

## Tesis de Posgrado

# Cinética y mecanismo de la descomposición fotoquímica del monóxido de difluor a temperaturas elevadas

Ghibaudi de Colussi, Elena

1973

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:**

Ghibaudi de Colussi, Elena. (1973). Cinética y mecanismo de la descomposición fotoquímica del monóxido de difluor a temperaturas elevadas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1440\\_GhibaudideColussi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1440_GhibaudideColussi.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Ghibaudi de Colussi, Elena. "Cinética y mecanismo de la descomposición fotoquímica del monóxido de difluor a temperaturas elevadas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1973.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1440\\_GhibaudideColussi.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1440_GhibaudideColussi.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**CINETICA Y MECANISMO  
DE LA DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL  
MONOXIDO DE DIFLUOR  
A TEMPERATURAS ELEVADAS**

ELENA GHIBAUDI DE COLUSSI

1973

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas de la Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Profesor Dr. Hans J. Schumacher y se presenta ante las autoridades correspondientes a fin de optar al título de Doctor en Química, orientación Química Física, en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires.

• • •

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Profesor H. J. Schumacher por haber puesto a mi alcance su experiencia y a todos los integrantes del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, en especial al Dr. J. E. Siroe, por su constante colaboración.

• • •

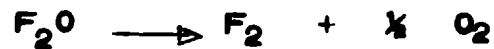
## INDICE

	<u>Página</u>
I - INTRODUCCION .....	1
II - APARATO UTILIZADO ....	9
III - REACTIVOS .....	15
IV - ENSAYOS Y RESULTADOS .....	17
A - Resultados iniciales .....	18
B - Nuevas condiciones de trabajo .....	21
C - Ensayos en $R_I$ y $R_{II}$ .....	24
D - Mecanismo propuesto .....	28
E - Experiencias concluyentes .....	33
F - Cálculo de las constantes de velocidad .....	45
G - Energías de activación .....	57
V - DISCUSION DE LOS RESULTADOS .....	60
VI - CONCLUSIONES .....	73
VII - BIBLIOGRAFIA .....	76

• • •

## I - INTRODUCCION

Los estudios originales del mecanismo de la descomposición del monóxido de difluor en sus elementos:



fueron efectuados por vía térmica <sup>1)</sup> y fotoquímica <sup>2)</sup> en sistemas estáticos.

La pirólisis homogénea del  $\text{F}_2\text{O}$  realizada entre 523 y 543 K reveló que se trataba de una reacción unimolecular en la región de segundo orden y constituyó el primer ejemplo de este tipo de procesos. Los valores de la constante de velocidad del paso determinante



se pudieron representar por la siguiente ecuación

$$k = 2,5 \cdot 10^{17} \exp(-39,0 \text{ Kcal mol}^{-1}/RT) \quad \text{cc mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$$

Usando la expresión de Hinshelwood para la velocidad de activación de moléculas compuestas por osciladores clásicos<sup>3)</sup> (ver nomenclatura al final de la introducción)

$$k = \lambda \frac{Z}{(s-1)!} \left( \frac{E_0}{RT} \right)^{(s-1)} \exp(-E_0/RT)$$

y tomando  $Z$  (500 K =  $6,2 \times 10^{14} \text{ cc mol}^{-1}\text{seg}^{-1}$ ),  $s = 3$ , el valor

experimental de  $A$ , y  $E_0 = 40,0 \text{ Kcal mol}^{-1}$  se obtiene que el factor estérico:

$$\lambda = \frac{A (s-1)! e^{(s-1)}}{Z (E_0/RT)^{(s-1)}} = 1,9$$

Este resultado representa un límite inferior ya que como los valores de las funciones de partición  $Q$  para las tres vibraciones del  $F_2O^4$  a 500 K son  $Q_1 = 1,08$ ,  $Q_2 = 1,10$  y  $Q_3 = 1,36$ , la aproximación clásica no es válida en este caso y el número de osciladores efectivos debe ser menor que 3.

La dificultad de que el factor estérico sea mayor que uno ya fue notada por Koblitz y Schumacher y desde entonces ha sido interpretada de diferentes maneras.

Suponiendo que los resultados experimentales son correctos se debe admitir alguno de los siguientes hechos: la reacción no es unimolecular, la teoría es incompleta o sus suposiciones no son válidas en este caso.

O.K. Rice<sup>5), 6)</sup> teniendo en cuenta que el  $F_2O$  es una molécula pequeña estimó que el efecto de las rotaciones y la anarmonicidad de las vibraciones podría mejorar el acuerdo entre la teoría simple de Hinshelwood, Rice, Ramsperger y Kassel (HRRK) y los valores observados.

