = \frac{v_{\text{ClF}_3}}{I_{\text{F}_2} + I_{\text{ClF}}} \quad . \quad 3.1.2.I$$

Dado que  $\text{F}_2$  y  $\text{ClF}$  son consumidos durante los ensayos, debe concluirse que  $I_{\text{F}_2} + I_{\text{ClF}}$  decrece monótonamente a lo largo de los ensayos. En consecuencia  $\eta'_{\text{ClF}_3}$  aumenta por lo menos durante el período en que  $v_{\text{ClF}_3}$  se incrementa hasta alcanzar su valor máximo. El significado de este comportamiento se discutirá más adelante (sección 4.1);

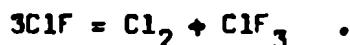
c) El agregado de 4mm de  $\text{Cl}_2$  en el ensayo nº 25 determina la reducción de la eficiencia cuántica inicial en un 10% respecto del valor inicial unitario obtenido en ausencia de  $\text{Cl}_2$ . Este resultado muestra que pequeñas cantidades de  $\text{Cl}_2$  ejercen una gran influencia sobre la velocidad de reacción;

d) Algunos ensayos parecen apartarse del comportamiento indicado en el punto (a); en efecto, los ensayos nº 12, nº 9 y nº 10 presentan inicialmente eficiencias cuánticas bastante mayores que 1. En estos ensayos, efectuados con presiones de  $\text{ClF}$  del orden de 200mm y presiones de  $\text{F}_2$  de 50 y 100mm, la cantidad de  $\text{Cl}_2$  formado durante el primer intervalo de tiempo es seguramente responsable de la obtención de estos valores de eficiencia cuántica (los valores calculados son por lo tanto aparentes en el sentido del punto (b)). Debe observarse que en los ensayos nº 12 y nº 21 las condiciones experimentales son idénticas a menos de la duración del primer intervalo de tiempo, mediante el cual se determina la eficiencia cuántica inicial; en efecto, el primer intervalo es de 5 min para el ensayo nº 12 y de 2,5 min para el ensayo nº 21 (ver capítulo 7). Otro tanto ocurre con los ensayos nº 22, nº 9 y nº 10, pero los cuales el primer intervalo de tiempo es de, respectivamente, 2,5, 5 y 6 min. Cuanto mayor es el tiempo de irradiación, mayor es la cantidad de  $\text{Cl}_2$  formado y mayor la eficiencia cuántica aparente, como se observa en la práctica.



### 3.2.- Transformación de ClF en Cl<sub>2</sub> y ClF<sub>3</sub> en ausencia de F<sub>2</sub>

La absorción de luz por parte de ClF juega un papel importante en la formación de ClF<sub>3</sub> a partir de ClF y F<sub>2</sub> (sección 3.1), en particular en lo referente a la formación de Cl<sub>2</sub>. Es posible por lo tanto predecir que en ausencia de F<sub>2</sub> la fotólisis de ClF puede conducir a la formación de ClF<sub>3</sub> según la reacción:



La experiencia confirma esta predicción; la reacción producida por fotólisis de ClF es una desproporcionación que conduce a la formación de Cl<sub>2</sub> y ClF<sub>3</sub>, con disminución de la presión total.

Energéticamente, esta reacción es mucho más favorable que la descomposición de ClF en sus elementos, proceso altamente endotérmico, de modo tal que no es esperable la formación de F<sub>2</sub> por fotólisis de ClF. El hecho de que la presión disminuya en todos los casos confirma esta hipótesis.

Al igual que en la formación de ClF<sub>3</sub> a partir de ClF y F<sub>2</sub>, la iniciación no presenta componente térmica apreciable, desde que la presión total permanece invariable dentro del error experimental en mezclas no irradiadas.

La mayoría de los ensayos fue realizada a 30,0°C. Unos pocos fueron efectuados a temperaturas de 15,0 y 50,0°C, a fin de obtener el coeficiente de temperatura de la reacción. La presión inicial de ClF fue variada entre 50 y 600mm y la de cloro entre 0 y 200mm. El efecto de gases inertes fue estudiado en algunos ensayos por agregado de N<sub>2</sub> a presiones entre 100 y 400mm. Algunos ensayos se efectuaron reduciendo la intensidad incidente a la tercera parte, con el fin de estudiar el efecto de la intensidad absorbida.

Los resultados obtenidos son de difícil interpretación, no obteniéndose en este caso una ecuación de velocidad que represente a la reacción estudiada en todo el rango de concentraciones.

Los ensayos realizados en estas condiciones pueden dividirse en tres grupos:

a) Ensayos llevados a cabo partiendo de ClF en ausencia de Cl<sub>2</sub> (sección 3.2.1). La reacción transcurre con eficiencia cuántica inicial cercana a la unidad, ésta aumenta luego hasta alcanzar un máximo disminuyendo a partir de este punto drásticamente durante el transcurso de los ensayos.

Paralelamente se observa un efecto positivo de la presión total durante todo el transcurso de los ensayos, aunque este efecto parece invertirse o anularse al principio de la reacción.

b) Ensayos en presencia inicial de  $Cl_2$ , con absorción de luz prácticamente completa por parte de este espacio (sección 3.2.1) en estas condiciones se observan eficiencias cuánticas por lo general bastante menores que la unidad, del orden de 0,25 para una relación  $(ClF):(Cl_2) : 200mm:100mm$ , disminuyendo a alrededor de 0,002 para una relación 50mm:200mm. Entre estos límites se observa una ecuación de velocidad de orden aproximadamente 3 en  $ClF$ , -1 en  $Cl_2$  y  $\frac{1}{2}$  en la intensidad absorbida, con un marcado efecto positivo de la presión total. El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción es negativo, pudiéndose calcular una energía de activación global del orden de  $-3,4 \pm 1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

c) Otros ensayos, tendientes a determinar el orden de la intensidad en todo el rango de relaciones  $(ClF):(Cl_2)$ . Se comprueba en esta forma que el exponente al que está elevada la intensidad absorbida tiende a 1 a altas relaciones  $(ClF):(Cl_2)$  y a  $\frac{1}{2}$  a altas, como se indicara en el punto (b).

Extrapolando los resultados obtenidos para la formación de  $ClF_3$  a partir de  $ClF$  y  $F_2$  puede concluirse además que:

1) La formación de  $ClF_5$  es altamente improbable en estas condiciones, resultado que a su vez ha sido comprobado mediante el análisis espectroscópico de los productos de la reacción; y

2) La presencia de  $ClF_3$  no puede tener ningún efecto sobre la velocidad de reacción (a menos de su comportamiento como probable tercer cuerpo y de su fotólisis durante el transcurso de la reacción). A este respecto, ensayos llevados a cabo con anterioridad a este trabajo sobre la fotólisis de  $Cl_2$  en presencia de  $ClF_3$  confirman esta hipótesis (30).

### 3.2.1.- Ensayos llevados a cabo partiendo de $ClF$ en ausencia de $Cl_2$

Se efectuaron tres ensayos en estas condiciones, partiendo respectivamente de 250 y de 200mm de  $ClF$  y de 200mm de  $ClF$  con agregado de 400mm de  $N_2$ . En la tabla 9 y en la figura 9 se proporcionan los resultados correspondientes. La reacción es descriptible mediante la ecuación estequiométrica indicada al comienzo de la sección anterior.

Tabla 9: Ensayos realizados partiendo de ClF

Los símbolos utilizados tienen el mismo valor que en las secciones precedentes y los cálculos se efectúan en forma análoga (ver tabla 7), con las siguientes diferencias: En base a la estequiometría del sistema se calculan las presiones de  $Cl_2$  y ClF promedio correspondientes a cada intervalo de tiempo; para el cálculo de eficiencias cuánticas se define  $\bar{I}_{ClF_3} = v_{ClF_3} / (I_{Cl_2} + I_{ClF})$ . En todos los casos se tiene en cuenta la absorción por  $ClF_3$  en el cálculo de  $I_{Cl_2} + I_{ClF}$ .

ENSAYO Nº 11: T = 30,0;  $I_0 = 2,00$ ; ClF: 251,7

$ClF_3$	$Cl_2$	ClF	$v_{ClF_3}$	$I_{Cl_2} + I_{ClF}$	$\bar{I}_{ClF_3}$
1,2	1,2	248,1	0,40	0,35	1,15
3,6	3,6	240,9	0,57	0,47	1,22
6,2	6,2	233,1	0,60	0,59	1,02
9,5	9,5	223,2	0,70	0,73	0,96
13,2	13,2	212,1	0,80	0,87	0,92
17,2	17,2	200,1	0,78	1,00	0,78
21,0	21,0	188,7	0,76	1,11	0,68
24,6	24,6	177,9	0,66	1,21	0,55
29,2	29,2	164,1	0,60	1,31	0,46
34,8	34,8	147,3	0,52	1,42	0,37
38,5	38,5	136,2	0,42	1,49	0,28
40,4	40,4	130,5	0,36	1,52	0,24
43,5	43,5	121,2	0,29	1,56	0,19

ENSAYO Nº 13: T = 30,0;  $I_0 = 2,00$ ; ClF: 201,3

$ClF_3$	$Cl_2$	ClF	$v_{ClF_3}$	$I_{Cl_2} + I_{ClF}$	$\bar{I}_{ClF_3}$
0,6	0,6	199,5	0,24	0,26	0,91
2,2	2,2	194,7	0,40	0,35	1,15
4,4	4,4	188,1	0,48	0,46	1,05
7,0	7,0	180,3	0,56	0,58	0,97
9,9	9,9	171,6	0,60	0,70	0,85
14,4	14,4	158,1	0,59	0,87	0,68
18,7	18,7	145,2	0,54	1,01	0,53
21,3	21,3	137,4	0,50	1,09	0,46
23,7	23,7	130,2	0,44	1,16	0,38

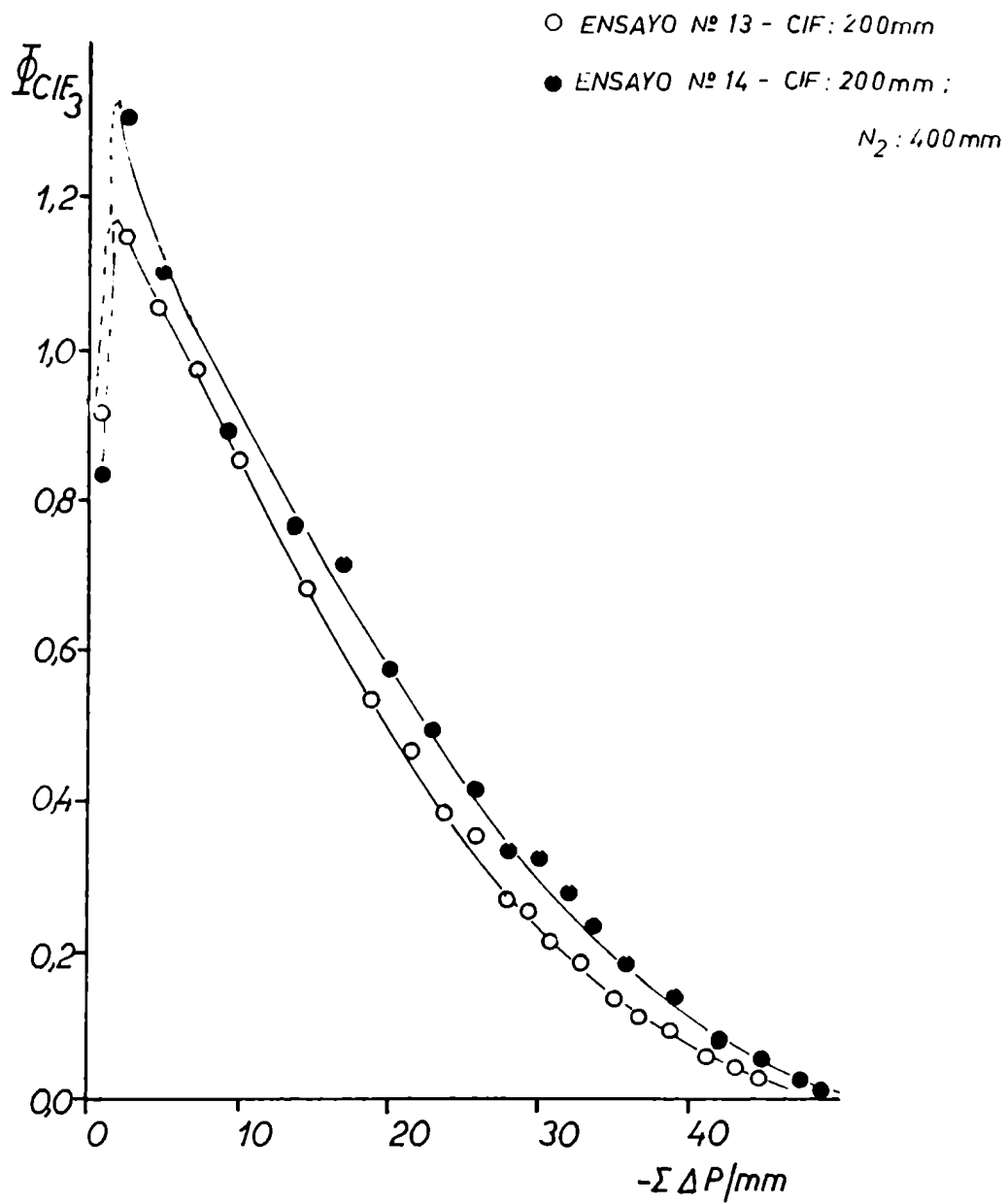


FIG.9 - FOTOLISIS DE CIF

25,9	25,9	123,6	0,42	1,21	0,35
27,8	27,8	117,9	0,34	1,26	0,27
29,4	29,4	113,1	0,32	1,30	0,25
30,9	30,9	108,6	0,28	1,33	0,21
32,8	32,8	102,9	0,24	1,37	0,18
35,0	35,0	96,3	0,19	1,41	0,13
36,7	36,7	91,2	0,16	1,44	0,11
38,8	38,8	84,9	0,13	1,47	0,09
41,2	41,2	77,7	0,08	1,51	0,053
43,2	43,2	71,7	0,06	1,54	0,039
44,7	44,7	67,2	0,04	1,56	0,026

ENSAYO Nº 14: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 2,00; CIF: 201,1; N<sub>2</sub>: 395,8

CIF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	CIF	v <sub>CIF<sub>3</sub></sub>	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> + I <sub>CIF</sub>	I <sub>CIF<sub>3</sub></sub>
0,6	0,6	199,5	0,22	0,26	0,83
2,3	2,3	194,4	0,46	0,35	1,30
4,7	4,7	187,2	0,52	0,47	1,10
9,0	9,0	174,3	0,59	0,67	0,89
13,5	13,5	160,8	0,64	0,84	0,76
16,8	16,8	150,9	0,68	0,95	0,71
20,0	20,0	141,3	0,60	1,05	0,57
22,9	22,9	132,6	0,56	1,14	0,49
25,6	25,6	124,5	0,50	1,21	0,41
27,9	27,9	117,6	0,42	1,26	0,33
30,0	30,0	111,3	0,42	1,31	0,32
31,9	31,9	105,6	0,36	1,35	0,27
33,6	33,6	100,5	0,32	1,38	0,23
35,8	35,8	93,9	0,26	1,42	0,18
39,1	39,1	84,0	0,20	1,48	0,14
42,0	42,0	75,3	0,11	1,52	0,072
44,9	44,9	66,6	0,079	1,57	0,050
47,5	47,5	58,8	0,036	1,60	0,023
48,8	48,8	54,9	0,020	1,62	0,012

Se observa que en líneas generales la eficiencia cuántica de formación de CIF<sub>3</sub> tiende a valores cercanos a o mayores que la unidad a altas relaciones (CIF):(Cl<sub>2</sub>), observándose una fuerte disminución con el aumento de la concentración de productos y/o la disminución de la de CIF, junto con

un efecto positivo de la presión total en casi todo el rango de concentraciones. El análisis de la figura 9 muestra que existe una tendencia hacia el aumento de la eficiencia cuántica hasta alcanzar valores bastante por encima de 1 a altas relaciones  $(\text{ClF})_3:(\text{Cl}_2)$ ; este efecto es sin embargo compensado en alguna forma obteniéndose inicialmente eficiencias cuánticas cercanas a 1 con la consiguiente aparición del máximo observado.

3.2.2.- Ensayos en presencia inicial de  $\text{Cl}_2$ , con absorción de luz prácticamente completa por parte de esta especie.

En la tabla 10 se agrupan los ensayos realizados partiendo de presiones de  $\text{Cl}_2$  de 100 y 200mm y de presiones de ClF entre 50 y 200mm; en algunos ensayos se estudia el efecto del agregado de 350mm de  $\text{N}_2$  y el de la intensidad luminosa absorbida. La mayoría de los mismos fue realizada a  $30,0^\circ\text{C}$ , habiéndose efectuado experiencias a  $15,0$  y  $5,0,0^\circ\text{C}$ .

Tabla 10: Ensayos en presencia inicial de  $\text{Cl}_2$

Ver tabla 9 para el significado de los símbolos y la forma de efectuar los cálculos. Las unidades utilizadas son las mismas que en la tabla 7.

ENSAYO Nº 38:  $T = 30,0^\circ\text{C}$ ;  $I_0 = 1,53$ ;  $\text{Cl}_2$ : 100,8; ClF: 50,4

$\text{ClF}_3$	$\text{Cl}_2$	ClF	$v_{\text{ClF}_3}$	$I_{\text{Cl}_2} + I_{\text{ClF}}$	$\bar{I}_{\text{ClF}_3}$
0,9	101,7	47,9	0,007 <sub>1</sub>	1,48	0,0047

ENSAYO Nº 37:  $T = 30,0^\circ\text{C}$ ;  $I_0 = 1,53$ ;  $\text{Cl}_2$ : 102,0; ClF: 101,4

$\text{ClF}_3$	$\text{Cl}_2$	ClF	$v_{\text{ClF}_3}$	$I_{\text{Cl}_2} + I_{\text{ClF}}$	$\bar{I}_{\text{ClF}_3}$
0,8	102,8	99,0	0,08 <sub>0</sub>	1,48	0,05 <sub>4</sub>
2,9	104,9	92,7	0,06 <sub>5</sub>	1,49	0,04 <sub>4</sub>
5,3	107,3	85,5	0,05 <sub>5</sub>	1,49	0,03 <sub>7</sub>

ENSAYO Nº 24:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 2,00$ ;  $\text{Cl}_2$ : 100,7; ClF: 200,6

$\text{ClF}_3$	$\text{Cl}_2$	ClF	$v_{\text{ClF}_3}$	$I_{\text{Cl}_2} + I_{\text{ClF}}$	$\bar{I}_{\text{ClF}_3}$
2,0	102,7	194,8	0,39	1,94	0,20
5,7	106,4	186,7	0,35	1,95	0,18
9,0	109,7	173,8	0,31	1,95	0,16
11,8	112,5	165,4	0,25	1,96	0,13
14,3	115,0	157,9	0,25	1,96	0,13
16,6	117,3	151,0	0,21	1,96	0,11
18,6	119,3	145,0	0,19	1,96	0,09 <sub>7</sub>

20,4	121,1	139,6	0,17	1,97	0,086
22,0	122,7	134,8	0,16	1,97	0,081
23,5	124,2	130,3	0,13	1,97	0,066

ENSAYO Nº 33: T = 30,0; I<sub>o</sub> = 1,53; C1<sub>2</sub>: 100,5; C1F: 200,1

C1F <sub>3</sub>	C1 <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>C1<sub>2</sub></sub> +I <sub>C1F</sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
1,9	102,4	194,4	0,38	1,48	0,26
5,6	106,1	183,3	0,36	1,49	0,24

ENSAYO Nº 32: T = 30,0; I<sub>o</sub> = 1,53; C1<sub>2</sub>: 200,5; C1F: 49,8

C1F <sub>3</sub>	C1 <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>C1<sub>2</sub></sub> +I <sub>C1F</sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
0,3	200,8	49,1	0,003	1,53	0,002

ENSAYO Nº 36: T = 30,0; I<sub>o</sub> = 1,53; C1<sub>2</sub>: 198,4; C1F: 49,2

C1F <sub>3</sub>	C1 <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>C1<sub>2</sub></sub> +I <sub>C1F</sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
0,4	198,8	48,2	0,003 <sub>9</sub>	1,53	0,002 <sub>6</sub>

ENSAYO Nº 35: T = 30,0; I<sub>o</sub> = 1,53; C1<sub>2</sub>: 200,5; C1F: 101,2

C1F <sub>3</sub>	C1 <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>C1<sub>2</sub></sub> +I <sub>C1F</sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
1,1	201,6	98,1	0,035	1,53	0,023
3,1	203,6	92,1	0,032	1,53	0,021

ENSAYO Nº 39: T = 30,0; I<sub>o</sub> = 1,53; C1<sub>2</sub>: 195,7; C1F: 151,6

C1F <sub>3</sub>	C1 <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>C1<sub>2</sub></sub> +I <sub>C1F</sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
1,3	197,0	147,7	0,13	1,53	0,085
3,2	198,9	142,0	0,11	1,53	0,072
4,6	200,3	137,8	0,09 <sub>8</sub>	1,53	0,05 <sub>9</sub>

ENSAYO Nº 44: T = 30,0; I<sub>o</sub> = 1,53; C1<sub>2</sub>: 196,4; C1F: 151,4

C1F <sub>3</sub>	C1 <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>C1<sub>2</sub></sub> +I <sub>C1F</sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
0,6	197,0	149,6	0,12	1,53	0,07 <sub>9</sub>

ENSAYO Nº 34: T = 30,0; I<sub>o</sub> = 1,53; C1<sub>2</sub>: 198,7; C1F: 201,3

C1F <sub>3</sub>	C1 <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>C1<sub>2</sub></sub> +I <sub>C1F</sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
2,3	201,0	194,6	0,22	1,53	0,14 <sub>7</sub>
6,9	205,6	180,8	0,19	1,53	0,12 <sub>8</sub>

Efectos de la intensidad absorbida, de la presión de inertes y de la temperatura:

ENSAYO Nº 43:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 0,51$  (con red);  $Cl_2 : 195,1$ ;  $ClF : 151,5$

$ClF_3$	$Cl_2$	$ClF$	$v_{ClF_3}$	$I_{Cl_2} + I_{ClF}$	$\bar{I}_{ClF_3}$
1,2	196,3	147,9	0,060	0,51	0,118
3,5	198,6	141,0	0,055	0,51	0,108
5,4	200,5	135,3	0,040	0,51	0,079

ENSAYO Nº 45:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 0,51$  y  $1,53$  (alternadamente con y sin red);  $Cl_2 : 195,0$ ;  $ClF : 152,1$

$ClF_3$	$Cl_2$	$ClF$	$v_{ClF_3}$	$I_{Cl_2} + I_{ClF}$	$\bar{I}_{ClF_3}$
0,7	195,7	150,2	0,13	1,53	0,085
1,9	196,9	146,6	0,06	0,51	0,12
3,0	198,0	143,3	0,10	1,53	0,065
4,0	199,0	140,3	0,045	0,51	0,088
5,0	200,0	137,3	0,10	1,53	0,065
6,0	201,0	134,3	0,05	0,51	0,098
6,9	201,9	131,6	0,07	1,53	0,046
7,7	202,7	129,2	0,045	0,51	0,088
8,4	203,4	127,1	0,06	1,53	0,039

ENSAYO Nº 41:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 1,53$ ;  $Cl_2 : 194,2$ ;  $ClF : 151,7$ ;  $N_2 : 344,8$

$ClF_3$	$Cl_2$	$ClF$	$v_{ClF_3}$	$I_{Cl_2} + I_{ClF}$	$\bar{I}_{ClF_3}$
1,5	195,7	147,4	0,145	1,53	0,095
4,4	198,6	138,7	0,145	1,53	0,095
7,0	201,2	130,9	0,12	1,53	0,079
9,3	203,5	124,0	0,105	1,53	0,069
11,2	205,4	118,3	0,085	1,53	0,056

ENSAYO Nº 42:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 1,53$ ;  $Cl_2 : 195,4$ ;  $ClF : 150,8$ ;  $N_2 : 341,7$

$ClF_3$	$Cl_2$	$ClF$	$v_{ClF_3}$	$I_{Cl_2} + I_{ClF}$	$\bar{I}_{ClF_3}$
2,0	197,4	144,8	0,133	1,53	0,087
5,2	200,6	135,2	0,115	1,53	0,076
7,3	202,7	128,9	0,10	1,53	0,066



ENSAYO Nº 129:  $T = 30,0$ ;  $I_o = 1,96$ ;  $Cl_2: 199,4$ ;  $CIF: 200,0$ ;  $N_2: 100,7$

$CIF_3$	$Cl_2$	$CIF$	$v_{CIF_3}$	$I_{Cl_2} + I_{CIF}$	$\bar{Q}_{CIF_3}$
1,3	200,7	196,1	0,27	1,96	0,138
3,9	203,2	188,6	0,24	1,96	0,122
6,2	205,5	181,7	0,22	1,96	0,112
8,3	207,6	175,4	0,21	1,96	0,107
10,2	209,6	169,4	0,16	1,96	0,082

ENSAYO Nº 40:  $T = 50,0$ ;  $I_o = 1,53$ ;  $Cl_2: 196,4$ ;  $CIF: 150,8$  (x)

$CIF_3$	$Cl_2$	$CIF$	$v_{CIF_3}$	$I_{Cl_2} + I_{CIF}$	$\bar{Q}_{CIF_3}$
1,3	197,7	146,9	0,065	1,53	0,043
3,2	199,6	141,2	0,060	1,53	0,039
4,9	201,3	136,1	0,055	1,53	0,036

ENSAYO Nº 46:  $T = 15,0$ ;  $I_o = 1,53$ ;  $Cl_2: 195,2$ ;  $CIF: 151,9$  (x)

$CIF_3$	$Cl_2$	$CIF$	$v_{CIF_3}$	$I_{Cl_2} + I_{CIF}$	$\bar{Q}_{CIF_3}$
0,8	196,0	149,5	0,16	1,53	0,10
2,9	198,1	143,2	0,13	1,53	0,085
5,3	200,5	136,0	0,11	1,53	0,072

ENSAYO Nº 47:  $T = 15,0$ ;  $I_o = 0,51$  y  $1,53$  (alternadamente con y sin rad);  $Cl_2: 194,0$ ;  $CIF: 152,4$  (x)

$CIF_3$	$Cl_2$	$CIF$	$v_{CIF_3}$	$I_{Cl_2} + I_{CIF}$	$\bar{Q}_{CIF_3}$
0,8	194,8	150,0	0,16	1,53	0,10
2,3	196,3	145,5	0,065	0,51	0,13
3,6	197,6	141,6	0,13	1,53	0,085
5,0	199,0	137,4	0,075	0,51	0,15
6,3	200,3	133,5	0,11	1,53	0,072
7,4	201,4	130,2	0,055	0,51	0,11
8,3	202,3	127,5	0,08	1,53	0,052
9,4	203,4	124,2	0,065	0,51	0,13
10,4	204,4	121,2	0,070	1,53	0,046
11,4	205,4	118,2	0,043	0,51	0,085
12,9	206,9	113,7	0,060	1,53	0,039
14,4	208,4	109,2	0,037	0,51	0,073
15,7	209,7	105,3	0,050	1,53	0,033

(x)  $I_0$ ,  $\alpha_{Cl_2}$  y  $\alpha_{ClF}$  corregidos por temperatura (secciones 2.5.4 y 2.5.2).

En lo que sigue se analizan los efectos de la presión de ClF, de la presión de Cl<sub>2</sub>, de la intensidad absorbida, de la presión total y de la temperatura sobre la reacción en estudio. En algunos casos se toman resultados de la sección anterior, que permitirán determinar el rango de validez de la ecuación de velocidad a obtenerse. La mayoría de los resultados es tomada de la tabla 10.

Tabla 10a: Efecto de la presión de ClF

En condiciones tales en que la única variable es (ClF), se determina el exponente  $\phi_{ClF}$  para una ecuación de velocidad del tipo:

$$v_{ClF_3} = K (ClF)^{\phi_{ClF}}$$

El exponente se obtiene de la relación:

$$\phi_{ClF} = \lg q_v / \lg q_{(ClF)}$$

donde  $q_v$  es el cociente de velocidades entre dos ensayos con presiones distintas de ClF y  $q_{(ClF)}$  es el cociente entre dichas presiones. Los otros símbolos utilizados tienen el mismo significado que en la tabla 10 y las unidades son las mismas. El cálculo se efectúa en forma exclusiva para ensayos llevados a cabo a 30,0°C.

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	$I_{Cl_2} + I_{ClF}$	$v_{ClF_3}$	$q_{(ClF)}$	$q_v$	$\phi_{ClF}$			
(32	0,3	200,8	49,1	1,53	0,003)	2,0	10	3,3			
36	0,4	198,8	48,2	1,53	0,004)						
35	1,1	201,6	98,1	1,53	0,035						
(39	4,6	200,3	137,8	1,53	0,090)				1,4	2,7	3,0
45	5,0	200,0	137,3	1,53	0,10)						
34	2,3	201,0	194,6	1,53	0,22				1,4	2,3	2,5
38	0,9	101,7	47,9	1,48	0,007 <sub>1</sub>	2,1	11	3,2			
37	0,8	102,8	99,0	1,48	0,08 <sub>0</sub>						
33	1,9	102,4	194,4	1,48	0,38				2,0	4,8	2,3
13 <sup>(x)</sup>	43,2	43,2	71,7	1,54	0,06	1,7	4,8	3,0			
11 <sup>(x)</sup>	43,5	43,5	121,2	1,56	0,29						
Promedio								2,9			
13 <sup>(x)</sup>	9,9	9,9	171,6	0,70	0,60	1,3	1,2	0,7			
11 <sup>(x)</sup>	9,5	9,5	223,2	0,73	0,70						

(x) Resultados tomados de la tabla 9

Tabla 10b: Efecto de la presión de Cl<sub>2</sub>

En forma análoga a la empleada en la tabla 10a se calcula el exponente  $\rho_{Cl_2}$  para una ecuación de velocidad del tipo:

$$v_{ClF_3} = K' (Cl_2)^{\rho_{Cl_2}}$$

Se define  $q_{(Cl_2)}$  al cociente de presiones de Cl<sub>2</sub> entre ensayos donde la única variable es la presión de cloro. El cálculo se efectúa en forma exclusiva para ensayos llevados a cabo a 30,0°C.

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	q <sub>(Cl<sub>2</sub>)</sub>	q <sub>v</sub>	ρ <sub>Cl<sub>2</sub></sub>
32	0,3	200,8	49,1	1,53	0,003	0,51	2	-1,0
36	0,4	198,8	48,2	1,53	0,004			
38	0,9	101,7	47,9	1,48	0,007 <sub>1</sub>			
35	1,1	201,6	98,1	1,53	0,035	0,51	2,3	-1,2
37	0,8	102,8	99,0	1,48	0,080			
34	2,3	201,0	194,6	1,53	0,22	0,51	1,7	-0,8
33	1,9	102,4	194,4	1,48	0,38			
Promedio								-1,0

Tabla 10c: Efecto de la intensidad absorbida

En forma análoga a la empleada en la tabla 10a se calcula el exponente  $\rho_I$  para una ecuación de velocidad del tipo:

$$v_{ClF_3} = K'' I^{\rho_I}$$

Se define  $q_I$  al cociente de intensidades entre ensayos donde la única variable es la intensidad absorbida.

Ensayos a 30,0°C:

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	q <sub>I</sub>	q <sub>v</sub>	ρ <sub>I</sub>
39	1,3	197,0	147,7	1,53	0,13	0,33	0,45	0,72
43	1,2	196,3	147,9	0,51	0,060			
39	3,2	198,9	142,0	1,53	0,11	0,33	0,50	0,63
43	3,5	198,6	141,0	0,51	0,055			
39	4,6	200,3	137,8	1,53	0,090	0,33	0,44	0,74
43	5,4	200,5	135,3	0,51	0,040			
Promedio								0,69

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	q <sub>I</sub>	q <sub>v</sub>	ε <sub>I</sub>
45 <sup>(x)</sup>	1,9	196,9	146,6	1,53	0,115	0,33	0,52	0,59
45	1,9	196,9	146,6	0,51	0,060			
45 <sup>(x)</sup>	4,0	199,0	140,3	1,53	0,10	0,33	0,45	0,72
45	4,0	199,0	140,3	0,51	0,045			
45 <sup>(x)</sup>	6,0	201,0	134,3	1,53	0,085	0,33	0,59	0,48
45	6,0	201,0	134,3	0,51	0,05			
45 <sup>(x)</sup>	7,7	202,7	129,2	1,53	0,065	0,33	0,71	0,31
45	7,7	202,7	129,2	0,51	0,045			
Promedio								0,53

## Ensayos a 15,0°C:

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	q <sub>I</sub>	q <sub>v</sub>	ε <sub>I</sub>
47 <sup>(x)</sup>	2,3	196,3	145,5	1,53	0,145	0,33	0,45	0,72
47	2,3	196,3	145,5	0,51	0,065			
47 <sup>(x)</sup>	5,0	199,0	137,4	1,53	0,12	0,33	0,63	0,42
47	5,0	199,0	137,4	0,51	0,075			
47 <sup>(x)</sup>	7,4	201,4	130,2	1,53	0,095	0,33	0,58	0,49
47	7,4	201,4	130,2	0,51	0,055			
47 <sup>(x)</sup>	9,4	203,4	124,2	1,53	0,075	0,33	0,87	0,13
47	9,4	203,4	124,2	0,51	0,065			
47 <sup>(x)</sup>	11,4	205,4	118,2	1,53	0,065	0,33	0,66	0,37
47	11,4	205,4	118,2	0,51	0,043			
47 <sup>(x)</sup>	14,4	208,4	109,2	1,53	0,055	0,33	0,67	0,36
47	14,4	208,4	109,2	0,51	0,037			
Promedio								0,42

(x) Valores interpolados.

**Tabla 10d: Efecto de la presión de gases inertes**

En condiciones tales en que la única variable es la presión de inertes, se determina el incremento porcentual de la velocidad de reacción provocado por el agregado de inertes (N<sub>2</sub>). Los símbolos utilizados tienen el mismo significado que en la tabla 10 y las unidades son las mismas. El cálculo se efectúa en forma exclusiva para ensayos llevados a cabo a 30,0°C.

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	%
39	1,3	197,0	147,7	-	1,53	0,13	+12
41	1,5	195,7	147,4	344,8	1,53	0,14 <sub>5</sub>	
45	3,0	198,0	143,3	-	1,53	0,10	+33
42	2,8	197,4	144,8	341,7	1,53	0,13 <sub>3</sub>	
13 <sup>(x)</sup>	0,6	0,6	199,5	-	0,26	0,24	-8
14 <sup>(x)</sup>	0,6	0,6	199,5	395,8	0,26	0,22	
13 <sup>(x)</sup>	2,2	2,2	194,7	-	0,35	0,40	+15
14 <sup>(x)</sup>	2,3	2,3	194,4	395,8	0,35	0,46	
13 <sup>(x)</sup>	14,4	14,4	158,1	-	0,87	0,59	+8
14 <sup>(x)</sup>	13,5	13,5	160,8	395,8	0,84	0,64	
13 <sup>(x)</sup>	25,9	25,9	123,6	-	1,21	0,42	+19
14 <sup>(x)</sup>	25,6	25,6	124,5	395,8	1,21	0,50	
13 <sup>(x)</sup>	32,8	32,8	102,9	-	1,37	0,24	+50
14 <sup>(x)</sup>	31,9	31,9	105,6	395,8	1,35	0,36	
13 <sup>(x)</sup>	38,8	38,8	84,9	-	1,47	0,13	+15
14 <sup>(x)</sup>	39,1	39,1	84,0	395,8	1,48	0,15	
13 <sup>(x)</sup>	44,7	44,7	67,2	-	1,56	0,04	+100
14 <sup>(x)</sup>	44,9	44,9	66,6	395,8	1,57	0,079	

(x) Resultados tomados de la tabla 9.

El análisis de los resultados de las tablas 10a a 10c muestra que, para presiones de Cl<sub>2</sub> y ClF del orden de 50 a 200mm, la velocidad de formación de ClF<sub>3</sub> toma aproximadamente la forma:

$$v_{ClF_3} = k' \frac{(ClF)^{3I^{\frac{1}{2}}}}{(Cl_2)} \quad , \quad \text{con } I = I_{Cl_2} + I_{ClF} \quad . \quad 3.2.2.I$$

Esta ecuación deja de verificarse a altas relaciones (ClF):(Cl<sub>2</sub>). En estas condiciones por lo menos el orden respecto de ClF decrece fuertemente (tabla 10a), hecho esperable si se tiene en cuenta que la eficiencia cuántica de formación de ClF<sub>3</sub> tiende a valores cercanos a la unidad a medida que se incrementa la relación (ClF):(Cl<sub>2</sub>) (secciones 3.2.1 y 3.2.3).

El efecto de la presión de inertes no es fácilmente correlacionable, por otra parte, con la relación (ClF):(Cl<sub>2</sub>) ya que los resultados están afectados por un fuerte error experimental (tabla 10d). De todas maneras puede observarse que en las condiciones en que se verifica la ecuación de velocidad

límite el efecto de la presión de inertes es positivo. La ecuación (I) debe modificarse por lo tanto a fin de tener en cuenta este efecto, el cual, a su vez, puede provenir exclusivamente de la existencia de alguno de los siguientes factores:

- a) el mecanismo contiene una o más etapas elementales en las que participa un tercer cuerpo ( $N_2$  o cualquiera de las especies existentes en el medio), o
- b) el mecanismo contiene una o más etapas heterogéneas en la que interviene la presión total afectando la difusión de alguna especie hacia la pared de la celda.

En cualquiera de los casos el efecto de la presión de inertes está ligado a un efecto más general de la presión total a la que contribuyen también los otros gases existentes en el medio:  $Cl_2$ ,  $ClF$  y  $ClF_3$ . La ecuación de velocidad debe modificarse de forma tal de reflejar la dependencia con la presión total mencionada. El problema es sin embargo sumamente complicado debido a que:

- 1) el orden respecto de la concentración de  $ClF$  es elevado;
- 2) la ecuación límite obtenida es sólo aproximada (sección 4.6.1) y se verifica en un rango de concentraciones limitado; y
- 3) si existe un efecto de tercer cuerpo (punto (a)), los distintos gases presentes contribuyen al mismo seguramente con distinta efectividad.

Como se verá más adelante es necesario además introducir ciertos factores de corrección en las velocidades (secciones 3.2.4 y 4.6).

#### Tabla 10e: Efecto de la temperatura

De acuerdo con lo discutido en la sección 2.5.4 acerca de la forma de expresar las intensidades y las velocidades de reacción cuando se relacionan ensayos a distintas temperaturas, se convierten las concentraciones y la velocidad de reacción a unidades molares. Dado que al efectuar la conversión no se obtienen por lo general concentraciones semejantes para ensayos realizados a igualdad de presiones parciales a distinta temperatura, se normalizan las velocidades de acuerdo con la ecuación de velocidad propuesta (ecuación 3.2.2.I), comparando los valores de  $v_{ClF_3}(Cl_2)/(ClF)^3$  para distintos ensayos. Se analizan dos series de experiencias con absorción prácticamente completa de la intensidad incidente, llevadas a cabo respectivamente con toda la luz (sin red) y con un tercio de la misma (con red); se eligen ensayos en los que se parte de presiones iniciales de aproximadamente 200mm de  $Cl_2$  y 150mm de  $ClF$  sin el agregado de gases inertes.

Ensayos llevados a cabo con toda la luz;  $I_{Cl_2} + I_{ClF} = 1,53$ .

ENSAYO	T.	ClF <sub>3</sub>	10 <sup>2</sup> ClF <sub>3</sub>	10 <sup>2</sup> Cl <sub>2</sub>	10 <sup>2</sup> ClF	10 <sup>5</sup> v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub> (Cl <sub>2</sub> )/(ClF) <sup>3</sup>
	K	mm	M	M	M	M.min <sup>-1</sup>	M <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>
39	303,2	1,3	0,007	1,043	0,782	0,69	0,150
		3,2	0,017	1,053	0,752	0,58	0,144
		4,6	0,024	1,061	0,729	0,49	0,131
44	303,2	0,6	0,003	1,043	0,792	0,64	0,134
45	303,2	0,7	0,004	1,036	0,95	0,69	0,142
		3,0	0,016	1,048	0,758	0,53	0,128
		5,0	0,026	1,055	0,727	0,53	0,146
		6,9	0,037	1,069	0,696	0,37	0,117
		8,4	0,044	1,076	0,673	0,32	0,113
Promedio							0,134
40	323,2	1,3	0,006	0,982	0,729	0,32	0,081
		3,2	0,016	0,991	0,701	0,30	0,086
		4,9	0,024	0,999	0,676	0,27	0,087
Promedio							0,085
46	288,2	0,8	0,004	1,091	0,832	0,89	0,169
		2,9	0,016	1,103	0,797	0,72	0,162
		5,3	0,030	1,116	0,757	0,61	0,157
47	288,2	0,8	0,004	1,084	0,835	0,89	0,166
		3,6	0,020	1,100	0,788	0,72	0,162
		6,3	0,035	1,115	0,743	0,61	0,166
		8,3	0,046	1,126	0,710	0,45	0,142
		10,4	0,058	1,138	0,675	0,39	0,144
		12,9	0,072	1,152	0,633	0,33	0,150
		15,7	0,087	1,168	0,586	0,28	0,163
Promedio							0,158

Ensayos llevados a cabo con la tercera parte de la luz;  $I_{Cl_2} + I_{ClF} = 0,51$ .

43	303,2	1,2	0,006	1,039	0,783	0,32	0,069
		3,5	0,019	1,051	0,746	0,29	0,073
		5,4	0,029	1,061	0,716	0,21	0,061
45	303,2	1,9	0,010	1,042	0,776	0,32	0,071
		4,0	0,021	1,053	0,743	0,24	0,062
		6,0	0,031	1,064	0,711	0,26	0,077
		7,7	0,041	1,073	0,684	0,24	0,080
Promedio							0,070
47	288,2	2,3	0,013	1,093	0,810	0,36	0,074
		5,0	0,028	1,108	0,765	0,42	0,104
		7,4	0,041	1,121	0,725	0,31	0,091
		9,4	0,052	1,132	0,692	0,36	0,123
		11,4	0,063	1,144	0,658	0,24	0,096
		14,4	0,080	1,160	0,608	0,21	0,108
16,9	0,094	1,174	0,566	0,17	0,110		

El análisis de la tabla 10e muestra que el coeficiente de temperatura de la reacción, definido como:

$$c = \frac{k_{T+10}^e - k_T^e}{k_T^e},$$

donde  $k_T^e$  es la constante de velocidad a temperatura  $T$  y  $k_{T+10}^e$  la misma constante a una temperatura superior a  $T$  en  $10^\circ\text{C}$ , es negativo y su valor oscila alrededor de:

$$c = -0,15 \pm 0,05.$$

Expresando la constante de velocidad en la forma:

$$k^e = A \exp(-E/RT),$$

puede obtenerse una energía de activación global,  $E$ , cuyo valor oscila alrededor de:

$$E = -3,4 \pm 1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}.$$

### 3.2.3.- Otros ensayos

En los ensayos nº 132 y nº 137 se parte de  $\text{ClF}$  en presencia de  $\text{Cl}_2$  a una alta relación  $(\text{ClF}):(\text{Cl}_2)$ , cuyo valor es respectivamente 6 y 12, conduciendo los mismos hasta obtener una alta conversión de  $\text{ClF}_3$  en forma tal de estudiar el efecto de la intensidad absorbida en todo el rango de relaciones  $(\text{ClF}):(\text{Cl}_2)$ . Los resultados obtenidos se representan en las tablas 11 y 11a.

Tabla 11: Ensayos nº 132 y nº 137

Ver tabla 9 para el significado de los símbolos utilizados y la forma de efectuar los cálculos. Las unidades usadas son las mismas que en la tabla 7.

ENSAYO Nº 132:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 0,65$  y  $1,96$  (alternadamente con y sin red);  $\text{Cl}_2$ : 99,7;  $\text{ClF}$ : 594,3

$\text{ClF}_3$	$\text{Cl}_2$	$\text{ClF}$	$v_{\text{ClF}_3}$	$I_{\text{Cl}_2} + I_{\text{ClF}}$	$\bar{Q}_{\text{ClF}_3}$
7,8	107,5	571,1	1,52	1,92	0,79
17,0	116,7	543,5	0,52	0,64	0,81
25,7	125,4	517,4	1,37	1,93	0,71
68,2	167,9	389,9	0,95	1,94	0,49
74,2	173,9	371,9	0,36	0,65	0,56
79,9	179,6	354,8	0,83	1,94	0,43



109,0	208,7	267,5	0,47	1,94	0,24
112,2	211,9	257,9	0,19	0,65	0,29
115,2	214,9	248,9	0,43	1,94	0,22
132,6	232,3	196,7	0,23	1,94	0,12
134,3	234,0	191,6	0,11	0,65	0,17
135,9	235,6	186,8	0,20	1,95	0,10
147,6	247,3	151,7	0,10	1,95	0,052
148,6	248,3	148,7	0,055	0,65	0,085
149,8	249,5	145,1	0,11	1,95	0,056

ENSAYO Nº 137: T = 30,0; I<sub>0</sub>: 0,48 y 1,45 (alternadamente con y sin red); C1<sub>2</sub>: 50,0; C1F: 599,2

C1F <sub>3</sub>	C1 <sub>2</sub>	C1F	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>C1<sub>2</sub></sub> +I <sub>C1F</sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>
0,7	50,7	597,1	1,4	1,26	1,11
2,1	52,1	592,9	0,43	0,42	1,02
3,3	53,3	589,3	1,1	1,28	0,86
23,7	73,7	528,1	1,15	1,35	0,85
26,0	76,0	521,2	0,40	0,45	0,88
28,5	78,5	513,7	1,25	1,36	0,92
48,5	98,5	453,7	1,00	1,40	0,72
51,8	101,8	443,8	0,40	0,47	0,86
55,2	105,2	433,6	1,07	1,42	0,76
73,1	123,1	379,9	0,87	1,41	0,62
76,7	126,7	369,1	0,52	0,47	0,68
80,2	130,2	358,6	0,80	1,42	0,56

Tabla 11a: Efecto de la intensidad absorbida

Ver tabla 10c para el significado de los símbolos utilizados.

ENSAYO	C1F <sub>3</sub>	C1 <sub>2</sub>	C1F	I <sub>C1<sub>2</sub></sub> +I <sub>C1F</sub>	v <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	I <sub>C1F<sub>3</sub></sub>	q <sub>I</sub>	q <sub>v</sub>	ϕ <sub>I</sub>
132(x)	17,0	116,7	543,5	1,92	1,45	0,75	0,33	0,36	0,92
132	17,0	116,7	543,5	0,64	0,52	0,81			
132(x)	74,2	173,9	371,9	1,94	0,89	0,46	0,33	0,40	0,83
132	74,2	173,9	371,9	0,65	0,36	0,56			

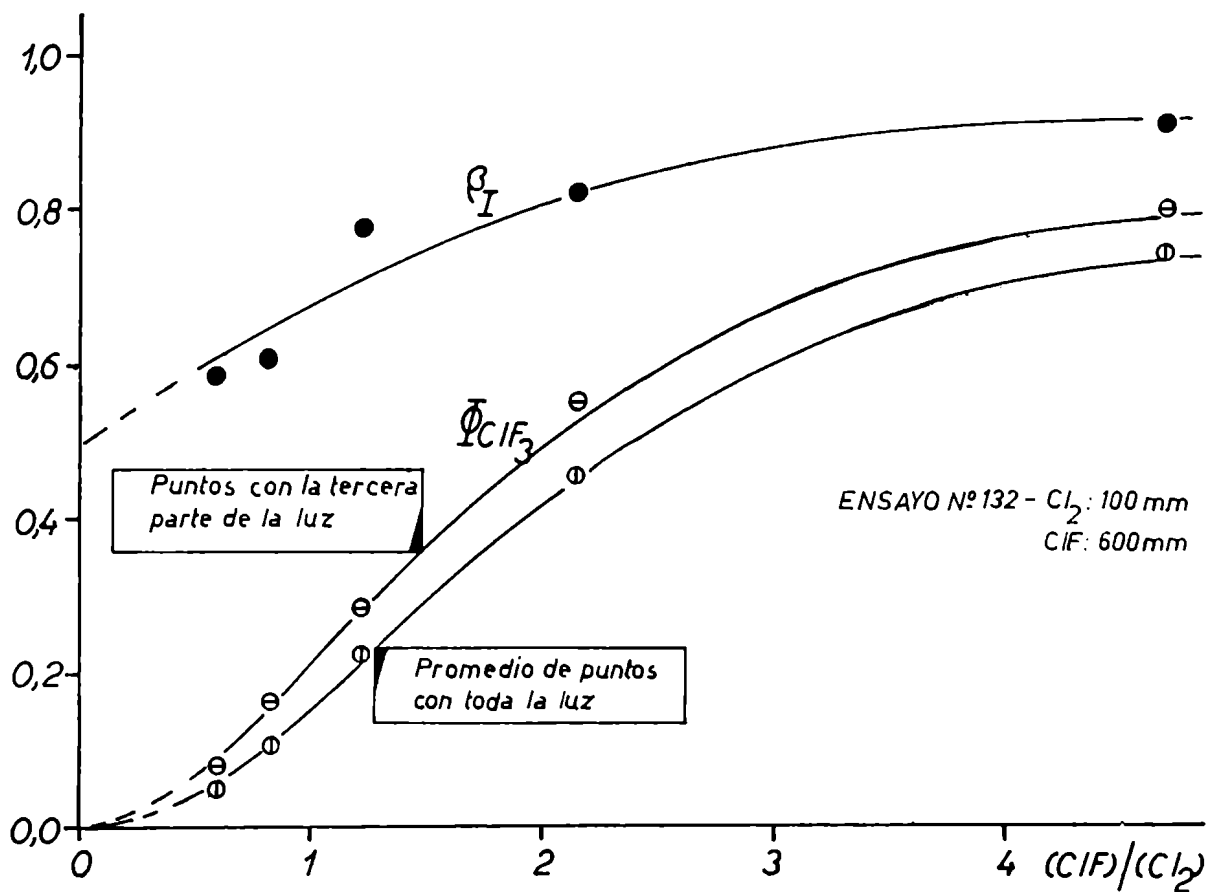
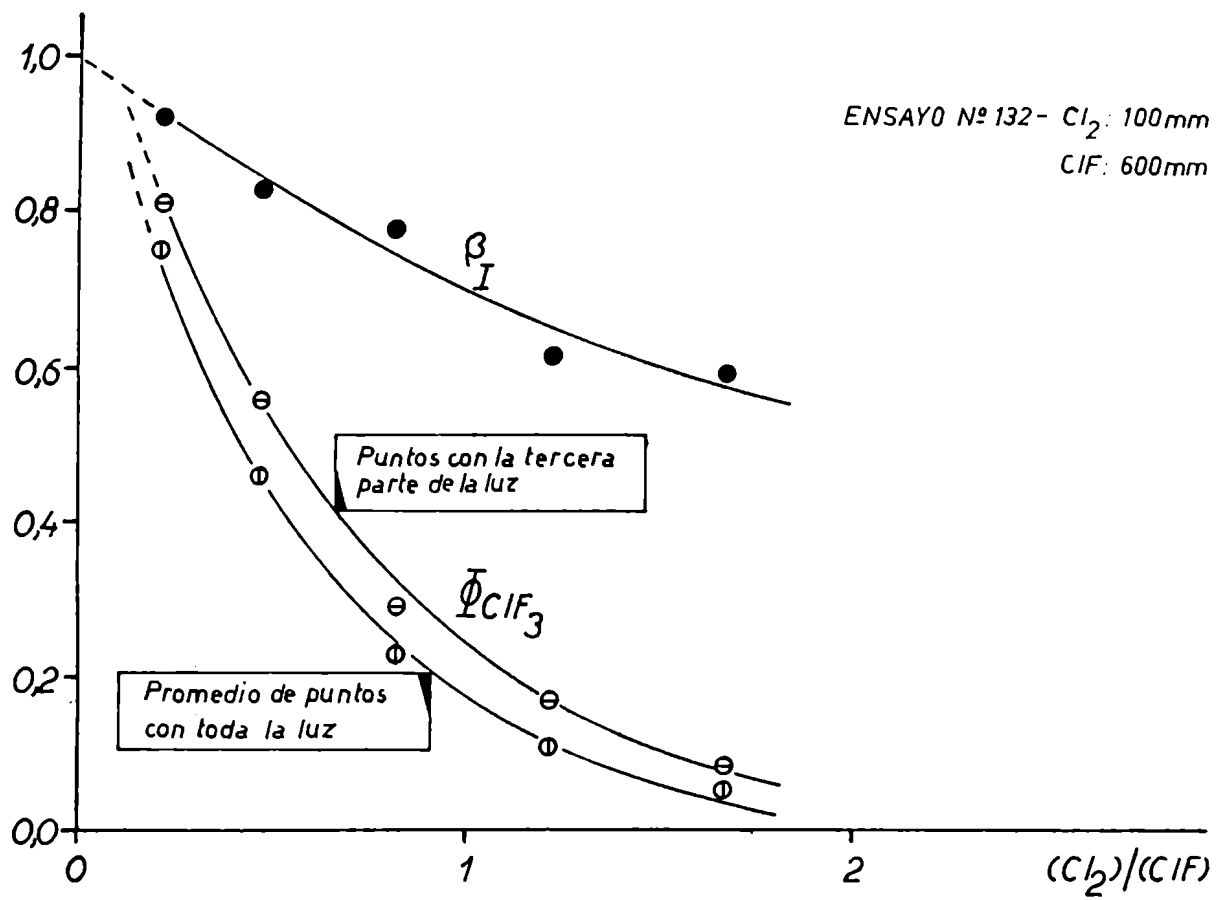


FIG. 10 - EFECTO DE LA INTENSIDAD ABSORBIDA

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	I <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	q <sub>I</sub>	q <sub>v</sub>	φ <sub>I</sub>
132 <sup>(x)</sup>	112,2	211,9	257,9	1,94	0,45	0,23	0,33	0,42	0,78
132	112,2	211,9	257,9	0,65	0,19	0,29			
132 <sup>(x)</sup>	134,3	234,0	191,6	1,94	0,21 <sub>5</sub>	0,11	0,33	0,51	0,61
132	134,3	234,0	191,6	0,65	0,11	0,17			
132 <sup>(x)</sup>	148,6	248,3	148,7	1,95	0,10 <sub>5</sub>	0,05 <sub>4</sub>	0,33	0,52	0,59
132	148,6	248,3	148,7	0,65	0,05 <sub>5</sub>	0,08 <sub>5</sub>			
137 <sup>(x)</sup>	2,1	52,1	592,9	1,27	1,2 <sub>5</sub>	0,99	0,33	0,34	0,97
137	2,1	52,1	592,9	0,42	0,43	1,02			
137 <sup>(x)</sup>	26,0	75,0	521,2	1,35	1,2	0,88	0,33	0,33	1,00
137	26,0	75,0	521,2	0,45	0,4	0,88			
137 <sup>(x)</sup>	51,8	101,8	443,8	1,40	1,0 <sub>3</sub>	0,74	0,33	0,39	0,85
137	51,8	101,8	443,8	0,47	0,40	0,86			
137 <sup>(x)</sup>	76,7	126,7	369,1	1,41	0,83	0,59	0,33	0,39	0,85
137	76,7	126,7	369,1	0,47	0,32	0,68			

(x) Valores interpolados.