J. Troe y H. G. Wagner analizaron todos los efectos que de-

ben considerarse cuando se trata de moléculas de hasta cuatro átomos. Obtuvieron para la forma cuántica generalizada de la constante de velocidad en la zona de bajas presiones que <sup>7)</sup>

$$k = Z \frac{\rho_{\text{vib}}(E_0) \exp(-E_0/RT) A(T)}{Q_{\text{vib}}} \quad |$$

donde

$$\rho_{\text{vib}}(E_0) = \frac{(E_0 + E_z)^{(s-1)}}{(s-1)! \prod_{l=1}^s s_l}$$

es la densidad de estados vibracionales a la energía  $E_0$  y  $A(T)$  un factor que incluye:

- a) La eficiencia de transferencia de energía translacional y vibracional durante las colisiones.
- b) Las correcciones por anarmonicidad.
- c) El efecto de la presencia de estados electrónicos excitados accesibles, y
- d) El efecto de las rotaciones.

Se puede comparar  $A(T)$  calculado para el  $F_2O$  a 500 K con los valores obtenidos para la descomposición de una serie de moléculas triatómicas que ocurren con conservación del spin<sup>7)</sup> :

////



	A (T)	T (K)
SO <sub>2</sub>	0,5	4.500
H <sub>2</sub> O	1,7	5.000
D <sub>2</sub> O	2,0	5.000
NO <sub>2</sub>	15,0	2.000
O <sub>3</sub>	2,5	840
F <sub>2</sub> O	9,6	500

Si bien es imposible explicar estos resultados evaluando la importancia de los factores enumerados, la comparación indica que el F<sub>2</sub>O, siendo excepcional, no es el único que presenta desviaciones apreciables de la teoría simple. En el caso del NO<sub>2</sub> la existencia de estados electrónicos de baja energía es un hecho bien conocido y su participación ha sido invocada frecuentemente.

Medidas recientes <sup>8),9)</sup> efectuadas en sistemas estáticos y por ondas de choque y en intervalos de temperatura completamente distintos sólo sirven para confirmar los resultados originales de los parámetros cinéticos y muestran buen acuerdo entre sí. Los resultados son:

$$k = 0,78 \cdot 10^{17} \exp(-38,4 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \quad \text{cc mol}^{-1} \text{seg}^{-1} \quad 8)$$

entre 500 y 580 K y

$$k = 1,26 \cdot 10^{15} \exp(-34,2 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \quad \text{cc mol}^{-1} \text{seg}^{-1} \quad 9)$$

entre 820 y 1240 K.

La energía de activación derivada de I es

$$E_a = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} = E_0 + R \frac{d \ln Q_{vib}}{d(1/T)} + RT/2$$

Tomando como temperaturas características de la molécula  $F_2O$  los valores  $\theta_1 = 644$  K,  $\theta_2 = 1190$  K y  $\theta_3 = 1338$  K <sup>4)</sup> se puede calcular la energía de disociación  $E_0$  en los dos casos; así:

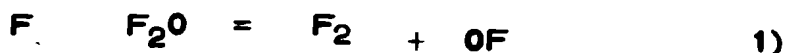
$$E_0 \text{ (ref. 8)} = 39,0 \pm 1 \text{ Kcal/mol, y}$$

$$E_0 \text{ (ref. 9)} = 37,1 \pm 1 \text{ Kcal/mol}$$

La energía de disociación es el único parámetro que no depende de la temperatura y por lo tanto es una buena base de comparación. La energía de activación experimental y en consecuencia el factor preexponencial dependen de la temperatura, debido principalmente a la contribución variable de las vibraciones, por lo cual una extrapolación directa no pondría de manifiesto la concordancia entre los resultados.

La posibilidad de que la naturaleza de la reacción sea compleja también ha sido objeto de controversia <sup>10), 11), 12), 13), 14)</sup>.

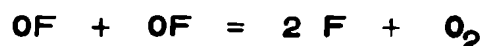
El único modo de modificar el esquema sería introducir por lo menos la reacción



que combinada con el paso



originaría en  $k$  una dependencia con la presión. Si además la recombinación de los radicales OF produjera átomos de flúor



el mecanismo correspondería entonces a una cadena.

Los resultados de este grupo de trabajos son dispares y las conclusiones generalmente contradictorias. Energías de activación entre 30,1 <sup>12)</sup> y 42,5 <sup>13)</sup> han sido presentadas así como la ocurrencia de períodos de inducción e inhibición por  $F_2$ .

En el estudio de la descomposición fotoquímica del  $F_2O$  con luz de 365 nm a temperaturas entre 15 y 45 °C <sup>2)</sup> ya fueron estimados los parámetros cinéticos de la reacción 1).