A partir de los resultados de la tabla 11a se construye la figura 10, donde se observa que con muy buena aproximación los límites de φ<sub>I</sub> para altas y bajas relaciones (ClF):(Cl<sub>2</sub>) son, respectivamente, 1 y 0,5. La eficiencia cuántica de formación de ClF<sub>3</sub> tiende a 1 o a valores mayores que la unidad a altas relaciones (ClF):(Cl<sub>2</sub>), resultado coincidente con los de la figura 9.

### 3.2.4.- Verificación de la ecuación límite

A partir de la ecuación de velocidad límite (ecuación 3.2.2.I) se obtiene:

$$k' = \frac{v_{ClF_3} (Cl_2)}{I^{\frac{1}{2}} (ClF)^3} \quad 3.2.4.I$$

El segundo miembro de esta igualdad debe mantenerse por lo tanto aproximadamente constante en el intervalo en que la ecuación de velocidad es válida (El efecto de la presión total se estudiará más adelante).

En la tabla 12 se calculan los valores de k' correspondientes a la to-

talidad de los ensayos realizados en el sistema  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$  a  $30,0^\circ\text{C}$ .

Tabla 12: Verificación de la ecuación de velocidad límite

A partir de las tablas 9, 10 y 11 se obtienen los valores correspondientes a ensayos llevados a cabo a  $30,0^\circ\text{C}$ . Las concentraciones están dadas en mm y las velocidades e intensidades absorbidas en  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

ENSAYO	$\text{ClF}_3$	$\text{Cl}_2$	$\text{ClF}$	$\text{N}_2$	$v_{\text{ClF}_3}$	$I_{\text{Cl}_2} + I_{\text{ClF}}$	$\frac{10^6 v_{\text{ClF}_3} (\text{Cl}_2)}{I^{\frac{1}{3}} (\text{ClF})^3}$
11	1,2	1,2	248,1	-	0,40	0,35	(0,05)
	3,6	3,6	240,9		0,57	0,47	(0,21)
	6,2	6,2	233,1		0,60	0,59	(0,38)
	9,5	9,5	223,2		0,70	0,73	(0,70)
	13,2	13,2	212,1		0,80	0,87	(1,19)
	17,2	17,2	200,1		0,78	1,00	(1,67)
	21,0	21,0	188,7		0,76	1,11	(2,25)
	24,6	24,6	177,9		0,66	1,21	(2,62)
	29,2	29,2	164,1		0,60	1,31	(3,46)
	34,8	34,8	147,3		0,52	1,42	4,75
	38,5	38,5	136,2		0,42	1,49	5,24
	40,4	40,4	130,5		0,36	1,52	5,31
	43,5	43,5	121,2		0,29	1,56	5,67
13	0,6	0,6	199,5	-	0,24	0,26	(0,04)
	2,2	2,2	194,7		0,40	0,35	(0,20)
	4,4	4,4	188,1		0,48	0,46	(0,47)
	7,0	7,0	180,3		0,56	0,58	(0,88)
	9,9	9,9	171,6		0,60	0,70	(1,41)
	14,4	14,4	158,1		0,59	0,87	(2,15)
	18,7	18,7	145,2		0,54	1,01	(3,28)
	21,3	21,3	137,4		0,50	1,09	(3,93)
	23,7	23,7	130,2		0,44	1,16	4,39
	25,9	25,9	123,6		0,42	1,21	5,24
	27,8	27,8	117,9		0,34	1,26	5,14
	29,4	29,4	113,1		0,32	1,30	5,70
	30,9	30,9	108,6		0,28	1,33	5,86
	32,8	32,8	102,9		0,24	1,37	6,17
35,0	35,0	96,3		0,19	1,41	6,27	

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	I <sub>Cl<sub>2</sub>+I<sub>ClF</sub></sub>	$\frac{10^6 v_{ClF_3} (Cl_2)}{I^{\frac{1}{2}} (ClF)^3}$
13	36,7	36,7	91,2	-	0,16	1,44	6,45
	38,8	38,8	84,9	-	0,13	1,47	6,80
	41,2	41,2	77,7	-	0,08	1,51	5,72
	43,2	43,2	71,7	-	0,06	1,54	5,67
	44,7	44,7	67,2	-	0,04	1,56	4,72
38	0,9	101,7	47,9	-	0,007 <sub>1</sub>	1,48	5,40
37	0,8	102,8	99,0	-	0,08 <sub>0</sub>	1,48	6,97
	2,9	104,9	92,7	-	0,06 <sub>5</sub>	1,49	7,01
	5,3	107,3	85,5	-	0,05 <sub>5</sub>	1,49	7,74
24	2,0	102,7	194,8	-	0,39	1,94	3,89
	5,7	106,4	186,7	-	0,35	1,95	4,10
	9,0	109,7	173,8	-	0,31	1,95	4,64
	11,8	112,5	165,4	-	0,25	1,96	4,44
	14,3	115,0	157,9	-	0,25	1,96	5,22
	16,6	117,3	151,0	-	0,21	1,96	5,11
	18,6	119,3	145,0	-	0,19	1,96	5,31
	20,4	121,1	139,6	-	0,17	1,97	5,39
	22,0	122,7	134,8	-	0,16	1,97	5,71
	23,5	124,2	130,3	-	0,13	1,97	5,20
33	1,9	102,4	194,4	-	0,38	1,48	4,35
	5,6	106,1	183,3	-	0,36	1,49	5,08
32	0,3	200,8	49,1	-	0,003	1,53	4,11
36	0,4	198,8	48,2	-	0,003 <sub>9</sub>	1,53	5,60
35	1,1	201,6	98,1	-	0,035	1,53	6,04
	3,1	203,6	92,1	-	0,032	1,53	6,74
39	1,3	197,0	147,7	-	0,13	1,53	6,43
	3,2	198,9	142,0	-	0,11	1,53	6,18
	4,6	200,3	137,8	-	0,09 <sub>0</sub>	1,53	5,57
44	0,6	197,0	149,6	-	0,12	1,53	5,71
34	2,3	201,0	194,6	-	0,22	1,53	4,85
	6,9	205,6	180,8	-	0,19	1,53	5,34

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	$\frac{10^6 v_{ClF_3} (Cl_2)}{I^{\frac{1}{2}}(ClF)^3}$
--------	------------------	-----------------	-----	----------------	------------------------------	---	--

Ensayos con intensidad reducida o variable:

43	1,2	196,3	147,9	-	0,060	0,51	5,10
	3,5	198,6	141,0		0,055	0,51	5,46
	5,4	200,5	135,3		0,040	0,51	4,53
45	0,7	195,7	150,2	-	0,13	1,53	6,07
	1,9	196,9	146,6		0,06	0,51	5,25
	3,0	198,0	143,3		0,10	1,53	5,44
	4,0	199,0	140,3		0,04 <sub>5</sub>	0,51	4,54
	5,0	200,0	137,3		0,10	1,53	6,25
	6,0	201,0	134,3		0,05	0,51	5,81
	6,9	201,9	131,6		0,07	1,53	5,01
	7,7	202,7	129,2		0,04 <sub>5</sub>	0,51	5,92
	8,4	203,4	127,1		0,06	1,53	4,81
137	0,7	50,7	597,1	-	1,4	1,26	(0,30)
	2,1	52,1	592,9		0,43	0,42	(0,17)
	3,3	53,3	589,3		1,1	1,28	(0,25)
	23,7	73,7	528,1		1,1 <sub>5</sub>	1,35	(0,49)
	26,0	76,0	521,2		0,40	0,45	(0,32)
	28,5	78,5	513,7		1,2 <sub>5</sub>	1,36	(0,62)
	48,5	98,5	453,7		1,0 <sub>0</sub>	1,40	(0,89)
	51,8	101,8	443,8		0,40	0,47	(0,68)
	55,2	105,2	433,6		1,0 <sub>7</sub>	1,41	(1,16)
	73,1	123,1	379,9		0,87	1,41	(1,63)
	76,7	126,7	369,1		0,32	0,47	(1,18)
	80,2	130,2	358,6		0,80	1,42	(1,89)
	132	7,8	107,5	571,1	-	1,52	1,92
17,0		116,7	543,5		0,52	0,64	(0,47)
25,7		125,4	517,4		1,37	1,93	(0,89)
68,2		167,9	389,9		0,95	1,94	(1,93)
74,2		173,9	371,9		0,36	0,65	(1,51)
79,9		179,6	354,8		0,83	1,94	(2,38)
109,0		208,7	267,5		0,47	1,94	(3,66)

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	$\frac{10^6 v_{ClF_3} (Cl_2)}{I^{\frac{1}{2}}(ClF)^3}$
132	112,2	211,9	257,9	-	0,19	0,65	(2,91)
	115,2	214,9	248,9		0,43	1,94	(4,28)
	132,6	232,3	196,7		0,23	1,94	5,01
	134,3	234,0	191,6		0,11	0,65	4,54
	135,9	235,6	186,8		0,20	1,95	5,16
	147,6	247,3	151,7		0,10	1,95	5,06
	148,6	248,3	148,7		0,05 <sub>5</sub>	0,65	5,15
	149,8	249,5	145,1		0,11	1,95	6,39

Ensayos con agregado de N<sub>2</sub>:

14	0,6	0,6	199,5	395,8	0,22	0,26	(0,03)
	2,3	2,3	194,4		0,46	0,35	(0,24)
	4,7	4,7	187,2		0,52	0,47	(0,54)
	9,8	9,0	174,3		0,59	0,67	(1,23)
	13,5	13,5	160,8		0,64	0,84	(2,27)
	16,8	16,8	150,9		0,68	0,95	(3,41)
	20,0	20,0	141,3		0,60	1,05	(4,15)
	22,9	22,9	132,6		0,56	1,14	(5,15)
	25,6	25,6	124,5		0,50	1,21	(6,03)
	27,9	27,9	117,6		0,42	1,26	6,42
	30,0	30,0	111,3		0,42	1,31	7,98
	31,9	31,9	105,6		0,36	1,35	8,39
	33,6	33,6	100,5		0,32	1,38	9,02
	35,8	35,8	93,9		0,26	1,42	9,43
	39,1	39,1	84,0		0,20	1,48	10,85
	42,0	42,0	75,3		0,11	1,52	8,78
	44,9	44,9	66,6		0,079	1,57	9,58
	47,5	47,5	58,8		0,036	1,60	6,65
	48,8	48,8	54,9		0,020	1,62	4,63
41	1,5	195,7	147,4	344,8	0,14 <sub>5</sub>	1,53	7,16
	4,4	198,6	138,7		0,14 <sub>5</sub>	1,53	8,73
	7,0	201,2	130,9		0,12	1,53	8,70
	9,3	203,5	124,0		0,10 <sub>5</sub>	1,53	9,06
	11,2	205,4	118,3		0,08 <sub>5</sub>	1,53	8,53

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	I <sub>Cl<sub>2</sub>+ClF</sub>	$\frac{10^6 v_{ClF_3} (Cl_2)}{I^{\frac{1}{3}} (ClF)^3}$
42	2,8	197,4	144,8	341,7	0,13 <sub>3</sub>	1,53	6,99
	5,2	200,6	135,2		0,11 <sub>5</sub>	1,53	7,55
	7,3	202,7	128,9		0,10	1,53	7,65
129	1,3	200,7	196,1	100,7	0,27	1,96	5,13
	3,8	203,2	188,6		0,24	1,96	5,19
	6,1	205,5	181,7		0,22	1,96	5,38
	8,2	207,6	175,4		0,21	1,96	5,77
	10,2	209,6	169,4		0,16	1,96	4,93

A partir de los resultados de la tabla 12 se observa que los valores calculados de  $v_{ClF_3} (Cl_2) / I^{\frac{1}{3}} (ClF)^3$  pueden dividirse en dos zonas bien definidas:

a) en los ensayos en los que se parte de altas relaciones (ClF):(Cl<sub>2</sub>) se observa que esta función aumenta constantemente con la conversión partiendo inicialmente de valores comparativamente bajos (puntos entre paréntesis en la tabla 12), y

b) en dichos ensayos y a partir de cierta conversión se llega a valores más o menos constantes, coincidentes en líneas generales con los valores obtenidos por los ensayos restantes. Las fluctuaciones y tendencias observadas en los valores de este grupo pueden ser divididas a su vez en la siguiente forma:

1) fluctuaciones debidas a error experimental, no correlacionables con las presiones de los gases presentes,

2) tendencia al aumento de los valores calculados a medida que aumenta la conversión en un mismo ensayo seguida en algunos por una marcada disminución (ensayos nº 13 y nº 14), y

3) en los ensayos realizados con agregado de N<sub>2</sub> se observan en general valores más altos que en los que no existe dicho gas, a igualdad de presiones de los gases restantes e intensidad luminosa.

El efecto positivo de N<sub>2</sub> podría estar relacionado con la tendencia indicada en el punto (2); es posible sin embargo que esta tendencia se deba asimismo a que la forma de la ecuación límite sea en realidad más compleja que la postulada (ver sección 4.6.1).



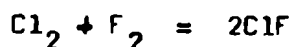
Por otra parte, la disminución de los valores calculados observada en los últimos puntos de los ensayos nº 13 y nº 14 está ligada seguramente a la existencia en estos ensayos de presiones relativamente altas de  $\text{ClF}_3$ . En efecto, en estas condiciones parte del  $\text{ClF}_3$  formado es subsecuentemente fotolizado con formación de radicales  $\text{ClF}_2$  y  $\text{F}$ . Dado que la eficiencia cuántica de formación de  $\text{ClF}_3$  es baja en estos ensayos, sólo una pequeña fracción de dichos radicales conduce nuevamente a la formación de  $\text{ClF}_3$ . La velocidad de formación de  $\text{ClF}_3$  sería, de no producirse este efecto, algo mayor que la observada; su valor puede calcularse en primera aproximación según:

$$v_{\text{ClF}_3}^i = v_{\text{ClF}_3} + I_{\text{ClF}_3} \quad , \quad 3.2.4.11$$

donde el término  $I_{\text{ClF}_3}$  representa la velocidad de fotólisis de  $\text{ClF}_3$ ; la corrección se efectuará en la sección 4.6.1.

### 3.3.- Formación de ClF y ClF<sub>3</sub> a partir de Cl<sub>2</sub> y F<sub>2</sub> en presencia de ClF

La reacción de formación de ClF a partir de sus elementos:



fue estudiada por diversos autores por vía térmica (14) y fotoquímica (15), sin llegarse en ningún caso a explicaciones satisfactorias de los resultados experimentales (ver capítulo 5). Es por ello y dado que su estudio complementa los resultados obtenidos en los sistemas F<sub>2</sub>, ClF, ClF<sub>3</sub> y Cl<sub>2</sub>, ClF, ClF<sub>3</sub>, que se realizaron experiencias destinadas a determinar la ecuación de velocidad que rige este proceso.

La experiencia muestra que en ciertas condiciones (en general cuando los ensayos se efectúan con presiones de ClF mayores a 40mm) los ensayos transcurren con disminución en la presión total, hecho indicativo de la formación de ClF<sub>3</sub>; en este caso no se intentó el análisis espectroscópico para demostrar efectivamente la formación de este producto debido a que:

- a) las cantidades formadas son muy pequeñas, y
- b) la velocidad de formación de ClF<sub>3</sub> en ensayos que transcurren con disminución de la presión total es comparable con la que se obtiene en ensayos llevados a cabo con cantidades similares de Cl<sub>2</sub> y ClF en ausencia de F<sub>2</sub> (sección 3.2.2).

Tal como se mencionara en la sección 2.2, la reacción se sigue por destilación fraccionada de la mezcla resultante luego de la irradiación. La destilación se lleva a cabo en la "U" de cuarzo conectada a la celda de reacción (figura 2), la que es a tal efecto enfriada a la temperatura del aire líquido. Luego de la irradiación de la mezcla reaccionante durante un período de tiempo predeterminado, se abre la válvula de la celda de reacción y, evacuando el volátil continuamente, se hace circular el contenido de la misma lentamente a través de la "U", expandiendo luego el condensado sobre la "U" y la celda de reacción; el proceso se repite hasta obtener presión constante. El condensado finalmente obtenido se compone de Cl<sub>2</sub>, ClF y eventualmente ClF<sub>3</sub>; como fracción volátil se eliminan a su vez F<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> en los casos en que previamente se agregan dichos gases (en la figura 3, sección 2.3, pueden observarse las presiones de vapor de estos compuestos en función de la temperatura).

La separación obtenida por esta vía es cuantitativa, siendo la exactitud de las destilaciones superior a la de la medición de la presión, como se

comprobara por destilación de muestras de composición conocida.

Dado que la "U" se halla ubicada fuera de la zona de reacción compuesta por la celda y su espacio muerto, se corrige el valor de la presión final de condensables obtenida,  $P_c$ , a fin de compararla con la presión inicial total, multiplicándola por la relación:

$$\frac{\text{volumen de la celda} + \text{volumen de la "U"}}{\text{volumen de la celda}}$$

de modo de calcular la presión de condensables,  $P'_c$ , que se obtendría si estos estuvieran contenidos totalmente dentro de la zona de reacción (se supone comportamiento ideal de los gases). Esta relación vale 1,040 a 30,0°C y 1,042 a 50,0°C, resultados obtenidos por expansión de gases contenidos en la zona de reacción sobre la "U". La variación registrada con la temperatura se debe a que la "U" se encuentra fuera del sector termostatzado; pequeñas fluctuaciones producidas por variación de la temperatura ambiente no son tenidas en cuenta.

En resumen, para cada ensayo se determinen la variación de presión total,  $\Delta P$ , y la presión corregida de condensables,  $P'_c$ . La primera está ligada a la variación de presión de  $\text{ClF}_3$  mediante la ecuación 3.IV, que se repite aquí en la forma:

$$\Delta(\text{ClF}_3) = - \Delta P \quad . \quad 3.3.I$$

La presión corregida de condensables puede expresarse como:

$$\begin{aligned} P'_c &= (\text{Cl}_2)_f + (\text{ClF})_f + (\text{ClF}_3)_f \\ &= (\text{Cl}_2)_o + (\text{ClF})_o + (\text{ClF}_3)_o + \Delta(\text{Cl}_2) + \Delta(\text{ClF}) + \Delta(\text{ClF}_3) \end{aligned} \quad 3.3.II$$

(los subíndices (o) y (f) representan respectivamente las presiones parciales existentes antes y después de la irradiación).

A partir de las ecuaciones II y 3.I (balance de cloro) puede obtenerse, luego de despejar en ambas  $\Delta(\text{Cl}_2)$ , igualar e introducir la ecuación I:

$$\Delta(\text{ClF}) = 2P'_c - 2((\text{Cl}_2)_o + (\text{ClF})_o + (\text{ClF}_3)_o) + \Delta P \quad . \quad 3.3.III$$

Dado que los ensayos se efectúan en ausencia inicial de  $\text{ClF}_3$ , la ecuación III se reduce a:

$$\Delta(\text{ClF}) = 2P'_c - 2((\text{Cl}_2)_o + (\text{ClF})_o) + \Delta P \quad , \quad 3.3.IV$$

y en caso de no observarse variación de presión total, a:

$$\Delta(\text{ClF}) = 2P_c' - 2((\text{Cl}_2)_0 + (\text{ClF})_0) \quad 3.3.V$$

La ecuación V permite describir la reacción en caso de no existir variación en la presión total y las ecuaciones I y IV en los casos en los que se forma  $\text{ClF}_3$ .

El error de determinación de  $\Delta(\text{ClF})$  es comparativamente mayor que el error en la determinación de  $\Delta(\text{ClF}_3)$ , el cual oscila alrededor de 0,2mm según la ecuación I y el error estimado en la determinación de la presión (sección 2.1), ascendiendo a 0,4 y 0,6mm respectivamente en ensayos en los que no se agrega y se agrega inicialmente ClF.

Las variaciones de concentración de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{F}_2$  se obtienen respectivamente a partir de los balances de cloro y flúor (ecuaciones 3.I y 3.II), que pueden reescribirse en la forma:

$$\Delta(\text{Cl}_2) = -\frac{1}{2} \Delta(\text{ClF}) - \frac{1}{2} \Delta(\text{ClF}_3) \quad , \quad \text{y} \quad 3.3.VI$$

$$\Delta(\text{F}_2) = -\frac{1}{2} \Delta(\text{ClF}) - \frac{3}{2} \Delta(\text{ClF}_3) \quad . \quad 3.3.VII$$

Los resultados anteriores son válidos aún en los casos en que se agrega  $\text{N}_2$ , ya que su presencia no altera los balances de que se partiera en la deducción. En los casos en que se agrega  $\text{O}_2$ , los mismos son válidos en tanto no exista formación de compuestos estables distintos de los mencionados.

Extrapolando resultados anteriores puede descartarse la formación de  $\text{ClF}_5$ .

Para la reacción llevada a cabo en estas condiciones, la no existencia de variación de la presión total en mezclas no irradiadas, no es indicio de la ausencia de contribución térmica. Se realizaron por lo tanto experiencias destinadas a evaluar posibles contribuciones térmicas, cuyos resultados se proporcionan en la tabla 13.

Tabla 13: Efectos térmicos en el sistema  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ , ClF

Las siguientes experiencias se llevan a cabo en ausencia de radiación incidente. Las variaciones de presión de reactivos y productos se obtienen por aplicación de las ecuaciones 3.3.I, 3.3.IV, 3.3.VI y 3.3.VII partiendo de los datos experimentales suministrados en el capítulo 7; a partir de ellas y de los valores iniciales se calculan los valores medios de presiones parciales.  $v_{\text{ClF}}$  y  $v_{\text{ClF}_3}$  se calculan respectivamente como  $\Delta(\text{ClF})/\Delta t$  y  $\Delta(\text{ClF}_3)/\Delta t$ . La temperatura está dada en  $^{\circ}\text{C}$ , las presiones en mm,  $\Delta t$  en min y las velocidades en  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

ENSAYO Nº 145: T = 30,0; Cl<sub>2</sub>: 351,8; F<sub>2</sub>: 346,1

$\Delta t$	$\Delta P$	$P'_c$	$\Delta(ClF)$	$\Delta(ClF_3)$	$(Cl_2)$	$(F_2)$	$(ClF)$	$v_{ClF}$	$v_{ClF_3}$
300	0,0	355,3	7,0	0,0	350,0	344,3	3,5	0,023	0,000

Ensayo nº 146: T = 50,0; Cl<sub>2</sub>: 350,6; F<sub>2</sub>: 344,8

$\Delta t$	$\Delta P$	$P'_c$	$\Delta(ClF)$	$\Delta(ClF_3)$	$(Cl_2)$	$(F_2)$	$(ClF)$	$v_{ClF}$	$v_{ClF_3}$
300	-0,2	356,1	11,0	0,2	345,4	339,4	4,7	0,037	0,001

Como se observará en las próximas secciones la contribución térmica es en la mayoría de los casos despreciable. En lo que respecta a la formación de ClF, esto es particularmente válido si se tiene en cuenta que los ensayos cuyos resultados se observan en la tabla 13 son realizados partiendo de presiones de Cl<sub>2</sub> y F<sub>2</sub> mayores por lo general a las empleadas en los ensayos realizados por vía fotoquímica; se parte a su vez de mezclas que no contienen ClF, cuyo efecto fuertemente inhibitor será discutido más adelante (sección 3.3.1). En cuanto a la formación de ClF<sub>3</sub>, la variación de presión total producida en el ensayo nº 146 es del orden del error experimental.

Las condiciones de trabajo empleadas en el estudio de este sistema son las siguientes: La mayoría de los ensayos fue realizada a 30,0°C, habiéndose efectuado experiencias a 50,0°C. Las presiones iniciales de Cl<sub>2</sub> y F<sub>2</sub> fueron variadas respectivamente en el rango de 20 a 600mm y de 10 a 450mm, habiéndose efectuado la mayoría de los ensayos en el rango de 25 a 200mm de F<sub>2</sub>, con una presión constante de Cl<sub>2</sub> de 200mm. La presión de ClF fue variada en el rango de 0 a 200mm. Algunos ensayos tienen como fin evaluar los efectos de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>; otros fueron realizados reduciendo la intensidad luminosa incidente a la tercera parte.

Cada punto determinado corresponde normalmente a un ensayo distinto efectuado evacuando completamente la celda de reacción y cargando reactivos nuevos, iluminando sin interrupción hasta completar el ensayo.

Los resultados más salientes pueden resumirse en la siguiente forma:

a) La velocidad de formación de ClF en el rango  $8\text{mm} \leq (ClF) \leq 40\text{mm}$  es de orden 1 respecto de (F<sub>2</sub>) y de la intensidad absorbida, observándose un efecto inhibitor aproximadamente cuadrático de ClF. La eficiencia cuántica de formación de ClF no supera generalmente el valor 2 en las condiciones de trabajo empleadas. El agregado de inertes y de O<sub>2</sub> tiene efecto inhibitor a

concentraciones bajas de ClF; en estas condiciones la reacción posee coeficiente de temperatura positivo, observándose una energía de activación del orden de  $5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

b) A presiones de ClF mayores a 40mm comienza a observarse formación de ClF<sub>3</sub>, existiendo indicios de que su velocidad de formación es independiente de la concentración de F<sub>2</sub>.

### 3.3.1.- Ensayos en los que no se forma apreciablemente ClF<sub>3</sub>

En la tabla 14 se agrupan los ensayos realizados en estas condiciones y transcurren sin formación apreciable de ClF<sub>3</sub>. El análisis de los resultados experimentales en los casos en que se forma ClF<sub>3</sub> es más complejo y será efectuado más adelante (sección 3.3.2).

Se incluyen en la tabla 14 ensayos en los cuales se produce variación en la presión total, pero llevados a cabo en condiciones tales que no es esperable la formación de ClF<sub>3</sub>. En algunos casos se observa un ligero aumento de la presión total, que generalmente no supera los 0,1mm, atribuible a error experimental; en dos ensayos se observan respectivamente incrementos de 0,3 y 0,5mm, debidos probablemente a problemas de termostetización: en dichos ensayos, llevados a cabo a 30,0°C con una presión total de alrededor de 450 mm, una variación de temperatura de 0,2°C redunda en una variación de presión de 0,3mm. En otros se produce una disminución de la presión total que raramente supera los 0,2mm, a excepción de dos ensayos en los que se observan respectivamente disminuciones de 0,3 y 0,6mm (en el último caso la presión total es de cerca de 650mm; en tales condiciones se produce una variación de 0,2mm para una variación de temperatura de 0,1°C), atribuible asimismo a problemas de termostetización.

En todos los casos las diferencias de presión se asignan a error de determinación del último reactivo cargado (el de mayor presión), corrigiendo los valores en consecuencia. El error generalmente involucrado no justifica un tratamiento más exhaustivo del problema.

Tabla 14: Ensayos en los que no se forma CIF<sub>3</sub>

Las variaciones de presión se obtienen por aplicación de las ecuaciones 3.3.V, 3.3.VI y 3.3.VII a partir de los datos experimentales suministrados en el capítulo 7 (en los casos en que existe variación en la presión total se efectúan las correcciones indicadas en el texto); a partir de las variaciones de presión y las presiones iniciales se calculan las presiones medias.  $v_{CIF}$  se calcula como  $\Delta(CIF)/\Delta t$ . Se define  $I = I_{Cl_2} + I_{F_2} + I_{CIF}$  y para su cálculo se aplican las ecuaciones de la sección 2.5.3, tomando los valores de  $I_0$  de la tabla 6, en forma promediada cuando existe una actinometría previa y otra posterior al ensayo en cuestión. Para el cálculo de eficiencias cuánticas se aplica la relación  $\bar{I}_{CIF} = v_{CIF}/I$ . Las unidades empleadas son las mismas que en la tabla 13; I viene dada en  $mm.min^{-1}$ .

Ensayos llevados a cabo con toda la luz a  $30,0^\circ C$ :

ENSAYO	$I_0$	$(Cl_2)_0$	$(F_2)_0$	$(CIF)_0$	$(N_2)$	$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$	$\Delta(CIF)$	$(Cl_2)$	$(F_2)$	$(CIF)$	$v_{CIF}$	I	$\bar{I}_{CIF}$
120	1,96	23,1	10,2	-	-	30	0,0	27,0	7,8	21,1	8,3	3,9	0,26n	1,00	0,26
85	2,09	200,9	24,1	-	-	3	0,0	202,6	3,4	200,1	23,2	1,7	1,13	2,09	0,54
90	2,09	200,4	24,6	-	-	3	-0,1	202,1	3,4	199,5	23,8	1,7	1,13	2,09	0,54
96	2,09	200,8	23,6	-	-	3	0,0	201,6	1,6	200,4	23,2	0,8	0,53	2,09	0,25
97	2,09	200,8	24,5	-	-	3	0,0	202,3	1,5	200,0	23,8	1,5	1,00	2,09	0,48
87	2,09	200,6	24,0	-	-	6	0,0	202,7	4,2	199,5	23,0	2,1	0,70	2,09	0,34
91	2,09	201,3	24,7	-	-	6	0,0	203,5	4,4	200,2	23,6	2,2	0,73	2,09	0,35
92	2,09	200,7	24,9	-	-	9	0,0	203,6	5,8	199,2	23,5	2,9	0,64	2,09	0,31
93	2,09	201,0	24,9	-	-	9	0,0	203,9	5,8	199,5	23,5	2,9	0,64	2,09	0,31
125	1,96	201,0	51,4	-	-	0,3	0,0	201,6	1,2	200,7	51,1	0,6	4,0	1,96	2,0
83	2,09	201,3	50,4	-	-	3	0,0	203,3	4,0	200,3	49,4	2,0	1,33	2,09	0,64
88	2,09	201,3	50,2	-	-	6	0,0	204,8	7,0	199,5	48,5	3,5	1,17	2,09	0,56

ENSAYO	$I_0$	$(Cl_2)_0$	$(F_2)_0$	$(ClF)_0$	$(N_2)$	$\Delta t$	$\Delta P$	$P' e$	$A(ClF)$	$(Cl_2)$	$(F_2)$	$(ClF)$	$v_{ClF}$	$I$	$I_{ClF}$
122(x)	1,96	202,7	52,9	-	244,5	7,8	0,0	206,1	6,8	201,0	51,2	3,4	0,87	1,96	0,44
113(x)	1,96	201,3	51,5	-	247,4	7,8	0,0	205,1	7,6	199,4	49,6	3,8	0,97	1,96	0,50
69	2,09	199,9	49,8	-	-	10	0,0	205,2	10,6	197,2	47,2	5,3	1,06	2,09	0,507
70	2,09	199,7	49,2	-	-	10	0,0	204,9	10,4	197,1	46,6	5,2	1,04	2,09	0,498
74	2,09	200,3	49,8	-	-	10	0,0	206,0	11,4	197,5	46,9	5,7	1,14	2,09	0,545
76	2,09	200,1	49,9	-	-	10	0,0	205,7	11,2	197,3	47,1	5,6	1,12	2,09	0,536
107	2,09	200,1	49,7	-	198,0	10	0,5	203,6	7,0	198,4	47,9	3,5	0,70	2,09	0,34
108	2,09	200,7	49,0	-	198,6	10	0,0	205,0	8,6	198,5	46,9	4,3	0,86	2,09	0,41
109	2,09	200,7	49,8	-	197,9	10	0,3	204,7	8,0	198,7	47,8	4,0	0,80	2,09	0,38
114(x)	1,96	201,4	51,2	5,0	242,7	8,8	-0,2	209,8	6,8	199,7	49,5	8,4	0,77	1,96	0,39
115(x)	1,96	201,2	51,5	5,1	242,0	8,8	0,0	209,8	7,0	199,4	49,8	8,6	0,80	1,96	0,41
71	2,09	200,4	50,5	5,0	-	10	0,0	209,8	8,2	198,2	48,3	9,4	0,88	2,09	0,42
79	2,09	200,1	50,2	5,0	-	10	0,0	209,1	8,0	198,1	48,2	9,0	0,80	2,09	0,38
72	2,09	201,0	50,4	10,0	-	10	0,0	214,3	6,6	199,3	48,8	13,3	0,66	2,09	0,32
78	2,09	200,1	50,1	10,1	-	10	0,0	213,6	6,8	198,4	48,4	13,5	0,68	2,09	0,33
116(x)	1,96	201,2	51,6	12,2	238,3	11	0,0	216,1	5,4	199,8	50,3	14,9	0,49	1,96	0,25
73	2,09	200,1	49,8	14,3	-	10	0,0	217,2	5,6	198,7	48,4	17,1	0,56	2,09	0,27
77	2,09	200,0	49,8	14,0	-	10	0,1	216,5	5,0	198,8	48,5	16,5	0,50	2,09	0,24
80	2,09	200,4	50,2	20,3	-	10	0,0	222,8	4,2	199,3	49,2	22,4	0,42	2,09	0,20
117(x)	1,96	201,5	51,7	22,1	224,6	21,8	-0,1	226,5	5,8	200,0	50,3	25,0	0,27	1,96	0,138
81	2,09	200,5	50,2	30,1	-	10	0,0	231,7	2,2	199,9	49,7	31,2	0,22	2,09	0,105
151(xx)	-	196,0	50,5	35,3	198,9	30	-0,3	233,2	3,8	197,0	49,6	37,2	0,127	-	-
123(x)	1,96	201,2	51,7	37,2	209,4	46,3	0,0	241,5	6,2	199,7	50,1	40,3	0,134	1,96	0,068
99	2,09	200,4	100,5	-	-	1,5	0,0	201,6	2,4	199,8	99,9	1,2	1,6	2,09	0,77
100	2,09	199,6	100,5	-	-	1,5	-0,1	201,3	3,4	198,7	99,7	1,7	2,3	2,09	1,10
84	2,09	199,9	100,7	-	-	3	0,0	203,4	7,0	198,1	99,0	3,5	2,33	2,09	1,12
94	2,09	200,1	100,4	-	-	3	0,1	203,0	5,8	198,6	99,0	2,9	1,93	2,09	0,92
98	2,09	200,6	101,0	-	-	3	0,0	203,6	5,8	199,1	99,6	2,9	1,93	2,09	0,92



ENSAYO	$I_0$	$(Cl_2)_0$	$(F_2)_0$	$(CIF)_0$	$(N_2)$	$\Delta t$	$\Delta P$	$P'_c$	$\Delta(CIF)$	$(Cl_2)$	$(F_2)$	$(CIF)$	$I$	$I_{CIF}$
118 (x)	1,96	201,4	101,5	-	196,7	3,4	0,0	204,7	6,6	199,7	99,9	3,3	1,94	1,96 0,99
89	2,09	200,0	100,1	-	-	6	0,0	205,1	10,2	197,5	97,5	5,1	1,70	2,09 0,81
95	2,09	200,2	100,0	-	-	6	0,0	205,2	10,0	197,7	97,5	5,0	1,67	2,09 0,80
121 (x)	1,96	199,9	200,2	-	99,9	1,4	0,0	203,1	6,4	198,3	198,6	3,2	4,6	1,96 2,35
86	2,09	201,4	197,8	-	-	3	-0,1	206,5	10,2	198,8	195,3	5,1	3,40	2,09 1,63
126 (x)	1,96	201,5	201,3	22,1	74,9	5,7	0,0	226,4	5,6	200,1	199,9	24,9	0,98	1,96 0,50
127 (x)	1,96	201,6	201,5	37,1	60,0	11,6	0,0	241,3	5,2	200,3	200,2	39,7	0,45	1,96 0,23
141	1,45	199,6	451,9	46,9	-	6	0,0	249,0	5,0	198,3	450,6	49,4	0,83	1,45 0,57

Ensayos llevados a cabo con la tercera parte de la luz a 30,0°C:

103	0,70	200,3	49,6	-	-	20	-0,1	204,7	8,8	198,1	47,4	4,4	0,44	0,70 0,63
104	0,70	200,7	49,3	-	-	20	0,1	205,5	9,6	198,3	46,9	4,8	0,48	0,70 0,69
124 (x)	0,65	201,3	51,6	-	246,5	23,4	0,0	205,9	9,2	199,0	49,3	4,6	0,393	0,65 0,61
122 (x)	0,65	202,4	52,9	5,4	239,1	26,4	0,0	211,2	6,8	200,7	51,2	8,8	0,257	0,65 0,40
119 (x)	0,65	201,4	51,6	12,3	234,5	25	0,0	216,0	4,6	200,3	50,4	14,6	0,184	0,65 0,28
130 (x)	0,65	201,1	51,7	22,2	224,3	60	0,0	225,9	5,2	199,8	50,4	24,8	0,087	0,65 0,134

Ensayos llevados a cabo con toda la luz a 30,0°C (con presión de  $Cl_2$  variable):

105	2,09	398,3	49,7	-	-	10	0,0	401,8	7,0	396,5	48,0	3,5	0,70	2,09 0,33
106	2,09	398,4	49,3	-	-	10	0,0	402,2	7,6	396,5	47,4	3,8	0,76	2,09 0,36
150 (xx)	-	395,4	51,5	35,3	-	30	0,0	432,5	3,6	394,5	50,6	37,1	0,12	-
143	1,45	599,0	50,6	4,7	-	15	-0,6	608,5	10,4	596,4	48,0	9,9	0,69	1,45 0,48

ENSAYO	$I_0$	$(Cl_2)_0$	$(F_2)_0$	$(CIF)_0$	$(N_2)$	$\Delta t$	$AP$	$P'_c$	$A(CIF)$	$(Cl_2)$	$(F_2)$	$(CIF)$	$v_{CIF}$	$I$	$\alpha_{CIF}$
--------	-------	------------	-----------	-----------	---------	------------	------	--------	----------	----------	---------	---------	-----------	-----	----------------

Ensayos llevados a cabo con agregado de aproximadamente 200mm de  $O_2$  a  $30,0^\circ C$ :

110	2,09	201,1	49,9	-	-	10	0,1	203,0	3,8	200,2	48,9	1,9	0,38	2,09	0,181
111	2,09	201,1	49,4	-	-	10	0,0	203,3	4,4	200,0	48,3	2,2	0,44	2,09	0,21

Ensayos llevados a cabo con toda la luz a  $50,0^\circ C$ :

101 (xxx)	2,23	200,2	49,9	-	-	10	0,0	208,4	16,4	196,1	45,8	8,2	1,64	2,23	0,74
102 (xxx)	2,23	195,7	49,7	-	-	10	0,0	208,0	16,6	195,7	45,5	8,3	1,66	2,23	0,74

(x) Ensayos realizados a presión total constante ( $P = 500mm$ ). Estos ensayos fueron realizados sobre la base de los ensayos a presión total variable, calculando el tiempo de reacción de modo tal de obtener una conversión constante de  $v_{CIF}$  de 6mm de CIF. Esta conversión fue alejada de modo tal de llevar la exactitud en la determinación de  $v_{CIF}$  a valores aceptables dentro de un error de medida menor al 10%; la elección de una conversión mayor no es por otra parte conveniente en virtud de los efectos discutidos en la sección 4.5.

(xx) Los ensayos nº 150 y 151 fueron realizados con el mismo valor de  $I_0$ , por lo tanto son comparables entre sí; la intensidad incidente no fue determinada sin embargo en términos absolutos para estos ensayos.

(xxx)  $I_0$ ,  $\alpha_{Cl_2}$ ,  $\alpha_{F_2}$  y  $\alpha_{CIF}$  corregidos por temperatura (secciones 2.5.4 y 2.5.2).

Se observa en la última columna de la tabla 14 que la eficiencia cuántica de formación de ClF raramente supera el valor 2 en las condiciones de trabajo empleadas.

En lo que sigue se analiza el efecto de la presión de reactivos y producto, inertes y oxígeno, de la intensidad absorbida y de la temperatura. A tal fin se promedian los ensayos realizados en igualdad de condiciones. Los resultados correspondientes se presentan en la tabla 15 y, en forma gráfica, en las figuras 11 y 12.

Tabla 15: Ensayos en los que no se forma ClF<sub>3</sub>

Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> y ClF representan las presiones medias de las especies correspondientes. Los otros símbolos tienen el mismo significado que en la tabla 14. Las magnitudes proporcionadas son a su vez promedio de ensayos realizados en idénticas condiciones. Las unidades empleadas son las mismas que en la tabla 14.

ENSAYOS	Cl <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	v <sub>ClF</sub>	I	$\bar{\eta}_{ClF}$
Ensayos realizados con toda la luz a 30,0°C:							
120	21,1	8,3	3,9	-	0,26 <sub>0</sub>	1,00	0,25
85,90,96,97	200,0	23,5	1,4	-	0,9 <sub>5</sub>	2,09	0,45
87,91	199,8	23,3	2,1	-	0,72	2,09	0,34
92,93	199,3	23,5	2,9	-	0,64	2,09	0,31
125	200,7	51,1	0,6	-	4,0	1,96	2,0
83	200,3	49,4	2,0	-	1,3 <sub>3</sub>	2,09	0,64
88	199,5	48,5	3,5	-	1,17	2,09	0,56
112,113 <sup>(x)</sup>	200,2	50,4	3,6	246,0	0,92	1,96	0,47
69,70,74,76	197,3	47,0	5,4	-	1,09	2,09	0,52
107,108,109	198,5	47,5	3,9	198,2	0,79	2,09	0,38
114,115 <sup>(x)</sup>	199,6	49,6	8,5	242,3	0,78	1,96	0,40
71,79	198,1	48,2	9,2	-	0,84	2,09	0,40
72,78	198,8	48,6	13,4	-	0,67	2,09	0,32
116 <sup>(x)</sup>	199,8	50,3	14,9	235,3	0,49	1,96	0,25
73,77	198,8	48,4	16,8	-	0,53	2,09	0,25
80	199,3	49,2	22,4	-	0,42	2,09	0,20
117 <sup>(x)</sup>	200,0	50,3	25,0	224,6	0,27	1,96	0,14
81	199,9	49,7	31,2	-	0,22	2,09	0,11
151	197,0	49,6	37,2	198,9	0,127	-	-

ENSAYOS REALIZADOS A 30,0°C:

- CON TODA LA LUZ Y PRESION TOTAL CONSTANTE (500 mm)
- " " " " " VARIABLE
- △ " " " " " " (presiones en mm)
- CON LA TERCERA PARTE DE LA LUZ Y PRESION TOTAL CONSTANTE
- " " " " " " VARIABLE

(Los puntos corresponden a promedios sobre ensayos llevados a cabo en condiciones similares)

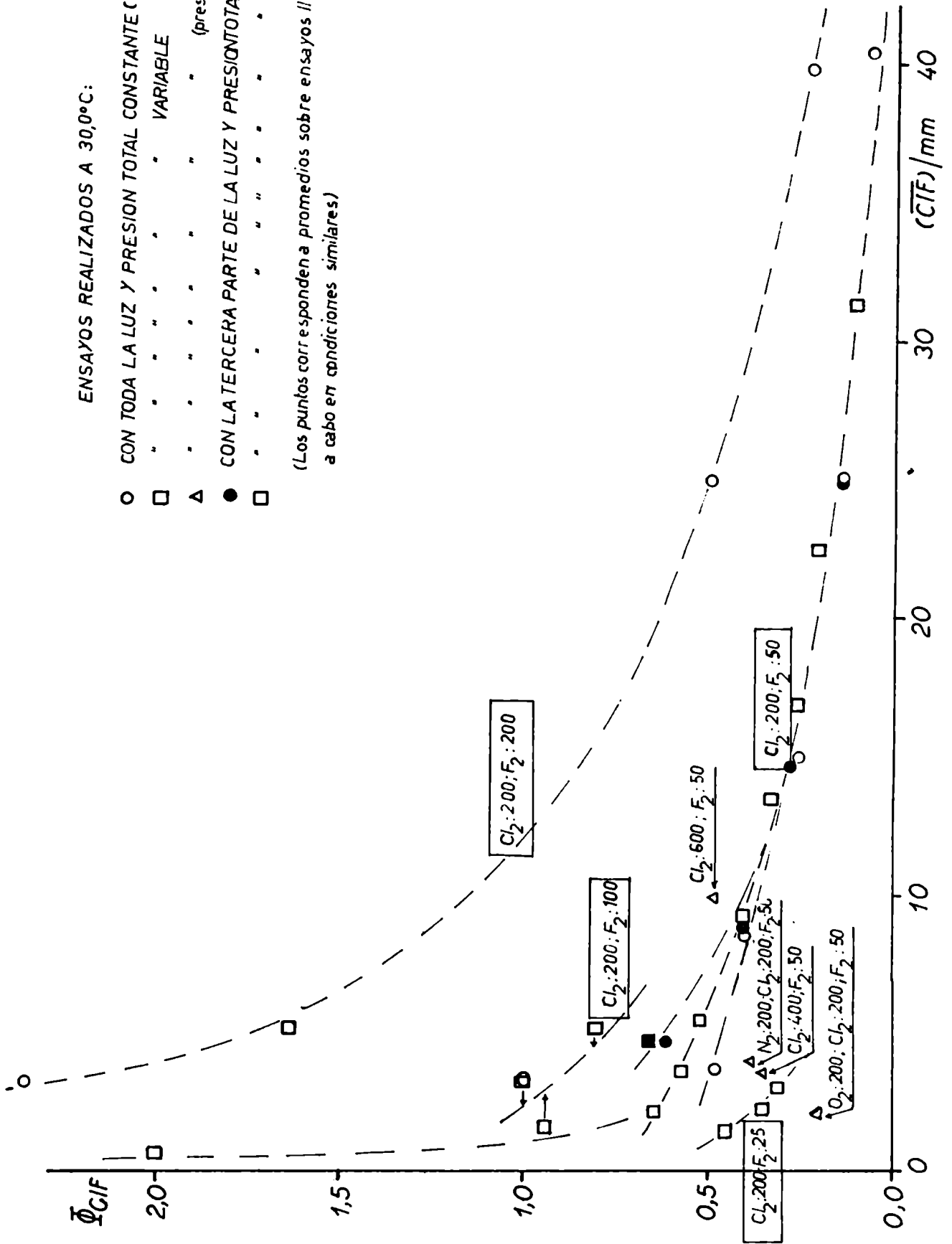


FIG. 11 - ENSAYOS EN LOS QUE NO SE FORMA  $CIF_3$

ENSAYOS REALIZADOS A 30,0°C  
 (Ver figura nº 11)

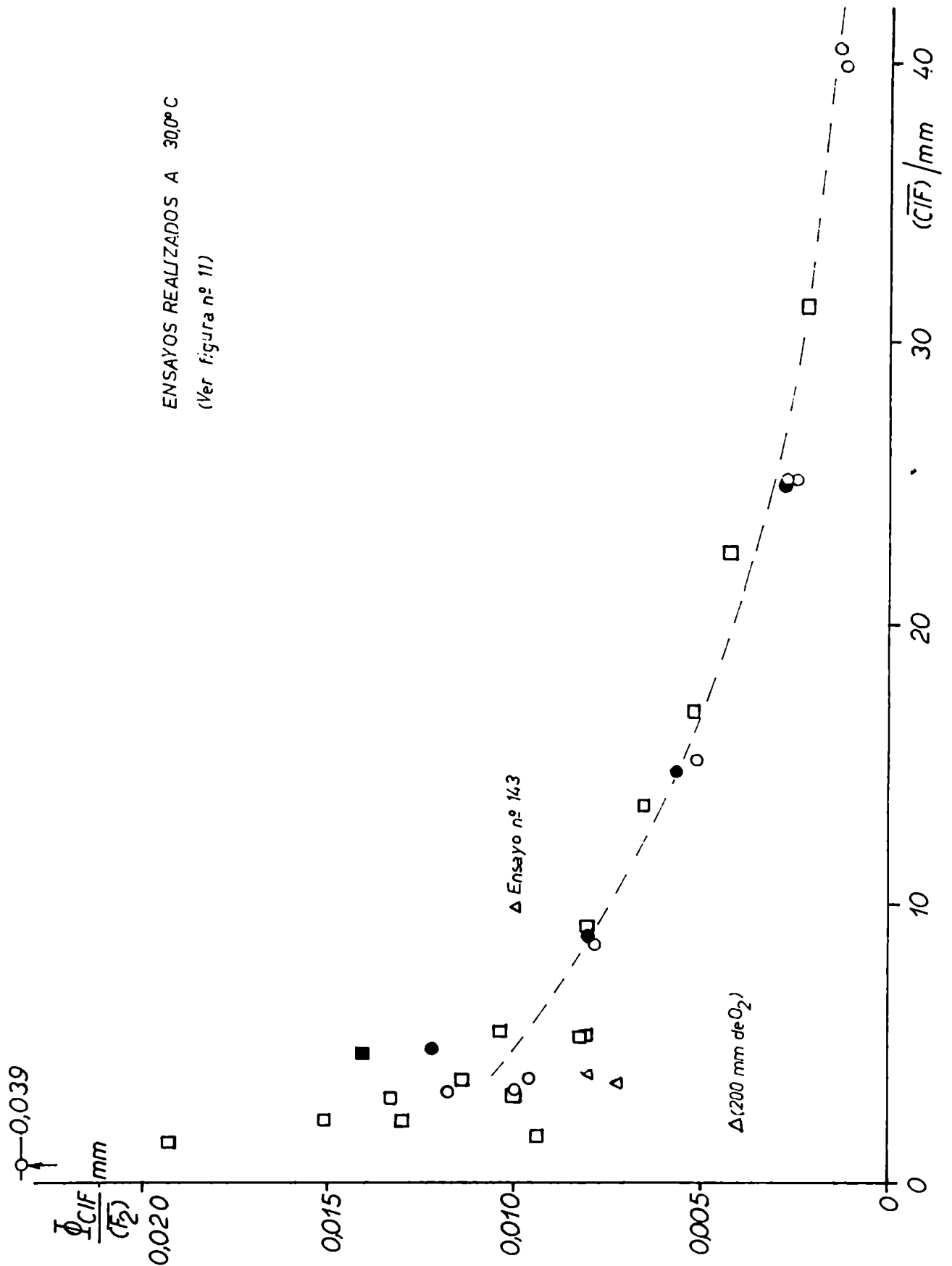


FIG. 12 - ENSAYOS EN LOS QUE NO SE FORMA  $CIF_3$

ENSAYOS	Cl <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	v <sub>ClF</sub>	I	$\bar{\mu}_{ClF}$
123 <sup>(x)</sup>	199,7	50,1	40,3	209,4	0,13 <sub>4</sub>	1,96	0,069
99,100	198,7	99,8	1,5	-	1,9	2,09	0,94
84,94,98	198,6	99,2	3,1	-	2,1 <sub>5</sub>	2,09	0,99
118 <sup>(x)</sup>	199,7	99,9	3,3	196,7	1,9 <sub>4</sub>	1,96	0,99
89,95	196,7	97,5	5,0	-	1,6 <sub>8</sub>	2,09	0,81
121 <sup>(x)</sup>	198,3	198,6	3,2	99,9	4,6	1,96	2,3
86	198,8	195,3	5,1	-	3,40	2,09	1,63
126 <sup>(x)</sup>	200,1	199,9	24,9	74,9	0,9 <sub>8</sub>	1,96	0,50
127 <sup>(x)</sup>	200,3	200,2	39,7	60,0	0,4 <sub>5</sub>	1,96	0,23
141	198,3	450,6	49,4	-	0,8 <sub>3</sub>	1,45	0,57

Ensayos realizados con la tercera parte de la luz a 30,0°C:

103,104	198,2	47,2	4,6	-	0,4 <sub>6</sub>	0,70	0,66
124 <sup>(x)</sup>	199,0	49,3	4,6	246,5	0,39 <sub>3</sub>	0,65	0,61
122 <sup>(x)</sup>	200,7	51,2	8,8	239,1	0,25 <sub>7</sub>	0,65	0,40
119 <sup>(x)</sup>	200,3	50,4	14,6	234,5	0,18 <sub>4</sub>	0,65	0,28
130 <sup>(x)</sup>	199,8	50,4	24,8	224,3	0,08 <sub>7</sub>	0,65	0,134

Ensayos realizados con toda la luz a 30,0°C (con (Cl<sub>2</sub>) variable):

105,106	396,5	47,7	3,6	-	0,7 <sub>3</sub>	2,09	0,34
150	394,5	50,6	37,1	-	0,1 <sub>2</sub>	-	-
143	596,4	48,0	9,9	-	0,6 <sub>9</sub>	1,45	0,48

Ensayos realizados con agregado de aproximadamente 200mm de O<sub>2</sub> a 30,0°C:

110,111	200,1	48,6	2,0	-	0,4 <sub>1</sub>	2,09	0,19
---------	-------	------	-----	---	------------------	------	------

Ensayos realizados con toda la luz a 50,0°C:

101,102	195,9	45,6	8,2	-	1,6 <sub>5</sub>	2,23	0,74
---------	-------	------	-----	---	------------------	------	------

(x) Ensayos realizados a presión total constante.

Las características más salientes de la reacción, obtenidas del análisis de la tabla 15 y las figuras 11 y 12 son las siguientes:

a) En el intervalo  $0 \leq (ClF) \leq 8mm$  se observa una gran dispersión de los valores experimentales, a lo cual contribuye sin lugar a dudas el error en la determinación de  $\Delta (ClF)$  a bajas concentraciones de ClF. Sin embargo es posible afirmar que en esta zona el efecto de la presión de N<sub>2</sub> es negativo y comparable al de Cl<sub>2</sub>; el O<sub>2</sub> es inhibidor más efectivo que los gases mencionados; la temperatura opera positivamente sobre la velocidad de reacción;

la intensidad absorbida está afectada de un exponente algo menor que 1 en la ecuación de velocidad, ya que  $\bar{I}_{CIF}$  aumenta cuando I disminuye.

b) En la zona  $8\text{mm} \leq (CIF) \leq 40\text{mm}$  se observa que la eficiencia cuántica es independiente de la intensidad absorbida y <sup>aproximadamente</sup> de la presión de inertes y proporcional a la concentración de  $F_2$ , notándose un fuerte efecto inhibitor de la concentración de CIF.

La ecuación de velocidad, para presiones de CIF en el rango de 8 a 40mm tiene por lo tanto la forma:

$$v_{CIF} = \frac{k(F_2)I}{f_{CIF}} \quad 3.3.1.I$$

( $v_{CIF}$  es proporcional a I ya que  $\bar{I}_{CIF}$  es independiente de la intensidad absorbida). La función  $f_{CIF}$  crece rápidamente con la presión de CIF.

Para determinar la forma de la función:

$$f_{CIF} = \frac{k(F_2)I}{v_{CIF}} = k \frac{(F_2)}{\bar{I}_{CIF}} \quad 3.3.1.II$$

se ensayaron distintas representaciones gráficas, entre ellas:

$\bar{I}_{CIF}(CIF)/(F_2)$  vs. (CIF);  $\bar{I}_{CIF}(CIF)^2/(F_2)$  vs. (CIF);  $\bar{I}_{CIF}/(F_2)$  vs.  $1/(CIF)^2$ ;  $(F_2)/\bar{I}_{CIF}$  vs. (CIF);  $(F_2)/\bar{I}_{CIF}$  vs.  $(CIF)^2$ ; etc., consistentes con la dependencia lineal de  $v_{CIF}$  respecto de  $(F_2)$  e I (ecuación I) y con el efecto inhibitor de CIF.

El único caso en que se obtuvo una dependencia lineal de las variables representadas es en la última representación mencionada (figura 13), de modo tal que en el rango  $8\text{mm} \leq (CIF) \leq 40\text{mm}$  los resultados experimentales pueden representarse mediante la ecuación:

$$\bar{I}_{CIF} = \frac{k}{k' + (CIF)^2} \quad , \quad 3.3.1.III$$

es decir que  $f_{CIF} = k' + (CIF)^2$ .

En este punto conviene efectuar una discusión acerca de las implicaciones que la forma de la ecuación III tiene sobre el mecanismo de la reacción; una discusión más detallada se hará en la sección 4.2.

En la suposición razonable de que las primeras etapas de la reacción son:

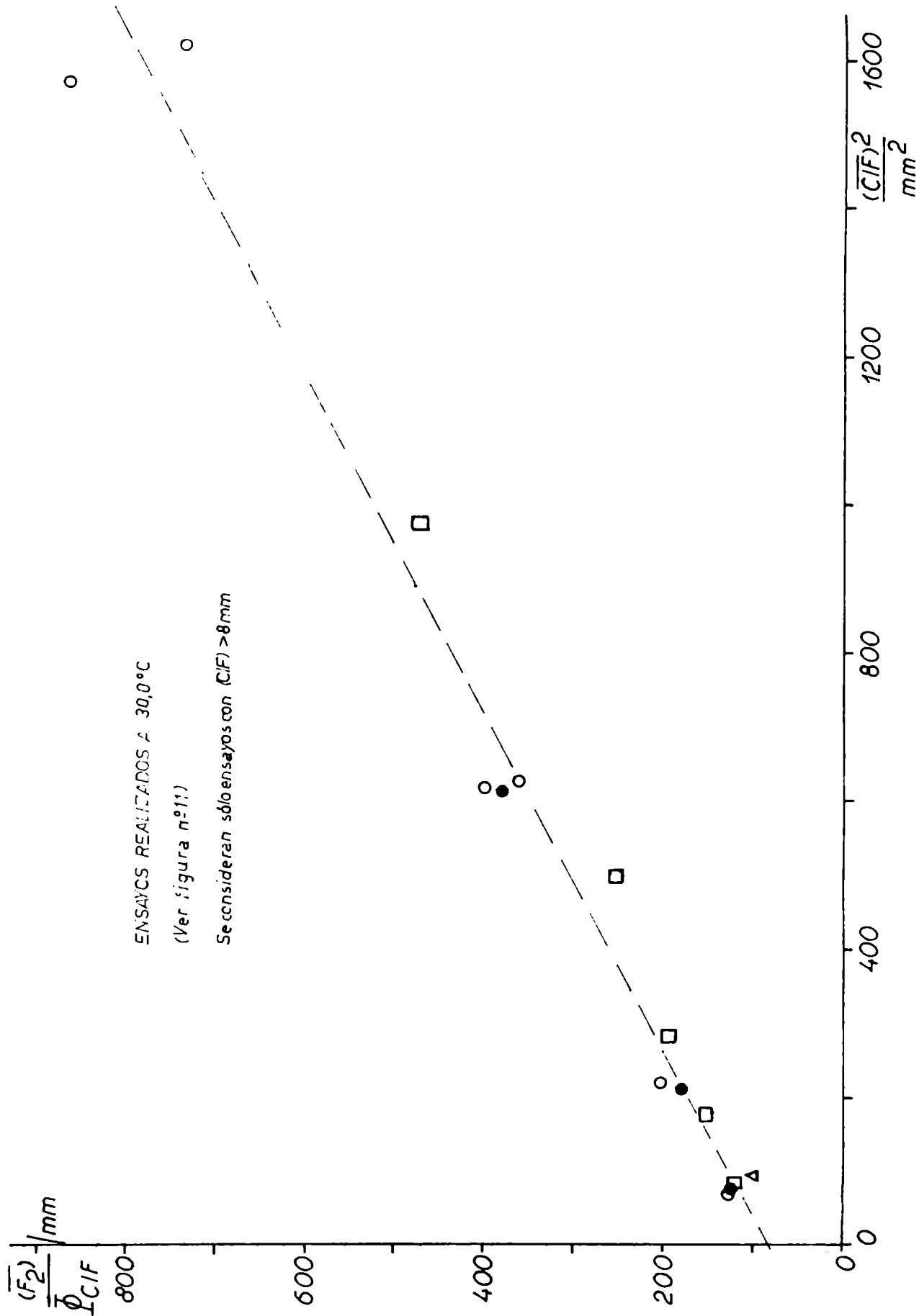


FIG.13 - EFECTO DE LA PRESION DE CIF



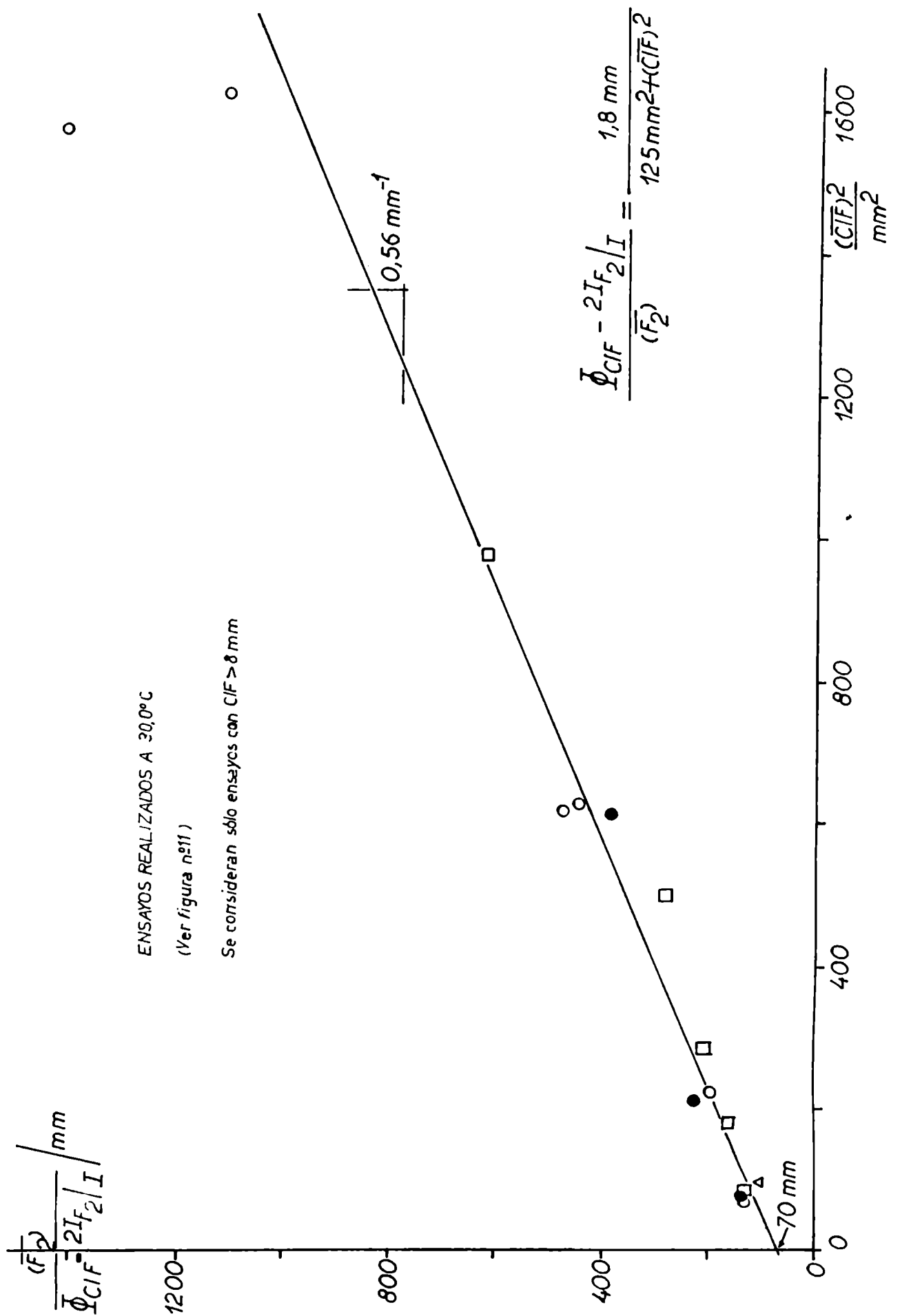
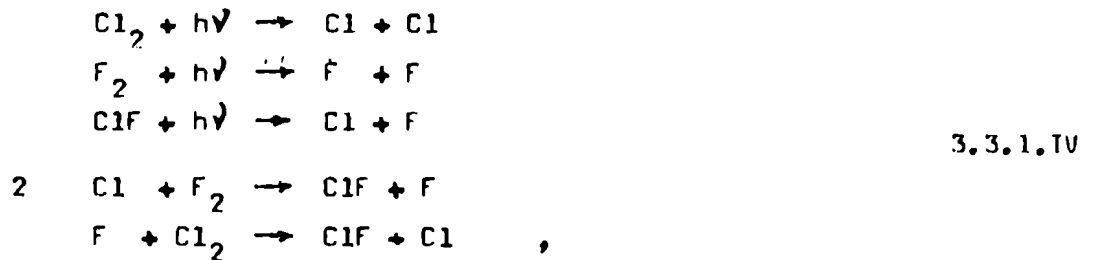


FIG.14 -EFECTO DE LA PRESION DE CIF



y suponiendo que  $\text{F}_2$  no se consume ni produce en ninguna otra etapa que las aquí indicadas (ver sección 4.2), de acuerdo con la estequiometría de la reacción:

$$v_{\text{ClF}} = -2v_{\text{F}_2} = 2I_{\text{F}_2} + 2k_2(\text{F}_2)(\text{Cl}) \quad . \tag{3.3.1.V}$$

El hecho de que  $v_{\text{ClF}}$  sea proporcional a la intensidad absorbida, indicaría a su vez que la concentración de átomos de cloro es proporcional a  $I$ , de modo tal que la ecuación V puede reescribirse en la forma:

$$v_{\text{ClF}} = 2I_{\text{F}_2} + K(\text{F}_2)I \quad , \tag{3.3.1.VI}$$

donde  $K$  es independiente de  $(\text{F}_2)$  e  $I$ . La ecuación VI puede transformarse en:

$$(\text{F}_2)/\left(\frac{v_{\text{ClF}}}{I} - 2I_{\text{F}_2}/I\right) = K^{-1} \quad . \tag{3.3.1.VII}$$

En la figura 14 se observan los resultados de la representación:

$$(\text{F}_2)/\left(\frac{v_{\text{ClF}}}{I} - 2I_{\text{F}_2}/I\right) \text{ vs. } (\text{ClF})^2.$$

La única diferencia entre las representaciones de las figuras 13 y 14 consiste en la introducción en la abscisa de la última figura del término  $2I_{\text{F}_2}/I$ . Este término, como se observa en la tabla 16 es generalmente de escasa magnitud respecto de  $\frac{v_{\text{ClF}}}{I}$ . El comportamiento obtenido en la figura 14 es asimismo lineal. La diferencia fundamental entre ambas representaciones radica en que la introducción del término de corrección  $2I_{\text{F}_2}/I$  permite interpretar los resultados apropiadamente en términos del mecanismo propuesto para la reacción.

Los resultados a partir de los cuales han sido construidas las figuras 13 y 14 se proporcionan en la tabla 16.

Tabla 16: Efecto de la presión de ClF

Los presentes resultados se obtienen a partir de la tabla 15; los símbolos y las unidades utilizadas coinciden con los de dicha tabla;  $I_{\text{F}_2}$  se obtiene a partir de las ecuaciones de la sección 2.3.

$Cl_2$	$F_2$	CIF	$N_2$	$\bar{I}_{CIF}$	$2I_{F_2}/I$	$(CIF)^2$	$(F_2)/\bar{I}_{CIF}$	$\frac{(F_2)}{\bar{I}_{CIF}-2I_{F_2}/I}$
Ensayos realizados con toda la luz a 30,0°C:								
21,1	8,3	3,9	-	,	0,035	15,2	32	37
200,0	23,5	1,4	-	,	0,011	1,9	52	54
199,8	23,3	2,1	-	,	0,011	4,4	69	71
199,3	23,5	2,9	-	,	0,010	8,4	76	78
200,7	51,1	0,6	-	,	0,023	0,4	26	26
200,3	49,4	2,0	-	,	0,023	4,0	77	80
199,5	48,5	3,5	-	,	0,022	12,2	87	90
200,2	50,4	3,6	246,0	,	0,023	12,9	107	113
197,3	47,0	5,4	-	,	0,022	29,1	90	94
198,5	47,5	3,9	198,2	,	0,022	15,2	125	133
199,6	49,6	8,5	242,3	,	0,023	72	124	132
198,1	48,2	9,2	-	,	0,022	85	121	128
198,8	48,6	13,4	-	,	0,022	180	152	163
199,8	50,3	14,9	235,3	,	0,023	222	200	220
198,8	48,4	16,8	-	,	0,022	282	194	210
199,3	49,2	22,4	-	,	0,023	502	250	280
200,0	50,3	25,0	224,6	,	0,023	625	360	430
199,9	49,7	31,2	-	,	0,023	973	450	570
199,7	50,1	40,3	209,4	,	0,023	1624	750	1140
198,7	99,8	1,5	-	,	0,045	2,2	106	112
198,6	99,2	3,1	-	,	0,045	9,6	100	105
199,7	99,9	3,3	196,7	,	0,045	10,8	100	106
197,6	97,5	5,0	-	,	0,044	25,0	120	127
198,3	198,6	3,2	99,9	,	0,088	10,2	83	86
198,8	195,3	5,1	-	,	0,087	26,0	120	127
200,1	199,9	24,9	74,9	,	0,087	620	400	480
200,3	200,2	39,7	60,0	,	0,087	1576	870	1400
198,3	450,6	49,4	-	,	0,188	2440	798	1180
Ensayos realizados con la tercera parte de la luz a 30,0°C:								
198,2	47,2	4,6	-	,	0,021	21,1	72	74
199,0	49,3	4,6	246,5	,	0,023	21,1	81	84

$Cl_2$	$F_2$	ClF	$N_2$	$\bar{I}_{ClF}$	$2I_{F_2}/I$	$(ClF)^2$	$(F_2)/\bar{I}_{ClF}$	$\frac{(F_2)}{\bar{I}_{ClF} - 2I_{F_2}/I}$
200,7	51,2	8,8	239,1	,	0,023	77	128	136
200,3	50,4	14,6	234,5	,	0,023	213	180	196
199,8	50,4	24,8	224,3	,	0,023	615	380	450

Ensayos realizados con toda la luz a  $30,0^{\circ}C$  (con  $(Cl_2)$  variable):

396,5	47,7	3,6	-	,	0,011	12,9	140	145
596,4	48,0	9,9	-	,	0,007	98	100	101

En resumen, los resultados experimentales son representables por una ecuación de velocidad de la siguiente forma:

$$\frac{\bar{I}_{ClF} - 2I_{F_2}/I}{(F_2)} = \frac{k}{k' + (ClF)^2} \quad , \quad \delta \quad 3.3.1.VIII$$

$$v_{ClF} = 2I_{F_2} + \frac{k(F_2)I}{k' + (ClF)^2} \quad . \quad 3.3.1.IX$$

Las constantes  $k$  y  $k'$  valen a  $30,0^{\circ}C$  respectivamente  $1,8mm$  y  $125mm^2$  (figura 14).

Efecto de la presión de cloro: La comparación de los ensayos nº 151 y nº 150 (tabla 15), muestra que a altas presiones de ClF la presión de cloro no altera la velocidad de reacción. Dado que a bajas presiones de ClF el efecto de  $(Cl_2)$  es comparable al de  $(N_2)$  es lícito suponer que en todo el rango de concentraciones el cloro se comporta como un gas inerte en la ecuación de velocidad y por lo tanto la velocidad de reacción será <sup>aproxim.</sup> independiente de la presión de  $Cl_2$  en el rango  $8mm \leq (ClF) \leq 40mm$ ; efectivamente a una presión de ClF del orden de  $10mm$  este es aproximadamente el comportamiento observado (comparar ensayos nº 71 y nº 79 con ensayo nº 143) El valor relativamente alto obtenido para la eficiencia cuántica de formación de ClF en el ensayo nº 143 ( $Cl_2$ :  $600mm$ ; ver figura 12) se debe sin lugar a dudas a error experimental, dado que en dicho ensayo la presión total muestra una disminución de  $0,6 mm$  luego de la irradiación. De no corregirse la presión inicial de  $Cl_2$  debido a esta disminución se obtendría una eficiencia cuántica de ClF menor en un 20% a la calculada (tabla 14).

Efecto de la temperatura: A partir de los resultados de las tablas 15 y 16 se obtiene para los ensayos nº 101 y 102, realizados a  $50,0^{\circ}C$ , los siguientes valores promedio:

$$\begin{aligned} (C_{I_2}) &= 195,9\text{mm} \cong 0,973 \cdot 10^{-2}\text{M} \quad , \\ (F_2) &= 45,6\text{mm} \cong 0,226 \cdot 10^{-2}\text{M} \quad , \text{ y} \\ (C_{\text{ClF}}) &= 8,2\text{mm} \cong 0,041 \cdot 10^{-2}\text{M} \quad . \end{aligned}$$

La eficiencia cuántica medida en estas condiciones es:

$$\eta_{\text{ClF}}^{50,0} = 0,74 \quad .$$

A  $30,0^\circ\text{C}$ , las presiones correspondientes a estas concentraciones molares son:

$$\begin{aligned} (C_{I_2}) &= 0,973 \cdot 10^{-2}\text{M} \cong 183,9\text{mm} \quad , \\ (F_2) &= 0,226 \cdot 10^{-2}\text{M} \cong 42,7\text{mm} \quad , \text{ y} \\ (C_{\text{ClF}}) &= 0,041 \cdot 10^{-2}\text{M} \cong 7,7\text{mm} \quad . \end{aligned}$$

Mediante la aplicación de la ecuación de velocidad (ecuación VIII) se obtiene para estas concentraciones:

$$\eta_{\text{ClF}}^{30,0} = 0,44 \quad .$$

El coeficiente de temperatura obtenido por comparación de los valores de eficiencia cuántica a ambas temperaturas es positivo y del orden de:

$c = 0,34$ . La energía de activación global correspondiente puede calcularse según:

$$\frac{\eta_{\text{ClF}}^{50,0}}{\eta_{\text{ClF}}^{30,0}} = \frac{e^{-E/R \cdot 323,2\text{K}}}{e^{-E/R \cdot 303,2\text{K}}} \quad ,$$

obteniéndose como resultado:

$$E = 5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \quad .$$

### 3.3.2.- Ensayos en los que se forma $\text{ClF}_3$

En la tabla 17 se resumen los ensayos realizados en estas condiciones; se incluyen además y a modo comparativo los ensayos nº 35, nº 129, nº 32 y nº 36, discutidos en la sección 3.2.2, y el ensayo nº 141, discutido en la sección 3.3.1.

Tabla 17: Ensayos en los que se forma  $\text{ClF}_3$

Los resultados se obtienen en la misma forma que en la tabla 14 con la siguiente diferencia: las variaciones de presión se obtienen de las ecuaciones 3.3.I, 3.3.IV, 3.3.VI y 3.3.VII. Los resultados de los ensayos de comparación se obtienen del capítulo 7 y de secciones anteriores.

$v_{\text{ClF}_3}$  se calcula como  $\Delta(\text{ClF}_3)/\Delta t$  y  $\bar{v}_{\text{ClF}_3}$  se define como  $v_{\text{ClF}_3}/I$ , con  $I = I_{\text{Cl}_2} + I_{\text{F}_2} + I_{\text{ClF}}$ . No se tiene en cuenta la absorción por  $\text{ClF}_3$ . Las unidades coinciden con las de las tablas 13 y 14.

ENSAYO Nº 82:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 2,09$ ;  $\text{Cl}_2$ : 199,5;  $\text{F}_2$ : 50,4;  $\text{ClF}$ : 100,4

$$\Delta t = 10; \Delta P = -0,5; P'_c = 300,4$$

$\Delta(\text{ClF})$	$\Delta(\text{ClF}_3)$	$(\overline{\text{Cl}_2})$	$(\overline{\text{F}_2})$	$(\overline{\text{ClF}})$	$v_{\text{ClF}}$	$v_{\text{ClF}_3}$	$I$	$\bar{v}_{\text{ClF}}$	$\bar{v}_{\text{ClF}_3}$
0,5	0,5	199,3	49,9	100,6	0,05	0,05	2,09	0,024	0,024

ENSAYO Nº 35:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 1,53$ ;  $\text{Cl}_2$ : 200,5;  $\text{ClF}$ : 101,2

(comparar con ensayo nº 82)

$\Delta t$	$\Delta(\text{ClF}_3)$	$(\overline{\text{Cl}_2})$	$(\overline{\text{F}_2})$	$(\overline{\text{ClF}})$	-	$v_{\text{ClF}_3}$	$I$	-	$\bar{v}_{\text{ClF}_3}$
60	2,1	201,6	-	98,1		0,035	1,53		0,023

ENSAYO Nº 128:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 1,96$ ;  $\text{Cl}_2$ : 199,2;  $\text{F}_2$ : 50,6;  $\text{ClF}$ : 200,1;

$\text{N}_2$ : 49,3

$\Delta t$	$\Delta(\text{ClF}_3)$	$(\overline{\text{Cl}_2})$	$(\overline{\text{F}_2})$	$(\overline{\text{ClF}})$	-	$v_{\text{ClF}_3}$	$I$	-	$\bar{v}_{\text{ClF}_3}$
10	2,6	-	-	-		0,26	1,96		0,133
10	2,4	-	-	-		0,24	1,96		0,122
10	2,2	-	-	-		0,22	1,96		0,112
10	2,0	-	-	-		0,20	1,96		0,102
10	1,9	-	-	-		0,19	1,96		0,097

$$\sum \Delta t = 50; \sum \Delta P = -11,1; P'_c = 390,5$$

$\sum \Delta(\text{ClF})$	$\sum \Delta(\text{ClF}_3)$	$(\overline{\text{Cl}_2})$	$(\overline{\text{F}_2})$	$(\overline{\text{ClF}})$	$v_{\text{ClF}}$	$v_{\text{ClF}_3}$	$I$	$\bar{v}_{\text{ClF}}$	$\bar{v}_{\text{ClF}_3}$
-28,7	11,1	203,6	49,4	185,8	-	-	-	-	-

ENSAYO Nº 129:  $T = 30,0$ ;  $I_0 = 1,96$ ;  $\text{Cl}_2$ : 199,4;  $\text{ClF}$ : 200,0;  $\text{N}_2$ : 100,7

(comparar con ensayo nº 128)

$\Delta t$	$\Delta(\text{ClF}_3)$	$(\overline{\text{Cl}_2})$	$(\overline{\text{F}_2})$	$(\overline{\text{ClF}})$	-	$v_{\text{ClF}_3}$	I	-	$\bar{I}_{\text{ClF}_3}$
10	2,7	200,7	-	196,1		0,27	1,96		0,138
10	2,4	203,2	-	188,6		0,24	1,96		0,122
10	2,2	205,5	-	181,7		0,22	1,96		0,112
10	2,1	207,6	-	175,4		0,21	1,96		0,107
10	1,6	209,6	-	169,4		0,16	1,96		0,082

$$\sum \Delta t = 50; \sum \Delta P = -11,0$$

ENSAYO Nº 131: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 1,96; Cl<sub>2</sub>: 5,2; F<sub>2</sub>: 609,7

$\Delta t$	$\Delta(\text{ClF}_3)$	$(\overline{\text{Cl}_2})$	$(\overline{\text{F}_2})$	$(\overline{\text{ClF}})$	-	$v_{\text{ClF}_3}$	I	-	$\bar{I}_{\text{ClF}_3}$
1	0,0	-	-	-		0,0	-		-
2	0,4	-	-	-		0,2	-		-

$$\sum \Delta t = 3; \sum \Delta P = -0,4; P'_c = 10,0$$

$\sum \Delta(\text{ClF})$   $\sum \Delta(\text{ClF}_3)$

9,2      0,4

ENSAYO Nº 138: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 1,45; Cl<sub>2</sub>: 201,7; F<sub>2</sub>: 51,8; ClF: 47,3

$$\Delta t = 100; \Delta P = -0,6; P'_c = 253,7$$

$\Delta(\text{ClF})$	$\Delta(\text{ClF}_3)$	$(\overline{\text{Cl}_2})$	$(\overline{\text{F}_2})$	$(\overline{\text{ClF}})$	$v_{\text{ClF}}$	$v_{\text{ClF}_3}$	I	$\bar{I}_{\text{ClF}}$	$\bar{I}_{\text{ClF}_3}$
8,8	0,6	199,4	49,2	42,9	0,088	0,006	1,45	0,061	0,004

ENSAYO Nº 139: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 1,45; Cl<sub>2</sub>: 200,8; F<sub>2</sub>: 51,3; ClF: 47,1

$$\Delta t = 60; \Delta P = -0,4; P'_c = 251,0$$

$\Delta(\text{ClF})$	$\Delta(\text{ClF}_3)$	$(\overline{\text{Cl}_2})$	$(\overline{\text{F}_2})$	$(\overline{\text{ClF}})$	$v_{\text{ClF}}$	$v_{\text{ClF}_3}$	I	$\bar{I}_{\text{ClF}}$	$\bar{I}_{\text{ClF}_3}$
5,8	0,4	199,3	49,6	44,3	0,097	0,007	1,45	0,067	0,005

ENSAYO Nº 32: T = 30,0; I<sub>0</sub> = 1,53; Cl<sub>2</sub>: 200,5; ClF: 49,8

(comparar con nº 138 y nº 139)

$\Delta t$	$\Delta(ClF_3)$	$(\overline{Cl_2})$	$(\overline{F_2})$	$(\overline{ClF})$	$v_{ClF_3}$	$I$	$\overline{I}_{ClF_3}$
160	0,5	200,8	-	49,1	0,003	1,53	0,002

ENSAYO Nº 36:  $T = 30,0$ ;  $I_o = 1,53$ ;  $Cl_2$ : 198,4;  $ClF$ : 49,2

(comparar con ensayos nº 138 y 139)

$\Delta t$	$\Delta(ClF_3)$	$(\overline{Cl_2})$	$(\overline{F_2})$	$(\overline{ClF})$	$v_{ClF_3}$	$I$	$\overline{I}_{ClF_3}$
180	0,7	198,8	-	48,2	0,003 <sub>9</sub>	1,53	0,002 <sub>6</sub>

ENSAYO Nº 140:  $T = 30,0$ ;  $I_o = 1,45$ ;  $Cl_2$ : 600,1;  $F_2$ : 51,4;  $ClF$ : 47,0

$\Delta t = 80$ ;  $\Delta P = -0,4$ ;  $P'_c = 650,2$

$\Delta(ClF)$	$\Delta(ClF_3)$	$(\overline{Cl_2})$	$(\overline{F_2})$	$(\overline{ClF})$	$v_{ClF}$	$v_{ClF_3}$	$I$	$\overline{I}_{ClF}$	$\overline{I}_{ClF_3}$
5,8	0,4	598,6	49,7	44,1	0,073	0,005	1,45	0,050	0,003

ENSAYO Nº 142:  $T = 30,0$ ;  $I_o = 1,45$ ;  $Cl_2$ : 26,1;  $F_2$ : 451,9;  $ClF$ : 47,0

$\Delta t = 5$ ;  $\Delta P = -0,7$ ;  $P'_c = 75,4$

$\Delta(ClF)$	$\Delta(ClF_3)$	$(\overline{Cl_2})$	$(\overline{F_2})$	$(\overline{ClF})$	$v_{ClF}$	$v_{ClF_3}$	$I$	$\overline{I}_{ClF}$	$\overline{I}_{ClF_3}$
3,9	0,7	24,9	450,4	45,0	0,78	0,14	1,14	0,68	0,12

ENSAYO Nº 141:  $T = 30,0$ ;  $I_o = 1,45$ ;  $Cl_2$ : 199,6;  $F_2$ : 451,9;  $ClF$ : 46,9

$\Delta t = 6$ ;  $\Delta P = 0,0$ ;  $P'_c = 249,0$

(comparar con ensayo nº 142)

$\Delta(ClF)$	$\Delta(ClF_3)$	$(\overline{Cl_2})$	$(\overline{F_2})$	$(\overline{ClF})$	$v_{ClF}$	$v_{ClF_3}$	$I$	$\overline{I}_{ClF}$	$\overline{I}_{ClF_3}$
5,0	0,0	198,3	450,6	49,4	0,83	0,0	1,45	0,57	0,0

El análisis a efectuarse a partir de los resultados de la tabla 17 pareigie las siguientes finalidades:

a) verificar el cumplimiento de la ecuación 3.3.1.IX en ensayos en los que se forman cantidades detectables de  $ClF_3$ ;

b) determinar el posible efecto de la presión de  $F_2$  sobre la velocidad de formación de  $ClF_3$  en ensayos en los que existen cantidades apreciables



de  $\text{Cl}_2$ ; y

c) determinar la magnitud relativa de las velocidades de las reacciones entre átomos de flúor y  $\text{Cl}_2$  y entre átomos de flúor y  $\text{ClF}$ .

El análisis del primer punto requiere efectuar algunas consideraciones previas. En los ensayos en que no se observe formación apreciable de  $\text{ClF}_3$  discutidas en la sección anterior, la velocidad de formación de  $\text{ClF}$  está ligada con la velocidad de consumo de  $\text{F}_2$ , de acuerdo con la estequiometría del sistema, por la relación:

$$v_{\text{ClF}} = -2v_{\text{F}_2} \quad ; \quad 3.3.2.I$$

la ecuación 3.3.1.IX puede reescribirse por lo tanto, en dichas condiciones, en la forma:

$$v_{\text{F}_2} = -\frac{1}{2} \left( 2I_{\text{F}_2} + \frac{k(\text{F}_2)I}{k' + (\text{ClF})^2} \right) \quad . \quad 3.3.2.II$$

En los ensayos en que se observa formación de  $\text{ClF}_3$  la ecuación I deja de ser válida y las ecuaciones II y 3.3.1.IX no pueden verificarse simultáneamente; depende de la forma en que se altere el mecanismo de la reacción, el producirse cantidades apreciables de  $\text{ClF}_3$ , que alguna de estas dos ecuaciones (o ninguna de ellas) continúe verificándose.

La verificación del cumplimiento de las ecuaciones II y 3.3.1.IX puede efectuarse comparando respectivamente los valores experimentales de  $-2v_{\text{F}_2}$  y  $v_{\text{ClF}}$  con el valor calculado de  $2I_{\text{F}_2} + k(\text{F}_2)I / (k' + (\text{ClF})^2)$  en base a las constantes  $k$  y  $k'$  obtenidas en la sección anterior. El valor de  $-2v_{\text{F}_2}$  puede obtenerse a partir de la ecuación 3.II, resultando:

$$-2v_{\text{F}_2} = v_{\text{ClF}} + 3v_{\text{ClF}_3} \quad ; \quad 3.3.2.III$$

$v_{\text{ClF}}$  y  $v_{\text{ClF}_3}$  se obtienen a partir de la tabla 17. Los cálculos correspondientes se presentan en la tabla 17e; en este caso en particular se hace mención de los errores resultantes, cuyo magnitud es alta debido fundamentalmente a las pequeñas cantidades de productos formadas en los respectivos ensayos y a la cantidad de variables<sup>sup</sup> que intervienen en el cálculo de la velocidad de formación de  $\text{ClF}$  (realizado a partir de la ecuación 3.3.IV).

Tabla 17e: Ensayos en los que se forma  $\text{ClF}_3$ ; velocidades de formación de  $\text{ClF}$  y de consumo de flúor

Verificación del cumplimiento de las ecuaciones 3.3.1.IX y 3.3.2.II para ensayos en los que se forma  $\text{ClF}_3$  (ver aclaración en el texto).

ENSAYO	Cl <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	ClF	I	$v_{ClF}$	$-2v_{F_2}$	$2I_{F_2} + \frac{k(F_2)I}{k' + (ClF)^2}$
82	199,3	49,9	100,6	2,09	0,05 ± 0,06	0,20 ± 0,12	0,065
138	199,4	49,2	42,9	1,45	0,088 ± 0,006	0,106 ± 0,012	0,098
139	199,3	49,5	44,3	1,45	0,097 ± 0,01	0,118 ± 0,02	0,095
140	598,6	49,7	44,1	1,45	0,073 ± 0,008	0,088 ± 0,015	0,074
142	24,9	450,4	45,0	1,14	0,78 ± 0,12	1,20 ± 0,24	1,45
141 <sup>(X)</sup>	198,3	450,6	49,4	1,45	0,83 ± 0,07	0,83 ± 0,07	0,73

(x) en este ensayo no se observa formación de ClF<sub>3</sub>.

Los resultados de la tabla 17a no permiten decidir sin ambigüedad si alguna de las ecuaciones propuestas se verifica dada la magnitud de los errores experimentales (ver especialmente el ensayo nº 82); a excepción del ensayo nº 142, cuyo resultado no se acorde con la ecuación 3.3.1.XI, los valores experimentales son comparables dentro del intervalo de error con los valores calculados. Cabe mencionar que para el cálculo de dichos errores no se han tenido en cuenta las posibles fluctuaciones de la intensidad luminosa.

Más adelante se demostrará que el mecanismo propuesto para el conjunto de reacciones estudiadas requiere que en las condiciones en que han sido realizados estos ensayos se verifique la ecuación XI; los resultados analizados, si bien no constituyen una demostración al respecto, tampoco se oponen al comportamiento esperado (sección 4.7).

Con respecto al segundo punto a considerar, referente al efecto del F<sub>2</sub> en la velocidad de formación de ClF<sub>3</sub>, la comparación de los ensayos nº 128 y nº 129 (tabla 17) indica claramente que el agregado de 50mm de flúor a 200mm de Cl<sub>2</sub> y 200mm de ClF no produce ningún efecto apreciable en la velocidad de generación de dicho producto. Como se observa en la misma tabla las concentraciones medias de Cl<sub>2</sub> y ClF son similares en ambos ensayos.

El efecto de la presión de F<sub>2</sub> correspondiente a los otros ensayos de la tabla 17 se considera en la tabla 17b.

Tabla 17b: Ensayos en los que se forma ClF<sub>3</sub>; efecto del flúor sobre la velocidad de formación de ClF<sub>3</sub>

ENSAYO	Cl <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	ClF	I	$\dot{V}_{\text{ClF}_3}$
82	199,3	49,9	100,6	2,09	0,02 <sub>4</sub> ± 0,01
35(x)	201,6	-	98,1	1,53	0,02 <sub>3</sub> ± 0,002
138	199,4	49,2	42,9	1,45	0,004 ± 0,002
139	199,3	49,5	44,3	1,45	0,005 ± 0,003
32(x)	200,8	-	49,1	1,53	0,002 ± 0,001
36(x)	198,8	-	48,2	1,53	0,002 <sub>6</sub> ± 0,0007
142	24,9	450,4	45,0	1,14	0,12 ± 0,04
141	198,3	450,6	49,4	1,45	0,00 ± 0,02

(x) ensayos de comparación sin agregado de F<sub>2</sub>.

El análisis de los resultados de la tabla 17b presenta las mismas dificultades que el de los resultados de la tabla 17a. Se observa sin embargo que los ensayos efectuados son compatibles con la ausencia de efecto del flúor en la velocidad de formación de ClF<sub>3</sub>; este punto se discutirá en la sección 4.7.

La comparación de los ensayos nº 142 y 141 muestra que, si se acepta como válido en estas condiciones el efecto inhibitor de la presión de Cl<sub>2</sub> sobre la velocidad de formación de ClF<sub>3</sub> (sección 3.2.4), la eficiencia cuántica de formación de ClF<sub>3</sub> en el segundo ensayo debería ser 8 veces mayor que en el primero (8 es el cociente de las presiones de Cl<sub>2</sub> entre dichos ensayos), en cuyo caso se obtendría para el ensayo nº 141:  $\dot{V}_{\text{ClF}_3} = 0,12/8 = 0,015$ , valor inferior al error de medida; este resultado está de acuerdo con el hecho de que en dicho ensayo no se observa formación de ClF<sub>3</sub>.

Finalmente, el último punto a considerar se refiere a la comparación de las velocidades de consumo de átomos de flúor por reacción con Cl<sub>2</sub> y con ClF. A tal efecto fue planeado el ensayo nº 131 (tabla 17). En las condiciones de dicho ensayo la relación de absorbancias de F<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub> es 6:1 inicialmente y aumenta al consumirse Cl<sub>2</sub>, de modo tal que en el proceso primario se generan fundamentalmente átomos de flúor que reaccionan, ya sea con Cl<sub>2</sub> formando ClF o con el ClF formado para dar ClF<sub>3</sub>. Al finalizar el ensayo se observa que se han consumido 4,8 de los 5,2mm de Cl<sub>2</sub> existentes inicialmente y que los productos de la reacción están constituidos por ClF con formación de una cantidad muy pequeña de ClF<sub>3</sub>. Este hecho puede tomarse como indicio de que la velocidad de reacción de átomos de flúor con Cl<sub>2</sub> es por lo menos uno o dos órdenes de magnitud más grande que la de adición a ClF.

### 3.4.- Resumen de resultados experimentales

Los principales resultados obtenidos en base al análisis de los datos experimentales efectuado en las secciones precedentes pueden resumirse en la siguiente forma:

#### a) Formación de $\text{ClF}_3$ a partir de $\text{F}_2$ y $\text{ClF}$ (sección 3.1)

A temperaturas cercanas a la ambiente y a condición de que  $(\text{F}_2) > 2(\text{ClF})$  la eficiencia cuántica de formación de  $\text{ClF}_3$  es independiente de la concentración de reactivos, producto,  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , de la intensidad luminosa absorbida y de la temperatura, oscilando su valor alrededor de  $1,0 \pm 0,05$ .

A presiones mayores de  $\text{ClF}$  se observa formación de  $\text{Cl}_2$ ; la velocidad inicial es la esperada teniendo en cuenta eficiencia cuántica unitaria, su valor aumenta sin embargo durante el transcurso de la reacción y, luego de pasar por un máximo, disminuye fuertemente. El agregado de 4 mm de  $\text{Cl}_2$  a una mezcla de aproximadamente 100 mm de  $\text{F}_2$  y 200 de  $\text{ClF}$  determina la reducción de la eficiencia cuántica inicial a un valor de 0,87 (ensayo nº 25).

Aunque se formen en los ensayos cantidades apreciables de  $\text{ClF}_3$ , su conversión a  $\text{ClF}_5$  no ocurre en tanto exista  $\text{ClF}$  en el sistema; recién a presiones de  $\text{ClF}$  del orden de 2 mm se produce una brusca disminución de la velocidad de reacción, cuyo valor coincide entonces con el calculado a partir de los parámetros de la reacción  $\text{ClF}_3 + \text{F}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{ClF}_5$ .

#### b) Formación de $\text{ClF}_3$ y $\text{Cl}_2$ a partir de $\text{ClF}$ (sección 3.2.1)

Partiendo de 200 ó 250 mm de  $\text{ClF}$ , la eficiencia cuántica de formación de  $\text{ClF}_3$ , aproximadamente unitaria en condiciones iniciales, aumenta a medida que transcurre la reacción alcanzando así valores mayores que 1 (1,3 es el máximo valor observado) y decrece luego fuertemente. La presencia de  $\text{N}_2$  tiene efecto positivo sobre la velocidad de reacción (excepto probablemente en condiciones iniciales partiendo de  $\text{ClF}$  puro).

El caso (b) es en realidad un caso particular de la:

#### c) Formación de $\text{ClF}_3$ y $\text{Cl}_2$ a partir de $\text{ClF}$ en presencia inicial de $\text{Cl}_2$ (secciones 3.2.2 y 3.2.3)

A presiones de  $\text{ClF}$  menores que 150 mm y presiones de  $\text{Cl}_2$  mayores que 100 mm se observa que la formación de  $\text{ClF}_3$  está regida por una ecuación de velocidad aproximada del tipo:

$$v_{\text{ClF}_3} = k \cdot I^{\frac{1}{2}} (\text{ClF})^3 / (\text{Cl}_2) ,$$

donde  $k'$  es una función decreciente de la temperatura y creciente de la presión de gases inertes. A partir de la dependencia de  $k'$  con la temperatura puede deducirse una energía de activación global negativa, cuyo valor es de aproximadamente  $-3,4 \pm 1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

Si bien la ecuación I es sólo aproximada, no caben dudas acerca del efecto fuertemente positivo de la concentración de ClF, el comparativamente menor efecto negativo de Cl<sub>2</sub> y positivo de la presión total, así como de la disminución de la constante de velocidad con la temperatura.

La velocidad de reacción más baja medida en estas condiciones corresponde a ensayos realizados a 30,0°C con presiones iniciales de Cl<sub>2</sub> y ClF de aproximadamente 200 y 50 mm respectivamente, en los cuales se obtuvo, para una intensidad absorbida del orden de 1,5 mm.min<sup>-1</sup>, una velocidad de formación de ClF<sub>3</sub> de 0,0035 mm.min<sup>-1</sup>, siendo la eficiencia cuántica de formación de ClF<sub>3</sub> aproximadamente igual a 0,002 (sólo un 2 por mil de los fotones absorbidos conducen a la formación de ClF<sub>3</sub>).

A medida que se aumenta la presión de ClF y/o se disminuye la de cloro se obtienen efectos mucho menos pronunciados de las mismas, pasando el exponente al que se encuentra afectada la intensidad de 0,5 a 1. A altas presiones de ClF (aproximadamente 500 mm) se obtienen eficiencias cuánticas cercanas a la unidad cuando la presión de Cl<sub>2</sub> es de 50 ó 100 mm (ensayos nº 132 y nº 137).

#### d) Formación de ClF a partir de Cl<sub>2</sub> y F<sub>2</sub> (sección 3.3)

Los resultados experimentales pueden representarse en el intervalo  $8 \text{ mm} \leq (\text{ClF}) \leq 40 \text{ mm}$  por la ecuación de velocidad:

$$v_{\text{ClF}} = 2I_{\text{F}_2} + \frac{k(\text{F}_2)I}{k' + (\text{ClF})^2} \quad , \quad 3.4.II$$

con  $k = 1,8 \text{ mm}$  y  $k' = 125 \text{ mm}^2$ . A presiones menores de ClF se observa una gran dispersión en los valores obtenidos. En estas condiciones existe un efecto negativo de la presión de inertes y fundamentalmente de O<sub>2</sub>, aumentando la velocidad de reacción con la temperatura, con una energía de activación de aproximadamente  $5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Cuando la presión de ClF excede los 40 mm se observa que los ensayos transcurren en general con disminución de la presión total, indicando la formación de cantidades detectables de ClF<sub>3</sub>.

La eficiencia cuántica de formación de ClF no supera generalmente el valor 2 para presiones de F<sub>2</sub> menores que 200 mm e intensidades absorbidas del orden de 0,5 a 2 mm.min<sup>-1</sup>, y decae fuertemente al aumentar la presión

de ClF. El efecto de la presión de Cl<sub>2</sub> es comparable al de N<sub>2</sub> a presiones bajas de ClF.

No se ha desarrollado un estudio detallado de la velocidad de formación de ClF<sub>3</sub> en estas condiciones, pero existen indicios que permitan suponer que la presencia de F<sub>2</sub> (alrededor de 50 mm) en ensayos realizados partiendo de 200 mm de Cl<sub>2</sub> y 200 mm de ClF no tiene efecto sobre esta velocidad (ensayos nº 128 y nº 129), pero sí naturalmente en la velocidad de formación de ClF.

7

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESTUDIO CINETICO  
DE LA FORMACION FOTOQUIMICA DE  
MONO- Y TRIFLUORURO DE CLORO EN EL SISTEMA  
FLUOR - CLORO - MONOFLUORURO DE CLORO

Tesis presentada para optar al Título de

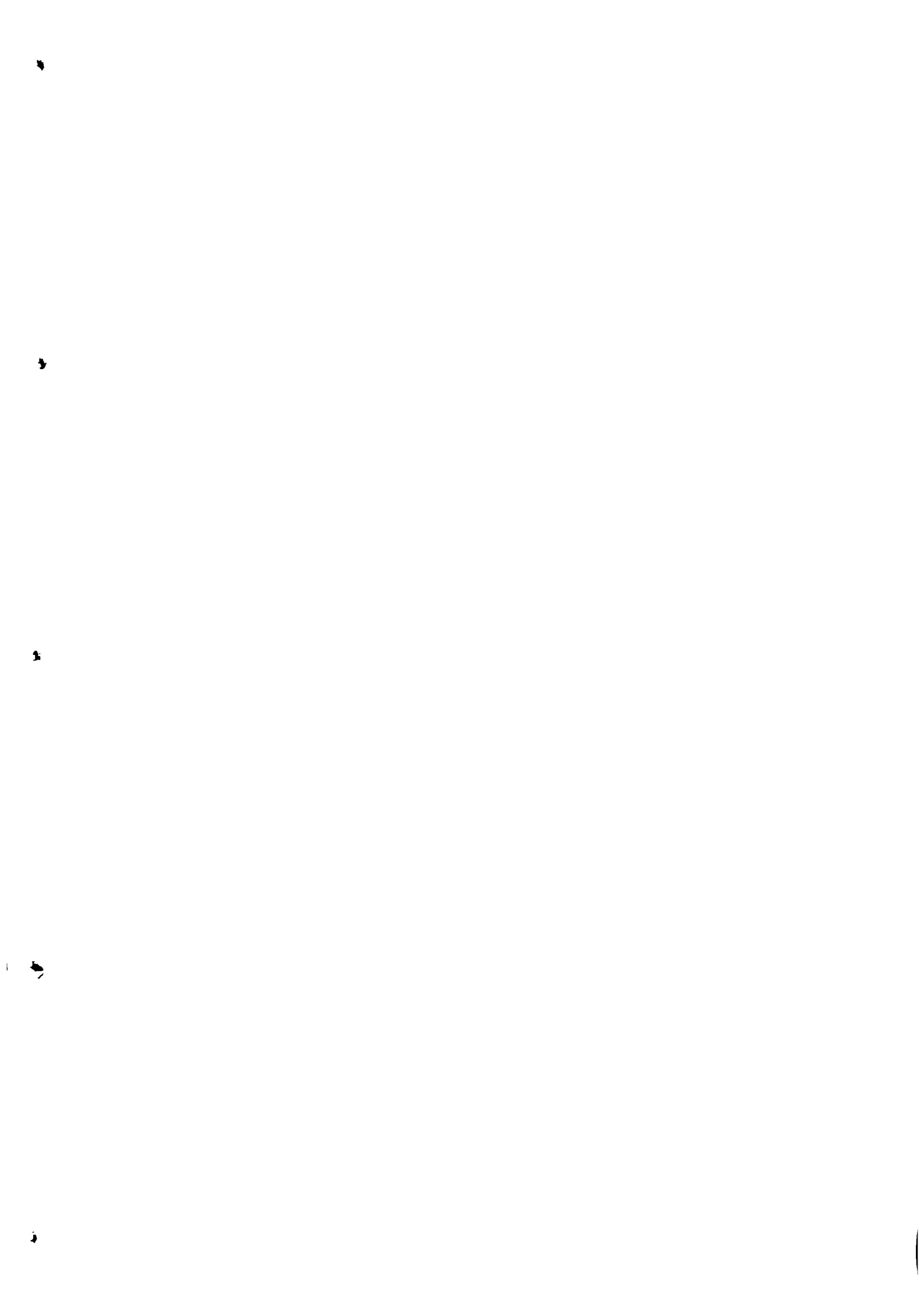
DOCTOR EN QUIMICA - Orientación QUIMICA FISICA

1534

ENRIQUE A. SAN ROMAN

1534





#### 4.- Discusión de los resultados

El análisis inmediato de los resultados enumerados en la sección 3.4 evidencia las siguientes particularidades de las reacciones estudiadas:

1) Dentro de las condiciones enunciadas en el punto (a) para la obtención de eficiencia cuántica unitaria, la recombinación termolecular de átomos de cloro y de flúor ocurre más lentamente que las reacciones que conducen a la formación de  $\text{ClF}_3$ . La adición de átomos de flúor a  $\text{ClF}_3$  es asimismo algunos órdenes de magnitud más lenta que la adición de átomos de flúor a  $\text{ClF}$ .

2) Las reacciones que conducen a la formación de  $\text{ClF}_3$  son asimismo muy rápidas ya que el oxígeno no tiene influencia sobre el valor de la eficiencia cuántica. No ocurre <sup>probablemente</sup> lo mismo con las reacciones de formación de  $\text{ClF}$  (o al menos alguna de ellas), ya que el oxígeno manifiesta en este caso un efecto inhibitor (punto d).

3) El efecto de la presión total en el punto (b), aún en el caso de formación de  $\text{ClF}_3$  con eficiencia cuántica cercana a la unidad, y el hecho de que dicha eficiencia cuántica pueda superar dicho valor, indica que la formación de  $\text{ClF}_3$  puede ocurrir por un mecanismo más complejo que la adición sucesiva de átomos de flúor a una molécula de  $\text{ClF}$ .

4) La dependencia de la velocidad de formación de  $\text{ClF}_3$  respecto de la concentración de reactivos y productos formulada en el punto (c) sugiere un mecanismo complejo con etapas que compiten sobre el consumo de uno o varios intermediarios de reacción.

5) La energía de activación negativa en conjunción con la forma de la ecuación de velocidad en el punto (c) indicaría la existencia de una o más etapas de equilibrio en el mecanismo de la reacción. El efecto podría evidenciarse en la ecuación de velocidad por el cociente  $(\text{ClF})/(\text{Cl}_2)$ .

6) La formación de  $\text{ClF}$  a partir de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{F}_2$  (punto (d)) es una reacción en cadena. En efecto, su ecuación de velocidad (ecuación 3.4.II) puede reescribirse en la forma:

$$\bar{I}_{\text{ClF}} = k(\text{F}_2)/(k' + (\text{ClF})^2) \quad , \quad 4.I$$

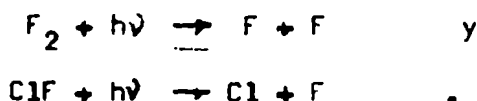
donde se ha despreciado el término dependiente de  $\text{IF}_2$ . Experimentalmente se observa que  $\bar{I}_{\text{ClF}}$  varía entre 0 y alrededor de 2 pero la forma de la ecuación I sugiere que podría aumentar aún más por aumento de la concentración de  $\text{F}_2$ . La ausencia de un límite previsible para  $\bar{I}_{\text{ClF}}$  sugiere que existe una cadena.

7) La cadena involucrada es sin embargo muy corta pues  $\bar{I}_{\text{ClF}}$  es baja; este

muestra que alguna etapa de la misma compite desfavorablemente con algún proceso de terminación por el consumo de algún intermediario. El efecto del oxígeno conduce a las mismas conclusiones respecto de la lentitud de alguna etapa de propagación, aunque tampoco es descartable que su efecto sea el de un gas inerte de alta efectividad.

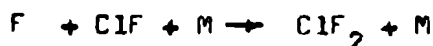
#### 4.1.- Mecanismo probable de formación de $\text{ClF}_3$ a partir de $\text{F}_2$ y $\text{ClF}$

La absorción de luz por parte de  $\text{F}_2$  y  $\text{ClF}$  conduce a la producción de radicales  $\text{Cl}$  y  $\text{F}$ , según:

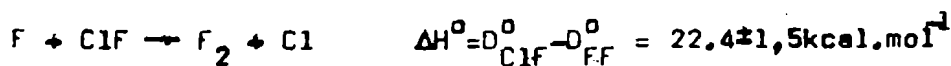


La absorción de luz conduce en este caso indefectiblemente a la disociación de la molécula, siendo la eficiencia cuántica del proceso primario igual a la unidad (sección 2.5).

Los átomos formados pueden reaccionar en principio con las especies estables presentes en el sistema. Los átomos de flúor reaccionarán con  $\text{ClF}$  según:

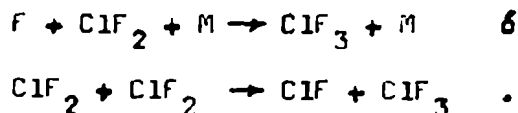


produciendo radicales  $\text{ClF}_2$  de cuya existencia se tiene evidencia previa (5). La reacción endotérmica



no tiene lugar seguramente, ya que su energía de activación debe superar el valor de  $\Delta H^\circ$ . El choque termolecular  $\text{F} + \text{ClF} + \text{M}$ , de baja energía de activación, compite entonces favorablemente con la reacción bimolecular conducente a la formación de  $\text{F}_2$ , hecho que puede comprobarse fácilmente en base a las estimaciones realizadas en el apéndice 8.2 para las constantes de velocidad de reacciones bi- y termoleculares.

La formación de  $\text{ClF}_3$  puede ocurrir por alguno de los procesos alternativos:



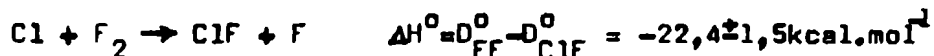
Los resultados obtenidos no permiten discernir entre ambos procesos. Es posible sin embargo que el segundo sea más favorable que el primero, como lo sugiere el siguiente razonamiento:

La recombinación de átomos de flúor:

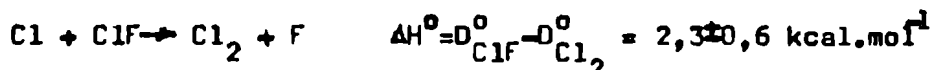


así como cualquier otra terminación que involucre átomos de flúor y no conduzca a la formación de  $ClF_3$ , no ocurre en estas condiciones, ya que ello implicaría una eficiencia cuántica menor que la unidad para la formación de  $ClF_3$  (sólo parte de los átomos producidos en la iniciación conducirían a la formación de  $ClF_3$ ). De tener lugar la alternativa termolecular en la formación de  $ClF_3$ , debería ser en principio  $(ClF_2) > (F)$ , supuesto que  $ClF_2 + F + M$  y  $F + F + M$  tuvieran una constante de velocidad similar; de modo contrario sería posible la recombinación de átomos de flúor. Pero siendo  $(ClF_2) > (F)$ , y dado que un choque bimolecular es más probable que uno termolecular, debería ser  $ClF_2 + ClF_2$  preferente respecto de  $ClF_2 + F + M$ , a menos que su energía de activación sea muy alta o su factor preexponencial muy bajo. La alta energía estimada para la unión  $ClF_2-F$  (capítulo 1)(12) no implica necesariamente que la reacción  $ClF_2 + ClF_2$  deba poseer una alta energía de activación ya que la misma es seguramente exotérmica (lo mismo ocurre con la reacción  $F + Cl_2 \rightarrow ClF + Cl$  (21) ).