Se pudo probar que el proceso primario es la disociación de la molécula en radicales OF y átomos de flúor <sup>15), 16)</sup>.



seguida de las recombinaciones



La eficiencia cuántica del proceso global es 1,0 moléculas/hν independientemente de la presión total y de la temperatura y por lo tanto ese valor representa también la eficiencia cuántica del proceso primario confirmando la naturaleza continua del espectro de absorción del  $F_2O^{17)}$ .

De los resultados de este trabajo también se dedujo que: a) el paso 3) es sumamente rápido, porque la reacción  $F + OF + M = F_2O + M$  que debe ser más rápida que la 2) no ocurre, y b) como en esas condiciones los átomos de flúor no reaccionan con las moléculas de  $F_2O$  se derivó un valor máximo para la constante de velocidad de ese proceso. El límite inferior de su energía de activación se estimó en 15 Kcal/mol.

A temperaturas elevadas la reacción 1) debería aumentar la eficiencia cuántica de la descomposición fotoquímica.

El objeto de la presente tesis es estudiar ese efecto y determinar exactamente los parámetros cinéticos de la reacción entre los átomos de flúor y la molécula de monóxido de diflúor. Además se intenta discernir mediante datos cinéticos si en la reacción 3) se produce flúor molecular o atómico.

De este modo se tendría una prueba directa acerca de la contribución de reacciones secundarias en la descomposición térmica unimolecular del  $F_2O$ .

Con el mismo propósito se reexaminó simultáneamente en este laboratorio la descomposición térmica y de ese estudio se ha podido inferir la siguiente expresión para  $k_1$ :<sup>8)</sup>

$$k_1 = 5,1 \cdot 10^{10} \exp(-13,7 \text{ kcal mol}^{-1}/RT) \quad \text{cc mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$$

Publicaciones recientes<sup>18), 19)</sup> demuestran la importancia que sigue teniendo la descomposición del monóxido de diflúor en la teoría de las reacciones químicas.

### NOMENCLATURA

$Z$  : número de colisión

$\lambda$  : factor estérico

$S_0$  : número de osciladores

$E_0$  : energía crítica de disociación

$E_z$  : energía del punto cero de la molécula,  $E_z = \frac{1}{2} \sum_i e_i$

$e_i$  : energía intrínseca del oscilador  $i$ ,  $e_i = h\nu_i$

## II - APARATO UTILIZADO

De acuerdo a los objetivos que acaban de indicarse, el aparato a utilizar debía reunir, además de las características comunes a los equipos para el estudio de reacciones fotoquímicas en fase gaseosa, ciertas condiciones especiales.

El reactor debía ser una celda fotoquímica capaz de soportar altas temperaturas, superiores a 200 °C, hasta un límite que a priori se desconocía, y a su vez permanecer inerte en presencia de reactivos y productos:  $F_2O$  y  $F_2$ .

Por su parte el sistema de termostatación debía proveer una forma eficaz de alcanzar y mantener la temperatura en el valor deseado, y adaptarse al reactor sin perturbar el pasaje de luz.

Como la descomposición del  $F_2O$  ocurre con cambio en el número de moléculas, su avance puede ser medido sencillamente determinando la variación de presión en función del tiempo a temperatura y volumen constantes.

La parte general del aparato está esquematizada en la figura 1 y el reactor y su sistema de termostatación en la figura 2. A continuación se describe cada una de las partes.

El sistema manométrico usado para medir la presión dentro del reactor estaba formado por un instrumento de cero (B) se-

gún Bodenstein y un manómetro de mercurio de rama cerrada (M).

El manómetro de Bodenstein consta de una espiral hueca de cuarzo conectada directamente a la vasija de reacción, en cuyo extremo lleva soldado un fiel del mismo material que enfrenta a un puntero fijo. El conjunto estaba montado en un tubo hermético conectado al manómetro de mercurio. La presión de este recinto se regulaba mediante las llaves  $L_9$  y  $L_{10}$ , y así se compensaban las deflexiones originadas por los cambios de presión dentro del reactor. Cuando los punteros estaban enfrentados se realizaba la lectura de la presión en el manómetro de mercurio. Para que las lecturas fueran absolutas era necesario leer en este último la presión correspondiente al sistema evacuado, o sea, el cero del manómetro.

Este sistema manométrico permitía detectar variaciones de presión con gran sensibilidad y tenía la ventaja de dejar aislado el líquido manométrico de los reactivos y productos que sólo llegaban hasta la espiral.