La fotólisis de  $ClF$  da lugar a la formación de átomos de cloro; dado que la eficiencia cuántica de formación de  $ClF_3$  es unitaria, la gran mayoría de ellos debe conducir a la formación de  $ClF_3$ , probablemente por la reacción de transferencia:



Esta reacción compite sin embargo por el consumo de átomos de cloro con la reacción:



A priori podría suponerse que la competencia entre ambas reacciones favorece netamente a la primera debido a su carácter altamente exotérmico. Existen evidencias sin embargo de que dicha reacción es relativamente lenta (sección 4.2). No es descartable por lo tanto que en los ensayos se produzca una cierta cantidad de cloro por la segunda reacción. En presencia de  $Cl_2$  los átomos de flúor reaccionan muy rápidamente por la reacción inversa:

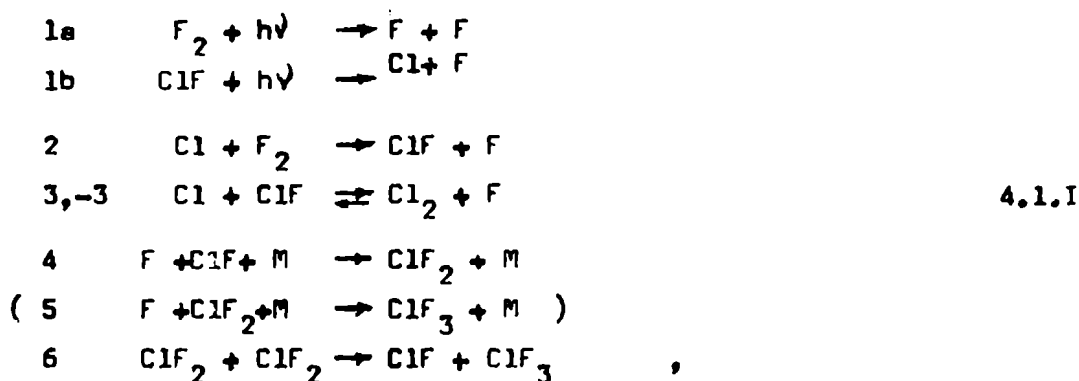


cuya constante de velocidad es muy alta: (21):

$$k = 5,5 \cdot 10^{11} \exp(-1,4 \text{ kcal. mol}^{-1} / RT) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} ,$$

tendiendo esta reacción a anular el efecto de la primera, obteniéndose como resultado una concentración muy baja de  $Cl_2$ .

El mecanismo de la reacción sería por lo tanto:



donde no se tiene en cuenta la absorción de luz por parte de  $ClF_3$ :



ya que la única vía de consumo de los intermediarios formados radica en última instancia en la reformación de  $ClF_3$ . El único efecto notable de este proceso sería la disminución de las intensidades absorbidas por las otras especies, tal como se tuviera en cuenta en la sección 3.1.

Aunque se formara una cantidad apreciable de  $Cl_2$ , la eficiencia cuántica de formación de  $ClF_3$  sería igualmente unitaria (en este caso la variación de la presión total equivale igualmente a la presión de  $ClF_3$  formado (capítulo 3)). Naturalmente esto se cumplirá sin embargo en tanto no se produzca una absorción de luz importante por  $Cl_2$ , que conduciría a un aumento de la eficiencia cuántica aparente (calculada sin considerar la presencia de  $Cl_2$ ), y en tanto no se produzcan nuevas reacciones, especialmente terminaciones que no den lugar a la formación de  $ClF_3$ , en cuyo caso se produciría una disminución de la eficiencia cuántica.

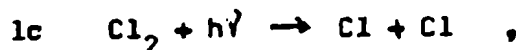
En términos cuantitativos, de no observarse ninguno de los efectos mencionados en el párrafo anterior:

$$v_{ClF_3} = v_5 + v_6 = v_{1a} + v_{1b} = I_{F_2} + I_{ClF},$$

donde se aplica el hecho de que, bajo la hipótesis del estado estacionario, la velocidad de iniciación equivale a la de terminación (apéndice 8.1).

En caso de producirse terminaciones sin formación de  $ClF_3$  y que la ab-

absorción por  $\text{Cl}_2$ :



sea apreciable, llamando  $v'$  a la velocidad de las terminaciones que no conducen a la formación de  $\text{ClF}_3$ , se tendrá:

$$v_{\text{ClF}_3} + v' = v_5 + v_6 + v' = v_{1a} + v_{1b} + v_{1c} = I_{\text{F}_2} + I_{\text{ClF}} + I_{\text{Cl}_2} \quad .$$

De aquí se desprende que en este caso:

$$v_{\text{ClF}_3} = I_{\text{F}_2} + I_{\text{ClF}} + (I_{\text{Cl}_2} - v') \quad ,$$

siendo la eficiencia cuántica aparente (calculada sin tener en cuenta la existencia de  $\text{Cl}_2$ ):

$$\eta'_{\text{ClF}_3} = \frac{v_{\text{ClF}_3}}{I_{\text{F}_2} + I_{\text{ClF}}} = 1 + \frac{I_{\text{Cl}_2} - v'}{I_{\text{F}_2} + I_{\text{ClF}}} \quad .$$

El segundo término de la derecha es seguramente responsable del comportamiento observado en los casos en que  $2(\text{ClF}) > (\text{F}_2)$ . El hecho de que durante las primeras fases de la reacción la velocidad y la eficiencia cuántica aparente aumenten, demuestra que en estas condiciones  $I_{\text{Cl}_2} > v'$  ( $I_{\text{F}_2} + I_{\text{ClF}}$  decrece a lo largo de los ensayos); probablemente  $v' \approx 0$  en tanto no se formen cantidades apreciables de  $\text{Cl}_2$ .

En resumen, la fotólisis de  $\text{ClF}$  conduce a la formación de átomos de cloro, cuya reacción con  $\text{ClF}$ , competitiva de su reacción con  $\text{F}_2$ , da lugar a la formación de moléculas de cloro cuya concentración es mantenida relativamente baja por reacción con átomos de flúor y por fotólisis. Esto da lugar al incremento de la relación  $(\text{Cl})/(\text{F})$  a medida que se incrementa la relación  $(\text{ClF})/(\text{F}_2)$ . Cuando esa relación,  $(\text{Cl})/(\text{F})$ , supere cierto valor "crítico" se hacen apreciables procesos de terminación que no conducen a la formación de  $\text{ClF}_3$ . Es natural suponer que los átomos de cloro sean directa o indirectamente responsables de estos procesos de terminación.

Sin embargo, dado que se desconoce  $(\text{Cl}_2)$  en los ensayos en que se notan dichos efectos,  $I_{\text{Cl}_2}$  es igualmente desconocida e  $I_{\text{F}_2}$  e  $I_{\text{ClF}}$  son sólo aproximadas; no pueden por lo tanto efectuarse conjeturas sobre la naturaleza de dichos procesos. Sobre este problema se volverá más adelante (sección 4.3), una vez analizados los resultados de la reacción de formación de  $\text{ClF}$  a partir de  $\text{F}_2$  y  $\text{Cl}_2$ .

Es posible no obstante proporcionar una cota máxima para la concentración de  $\text{Cl}_2$  en los ensayos en que estos efectos no se observan. Así, en ensayos llevados a cabo partiendo de 200 mm de  $\text{F}_2$  y teniendo en cuenta que la absorción de  $\text{Cl}_2$  es alrededor de 20 veces mayor que la de  $\text{F}_2$ , no se ob-

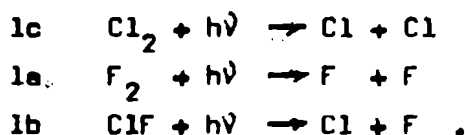
servarán dichos efectos dentro de un error del 5% en la eficiencia cuántica para presiones de  $Cl_2$  del orden de:

$$0,05 \times 200\text{mm} / 20 = 0,5 \text{ mm}$$

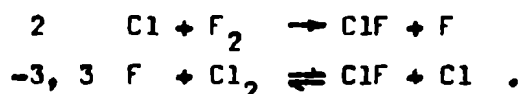
o menores. En otras palabras, la observación de eficiencias cuánticas unitarias dentro de un error del 5% es compatible con la presencia de menos de 0,5 mm de  $Cl_2$ . Esto está de acuerdo con el hecho de que el agregado de 4 mm de  $Cl_2$  en el ensayo nº 25 tenga un efecto apreciable sobre el valor de la eficiencia cuántica: a esta presión no es sólo apreciable el efecto de la absorción de luz sino también tienen importancia los procesos de terminación mencionados.

#### 4.2 .- Mecanismo probable de formación de ClF a partir de $Cl_2$ y $F_2$

El proceso de iniciación no difiere en este caso del anterior; sólo el orden en que absorben los reactivos y producto es distinto debido a su concentración relativa:



Las reacciones secundarias que tienen lugar serán seguramente:



Las reacciones (2) y (-3) forman una cadena cuyo resultado neto es la formación de ClF a partir de  $Cl_2$  y  $F_2$ . El hecho de que las eficiencias cuánticas medidas no superen como regla general el valor 2, resultado indicativo de una longitud de cadena sumamente baja, sugiere:

a) que la reacción (3) es muy rápida en comparación con (2) y que existe un eficiente proceso de terminación conducente al consumo de átomos de flúor que compite favorablemente con (-3), o

b) que la reacción (2) es relativamente lenta respecto de algún proceso de terminación conducente al consumo de átomos de cloro.

La primera posibilidad es improbable ya que la reacción (-3) es sumamente rápida, especialmente a presiones de  $Cl_2$  del orden de las utilizadas en los ensayos (normalmente 200 mm o mayores). Por otra parte en la sección 4.1 se demostró que para la formación de  $ClF_3$  a partir de  $F_2$  y ClF, reaccio-

nes del tipo  $F + F + M$  o cualquier otra terminación que involucre consumo de átomos de flúor no puede competir favorablemente con la reacción  $F + ClF + M \rightarrow ClF_2 + M$ ; esta última reacción carece asimismo de importancia en este caso al no detectarse formación de  $ClF_3$  a concentraciones bajas de  $ClF$  (La reacción  $F + ClF + M$  es muy rápida a presiones muy bajas de  $ClF$  — del orden de algunos mm — ya que aún en estas condiciones la reacción de formación de  $ClF_3$  a partir de  $F_2$  y  $ClF$  transcurre con eficiencia cuántica unitaria y no se nota asimismo formación de  $ClF_5$  en tanto existan cantidades medibles de  $ClF$ ). La primera posibilidad es por lo tanto descartable independientemente de la magnitud de la constante de velocidad de la reacción (3).

La posibilidad restante es entonces la existencia de un proceso muy efectivo de recombinación de átomos de cloro, junto con una relativa lentitud de la reacción (2). En la sección 4.1 se demostró que las anomalías registradas en la formación de  $ClF_3$  en condiciones tales que  $2(ClF) \gg (F_2)$  se deben igualmente a alguna terminación con participación de átomos de cloro.

Los parámetros cinéticos de la reacción (3) no son conocidos; sin embargo, dado que la entalpía de la reacción (-3,3) es de  $-2,3 \pm 0,6$  kcal.  $mol^{-1}$  y la energía de activación de la reacción (-3) es de  $1,4$  kcal.  $mol^{-1}$ , puede estimarse su energía de activación en 3 ó 4 kcal.  $mol^{-1}$ . Si se supone que los factores estéricos de las reacciones directa e inversa son semejantes, se obtendría para el equilibrio (-3,3) una constante del orden:

$$K_{-3,3} \approx \exp(2300 \text{ cal. mol}^{-1} / RT) \approx 40.$$

Teniendo en cuenta que en la mayoría de los ensayos de formación de  $ClF$  fue realizada a presiones de cloro de 200 mm o más y que, en los casos en que no se forma  $ClF_3$ , la presión de  $ClF$  oscila entre 5 y 40 mm, la relación  $(F)/(Cl)$  sería del orden de  $10^{-3}$ , situación que evalúa una vez más la posibilidad de terminación con participación de átomos de cloro. (x)

Para obtener información sobre la terminación puede procurarse en la siguiente forma:

De no producirse consumo o formación de  $F_2$  en alguna otra etapa de la reacción distinta de (1a) o (2), y teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de formación de  $ClF$ , se tendría en el caso en el que no se produce simultáneamente  $ClF_3$ :

((x) a los efectos del cálculo se suponen (3) y (-3) en equilibrio)



$$v_{\text{ClF}} = -2v_{\text{F}_2} = 2k_2(\text{F}_2)(\text{Cl}) + 2I_{\text{F}_2} \quad , \quad 4.2.I$$

cuya comparación con la ecuación empírica (ecuación 3.4.II) arroja como resultado:

$$(\text{Cl}) = \frac{k}{2k_2} \cdot \frac{I}{k' + (\text{ClF})^2} \quad . \quad 4.2.II$$

Las condiciones dentro de las cuales se obtiene la ecuación I son razonables ya que es muy poco probable que existan reacciones que conduzcan a la formación de  $\text{F}_2$ , debido en principio a razones energéticas y en segundo lugar a que la posibilidad de formación de flúor molecular daría lugar muy probablemente en algunas condiciones a la descomposición de ClF en  $\text{Cl}_2$  y  $\text{F}_2$ , hecho que no se observa en ninguna de las experiencias realizadas; reacciones que conduzcan a un consumo de  $\text{F}_2$  (a excepción de su fotólisis) son también improbables al menos en la formación de  $\text{ClF}_3$  a partir de ClF y  $\text{F}_2$ , en cuyo caso deberían obtenerse eficiencias cuánticas mayores que 1.

Bejo la hipótesis de estado estacionario (apéndice B.1), la velocidad de terminación,  $v_t$ , es igual a:

$$v_t = I = (2k_2k'/k)(\text{Cl}) + (2k_2/k)(\text{ClF})^2(\text{Cl}) \quad , \quad 4.2.III$$

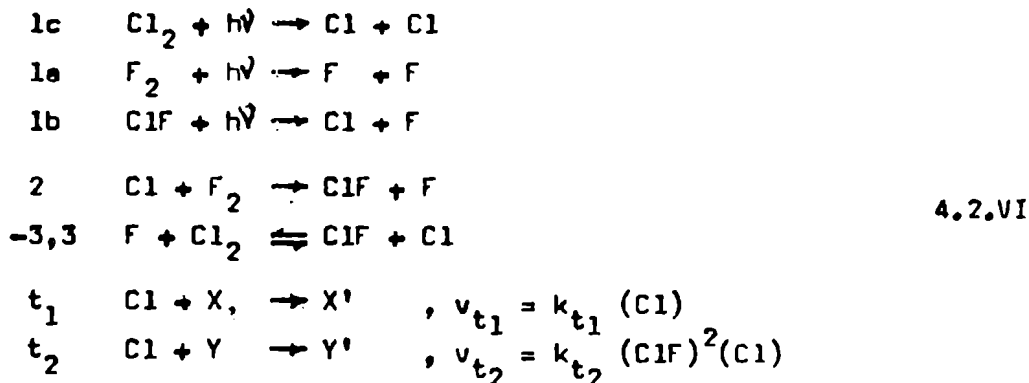
igualdad obtenida despejando la intensidad absorbida en la ecuación II.

La ecuación III puede interpretarse considerando que la reacción (2) compete por el consumo de átomos de cloro con dos procesos distintos de terminación, con velocidades:

$$v_{t_1} = (2k_2k'/k)(\text{Cl}) = k_{t_1}(\text{Cl}) \quad \text{y} \quad 4.2.IV$$

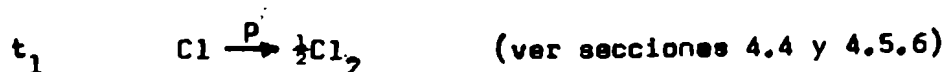
$$v_{t_2} = (2k_2/k)(\text{ClF})^2(\text{Cl}) = k_{t_2}(\text{ClF})^2(\text{Cl}) \quad . \quad 4.2.V$$

El mecanismo de la reacción podrá completarse entonces, formalmente, del siguiente modo:



Terminación 1: Los átomos de cloro reaccionan con una "especie" cuya concentración, dentro del error experimental, es independiente de la concentración de las especies estables del sistema y de la intensidad luminosa absorbida. Esto supuesto naturalmente que ( $t_1$ ) es una reacción elemental bimolecular. De tratarse de una reacción termolecular no se alteraría en absoluto el razonamiento; en este caso debería ser el producto de las concentraciones de ambas especies con que los átomos de cloro reaccionan independiente de los parámetros enunciados.

La única posibilidad compatible con las condiciones mencionadas es la adsorción de átomos de cloro sobre la pared de la calda de reacción, que constituiría la "especie" buscada. Los átomos de cloro podrían recombinarse en la pared dando lugar a la formación de moléculas de cloro:

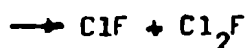


Terminación 2: Los átomos de cloro reaccionan con una especie cuya concentración depende de  $(\text{ClF})^2$  o bien mediante un choque termolecular con especies, el producto de cuyas concentraciones depende de  $(\text{ClF})^2$ .

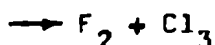
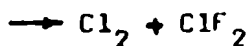
Una posibilidad reside en la reacción directa de un átomo de cloro con dos moléculas de ClF:



Sobre la naturaleza del o de o de los productos formados en esta posible etapa no se tienen naturalmente evidencias, pero seguramente no se trataría de  $\text{Cl}_3\text{F}_2$  (ver sin embargo la sección 4.6.2), ya que la asociación de las tres especies daría lugar a la formación de una molécula excitada, cuya disociación sería prácticamente inmediata. Una posibilidad de disociación sería:



(sobre la existencia de  $\text{Cl}_2\text{F}$  existen sólo evidencias indirectas (7)).  
Otras posibilidades serían:

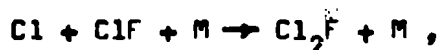


( $\text{Cl}_3$  es postulado en algunas reacciones (35)).

De las cuatro posibilidades de disociación enumeradas, la última es muy improbable ya que conduciría a la formación de  $\text{F}_2$  requiriéndose la rup-

tura de uniones Cl-F de alta energía (el análisis efectuado, por otra parte, no sería en este caso consistente ya que existiría formación de  $F_2$ ). La anterior no implica reordenamiento de uniones químicas pero tampoco conduce a recombinación alguna ya que se regeneran átomos de cloro: su presencia se traduce exclusivamente en una disminución de la efectividad del proceso de terminación.

Las dos posibilidades restantes consisten respectivamente en la formación de  $Cl_2F$  y  $ClF_2$ ; la primera es una simple adición de un átomo de cloro a una molécula de ClF, donde la segunda molécula de ClF cumpliría solamente la función de estabilizar la especie formada (tercer cuerpo). A este fin podrían concurrir también las otras especies estables existentes en el sistema ( $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $N_2$  y aún  $O_2$ , cuyo efecto podría interpretarse análogamente en esta forma); esto permitiría interpretar el efecto de la presión total a bajas concentraciones de ClF. La efectividad del ClF sería no obstante mayor que la de las otras especies, anulándose prácticamente el efecto de la concentración de los otros gases a concentraciones moderadas de ClF. La etapa de formación de  $Cl_2F$  podría por lo tanto expresarse como:

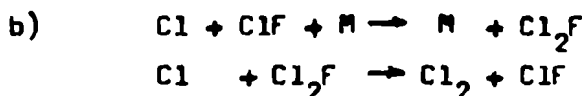
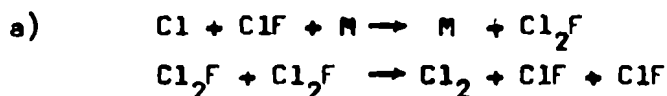


con  $(M) = (ClF) + \gamma_{Cl_2}(Cl_2) + \gamma_{F_2}(F_2) + \gamma_{N_2}(N_2) (+\gamma_{O_2}(O_2))$ , siendo los  $\gamma_j < 1$ .

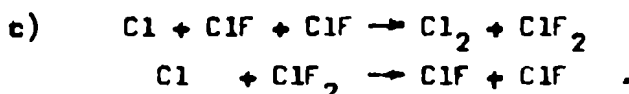
La formación de  $ClF_2$  requiere a su vez la ruptura de una unión Cl-F con formación de uniones Cl-Cl y Cl-F, proceso seguramente exotérmico.

En todo caso los radicales  $ClF_2$  ó  $Cl_2F$  deberían reaccionar con otros de su misma naturaleza (es improbable que las concentraciones de  $ClF_2$  y  $Cl_2F$  sean comparables, de ahí que se descarte en principio la recombinación mixta) o eventualmente con átomos de cloro. El proceso total consistiría entonces en la recombinación indirecta de átomos de cloro.

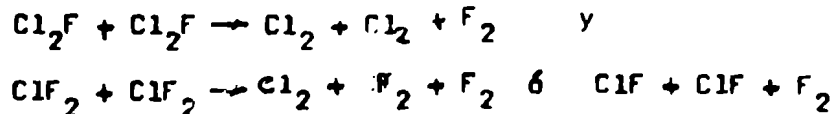
En suma se tendrían para la terminación ( $t_2$ ) las siguientes alternativas:



4.2.VII



La recombinación de  $\text{ClF}_2$  no se tiene en este caso en cuenta ya que su existencia conduciría a la formación de  $\text{ClF}_3$ , hecho que no se observa a concentraciones bajas y moderadas de  $\text{ClF}$ . Como se anticipara más arriba, no se incluye tampoco la disociación en  $\text{ClF} + \text{ClF} + \text{Cl}$ , ya que su presencia se traduce en un número menor de choques efectivos en la formación de  $\text{Cl}_2\text{F}$  ó  $\text{ClF}_2$ . Las reacciones:



no se tienen en cuenta por lo dicho anteriormente en cuanto a la formación de  $\text{F}_2$  (en base a ellas además no podrían explicarse los resultados experimentales). Finalmente, las alternativas (a) y (b) no pueden ocurrir simultáneamente ya que esto se reflejaría en una dependencia de la velocidad de terminación distinta de la buscada (ecuación V), como puede demostrarse fácilmente planteando el estado estacionario para  $\text{Cl}_2\text{F}$ .

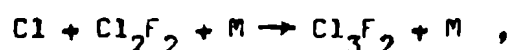
Terminación 2: Las alternativas discutidas hasta ahora presuponen la reacción termolecular de átomos de cloro con  $\text{ClF}$  y eventualmente las otras especies estables del sistema. Esta no es sin embargo la única posibilidad dentro de las condiciones impuestas por la ecuación de velocidad experimental.

La dimerización de  $\text{ClF}_3$  en fase gaseosa es un hecho conocido (8). Es posible que las moléculas de  $\text{ClF}$  tiendan igualmente a asociarse produciendo dímeros, los cuales estarían en equilibrio según la reacción exotérmica:

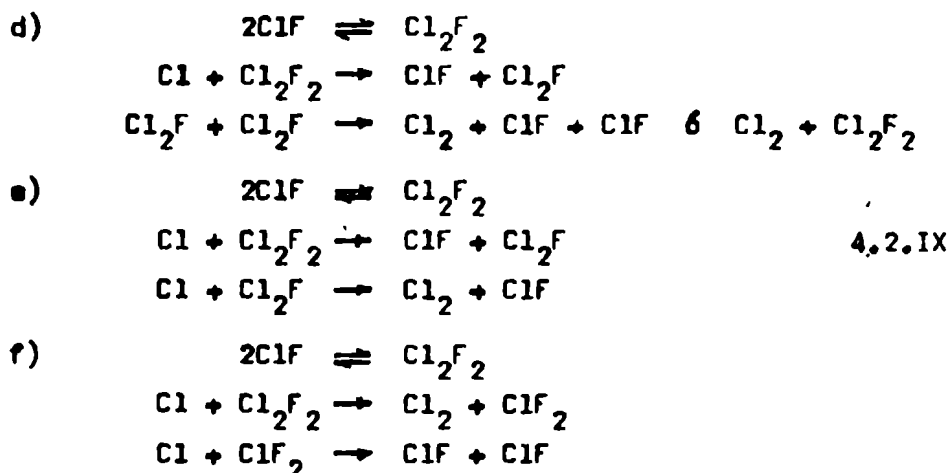


La existencia de  $\text{Cl}_2\text{F}_2$  ha sido anteriormente postulada (7).

En virtud de dicho equilibrio la concentración de  $\text{Cl}_2\text{F}_2$  sería proporcional a  $(\text{ClF})^2$  y por lo tanto el dímero podría ser la especie buscada, con la que reaccionarían los átomos de cloro dando lugar igualmente a la formación de  $\text{Cl}_2\text{F}$  ó  $\text{ClF}_2$ , siendo posible la formación de la primera especie en tanto la energía de unión  $\text{ClF}-\text{Cl}$  exceda a la de ambas moléculas en el dímero (equivalente al calor de reacción en la dimerización propuesta). La formación de  $\text{Cl}_3\text{F}_2$  en estado excitado y su posterior estabilización por choque con un tercer cuerpo sería en este caso igualmente improbable ya que el proceso sería equivalente a la reacción termolecular:



dos de las especies participantes en la cual, Cl y Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, se encuentran en concentración muy baja: la existencia de Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> no ha sido detectada a temperatura ambiente. El choque bimolecular es en consecuencia mucho más probable, lo que daría lugar, por analogía con el caso anterior, a las alternativas:

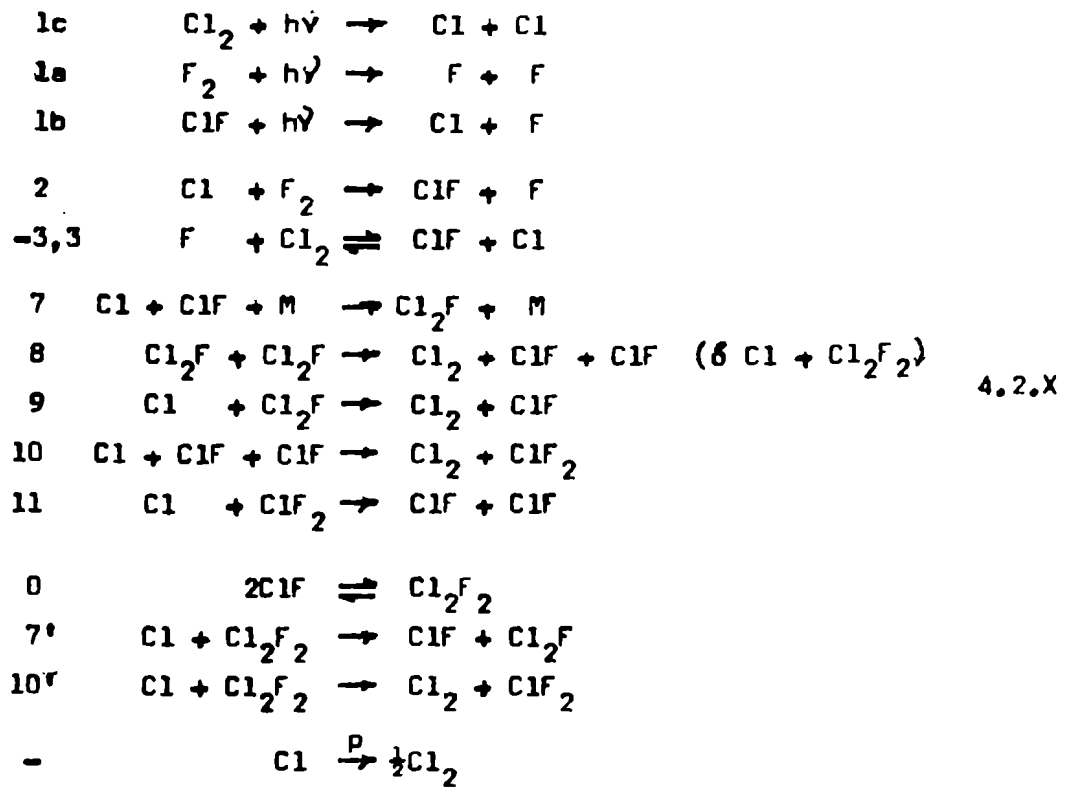


En consecuencia se tienen dos vías probables para la recombinación de átomos de cloro, excepción hecha de la recombinación heterogénea:

Reacción termolecular o reacción bimolecular con el dímero Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, en ambos casos con formación de Cl<sub>2</sub>F ó ClF<sub>2</sub>, intermedios relativamente más estables que los átomos de cloro ( y de flúor ), cuya concentración es en esta forma drásticamente reducida. El carácter relativamente estable de estos intermedios se traduce en la lentitud de sus reacciones con las especies estables existentes en el sistema: Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, ClF, hasta tal punto que las mismas compiten desfavorablemente con la recombinación bimolecular de dichos intermedios. En principio este esquema estaría ligado con una mayor probabilidad de las alternativas (a) respecto de (b) y (c), y (d) respecto de (e) y (f), aunque ninguna es en principio completamente descartable. La situación es análoga a la discutida en la sección 4.1 respecto de la competencia entre las reacciones (5) y (6) (mecanismo 4.1.I).

La participación de ClF<sub>2</sub> (alternativas (c) y (f)) es relativamente improbable en virtud de lo discutido en el párrafo anterior, ya que su presencia se traduciría casi necesariamente en la formación de ClF<sub>3</sub> por recombinación directa de dos radicales, pero asimismo nada puede decirse con certeza ya que se desconocen los parámetros cinéticos de las reacciones mencionadas.

En base a lo discutido, el mecanismo (VI) puede completarse en la siguiente forma:



Las etapas (1c), (1a), (1b), (2), (-3) y (3) son comunes a todas las alternativas así como la posible recombinación heterogénea. Planteando el estado estacionario para  $Cl_2F$  ó  $ClF_2$  según corresponda y expresando  $(Cl_2F_2) = K_0(ClF)^2$  en las alternativas donde participe el dímero, donde  $K_0$  es la constante de la dimerización, se obtienen las velocidades de terminación para las distintas alternativas. La constante experimental  $k$  se obtiene a partir de la igualdad  $k_{t2} = 2k_2/k$  (ver ecuación V).

Alternativa (a): Etapas (7) y (8)

$$v_{t2} = k_8(Cl_2F)^2 = \frac{1}{2}k_7(ClF)(M)(Cl) ; \quad k = 4k_2/k_7 \cdot$$

Alternativa (b): Etapas (7) y (9)

$$v_{t2} = k_9(Cl)(Cl_2F) = k_7(ClF)(M)(Cl) ; \quad k = 2k_2/k_7 \cdot$$

Alternativa (c): Etapas (10) y (11)

$$v_{t2} = k_{11}(Cl)(ClF_2) = k_{10}(ClF)^2(Cl) ; \quad k = 2k_2/k_{10} \cdot$$

Alternativa (d): Etapas (0), (7') y (8)

$$v_{t2} = k_8(Cl_2F)^2 = \frac{1}{2}k_7(Cl_2F_2)(Cl) = \frac{1}{2}k_7 K_0(ClF)^2(Cl) ; \quad k = 4k_2/k_7 K_0 \cdot$$

Alternativa (e): Etapas (0), (7) y (9)

$$v_{t_2} = k_9(C1)(C1_2F) = k_7(C1_2F_2)(C1) = k_7 K_0 (C1F)^2 (C1) ; k = 2k_2/k_7 K_0.$$

Alternativa (f): Etapas (0), (10) y (11)

$$v_{t_2} = k_{11}(C1)(C1F_2) = k_{10}(C1_2F_2)(C1) = k_{10} K_0 (C1F)^2 (C1) ; k = 2k_2/k_{10} K_0.$$

En las alternativas (a), (b) y (c) la constante de velocidad experimental,  $k$ , es en orden de magnitud igual al cociente entre la constante de una etapa bimolecular (2) y una termolecular (7 ó 10). En las alternativas en las que participa el dímero  $C1_2F_2$ , (d), (e) y (f),  $k$  equivale al cociente entre  $k_2$  y el producto de la constante de velocidad de una etapa bimolecular (7 ó 10) y la constante de equilibrio de la dimerización,  $K_0$ .

En la sección 3.3.1 se obtuvo el valor de la constante experimental a  $30,0^\circ\text{C}$ :

$$k = 1,8 \text{ mm} \approx 1,8 \text{ mm}/RT \approx 10^{-4} \text{ M}.$$

La energía de activación fue determinada sólo a bajas concentraciones de ClF y su valor, calculado en la misma sección, es de aproximadamente  $5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . No se han realizado medidas a concentraciones de ClF mayores (20 - 40 mm) pero puede suponerse que la energía de activación obtenida es válida también en este intervalo (sección 4.5.6).

Para las tres primeras alternativas se tiene:

$$k \approx k_2/k_{\text{term.}} = \frac{p_2 \cdot Z \cdot \exp(-E_2/RT)}{Z^2 \bar{v}}$$

donde  $p_2$  y  $E_2$  son respectivamente el factor estérico y la energía de activación de la etapa (2) y los otros términos tienen el significado usual (apéndice 2). Tomando  $\bar{v} \approx 10^{-12}$  se puede estimarse el factor de probabilidad de la etapa (2), suponiendo que la reacción termolecular tiene una energía de activación nula, en:

$$p_2 \cdot \exp(-E_2/RT) \approx 6 \cdot 10^{-6}.$$

Aceptando el valor  $E_2 = 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  quedaría:

$$p_2 \approx 0,01.$$

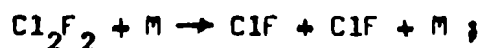
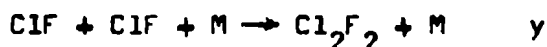
Para las tres últimas alternativas:

$$k = k_2/k_{\text{bim.}} K_0 \quad \text{y}$$

$$E = E_2 = E_{\text{bim.}} = \Delta H_0^0,$$

donde  $k_{bim}$  y  $E_{bim}$  son los parámetros de la reacción  $Cl + Cl_2F_2$  (reacciones (7') ó (10')),  $E$  la energía de activación experimental y  $\Delta H_0^0$  el calor de reacción de la dimerización, magnitud negativa. La diferencia  $E_2 - E_{bim}$  tiene en este caso como cota superior  $5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , relación que no permite una estimación de  $E_2$ .

La constante de dimerización,  $K_0$ , puede interpretarse como el cociente de las constantes de velocidad de las reacciones:



esta cociente puede expresarse, teniendo en cuenta que la diferencia de las energías de activación equivale a  $\Delta H_0^0$  y suponiendo que el factor estérico de la segunda reacción es unitario, como:

$$K_0 = k_{term.}/k_{bim.} \approx (Z^2 \zeta / Z) \exp(-\Delta H_0^0 / RT)$$

$$K_0 \approx 6 \cdot 10^{10} \text{ mm}^{-1} \frac{\zeta}{8} \exp(-\Delta H_0^0 / RT)$$

$$K_0 \approx 3 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-1} \frac{\zeta}{8} \exp(-\Delta H_0^0 / RT) \quad ,$$

donde  $\zeta$  es el tiempo de vida media del dímero excitado.

En virtud de las relaciones (XI) puede expresarse la constante experimental como:

$$k \approx (p_2/p_{bim.}) \cdot (3 \cdot 10^6 \text{ mm}^{-1} \frac{\zeta}{8})^{-1} \cdot e^{-E/RT}$$

Tomando  $k = 1,8 \text{ mm}$  y  $E = 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , se obtiene:

$$\zeta = (p_2/p_{bim.}) \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

( $p_{bim.}$  es el factor estérico de la constante bimolecular (7') ó (10')).

El tiempo de vida media obtenido oscila, tomando valores de 1 a 0,01 para los factores estéricos, entre  $10^{-8}$  y  $10^{-12}$  s. La posibilidad de formación del dímero no es descartable. Tomando la cota mínima para el tiempo de vida media y asignando al calor de dimerización un valor de  $-3 \text{ kcal mol}^{-1}$  (el calor de dimerización de  $ClF_3$  es de alrededor de  $-33 \pm 0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (8)) se obtiene una constante de equilibrio:

$$K_0 \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^{-1} \quad ,$$

valor que proporciona una concentración de  $Cl_2F_2$  del orden de 3 mm para 100 mm de ClF. Este valor es sin embargo demasiado alto como para que no haya sido observada la dimerización experimentalmente hasta la fecha.

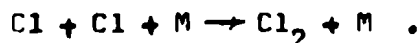


Valores más pequeños para  $K_0$  se obtendrían en caso que el calor de dimerización (en valor absoluto) y/o el tiempo de vida media fueran menores a los arriba estimados; en este último caso  $p_2$  debería ser comparativamente más baja.

La posibilidad de formación del dímero debe ser por lo tanto investigada por una vía independiente de la presente, ya que los datos obtenidos no proporcionan una imagen clara al respecto.

De todas maneras llama la atención que la reacción (2), de carácter altamente exotérmico, deba tener una constante de velocidad relativamente baja. Si bien este hecho puede aclararse en caso que exista formación de dímero asignando a dicha reacción un factor estérico relativamente bajo, este efecto no es suficiente para aclarar los resultados en las tres primeras alternativas consideradas. En este caso la reacción (2) debe poseer asimismo una energía de activación relativamente alta, hecho raramente observado en reacciones de este tipo.

Las terminaciones discutidas hasta el momento reflejan la forma de la ecuación de velocidad a concentraciones de ClF no menores a los 8 mm. A presiones menores se observa, como se mencionara, un marcado efecto de la presión total; asimismo se manifiesta una gran dispersión de los valores obtenidos, notándose que la intensidad luminosa se halla afectada de un orden algo menor que la unidad (sección 3.3.1). Si bien la dispersión de los resultados se debe fundamentalmente al importante error relativo en la concentración de ClF y por lo tanto en la velocidad de reacción en esta zona, en parte podría también deberse a la modificación de la ecuación de velocidad que rige en la misma (figura 12). A concentraciones muy bajas de ClF las reacciones (7), (7'), (10) ó (10') se hacen muy lentas y la terminación ( $t_2$ ) se vuelve inefectiva (sobre la terminación  $t_1$  y los efectos que tienen lugar en esta zona de concentraciones ver sección 4.4). En estas condiciones se prevé un aumento considerable de la concentración de átomos de cloro. La recombinación directa de átomos de cloro podría hacerse por lo tanto importante:



Si esta fuera la única terminación posible en estas condiciones el orden al que estaría afectada la intensidad sería  $\frac{1}{2}$ , ya que en este caso:

$$I \propto (\text{Cl})^2 \quad \text{y}$$

$$v_{\text{ClF}} = 2k_2(\text{F}_2)(\text{Cl}) \propto (\text{F}_2)I^{\frac{1}{2}} .$$

El exponente menor que 1 en la intensidad puede interpretarse como indicativo de una cierta contribución de la recombinación de átomos de cloro en la terminación. La constante de la recombinación, determinada experimentalmente, posee un valor de  $4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  (36), normal para una recombinación entre átomos.

Sin embargo es necesario notar que existen reacciones en cadena, donde la terminación ocurre por recombinación de átomos de cloro, que poseen longitudes de cadena elevadas (un caso típico es la formación de HCl a partir de  $\text{H}_2$  y  $\text{Cl}_2$ ). Esto habla en favor, nuevamente, de una constante de velocidad baja para la reacción (2).

4.3.- Compatibilidad entre ambos mecanismos

		Sistema	
$F_2 - ClF - ClF_3$			$Cl_2 - F_2 - ClF$
Reacción			
$F_2 + ClF \xrightarrow{h\nu} ClF_3$		$Cl_2 + F_2 \xrightarrow{h\nu} 2ClF$	
Condiciones experimentales			
$\bar{I}_{ClF_3} \approx 1$		$\bar{I}_{ClF_3} \approx 0$	
$25mm \leq (ClF) \leq 100mm$		$0 \leq (ClF) \leq 40mm$	
$(Cl_2) \approx 0$		$(Cl_2) \approx 200mm$	
Mecanismo propuesto (x)			
—	0	$2ClF \rightleftharpoons Cl_2F_2$	
$F_2 + h\nu \rightarrow F + F$	1a	$F_2 + h\nu \rightarrow F + F$	
$ClF + h\nu \rightarrow Cl + F$	1b	$ClF + h\nu \rightarrow Cl + F$	
$(Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl)$	1c	$Cl_2 + h\nu \rightarrow Cl + Cl$	
$Cl + F_2 \rightleftharpoons ClF + F$	2	$Cl + F_2 \rightarrow ClF + F$	
$(Cl + ClF \rightleftharpoons Cl_2 + F)$	3, 3'	$Cl + ClF \rightleftharpoons Cl_2 + F$	
$F + ClF + M \rightarrow ClF_2 + M$	4	—	
$(F + ClF_2 + M \rightarrow ClF_3 + M)$	5	—	
$ClF_2 + ClF_2 \rightarrow ClF + ClF_3$	6	—	
—	7	$Cl + ClF + M \rightarrow Cl_2F + M$	
—	8	$Cl_2F + Cl_2F \rightarrow Cl_2 + 2ClF$	} (xx)
—	9	$Cl + Cl_2F \rightarrow Cl_2 + ClF$	
—	10	$Cl + ClF + ClF \rightarrow Cl_2 + ClF_2$	
—	11	$Cl + ClF_2 \rightarrow ClF + ClF$	
—	7'	$Cl + Cl_2F_2 \rightarrow ClF + Cl_2F$	
—	10'	$Cl + Cl_2F_2 \rightarrow Cl_2 + ClF_2$	
—	2	$Cl \xrightarrow{P} \frac{1}{2}Cl_2$	
—	-	$(Cl + Cl + M \rightarrow Cl_2 + M)$	

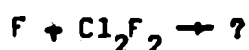
(x) En el sistema  $F_2 + ClF + ClF_3$  no se tiene en cuenta la absorción de esta última especie (sección 4.1).

(xx) Las reacciones (8) y (9) no ocurren simultáneamente; los productos de la primera podrían ser también  $Cl_2$  y  $Cl_2F_2$  (sección 4.2)

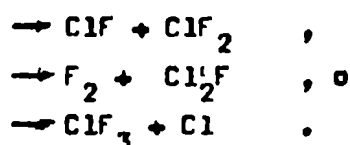
Ambos mecanismos propuestos tienen etapas no comunes. Para que ambos mecanismos sean compatibles entre sí es necesario demostrar que las etapas que se presentan en uno pero no en el otro no tienen efecto sobre éste debido a las diferentes condiciones de trabajo, o bien que, si lo tienen, dicho efecto no altere los resultados obtenidos.

e) Formación de  $\text{Cl}_2\text{F}_2$ . Reacción (0):

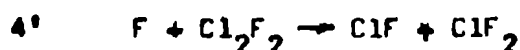
De producirse  $\text{Cl}_2\text{F}_2$ , su concentración sería mayor en el sistema  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$  que en el sistema  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ , dada la magnitud de las concentraciones de  $\text{ClF}$  utilizadas en ambos casos. La reacción:



podría por lo tanto ser importante en el primer caso. Los productos de dicha reacción podrían ser:



De las tres posibilidades, la primera es la más probable; la segunda es respecto de aquélla con seguridad energéticamente desfavorable, mientras que la tercera estaría ligada con una eficiencia cuántica de formación de  $\text{ClF}_3$  mayor que la unidad (sección 4.6.2). La reacción:



no se diferencia en principio de la reacción:



siendo ambas compatibles con la observación de eficiencia cuántica unitaria.

b) Formación de  $\text{ClF}_3$ . Reacciones (4), (5), (6) y (12):

El hecho de que, en las condiciones indicadas, no se observe formación de  $\text{ClF}_3$  en el sistema  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ , sugiere que la concentración de átomos de flúor es mucho menor que en el sistema  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ . Ello es probable en virtud de la existencia de las reacciones (3, -3).

En la sección 4.2 se estimó la constante de equilibrio correspondiente; para lo mismo se obtuvo:

$$K_{3, -3} = k_3/k_{-3} = 1/K_{-3,3} \approx 1/40 .$$

En la suposición que  $\text{Cl}$  y  $\text{F}$  se encuentran en equilibrio según estas reacciones, se obtendría para la relación  $(\text{Cl})/(\text{F})$  los siguientes órdenes

de magnitud:

1) En el sistema  $F_2$ , ClF, ClF<sub>3</sub>:

$$(Cl)/(F) = (Cl_2)/K_{3,-3}(ClF) < 40 \times 0,5/100 = 0,2 \quad ,$$

donde se tomó para la concentración de Cl<sub>2</sub> un valor máximo de 8,5mm (sección 4.1) y para la de ClF un valor, también máximo, de 100mm de acuerdo con las experiencias realizadas para  $(ClF) \leq \frac{1}{2}(F_2)$ . No se ha tomado el valor mínimo experimental de (ClF) ya que a bajas concentraciones, (Cl<sub>2</sub>) debe ser correspondientemente menor que el mínimo detectable.

2) En el sistema Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, ClF:

$$(Cl)/(F) > 40 \times 200/40 = 200 \quad ,$$

donde se tomó para la concentración de ClF el valor máximo experimental, 40 mm y para la de Cl<sub>2</sub> el valor medio de 200mm.

Independientemente del valor de  $K_{3,-3}$ , la relación (Cl)/(F) sería alrededor de  $200/0,2 = 1000$  veces mayor en el sistema Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, ClF que en el sistema F<sub>2</sub>, ClF, ClF<sub>3</sub>. Este cálculo no permite sin embargo predecir la relación entre las magnitudes absolutas de (Cl) y (F) en ambos sistemas, cuyo valor no depende exclusivamente del posible equilibrio (3,-3); para ello es necesario proceder por una vía diferente:

1) En el sistema F<sub>2</sub>, ClF, ClF<sub>3</sub>:

La suma de los balances de estado estacionario de (Cl) y (F) proporciona:

$$2I_{F_2} + 2I_{ClF} \approx k_4(ClF)(M)(F) \quad (\text{terminaciones (4) y (6)}) \quad ,$$

$$2I_{F_2} + 2I_{ClF} \approx 2k_4(ClF)(M)(F) \quad (\text{terminaciones (4) y (5)}) \quad .$$

En ambos casos, en orden de magnitud:

$$(F) \approx I/k_{\text{term.}}(ClF)(M) \approx I/k_{\text{term.}}(ClF)^2, \text{ con } I = I_{F_2} + I_{ClF} \text{ y } k_4 = k_{\text{term.}}$$

2) En el sistema Cl<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, ClF:

La misma operación proporciona:

$$2I_{F_2} + 2I_{ClF} + 2I_{Cl_2} \approx k_7(Cl)(ClF)(M) \quad (\text{terminaciones (7) y (8)}) \quad ,$$

$$2I_{F_2} + 2I_{ClF} + 2I_{Cl_2} \approx 2k_7(Cl)(ClF)(M) \quad (\text{terminaciones (7) y (9)}) \quad ,$$

$$2I_{F_2} + 2I_{ClF} + 2I_{Cl_2} \approx 2k_{10}(Cl)(ClF)^2 \quad (\text{terminaciones (10) y (11)}) \quad .$$

Igualmente en orden de magnitud:

$$(Cl) \approx I/k_{\text{term.}}(ClF)(M) \approx I/k_{\text{term.}}(ClF)^2, \text{ con } I=I_{Cl_2} \rightarrow I_{F_2} \rightarrow I_{ClF} \text{ y}$$

$$k_{\text{term.}} = k_7 \text{ ó } k_{10}.$$

Las concentraciones de F y de Cl serían, respectivamente en los sistemas  $F_2$ , ClF,  $ClF_3$  y  $Cl_2$ ,  $F_2$ , ClF, para una concentración de ClF de 25mm (común a ambos sistemas), para una intensidad del orden de  $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  y tomando valores usuales para la constante de velocidad termolecular (apéndice 8.2):

$$(F) \text{ ó } (Cl) \approx 1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}/10^{11}\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}\cdot 25^2\text{mm}^2 \approx 10^{-7}\text{mm}$$

Teniendo en cuenta las relaciones  $(Cl)/(F)$  obtenidas para ambos sistemas, se tendría:

1) En el sistema  $F_2$ , ClF,  $ClF_3$ :

$$(F) \approx 10^{-7}\text{mm} \quad ; \quad (Cl) < 2\cdot 10^{-8}\text{mm}.$$

2) En el sistema  $Cl_2$ ,  $F_2$ , ClF:

$$(F) < 5\cdot 10^{-10}\text{mm} \quad , \quad (Cl) \approx 10^{-7}\text{mm}$$

Argumentos similares permitirían llegar a conclusiones análogas para el caso en que las terminaciones involucren la participación de  $Cl_2F_2$ , pudiendo diferir las concentraciones en términos absolutos pero no sus relaciones. En términos relativos, los valores obtenidos son independientes de la magnitud de la constante termolecular. Finalmente, la posible terminación heterogénea, al igual que la recombinación directa de átomos de cloro, no se han tenido en cuenta ya que su contribución a presiones de ClF de 25 mm no es apreciable.

Los valores obtenidos son ciertamente muy poco seguros en virtud de las estimaciones realizadas, pero ponen de manifiesto la posibilidad de que la concentración de átomos de flúor sea mucho menor en el sistema  $Cl_2$ ,  $F_2$ , ClF que en  $F_2$ , ClF,  $ClF_3$ , al menos en un par de órdenes de magnitud, de ahí que no se observe formación de  $ClF_3$  en el primer caso; al aumentar la concentración de ClF comienza a detectarse la formación de  $ClF_3$ , lo cual indica que la concentración de átomos de flúor no puede diferir en mucho más que dos órdenes de magnitud entre ambos casos. Asimismo puede asegurarse que, en este sistema, la concentración de  $ClF_2$  será también algunos órdenes de magnitud inferior, a menos que exista una contribución apreciable

ble de la reacción (11) sobre el consumo de estos intermediarios. Sobre este punto se volverá más adelante.

c) Terminación ( $t_2$ ). Reacciones (7), (7'), (8) y (9):

La presencia de estas etapas en el sistema  $F_2$ ,  $ClF$ ,  $ClF_3$  tendría como resultado la obtención de eficiencias cuánticas de formación de  $ClF_3$  menores que 1. En caso que la terminación ( $t_2$ ) ocurra vía (7) y (8) ó (7) y (9), se tendría:

$$v_{t_2} \approx k_7(ClF)(M)(Cl).$$

Por otra parte, la velocidad de formación de  $ClF_3$  es:

$$v_{ClF_3} \approx k_4(ClF)(M)(F).$$

Dado que la suma de ambas velocidades equivale a la intensidad absorbida y tomando una relación  $(Cl)/(F) < 0,2$  para el sistema  $F_2$ ,  $ClF$ ,  $ClF_3$ , se tendría, teniendo en cuenta la definición de la eficiencia cuántica de formación de  $ClF_3$ :

$$1 - \bar{\eta}_{ClF_3} = \frac{v_{t_2}}{v_{ClF_3} + v_{t_2}} < 0,16,$$

donde se consideró además  $k_4 \approx k_7$ .

La eficiencia cuántica de formación de  $ClF_3$  sería algo más cercana a 1 si la relación  $(Cl)/(F)$  fuera algo menor y/o la constante  $k_4$  fuera algo mayor que  $k_7$ .

Un razonamiento análogo conduce al mismo resultado para la competencia entre las reacciones (4') y (7'), con participación de  $Cl_2F_2$ .

Las reacciones discutidas serían las responsables de la disminución de la eficiencia cuántica de formación de  $ClF_3$  en los ensayos con  $(ClF) \frac{1}{2}(F_2)$ .

d) Terminación ( $t_2$ ). Reacciones (10), (10') y (11):

En este caso el acoplamiento entre las reacciones (4), (5), (6) y (12) y las reacciones (10), (10') y (11) debido a la participación común del radical  $ClF_2$  no permite efectuar el tratamiento desarrollado en el punto (c). En cambio se tendría (las reacciones que ocurren vía  $Cl_2F_2$  no se tienen en cuenta):

$$1 - \bar{\eta}_{ClF_3} = \frac{k_{11}(Cl)(ClF_2)}{k_5(F)(ClF_2)(M) + k_6(ClF_2)^2 + k_{11}(Cl)(ClF_2)}$$

De no ocurrir la reacción (6), es decir si la formación de  $\text{ClF}_3$  ocurriera fundamentalmente por (5), tomando  $(\text{Cl})/(\text{F}) \approx 0,2$ ,  $(\text{M}) \approx (\text{ClF}) = 25 \text{ mm}$ ,  $k_5 \approx 10^{11} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  y asignando a  $k_{11}$  un valor máximo de  $6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , se obtendría una eficiencia cuántica de formación de  $\text{ClF}_3$  del orden de 0,01. Este resultado contradice las observaciones experimentales; se obtendría sin embargo concordancia con las mismas si la reacción (11) tuviera un factor estérico del orden de 0,001 o menor o una energía de activación del orden de 4 o más  $\text{kcal.mol}^{-1}$ .

De ocurrir fundamentalmente la reacción (6) frente a la reacción (5), es de esperar que la formación de  $\text{ClF}_3$  tenga preferencia respecto de la terminación ( $t_2$ ), ya que en este caso la competencia vendría dada entre dos reacciones bimoleculares, (6) y (11), siendo la primera favorecida debido a que es muy probable que la concentración de  $\text{ClF}_2$  supere en algunos órdenes de magnitud a la de  $\text{Cl}$ .

#### a) Recombinaciones homo y heterogéneas de átomos de cloro:

Dado que estas reacciones podrían ocurrir a concentraciones muy bajas de  $\text{ClF}$ , es de esperar que su efecto no sea importante en el sistema  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ . Llama la atención a este respecto, que la formación de  $\text{ClF}_3$  ocurra con eficiencia cuántica unitaria aún a concentraciones de  $\text{ClF}$  del orden de unos pocos mm; sin embargo este hecho no contradice las observaciones realizadas, ya que en estas condiciones es de esperar, en el sistema  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$ , una muy baja concentración de átomos de cloro.

#### 4.4.- Posibilidad de reacciones heterogéneas en el sistema $\text{Cl}_2 - \text{F}_2 - \text{ClF}$

Los coeficientes de difusión de átomos de cloro o flúor en mezclas de  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$  y  $\text{ClF}$  no son conocidos. Se pueden sin embargo efectuar estimaciones aproximadas en base a coeficientes de difusión de mezclas de gases; algunos ejemplos se proporcionan en la tabla 18(37) (38).

Tabla 18: Coefficientes de difusión de mezclas de gases a P.T.N.

Mezcla:	$\text{H}_2$ -aire	He-A	$\text{CH}_4$ -aire	$\text{O}_2$ - $\text{N}_2$	$\text{O}_2$ -CO
$\text{D/cm}^2 \text{ s}^{-1}$ :	0,611	0,641	0,196	0,181	0,185
Mezcla:	CO- $\text{N}_2$	A- $\text{CH}_4^{(x)}$	$\text{N}_2$ - $\text{NH}_3^{(x)}$	$\text{N}_2$ - $\text{C}_6\text{H}_6^{(x)}$	$\text{O}_2$ - $\text{CCl}_4^{(x)}$
$\text{D/cm}^2 \text{ s}^{-1}$ :	0,192	0,20	0,23	0,10	0,075

(x) datos obtenidos a 300K.



Excepto en mezclas en las que participan  $H_2$  o He, para mezclas de gases mono y diatómicos o di y poliatómicos simples, se obtienen coeficientes de difusión a  $0^\circ C$  y 1 atm del orden de  $0,2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Para obtener coeficientes de difusión en condiciones distintas de las normales de temperatura y presión, puede aplicarse la relación (37):

$$D = D_0 (T/273)^{1,9} \cdot 1/P$$

donde  $D_0$  es el coeficiente de difusión a P.T.N., T viene dada en K y P en atm.

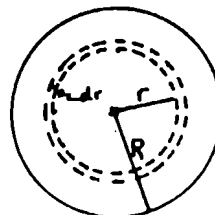
Para  $D_0 = 0,2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $P = (250/760) \text{ atm}$  y  $T = 303 \text{ K}$ , se obtiene:

$$D \approx 0,7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

A partir de este dato puede calcularse el tiempo promedio que tarda un átomo de Cl o de F para llegar a la pared de la celda de reacción. El tiempo que tarda una molécula en recorrer una distancia x viene dado por la ecuación (37):

$$t = x^2/2D.$$

Considerando que no todas las moléculas (en este caso átomos de Cl o F) se hallan ubicadas a la misma distancia de la pared, es necesario efectuar una integración sobre todas las distancias posibles. La integración puede llevarse a cabo, para una celda cilíndrica de radio R, en la siguiente forma:

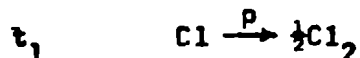


$$\bar{t} = \frac{\int_0^R \left( \frac{\text{tiempo que tarda en llegar a la pared}}{\text{una molécula ubicada en el elemento } dr} \right) \times \left( \frac{\text{número de moléculas}}{\text{en } dr} \right) \cdot 2\pi r dr}{\int_0^R 2\pi r dr} = \frac{R \int_0^R \frac{(R-r)^2}{2D} \cdot 2\pi r dr}{\int_0^R 2\pi r dr} = R^2/12D$$

El radio de la celda de reacción es de 2,5cm; tomando  $D = 0,7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ :

$$\bar{t} \approx 0,7 \text{ s}$$

La frecuencia de colisiones de átomos de cloro (o de flúor) con la pared es consecuentemente igual a alrededor de  $1 \text{ s}^{-1}$ . Llamando f a la fracción de moléculas que efectivamente se adsorben en la pared (factor de efectividad del choque), la constante de velocidad de la reacción:



(ver mecanismo 4.2.VI) será:

$$k_{t_1} = f \cdot 1s^{-1} .$$

Por otra parte, esta constante está ligada con las constantes de velocidad experimentales  $k$  y  $k'$  y con la constante de velocidad de la reacción (2) por la relación (4.2.IV):

$$k_{t_1} = 2k_2 k' / k .$$

La constante de velocidad  $k_2$  puede estimarse consecuentemente, tomando para  $k$  y  $k'$  los valores experimentales respectivos  $1,8mm$  y  $125mm^2$ :

$$k_2 = \frac{1}{2} k_{t_1} k / k' = f \cdot 1s^{-1} \cdot k / k'$$

$$k_2 \approx \frac{1}{2} 140 \cdot f \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} .$$

Para la recombinación de átomos de cloro en Pyrex se han medido factores de efectividad de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$ ; (39). Aún suponiendo que la presencia de  $F_2$  y/o  $ClF$  y su eventual adsorción sobre la pared podrían aumentar la efectividad del choque, se obtiene una estimación de  $k_2$  sumamente baja (comparar con sección 4.2): El valor obtenido para  $k_2$  sería consistente con una energía de activación  $E_2 \approx 12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  para un factor estérico unitario o con alrededor de  $9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  para un factor estérico de 0,01, esto naturalmente tomando  $f=1$ , situación sumamente improbable.

La conclusión inmediata es que los mecanismos difusionales normales son muy lentos para permitir una apreciable contribución de la recombinación heterogénea. Esto podría suceder exclusivamente de existir una fuerte corriente convectiva dentro del sistema que asegurara la existencia de tiempos de mezclado varios órdenes de magnitud inferiores a 1 s; aún así todos los choques deberían ser efectivos. Como se verá en la próxima sección, una corriente convectiva importante es poco probable, dado fundamentalmente que la reacción transcurre sin variación en el número de moles.

Es necesario por lo tanto encontrar otra vía de explicación para la existencia de la constante  $k'$  en la ecuación de velocidad experimental.

4.5.- Efectos del tiempo de reacción y de la inhomogeneidad de la absorción de luz sobre la forma de la ecuación de velocidad.

Haate ahora se ha supuesto implícitamente que el método diferencial aproximado utilizado en la evaluación de los resultados es exacto dentro de los límites que impone el error de medida. La práctica usual en este tipo de experiencias demuestra lo propio. Sin embargo es necesario notar a este respecto que:

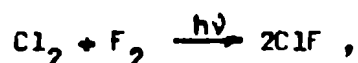
1) el hecho de tomar incrementos finitos del tipo  $\Delta(X)/\Delta t$ , donde (X) es la presión o concentración de algún reactivo o producto de la reacción en estudio o la presión o la concentración totales, en lugar de la derivada correspondiente  $d(X)/dt$  como medida de la velocidad de la misma, es válido en tanto  $d(X)/dt$  no varíe apreciablemente durante el intervalo de tiempo  $\Delta t$ , o en otras palabras, que la variación relativa de la concentración de la o las especies o <sup>los</sup> parámetros que influyen sobre la velocidad de reacción sea pequeña durante este intervalo de tiempo, y

2) la absorción de radiación no será homogénea dentro de la celda de reacción en la medida en que la fracción de luz absorbida a lo largo de la misma constituya un elevado porcentaje de la radiación total incidente.

Se demostrará en lo que sigue que ambos efectos pueden ser responsables de la aparición de la constante  $k'$  en la ecuación de velocidad experimental. El análisis permitirá asimismo obtener resultados cuantitativos aplicables a otras reacciones estudiadas en este trabajo.

De todas maneras, el método diferencial utilizado es prácticamente la única vía de análisis aplicable cuando se desconoce la forma de la ecuación de velocidad, requisito indispensable para la aplicación de cualquier método integral; aún en conocimiento de la ecuación de velocidad, el análisis integral se vuelve prácticamente inaplicable cuando la forma de la misma es complicada.

Las principales características de la reacción:



de acuerdo con la forma en que ha sido estudiada en este trabajo, son las siguientes:

a) La energía luminosa es absorbida fundamentalmente por  $\text{Cl}_2$ , reactivo en exceso en la gran mayoría de los ensayos, con un coeficiente de ex-

tinción cerca de 20 veces mayor que el de F<sub>2</sub> y 40 veces mayor que el de ClF. Un ensayo típico realizado a partir de 200mm de Cl<sub>2</sub>, 50mm de F<sub>2</sub> y menos de 40mm de ClF, conduce a la absorción del 99,9% de la radiación incidente, siendo más del 98% de la misma absorbido por Cl<sub>2</sub>.

b) La absorción casi completa de la radiación incidente determina que en zonas de la celda de reacción cercanas a la ventana sobre la cual incide la misma, el sistema absorbe mayores cantidades de luz que en zonas alejadas. El perfil de intensidades está gobernado por la ley de Lambert-Beer (sección 2.5.3), que en forma integral puede expresarse como (ecuaciones 2.5.3II y 2.5.3.III):

$$I_{\tilde{l}} = I_0 \exp(-2,303A\tilde{l}/L) = I_0 10^{-A\tilde{l}/L}$$

con  $A = \sum_j \alpha_j(x_j)L$

(En todo momento se supone que la intensidad incidente se reparte homogéneamente sobre la sección transversal de la celda y que no existen gradientes transversales de concentración e lo largo de la misma.)

Para una celda de 10 cm de longitud, a 30°C, con una presión de 200mm de Cl<sub>2</sub> y 50mm de F<sub>2</sub>, se tiene, en base a los coeficientes de extinción dados en la sección 2.5.2;

A = 2.91

siendo el perfil de intensidades correspondiente:

$\tilde{l}/\text{cm}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$I_{\tilde{l}}/I_0$	1	0,51	0,26	0,134	0,069	0,035	0,0179	0,0092	0,0047	0,00240	0,00123
$1 - I_{\tilde{l}}/I_0$	0	0,49	0,74	0,866	0,931	0,965	0,9821	0,9908	0,9953	0,99760	0,99877

En el primer centímetro de celda se ha absorbido el 49% de la radiación incidente, en los dos primeros el 74%, etc.

c) La inhomogeneidad de la absorción de luz determina que la velocidad de reacción difiera punto a punto a lo largo de la celda, dando lugar a gradientes de concentración longitudinales.

d) La reacción transcurre sin cambio en el número total de moles, lo que determina que el mezclado dentro de la celda se produzca exclusivamente por difusión, existiendo una componente convectiva longitudinal debida al gradiente de temperaturas generado por la absorción de radiación y el carácter exotérmico de la reacción. Paralelamente existe un gradiente de temperaturas tneversal motivado por la condición isotérmica de las paredes del recipiente (se supondrá sin embargo y como simplificación del problema,

Nota: La letra 'e' se representa por  $\tilde{l}$  para diferenciarla del número 1.

que la eficiencia de la termostetización es suficientemente grande como para que las condiciones sean perfectamente isotérmicas dentro de la celda).

e) El método utilizado para obtener la velocidad de reacción se basa en la determinación de la variación de la presión de ClF,  $\Delta(\text{ClF})$  (obtenida a partir de la diferencia de presiones de volátil en A.L. antes y después de la iluminación), correspondiente a toda la celda de reacción luego de un tiempo de irradiación  $\Delta t$ , adjudicando la velocidad aproximada  $v_{\text{ClF}} = \Delta(\text{ClF})/\Delta t$  a la presión media de ClF,  $(\overline{\text{ClF}})$ . Esto equivale a realizar un doble promedio sobre las velocidades instantáneas correspondientes a cada punto de la celda.

Sea  $r_{\text{ClF}}$  la velocidad de formación de ClF al tiempo  $t$  en una sección de la celda a distancia  $\tilde{l}$  del origen y  $d_{\text{ClF}}$  la velocidad con que se incrementa la concentración de ClF a dicho tiempo<sup>y</sup> en el mismo punto por difusión y eventualmente convección; ambas cantidades están expresadas en moles por unidad de tiempo y volumen. En ausencia de gradientes de concentración transversales, la velocidad de formación de ClF, integrada para toda la celda, será, en moles por unidad de tiempo y volumen:

$$\frac{1}{L} \int_0^L (r_{\text{ClF}} + d_{\text{ClF}}) d\tilde{l} \quad ;$$

la variación de la concentración de ClF en el intervalo  $\Delta t = t_1 - t_0$  será, en moles por unidad de volumen:

$$\Delta(\text{ClF}) = \int_{t_0}^{t_1} \frac{1}{L} \int_0^L (r_{\text{ClF}} + d_{\text{ClF}}) d\tilde{l} dt \quad , \quad 4.5.I$$

siendo la velocidad de formación de ClF, medida como  $\Delta(\text{ClF})/\Delta t$ , en moles por unidad de tiempo y volumen:

$$v_{\text{ClF}} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_1} \frac{1}{L} \int_0^L (r_{\text{ClF}} + d_{\text{ClF}}) d\tilde{l} dt \quad 4.5.II$$

(la conversión de  $\Delta(\text{ClF})$  y  $v_{\text{ClF}}$  a unidades de presión es inmediata, siendo el factor de conversión  $RT$ . Se preferiría sin embargo expresar estas cantidades en unidades de concentración para mayor claridad, utilizando unidades de presión sólo para el cálculo de absorbancias).

f) La ecuación de velocidad empírica obtenida tiene la forma:

$$v_{\text{ClF}} = 2I_{\text{F}_2} + \frac{k(\text{F}_2)I}{k' + (\text{ClF})^2} \quad , \quad 4.5.III$$

indicando un pronunciado efecto inhibitor de ClF. La variación porcentual de (ClF), especialmente en aquellos ensayos realizados a bajas concentraciones de este producto, es mucho mayor que la de (Cl<sub>2</sub>) ó (F<sub>2</sub>) y de la intensidad absorbida, I. A los efectos del cálculo se supondrá que estas cantidades se mantienen constantes durante todo el ensayo y que las dos primeras son uniformes a lo largo de toda la celda de reacción.

En las siguientes secciones se demostrará que el pronunciado efecto de (ClF) sobre la velocidad de reacción, unido a la importante variación relativa de esta concentración en el transcurso de la mayoría de los ensayos realizados, determina que la ecuación de velocidad empírica obtenida pueda diferir de la ecuación de velocidad "real", que se obtendría en una celda de reacción de longitud  $\bar{d}$  en ensayos realizados en un tiempo dt. El tratamiento a efectuar permitirá además evaluar las condiciones en que el reactor integral utilizado puede considerarse sin mayor error como reactor diferencial.

Para ello se considerará, como se mencionara, que sólo la concentración de ClF varía durante el ensayo. El efecto de la difusión y de la convección se tratará formalmente más adelante (sección 4.5.4).

El problema consiste en encontrar la relación explícita entre  $v_{ClF}$  y  $r_{ClF}$  (ecuación II), suponiendo en primera aproximación que no existan componentes difusiva ni convectiva ( $d_{ClF} = 0$ ).

Previamente a la consideración del problema enunciado se estudiará el caso de una reacción que transcurre con concentraciones "casi constantes" de reactivos y productos en toda la celda de reacción entre  $t_0$  y  $t_1$ .

#### 4.5.1. Reacción fotoquímica entre especies a concentraciones "casi constantes"

La ecuación 4.5.II, si bien ha sido deducida para el caso de la reacción en estudio, puede ser aplicada a otras reacciones llevadas a cabo en condiciones similares. Sea una reacción cualquiera, cuya velocidad, medida como la formación de un producto X, puede expresarse en la forma:

$$r_X = K I \bar{l}^{\alpha} \quad , \quad 4.5.1.I$$

donde K es función de constantes de velocidad y de las concentraciones de las especies presentes en el sistema, y  $\alpha$  es el orden al que está afectada la intensidad absorbida, I: I depende de la distancia  $\bar{l}$ .

Según la ecuación 4.5.II, tomando  $d_x = 0$  y reemplazando  $r_x$  por su expresión (ecuación I):

$$v_x = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_1} \frac{1}{L} \int_0^L \kappa I_1^{\beta} d\tilde{l} dt \quad . \quad 4.5.1.II$$

Dado que las concentraciones no varían apreciablemente durante el ensayo,  $\kappa$  será independiente de  $t$  y de  $\tilde{l}$ .  $I_1$ , por su parte, es independiente de  $t$ ; introduciendo la expresión de la intensidad absorbida (ecuación 2.5.3.VIII) e integrando, se obtiene:

$$\left. \begin{aligned} v_x &= (\kappa/\beta)(2,303A)^{\beta-1}(1-e^{-2,303A\beta})I_0^{\beta} \\ &= \kappa' I_0^{\beta} \end{aligned} \right\} 4.5.1.III$$

Las expresiones III y I coinciden exclusivamente cuando  $\beta = 1$ . En este único caso la velocidad medida,  $v_x$ , refleja la forma de la ecuación de velocidad real,  $r_x$ . En general se obtendrá una función  $\kappa' \neq \kappa$ , dependiente de  $\beta$  y de la absorbancia total,  $A$ .  $\kappa'$  es proporcional a  $\kappa$ , obteniéndose la misma dependencia de ambas funciones respecto de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción, en tanto, naturalmente, que los ensayos se lleven a cabo a absorbancia constante.

#### 4.5.2.- Reacción $Cl_2 + F_2 \xrightarrow{h\nu} 2ClF$

La ecuación de velocidad real de la reacción en estudio, puede expresarse, a partir de la ecuación 4.5.III, como:

$$r_{ClF} = 2I_{F_2, \tilde{l}} + \kappa I_{\tilde{l}} \quad , \quad 4.5.2.I$$

válida a presiones de ClF mayores que 8 mm. Debido a lo discutido, puede esperarse, en general, que:

$$\kappa \neq \frac{k(F_2)}{k' + (ClF)^2} \quad .$$

La intensidad absorbida por  $F_2$  en cada punto de la celda, puede expresarse, por analogía con la ecuación 2.5.3.XI:

$$I_{F_2, \tilde{l}} = (A_{F_2} / (A_{Cl_2} + A_{F_2} + A_{ClF})) I_{\tilde{l}} \quad ,$$

con lo que la ecuación I se reduce a:

$$r_{ClF} = \left( \frac{2A_{F_2}}{A_{Cl_2} + A_{F_2} + A_{ClF}} - \kappa \right) I_{\tilde{l}} \quad , \quad 4.5.2.II$$

cuya forma es análoga a 4.5.II, con  $\beta = 1$ . A altas concentraciones de ClF,  $r_{ClF}$  y  $v_{ClF}$  coinciden. En estas condiciones se cumple que:

$$(ClF)^2 \gg k',$$

de modo que una buena aproximación a la ecuación de velocidad real sería:

$$r_{ClF} = 2I_{F_2, \bar{l}} + \frac{k(F_2)}{(ClF)_{\bar{l}, t}^2} \cdot I_{\bar{l}} \quad 4.5.2.III$$

(los subíndices  $\bar{l}$  y  $t$  indican variaciones a lo largo de la celda y con el transcurso del tiempo respectivamente).

Suponiendo que la ecuación III es válida a bajas concentraciones de ClF, se demostrará que  $v_{ClF}$  puede aproximarse en todo el rango de concentraciones a la forma obtenida experimentalmente (ecuación 4.5.III).

Dado que (ClF) es función de  $\bar{l}$  y  $t$ , para llegar a una solución explícita del problema se calculará (ClF) en función del tiempo para cada zona de la celda de reacción suponiendo ausencia de difusión y convección, y a partir de esta función se calcularán  $\Delta(ClF)$ ,  $v_{ClF}$  y  $(ClF)$ , determinando la relación funcional entre las dos últimas variables.

Tomando  $r_{ClF} = d(ClF)_{\bar{l}, t} / dt$ , la ecuación III puede transformarse en:

$$t - t_0 = \int_{t_0}^t \frac{(ClF)_{\bar{l}, t}^2 d(ClF)_{\bar{l}, t}}{2I_{F_2, \bar{l}} (ClF)_{\bar{l}, t}^2 + k(F_2) I_{\bar{l}}},$$

cuya integración, definiendo:

$$(ClF)_{\bar{l}, t} = x \quad \text{y} \quad (ClF)_0 = x_0, \quad 4.5.2.IV$$

conduce a:

$$t - t_0 = \frac{x - x_0}{2I_{F_2, \bar{l}}} - \frac{(k(F_2) I_{\bar{l}})^{1/2}}{(2I_{F_2, \bar{l}})^{3/2}} \arctg \frac{\left(\frac{2I_{F_2, \bar{l}}}{k(F_2) I_{\bar{l}}}\right)^{1/2} (x - x_0)}{1 + \frac{2I_{F_2, \bar{l}}}{k(F_2) I_{\bar{l}}} x_0 x}.$$

La integración conduce a una ecuación trascendente, de la cual no es posible extraer explícitamente (ClF) en función de  $t - t_0$ . La solución puede sin embargo simplificarse considerablemente eliminando el término  $2I_{F_2, \bar{l}}$  de la ecuación de velocidad (III), obteniéndose como resultado:

$$(ClF)_{\bar{l}, t} = ((ClF)_0^3 + 3k(F_2) I_{\bar{l}} (t - t_0))^{1/3} \quad 4.5.2.V$$



La aproximación es justificable teniendo en cuenta que:

1) a bajas concentraciones de ClF la contribución de la absorción por  $F_2$  a la velocidad de reacción es menor que un 5% para un ensayo típico realizado a partir de 200mm de  $Cl_2$  y 50mm de  $F_2$  con una presión media de ClF de 15mm (ver tabla 20), y

2) a altas concentraciones de ClF, donde el efecto de la absorción por  $F_2$  es muy importante en términos relativos debido al efecto inhibitor de ClF, la contribución puede superar el 40% de la velocidad total (en las mismas condiciones, con una presión de ClF del orden de 40mm). En este caso, sin embargo, la variación de la concentración de ClF es pequeña; en el límite a altas concentraciones de ClF se cumplirá:

$$v_{ClF} = 2I_{F_2} + k(F_2)I/(ClF)^2 = 2I_{F_2} + v'_{ClF} \quad .$$

La velocidad calculada sin tener en cuenta la absorción por  $F_2$ ,  $v'_{ClF}$ , es en este extremo una buena aproximación de la velocidad que se obtendría considerando la absorción por  $F_2$  en el cálculo y sustrayendo a posteriori el término  $2I_{F_2}$ .

3) En la región intermedia es de esperar una compensación de efectos: a medida que se incrementa la concentración de ClF, el término  $2I_{F_2}$  se hace importante, dando lugar a un aumento de la velocidad de reacción respecto del obtenido en ausencia de absorción por  $F_2$ , que se compensa aproximadamente por sustracción de  $2I_{F_2}$  a la velocidad total para obtener  $v'_{ClF}$ .

Las velocidades calculadas serían por lo tanto comparables con los valores experimentales  $v_{ClF} - 2I_{F_2}$ .

La solución del problema puede llevarse a cabo introduciendo la expresión de  $(ClF)_{1,t}$  (ecuación V) en  $r_{ClF}$  (ecuación III), descartando previamente el término  $2I_{F_2}$ , e integrando la ecuación resultante:

$$\Delta'(ClF) = \int_{t_0}^{t_1} \frac{1}{L} \int_0^L r_{ClF} d\tilde{t} dt \quad ; \quad 4.5.2.VI$$

esta ecuación, análoga a 4.5.I, se diferencia de la misma en que no se considera el término  $d_{ClF}$ ; (') indica que no se tiene en cuenta la absorción por  $F_2$ .

En la aproximación realizada (elementos de volumen independientes) puede calcularse  $\Delta'(ClF)$  por una vía más directa: integrando para toda la celda la variación de la concentración de ClF en cada elemento de volumen,

producida durante el intervalo  $\Delta t = t_1 - t_0$  :

$$\Delta'(CIF) = \frac{1}{L} \int_0^L \Delta'(CIF)_{\bar{l}, t_1} d\bar{l} \quad , \quad \text{con}$$

$$\Delta'(CIF)_{\bar{l}, t_1} = (CIF)_{\bar{l}, t_1} - (CIF)_0 \quad ,$$

donde  $(CIF)_{\bar{l}, t_1}$  está dado por la ecuación V con  $t = t_1$ .

Efectuando los reemplazos correspondientes se obtiene:

$$\Delta'(CIF) = \frac{1}{L} \int_0^L ((CIF)_0^3 + 3k(F_2) 2,303AI_0 e^{-2,303A\bar{l}/L \cdot \Delta t})^{1/3} d\bar{l} - (CIF)_0 \quad , \quad 4.5.2.VII$$

donde asimismo  $I_{\bar{l}}$  se ha reemplazado por su expresión en función de  $\bar{l}$  (ecuación 2.5.3.VIII).

Definiendo:

$$\left. \begin{aligned} w &= 3k(F_2) 2,303AI_0 \Delta t \quad ; \\ x_0 &= (CIF)_0^3 \quad ; \\ p &= (1+w/x_0^3)^{1/3} \quad ; \quad y \\ q &= (1+w \exp(-2,303A)/x_0^3)^{1/3} \quad , \end{aligned} \right\} 4.5.2.VIII$$

se obtiene, por integración de la ecuación VII:

1) para  $x_0 = 0$ :

$$\Delta'(CIF) = (3w^{1/3}/2,303A)(1 - \exp(-2,303A/3))$$

2) para  $x_0 \neq 0$ :

$$\Delta'(CIF) = \frac{x_0}{2,303A} \left[ 3(p-q) + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{p-1}{q-1} \right)^2 \cdot \frac{1+q+q^2}{1+p+p^2} - \sqrt{3} \operatorname{arctg} \left( 2\sqrt{3} \cdot \frac{p-q}{3+(2p+1)(2q+1)} \right) \right] - x_0 \quad 4.5.2.IX$$

#### 4.5.3.- Comparación con los resultados experimentales

Para efectuar una comparación directa entre los resultados experimentales y los que se obtienen a partir de las ecuaciones 4.5.2.IX se tomarán las siguientes unidades: concentraciones en mm,  $I_0$  en  $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\Delta t$  en min y

consecuentemente  $k$  en mm. La conversión de unidades molares a unidades de presión no altera el resultado ya que los cálculos se realizan a temperatura constante.

Para efectuar una comparación directa con los resultados experimentales se realiza el cálculo para una serie de ensayos hipotéticos llevados a cabo en las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} T &= 30,0^{\circ}\text{C} \quad (k = 1,8\text{mm}) \quad ; \\ (Cl_2) &= 200\text{mm} \quad ; \\ (F_2) &= 50\text{mm} \quad ; \\ (ClF)_0 = x_0 &= 0, 5, 10, 15, 20, 30 \text{ y } 40\text{mm} \quad ; \\ I_0 &= 2,0 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1} \quad ; \text{ y} \\ \Delta t &= 10 \text{ min.} \end{aligned}$$

En estas condiciones:  $A = 2,91$  (despreciando la absorción por ClF) y  $v = 3,62 \cdot 10^4 \text{ mm}^3$ . En la tabla 19 se resumen los resultados obtenidos por aplicación de las ecuaciones 4.5.2.IX.

Tabla 19: Simulación de ensayos en el sistema  $Cl_2, F_2, ClF$

$x_0/\text{mm}$	$\Delta'(ClF)/\text{mm}$	$v'(ClF)/\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$	$(\overline{ClF})/\text{mm}$	$(F_2)/\overline{\theta}'_{ClF}$	$(\overline{ClF})^2/\text{mm}^2$
0	13,22	1,322	6,61	75,8	43,7
5	8,80	0,880	9,40	113,6	88,4
10	5,99	0,599	13,00	166,9	169,0
15	4,21	0,421	17,10	238	292
20	3,03	0,303	21,52	330	463
30	1,70	0,170	30,85	588	952
40	1,03	0,103	40,52	971	1642

(Se define:  $v'_{ClF} = \Delta'(ClF)/\Delta t$ ;  $(\overline{ClF}) = x_0 + \Delta'(ClF)/2$ ;  $\overline{\theta}'_{ClF} = v'_{ClF}/I$  )

La representación  $(F_2)/\overline{\theta}'_{ClF}$  vs.  $(\overline{ClF})^2$  (figura 15) muestra que la curva obtenida en base al tratamiento desarrollado puede aproximarse, dentro del error experimental por una recta del tipo:

$$\frac{(F_2)}{\overline{\theta}'_{ClF}} = \frac{(\overline{ClF})^2 + k'}{k} \quad ,$$

coincidiendo, siempre dentro del error experimental, los valores de  $k$  y  $k'$  con los obtenidos experimentalmente (ecuación 3.4.II).

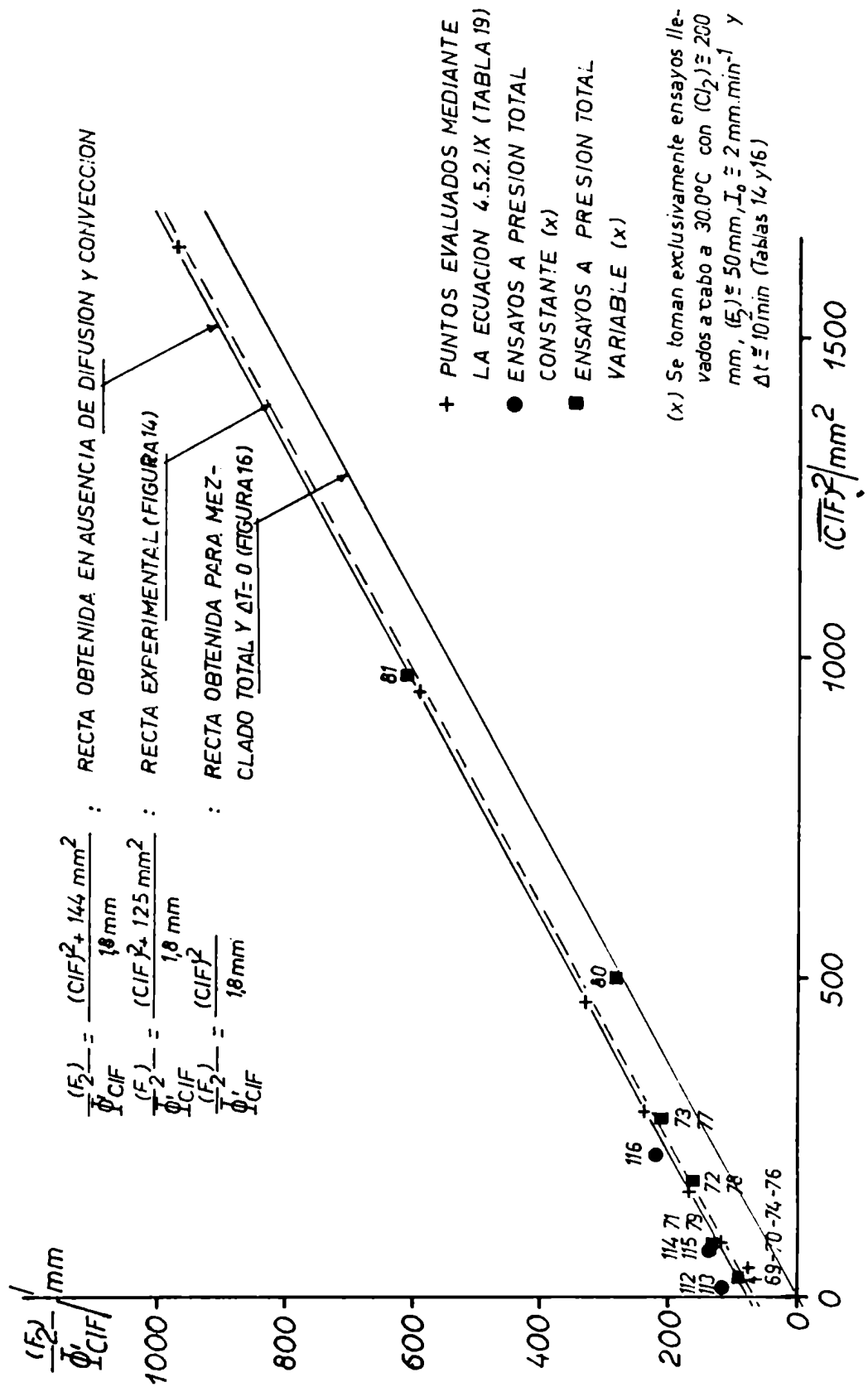


FIG.15-EFECTO DE LA INHOMOGENEIDAD DE LA ABSORCION DE LUZ

En la tabla 20 se observa el efecto de la absorción por  $F_2$  y su incidencia sobre la velocidad de reacción. Asimismo se comparan los resultados con los que se obtendrían de no mediar los efectos del tiempo de reacción y de la inhomogeneidad en la absorción de luz, es decir en caso que  $k' = 0$  en la ecuación de velocidad experimental.

Tabla 20: Simulación de ensayos en el sistema  $Cl_2, F_2, ClF$ .

$x_0$ /mm	$v'_{ClF}$ /mm.min <sup>-1</sup>	$\frac{k(F_2)I}{(ClF)^2}$ /mm.min <sup>-1</sup>	$2I_{F_2}$ /mm.min <sup>-1</sup> (x)
0	1,322	4,12	0,046
5	0,880	2,04	0,046
10	0,599	1,065	0,046
15	0,421	0,616	0,046
20	0,303	0,389	0,046
30	0,170	0,189	0,046
40	0,103	0,110	0,046

(x) calculada según  $I_{F_2} = \alpha_{F_2}(F_2) \cdot I / (\alpha_{F_2}(F_2) + \alpha_{Cl_2}(Cl_2))$ . La adición de esta columna a la primera o a la segunda proporciona respectivamente la velocidad de reacción que se mediría de existir o de no existir los efectos del tiempo de reacción y de la inhomogeneidad en la absorción de luz.

Los resultados obtenidos demuestran que en ausencia total de difusión y convección los efectos del tiempo de reacción y de la inhomogeneidad de la absorción de luz tienen particular importancia especialmente a concentraciones no muy altas de ClF.

#### 4.5.4.- Efectos de la difusión y de la convección

Dado que el tratamiento cuantitativo de la convección y de la difusión en el sistema en estudio sería muy complicado, se recurrirá a un tratamiento formal de la influencia de estos factores sobre la velocidad de reacción.

El procedimiento a aplicarse será el siguiente: Se subdivide a la celda de reacción en zonas donde la reacción transcurre en forma independiente, admitiéndose en cada zona mezclado total de reactivos y productos. En el caso límite en que el número de zonas sea infinito (todas las zonas tienen el mismo volumen) se obtendría el resultado a que se llegara en la

sección anterior, correspondiente a la ausencia total de difusión y convección. En el otro extremo, constituido por una sola zona que ocupa todo el volumen de la calda, es decir en la aproximación de mezclado total de reactivos y productos, el hecho de que la luz sea absorbida inhomogéneamente no tendrá ningún efecto sobre la velocidad de reacción; la ecuación de velocidad a obtenerse en este caso diferirá sin embargo de la ecuación de velocidad "real" instantánea, debido a que el intervalo  $\Delta t$  no es lo suficientemente pequeño. En esta forma pueden estudiarse separadamente los efectos de inhomogeneidad en la absorción de luz y del carácter finito de  $\Delta t$ .

Sea  $N$  el número de zonas de área  $S$  y longitud  $L/N$  en que se subdivide la calda de reacción; numerando dichas zonas en orden creciente, comenzando por la más cercana a la ventana por donde penetra la radiación, se tiene para la zona  $n$  una absorción de luz (obtenida a partir de la ecuación 2.5.3.VI) igual a:

$$I_n = \frac{J_{(n-1)L/N} - J_{nL/N}}{LS/N} \quad (\text{intensidad por unidad de volumen})$$

$$= \frac{J_0 e^{-2,303A(n-1)/N} - J_0 e^{-2,303An/N}}{LS/N}$$

$$= NI_0 e^{-2,303An/N} (e^{2,303A/N} - 1) \quad , \quad 4.5.4.I$$

donde se aplicaron por otra parte las ecuaciones 2.5.3.II, 2.5.3.III y 2.5.3.IV.

La velocidad de formación de CIF en la zona  $n$  será:

$$\frac{d(\text{CIF})_n}{dt} = \frac{k(F_2)I_n}{(\text{CIF})_n^2} \quad , \quad 4.5.4.II$$

donde no se ha tenido en cuenta la absorción por  $F_2$ .

Introduciendo la expresión I en II e integrando entre  $t_0$  y  $t_1$ :

$$(\text{CIF})_n = (3k(F_2)NI_0 e^{-2,303An/N} (e^{2,303A/N} - 1) \Delta t + (\text{CIF})_0^3)^{1/3} \quad . \quad 4.5.4.III$$

Sumando para toda la calda de reacción, se obtiene:

$$\Delta'(\text{CIF}) = \sum_{n=1}^N ((\text{CIF})_n - (\text{CIF})_0) / N$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (3k(F_2)NI_0 e^{-2,303An/N} (e^{2,303A/N} - 1) / 2,303A +$$

$$+ x_0^3)^{1/3} - x_0 ,$$

4.5.4.IV

donde  $w$  y  $x_0$  son las magnitudes definidas anteriormente (4.5.2.III).

Cálculo para  $N = 1, 2$  y  $4$  zonas: A partir de los valores numéricos dados en la sección anterior y aplicando la ecuación IV, se obtienen los resultados de la tabla 21.

Tabla. 21: Efectos de la difusión y la convección en el sistema  $Cl_2$ ,

$x_0$	$\Delta'(ClF)$	$v_{ClF}'$	$(\overline{ClF})$	$\frac{(F_2)}{\bar{v}_{ClF}'}$	$(\overline{ClF})^2$
N=1 n=1					
0	17,54	1,754	8,77	57,0	76,9
5	12,67	1,267	11,34	78,9	128,5
10	8,56	0,856	14,28	116,8	203,9
15	5,62	0,562	17,81	177,9	317
20	3,75	0,375	21,88	267	479
30	1,88	0,188	30,94	532	957
40	1,09	0,109	40,55	917	1644
N=2 n=1 n=2					
0	10,92+3,58= 14,50	1,450	7,25	69,0	52,6
5	8,47+1,44= 9,91	0,991	9,96	100,9	99,1
10	6,26+0,55= 6,81	0,681	13,41	146,8	179,7
15	4,49+0,26= 4,75	0,475	17,38	211	302
20	3,21+0,15= 3,36	0,336	21,68	298	470
30	1,72+0,07= 1,79	0,179	30,89	559	955
40	1,03+0,04= 1,07	0,107	40,54	935	1643
N=4 n=1 n=2 n=3 n=4					
0	6,50+3,72+2,13+1,22= 13,57	1,357	6,79	73,7	46,0
5	5,26+2,51+1,01+0,30= 9,08	0,908	9,54	110,1	91,0
10	4,12+1,56+0,43+0,09= 6,20	0,620	13,10	161,3	171,6
15	3,14+0,95+0,22+0,04= 4,35	0,435	17,18	230	295
20	2,36+0,61+0,13+0,02= 3,12	0,312	21,56	321	465
30	1,36+0,29+0,06+0,01= 1,72	0,172	30,86	581	952
40	0,84+0,17+0,03+0,00= 1,04	0,104	40,52	962	1642

(x) Las variables representadas tienen el mismo significado y las mismas unidades que en la tabla 19 .

En la figura 16 se representa  $(F_2)/\bar{v}_{ClF}'$  para  $N = 1, 2, 4, \infty$  (los

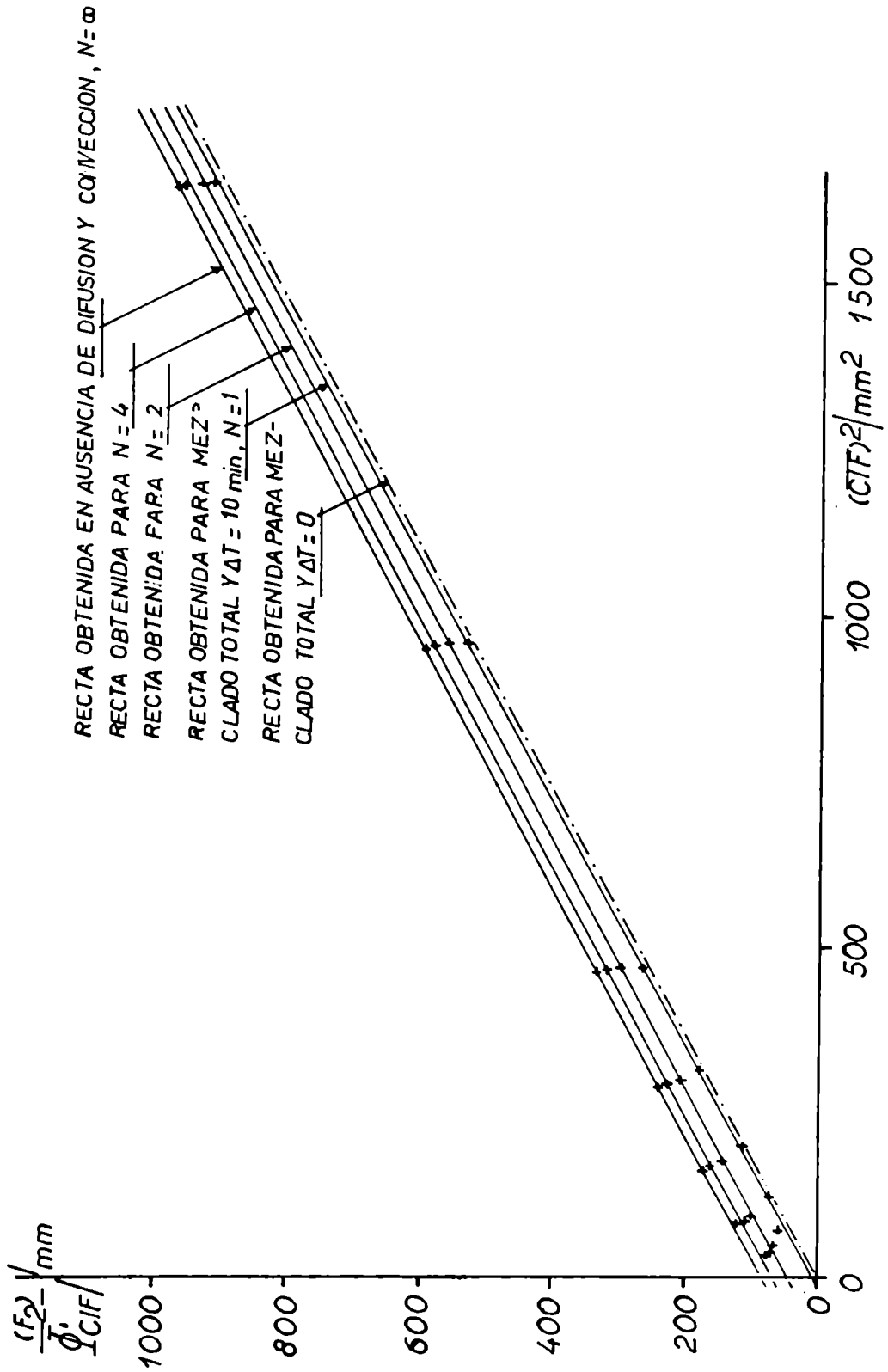


FIG. 16 - EFECTO DE LA INHOMOGENEIDAD DE LA ABSORCION DE LUZ



resultados para  $N = \infty$  se obtienen de la tabla 19 ). Se representa asimismo la función  $(F_2)/\sqrt{t} = (\overline{C_{IF}})^2/k$ , correspondiente a la ausencia de efectos del tiempo de reacción y de la inhomogeneidad en la absorción.

Se observe que la principal fuente de error está constituida por la inhomogeneidad en la absorción de luz. En ausencia de este efecto, o en forma equivalente, con un mezclado completo e instantáneo de productos y reactivos dentro de la celda, no se observarían desviaciones notorias al tomar  $\Delta(C_{IF})/\Delta t$  en lugar de la derivada correspondiente.

Las curvas obtenidas se desvían apreciablemente de la linealidad a muy bajas concentraciones de  $C_{IF}$ , donde el error experimental no permite obtener conclusiones cuantitativas. Este hecho podría asimismo interpretarse como causa de ese error experimental, sumado al hecho de que en esta zona de concentraciones el error de medida es muy grande.

La comparación de los resultados obtenidos con los experimentales, según se efectuare en la presente sección y la anterior, requiere que la difusión y la convección no jueguen un papel demasiado importante durante el tiempo de reacción. Este punto se discutirá más ampliamente en la próxima sección.

#### 4.5.5.- Tratamiento semicuantitativo de la difusión

El tratamiento conjunto del problema reacción química - difusión es sumamente complicado, ya que requiere la solución simultánea del balance de materia en todos los puntos de la celda de reacción, lo cual conduce a la necesidad de integrar la ecuación diferencial en derivadas parciales, resultante de la aplicación de la segunda ley de Fick al sistema reactivo. Esto puede llevarse a cabo, para la ecuación de velocidad propuesta, sólo por aplicación de métodos numéricos.

La vía a seguir será por lo tanto de naturaleza aproximada: se supondrá que durante el ensayo no opera la difusión sobre el sistema, obteniéndose de esta forma el gradiente máximo posible de concentraciones de  $C_{IF}$ ; luego se permitirá operar a la difusión calculando el tiempo necesario para que el gradiente sea parcialmente destruido: esta magnitud, definida como tiempo de relajación del sistema será comparada con  $\Delta t$ .

Esta imagen del proceso es por supuesto muy burda, pero puede dar información acerca del orden de magnitud del tiempo en que opera el fenómeno difusivo. En particular se obtiene por este método una cota mínima para di-

cho tiempo, ya que es calculado en función del gradiente máximo posible de concentraciones; más aún, una vez establecido este gradiente se calcula la velocidad inicial con que tiende a desaparecer, cuyo valor, asimismo, es el máximo posible.

El perfil de concentraciones de ClF obtenido al cabo de un tiempo  $\Delta t = t_1 - t_0$  viene dado por la ecuación 4.5.2.V haciendo  $t = t_1$ . A partir de esta ecuación e introduciendo las definiciones (4.5.2.VIII) para  $x_0$  y  $w$ , se obtiene:

$$(ClF)_{\tilde{l}, t_1} = (x_0^3 + w e^{-2,303A\tilde{l}/L})^{1/3} \quad 4.5.5.I$$

(en todo momento se desprecia la absorción por  $F_2$ ).

De acuerdo con la segunda ley de Fick, la variación con el tiempo de la concentración,  $x$ , de una especie determinada, viene dada en una dimensión,  $\tilde{l}$ , por:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = D \frac{\partial^2 x}{\partial \tilde{l}^2} \quad ; \quad 4.5.5.II$$

esta forma de la ley de Fick es válida exclusivamente cuando el coeficiente de difusión,  $D$ , de la especie que difunde es independiente de la composición del sistema; por otra parte, el hecho de que  $(Cl_2)$  y  $(F_2)$  no varíen apreciablemente durante el ensayo determina que la difusión de ClF pueda ser analizada independientemente de la de estos componentes del sistema.

Igualando  $x$  a la concentración de ClF en función de  $\tilde{l}$  al tiempo  $t_1$ , la introducción de I en II conduce a la expresión:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{w(2,303A)^2 D}{3L^2} e^{-2,303A\tilde{l}/L} \frac{x_0^3 + w e^{-2,303A\tilde{l}/L}}{(x_0^3 + w e^{-2,303A\tilde{l}/L})^{5/3}} \quad 4.5.5.III$$

El tiempo de relajación aludido,  $\tau$ , puede definirse según:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{x} \frac{\partial x}{\partial t} \quad ; \quad 4.5.5.IV$$

$\tau$  no es una constante del sistema ya que dependerá de  $\tilde{l}$  y de  $t$ ; esta magnitud puede considerarse como cota mínima del tiempo en que el gradiente existente en un punto dado del sistema decae a  $1/e$  del valor inicial.

Introduciendo III en IV y reordenando se obtiene:

$$\tau_{\tilde{l}, t_1} = \frac{3L^2}{(2,303A)^2 D} \cdot \frac{(x_0^3 + w e^{-2,303A\tilde{l}/L} + 1)^2}{x_0^3 + w e^{-2,303A\tilde{l}/L} + \frac{1}{3}} \quad 4.5.5.V$$

Los resultados de la aplicación de la ecuación V con  $D = 0,6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (ver sección 4.4) se observan en la tabla 22. Los valores de  $w$  y  $\Lambda$  se toman de la sección 4.5.3.

Tabla 22: Efecto de la difusión en el sistema Cl<sub>2</sub>-F<sub>2</sub>-ClF

$t_1, t_2$  en función de  $(ClF)_0 = x_0$  y  $l$ , en min:

$l/\text{cm}$	0	2,5	5	7,5	10
$x_0/\text{mm}$					
0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,9
10	0,5	0,5	0,5	1,1	4,5
15	0,5	0,5	0,8	3	15
20	0,5	0,5	1,5	6,5	34
30	0,5	1	4,5	22	115
40	0,7	2	9,5	50	265

Se observa como resultado de la tabla 22 que no es enteramente lícito descartar el efecto de la difusión en tiempos del orden de 10min.

#### 4.5.6.- Conclusiones acerca de la importancia de la difusión

Es evidente que el cálculo realizado en la sección anterior no permite sin lugar a dudas descartar completamente la difusión en el problema en estudio. Sin embargo es probable que la situación no sea tan extrema como surge de la tabla 22, ya que:

- a) El coeficiente de difusión de ClF puede haber sido sobreestimado.
- b) La generación del gradiente máximo y de la máxima velocidad de destrucción del gradiente representan condiciones sumamente eximentes.

Además llama la atención la coincidencia existente entre la curva experimental representada en la figura 15 de la sección 4.5.3 y la curva teórica en ausencia de convección y difusión calculada según la ecuación 4.5.3.IX. Por otra parte los cálculos realizados por el método formal presentado en la sección 4.5.4 y representados en la figura 16 demuestran que aún en presencia de una contribución difusional apreciable se obtiene una ordenada al origen no nula, aunque su valor no coincide con el calculado experimentalmente.

Si se acepta que la ordenada al origen posee el significado que aquí

se le atribuye, es decir que su existencia no está ligada a la ocurrencia de reacciones heterogéneas y, en consecuencia, que aún a concentraciones relativamente bajas de ClF existe una única vía de recombinación, es lícito entonces suponer que la energía de activación estimada a bajas concentraciones de ClF (sección 3.3.1) es válida a concentraciones mayores de este producto, tal como se supusiera en la sección 4.2 al estimar los parámetros cinéticos de la reacción (2).

Las conclusiones fundamentales de este tratamiento son en suma las siguientes:

1) En condiciones tales en que se absorbe una fracción apreciable de la intensidad incidente es necesario tener en cuenta la posibilidad de una difusión restringida y su efecto sobre la forma de la ecuación de velocidad experimental.

2) Este efecto es cuantitativamente más importante que el proveniente de considerar intervalos finitos de tiempo en lugar de aplicar un método estrictamente diferencial.

3) El efecto de inhomogeneidad en la luz absorbida cobra especial importancia cuando, para un orden arbitrario en la intensidad, se producen <sup>grandes</sup> variaciones relativas de la concentración de especies que entran en la ecuación de velocidad; si el orden al que está afectada la intensidad es distinto de 1, este efecto es importante aún cuando no se produzcan grandes variaciones en la concentración con el transcurso del tiempo.

Finalmente, el problema difusivo debe ser estudiado con un mayor grado de aproximación para la reacción discutida y, para ello, es necesario resolver numéricamente el sistema de ecuaciones diferenciales mencionado en la sección anterior.

#### 4.6.- Formación de ClF<sub>3</sub> en ausencia de F<sub>2</sub>

De acuerdo con lo discutido en las secciones 3.2 y subsiguientes, la formación de ClF<sub>3</sub> por fotólisis de ClF o por fotólisis de Cl<sub>2</sub> en presencia de ClF presenta características sumamente complicadas. Dada la naturaleza de la reacción no es posible encontrar una ecuación de velocidad experimental válida en un amplio rango de concentraciones. Más aún, la ecuación límite propuesta (ecuación 3.2.2.1) es sólo aproximada ya que es difícil asegurar que los órdenes calculados son constantes en las condiciones de trabajo en las que se los obtuviera, y ya que el efecto de la presión total, aunque positivo, es difícil de evaluar cuantitativamente. Estas circunstan-

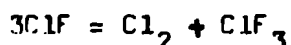
cias, unidas al hecho de que puedan alcanzarse eficiencias cuánticas mayores que la unidad y a la influencia negativa de la temperatura en las condiciones en que se verifica la ecuación de velocidad límite, determinan que la interpretación de los resultados experimentales se convierta en un problema sumamente complejo.

A estos factores propios de la reacción es necesario anejar otros provenientes de la forma en que se han llevado a cabo las experiencias, a saber:

a) Tal como se mencionara en la sección 3.2.4 debe introducirse una corrección a la velocidad experimental proveniente de la absorción de luz por parte de  $\text{ClF}_3$ .

b) En segundo lugar y en virtud de lo discutido en la sección 4.5 cabe esperar en algunos ensayos un fuerte efecto de la inhomogeneidad en la absorción de luz. En todos los ensayos presentados y discutidos oportunamente, a excepción de los primeros puntos de los ensayos nº 11, nº 13 y nº 14 (sección 3.2.1), en los cuales se produce un fuerte incremento relativo de la concentración de  $\text{Cl}_2$ , pueda considerarse que las concentraciones de todas las especies permanecen aproximadamente constantes en cada intervalo de tiempo. Por dicha causa pueden aplicarse en este caso las ecuaciones obtenidas en la sección 4.5.1, considerando que la difusión no juega un papel demasiado importante y descartando en primera aproximación el efecto de la convección.

La eliminación del efecto de la convección puede sin embargo no ser enteramente justificable desde que la reacción:



transcurre con variación en el número de moles. Las correcciones a efectuarse en la sección siguiente permiten acotar no obstante el efecto de la inhomogeneidad en la absorción de luz.

#### 4.6.1.- Corrección de los resultados experimentales

La corrección se efectuará exclusivamente para los ensayos llevados a cabo a  $30,0^\circ\text{C}$ , resumidos en la tabla 12 de la sección 3.2.4. Los ensayos realizados a otras temperaturas (tabla 10a, sección 3.2.2) puedan corregirse en forma análoga, pero la comparación de los resultados corregidos conduciría aproximadamente a la misma dependencia con la temperatura que se obtiene para los ensayos sin corregir, de modo tal que la corrección no redundaría en una modificación de la energía de activación obtenida.

Las dos correcciones mencionadas en la sección anterior se llevan a cabo simultáneamente.

En la aproximación de concentraciones "casi constantes" (sección 4.5.1) la velocidad puntual de formación de  $\text{ClF}_3$  puede escribirse en la forma:

$$r_{\text{ClF}_3} = \kappa (I_{\text{Cl}_2, \bar{l}} + I_{\text{ClF}, \bar{l}})^\theta - I_{\text{ClF}_3, \bar{l}} \quad , \quad 4.6.1.I$$

donde  $\kappa$  es sólo función de las concentraciones medias y de constantes de velocidad;  $I_{\text{Cl}_2, \bar{l}}$ ,  $I_{\text{ClF}, \bar{l}}$  e  $I_{\text{ClF}_3, \bar{l}}$  son las intensidades absorbidas por las respectivas especies, tomadas por unidad de volumen a distancia  $\bar{l}$  de la ventana por donde penetra la radiación y  $\theta$  es el orden al que está afectada la intensidad absorbida; su valor varía entre 0,5 y 1 en función de las concentraciones de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClF}$  (sección 3.2.3). El término  $I_{\text{ClF}_3, \bar{l}}$  se agrega para tener en cuenta la fracción de  $\text{ClF}_3$  formado que es subsecuentemente fotolizado (ver ecuación 3.2.4.II). A diferencia de dicha ecuación, donde se calcula la velocidad que se obtendría de no producirse absorción por  $\text{ClF}_3$ , la ecuación I proporcione el valor de velocidad real obtenido en cada punto de la celda al producirse una cierta absorción por parte de  $\text{ClF}_3$ ; de ahí que el término aparezca restando en la ecuación I.

La ecuación I es de naturaleza aproximada ya que se considera que sólo las especies primarias producidas por absorción de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClF}$  conducen a la formación de  $\text{ClF}_3$  o, en otras palabras, que los intermediarios producidos por fotólisis de  $\text{ClF}_3$  no contribuyen a la reformación de esta especie; este es naturalmente válido sólo a bajas eficiencias cuánticas de formación de  $\text{ClF}_3$ ; como se verá más adelante el término de corrección se vuelve cada vez menos significativo a medida que aumenta la eficiencia cuántica, especialmente debido a que la absorción por  $\text{ClF}_3$  es muy pequeña y sólo comparable a la velocidad de reacción para bajas eficiencias cuánticas; por lo tanto puede aplicarse la ecuación I sin mayor error a todos los puntos experimentales.