El vacío se lograba por medio de una bomba mecánica y una de difusión de mercurio (D). Entre ésta y el resto del aparato se colocó una trampa (T) enfriada con aire líquido, para evitar: primero, que llegaran a la bomba gases condensables del sistema de reacción, y segundo, que entraran a la línea general vapores de mercurio de la bomba difusora o humedad del exterior. La trampa esta-

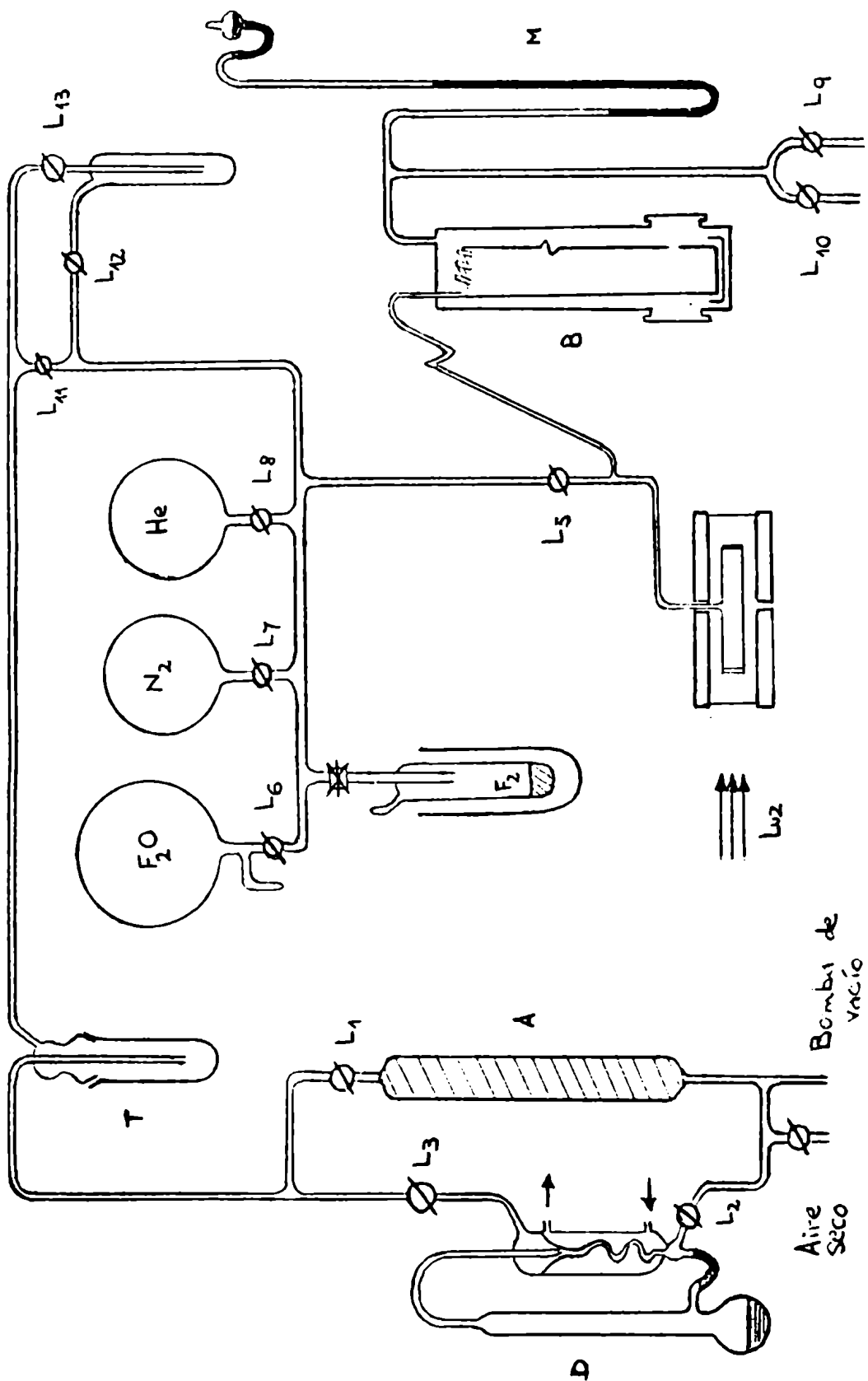


figura 1



ba conectada por una unión esmerilada y se retiraba al finalizar cada experiencia.

El absorbedor (A), relleno con cal sodada, se ubicó en paralelo a la bomba difusora para retener los gases reactivos no condensables.

A la línea general estaban unidos los balones que contenían a los gases  $F_2O$ , He y  $N_2$  y una trampa con  $F_2$  líquido.