A partir de la ecuación I y de las ecuaciones de la sección 2.5.3 se obtiene:

$$r_{\text{ClF}_3} = \kappa \left( \frac{A_{\text{Cl}_2} + A_{\text{ClF}}}{A} \right)^\theta I_1^0 - \frac{A_{\text{ClF}_3}}{A} I_1 \quad , \quad 4.6.1.II$$

donde  $I_1$  y  $A$  son respectivamente la intensidad total absorbida en  $\bar{l}$  y la absorbancia total. La integración de la ecuación II respecto de  $t$  y  $\bar{l}$ , realizada análogamente a la de la ecuación 4.5.1.II, en la aproximación de con-

contracciones - y por lo tanto absorbancias - "casi constantes", conduce a:

$$v_{\text{ClF}_3} = \kappa \frac{(2,303A)^{\beta-1}}{\beta} \cdot \frac{1-e^{-2,303A\beta}}{(1-e^{-2,303A})^\beta} \cdot (I_{\text{Cl}_2} + I_{\text{ClF}})^\beta - I_{\text{ClF}_3}, \quad 4.6.1.III$$

donde  $I_{\text{Cl}_2}$ ,  $I_{\text{ClF}}$  e  $I_{\text{ClF}_3}$  son las intensidades absorbidas por unidad de volumen por las respectivas especies en toda la celda.

La ecuación III puede reordenarse en la siguiente forma:

$$v'_{\text{ClF}_3} = \kappa (I_{\text{Cl}_2} + I_{\text{ClF}})^\beta = (v_{\text{ClF}_3} + I_{\text{ClF}_3}) \cdot F, \quad 4.6.1.IV$$

donde  $v'_{\text{ClF}_3}$  es la velocidad que se obtendría de no existir absorción por parte de  $\text{ClF}_3$  y de no mediar el efecto de inhomogeneidad en la radiación absorbida;  $v_{\text{ClF}_3}$  es por otro parte la velocidad real obtenida. El factor  $F$  está definido por la ecuación:

$$F = \frac{\beta}{(2,303A)^{\beta-1}} \frac{(1-e^{-2,303A})^\beta}{1-e^{-2,303A\beta}} \quad ; \quad 4.6.1.V$$

La ecuación IV puede compararse con la ecuación 3.2.4.II donde sólo se incluye la corrección por absorción por  $\text{ClF}_3$ ; el factor  $F$  representa entonces exclusivamente la corrección por inhomogeneidad en la radiación absorbida. Este factor tiende a 1 cuando la absorbancia total,  $A$ , tiende a cero (al gradiente de intensidades es lineal en toda la celda y la absorción uniforme) y cuando el orden al que está afectada la intensidad absorbida,  $\beta$ , tiende a 1; para  $\beta$  menor que 1,  $F$  aumenta a medida que aumenta la absorbancia total. Dado que la misma está determinada en casi todos los ensayos por la presión de  $\text{Cl}_2$  puede separarse que la corrección sea más importante para los ensayos realizados con altas presiones de dicho gas.

La aplicación de la ecuación IV requiere el conocimiento del orden  $\beta$ ; para los puntos en los que se verifica aproximadamente la ecuación límite de velocidad (ecuación 3.2.2.I) puede considerarse sin mayor error que  $\beta = 0,5$ ; el valor de  $\beta$  correspondiente a los diversos puntos de los ensayos nº 132 y nº 137 se obtiene de la tabla 11a (sección 3.2.3). Finalmente, para los ensayos nº 11, nº 13 y nº 14, debido a lo dicho en el párrafo anterior, puede considerarse que el factor de corrección correspondiente a los puntos en los que no se verifica la ecuación límite es prácticamente unitario.

En la tabla 23 se calculan los valores corregidos de velocidad correspondientes a las experiencias realizadas.





ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	A	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	I <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub> +I <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	F	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	K'
13	14,4	23,7	130,2	-	0,44	0,383	1,16	0,023	0,46	1,009	0,46	(2,15)
	18,7	25,9	123,6	-	0,42	0,414	1,21	0,024	0,44	1,009	0,44	(3,28)
	21,3	27,8	117,9	-	0,34	0,440	1,26	0,025	0,37	1,010	0,37	(3,93)
	23,7	29,4	113,1	-	0,32	0,462	1,30	0,026	0,35	1,012	0,35	4,63
	25,9	30,9	108,6	-	0,28	0,483	1,33	0,027	0,31	1,012	0,31	5,53
	27,8	32,8	102,9	-	0,24	0,510	1,37	0,028	0,27	1,014	0,27	5,65
	29,4	35,0	96,3	-	0,20	0,540	1,41	0,029	0,22	1,017	0,22	6,31
	30,9	36,7	91,2	-	0,16	0,564	1,44	0,030	0,19	1,018	0,19	6,57
	32,8	38,8	84,9	-	0,13	0,593	1,47	0,031	0,16	1,019	0,16	7,04
	35,0	41,2	77,7	-	0,08	0,627	1,51	0,032	0,11	1,022	0,11	7,38
	36,7	43,2	71,7	-	0,06	0,684	1,54	0,032	0,09	1,024	0,09	7,80
	38,8	44,7	67,2	-	0,04	0,675	1,56	0,033	0,07	1,026	0,07	8,53
38	0,9	101,7	47,9	-	0,0071	1,476	1,48	-	0,0071	1,109	0,0079	8,04
37	0,8	102,8	99,0	-	0,080	1,506	1,48	-	0,080	1,113	0,089	8,70
	2,9	104,9	92,7	-	0,065	1,535	1,49	-	0,065	1,117	0,073	8,47
	5,2	107,3	85,5	-	0,055	1,568	1,49	-	0,055	1,121	0,062	5,99
24	2,0	102,7	194,8	-	0,39	1,530	1,94	-	0,39	1,116	0,44	7,76
	5,7	106,4	186,7	-	0,35	1,582	1,95	-	0,35	1,123	0,39	7,83
	9,0	109,7	173,8	-	0,31	1,628	1,95	-	0,31	1,130	0,35	8,67
	11,8	112,5	165,4	-	0,25	1,666	1,96	-	0,25	1,136	0,28	4,34
	14,3	115,0	157,9	-	0,25	1,701	1,96	0,005	0,26	1,141	0,30	4,60
	16,6	117,3	151,0	-	0,21	1,733	1,96	0,006	0,22	1,145	0,25	5,24
	18,6	119,3	145,0	-	0,19	1,761	1,96	0,007	0,20	1,150	0,23	5,04
	20,4	121,1	139,6	-	0,17	1,786	1,97	0,007	0,18	1,153	0,21	6,19
	22,0	122,7	134,8	-	0,16	1,808	1,97	0,008	0,17	1,156	0,20	6,13
	23,5	124,2	130,3	-	0,13	1,829	1,97	0,008	0,14	1,160	0,16	6,43
33	1,9	102,4	194,4	-	0,38	1,526	1,48	-	0,38	1,115	0,42	7,01
	5,6	106,1	183,3	-	0,36	1,577	1,49	-	0,36	1,123	0,40	6,50
32	0,3	200,8	49,1	-	0,003	2,903	1,53	-	0,003	1,340	0,004	4,85

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	A	I <sub>Cl<sub>2</sub>+ClF</sub>	I <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub>+I<sub>ClF<sub>3</sub></sub></sub>	F	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	k'
36	0,4	198,8	48,2	-	0,0039	2,874	1,53	-	0,0039	1,334	0,005	7,47
35	1,1	201,6	98,1	-	0,035	2,927	1,53	-	0,035	1,343	0,047	8,11
	3,1	203,6	92,1	-	0,032	2,955	1,53	-	0,032	1,348	0,043	9,09
39	1,3	197,0	147,7	-	0,13	2,874	1,53	-	0,13	1,333	0,17	8,57
	3,2	198,9	142,0	-	0,11	2,901	1,53	-	0,11	1,339	0,15	8,28
	4,6	200,3	137,8	-	0,090	2,920	1,53	-	0,090	1,343	0,12	7,48
44	0,6	197,0	189,6	-	0,12	2,877	1,53	-	0,12	1,335	0,16	7,62
34	2,3	201,0	194,6	-	0,22	2,945	1,53	-	0,22	1,347	0,30	6,53
	6,9	205,6	180,8	-	0,19	3,009	1,53	-	0,19	1,358	0,26	7,25
43	1,2	196,3	147,9	-	0,060	2,864	0,51	-	0,060	1,332	0,080	6,79
	3,5	198,6	141,0	-	0,055	2,896	0,51	-	0,055	1,338	0,074	7,31
	5,4	200,5	135,3	-	0,040	2,923	0,51	-	0,040	1,343	0,054	6,08
45	0,7	195,7	150,2	-	0,13	2,856	1,53	-	0,13	1,331	0,17	8,08
	1,9	196,9	146,6	-	0,06	2,873	0,51	-	0,06	1,334	0,08	7,00
	3,0	198,0	143,3	-	0,10	2,877	1,53	-	0,10	1,336	0,13	7,27
	4,0	199,0	140,3	-	0,045	2,901	0,51	-	0,045	1,339	0,058	5,87
	5,0	200,0	137,3	-	0,10	2,916	1,53	-	0,10	1,342	0,13	8,39
	6,0	201,0	134,3	-	0,05	2,930	0,51	-	0,05	1,344	0,07	7,81
	6,9	201,9	131,6	-	0,07	2,942	1,53	-	0,07	1,347	0,09	6,78
	7,7	202,7	129,2	-	0,045	2,954	0,51	-	0,045	1,348	0,061	7,98
	8,4	203,4	127,1	-	0,06	2,963	1,53	-	0,06	1,350	0,08	6,49
137	0,7	50,7	597,1	-	1,4	0,868	1,26	-	1,4	1,005	1,4	0,30
	2,1	52,1	592,9	-	0,43	0,908	0,42	-	0,43	1,005	0,43	0,17
	3,3	53,3	589,3	-	1,1	0,924	1,28	-	1,1	1,005	1,1	0,25
	23,7	73,7	528,1	-	1,15	1,288	1,35	0,009	1,16	1,000	1,16	0,50
	26,0	76,0	521,2	-	0,40	1,240	0,45	0,003	0,40	1,000	0,40	0,32
	28,5	78,5	513,7	-	1,25	1,275	1,36	0,010	1,26	1,000	1,26	0,62
	48,5	98,5	453,7	-	1,00	1,553	1,40	0,014	1,01	1,055	1,07	0,95
	51,8	101,8	443,8	-	0,40	1,599	0,47	0,005	0,41	1,058	0,43	0,73
	55,2	105,2	433,6	-	1,07	1,629	1,41	0,016	1,08	1,059	1,14	1,24

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	A	I <sub>Cl<sub>2</sub>+I<sub>ClF</sub></sub>	I <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub>+I<sub>ClF<sub>3</sub></sub></sub>	F	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	K'
137	73,1 76,7 80,2	123,1 126,7 130,2	379,9 369,1 358,6	-	0,87 0,32 0,80	1,895 1,946 1,994	1,41 0,47 1,42	0,018 0,006 0,025	0,89 0,33 0,83	1,075 1,078 1,081	0,96 0,36 0,90	1,80 1,32 2,13
132	7,8 17,0 25,7	107,8 116,7 125,4	571,1 543,5 517,4	-	1,52 0,52 1,37	1,700 1,829 1,950	1,92 8,64 1,93	- - 0,608	1,52 0,52 1,38	1,036 1,040 1,044	1,57 0,54 1,44	0,65 0,49 0,94
	68,2 74,2 79,9	167,9 173,9 179,6	389,9 371,9 354,8		0,95 0,36 0,83	2,541 2,625 2,704	1,94 0,65 1,94	0,017 0,006 0,019	0,97 0,37 0,85	1,127 1,132 1,137	1,09 0,42 0,97	2,21 1,76 2,79
	109,0 112,2 115,2	208,7 211,9 214,9	267,5 257,9 248,9		0,47 0,19 0,43	3,109 3,153 3,195	1,94 0,65 1,94	0,022 0,008 0,022	0,49 0,20 0,45	1,207 1,209 1,213	0,59 0,24 0,55	4,59 3,68 5,48
	132,6 134,3 135,9	231,3 234,0 235,6	196,7 191,6 186,8		0,23 0,11 0,20	3,395 3,418 3,440	1,94 0,64 1,95	0,024 0,008 0,024	0,25 0,12 0,22	1,372 1,375 1,378	0,34 0,17 0,30	7,41 7,02 7,75
	147,6 148,6 149,8	247,3 248,3 249,5	151,7 148,7 145,1		0,10 0,055 0,11	3,646 3,660 3,677	1,95 0,65 1,95	0,026 0,009 0,026	0,13 0,064 0,14	1,422 1,424 1,426	0,18 0,091 0,20	8,11 8,52 11,62
14	0,6 2,3 4,7 9,0 13,5 16,8 20,0			395,8								(0,03) (0,24) (0,54) (1,23) (2,27) (3,41) (4,15)
	22,9 25,6 27,9 30,0 31,9 33,6 35,8	22,9 25,6 27,9 30,0 31,9 33,6 35,8	132,6 124,5 117,6 111,3 105,6 100,5 93,9		0,56 0,50 0,42 0,42 0,36 0,32 0,26	0,372 0,410 0,442 0,471 0,497 0,510 0,552	1,14 1,21 1,26 1,31 1,35 1,38 1,42	0,022 0,024 0,025 0,027 0,028 0,029 0,030	0,58 0,52 0,45 0,45 0,39 0,35 0,29	1,008 1,010 1,010 1,013 1,014 1,014 1,015	0,58 0,53 0,45 0,46 0,40 0,35 0,29	5,38 6,33 6,95 8,67 9,22 10,00 10,68

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	N <sub>2</sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	A	I <sub>Cl<sub>2</sub>+I<sub>ClF</sub></sub>	I <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	v <sub>ClF<sub>3</sub>+I<sub>ClF<sub>3</sub></sub></sub>	F	v <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	k'
14	39,1	39,1	84,0	395,8	0,20	0,597	1,48	0,031	0,23	1,019	0,23	12,71
	42,0	42,0	75,3		0,11	0,638	1,52	0,032	0,14	1,022	0,14	11,42
	44,9	44,9	66,6		0,079	0,678	1,57	0,033	0,112	1,025	0,115	13,93
	47,5	47,5	58,8		0,036	0,714	1,60	0,034	0,070	1,027	0,072	13,28
	48,8	48,8	54,9		0,020	0,732	1,62	0,035	0,055	1,029	0,057	13,11
41	1,5	195,7	147,4	344,8	0,145	2,856	1,53	-	0,145	1,331	0,193	9,53
	4,4	198,6	138,7		0,145	2,896	1,53	-	0,145	1,338	0,194	11,26
	7,8	201,2	130,9		0,12	2,932	1,53	-	0,12	1,344	0,16	11,69
	9,3	203,5	124,0		0,105	2,964	1,53	-	0,105	1,350	0,14	12,23
	11,2	205,4	118,3		0,085	2,991	1,53	-	0,085	1,355	0,12	11,56
42	2,8	197,4	144,8	341,7	0,133	2,880	1,53	-	0,133	1,336	0,178	9,84
	5,2	200,6	135,2		0,115	2,924	1,53	-	0,115	1,344	0,155	10,15
	7,3	202,7	128,9		0,10	2,953	1,53	-	0,10	1,348	0,13	10,31
129	1,3	200,7	196,1	100,7	0,27	2,940	1,96	-	0,27	1,346	0,36	6,90
	3,8	203,2	188,6		0,24	2,975	1,96	-	0,28	1,362	0,32	7,02
	6,1	205,5	181,7		0,22	3,007	1,96	-	0,22	1,358	0,30	7,31
	8,2	207,6	175,4		0,21	3,036	1,96	-	0,21	1,363	0,29	7,86
	10,2	209,6	169,4		0,16	3,064	1,96	-	0,16	1,368	0,22	6,74

El análisis de los resultados de la tabla 23 muestra que:

a) La corrección a las velocidades de reacción debidas a inhomogeneidad en la absorción de luz varían desde cerca del 1<sup>o</sup>/o para ensayos con baja presión de Cl<sub>2</sub> hasta cerca del 50<sup>o</sup>/o para ensayos con alta presión de Cl<sub>2</sub>.

b) Para los puntos de los ensayos nº 11, nº 13 y nº 14 para los cuales se desconoce el valor de  $\beta$  y por lo tanto no puede efectuarse la corrección, la misma no supera el 2<sup>o</sup>/o.

c) Los valores recalculados de  $k'$  presentan aproximadamente el mismo comportamiento que los calculados en base a velocidades no corregidas (tabla 12, sección 3.2.4); se observa sin embargo con mayor claridad el aumento de  $k'$  con la conversión dentro de un mismo ensayo (fundamentalmente debido a la corrección por absorción de ClF<sub>3</sub>); este efecto se discutirá más adelante.

A continuación se recalculan en base a los valores corregidos de velocidad consignados en la tabla 23 los órdenes respecto de Cl<sub>2</sub> y ClF; el cálculo se efectúa en forma análoga al realizado en las tablas 10a y 10b de la sección 3.2.2. Es de esperar que, dado que la luz es prácticamente absorbida en forma completa por Cl<sub>2</sub>, se obtengan diferencias exclusivamente respecto del orden de este producto respecto de los valores previamente calculados (tabla 10b); el cálculo del orden respecto de ClF se efectúa sólo a título comparativo. Como se discutirá más adelante los órdenes calculados son aparentes desde que incluyen el efecto de la presión total.

**Tabla 23e: Efecto de la presión de ClF**

En condiciones tales en que la única variable es la concentración de ClF se determine el exponente  $\phi_{ClF}$  (orden al que está afectada la concentración de ClF, a partir de la relación:

$$\phi_{ClF} = \lg q_v / \lg q_{(ClF)},$$

donde  $q_v$  es el cociente entre los valores de  $v_{ClF_3}^i$  entre dos ensayos con presiones distintas de ClF y  $q_{(ClF)}$  es el cociente entre dichas presiones. Los otros símbolos utilizados tienen el mismo valor y las mismas unidades que en la tabla 23.

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	v <sup>i</sup> <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	q(ClF)	q <sub>v</sub>	φ <sub>ClF</sub>	φ <sub>ClF(x)</sub>
(32	0,3	200,8	49,1	1,53	0,004)	2,0	10	3,3	3,3
36	0,4	198,8	48,2	1,53	0,005)				
35	1,1	201,6	98,1	1,53	0,047				
(39	4,6	200,3	137,8	1,53	0,12)	1,4	2,7	3,0	3,0
45	5,0	200,0	137,3	1,53	0,13)				
34	2,3	201,0	194,6	1,53	0,30	1,4	2,4	2,6	2,5
38	0,9	101,7	47,9	1,48	0,0079	2,1	11	3,2	3,2
37	0,8	102,8	99,0	1,48	0,089				
33	1,9	102,4	194,4	1,48	0,42				
13	43,2	43,2	71,7	1,54	0,09	1,7	3,7	2,5	3,0(xx)
11	43,5	43,5	121,2	1,56	0,33				

(x) valores tomados de la tabla 10a

(xx) la discrepancia se debe fundamentalmente a la corrección por absorción por ClF<sub>3</sub>.

Tabla 23b: Efecto de la presión de Cl<sub>2</sub>

En condiciones tales que la única variable es la concentración de Cl<sub>2</sub> se determina el exponente φ<sub>Cl<sub>2</sub></sub> a partir de la relación:

$$\phi_{Cl_2} = 19 q_v / 19 q(Cl_2)$$

donde q<sub>v</sub> es el cociente entre los valores de v<sup>i</sup><sub>ClF<sub>3</sub></sub> entre dos ensayos con presiones distintas de Cl<sub>2</sub> y q(Cl<sub>2</sub>) es el cociente entre dichas presiones.

ENSAYO	ClF <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	ClF	I <sub>Cl<sub>2</sub></sub> +I <sub>ClF</sub>	v <sup>i</sup> <sub>ClF<sub>3</sub></sub>	q(Cl <sub>2</sub> )	q <sub>v</sub>	φ <sub>Cl<sub>2</sub></sub>	φ <sub>Cl<sub>2</sub>(x)</sub>
(32	0,3	200,8	49,1	1,53	0,004)	0,51	1,8	-0,8	-1,0
36	0,4	198,8	48,2	1,53	0,005)				
38	0,9	101,7	47,9	1,48	0,0079				
35	1,1	201,6	98,1	1,53	0,047	0,51	1,9	-0,9	-1,2
37	0,8	102,8	99,0	1,48	0,089				
34	2,3	201,0	194,6	1,53	0,30	0,51	1,4	-0,5	-0,8
33	1,9	102,4	194,4	1,48	0,42				

(x) valores tomados de la tabla 10b

Como se anticipa, se obtienen, por aplicación del factor de corrección proveniente de la inhomogeneidad de la absorción de luz (la corrección por absorción por  $\text{ClF}_3$  no tiene en general efecto en los puntos considerados en las tablas 23a y 23b), órdenes comparables para  $\text{ClF}$  y apreciablemente distintos para  $\text{Cl}_2$ , respecto de los calculados sin tener en cuenta dicha corrección.

De acuerdo con lo discutido el finel de la sección anterior, no es posible eliminar con seguridad sin embargo el efecto de la convección y probablemente el de la difusión (sección 4.5.6.); es probable por lo tanto que los órdenes reales respecto de  $\text{Cl}_2$  sean intermedios entre los calculados teniendo y sin tener en cuenta respectivamente la corrección mencionada; esto es particularmente válido para los ensayos n° 32, n° 36 y n° 38 (con aproximadamente 50mm de  $\text{ClF}$ ) dada la magnitud del tiempo de reacción: 160, 180 y 240 min respectivamente (ver capítulo 7). Si se excepta que el orden respecto de  $\text{Cl}_2$  es más cercano a -1,0 que a -0,8 para concentraciones de  $\text{ClF}$  del orden de 50mm, debe concluirse que dicho orden aumenta en valor absoluto a medida que la concentración de  $\text{ClF}$  decrece; los resultados de la tabla 23a evidencian por otra parte un posible aumento del orden respecto de  $\text{ClF}$  a medida que su concentración disminuye (el orden de  $\text{ClF}$  es independiente de la corrección efectuada).

Estos resultados pueden interpretarse en la siguiente forma:

a) Dejando de lado por el momento la dependencia de la velocidad de reacción con la presión total, a la cual contribuyen en los ensayos considerados solamente  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClF}$ , la modificación del orden de reacción de ambas especies a medida que se alteran sus concentraciones indicaría que aún en estas condiciones límite (en las cuales se verifica aproximadamente la ecuación 3.2.2.I) la ecuación de velocidad real no es simple, es decir, no es del tipo:

$$v'_{\text{ClF}_3} = k' (\text{Cl}_2)^{\beta_{\text{Cl}_2}} (\text{ClF})^{\beta_{\text{ClF}}} \cdot I^{\beta_I},$$

b) Teniendo en cuenta el efecto positivo de la presión total y suponiendo que la ecuación de velocidad es del tipo:

$$v'_{\text{ClF}_3} = k' (\text{Cl}_2)^{\beta_{\text{Cl}_2}} (\text{ClF})^{\beta_{\text{ClF}}} \cdot (P) \cdot I^{\beta_I},$$

dado que a presiones bajas de  $\text{ClF}$  la presión total se hace comparable a la presión de  $\text{Cl}_2$ , cabe esperar que a medida que disminuye la presión de  $\text{ClF}$ , el orden respecto de  $\text{Cl}_2$  pase de  $\beta_{\text{Cl}_2}$  a  $\beta_{\text{Cl}_2} + 1$ , y como  $\beta_{\text{Cl}_2}$  es negati-

vo, dicho orden debería disminuir en valor absoluto en lugar de aumentar, como se observa en la práctica (tabla 23b). Otro tanto ocurriría con el orden respecto de ClF, que disminuiría, a medida que la presión de ClF disminuye, desde  $\beta_{ClF+1}$  hasta  $\beta_{ClF}$ , contrariamente a lo observado experimentalmente (tabla 10a).

En consecuencia, luego del análisis de los errores involucrados en la determinación de los órdenes de reacción, puede afirmarse que en ningún momento se alcanza una forma límite simple de la ecuación de velocidad.

Existen no obstante algunos indicios que permiten resolver parcialmente el problema, aunque naturalmente queda excluida la posibilidad de llegar a un mecanismo unívoco de reacción.

#### 4.6.2.- Análisis semicuantitativo de los resultados experimentales

La recapitulación de los resultados experimentales correspondientes al sistema  $Cl_2$ , ClF,  $ClF_3$ , introduciendo las modificaciones que surgen de la sección anterior, puede efectuarse como sigue:

a) A altas relaciones  $(ClF):(Cl_2)$  se obtienen eficiencias cuánticas de formación de  $ClF_3$  cercanas a 1; partiendo de ClF puro o en presencia de  $N_2$  se observa un aumento de la eficiencia cuántica por encima de este valor hasta alcanzar un máximo para luego decrecer bruscamente a medida que aumenta la conversión. En presencia inicial de  $Cl_2$  y altas presiones de ClF no se observa dicho máximo.

b) El orden al que está afectada la intensidad, unitario a altas relaciones  $(ClF):(Cl_2)$ , disminuye continuamente hasta alcanzar el valor 0,5 a bajas relaciones.

c) El efecto de la presión total es siempre positivo, al menos cuando existe algo de  $Cl_2$  en el sistema.

d) A bajas relaciones  $(ClF):(Cl_2)$  se obtiene un fuerte efecto positivo de la presión de ClF, un efecto marcadamente inhibitorio de la de  $Cl_2$  y un coeficiente de temperatura negativo (con una energía de activación global comprendida entre  $-3$  y  $-4$  kcal.mol<sup>-1</sup>).

e) La velocidad de reacción varía en alrededor de tres órdenes de magnitud dependiendo de las condiciones experimentales, siendo extremadamente baja a bajas relaciones  $(ClF):(Cl_2)$ .

f) No parece existir dentro de las condiciones de trabajo empleadas



una ecuación de velocidad límite simple. A bajas relaciones  $(ClF):(Cl_2)$  se obtiene un orden global respecto de ClF del orden de 3 o mayor y uno respecto de  $Cl_2$  comprendido entre  $-0,8$  y  $-1$ ; ambos órdenes disminuyen en valor absoluto a medida que se incrementa la relación  $(ClF):(Cl_2)$  hasta anularse a altas relaciones.

g) Si se representan los datos experimentales en base a la ecuación:

$$v_{ClF_3} = k' \frac{(ClF)^{3I\frac{1}{2}}}{(Cl_2)} \quad (\text{ecuación 3.2.2.I}) \quad ,$$

el cálculo de  $k'$  para los puntos experimentales arrojó los siguientes resultados:

- 1)  $k'$  aumenta con la presión total;
- 2) a altas relaciones  $(ClF):(Cl_2)$ ,  $k'$  aumenta considerablemente a medida que se disminuye la concentración de ClF y/o se aumenta la concentración de  $Cl_2$ ; y
- 3) a bajas relaciones  $(ClF):(Cl_2)$ ,  $k'$  se mantiene constante dentro de un factor 3 para las experiencias realizadas, sumando dentro de ese intervalo a medida que aumenta la conversión dentro de un mismo ensayo.

El principal punto a considerar será la existencia de eficiencias cuánticas mayores que la unidad. En primer lugar no caben dudas acerca de que este comportamiento no puede ser adjudicado a errores experimentales, los cuales en estas condiciones raramente superan el 5 a 10% debido a fluctuaciones en la intensidad incidente (capítulo 2); la cota mínima de error en la determinación de eficiencias cuánticas debería ser superior al 20 ó 30% para justificar estos resultados; aún así debería explicarse la congruencia de los tres ensayos que evidencian este comportamiento (nº 11, nº 13 y nº 14, tabla 9, sección 3.2.1).

En segundo término, se observa que sólo es posible obtener valores mayores que la unidad cuando se han producido algunos mo de  $Cl_2$  ó  $ClF_3$ ; el ensayo nº 11 no contradice esta afirmación ya que la obtención de una eficiencia cuántica inicial mayor que 1 se debe seguramente a que la presión media de  $Cl_2$  correspondiente al primer punto es superior a la de los dos ensayos restantes.

El máximo obtenido se debe seguramente a la compensación de dos efectos:

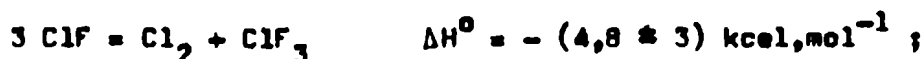
- a) A altas concentraciones de ClF y en presencia de pequeñas cantidades de  $Cl_2$  y/o  $ClF_3$  tiene lugar algún proceso en el que se forma  $ClF_3$  con-

juntamente con uno o más intermediarios de reacción que puede o pueden ser portadores de cadena; el proceso responsable no puede ser una terminación ya que en esta forma no podrían obtenerse eficiencias cuánticas mayores que la unidad pues la formación de  $\text{ClF}_3$  ocurriría por consumo de dos intermediarios (nº producido por fotólisis de cualquiera de las especies estables del sistema).

b) A concentraciones mayores de  $\text{Cl}_2$ , éste comenzaría a influir su efecto negativo en la velocidad de formación de  $\text{ClF}_3$ .

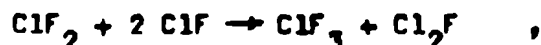
La ocurrencia de reacciones que dan lugar a la formación de  $\text{ClF}_3$  conjuntamente con intermediarios de reacción estaría ligada a la existencia de:

1) una cadena energética con formación de  $\text{ClF}_3$ . En ciertas reacciones altamente exotérmicas puede postularse la formación, en etapas de transferencia, de moléculas excitadas cuya energía es suficiente para o puede contribuir a la disociación de moléculas estables, produciéndose una fuente adicional de intermediarios de reacción. La reacción de formación de  $\text{ClF}_3$  a partir de  $\text{ClF}$  posee sin embargo una entalpía relativamente baja, cuyo cálculo, realizado a partir de los valores proporcionados en el capítulo 1 da:

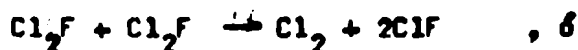


es sumamente improbable en este caso cualquier contribución de cadena energética;

2) alguna etapa en la que se genere  $\text{ClF}_3$  conjuntamente con algún intermediario que participa directa o indirectamente en alguna etapa de terminación conducente a la formación de  $\text{ClF}_3$ . Por ejemplo, de ocurrir:



podría obtenerse una eficiencia cuántica límite - a altas concentraciones de  $\text{ClF}$  - de 2 para cualquiera de las siguientes terminaciones:

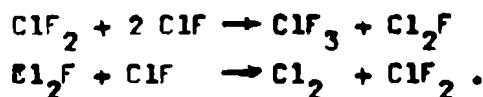


ya que por cada molécula de  $\text{ClF}_2$  se produciría una de  $\text{ClF}_3$ ; o

3) alguna etapa en la que se genera  $\text{ClF}_3$  conjuntamente con algún intermediario que participa en alguna cadena cuya reacción neta es:



por ejemplo:



Cualquiera de las dos últimas posibilidades es razonable pero en su consideración merece atenderse fundamentalmente el hecho de que es necesaria una pequeña cantidad de  $\text{Cl}_2$  (o menos probablemente  $\text{ClF}_3$ ) para que el mecanismo conducente a la obtención de eficiencias cuánticas mayores que 1 entre en funcionamiento.

De cualquier manera es natural suponer que la obtención de eficiencias cuánticas mayores que 1 está ligada a una reacción del tipo:



donde  $J_1$  y  $J_2$  son intermediarios de reacción. La necesidad de la existencia de  $\text{Cl}_2$  puede interpretarse en alguna de las siguientes formas:

a) la reacción I no es elemental sino que posee un cierto mecanismo intrínseco con participación de  $\text{Cl}_2$ ; o

b) El intermediario  $J_1$  se produce en presencia de  $\text{Cl}_2$  exclusivamente.

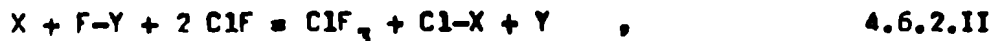
Antes de decidir por alguna de estas alternativas se determinarán los requerimientos energéticos de algunas reacciones del tipo general I.

La reacción más simple que responde a las características requeridas es:

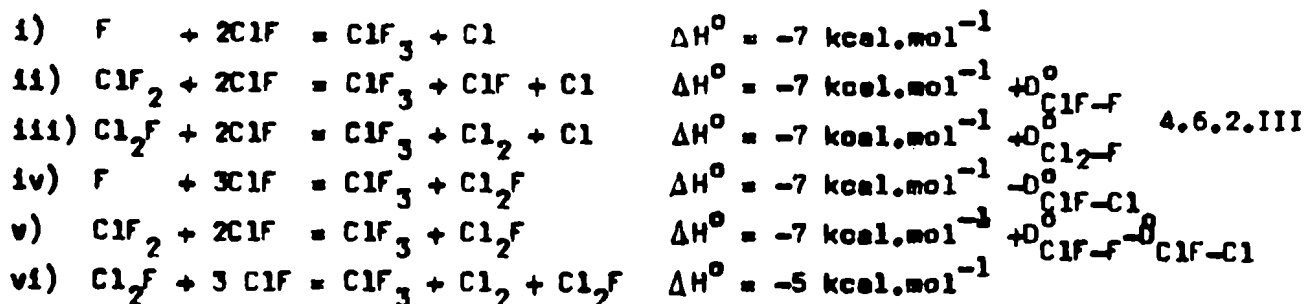


cuya entalpía es obtenida en base a los datos del capítulo 1 (su valor es igual a  $D_{\text{Cl-F}}^\circ - D_{\text{ClF-(2F)}}^\circ$ ); este último valor es la entalpía de la reacción  $\text{ClF}_3 \rightarrow \text{ClF} + \text{F} + \text{F}$ , calculable en  $(67,6 \pm 3) \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

Asociada a esta reacción puede postularse una serie de reacciones similares del tipo:



donde F-Y y Cl-X representan respectivamente especies intermediarias conteniendo átomos de flúor y de cloro relativamente lábiles. De acuerdo con la forma de X ó Y existen distintas posibilidades para un proceso de esta naturaleza; considerando como únicos intermediarios posibles a los tenidos en cuenta hasta el momento: Cl, F,  $\text{ClF}_2$  y  $\text{Cl}_2\text{F}$  se tienen las siguientes alternativas: (Algunas de ellas, debido a su molecularidad, no pueden ser reacciones elementales, debiendo poseer un cierto mecanismo intrínseco):



Las energías de las uniones ClF-F, Cl<sub>2</sub>-F y ClF-Cl son desconocidas. Para la unión ClF-F puede sin embargo estimarse un valor de 31 kcal.mol<sup>-1</sup> en base a los datos del capítulo 1 teniendo en cuenta que:

$$D_{\text{Cl-(3F)}}^\circ = D_{\text{ClF}_2\text{-F}}^\circ + D_{\text{ClF-F}}^\circ + D_{\text{Cl-F}}^\circ \quad \text{y}$$

tomando para  $D_{\text{ClF}_2\text{-F}}^\circ$  el valor previamente estimado en 37 kcal.mol<sup>-1</sup>. La alternativa (ii) sería consecuentemente demasiado endotérmica para ser viable y probablemente ocurra otro tanto con la (iii). De las otras cuatro alternativas restantes tres de ellas son exotérmicas; sobre la restante (v) no puede hacerse ninguna hipótesis. Todas son en principio viables aunque debe mencionarse que algunas de ellas ((iv) y (vi)), de ocurrir, deberían hacerlo mediante un cierto mecanismo, es decir que no constituyen etapas elementales, dada su molecularidad.

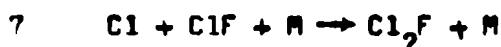
Finalmente cabría considerar aquellos procesos que involucran el dímero Cl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> en lugar de 2ClF; sus requerimientos energéticos deberían ser sin embargo algo mayores ya que se debe incluir la energía de disociación del dímero.

Volviendo ahora a la disyuntiva acerca de la necesidad de que existan pequeñas cantidades de Cl<sub>2</sub> ó ClF<sub>3</sub> para que estos procesos entren en vigencia, puede decirse a priori que es muy poco probable que en el mecanismo de alguno de los procesos mencionados puedan entrar estas especies en juego (influyendo positivamente como es necesario). Cabría esperar con mayor seguridad que el intermedio que entra en el proceso se produce exclusivamente en presencia de Cl<sub>2</sub> (ó ClF<sub>3</sub>) en el sistema.

El único intermedio favorable en estas condiciones es Cl<sub>2</sub>F ya que su formación requiere que exista una cierta cantidad de átomos de cloro, cuya concentración está (en relación con la de flúor) gobernada por:



La reacción (3) es competitiva por el consumo de Cl con la reacción:



o de su análogo (7') en caso que exista  $\text{Cl}_2\text{F}_2$ . Si la competencia es favorable a la reacción (3) no se producirá apreciablemente  $\text{Cl}_2\text{F}$  en tanto no existan algunos mm de  $\text{Cl}_2$  de manera tal de anular en parte el efecto de la misma; unos pocos mm serían suficientes ya que la constante de equilibrio (3, -3) es del orden de 1/40 (sección 4.2).

(La formación de  $\text{Cl}_2\text{F}$  puede interpretarse también como producto de la reacción entre  $\text{Cl}_2$  y F; esta reacción no puede distinguirse de la reacción (7) en caso que (3, -3) se encuentren en equilibrio; en este caso se observa más claramente la necesidad de la existencia de  $\text{Cl}_2$ .)

La alternativa más favorable es entonces (vi) aceptando que (iii) es descartable por razones energéticas. Considerando en detalle dicha alternativa (vi) puede notarse que:

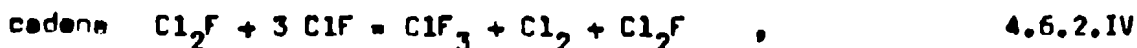
- 1) la misma debe ocurrir en dos o más etapas ya que su molecularidad determina que no puede tratarse de una reacción elemental;
- 2) estas etapas constituyen una cadena ya que el intermediario  $\text{Cl}_2\text{F}$  es regenerado; y
- 3) su mecanismo debe incluir necesariamente intermediarios más complejos que los tenidos en cuenta hasta el momento.

Sin tener en cuenta por el momento la naturaleza de las etapas que constituyen el proceso representado por la alternativa (vi) pueden sintetizarse las observaciones efectuadas hasta aquí, tendientes a justificar la existencia de eficiencias cuánticas mayores que 1, en la siguiente forma:

- a) Debe existir un mecanismo conducente a la formación de  $\text{ClF}_3$  conjuntamente con algún intermediario de reacción, el cual puede participar en una cadena o recombinarse directa o indirectamente.
- b) Para que dicho mecanismo sea operativo deben existir pequeñas cantidades de  $\text{Cl}_2$  (o  $\text{ClF}_3$ ).
- c) La necesidad de la presencia de estas especies puede interpretarse considerando que las mismas participan directamente en el mecanismo mencionado o, más probablemente, que el intermediario que da lugar a esa serie de reacciones se produce en presencia de alguna de dichas especies.
- d) El intermediario  $\text{Cl}_2\text{F}$  cumple con los requerimientos del punto anterior en tanto su formación es posible sólo en presencia de  $\text{Cl}_2$ , en la supo-

de que las reacciones (3,-3) son determinantes de la concentración de átomos de cloro (o en términos más rigurosos, de la relación  $(Cl)/(F)$ ).

e) La alternativa (vi), que se transcribe a continuación:



es una reacción posible dentro de aquellas del tipo II y de acuerdo con el punto (d) y a los requerimientos energéticos de la alternativa (iii), la más probable de aquellas.

f) Cabe preguntarse sin embargo acerca de la existencia de otras posibles reacciones del tipo I que no sean aquellas correspondientes al tipo II; dada la naturaleza de las especies estables presentes en el sistema se no obstante muy poco probable que ello ocurra, especialmente teniendo en cuenta que la única especie que contiene flúor, a partir de la cual puede formarse  $ClF_3$ , es  $ClF$  y por lo tanto el intermediario  $J_1$  debe reaccionar al menos con tantas moléculas de  $ClF$  como átomos de flúor necesite para formar  $ClF_3$ .

Acceptando entonces la viabilidad de la reacción IV (alternativa(vi)) y teniendo en cuenta los resultados de la sección 4,3 puede afirmarse que existen dos mecanismos paralelos de formación de  $ClF_3$ :

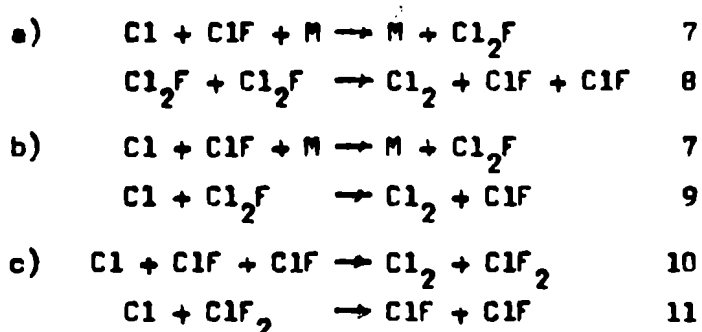
1) Mecanismo vía  $ClF_2$ , consistente en la sucesiva adición de átomos de flúor a una molécula de  $ClF$ ; y

2) mecanismo vía  $Cl_2F$ , consistente en la cadena IV.

La importancia relativa de ambos mecanismos depende fundamentalmente de la relación  $(ClF):(Cl_2)$ . A bajas relaciones  $(ClF):(Cl_2)$  cabe esperar un fuerte incremento de la concentración de  $Cl_2F$  relativa a la de  $ClF_2$ . Es posible preguntarse si en este caso el mecanismo (2) es la única vía posible de formación de  $ClF_3$ .

Antes de contestar esta pregunta es conveniente considerar otro aspecto no menos importante del problema en estudio. Este es el referente a las reacciones de terminación existentes en el sistema  $Cl_2, F_2, ClF$  (reacciones 7 a 11, 7' y 10' de la sección 4.3). Estas reacciones son seguramente las mismas que ocurren en el sistema  $Cl_2, ClF, ClF_3$  a bajas relaciones  $(ClF):(Cl_2)$  (la velocidad de formación de  $ClF_3$  es independiente de la existencia de  $F_2$  cuando se parte además de  $Cl_2$  y  $ClF$ , sección 3.3.2).

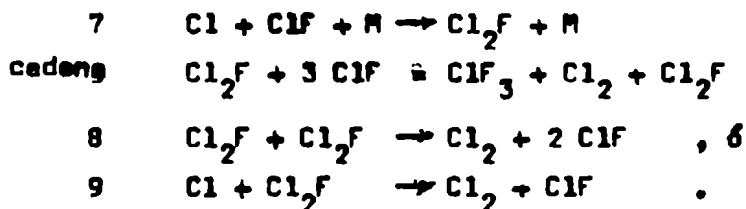
El problema fundamental respecto de la terminación mencionada se refiere a que en base a los resultados del sistema  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$  no es posible distinguir entre las siguientes alternativas: (4.2.VII)



o las alternativas correspondientes de existir  $\text{Cl}_2\text{F}_2$ , reacciones (7') y (10').

Es evidente que si los productos de la reacción entre  $\text{Cl}$  y  $\text{ClF}$  fueran  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClF}_2$  (reacción (10)) la discusión efectuada en esta sección no sería válida. A priori parece más razonable considerar a la reacción (7), que conduce a la formación de  $\text{Cl}_2\text{F}$ , como más probable. Como se verá en lo que sigue esta reacción permite interpretar en principio el comportamiento observado a bajas relaciones  $(\text{ClF}):(\text{Cl}_2)$ , mientras que ello no es posible partiendo de la reacción (10).

En efecto, si se acepta que a bajas relaciones  $(\text{ClF}):(\text{Cl}_2)$  la única vía posible de formación de  $\text{ClF}_3$  es la reacción IV y que la terminación ocurre vía  $\text{Cl}_2\text{F}$ , el mecanismo de formación de  $\text{ClF}_3$  contaría, además de las reacciones de iniciación y de (3,=3), con las reacciones:



De ocurrir la terminación (8) se tendría para el balance total de intermediarios:

$$I = k_8(\text{Cl}_2\text{F})^2 \quad , \quad \text{de donde} \quad , \quad (\text{Cl}_2\text{F}) = I^{1/2}/k_8^{1/2} \quad .$$

Por otra parte, si la terminación es (9):

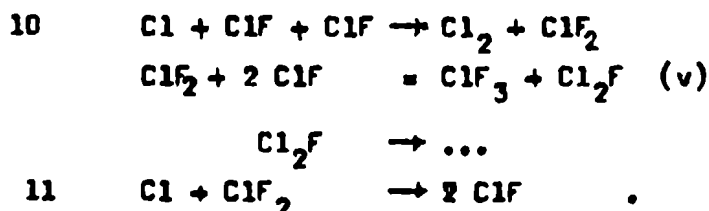
$$I = k_9(\text{Cl})(\text{Cl}_2\text{F}) = k_7(\text{Cl})(\text{ClF})(\text{M}) \quad , \quad \text{de donde} \quad (\text{Cl}_2\text{F}) = \frac{k_7}{k_9}(\text{ClF})(\text{M}).$$

En el primer caso  $(\text{Cl}_2\text{F})$  sería dependiente de  $I^{1/2}$  mientras que en el segundo sería independiente de la intensidad absorbida. La velocidad de formación de  $\text{ClF}_3$  (producido exclusivamente por la cadena, reacción IV) depende

linealmente de la concentración de  $\text{Cl}_2\text{F}$ . La velocidad de formación de  $\text{ClF}_3$  dependería entonces de  $I^{\frac{1}{2}}$  para la terminación (8) y sería independiente de la intensidad absorbida para la terminación (9).

La observación experimental de que en estas condiciones  $v_{\text{ClF}_3}$  depende de  $I^{\frac{1}{2}}$  es compatible entonces sólo con la terminación (8).

Si por el contrario se acepta la terminación por (10) y (11) y en consecuencia la alternativa (v) entre las reacciones III, el mecanismo contendría las reacciones:

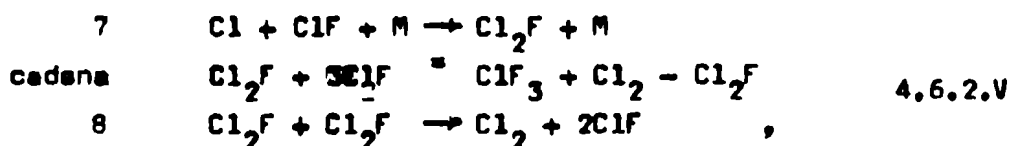


Naturalmente se excluye en este caso la terminación  $\text{ClF}_2 + \text{ClF}_2$ , pues conduciría a la formación de  $\text{ClF}_3$ . Cuando la eficiencia cuántica de formación de  $\text{ClF}_3$  es baja las intermediarios son consumidos exclusivamente por (11) ya que se producen pequeñas cantidades de  $\text{Cl}_2\text{F}$ , y por lo tanto:

$$I = k_{11}(\text{Cl})(\text{ClF}_2) = k_{10}(\text{ClF})^2(\text{Cl}) \quad , \quad \text{de donde } (\text{ClF}_2) = \frac{k_{10}}{k_{11}} (\text{ClF})^2,$$

de modo que la velocidad de formación de  $\text{ClF}_3$  sería independiente de la intensidad absorbida, lo cual contradice las observaciones experimentales.

En consecuencia los resultados experimentales están de acuerdo con un mecanismo parcial del tipo:

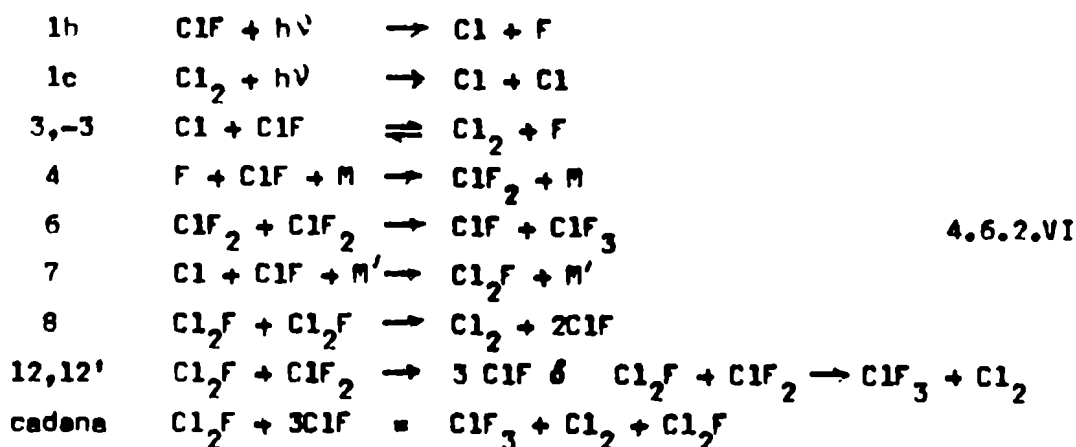


puediéndose descartar las reacciones (9) y (10) y, si se admite la formación de  $\text{Cl}_2\text{F}_2$ , la reacción (10') (sección 4.3).

El análisis efectuado es por lo tanto autoconsistente. Requiere asimismo que la única vía de formación de  $\text{ClF}_3$  a bajas relaciones  $(\text{ClF}):(\text{Cl}_2)$  esté dada por la cadena (reacción IV), lo cual contesta en parte a la pregunta formulada al comienzo de la discusión. A este respecto, se han postulado diversos mecanismos que no tienen en cuenta la reacción IV, pero ninguno de ellos permite describir los resultados experimentales.



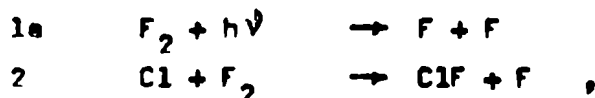
El mecanismo más probable, válido en ausencia de  $F_2$  para cualquier relación  $(ClF):(Cl_2)$  dentro del intervalo en que han sido realizadas las experiencias, sería por lo tanto:



4.6.2.VI

Dicho mecanismo posee las siguientes características:

1) Incluyendo las reacciones:



puede ampliarse el rango de validez a los ensayos en presencia de  $F_2$ .

2) La reacción:



no se tiene en cuenta en la suposición de que  $(F) \ll (ClF_2)$ .

3) Se incluyen las reacciones (12) o (12'), probables vías de recombinación mixta.

4) La existencia de  $Cl_2F_2$  introduciría las siguientes modificaciones: inclusión de la reacción (0) de formación de  $Cl_2F_2$ , reemplazo de (4) y (7) por (4') y (7') (sección 4.3) y eventual modificación de la cadena.

5) La reacción identificada como "cadena" es un conjunto de etapas elementales con participación de intermediarios más complejos que los tenidos en cuenta en las restantes reacciones. La velocidad de dicha reacción puede expresarse en la forma:

$$v_c = K_c (Cl_2F) \quad , \quad 4.6.2.VII$$

donde  $K_c$  es una función desconocida de las presiones de  $Cl_2$  y  $ClF$  y de la total.

Dependiendo de la magnitud de  $k_3$ ,  $k_{-3}$ ,  $k_4$  y  $k_7$  y de la relación (ClF):(Cl<sub>2</sub>) se producen ClF<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>F en distintas proporciones. En presencia de ClF puro puede esperarse una concentración muy baja de átomos de cloro y en consecuencia una total conversión de los intermediarios producidos en el proceso primario a ClF<sub>2</sub>; la única terminación posible es en este caso la reacción (6); en consecuencia se forma ClF<sub>3</sub> con eficiencia cuántica unitaria; como paralelamente se forma Cl<sub>2</sub>, la reacción (-3) adquiere importancia, anulando el efecto de (3) y generando un exceso de átomos de cloro que pueden formar Cl<sub>2</sub>F por (7); si el consumo de estos intermediarios ocurre fundamentalmente por (12') la eficiencia cuántica sigue siendo unitaria; si parte de ellos es consumida (y nuevamente regenerada) por la cadena se produce una fuente adicional de ClF<sub>3</sub> con aumento de la eficiencia cuántica por encima de 1; la generación paralela de Cl<sub>2</sub> determina una mayor producción de Cl<sub>2</sub>F de modo tal que la recombinación de estos intermediarios por (8) cobra importancia con la aparición de una tendencia a la disminución de la eficiencia cuántica (este razonamiento requiere, como parece al mismo tiempo natural, que la cadena posea una velocidad dependiente positivamente de la presión de ClF y negativamente de la de Cl<sub>2</sub>); a medida que se incrementa la concentración de Cl<sub>2</sub>F disminuye la de ClF<sub>2</sub> con una pérdida gradual de importancia de (6) y (12'); a bajas relaciones (ClF):(Cl<sub>2</sub>) el único proceso que contribuye efectivamente a la producción de ClF<sub>3</sub> es la cadena, cuya velocidad disminuye a medida que aumenta la conversión. Si la recombinación mixta se produce por (12), sin producción de ClF<sub>3</sub>, no se altera cualitativamente el esquema propuesto; los datos experimentales no permiten decidir entre (12) ó (12').

Como se mencionara, a bajas relaciones (ClF):(Cl<sub>2</sub>) la contribución mayor a la formación de ClF<sub>3</sub> viene dada por la cadena, con velocidad (ecuación VII):

$$v_{\text{ClF}_3} = v_c = \kappa_c (\text{Cl}_2\text{F}) = \kappa_c I^{1/2}/k_8^{1/2} \quad , \quad 4.6.2.VIII$$

donde la última igualdad se obtiene de considerar que en estas condiciones la única terminación efectiva es (8).  $\kappa_c$  debe reflejar la dependencia observada respecto de (Cl<sub>2</sub>), (ClF) y (M), dada en forma aproximada por la ecuación límite de velocidad y discutida con mayor amplitud al final de la sección anterior. La forma de esta función depende naturalmente del mecanismo particular que siga la cadena de formación de ClF<sub>3</sub>.

Una resolución detallada del mecanismo VI se presenta en el apéndice B.3.-

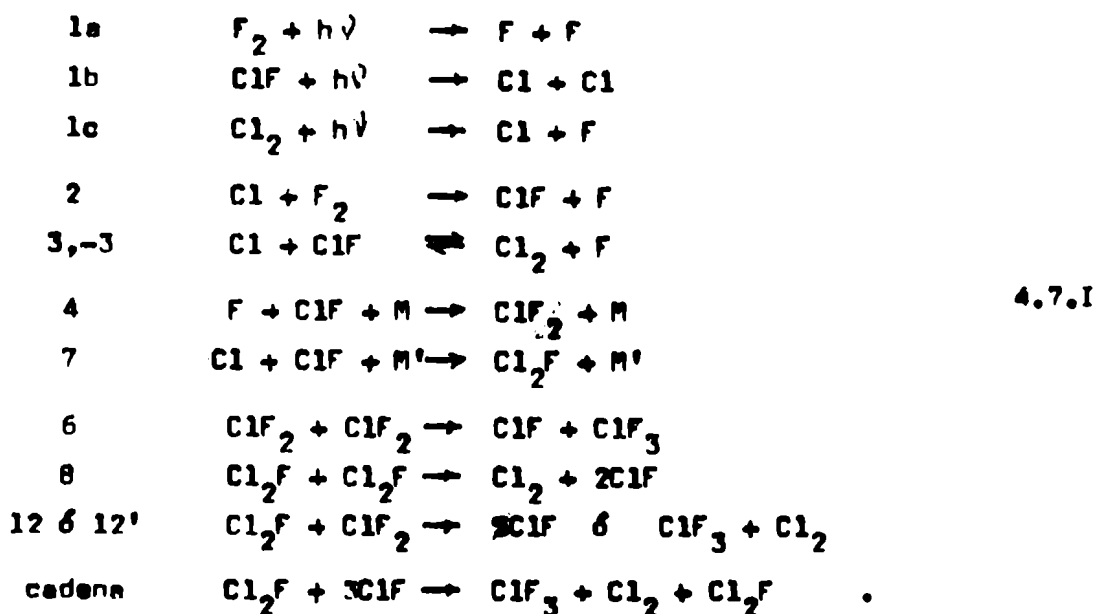
El mecanismo VI permite justificar el máximo observado en los ensayos nº 11, nº 13 y nº 14; en los ensayos nº 132 y nº 137 no se observa la existencia de un máximo (aunque sí de eficiencias cuánticas algo mayores que 1) debido a la presencia inicial de cantidades apreciables de  $Cl_2$ .