Tanto los recipientes de reactivos como la línea general fueron contruidos en vidrio Pyrex; los tubos empleados en las conexiones eran de 8 mm. de diámetro; todas las llaves menos  $L_5$  eran de vidrio esmerilado;  $L_5$  era de cuarzo; entre  $L_5$  y la línea general estaba la unión cuarzo-vidrio. V era una válvula metálica con juntas de teflon. Las llaves y uniones esmeriladas fueron lubricadas con grasa Halocarbon inerte a los gases utilizados.

### Reactores

Fueron empleadas cuatro celdas de reacción: una de aluminio con ventanas de fluoruro de calcio y tres cubetas de cuarzo.

Para poder estudiar la descomposición fotoquímica a temperaturas altas se pensó que lo más conveniente era un reactor metálico con ventanas de material adecuado. Se eligió aluminio puro que no es atacado por el monóxido de difluor y que a su vez es apto para ser torneado. Se construyó un reactor cilíndrico y se pulió la superficie

interior; en los lados se colocaron ventanas de fluoruro de calcio apoyadas sobre anillos de teflon y apretadas contra los bordes del cilindro por resortes de base plana mediante casquillos a tuerca.

Este reactor tenía 30,5 mm. de diámetro interno y 102,5mm de largo, resultando un volumen de 74,89 cc. Había un espacio muerto del 4,0% formado por el capilar que conectaba el reactor con el manómetro.

Las vasijas de cuarzo, que llamaremos R<sub>I</sub>, R<sub>II</sub> y R<sub>III</sub>, eran cubetas convencionales con caras frontales planas. Tenían las siguientes dimensiones:

	longitud	diam. interno	capacidad	vol. muerto
R <sub>I</sub>	10,0 cm	4,6 cm	166,2 cc	2,0 %
R <sub>II</sub>	10,0 cm	3,6 cm	101,6 cc	3,2 %
R <sub>III</sub>	10,0 cm	1,9 cm	28,4 cc	10,9 %

Los reactores de cuarzo estaban conectados al manómetro de Bodenstein mediante capilares del mismo material. El reactor de aluminio se unía al capilar de cuarzo por un cierre con estante de teflon.

#### Sistema de termostatación

Se construyó un horno cilíndrico de dimensiones adecuadas para alojar los distintos reactores y permitir el pasaje de luz en di-

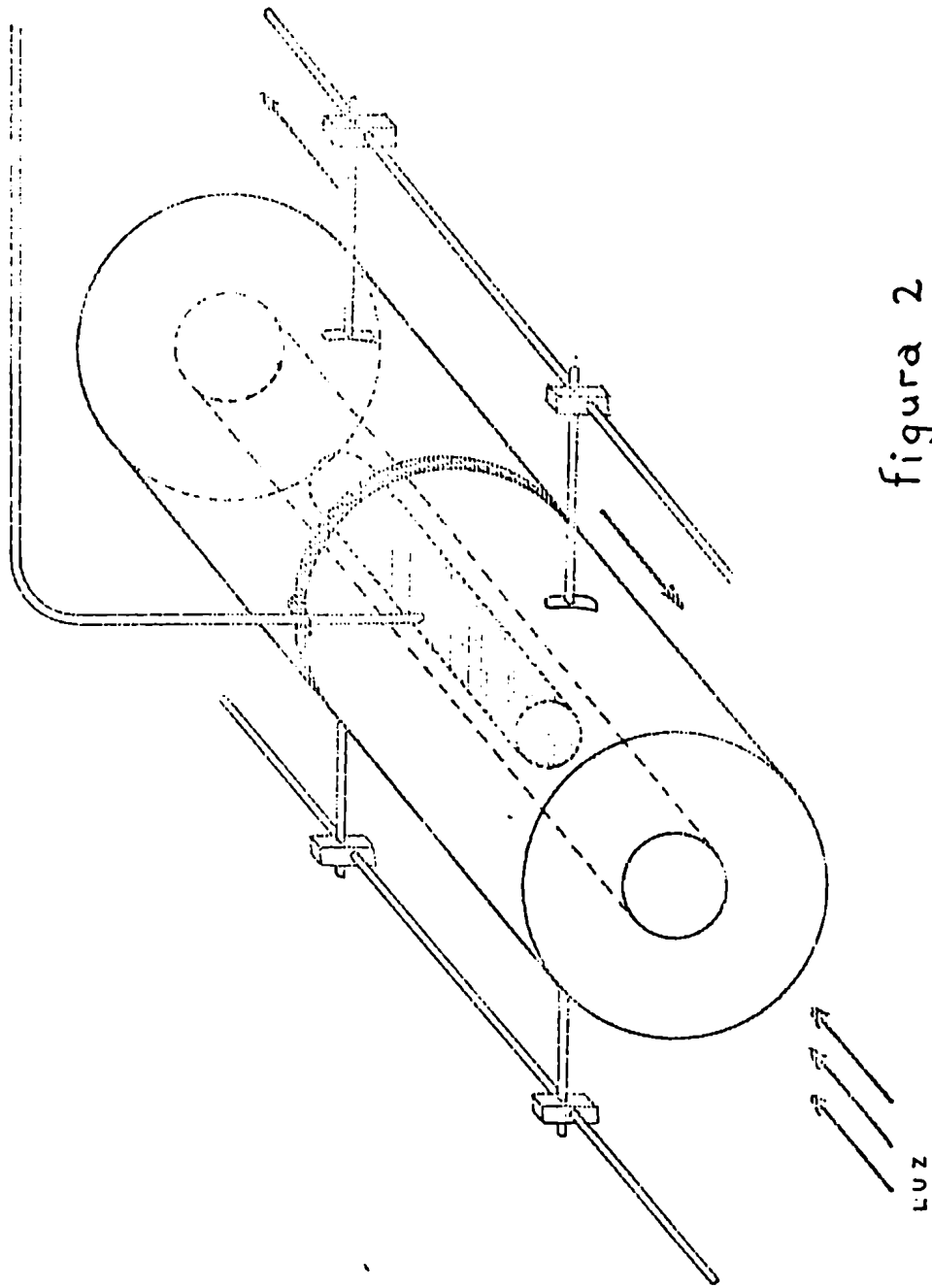
rección axial. Consistía en un tubo de aluminio de paredes de 2,5 cm de espesor sobre el cual se enrolló una resistencia de Alkrothal de 2 mm. de ancho y 0,12 mm. de espesor y se aisló bien térmicamente. Dos ventanas de cuarzo planas cerraban los extremos.

Este horno estaba formado por dos cuerpos que podían desplazarse en dirección longitudinal. En la figura 2 se presenta un esquema del mismo. La cavidad en que iba alojado el recipiente de reacción tenía 6,6 cm. de diámetro y 25 cm. de longitud.

Con el objeto de mantener la temperatura constante se insertó en el interior del horno una resistencia de platino de 100 ohms. Los cambios de temperatura originaban variaciones en la resistencia de este elemento alterando el equilibrio de un puente de Wheastone y un relés que controlaba el suministro de corriente para calentar el sistema.

La temperatura en sí, se medía con dos termocuplas de Cobre-Constantan, que estaban ubicadas en las paredes de los reactores: en el de aluminio alojadas en inserciones adecuadas, y en los de cuarzo mantenidas en contacto con la pared.

Las termocuplas se calibraron previamente contra un termómetro muy preciso y se comprobó que las características del par metálico correspondían a los valores standard.



### Sistema óptico

Como fuente de luz se utilizó una lámpara de mercurio de alta presión, marca Osram HBO de 500 watts. Una resistencia variable colocada en serie permitía obtener las condiciones óptimas de funcionamiento de esta lámpara, que eran 6,3 A y 82 Volts.

Empleando un filtro WG3 de la casa Schott, de 2 mm. de espesor, que transmite el 86 % de la línea de 365 nm y absorbe completamente la de 313 nm (transmite el 0,0025 %), se consiguió luz monocromática de 365 nm de alta intensidad. Se colocaron además las lentes y diafragmas necesarios para tener un haz de luz aproximadamente homogéneo y paralelo, según se indica en la figura 8. En ella  $l_1$  y  $l_2$  son lentes condensadora y colimadora respectivamente,  $d$  un diafragma y  $f$  el filtro mencionado. Sus posiciones sólo se modificaban para enfocar la luz debidamente cada vez que se cambiaba de reactor.

No fue necesario conocer la intensidad absoluta de la luz incidente ya que el reactivo es a su vez sustancia actinométrica. Medidas relativas de la intensidad de luz se repitieron frecuentemente y su significado y las condiciones en las cuales fueron realizadas se explican más adelante.