El problema fundamental e insoluble en virtud de los datos experimentales existentes radica en la determinación del mecanismo por el que ocurre la cadena. En la sección 4.7 se examinan algunas posibilidades; un hecho es común sin embargo a todas ellas: cualquier alternativa tendiente a justificar el elevado orden respecto de  $Cl$  observado deba basarse en la existencia de intermediarios de reacción distintos de - más complejos que - los tenidos en cuenta hasta el momento.

Finalmente cabría plantearse la posibilidad de que la cadena de formación de  $ClF_3$  no sea tratable independientemente de las otras etapas del mecanismo, como ocurriría de existir acoplamiento entre alguna etapa de la misma con alguna otra no correspondiente a la cadena, por consumo o formación de un intermediario en común.

#### 4.7.- Mecanismo general y validez del mismo

Resumiendo los resultados de las secciones 4.3 (sistemas  $F_2$ ,  $ClF$ ,  $ClF_3$  y  $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $ClF$ ) y 4.6.2 (sistema  $Cl_2$ ,  $ClF$ ,  $ClF_3$ ) puede postularse el siguiente mecanismo general:



Se excluyen las reacciones (5), (9), (10) y (11), tenidas en cuenta en la sección 4.3, por las razones expuestas en la sección 4.6.2. Tres de las reacciones descartadas constituyen recombinaciones entre  $F$  ó  $Cl$  con  $ClF_2$  ó  $Cl_2F$ ; su descarte es consistente además con la hipótesis del rápido consumo de los sumamente reactivos átomos de cloro y flúor con producción de las especies relativamente más estables  $ClF_2$  y  $Cl_2F$  por las reacciones (4) y (7). Las recombinaciones de átomos de cloro y flúor no son asimismo posibles, a excepción de:

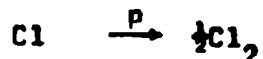


cuya ocurrencia es probable en el sistema  $Cl_2$ ,  $F_2$ ,  $ClF$  a bajas concentraciones de esta última especie (sección 4.2) dado que en estas condiciones el posible equilibrio (3,-3) se encuentra desplazado hacia la izquierda y la reacción (7) se vuelve inefectiva; la recombinación de átomos de flúor no es posible aún en ausencia de  $Cl_2$  siempre que exista  $ClF_3$  en el sistema, ya que a bajas concentraciones de  $ClF$  es siempre más probable la reacción:



que conduce finalmente a la formación de  $ClF_5$  (sección 3.11y referencia (6)).

La recombinación heterogénea de átomos de cloro, postulada en la sección 4.2:



puede en principio descartarse según los argumentos de la sección 4.4, justificándose la constante  $k'$  en la ecuación empírica de velocidad de formación de ClF (ecuación 4.5.III) por la existencia de efectos provenientes de la inhomogeneidad en la luz absorbida (ver sin embargo la discusión efectuada en la sección 4.5.6).

La restante de las cuatro reacciones descartadas al comienzo (reacción (10)) es una reacción termolecular (entre un átomo de cloro y dos moléculas de ClF dando lugar a la formación de  $\text{ClF}_2$ ) que posee seguramente una eficiencia muy baja respecto de la posible formación de  $\text{Cl}_2\text{F}$  (reacción (7)) debido al fuerte reordenamiento de uniones requerido (ver sección 4.2).

En los ensayos realizados en presencia de  $\text{O}_2$  en el sistema  $\text{F}_2$ , ClF,  $\text{ClF}_3$  no se observa efecto apreciable de dicho gas (sección 3.1.1), lo que indica que en presencia de algunos mm de ClF es descartable la reacción entre átomos de flúor y  $\text{O}_2$ , resultado que concuerda nuevamente con el rápido consumo de F por la reacción (4). En el sistema  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ , ClF el efecto del  $\text{O}_2$  es inhibitorio y comparativamente mayor que el de  $\text{N}_2$  a bajas presiones de ClF (sección 3.3.1); es probable que su efecto sea ejercido a través de la reacción (7) como tercer cuerpo y no directamente por asociación con Cl con formación de  $\text{ClO}_2$ , reacción que por lo tanto también podría descartarse.

Una reacción que no se ha tenido en cuenta en el mecanismo I es:

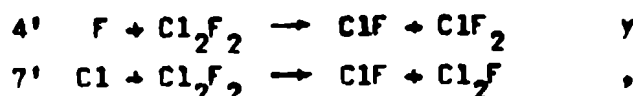


esta reacción tiene naturalmente importancia a altas concentraciones de  $\text{ClF}_3$  y su efecto se ha analizado al considerar los resultados de los sistemas  $\text{F}_2$ , ClF,  $\text{ClF}_3$  (sección 3.3.1) y  $\text{Cl}_2$ , ClF,  $\text{ClF}_3$  (sección 4.6.1).

Finalmente cabe considerar la posible formación del dímero  $\text{Cl}_2\text{F}_2$ :

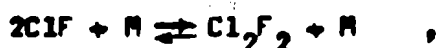


en cuyo caso deberían reemplazarse las reacciones (4) y (7) respectivamente por:



o introducir eventuales modificaciones en las reacciones (8), (12) y en

la cadena de formación de  $\text{ClF}_3$  en la que respecta al reemplazo de dos moléculas de  $\text{ClF}$  por una de  $\text{Cl}_2\text{F}_2$ . Las reacciones (7) o su equivalente (7') y (8) conforman una vía indirecta de recombinación de átomos de cloro; de considerarse la reacción (7) la recombinación sería dependiente de la presión total, mientras que en (7') esta dependencia no existe aparentemente; esta aparente discrepancia provocada por el eventual reemplazo de (7) por (7') no es tal ya que un cierto efecto de la presión total podría existir en esta última reacción si la reacción (8), que puede reescribirse en la forma:



no se encontrara en equilibrio; de todas maneras, como se observara en la sección 4.2, puede adscribirse a  $\text{ClF}$  una efectividad mayor que la de los otros gases presentes ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ) en la recombinación de átomos de cloro, la que determina que el efecto de la presión total puede reemplazarse por un efecto prácticamente exclusivo de la de  $\text{ClF}$  a presiones moderadas de este producto. Un razonamiento similar podría aplicarse a (4) y (4'), aunque en este caso los datos experimentales no permiten evaluar el efecto de los distintos gases sobre la velocidad de estas reacciones.

Algunos puntos importantes referentes al mecanismo I:

a) El mecanismo I o su eventual modificación de tener en cuenta al dímero  $\text{Cl}_2\text{F}_2$  pueden ser válidos en tanto existan algunas mm de  $\text{ClF}$ , como se desprende de lo dicho al comienzo de esta sección.

b) No puede darse una respuesta concreta referente a la existencia de equilibrio entre (3) y (-3), aunque esta posibilidad parece aceptable en tanto existan algunas mm de  $\text{Cl}_2$  (y naturalmente de  $\text{ClF}$ ), debido fundamentalmente a la rapidez de estas reacciones respecto de los reactivos en las que se producen o consumen átomos de cloro y de flúor; de cualquier manera estas reacciones son responsables del efecto de pequeñas cantidades de  $\text{Cl}_2$  en el sistema  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$  (sección 3.1.2) y, en forma indirecta, de la existencia de eficiencias cuánticas mayores que 1 en el sistema  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$  (sección 4.6.2). Estas reacciones gobiernan además la ocurrencia relativa de (4) y (7) o (4') y (7') y, a través de sus productos ( $\text{ClF}_2$  y  $\text{Cl}_2\text{F}$ ), la eventual formación de  $\text{ClF}_3$  o la ocurrencia de reacciones que no conducen a la formación de este producto.

c) La lentitud de la reacción (2) es responsable de la baja longitud de cadena en la formación de  $\text{ClF}$  a partir de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{F}_2$  (sección 4.2) y, en

conjunción con la rapidez de la reacción (3), de la formación de  $Cl_2$  en el sistema  $F_2$ ,  $ClF$ ,  $ClF_3$ , que se vuelve apreciable a relaciones  $(F_2):(ClF) \leq 2$ .

d) Por último se ha de destacar la complicación adicional que introduce la cadena de formación de  $ClF_3$  como probable vía de formación de este producto sin intervención directa de átomos de flúor o  $ClF_2$ , cuyo funcionamiento es posible únicamente si se admite la formación de especies complejas como intermediarias en la misma. La formación de especies poliatómicas de relativa estabilidad parece ser una característica común a los fluoruros de cloro, como lo prueba la existencia en fase gaseosa del dímero  $(ClF_3)_2$ .

Como verificación del mecanismo propuesto se analizarán algunos casos extremos que reproducen las condiciones en que se efectuaron los ensayos en la práctica.

1) Formación de  $ClF_3$  a partir de  $ClF$  y  $F_2$  (secciones 3.1.1 y 3.1.2).

La obtención de eficiencias cuánticas unitarias para relaciones  $(F_2):(ClF) > 2$  impone restricciones sobre algunas etapas de la reacción, en particular sobre la cadena y las terminaciones que no conducen a la formación de  $ClF_3$ , cuya influencia puede ser descartada en estas condiciones. Es de esperar que en esas condiciones la concentración de  $Cl_2F$  sea relativamente baja respecto de la de  $ClF_2$ ; ello es perfectamente admisible a concentraciones bajas de  $ClF$  en que el proceso primario conduzca fundamentalmente a la formación de átomos de flúor, los que, en ausencia de  $Cl_2$ , reaccionan fundamentalmente por (4) para dar  $ClF_2$  y estos intermediarios conducen finalmente a la formación de  $ClF_3$  por (6).

Si se considera un ensayo típico realizado partiendo de 200mm de  $F_2$  y 50mm de  $ClF$ , teniendo en cuenta que el coeficiente de extinción de  $F_2$  es de el doble aproximadamente que el de  $ClF$  (sección 2.5.2) y que la fotoquímica de  $F_2$  conduce a la formación de dos átomos de flúor, la relación de átomos  $(F)/(Cl)$  producidos en el proceso primario equivale a:

$$\frac{200 \times 2 \times 2 + 50}{50} = \frac{17}{1} \quad ;$$

El proceso primario conduce a la formación de un  $1 \times 100 / (1 + 17) = 5,6\%$  de átomos de cloro, los cuales pueden reaccionar por (2), (3) ó (7), entre las cuales, las alternativas más probables son las dos últimas ya que la primera reacción es muy lenta; la competencia entre (3) y (7) favorece con seguridad a la primera con formación de  $Cl_2$ ; el hecho de que no se observe formación apreciable de  $Cl_2$  en estas condiciones (e en otras palabras que la

eficiencia cuántica se mantenga unitaria) es indicio de que gran parte del  $\text{Cl}_2$  formado es consumido por la reacción inversa (-3), que anula en este forma el efecto de (3); la única vía efectiva de consumo de átomos de cloro es por lo tanto (7) con formación de  $\text{Cl}_2\text{F}$ ; como todos los átomos de flúor reaccionan efectivamente por (4) (la concentración de  $\text{Cl}_2$  se mantiene prácticamente estacionaria) con formación de  $\text{ClF}_2$ , se formará finalmente alrededor de un 5% de  $\text{Cl}_2\text{F}$  relativo a la cantidad total de  $\text{ClF}_2$  y  $\text{Cl}_2\text{F}$  formados; las moléculas de  $\text{Cl}_2\text{F}$  formadas deberían reaccionar preferentemente por (12') con formación de  $\text{ClF}_3$  de modo tal de mantener la eficiencia cuántica unitaria. Naturalmente podría producirse también una compensación de efectos en la siguiente forma: el balance de las reacciones (3) y (-3) conduce a la formación de una cierta cantidad de  $\text{Cl}_2$  que es en parte subsiguientemente fotohalizada, lo cual tiende a producir un aumento en la eficiencia cuántica aparente (cuyo cálculo se efectúa sin tener en cuenta la posible cantidad de  $\text{Cl}_2$  formada); la eficiencia cuántica se mantiene sin embargo alrededor de 1 por efecto de la reacción (12) que no conduce a la formación de  $\text{ClF}_3$ . Es imposible decidir entre ambas posibilidades.

Cuando la relación  $(F_2):(ClF)$  disminuye, aumenta consecuentemente la fracción de átomos de cloro producidos en el proceso primario. Para un ensayo realizado a partir de 200mm de  $F_2$  y 200mm de  $ClF$  dicha cantidad alcanza a un 16%; la cantidad de  $\text{Cl}_2$  formada es consecuentemente mayor y su fotohalización conduce a la generación de una cantidad adicional de átomos de cloro que inicialmente producen un aumento de la eficiencia cuántica aparente; a medida que la concentración de  $Cl$  en este proceso "autocatalítico" aumenta se forman cantidades cada vez mayores de  $\text{Cl}_2\text{F}$  que conducen finalmente a la disminución de la eficiencia cuántica debido a las terminaciones (8) y quizás (12); el efecto producido es la aparición del máximo observado en la velocidad de reacción en estas condiciones.

Sobre la posible contribución de la cadena de formación de  $\text{ClF}_3$  no es posible efectuar ninguna conjetura.

2) Formación de  $\text{ClF}$  y  $\text{ClF}_3$  a partir de  $\text{Cl}_2$  y  $F_2$  (secciones 3.3.1 y 3.3.2).

El mecanismo de reacción se reduce en los casos en que no se forma  $\text{ClF}_3$  a las reacciones (1a) y (3,-3), (7) ó (7') y (8), siendo esta última la terminación más importante en estas condiciones, quedando:

$$I = I_{\text{Cl}_2} + I_{F_2} + I_{\text{ClF}} = k_8(\text{Cl}_2\text{F})^2 \quad ;$$



además, teniendo en cuenta el balance de  $Cl_2F$ :

$$k_7(ClF)(M') (Cl) = 2k_8(Cl_2F)^2 = 2I \quad , \text{ de donde:}$$

$$(Cl) = 2I/k_7(ClF)(M') \quad .$$

La velocidad de formación de  $ClF$  puede expresarse en este caso como:

$$v_{ClF} = -2v_{F_2} = 2I_{F_2} + 2k_2(F_2)(Cl) = 2I_{F_2} + \frac{4k_2(F_2)I}{k_7(ClF)(M')} \quad ,$$

coincidente con la ecuación de velocidad experimental (ecuación 3.3.1.IX) haciendo  $k = 4k_2/k_7$  y  $k' = 0$  (ver sección 4.5.6) y tomando además  $(M') \approx (ClF)$ ; el remplazo de (7) por (7') conduce a una ecuación de velocidad análoga (como única diferencia, en la ecuación de velocidad entra  $(ClF)^2$ ).

Este caso es en cierta medida inverso a la formación de  $ClF_3$  a partir de  $F_2$  y  $ClF$  (punto (1)) dado que las condiciones experimentales determinan la formación prácticamente exclusiva de  $Cl_2F$  respecto de la posible formación de  $ClF_2$ ; este comportamiento es compatible con el desplazamiento del probable equilibrio (3,-3) hacia la izquierda.

A medida que se incrementa la concentración de  $ClF$  comienza a observarse formación de  $ClF_3$  (sección 3.3.2). Existen fuertes indicios de que la velocidad de formación de  $ClF_3$  es independiente de la existencia de  $F_2$  en el sistema. El mecanismo I permite justificar este comportamiento si se considera que:

a) las reacciones (3) y (-3) se encuentran en equilibrio o por lo menos la reacción (3) es mucho más rápida que la reacción (2), y la reacción (-3) mucho más rápida que (1a) de modo tal que la concentración de átomos de flúor no depende directamente de la de  $F_2$ , o bien que

b) en estas condiciones la formación de  $ClF_3$  ocurre sin intervención directa de átomos de flúor, es decir que la misma ocurre exclusivamente por la cadena, vía  $Cl_2F$ .

Ambas posibilidades son compatibles entre sí. Aceptar la segunda equivale a suponer que en las condiciones en que se efectúan estos ensayos la concentración de  $ClF_2$  es lo suficientemente baja como para que (6) y (12') (si la recombinación mixta se realiza por esta vía) prácticamente no ocurran. Esto equivale a aceptar que la única terminación posible, en términos relativos, en los casos en que se forman pequeñas cantidades de  $ClF_3$  sigue siendo (8) y por lo tanto la velocidad de consumo de flúor, ahora distinta de la mitad de la de formación de  $ClF$ , responde a la ecuación dada más arri-

ba (ver también sección 3.3.2).

3) Transformación de ClF en Cl<sub>2</sub> y ClF<sub>3</sub> (secciones 3.2.1, 3.2.2 y 3.2.3).

El mecanismo general I puede convertirse en el mecanismo 4.62.VI por eliminación de las etapas 1a y 2, es decir aquellas que involucran a la molécula de flúor como reactivo. Ambos mecanismos coinciden por lo tanto en ausencia de F<sub>2</sub>, condiciones experimentales en que se verifica la transformación de ClF en Cl<sub>2</sub> y ClF<sub>3</sub> como única reacción. Según se observara en la sección 4.6.2, dicho mecanismo permite explicar los hechos experimentales en forma semicuantitativa.

En particular el alto orden respecto de ClF y el orden  $\frac{1}{2}$  al que está afectada la intensidad absorbida, observados para la reacción a bajas relaciones (ClF):(Cl<sub>2</sub>), pueden justificarse solamente considerando que en estas condiciones la mayor parte del ClF<sub>3</sub> obtenido proviene de la cadena. Para llegar a este resultado puede razonarse en la siguiente forma:

Además de la cadena, las vías restantes de formación de ClF<sub>3</sub> proporcionadas por el mecanismo I son la reacción (6) y eventualmente la reacción (12'). La importancia relativa de estos procesos depende de sus constantes de velocidad y de la cantidad relativa de ClF<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>F, respectivamente formados por las reacciones (4) y (7). A bajas relaciones (ClF):(Cl<sub>2</sub>) puede esperarse una baja concentración de ClF<sub>2</sub> relativa a la de Cl<sub>2</sub>F, de tal manera que la reacción (6) puede en principio excluirse.

Si la recombinación mixta se produce por (12) puede separarse con toda seguridad que el único proceso conducente a la formación de ClF<sub>3</sub> en estas condiciones sea la cadena. Si, por el contrario, se produce (12') con generación de ClF<sub>3</sub>, se tendría, aplicando la condición de estado estacionario a ClF<sub>2</sub>:

$$v_4 \approx v_{12'} \quad ;$$

la cantidad de ClF<sub>3</sub> formado equivale a la cantidad de átomos de flúor que reaccionan por (4) si se excluye la contribución de la cadena. Aceptando que a bajas concentraciones de ClF (3) y (-3) se encuentran en equilibrio y que en estas condiciones la concentración de Cl es mucho mayor que la de F, se tendrá:

$$(F) = \frac{k_3(ClF)}{k_{-3}(Cl_2)} (Cl) \quad , \quad y$$

$$2I = 2I_{ClF} + 2I_{Cl_2} \approx k_7(ClF)(M')(Cl) \quad ,$$

de donde:

$$(F) = \frac{k_3}{k_{-3}k_7} \cdot \frac{2I}{(Cl_2)(M')},$$

y por lo tanto:

$$v_{12} \approx v_4 = k_4(ClF)(M)(F) \approx \frac{k_3k_4}{k_{-3}k_7} \cdot \frac{(ClF)(M)}{(Cl_2)(M')} \cdot 2I.$$

Tomando en primera aproximación  $(M) \approx (M')$ :

$$\frac{v_{12}}{I} \approx \frac{2k_3k_4}{k_{-3}k_7} \cdot \frac{(ClF)}{(Cl_2)},$$

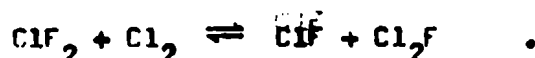
la formación de  $ClF_3$  por (12') exclusivamente conduce a una eficiencia cuántica independiente de  $I$  y de orden 1 respecto de  $ClF$ , contrariamente a lo que indica la experiencia. Por lo tanto el único proceso que puede ser responsable de la obtención de un orden mayor respecto de  $ClF$  y de un orden  $\frac{1}{2}$  respecto de la intensidad absorbida es la cadena de formación de  $ClF_3$  (ver más abajo).

El cociente  $k_3/k_{-3}$  ha sido estimado en 1/40 (sección 4.2). Suponiendo que  $k_4 \approx k_7$  se tendría para un ensayo realizado partiendo de 200mm de  $Cl_2$  y 50mm de  $ClF$ :

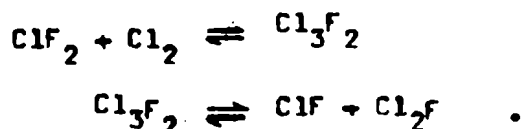
$$v_{12}/I \approx (1/20) \cdot (50/200) = 0,0125.$$

Sin embargo la eficiencia cuántica de formación de  $ClF_3$  para los ensayos nº 32 y nº 36 (sección 3.2.2), realizados en condiciones análogas a las mencionadas, es del orden de 0,002. Es evidente que, o bien la recombinación mixta se produce por (12) sin formación de  $ClF_3$ , o la relación  $k_4/k_7$  es bastante menor que 0,1 de modo tal que (12') no contribuye en mayor grado a la formación de  $ClF_3$  frente a la cadena.

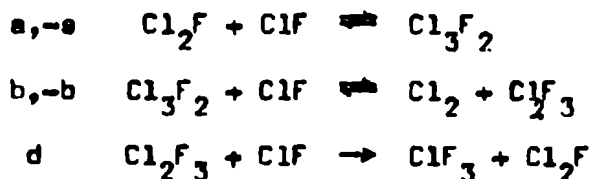
Existe no obstante una tercera posibilidad, no considerada hasta el momento, consistente en la transformación de  $ClF_2$  en  $Cl_2F$  según:



(La reacción inversa de la anterior podría ser responsable del consumo de  $Cl_2F$  en el sistema  $F_2, ClF, ClF_3$ ). Esta reacción puede constituir una simple metátesis con transferencia de un átomo de flúor o bien una reacción de asociación con formación intermedia de  $Cl_3F_2$ , especie más compleja que las hasta ahora postuladas; la reacción podría subdividirse entonces en:



En el marco de la especulación, podría suponerse que la cadena de formación de  $\text{ClF}_3$  está ligada a reacciones de esta naturaleza; en particular el siguiente mecanismo probable de la cadena :



conduce a la siguiente expresión de la velocidad de la cadena, en la suposición de que (a,-a) y (b,-b) se encuentran en equilibrio:

$$v_c = k_d(\text{ClF})(\text{Cl}_2\text{F}) = k_d \frac{k_a k_b}{k_{-a} k_{-b}} \frac{(\text{ClF})^3}{(\text{Cl}_2)} (\text{Cl}_2\text{F}) .$$

Aceptando que la única terminación de peso en estas condiciones es (8) se tiene además:

$$(\text{Cl}_2\text{F}) = I^{1/2} / k_8^{1/2} ,$$

resultando:

$$v_c = \frac{k_d k_a k_b}{k_8^{1/2} k_{-a} k_{-b}} \frac{(\text{ClF})^3}{(\text{Cl}_2)} I^{1/2} ,$$

ecuación coincidente con la ecuación límite aproximada (3.2.2.I), que se verifica a bajas relaciones  $(\text{ClF}):(\text{Cl}_2)$ .

El efecto de la presión total está implícito en realidad en las reacciones (a) y (-a) pero no aparece en  $v_c$  si dichas reacciones se encuentran en equilibrio; si por el contrario  $v_{-a}$  es comparable a  $v_b$  el efecto de la presión total se hace evidente en la ecuación de velocidad; en este caso la expresión de  $v_c$  se vuelve más compleja.

Naturalmente esta descripción es tentativa y no puede verificarse en virtud de los datos experimentales existentes.

En resumen, el mecanismo propuesto (mecanismo I) permite describir cualitativamente y en algunos casos en forma cuantitativa los hechos observados. Es necesaria sin embargo información adicional conducente a la determinación de las especies intermediarias complejas que necesariamente deben ser postuladas y de la existencia del dímero  $\text{Cl}_2\text{F}_2$  como posible producto de la tendencia de los compuestos estudiados a asociarse en fase gaseosa con formación de especies poliatómicas.

Otro hecho que merece especial atención es la lentitud de la reacción (2); este hecho constituye una singular excepción a lo observado normalmen-

te en reacciones de esta naturaleza (en particular debido al carácter altamente exotérmico de dicha reacción) y que requiere ser explicado mediante el planteamiento de nuevas experiencias destinadas a tal efecto.

Estas dos son las características fundamentales del sistema, que conducen a la gran complejidad observada en las distintas reacciones estudiadas.

### 5.- Comperación con resultados de otros autores

Como se mencionara en la introducción (capítulo 1), pese al volumen publicado acerca de las reacciones entre los fluoruros de cloro, cloro y flúor, no se ha llegado hasta el momento a una explicación coherente y autoconsistente acerca de muchos aspectos de su cinética. Lo discutido hasta el momento es mero ejemplo de esta dificultad. Merece atención sin embargo relacionar las presentes observaciones con otras existentes en la literatura. Un reciente review sobre reacciones de átomos de flúor incluyendo la reacción con cloro y con interhalógenos (40) comprende la literatura producida hasta fines de 1975.

Desde el punto de vista molecular, tal como se anticipara en la introducción, la única reacción estudiada directamente hasta la fecha es:



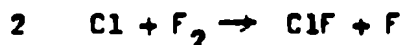
cuyos parámetros cinéticos fueron obtenidos por primera vez por Warnatz y colaboradores (21). Según estos autores:

$$k_{-3} = 5,5 \cdot 10^{11} \exp(-1400 \text{ cal. mol}^{-1} / RT) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad .$$

a temperaturas cercanas a la ambiente.

Medidas posteriores de esta constante de velocidad, llevadas a cabo a temperatura ambiente, proporcionan valores de  $6,6 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (41) y  $9,63 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (42), en buen acuerdo con las medidas de Warnatz.

La importancia de la reacción (-3) reside en que la misma, debido a su rapidez, proporciona un método eficiente para la titulación de átomos de flúor; determinaciones de esta índole fueron realizadas por Clyne y colaboradores (41), por Ganguli y Kaufman (43) y por Nordine y Rosner (44). La ventaja de este método respecto de otros posibles, como surge de las observaciones realizadas por los mismos autores, radica en que la presencia de flúor molecular no constituye interferencia en la titulación, indicando que la reacción:



debe ser muy lenta (normalmente el punto final de la titulación se obtiene por observación de la luminiscencia provocada por la recombinación de átomos de cloro producidos por (-3)). Este hecho fue predicho inicialmente por Kaufman en un estudio acerca de la luminiscencia generada en llamas de flúor atómico con distintas especies (45).

Precisamente Kaufman (43) determinó posteriormente mediante haces moleculares que:

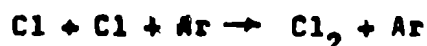
$$k_2 < 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

a 295 K. En la sección 4.2 se estimó para  $k_2$ , en la suposición de que (2) compete por el consumo de átomos de cloro con una reacción termolecular del tipo de la reacción (7) (ver mecanismo 4.7.1), un factor estérico de 0,01 y una energía de activación de 5 kcal.mol<sup>-1</sup>; el valor de  $k_2$  estimado por esta vía a temperatura ambiente (apéndice 8.2) es cercano a  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , en acuerdo con el límite propuesto por Kaufman; la estimación efectuada parte de un valor de  $10^{-12}$  s para el tiempo de vida media de  $\text{Cl}_2\text{F}^\ddagger$ . Si se considera la reacción (7') en lugar de (7) no puede efectuarse la estimación de  $k_2$  ya que no se cuenta con una estimación razonable del calor de dimerización de ClF.

De cualquier manera la evidencia experimental presentada en el presente y en otros trabajos está en favor de un valor enormemente bajo para la constante  $k_2$ . Según Kaufman (43) este hecho puede ser asociado con el valor relativamente bajo de la constante de recombinación termolecular de átomos de flúor. En dicho trabajo se calcula por primera vez en forma directa la constante de la reacción:



en alrededor de  $3 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  a 295K, valor 10 veces menor que el predicho por diferentes teorías y alrededor de 100 veces menor que la constante de recombinación homogénea de otros átomos (Cl, Br, I, etc.) en condiciones similares; por ejemplo, Lloyd (36) cita un valor experimental para la constante de la reacción:



de cerca de  $4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  a 300K. El valor relativamente bajo observado para la recombinación de átomos de flúor se debe según Kaufman a la existencia de una fuerte componente repulsiva en la interacción  $\text{F}_2\text{-Ar}$ , adjudicando un comportamiento similar a la interacción  $\text{F}_2\text{-Cl}$  con la consiguiente obtención de un bajo valor de  $k_2$ .

Dos determinaciones que merecen especial atención dentro de este serie de trabajos son las realizadas por Nordine y Rosner (44) acerca de la recombinación homo y heterogénea de átomos de cloro. Para la recombinación homogénea con Ar como tercer cuerpo estos autores obtienen a 300K una

constante igual a  $9,4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , en buen acuerdo con el valor proporcionado por Lloyd. Para la reacción heterogénea determinaron un factor de efectividad para Cl en  $\text{F}_2$  sobre Pyrex,  $f \approx 8 \cdot 10^{-5}$ , comparable al obtenido por otros autores (39).

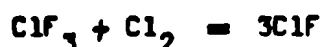
Finalmente, en el trabajo de Warnatz citado al comienzo se sugiera que la reacción (-3) procede directamente sin formación intermedia de  $\text{Cl}_2\text{F}$ ; es probable sin embargo que pequeñas cantidades de dicho intermediario no hayan podido ser detectadas en base al método utilizado.

La baja constante de velocidad de la reacción (2), en contraste con el alto valor estimado para la de la reacción:

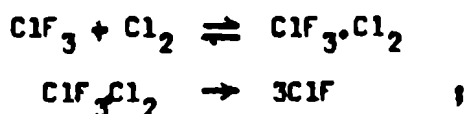


(ver sección 4.2), determina la modificación de la interpretación de los resultados obtenidos en el sistema  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$  realizada en un trabajo previamente publicado (30). En dicho trabajo y ante la carencia de información acerca de las velocidades relativas de (2) y (3) se sugirió, en base a razonamientos termodinámicos, que la formación de  $\text{Cl}_2$  a relaciones  $(\text{F}_2):(\text{ClF})$  menores que 2 se debe a que en estas condiciones parte de los átomos de cloro reaccionan por (3). Naturalmente el consumo de átomos de cloro por (3) no puede descartarse en ningún momento y por lo tanto debe encontrarse una explicación alternativa; una posibilidad es la propuesta en la sección 4.7.

La reacción térmica de formación de  $\text{ClF}$  a partir de  $\text{ClF}_3$  y  $\text{Cl}_2$ :

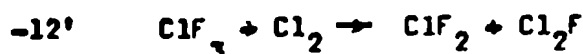


fue estudiada por Phelps.<sup>(13)</sup> Los resultados obtenidos a temperaturas entre 180 y 240°C indican que la reacción es de orden 1 en  $\text{ClF}_3$  y  $\text{Cl}_2$  respectivamente y posee una energía de activación de  $(21,8 \pm 1) \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . El mecanismo propuesto para la reacción es el siguiente:

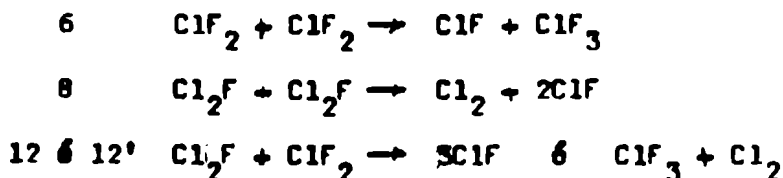


la formación del complejo  $\text{ClF}_3 \cdot \text{Cl}_2$  es, según los autores, energéticamente posible.

Hasta hoy no existen argumentos que permitan confirmar o deshechar dicho mecanismo. Sin embargo puede observarse que el mecanismo alternativo:







conduce a la misma ecuación de velocidad:

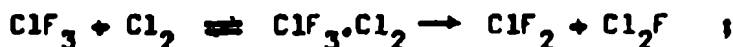
$$-v_{\text{ClF}_3} = k_{-12'} \frac{1 + \frac{k_{12}}{k_6^2 k_8^2}}{2 + \frac{k_{12}}{k_6^2 k_8^2}} (\text{ClF}_3)(\text{Cl}_2)$$

para la alternativa (12), y:

$$-v_{\text{ClF}_3} = k_{-12'} \frac{1}{2 + \frac{k_{12}}{k_6^2 k_8^2}} (\text{ClF}_3)(\text{Cl}_2)$$

para la alternativa (12').

La determinación de la entropía de activación de la reacción, efectuada por los mismos autores, proporciona un valor de  $(-8,81 \pm 0,5) \text{ cal. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  para un estado standard de  $1 \text{ mol. cm}^{-3}$ ; este resultado es interpretado en el trabajo como probatorio de la existencia del complejo  $\text{ClF}_3 \cdot \text{Cl}_2$ . Naturalmente no es posible discernir si en el mecanismo anterior la iniciación es simplemente  $(-12')$  o :



esta posibilidad es consistente con el mecanismo postulado por Phelps.

La hipótesis de formación del complejo de asociación entre  $\text{ClF}_3$  y  $\text{Cl}_2$  se basa en la conocida existencia del dímero  $(\text{ClF}_3)_2$ ; la constante de equilibrio de disociación del mismo toma los siguientes valores en función de la temperatura ( $\theta$ ):

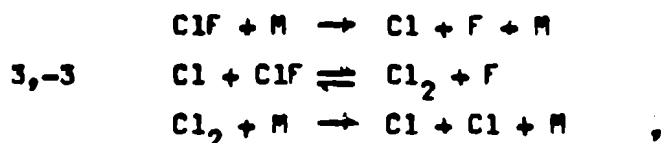
$T/^\circ\text{C}$	9,5	20,0	24,2
$K((\text{ClF}_3)_2 = 2\text{ClF}_3) / \text{atm}$	26,9	32,1	35,4

a partir de los cuales pueda determinarse un calor de disociación para el dímero de  $(3,3 \pm 0,5) \text{ kcal. mol}^{-1}$ .

Las reacciones de descomposición de  $\text{ClF}$  a temperaturas entre 2000 y 3000K (19) y de  $\text{ClF}_3$  a temperaturas entre 800 y 1300K (12) fueron estudia-

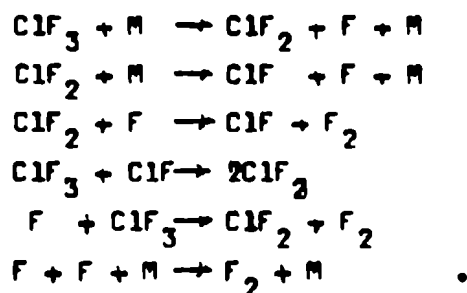
das por ondas de choque. Los resultados son naturalmente de difícil transferencia al ámbito de la temperatura ambiente debido a que a temperaturas sumamente altas pueden tener importancia reacciones cuyo efecto no se observa a alta temperatura.

En el primero de los trabajos mencionados se obtienen resultados consistentes con el mecanismo:

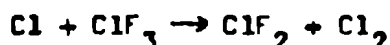


cuando se parte de mezclas de ClF y Cl<sub>2</sub>. El acoplamiento causado entre las reacciones de descomposición de ClF y Cl<sub>2</sub> por las reacciones (3) y (-3) es sumamente fuerte y por lo tanto consistente con la alta velocidad de las mismas. La observación de ClF<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>F no es probable en estas condiciones debido fundamentalmente a las bajas presiones de trabajo.

En el segundo trabajo se propone un mecanismo de descomposición de ClF<sub>3</sub> del tipo:



El ajuste de los resultados experimentales al mecanismo propuesto se efectúa optimizando el valor de las constantes de velocidad de las etapas postuladas, simulando los ensayos por computación. La veracidad del mecanismo propuesto es por lo tanto cuestionable, teniendo en cuenta especialmente al número de parámetros ajustables de que se dispone. Llame la atención al mismo tiempo que no se tenga en cuenta la posible recombinación de dos moléculas de ClF<sub>2</sub> con formación de ClF y ClF<sub>3</sub> pero sí su reacción inversa y la recombinación de ClF<sub>2</sub> y F. El efecto de los átomos de flúor sobre ClF<sub>3</sub>, por otra parte es también improbable. Medidas realizadas con efecto de determinar la magnitud de la reacción:



(30) a temperatura ambiente indican que la misma es extremadamente lenta aunque ella es exotérmica en aproximadamente 25 kcal.mol<sup>-1</sup>. La reacción entre F y ClF<sub>3</sub> posee un calor de reacción del orden de -3 kcal.mol<sup>-1</sup>.

Finalmente, merecen atención especial tres trabajos previos destinados a elucidar el mecanismo de formación de ClF a partir de Cl<sub>2</sub> y F<sub>2</sub>, el primero por vía fotoquímica a temperatura ambiente, realizado por Axworthy (16), y los restantes por vía térmica, a temperaturas entre 80 y 130°C (14) y 130 y 200°C (15), este último por determinación de límites de explosión, llevados a cabo por Fletcher y colaboradores.

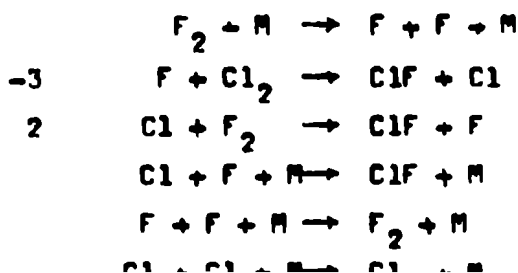
En el primer trabajo se obtienen, al igual que en el presente, bajos valores de eficiencia cuántica de formación de ClF (inferiores aún a los proporcionados en la sección 3.3.1 en igualdad de condiciones); las principales conclusiones obtenidas por Axworthy son:

- a) La reacción (3) (Cl + ClF) es más rápida que la reacción (2) (Cl + F<sub>2</sub>);
- b) La velocidad de terminación es mayor que la de la reacción (2);
- c) La velocidad de la reacción (4) (F + ClF + M) es comparable a la de la reacción (2);
- d) La terminación debe ser heterogénea pues las terminaciones homogéneas son muy lentas.

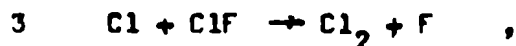
Los resultados del presente trabajo son compatibles con el punto (a) y en cierta medida con (b) y (c); la afirmación realizada en el punto (b) es válida a concentraciones de ClF moderadas y concentraciones no muy altas de F<sub>2</sub>; en general puede decirse que la velocidad de terminación es del mismo orden que la de la reacción (2); el punto (c) vale por otra parte a las muy bajas concentraciones de ClF (ver sección 3.3.1).

De acuerdo con los resultados de la sección 4.4, las terminaciones heterogéneas (punto (d)) pueden descartarse; los bajos valores de eficiencia cuántica obtenidos pueden justificarse teniendo en cuenta la lentitud de la reacción (2) y la eficiencia de ClF en la recombinación indirecta de átomos de cloro (reacciones (7) y (8) del mecanismo 4.7.I).

En los otros dos trabajos, realizados por vía térmica, es propuesto el siguiente mecanismo:



La reacción:



es considerada inicialmente pero luego descartada.

La ecuación de velocidad, obtenida por un método integral, es:

$$v_{\text{ClF}} = k(\text{F}_2)(\text{Cl}_2)^{\frac{1}{2}} \quad ,$$

compatible con el mecanismo anterior en tanto la única terminación de peso sea:



Esto es sumamente improbable; ya que la recombinación mixta tiene peso, es esperable que la recombinación de átomos de flúor o de cloro o ambas sean importantes al mismo tiempo. Además, descartar la reacción (3) es imposible, dada la magnitud de su constante de velocidad. Existen dudas además acerca de que la ecuación de velocidad obtenida sea la correcta pues el método integral utilizado es poco sensible a la variación en los órdenes de reacción y no permite discriminar con exactitud los órdenes correspondientes a cada especie participante en la reacción. Se intentó finalmente la interpretación de los datos experimentales proporcionados por Fletcher, pero la magnitud de los errores experimentales involucrados impide la extracción de información confiable a partir de los mismos.

En un trabajo recientemente aparecido (47) Kaufman determina mediante haces moleculares la constante de velocidad de la reacción:



a distintas temperaturas, obteniendo para la constante de velocidad la siguiente expresión:

$$k = 7,9 \cdot 10^7 \exp(-4300 \text{ cal.mol}^{-1}/RT) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} ;$$

mediante la misma puede calcularse a temperatura ambiente una constante de velocidad del orden de  $8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , similar probablemente a la <sup>de la</sup> reacción entre átomos de cloro y  $\text{F}_2$  (ver comienzo de esta sección). Llama la atención asimismo el hecho de que la energía de activación determinada por Kaufman para  $\text{Br} + \text{F}_2$  sea del orden de la obtenida experimentalmente en este trabajo para la reacción de formación de ClF a partir de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{F}_2$ , atribuible, según lo discutido en la sección 4.2, a la reacción  $\text{Cl} + \text{F}_2$ . Notar también que ambas reacciones poseen una entalpía similar.

En el mismo trabajo se citan algunas otras reacciones entre átomos y flúor molecular, como  $\text{H} + \text{F}_2$  y  $\text{O} + \text{F}_2$ ; en ellas se presenta un fenómeno semejante, pudiéndose observar en la generalidad de los casos que la lentitud de la reacción se debe tanto a la existencia de una cierta energía de activación <sup>como la de</sup> y de un bajo factor estérico. La explicación proporcionada adjudica las energías de activación observadas a la dificultad de 'agregar' densidades de carga negativas al pequeño átomo de flúor y los bajos factores estéricos obtenidos a la 'anormalmente elevada anisotropía de polarizabilidad de la molécula de flúor' determinante de la necesidad de formación de un complejo activado estrictamente lineal. Se hace mención asimismo de la dificultad de formación de un complejo del tipo F-Br-F debido al fuerte reordenamiento de uniones requerido.

Naturalmente cabe preguntarse si la formación de un complejo activado lineal debe estar necesariamente asociada con un bajo factor estérico, especialmente en moléculas simples como  $\text{F}_2$ . De cualquier manera la lentitud de estas reacciones esté ligada con seguridad a la molécula de flúor en especial y sólo en segundo término al átomo con que reacciona.

## 6.- Conclusiones

Las reacciones de los fluoruros de cloro presentan características más complejas que las previsibles en función de la simplicidad de las moléculas reaccionantes. El presente trabajo no pretende dar respuesta a la totalidad de los interrogantes que presenta el estudio de estas reacciones, sino fundamentalmente enunciar los mismos con cierto detalle y proporcionar distintas alternativas tendientes a la explicación de los fenómenos observados. En algunos casos las alternativas posibles son escasas y el problema en cuestión puede considerarse "resuelto"; en otros se presentan distintas vías de solución y la certeza acerca de las conclusiones obtenidas es consecuentemente menor.

Como particular ejemplo de las dificultades inherentes a los sistemas estudiados puede mencionarse la siguiente: en los casos en que es posible encontrar una ecuación de velocidad límite, ésta es válida en un intervalo de concentraciones muy estrecho. Así, la formación de  $\text{ClF}_3$  en el sistema  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$  transcurre con eficiencia cuántica unitaria en tanto la relación  $(\text{F}_2):(\text{ClF})$  no sea inferior al valor 2; la ecuación de velocidad de formación de  $\text{ClF}$  en el sistema  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{ClF}$  (ecuación 3.3.1.IX) deja de verificarse a bajas presiones de  $\text{ClF}$  y muy probablemente también cuando comienza a formarse  $\text{ClF}_3$ ; la ecuación de velocidad límite aproximada de formación de  $\text{ClF}_3$  en el sistema  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClF}$ ,  $\text{ClF}_3$  (ecuación 3.2.2.I) se verifica sólo a bajas relaciones  $(\text{ClF}):(\text{Cl}_2)$ .

La siguiente lista no pretende agotar el número de las conclusiones a que se arribara en la discusión de los resultados obtenidos sino que constituye un ejemplo del grado de veracidad que puede atribuirse a cada una de ellas:

1) La reacción (2) - en lo que sigue se hace referencia a las reacciones tal como han sido numeradas en el trabajo; ver por ejemplo el mecanismo 4.7.I - es, pese a su carácter altamente exotérmico, sumamente lenta. Naturalmente no caben dudas acerca de la validez de esta conclusión, confirmada además por trabajos de otros autores.

2) La reacción de formación de  $\text{ClF}$  a partir de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{F}_2$  es una reacción en cadena, estando ésta formada por las reacciones (2) y (-3); la baja eficiencia cuántica obtenida en este caso es debida a que la reacción (2) (lenta) compite por el consumo de átomos de cloro con un eficiente proceso de terminación. Este resultado también es inobjetable tanto como al hecho de

que la terminación aludida ocurre con intervención de ClF.

3) La influencia de la terminación vía ClF puede ocurrir por alguna de las dos siguientes alternativas: por formación de  $\text{Cl}_2\text{F}$  mediante la reacción (7) o por asociación de átomos de cloro sobre  $\text{Cl}_2\text{F}_2$ , probablemente vía reacción (7').

4) Las reacciones (3) y (-3) pueden estar en equilibrio especialmente cuando existe  $\text{Cl}_2$  a presiones no muy bajas; la alta constante de velocidad de estas reacciones está en favor de esta suposición.

5) La ausencia de reacciones heterogéneas en el sistema  $\text{Cl}_2$ , ClF,  $\text{ClF}_3$  debe ser sujeta a posterior análisis aunque las estimaciones realizadas están en favor de esta afirmación.

6) Consecuentemente debe suponerse que el efecto de inhomogeneidad en la radiación absorbida y su efecto sobre la ecuación de velocidad de formación de ClF es apreciable; el problema de la difusión debe ser sin embargo investigado en mayor detalle.

7) La existencia de eficiencias de eficiencias cuánticas mayores que la unidad en la formación de  $\text{ClF}_3$  a partir de ClF está en favor de la existencia de cierta contribución de cadena; la afirmación de que la cadena se inicia vía  $\text{Cl}_2\text{F}$  está sin embargo sujeta a ulterior confirmación; no así el hecho de que la misma debe involucrar especies intermediarias complejas.

Naturalmente, y como surge del análisis anterior, existen diversos puntos que deben someterse a posterior verificación, en particular por otras vías de experimentación que las aquí empleadas. Algunos ejemplos:

a) La existencia de reacciones heterogéneas pueda verificarse por realización de experiencias en reactores de otros materiales distintos del cuarzo compatibles con la reactividad de las especies reaccionantes y que permita la realización de experiencias fotoquímicas; la variación de la relación superficie/volumen del reactor probablemente no conduzca a resultados positivos debido a que en este caso se modificaría probablemente el efecto de inhomogeneidad en la luz absorbida a causa de las dimensiones de la celda.

b) El efecto de inhomogeneidad en la radiación absorbida podría verificarse mediante experiencias realizadas a longitudes de onda a las que se produzca una menor absorción incrementándose asimismo el tiempo de reacción.

Es prácticamente imposible en este caso encontrar longitudes de onda a las cuales no absorban todas las especies, efecto que se observa también a 365 nm. Podría también iluminarse a intervalos intermitentes.

c) Las causas de la lentitud de la reacción (2) deben ser necesariamente investigadas, preferentemente por determinación directa de la velocidad de reacción de átomos de Cl con  $F_2$  a bajas presiones con el objeto de evitar la formación de especies complejas; naturalmente, la reacción de átomos de cloro con el ClF formado constituiría una seria interferencia en este caso; la investigación de la reacción entre átomos de cloro y ClF sería también dificultosa por la interferencia provocada por la reacción inversa.

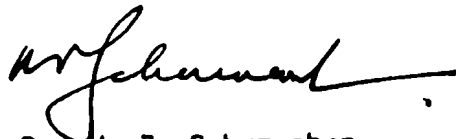
d) La existencia del dímero  $Cl_2F_2$  podría ser investigada por estudio de las desviaciones de la idealidad de ClF a presiones moderadas o por análisis espectroscópico (IR) a presiones algo mayores.

e) La existencia de  $Cl_2F$  podría ser verificada por flash fotólisis de mezclas de  $Cl_2$  y ClF; estudios de esta naturaleza podrían dar información a su vez acerca de la existencia de especies intermedias más complejas.

f) Con el mismo fin podría intentarse la fotólisis de mezclas de  $Cl_2$  y ClF a temperaturas menores a la ambiente, lo que se traduciría en un probable aumento de la estabilidad de las especies poliatómicas probablemente formadas.



E. A. San Román



Prof. Dr. H. J. Schumacher  
Director de Tesis



### 7.- Resumen de ensayos

A continuación se resume la totalidad de ensayos realizados en el sistema  $Cl_2 - F_2 - ClF - ClF_3$ . La intensidad incidente en cada uno de los ensayos puede obtenerse de la tabla 6. En alguno de ellos se interpone una red en el camino óptico para disminuir a un tercio el valor de la intensidad incidente.

$Cl_2$ ,  $F_2$ , etc. representan, en forma abreviada, las presiones iniciales de estas especies. Los números que figuran entre paréntesis indican la sección del trabajo en la que se discute el ensayo correspondiente. Las presiones están dadas en mm y el tiempo en min., correspondiéndole a la velocidad unidades de  $mm \cdot min^{-1}$ . En los ensayos realizados en el sistema  $Cl_2 - F_2$  (en presencia o ausencia de  $ClF$ ),  $P_c$  representa la presión de condensables en A.L. luego de la iluminación. Este valor debe ser corregido por cambio de volumen. (sección 3.3).