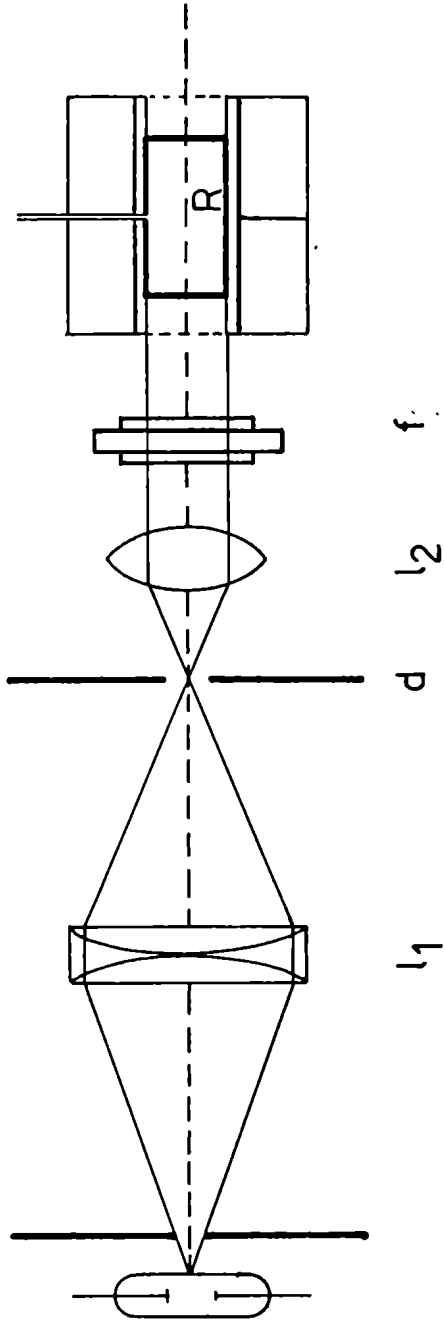


figura 3

### III - REACTIVOS

#### Monóxido de difluor

Se utilizó el gas extraído de un cilindro comercial de Allied Chemical Corp. y se purificó por el método standard que consiste en lo siguiente: se hace pasar el gas por un tubo en U enfriado a  $-78^{\circ}\text{C}$  y se condensa en una trampa que permanece a la temperatura de aire líquido; a continuación y con el objeto de extraerle el oxígeno que puede tener, se lo destila varias veces a la temperatura de oxígeno líquido ( $-188^{\circ}\text{C}$ ) mientras se hace vacío con la bomba mecánica y se recoge el destilado a  $-190^{\circ}\text{C}$ .

El monóxido de difluor se conservaba en estado gaseoso a temperatura ambiente en balones de 5 litros debidamente protegidos de la luz.

#### Fluor

Este gas también fue adquirido a Allied Chemical Corp.. Se purificó haciéndolo pasar a través de un absorbedor relleno con fluoruro de potasio granulado que retenía el ácido fluorhídrico, y luego por una trampa a la temperatura de oxígeno líquido donde quedaban otras impurezas condensables. El fluor se recogía en otra trampa, evacuada y seca, provista de una válvula metálica con juntas de teflon, y se mantenía permanentemente refrigerado con aire líquido.

Helio

Se usó helio en estado puro de la firma The Matheson Co. Este gas se almacenó en un balón de dos litros por pasaje a través de una trampa enfriada con aire líquido.

Nitrógeno

Con el nitrógeno comercial de pureza declarada 99,99 % se procedió como con el helio.



#### IV - ENSAYOS Y RESULTADOS

Como es mencionado en la introducción, es un hecho bien conocido que la descomposición de cada mol de monóxido de diflúor produce un mol de flúor y medio mol de oxígeno, originando un aumento de presión. En consecuencia, la velocidad de este proceso puede ser estudiada midiendo las variaciones de presión en función del tiempo.

$$F_2O + h\nu_{365 \text{ nm}} = F_2 + \frac{1}{2} O_2$$

$$\text{velocidad} = \frac{\Delta P_{F_2O}}{\Delta t} = - 2 \frac{\Delta P_{\text{exp.}}}{\Delta t}$$

Los ensayos consistían en cargar en el reactor evacuado una presión conocida de  $F_2O$ , agregar o no gases inertes y/o flúor, controlar que la temperatura permaneciera constante en el valor elegido, iluminar el sistema de reacción durante un intervalo de tiempo tal que se produjera un aumento de presión detectable en el manómetro, y determinar la variación de presión por unidad de tiempo. Se iluminaba el reactor y se medía la presión varias veces, pero se interrumpía el ensayo antes que se formara una cantidad de productos importantes, es decir, se medía solamente la velocidad inicial de la descomposición.

Se realizaron experiencias en condiciones diversas; se varió la presión de monóxido de difluor entre 7 y 150 torr, se trabajó con agregado de gases inertes hasta 75 torr, se estudió la influencia del flúor, se varió la intensidad de luz y se aumentó la temperatura hasta 272°C.

A continuación se analizan los resultados obtenidos.

#### A) Resultados iniciales

En los primeros ensayos se usó la celda de aluminio. Se comenzó trabajando a 51°C, temperatura a la cual la descomposición fotoquímica tiene eficiencia cuántica  $\Phi = 1,0$  moléculas/  $h\nu$  independiente de la presión total, del oxígeno o flúor agregados y de la temperatura <sup>2)</sup>, y se continuó con experiencias a temperaturas cada vez más elevadas.