#### ENSAYO Nº 1: Descartado

#### ENSAYO Nº 2: 30,0°C (3.1.2)

$F_2$ : 199,8;  $ClF$ : 100,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
5	0	3,1	0,0	0,62
5,5	5	3,4	3,1	0,62
9,5	10,5	5,4	6,5	0,57
10	20	5,6	11,9	0,56
10	30	4,7	17,5	0,47
10	40	4,6	22,2	0,46
15	50	6,7	26,8	0,45
20	65	8,6	33,5	0,43
20	85	8,0	42,1	0,40
10	105	3,7	50,1	0,37
	115		53,8	

#### ENSAYO Nº 3: 30,0°C (3.1.1)

$F_2$ : 200,0;  $ClF$ : 50,4

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
5	0	2,9	0,0	0,58
10	5	5,5	2,9	0,55
10	15	5,2	8,4	0,52
10	25	5,2	13,6	0,52
10	35	5,1	18,8	0,51
10	45	4,8	23,9	0,48
20	55	9,2	28,7	0,46
10	75	4,4	37,9	0,44

#### ENSAYO Nº 3 (continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
10	85	4,1	42,3	0,41
10	95	2,8	46,4	0,28
10	105	1,1	49,2	0,11
10	115	0,9	50,3	0,09
10	125	1,1	51,2	0,11
10	135	1,0	52,3	0,10
16	145	1,8	53,3	0,11
	161		55,1	

#### ENSAYO Nº 4: 30,0°C (3.1.2)

$F_2$ : 197,9;  $ClF$ : 251,5

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
5	0	3,8	0,0	0,76
5	5	4,5	3,8	0,90
5	10	4,5	8,3	0,90
5	15	5,0	12,8	1,00
5	20	4,6	17,8	0,92
5	25	4,6	22,4	0,92
5	30	4,7	27,0	0,94
5	35	4,2	31,7	0,84
5	40	4,2	35,9	0,84
5	45	3,7	40,1	0,74
5	50	3,6	43,8	0,72
5	55	3,2	47,4	0,64
5	60	3,3	50,6	0,66
5	65	2,7	53,9	0,54
5	70	2,4	56,6	0,48
5	75		58,0	

## ENSAYO Nº 5: 30,0°C (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 201,2; C1F: 25,5

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
5	5	2,8	2,8	0,56
5	10	2,6	5,4	0,52
5	15	2,6	8,0	0,52
10	25	5,4	13,4	0,54
10	35	4,9	18,3	0,49
10	45	4,4	22,7	0,44
5	50	1,8	24,5	0,36
5	55	0,8	25,3	0,16

## ENSAYO Nº 6: 30,0°C; con red (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 349,7; C1F: 49,9

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
10	10	2,8	2,8	0,28
20	30	5,8	8,6	0,29
10	40	2,7	11,3	0,27
10,5	50,5	2,9	14,2	0,28

## ENSAYO Nº 7: 30,0°C (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 349,9; C1F: 48,9

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
5	5	4,1	4,1	0,82
5	10	4,2	8,3	0,84
5	15	4,1	12,4	0,82
5	20	4,2	16,6	0,84
5	25	4,0	20,6	0,80
5	30	4,0	24,6	0,80
10	40	8,1	32,7	0,81
10	50	8,0	40,7	0,80

## ENSAYO Nº 8: 30,0°C (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 347,5; C1F: 49,5; C1F<sub>3</sub>: 33,8(El C1F<sub>3</sub> es producido en el ensayo anterior y separado por destilación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
10	10	8,0	8,0	0,80
5	15	4,2	12,2	0,84
10	25	8,2	20,4	0,82
15	40	12,1	32,5	0,81
10		7,6		0,76

## ENSAYO Nº 8 (continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	50		40,1	

## ENSAYO Nº 9: 30,0°C (3.1.2)

F<sub>2</sub>: 50,6; C1F: 200,1

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
5	5	2,0	2,0	0,40
5	10	2,3	4,3	0,46
5	15	2,8	7,1	0,56
5	20	2,9	10,0	0,58
5	25	3,0	13,0	0,60
5	30	3,3	16,3	0,66
5	35	3,2	19,5	0,64
5	40	3,0	22,5	0,60
5	45	2,7	25,2	0,54
10	55	4,9	30,1	0,49
5	60	2,0	32,1	0,40
5	65	2,0	34,1	0,40
5	70	1,8	35,9	0,36
10	80	3,0	38,9	0,30
10	90	2,5	41,4	0,25
15	105	2,9	44,3	0,19
15	120	2,4	46,7	0,16
35	155	4,0	50,7	0,11
20	175	1,9	52,6	0,09
21	196	1,7	54,3	0,08
19	215	1,3	55,6	0,07

## ENSAYO Nº 10: 30,0°C (3.1.2)

F<sub>2</sub>: 50,2; C1F: 201,4

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
6	6	2,7	2,7	0,45
4	10	1,8	4,5	0,45
5	15	2,9	7,4	0,58
5	20	3,0	10,4	0,60
5	25	3,2	13,6	0,64
5	30	3,4	17,0	0,68
5	35	3,2	20,2	0,64
5	40	3,1	23,3	0,62
5	45	2,6	25,9	0,52
5	50	2,3	28,2	0,46
10	60	4,6	32,8	0,46
20	80	6,5	39,3	0,33

ENSAYO Nº 11: 30,0°C (3.2.1)

C1F: 251,7

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
6	6	2,4	2,4	0,40
4	10	2,3	4,7	0,57
5	15	3,0	7,7	0,60
5	20	3,5	11,2	0,70
5	25	4,0	15,2	0,80
5	30	3,9	19,1	0,78
5	35	3,8	22,9	0,76
15	50	9,3	32,2	0,62
10	60	5,2	37,4	0,52
5	65	2,1	39,5	0,42
5	70	1,8	41,3	0,36
15	85	4,3	45,6	0,29

ENSAYO Nº 12: 30,0°C (3.1.2)

F<sub>2</sub>: 100,8; C1F: 199,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
5	5	3,0	3,0	0,60
11	16	7,7	10,7	0,70
5	21	3,8	14,5	0,76
4	25	3,1	17,6	0,78
10	35	6,8	24,4	0,68
6	41	3,5	27,9	0,58
4	45	2,2	30,1	0,55
5	50	2,9	33,0	0,58

ENSAYO Nº 13: 30,0°C (3.2.1)

C1F: 201,3

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
5	5	1,2	1,2	0,24
5	10	2,0	3,2	0,40
5	15	2,4	5,6	0,48
5	20	2,8	8,4	0,56
5	25	3,0	11,4	0,60
10	35	5,9	17,3	0,59
5	40	2,7	20,0	0,54
5	45	2,5	22,5	0,50
5	50	2,2	24,7	0,44
5	55	2,1	26,8	0,42
5	60	1,7	28,5	0,34
5	65	1,6	30,1	0,32
5	70	1,4	31,5	0,28
10	80	2,4	33,9	0,24
10	90	1,9	35,8	0,19

ENSAYO Nº 13 (continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
10	100	1,6	37,4	0,16
20	120	2,5	39,9	0,13
30	150	2,3	42,2	0,08
30	180	1,7	43,9	0,06
40	220	1,4	45,3	0,04

ENSAYO Nº 14: 30,0°C (3.2.1)

C1F: 201,1; N<sub>2</sub>: 395,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
5	5	1,1	1,1	0,22
5	10	2,3	3,4	0,46
5	15	2,6	6,0	0,52
10	25	5,9	11,9	0,59
5	30	3,2	15,1	0,64
5	35	3,4	18,5	0,68
5	40	3,0	21,5	0,60
5	45	2,8	24,3	0,56
5	50	2,5	26,8	0,50
5	55	2,1	28,9	0,42
5	60	2,1	31,0	0,42
5	65	1,8	32,8	0,36
5	70	1,6	34,4	0,32
11	81	2,8	37,2	0,26
19	100	3,7	40,9	0,20
20	120	2,2	43,1	0,11
46,5	166,5	3,6	46,7	0,079
44	210,5	1,6	48,3	0,036
45	255,5	0,9	49,2	0,020

ENSAYO Nº 15: 50,0°C (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 200,6; C1F: 50,7

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
5	5	2,9	2,9	0,58
10	15	5,4	8,3	0,54
10	25	5,1	13,4	0,51
10	35	5,1	18,5	0,51
10	45	5,0	23,5	0,50
30	75	13,6	37,1	0,45

ENSAYO Nº 16: 30,0°C (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 201,2; C1F: 50,6; O<sub>2</sub>: 295,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	

## ENSAYO Nº 16 (continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
10	10	5,7	5,7	0,57
10	20	5,7	11,4	0,57
5	25	2,7	14,1	0,54
5	30	2,6	16,7	0,52
10	40	5,0	21,7	0,50
5	45	2,5	24,2	0,50
5	50	2,3	26,5	0,46

## ENSAYO Nº 17: 30,0°C (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 201,1; C1F: 51,4; N<sub>2</sub>: 295,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
10	0	5,7	0,0	0,57
10	10	5,7	5,7	0,57
5	20	2,7	11,4	0,54
10	25	5,1	14,1	0,51
10	35	5,1	19,2	0,51

## ENSAYO Nº 18: 30,0°C (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 201,2; C1F: 50,0; O<sub>2</sub>: 295,9

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
10	0	5,3	0,0	0,53
5	10	2,6	5,3	0,52
10	15	5,4	7,9	0,54
5	25	2,5	13,3	0,50
5	30	2,4	15,8	0,48
5	35	2,4	18,2	0,48
5	40	2,3	20,5	0,46

## ENSAYO Nº 19: 30,0°C (3.1.2)

F<sub>2</sub>: 200,9; C1F: 100,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
10	0	6,1	0,0	0,61
10	10	6,0	6,1	0,60
10	20	5,8	12,1	0,58
10	30	5,0	17,9	0,50
21	40	9,5	22,9	0,45
19	61	8,0	32,4	0,42
20	80	8,5	40,4	0,43
20	100	8,2	48,9	0,41
10	120	4,0	57,1	0,40
10	130	3,9	61,1	0,39
10	140	3,7	65,0	0,37
10	150	3,3	68,7	0,33
10	160	3,3	72,0	0,33
10	160	3,2	72,0	0,32

## ENSAYO Nº 19 (continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
10	170	3,1	75,2	0,31
20	180	6,2	78,3	0,31
10	200	3,1	84,5	0,31
10	210	2,9	87,6	0,29
10	220	2,6	90,5	0,26
10	230	2,4	93,1	0,24
10	240	2,3	95,5	0,23
10	250	1,6	97,8	0,16
10	260	1,6	99,4	0,16

## ENSAYO Nº 20: 30,0°C (3.1.2)

F<sub>2</sub>: 198,8; C1F: 202,0

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
2,5	0	1,7	0,0	0,68
5	2,5	3,7	1,7	0,74
5	7,5	3,9	5,4	0,78
7,5	12,5	5,9	9,3	0,79
10	20	7,3	15,2	0,73
10	30	7,3	22,5	0,73

## ENSAYO Nº 21: 30,0°C (3.1.2)

F<sub>2</sub>: 101,5; C1F: 199,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
2,5	0	1,2	0,0	0,48
5	2,5	2,6	1,2	0,52
5	7,5	2,8	3,8	0,56
7,5	12,5	4,3	6,6	0,57
10	20	6,2	10,9	0,62
10	30	5,9	17,1	0,59
10	40	5,4	23,0	0,54
10	50	5,4	28,3	0,54

## ENSAYO Nº 22: 30,0°C (3.1.2)

F<sub>2</sub>: 51,1; C1F: 200,9

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
2,5	0	0,9	0,0	0,36
5,5	2,5	2,2	0,9	0,40
8	8	4,1	3,1	0,51
9	16	4,9	7,2	0,54
10	25	5,8	12,1	0,58
10	35	5,8	17,9	0,58

## ENSAYO Nº 23: 30,0°C (3.1.2)

F<sub>2</sub>: 199,7; C1F: 177,0

## ENSAYO Nº 23 (continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
2,5	2,5	1,6	1,6	0,64
5	7,5	3,3	4,9	0,76
7,5	15	5,2	10,1	0,69
10	25	6,8	16,9	0,68
10	35	6,5	23,4	0,65
5	40	3,1	26,5	0,62

## ENSAYO Nº 24: 30,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 100,7; C1F: 200,6

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
10	10	3,9	3,9	0,39
10	20	3,5	7,4	0,35
10	30	3,1	10,5	0,31
10	40	2,5	13,0	0,25
10	50	2,5	15,5	0,25
10	60	2,1	17,6	0,21
10	70	1,9	19,5	0,19
10	80	1,7	21,2	0,17
10	90	1,6	22,8	0,16
10	100	1,3	24,1	0,13

## ENSAYO Nº 25: 30,0°C (3.1.2)

C1<sub>2</sub>: 4,4; F<sub>2</sub>: 100,6; C1F: 198,9

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
5	5	3,0	3,0	0,60
5	10	3,2	6,2	0,64
5	15	3,3	9,5	0,66
5	20	3,2	12,7	0,64
5	25	3,2	15,9	0,64
5	30	3,0	18,9	0,60
5	35	2,9	21,8	0,58
10	45	5,1	26,9	0,51

## ENSAYO Nº 26: 30,0°C (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 201,0; C1F: 50,1

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
5	5	2,4	2,4	0,48
5	10	2,4	4,8	0,48
5	15	2,2	7,0	0,44
10	25	4,4	11,4	0,44
15	40	6,5	17,9	0,43

## ENSAYO Nº 26 (continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
10	50	4,2	22,1	0,42
20	70	8,2	30,3	0,41
10	80	4,0	34,3	0,40

## ENSAYO Nº 27: 30,0°C (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 200,5; C1F: 49,9

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
10	10	4,7	4,7	0,47
5	15	2,3	7,0	0,46
10	25	4,4	11,4	0,44
10	35	4,3	15,7	0,43
11	46	4,7	20,4	0,43
9	55	3,8	24,2	0,42
10,1	65,1	4,3	28,5	0,43
4,9	70	1,9	30,4	0,39
10	80	3,9	34,3	0,39
5	85	1,9	36,2	0,38
10	95	3,7	39,9	0,37
5	100	1,8	41,7	0,36
5	105	1,8	43,5	0,36
5	110	1,7	45,2	0,34
5	115	1,6	46,8	0,32
5	120	1,6	48,4	0,32
2,5	122,5	0,4	48,8	0,3
7,5	130	0,8	49,6	0,11
20	150	2,1	51,7	0,11
20	170	2,1	53,8	0,11
20	190	1,9	55,7	0,10
40	230	3,6	59,3	0,09

ENSAYO Nº 28: Descartado

ENSAYO Nº 29: Descartado

ENSAYO Nº 30: Descartado

ENSAYO Nº 31: Descartado

## ENSAYO Nº 32: 30,0°C (3.2.2 y 3.3.2)

C1<sub>2</sub>: 200,5; C1F: 49,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
	0		0,0	
160	160	0,5	0,5	0,003

## ENSAYO Nº 33: 30,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 100,5; C1F: 200,1

## ENSAYO Nº 33 (continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
10	0	3,8	0,0	0,38
10	10	3,6	3,8	0,36
	20		7,4	

## ENSAYO Nº 34: 30,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 198,7; C1F: 201,3

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
20	0	4,5	0,0	0,22
25	20	4,8	4,5	0,19
	45		9,3	

## ENSAYO Nº 35: 30,0°C (3.2.2 y 3.3.2)

C1<sub>2</sub>: 200,5; C1F: 101,2

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
60	0	2,1	0,0	0,035
60	60	1,9	2,1	0,032
	120		4,0	

## ENSAYO Nº 36: 30,0°C (3.2.2 y 3.3.2)

C1<sub>2</sub>: 198,4; C1F: 49,2

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
180	0	0,7	0,0	0,039
	180		0,7	

## ENSAYO Nº 37: 30,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 102,0; C1F: 101,4

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
20	0	1,6	0,0	0,080
40	20	2,6	1,6	0,065
40	60	2,2	4,2	0,055
	100		6,4	

## ENSAYO Nº 38: 30,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 100,8; C1F: 50,4

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
240	0	1,7	0,0	0,0071
	240		1,7	

## ENSAYO Nº 39: 30,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 195,7; C1F: 151,6

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
20	0	2,6	0,0	0,13
10	20	1,1	2,6	0,11
20	30	1,8	3,7	0,090
	50		5,5	

## ENSAYO Nº 40: 50,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 196,4; C1F: 150,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
40	0	2,6	0,0	0,065
20	40	1,2	2,6	0,060
40	60	2,2	3,8	0,055
	100		6,0	

## ENSAYO Nº 41: 30,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 194,2; C1F: 151,7; N<sub>2</sub>: 344,8

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
20	0	2,9	0,0	0,145
20	20	2,9	2,9	0,145
20	40	2,4	5,8	0,12
20	60	2,1	8,2	0,105
20	80	1,7	10,3	0,085
	100		12,0	

## ENSAYO Nº 42: 30,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 195,4; C1F: 150,8; N<sub>2</sub>: 341,7

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
30	0	4,0	0,0	0,133
20	30	2,3	4,0	0,115
20	50	2,0	6,3	0,10
	70		8,3	

## ENSAYO Nº 43: 30,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 195,1; C1F: 151,5

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
40	0	2,4	0,0	0,060
40	40	2,2	2,4	0,055
40	80	1,6	4,6	0,040
	120		6,2	

ENSAYO Nº 44: 30,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 196,4; C1F: 151,4

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
10	0	1,2	0,0	0,12
	10		1,2	

ENSAYO Nº 45: 30,0°C alternadamente con y sin red (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 195,0; C1F: 152,1

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
10	-	1,3	0,0	0,13
20	-	1,2	1,3	0,06 red
10	-	1,0	2,5	0,10
20	-	0,9	3,5	0,045 red
11	-	1,1	4,4	0,10
20	-	1,0	5,5	0,05 red
10	-	0,7	6,5	0,07
20	-	0,9	7,2	0,045 red
10	-	0,6	8,1	0,06
	-		8,7	

ENSAYO Nº 46: 15,0°C (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 195,2; C1F: 151,9

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
10	0	1,6	0,0	0,16
20	10	2,6	1,6	0,13
20	30	2,2	4,2	0,11
	50		6,4	

ENSAYO Nº 47: 15,0°C, alternadamente con y sin red (3.2.2)

C1<sub>2</sub>: 194,0; C1F: 152,4

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
10	-	1,6	0,0	0,16
20	-	1,3	1,6	0,065 red
10	-	1,3	2,9	0,13
20	-	1,5	4,2	0,075 red
10	-	1,1	5,7	0,11
20	-	1,1	6,8	0,055 red
10	-	0,8	7,9	0,08
20	-	1,3	8,7	0,065 red
10	-	0,7	10,0	0,07
30	-	1,3	10,7	0,043 red
30	-	1,8	12,0	0,060
30	-	1,1	13,8	0,037 red
	-		14,9	

ENSAYO Nº 47 (continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
30	-	1,5	16,4	0,050
30	-	0,9	17,3	0,030 red

ENSAYOS Nº 48 A Nº 68: correspondientes al sistema C1<sub>2</sub>-F<sub>2</sub>-C1F; descartados por falta de exactitud en las destilaciones.

ENSAYO Nº 69: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 199,9; F<sub>2</sub>: 49,8

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
10	0,0	197,3

ENSAYO Nº 70: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 199,7; F<sub>2</sub>: 49,2

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
10	0,0	197,0

ENSAYO Nº 71: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 200,4; F<sub>2</sub>: 50,5; C1F: 5,0

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
10	0,0	201,7

ENSAYO Nº 72: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 201,0; F<sub>2</sub>: 50,4; C1F: 10,0

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
10	0,0	206,1

ENSAYO Nº 73: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 200,1; F<sub>2</sub>: 49,8; C1F: 14,3

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
10	0,0	208,8

7.-

ENSAYO Nº 74: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 200,3; F<sub>2</sub>: 49,8

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
10	0,0	198,1

ENSAYO Nº 75: 30,0°C (3.1.1)

F<sub>2</sub>: 200,0; C1F: 50,1

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
5	0	3,0	0,0	0,60
5	5	2,7	3,0	0,54
5	10	2,6	5,7	0,52
20	15	10,4	8,3	0,52
	35		18,7	

ENSAYO Nº 76: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 200,1; F<sub>2</sub>: 49,9

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
10	0,0	197,8

ENSAYO Nº 77: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 199,9; F<sub>2</sub>: 49,8; C1F: 14,0

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
10	-0,1	208,2

ENSAYO Nº 78: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 200,1; F<sub>2</sub>: 50,1; C1F: 10,1

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
10	0,0	205,4

ENSAYO Nº 79: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 200,1; F<sub>2</sub>: 50,2; C1F: 5,0

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
10	0,0	201,1

ENSAYO Nº 80: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 200,4; F<sub>2</sub>: 50,2; C1F: 20,3

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
10	0,0	214,2

ENSAYO Nº 81: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 200,5; F<sub>2</sub>: 50,2; C1F: 30,1

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
10	0,0	222,8

ENSAYO Nº 82: 30,0°C (3.3.2)

C1<sub>2</sub>: 199,5; F<sub>2</sub>: 50,4; C1F: 100,4

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
10	-0,5	288,8

ENSAYO Nº 83: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 201,3; F<sub>2</sub>: 50,4

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
3	0,0	195,5

ENSAYO Nº 84: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 199,9; F<sub>2</sub>: 100,7

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
3	0,0	195,6

ENSAYO Nº 85: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 200,9; F<sub>2</sub>: 24,1

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
3	0,0	194,8

ENSAYO Nº 86: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 201,4; F<sub>2</sub>: 197,9

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
3	-0,1	198,6

ENSAYO Nº 87: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 200,6; F<sub>2</sub>: 24,0

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
6	0,0	194,9



ENSAYO Nº 88: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 201,3; F<sub>2</sub>: 50,2

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
6	0,0	196,9

ENSAYO Nº 89: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,0; F<sub>2</sub>: 100,1

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
6	0,0	197,3

ENSAYO Nº 90: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,5; F<sub>2</sub>: 24,6

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
3	-0,1	194,3

ENSAYO Nº 91: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 201,3; F<sub>2</sub>: 24,7

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
6	0,0	195,7

ENSAYO Nº 92: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,7; F<sub>2</sub>: 24,9

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
9	0,0	195,8

ENSAYO Nº 93: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 201,0; F<sub>2</sub>: 24,9

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
9	0,0	196,1

ENSAYO Nº 94: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,0; F<sub>2</sub>: 100,4

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
3	0,1	195,2

ENSAYO Nº 95: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,2; F<sub>2</sub>: 100,0

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
6	0,0	197,3

ENSAYO Nº 96: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,8; F<sub>2</sub>: 23,6

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
3	0,0	193,8

ENSAYO Nº 97: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,8; F<sub>2</sub>: 24,5

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
3	0,0	194,5

ENSAYO Nº 98: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,6; F<sub>2</sub>: 101,1

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
3	0,0	195,7

ENSAYO Nº 99: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,4; F<sub>2</sub>: 100,5

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
1,5	0,0	193,8

ENSAYO Nº 100: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 199,7; F<sub>2</sub>: 100,5

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
1,5	-0,1	193,6

ENSAYO Nº 101: 50,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,2; F<sub>2</sub>: 49,9

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
10	0,0	200,0

ENSAYO Nº 102: 50,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 199,7; F<sub>2</sub>: 49,7

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
10	0,0	199,6

ENSAYO Nº 103: 30,0°C, con red (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,4; F<sub>2</sub>: 49,6

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
20	-0,1	196,8

ENSAYO Nº 104: 30,0°C, con red (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,6; F<sub>2</sub>: 49,3

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
20	+0,1	197,6

ENSAYO Nº 105: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 398,3; F<sub>2</sub>: 49,7

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
10	0,0	386,3

ENSAYO Nº 106: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 398,4; F<sub>2</sub>: 49,3

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
10	0,0	386,7

ENSAYO Nº 107: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,1; F<sub>2</sub>: 49,7; N<sub>2</sub>: 197,5

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
10	+0,5	195,8

ENSAYO Nº 108: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,7; F<sub>2</sub>: 49,0; N<sub>2</sub>: 198,6

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
10	0,0	197,1

ENSAYO Nº 109: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,7; F<sub>2</sub>: 49,8; N<sub>2</sub>: 197,6

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
10	+0,3	196,8

ENSAYO Nº 110: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 201,1; F<sub>2</sub>: 49,9; O<sub>2</sub>: 208,0

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
10	+0,1	195,2

ENSAYO Nº 111: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 201,1; F<sub>2</sub>: 49,4; O<sub>2</sub>: 206,8

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
10	0,0	195,5

ENSAYO Nº 112: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 200,7; F<sub>2</sub>: 52,9; N<sub>2</sub>: 244,5

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
7,8	0,0	198,2

ENSAYO Nº 113: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 201,3; F<sub>2</sub>: 51,5; N<sub>2</sub>: 247,4

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
7,8	0,0	197,2

ENSAYO Nº 114: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 201,4; F<sub>2</sub>: 51,2; ClF: 5,0;  
N<sub>2</sub>: 242,9

Δt	ΔP	P <sub>c</sub>
8,8	-0,2	201,7

ENSAYO Nº 115: 30,0°C (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 201,2; F<sub>2</sub>: 51,5; ClF: 5,1;  
N<sub>2</sub>: 242,0

## ENSAYO Nº 115 (continuación)

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
8,8	0,0	201,7

## ENSAYO Nº 116: 30,0°C (3.3.1)

$Cl_2$ : 201,2;  $F_2$ : 51,6;  $ClF$ : 12,2;  
 $N_2$ : 235,3

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
11.	0,0	207,8

## ENSAYO Nº 117: 30,0°C (3.3.1)

$Cl_2$ : 201,5;  $F_2$ : 51,7;  $ClF$ : 22,1;  
 $N_2$ : 224,7

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
21,8	0,0	217,8

## ENSAYO Nº 118: 30,0°C (3.3.1)

$Cl_2$ : 201,4;  $F_2$ : 101,5;  $N_2$ : 196,7

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
3,4	0,0	196,8

## ENSAYO Nº 119: 30,0°C, con red (3.3.1)

$Cl_2$ : 201,4;  $F_2$ : 51,6;  $ClF$ : 12,3;  
 $N_2$ : 234,5

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
25	0,0	207,7

## ENSAYO Nº 120: 30,0°C (3.3.1)

$Cl_2$ : 23,1;  $F_2$ : 10,2

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
30	0,0	26,0

## ENSAYO Nº 121: 30,0°C (3.3.1)

$Cl_2$ : 199,9;  $F_2$ : 200,2;  $N_2$ : 99,9

## ENSAYO Nº 121 (continuación)

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
1,4	0,0	195,3

## ENSAYO Nº 122: 30,0°C, con red (3.3.1)

$Cl_2$ : 202,4;  $F_2$ : 52,9;  $ClF$ : 5,4;  
 $N_2$ : 239,1

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
26,4	0,0	203,1

## ENSAYO Nº 123: 30,0°C (3.3.1)

$Cl_2$ : 201,2;  $F_2$ : 51,7;  $ClF$ : 37,2;  
 $N_2$ : 209,4

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
46,3	0,0	232,2

## ENSAYO Nº 124: 30,0°C, con red (3.3.1)

$Cl_2$ : 201,3;  $F_2$ : 51,6;  $N_2$ : 246,5

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
23,4	0,0	205,9

## ENSAYO Nº 125: 30,0°C (3.3.1)

$Cl_2$ : 201,4;  $F_2$ : 51,4

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
0,3	0,0	193,8

## ENSAYO Nº 126: 30,0°C (3.3.1)

$Cl_2$ : 201,5;  $F_2$ : 201,3;  $ClF$ : 22,1;  
 $N_2$ : 74,9

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
5,7	0,0	217,7

## ENSAYO Nº 127: 30,0°C (3.3.1)

$Cl_2$ : 201,6;  $F_2$ : 201,5;  $ClF$ : 37,1;  
 $N_2$ : 60,0

ENSAYO Nº 127 (continuación)

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
11,6	0,0	232,0

ENSAYO Nº 128: 30,0°C (3.32)

Cl<sub>2</sub>: 199,2; F<sub>2</sub>: 50,6; ClF: 200,1N<sub>2</sub>: 49,3

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
10	0	2,6	0,0	0,26
10	10	2,4	2,6	0,24
10	20	2,2	5,0	0,22
10	30	2,0	7,2	0,20
10	40	1,9	9,2	0,19
	50		11,1	

P<sub>c</sub>: 375,5

ENSAYO Nº 129: 30,0°C (3.2.2 y 3.32)

Cl<sub>2</sub>: 199,4; ClF: 200,0; N<sub>2</sub>: 100,7

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
10	0	2,7	0,0	0,27
10	10	2,4	2,7	0,24
10	20	2,2	5,1	0,22
10	30	2,1	7,3	0,21
10	40	1,6	9,4	0,16
	50		11,0	

ENSAYO Nº 130: 30,0°C, con red (3.3.1)

Cl<sub>2</sub>: 201,1; F<sub>2</sub>: 51,7; ClF: 22,2;N<sub>2</sub>: 224,3

$\Delta t$	$\Delta P$	$P_c$
60	0,0	217,2

ENSAYO Nº 131: 30,0°C (3.3.2)

Cl<sub>2</sub>: 5,2; F<sub>2</sub>: 609,7

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
1	0	0	0,0	0,0
2	1	0,4	0,0	0,2
	3		0,4	

P<sub>c</sub>: 9,6

ENSAYO Nº 132: 30,0°C, alternadamente con y sin red (3.23)

Cl<sub>2</sub>: 99,7; ClF: 594,3

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
1	-	1,5	0,0	-
3	-	1,7	1,5	- red
6	-	9,1	3,2	1,52
18	-	9,3	12,3	0,52 red
6	-	8,2	21,6	1,37
30	-	35,5	29,8	-
6	-	5,7	65,3	0,95
18	-	6,4	71,0	0,36 red
6	-	5,0	77,4	0,83
40	-	25,2	82,4	-
6	-	2,8	107,6	0,47
18	-	3,5	110,4	0,19 red
6	-	2,6	113,9	0,43
50	-	15,4	116,5	-
6	-	1,4	131,9	0,23
18	-	1,9	133,3	0,11 red
6,5	-	1,3	135,2	0,20
70	-	10,6	136,5	-
10	-	1,0	147,1	0,10
20	-	1,1	148,1	0,055 red
10	-	1,1	149,2	0,11
	-		150,3	

ENSAYO Nº 133: Descartado

ENSAYO Nº 134: Descartado

ENSAYO Nº 135: Descartado

ENSAYO Nº 136: Descartado

ENSAYO Nº 137: 30,0°C, alternadamente con y sin red (3.2.3)

Cl<sub>2</sub>: 50,0; ClF: 599,2

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P/\Delta t$
1	-	1,4	0,0	1,4
3	-	1,3	1,4	0,43 red
1	-	1,1	2,7	1,1
15	-	18,7	3,8	-
2	-	2,3	22,5	1,15
6	-	2,4	24,8	0,40 red
2	-	2,5	27,2	1,25
15	-	17,3	29,7	-
3	-	3,0	47,0	1,00
9	-	3,6	50,0	0,40 red
3	-	3,2	53,6	1,07

## ENSAYO Nº 137 (continuación)

$\Delta t$	$\Sigma \Delta t$	$-\Delta P$	$-\Sigma \Delta P$	$-\Delta P / \Delta t$
15	-	14,5	56,8	-
4	-	3,5	71,3	0,87
12	-	3,8	74,8	0,32 red
4	-	3,2	78,6	0,80
			81,8	

## ENSAYO Nº 138: 30,0°C (3.3.2)

C1<sub>2</sub>: 201,7; F<sub>2</sub>: 51,8; C1F: 47,3

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
100	-0,6	243,9

## ENSAYO Nº 139: 30,0°C (3.3.2)

C1<sub>2</sub>: 200,8; F<sub>2</sub>: 51,3; C1F: 47,1

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
60	-0,4	241,3

## ENSAYO Nº 140: 30,0°C (3.3.2)

C1<sub>2</sub>: 600,1; F<sub>2</sub>: 51,4; C1F: 47,0

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
80	-0,4	625,2

## ENSAYO Nº 141: 30,0°C (3.3.1 y 3.3.2)

C1<sub>2</sub>: 199,6; F<sub>2</sub>: 451,9; C1F: 46,9

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
6	0,0	239,4

## ENSAYO Nº 142: 30,0°C (3.3.2)

C1<sub>2</sub>: 26,1; F<sub>2</sub>: 451,9; C1F: 47,0

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
5	-0,7	72,5

## ENSAYO Nº 143: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 599,6; F<sub>2</sub>: 50,6; C1F: 4,7

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
15	-0,6	585,1

## ENSAYO Nº 144: Descartado

## ENSAYO Nº 145: 30,0°C, sin luz (3.3)

C1<sub>2</sub>: 351,8; F<sub>2</sub>: 346,1

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
300	0,0	341,6

## ENSAYO Nº 146: 50,0°C, sin luz (3.3)

C1<sub>2</sub>: 350,6; F<sub>2</sub>: 344,8

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
300	-0,2	341,7

## ENSAYO Nº 147: ver capítulo 8

## ENSAYO Nº 148: ver capítulo 8

## ENSAYO Nº 149: Descartado

## ENSAYO Nº 150: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 395,4; F<sub>2</sub>: 51,5; C1F: 35,3

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
30	0,0	415,9

## ENSAYO Nº 151: 30,0°C (3.3.1)

C1<sub>2</sub>: 196,3; F<sub>2</sub>: 50,5; C1F: 35,3;N<sub>2</sub>: 198,9

$\Delta t$	$\Delta P$	P <sub>c</sub>
30	-0,3	224,2

## 8.- Apéndices

### 8.1.- Intermediarios de reacción. Hipótesis del estado estacionario

El criterio de estabilidad aplicado a las especies que participan en la reacción es de naturaleza relativa y se basa fundamentalmente en la magnitud de la velocidad de su consumo o formación dividida por su concentración instantánea. En términos cuantitativos, una especie Z será inestable respecto de otras especies X, Y, etc., cuando:

$$1/\tau_Z = \left| \frac{1}{(Z)} \cdot \frac{d(Z)}{dt} \right| \gg \left| \frac{1}{(X)} \cdot \frac{d(X)}{dt} \right|, \left| \frac{1}{(Y)} \cdot \frac{d(Y)}{dt} \right|, \text{ etc.}$$

En el caso límite en que  $1/\tau_Z$  es infinitamente mayor que los otros términos, la variación de concentración respecto del tiempo y la concentración de Z tienden a cero (hipótesis del estado estacionario) y (Z) puede expresarse en función de la concentración de las otras especies del sistema y de constantes de velocidad.

Las especies inestables según este punto de vista no participan por ende en la ecuación de velocidad ni en las ecuaciones estequiométricas que representan el sistema reaccionante.

En el caso real en que  $1/\tau_Z$  no es infinitamente mayor que los otros términos, su concentración llegará aproximadamente al estado estacionario descrito anteriormente luego de un tiempo del orden de  $\tau_Z$ . En la práctica se observa que para ciertas especies  $\tau$  es mucho menor que el tiempo de reacción y que la concentración de las mismas caen dentro del error de determinación. Estas especies, no observables dentro de ese error, se considerarán inestables (intermediarios de reacción) y puede aplicárseles la hipótesis del estado estacionario. En caso de reacciones en fase gaseosa estas especies son por lo general radicales libres.

Como corolario de la hipótesis del estado estacionario se cumple que la suma de velocidades de los procesos de iniciación es igual a la suma de las velocidades de los procesos de terminación, es decir, de los procesos de recombinación de intermediarios con formación de especies estables. Esto se cumple en tanto el mecanismo de reacción no incluya etapas intermedias en que el número de intermediarios formados sea distinto al número de intermediarios consumidos (por ejemplo etapas de ramificación de cadena).

Otras especies participan en reacciones de equilibrio, siendo la velocidad de las etapas que componen dicho equilibrio mucho mayor que la velo-

cidad de cualquier otra etapa que consuma o produzca las mismas especies. En este caso la concentración de dichas especies puede no ser pequeña pero es asimismo expresible en función de la concentración de otras y de la constante de equilibrio de las etapas consideradas. Dichas especies no son consideradas intermediarios de reacción a menos que paralelamente cumplan con las condiciones arriba indicadas.

### 8.2.- Estimación de constantes de velocidad

A) Reacciones bimoleculares: La constante de velocidad de una reacción bimolecular puede expresarse según la teoría de colisiones por:

$$k_{\text{bim.}} = p \cdot Z \cdot e^{-E/RT}$$

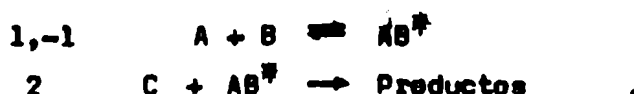
donde  $p$  es el factor estérico de la reacción,  $E$  su energía de activación y  $Z$  la frecuencia de colisiones por unidad de concentración entre las especies reaccionantes, cuyo valor depende de la temperatura, las masas moleculares y los diámetros de colisiones de las especies participantes, o en términos más exactos de la sección eficaz del choque; su magnitud aproximada es:

$$Z \approx 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \approx 6,10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

El factor estérico oscila para la mayoría de las reacciones bimoleculares conocidas entre 1 y 0,001.

A temperaturas cercanas a la ambiente el factor  $e^{-E/RT}$  vale 0,1 para  $E = 1,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 0,01 para  $E = 2,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  y disminuye en un orden de magnitud por cada  $1,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  en la energía de activación.

B) Reacciones termoleculares: La reacción termolecular puede interpretarse como un proceso complejo caracterizado por un mecanismo del tipo (ejemplificado para la reacción:  $A + B + C \rightarrow \text{Productos}$ ):



La especie excitada  $AB^{\ddagger}$  tiene un tiempo de vida media  $\tau$  dependiente de su complejidad. Si  $A$  y  $B$  son átomos  $\tau$  oscila alrededor de  $10^{-13}$  s, correspondiente al período de oscilación de la unión A-B; para especies más complejas este tiempo se incrementa ya que la energía en exceso producto de la formación de la unión A-B puede reordenarse entre los distintos grados de libertad de la especie formada. La relación existente entre el tiempo de vida media y  $k_{-1}$  es:

$$\tau \approx 1/k_{-1}$$

Las constantes  $k_1$  y  $k_2$  corresponden a sendos procesos bimoleculares, su valor puede estimarse según las reglas dadas en el punto (A).

Para especies simples, de no más de alrededor de 5 átomos,  $\tau$  es menor que el tiempo entre colisiones entre  $AB^{\ddagger}$  y  $C$ , cuyo orden de magnitud a presiones cercanas a la atmosférica es de  $10^{-10}$  s a temperatura ambiente.



En este caso la constante del proceso termolecular viene dada por:

$$k_{\text{term.}} = k_1 \cdot k_2 / k_{-1} \approx k_1 \cdot k_2 \cdot \zeta .$$

En el caso particular de la recombinación de radicales A y B, C cumple la función de eliminar la energía en exceso (tercer cuerpo) y puede expresarse su concentración como:

$$(C) \approx (M) = \sum (X_j) \gamma_j ,$$

siendo M la denominación simbólica del tercer cuerpo,  $X_j$  la concentración de la especie j y  $\gamma_j$  un coeficiente que mide su efectividad en la remoción de energía del complejo formado. La suma se extiende normalmente a todas las especies estables del sistema. El factor de efectividad (o eficiencia) es normalmente mayor para moléculas complejas que para moléculas simples.

La constante  $k_2$  es del orden de Z (con pequeñas diferencias dependientes de los factores de eficiencia) y que esta etapa no requiere en general energía de activación y su factor estérico es normalmente unitario (puede considerarse también incluye en  $\gamma_j$ . Por lo tanto:

$$k_{\text{term.}} \approx k_1 \cdot Z \cdot \zeta = p \cdot Z^2 \cdot \zeta \cdot e^{-E/RT} ,$$

donde p y E son los valores correspondientes a la etapa (1).

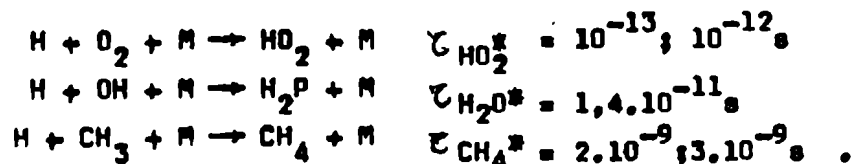
Normalmente una reacción termolecular es un proceso de baja eficiencia y sólo puede competir favorablemente con procesos bimoleculares tendientes al consumo de intermediarios comunes cuando  $p \approx 1$  y  $E \approx 0$ , en cuyo caso:

$$k_{\text{term.}} \approx Z^2 \cdot \zeta \approx 4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2} \zeta .$$

Para la recombinación de átomos, tomando  $\zeta = 10^{-13} \text{ s}$ , se obtiene:

$$k_{\text{term.}} \approx 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1} \approx 4 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} .$$

Para moléculas más complejas  $k_{\text{term.}}$  es comparativamente mayor. A continuación se dan algunos ejemplos de reacciones termoleculares:



El tiempo de vida media puede interpretarse asimismo como la relación:

$$\frac{\text{diámetro medio de la molécula excitada } \text{AB}^\ddagger}{\text{velocidad relativa entre A y B}}$$

para la recombinación de átomos este cociente da nuevamente:  $\frac{10^{-8} \text{ cm}}{10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}} = 10^{13} \text{ s}$ .

### 8.3.- Resolución del mecanismo 4.6.2.VI

La resolución del mecanismo propuesto en la sección 4.6.2. para la formación de  $\text{ClF}_3$  en ausencia de  $\text{F}_2$  se efectuará realizando las siguientes suposiciones:

- 1) Las reacciones (3) y (-3) se encuentran en equilibrio;
- 2) la recombinación mixta de  $\text{ClF}_2$  y  $\text{Cl}_2\text{F}$  ocurre exclusivamente por (12), es decir descartando (12'); y
- 3) la velocidad de la cadena de formación de  $\text{ClF}_3$  puede expresarse en la forma 4.6.2.VII.

Tomando como definición:  $I = I_{\text{Cl}_2} + I_{\text{ClF}}$ , pueden plantearse los siguientes balances:

a) intensidad total:

$$I = k_6(\text{ClF}_2)^2 + k_8(\text{Cl}_2\text{F})^2 + k_{12}(\text{Cl}_2\text{F})(\text{ClF}_2)$$

b) equilibrio (3,-3):

$$k_3(\text{ClF})(\text{Cl}) = k_{-3}(\text{Cl}_2)(\text{F})$$

8.3.I

c) suma de los balances de Cl y F:

$$2I = k_4(\text{ClF})(\text{M})(\text{F}) + k_7(\text{ClF})(\text{M}')(\text{Cl})$$

d) balance de  $\text{ClF}_2$ :

$$k_4(\text{ClF})(\text{M})(\text{F}) = 2k_6(\text{ClF}_2)^2 + k_{12}(\text{Cl}_2\text{F})(\text{ClF}_2)$$

La velocidad de formación de  $\text{ClF}_3$  puede expresarse por otra parte como:

$$v_{\text{ClF}_3} = k_6(\text{ClF}_2)^2 + k_8(\text{Cl}_2\text{F}) \quad 8.3.II$$

La resolución puede simplificarse en gran medida introduciendo los siguientes parámetros y variables adimensionales ( $v_j$  es la velocidad de la etapa (j) ):

$$\begin{aligned} B &= \frac{v_3 v_4}{v_{-3} v_7} = \frac{k_3 k_4 (\text{ClF})(\text{M})}{k_{-3} k_7 (\text{Cl}_2)(\text{M}')} & , & & u &= \frac{v_8^{1/2}}{I^{1/2}} = k_8^{1/2} (\text{Cl}_2\text{F}) / I^{1/2} \\ E &= \frac{v_c}{I^{1/2} v_8^{1/2}} = \frac{k_6}{I^{1/2} k_8^{1/2}} & , & & w &= \frac{v_6^{1/2}}{I^{1/2}} = k_6^{1/2} (\text{ClF}_2) / I^{1/2} \\ C &= \frac{v_{12}}{v_6^{1/2} v_8^{1/2}} = \frac{k_{12}}{k_6^{1/2} k_8^{1/2}} & , & & y &= v_4 / I = k_4 (\text{ClF})(\text{M})(\text{F}) / I \\ & & & & z &= v_7 / I = k_7 (\text{ClF})(\text{M}')(\text{Cl}) / I \\ & & & & \xi &= v_{\text{ClF}_3} / I \end{aligned}$$

8.3.III

Reemplazando las concentraciones de intermediarias en I y II por las variables  $u, w, y, z$ ;  $v_{\text{ClF}_3}$  por  $\bar{Q}$  y recordando las ecuaciones resultantes de modo tal de introducir los parámetros  $B, E, C$ , definidos en III, se obtiene:

$$(a) \quad I = w^2 I + u^2 I + CwI$$

$$(b) \quad Bz = y$$

$$(c) \quad 2I = yI + zI$$

$$(d) \quad yI = 2w^2 I + CwI$$

$$\bar{Q} = w^2 + Eu \quad ;$$

sistema de ecuaciones que, por eliminación de  $I, z$  e  $y$ , conduce a:

$$\frac{2B}{B+1} = 2w^2 + Cw$$

$$1 = w^2 + u^2 + Cw$$

8.3.IV

$$\bar{Q} = w^2 + Eu \quad .$$

La ulterior eliminación de  $u$  y  $w$  de IV conduciría a la obtención de  $\bar{Q}$  en función de  $B, E$  y  $C$ , es decir a la ecuación general de velocidad resultante del mecanismo 4.6.2.VI dentro de las suposiciones mencionadas al comienzo de este apéndice. Dado la naturaleza del sistema de ecuaciones obtenido este daría lugar sin embargo a una expresión muy compleja; el análisis se efectuará por lo tanto sin recurrir a la solución explícita del sistema IV. Dicho análisis se reproduce a continuación.

Límites de variación de  $u$  y  $w$ :

La definición de ambas variables requiere que  $u, w \geq 0$  (ver III). Teniendo en cuenta la segunda ecuación del sistema IV, puede obtenerse:

$$w^2 + Cw - (1-u^2) = 0 \quad .$$

Como por definición también se cumple que  $C \geq 0$ ,  $w$  será real y  $\geq 0$  si y sólo si  $1 - u^2 \geq 0$ , de donde  $u \leq 1$ . Como la ecuación es simétrica en  $u$  y  $w$ , lo mismo vale para  $w$ , de modo que:

$$0 \leq u, w \leq 1 \quad .$$

Eficiencia cuántica en presencia de ClF puro:

De acuerdo con la definición de  $B$ , en estas condiciones  $B \rightarrow \infty$  y  $2B/(1+B) \rightarrow 2$ ; considerando las dos primeras ecuaciones de IV se obtiene entonces:

$$2 = w^2 + 1 - u^2 \quad ,$$

pero como  $w \leq 1$ , esta ecuación se satisface solamente cuando  $w = 1$ , y por lo tanto, por la segunda ecuación de IV,  $u = 0$ . La eficiencia cuántica de formación de  $\text{ClF}_3$  es en este caso:

$$\bar{\eta} = 1 + Eu \quad ,$$

donde  $Eu$  tenderá a un límite ( $\geq 0$ ) dependiente de la forma de  $E$ , en particular de la dependencia de  $\kappa_0$  con  $(\text{Cl}_2)$ ; si  $E$  tiende a un valor finito se tendrá que  $\bar{\eta} = 1$ , coincidente con la observación experimental.

(Es evidente sin embargo que en estas condiciones no puede aplicarse la hipótesis de equilibrio a (3,-3) (ver mecanismo 4.6.2.VI), ocurriendo el consumo de átomos de flúor fundamentalmente por (4); en la suposición de que los átomos de cloro se consumen fundamentalmente por (3) la concentración de  $\text{Cl}_2\text{F}$  será prácticamente nula y por lo tanto  $u = 0$ . En estas condiciones no pueden ocurrir la cadena (c) ni las terminaciones (8) y (12). La única terminación posible es entonces (6), que constituye además la única reacción posible conducente a la formación de  $\text{ClF}_3$  en estas condiciones, la cual por lo tanto ocurre con eficiencia cuántica unitaria. El resultado obtenido es entonces independiente de la existencia del equilibrio (3,-3).)

#### Eficiencias cuánticas a bajas relaciones $(\text{ClF}):(\text{Cl}_2)$ :

En estas condiciones  $A$  se hace pequeño (la hipótesis de equilibrio puede considerarse válida dada que las únicas vías de consumo de átomos de flúor son (-3) y (4), siendo la velocidad de la primera con seguridad mucho mayor que la de la segunda, y considerando además que el consumo de átomos de cloro se produce fundamentalmente por (3)); el sistema IV se reduce a:

$$\begin{aligned} 2B &= 2w^2 + Cw \\ 1 &= w^2 + Cw + u^2 \\ \bar{\eta} &= w^2 + Eu \quad . \end{aligned}$$

En el límite en que  $B \rightarrow 0$  será  $w = 0$  (primera ecuación) y por lo tanto  $u = 1$  y:

$$\bar{\eta} = E = \kappa_0 / I^{1/2} k_8^{1/2} \quad ,$$

resultado coincidente con la ecuación 4.6.2.VIII.

Eficiencias cuánticas mayores que la unidad:

A partir de las dos últimas ecuaciones de IV puede obtenerse:

$$\bar{\eta} - 1 = Eu - (Cw + u^2) = (E - (Cw + u))u \quad .$$

La posibilidad de obtener eficiencias cuánticas mayores que 1 ( $\bar{\eta} - 1 > 0$ )

depende del valor de  $E$ ;  $u$  y  $w$  están determinados por las dos primeras ecuaciones de IV de acuerdo con los valores de  $B$  y  $C$ ;  $\frac{w}{u}$  será mayor que 1 si:

$$E > Cw + u \quad \text{y} \quad u \neq 0 \quad ,$$

es decir a concentraciones no nulas de  $\text{Cl}_2\text{F}$  (lo cual requiere a su vez de la existencia de  $\text{Cl}_2$ ) y a altas relaciones  $(\text{ClF}):(\text{Cl}_2)$ .

En suma, el mecanismo propuesto permite interpretar satisfactoriamente los resultados experimentales, aunque naturalmente no en forma cuantitativa debido fundamentalmente a que:

1) las reacciones (3) y (-3) pueden no encontrarse en equilibrio especialmente en aquellos casos en que existen pequeñas cantidades de cloro;

2) aún bajo la hipótesis de equilibrio no se poseen datos experimentales acerca de  $k_3$ ,  $k_4$  y  $k_7$ , de modo tal que el cociente  $k_3k_4/k_{-3}k_7$  que entra en  $B$  debe obtenerse a partir de los datos experimentales, con la complicación adicional de que los factores de eficiencia de los distintos gases que entran en  $M$  y  $M'$  son desconocidos;

3) el valor de las constantes que entran en  $C$  también es desconocido; su evaluación sólo es posible a través de los datos experimentales; y

4) el parámetro  $E$  depende en forma desconocida de las concentraciones de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClF}$  y de la presión total; una forma aproximada de  $E$ , válida dentro de las condiciones establecidas para el cumplimiento de la ecuación límite de velocidad (ecuación 3.2.2.I), puede obtenerse a partir de dicha ecuación y de la ecuación 4.6.2.VIII; esta forma:

$$E = K \frac{k_3 k_4}{k_7} = k' (\text{ClF})^3 / (\text{Cl}_2) I^{1/2} \quad ;$$

esta forma es sólo aproximada y deja de ser válida con seguridad a medida que aumenta la relación  $(\text{ClF}):(\text{Cl}_2)$ , donde es esperable un efecto comparativamente menor de  $\text{Cl}_2$  y  $\text{ClF}$ .

5) Finalmente cabe la posibilidad de que la recombinación mixta ocurra por (12') y no por (12) como se supusiera; en este caso se obtendrían cualitativamente los mismos resultados aunque la eficiencia cuántica de formación de  $\text{ClF}_3$  sería en todo momento algo mayor debido a la contribución de (12').

**9.- Bibliografía**

- 1 - A. G. Sharpe - Quart. Reviews, 4, 115 (1950)
- 2 - O. Ruff, E. Ascher - Z. Anorg. Allgem. Chemie, 176, 258 (1928)
- 3 - O. Ruff, H. Krug - Z. Anorg. Allgem. Chemie, 190, 270 (1930)
- 4 - R. Gatti, R. L. Krieger, J. E. Sire, H. J. Schumacher - J. Inorg. Nuclear Chem., 28, 655 (1966)
- 5 - a) G. Mamentov et al. - Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 701 (1970)  
b) G. Mamentov et al. - J. Chem. Phys., 54, 3419 (1971)
- 6 - R. L. Krieger, R. Gatti, H. J. Schumacher - Z. Phys. Chemie, N.F., 51, 240 (1966)
- 7 - G. Mamentov et al. - Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 611 (1972)
- 8 - H. Schmitz, H. J. Schumacher - Z. Naturforsch., 2a, 363 (1947)
- 9 - H. Schmitz, H. J. Schumacher - Z. Naturforsch., 2a, 362 (1947)
- 10 - E. Wieke - Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Klasse, 89 (1946)
- 11 - . Darwent - Nat. Bureau Standards, NSRDS - NBS, 31 (1970)
- 12 - J. A. Blauer, H. G. McMath, F. C. Jaye - J. Phys. Chem., 73, 2683 (1969)
- 13 - a) J. P. Phelps - PhD. Thesis, Michigan State University (1956)  
b) Max T. Rogers, J. C. Sternberg, J. P. Phelps - U.S. At. Energy Comm., AECU - 3928 (1956)  
c) Max T. Rogers, J. C. Sternberg, J. P. Phelps - Inorg. Nucl. Chem., Herbert H. Hyman Mem. Vol., 1976, 149
- 14 - a) B. E. Dehneke - PhD. Thesis, University of Minnesota (1967)  
b) E. A. Fletcher, B. E. Dehneke - J. Am. Chem. Soc., 91, 1603 (1969)
- 15 - S. J. Wierema, E. A. Fletcher - J. Phys. Chem., 75, 867 (1971)
- 16 - A. E. Axworthy - Comunicación privada
- 17 - J. A. Blauer, H. G. McMath, F. C. Jaye, V. S. Engleman - J. Phys. Chem., 74, 1183 (1970)
- 18 - A. E. Axworthy, J. M. Sullivan - J. Phys. Chem., 74, 949 (1970)

- 19 - J. A. McIntyre, R. W. Dissen, J. Phys. Chem., 75, 1765 (1971)
- 20 - J. A. Blauer, W. C. Solomon, V. S. Engleman - J. Phys. Chem., 75, 3939 (1971)
- 21 - J. Warnatz, H. Gg. Wagner, C. Zetzsch - Ber. Bunsenges. Phys. Chemie, 75, 119 (1971)
- 22 - V. H. Dayan, B. C. Neale - Adv. Chem. Series, 54, 223 (1966)
- 23 - H. Schmitz, H. J. Schumacher - Z. Naturforsch., 2a, 359 (1947)
- 24 - E. A. Jones, T. F. Parkinson, T. G. Burke - J. Chem. Phys., 18, 235 (1950)
- 25 - E. A. Jones, T. F. Parkinson, R. B. Murray - J. Chem. Phys., 17, 501 (1949)
- 26 - J. G. Calvert, J. N. Pitts Jr. - Photochemistry, Cap. 7; John Wiley & Sons, Inc. (1966)
- 27 - H. v. Halban, K. Siedentopf - Z. Phys. Chem, 103, 71 (1923)
- 28 - R. K. Stenzenberg, R. C. Vogel - J. Am. Chem. Soc., 78, 901 (1956)
- 29 - E. H. Stericco, J. E. Sicre, H. J. Schumacher - Z. Phys. Chemie, N. F., 31, 385 (1962)
- 30 - E. A. San Román, H. J. Schumacher - Z. Phys. Chemie, N.F., 71, 153 (1970)
- 31 - R. Gatti, J. E. Sicre, H. J. Schumacher - Anales Asoc. Quím. Argentina, 52, 161 (1964)
- 32 - R. Gatti, E. H. Stericco, J. E. Sicre, H. J. Schumacher - Z. Phys. Chemie, N.F., 35, 343 (1962)
- 33 - A. G. Streng - Chem. Reviews, 63, 607 (1963)
- 34 - A. Arkell - J. Am. Chem. Soc., 87, 4057 (1965)
- 35 - L. W. Bader, E. A. Ogryzlo - J. Chem. Phys., 41, 2926 (1964)
- 36 - A. C. Lloyd - Int. J. Chem. Kinetics, 3, 39 (1971)
- 37 - H. Melville, G. Gouenlock - Experimental Methods in Gas Reactions, pp. 15 y sgtes.; Macmillan & Co., Ltd. (1964)
- 38 - R. C. Reid, T. K. Sherwood - Propiedades de los gases y líquidos, pp. 583 y sgtes.; UTEHA, México (1968)
- 39 - P. G. Ashmore, A. J. Parker, D. E. Stearne - Trans. Faraday Soc., 67,

3081 (1971)

- 40 - W. E. Jones, E. G. Skolnik - Chem. Reviews, 76, 563 (1976)
- 41 - M. A. A. Clyne, D. J. McKenney, R. F. Walker - Can. J. Chem., 51, 3596 (1973)
- 42 - E. H. Appelman, M. A. A. Clyne - J. Chem. Soc., Faraday Transactions I, 71, 2072 (1975)
- 43 - P.S. Ganguli, M. Kaufman - Chem. Phys. Letters, 25, 221 (1974)
- 44 - Paul C. Nordine, D. E. Rosner - J. Chem. Soc., Faraday Transactions I, 72, 1526 (1976)
- 45 - G. Schatz, M. Kaufman - J. Phys. Chem., 76, 3586 (1972)
- 46 - Comm. Energ. At. (Fr.), Rapp. 1969, CEA - R - 3761
- 47 - L. W. Strattan, M. Kaufman - J. Chem. Phys., 66, 4963 (1977)



## Bibliografía general:

## Fluoruros de halógeno

- Kirk-Othmer - Encycl. Chem. Technol., 6, 694 (1951)
- Kirk-Othmer - Encycl. Chem. Technol., 2nd. Ed., 9, 585 (1966)
- H. S. Booth, J. T. Pinkston - Fluorine Chemistry, J. H. Simons, ed., Vol. 1, pp. 189 y sqtes.; Vol. 2, pp 39 y sqtes.; Academic Press, New York (1950)
- L. Stein - Halogen Chemistry, V. Gutman, ed., Vol. 1, pp. 133 y sqtes.; Academic Press, London (1967)

Propiedades de ClF y ClF<sub>3</sub>

- W. K. R. Musgrave - Advances in Fluorine Chemistry, M. Stacey, ed., J. C. Tatlow, ed., A. G. Sharpe, ed., Vol. 1; Academic Press, New York (1960)

Propiedades de ClF<sub>3</sub>

- J. N. Grisard, H. A. Bernhardt, G. D. Oliver - J. Am. Chem. Soc. 73, 5725 (1951)
- R. D. Burbank, F. N. Bessy - J. Chem. Phys., 21, 602 (1953)
- L. M. Vincent, J. Gellardeau - Comm. Energ. At. (Fr.), Rapp. 1963, CEA - R - 2360

Propiedades de F<sub>2</sub>

- Kirk-Othmer - Encycl. Chem. Technol., 2nd. Ed., 9, 507 (1966)

Propiedades de F<sub>2</sub>O

- Kirk-Othmer - Encycl. Chem. Technol., 2nd. Ed., 9, 631 (1966)

## Presiones de vapor

- Landolt-Börnstein - Zahlenwerte und Funktionen, 2. Teil, Bandteil a (1960)