Durante el transcurso de estos ensayos el calentamiento afectó la hermeticidad de los cierres de teflon. Para evitar la pequeña entrada de aire que ocurría cuando el reactor estaba evacuado, se debió trabajar a presiones totales cercanas a 1 atmósfera, agregando gases inertes helio o nitrógeno.

Hasta aproximadamente 200°C la velocidad de descomposición resultó ser constante, es decir, el proceso tenía eficiencia cuántica

tica unitaria en todo ese rango de temperaturas. Recién a 205°C aparecía un pequeño aumento en  $\bar{\Phi}$  que se acentuaba a temperaturas mayores. Los primeros resultados obtenidos fueron los siguientes:

Ensayo	T (°C)	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{H_2}}$	$\bar{\Phi}$
10	205	321,4	324,5	1,00
7-9	207	330,0	-	1,12
11	231	309,6	320,1	1,05
13	232	308,6	326,1	1,07
14	250	249,7	325,7	1,17

Estos ensayos preliminares muestran dos hechos importantes:

1) Hay un aumento efectivo de la eficiencia cuántica con la temperatura. En nuestras condiciones esa variación alcanza valores medibles a partir del 205°C.

2) Trabajando con iguales presiones de  $F_2O$  un aumento de

la presión total reduce el valor de  $\Phi$ , es decir la relación  $p_{F_2O}/p_{total}$  tiene un efecto positivo sobre la eficiencia cuántica.

Ambos hechos tienen interpretación inmediata. Del primero se deduce que, en efecto, ocurre una reacción adicional entre los átomos de flúor y el  $F_2O$ ; el segundo indica que esa reacción compete con la recombinación de los átomos de flúor.

Lamentablemente, ese efecto alcanza valores significativos en una zona de temperatura donde la descomposición térmica del reactivo deja de ser despreciable. En el cálculo de las eficiencias cuánticas recién citadas se descontó la velocidad de la reacción térmica, que era medida en el mismo sistema de reacción inmediatamente antes y después de hacer la medición iluminando la vasija.

Pero las eficiencias cuánticas así calculadas son aparentes ( $\Phi_a$ ) porque después se demostró que ambas descomposiciones, térmica y fotoquímica, no son procesos independientes, y en consecuencia no es correcto simplemente restar el efecto de la reacción térmica. Los valores reales resultan ser ligeramente mayores que los  $\Phi_a$  y por lo tanto las observaciones anteriores siguen teniendo validez.

Los resultados de estos ensayos preliminares dieron la base para buscar las condiciones experimentales adecuadas donde se obtuvieran datos más significativos.

### B) Nuevas condiciones de trabajo

El próximo objetivo fue trabajar a temperaturas más elevadas y como consecuencia apareció la necesidad de emplear presiones bajas de  $F_2O$  para reducir la proporción de descomposición del reactivo por vía térmica. La velocidad de esta reacción varía en forma aproximadamente cuadrática con la presión, luego, la influencia de ésta es muy marcada. Por otra parte, el empleo de presiones totales reducidas favorece el aumento de la concentración estacionaria de átomos de flúor, que es el otro requisito buscado.

Como el reactor de aluminio no era apto para trabajar en esas condiciones, se reemplazó por celdas de cuarzo. El comportamiento de sus paredes fue puesto a prueba y no sólo se verificó que hasta la temperatura más alta empleada no había ningún efecto debido a posibles reacciones con  $F_2$  o átomos de flúor, sino que aun luego de haberse completado todas las experiencias las caras frontales permanecían totalmente transparentes.

Habiéndose encontrado en los ensayos iniciales que hasta alrededor de  $200^{\circ}C$  la velocidad de descomposición fotoquímica era independiente de la temperatura en los reactores de cuarzo se eligió  $100^{\circ}C$  como punto de partida. Se verificó nuevamente que la velocidad de la reacción a esa temperatura corresponde a  $\bar{\Phi} = 1,0$  moléculas/h, lo

cual indica positivamente que no está influenciada por ninguna reacción lateral.

Luego, esta velocidad sirve como valor relativo al cual referir las mediciones realizadas a temperaturas superiores sin necesidad de conocer la intensidad absoluta de luz incidente. De este modo la intensidad  $I_0$  estará expresada como la velocidad de descomposición fotoquímica a  $160^\circ\text{C}$  de una presión dada de reactivo.

Para considerar correcto lo que antecede se deben hacer dos aclaraciones:

1) Dentro del rango de presiones utilizado la absorción de luz por parte del reactivo  $\text{F}_2\text{O}$  es proporcional al número de moléculas presentes, porque siendo el coeficiente de absorción  $\epsilon$  (muy pequeño <sup>2)</sup>,  $\epsilon_{\text{F}_2\text{O}}^{20^\circ\text{C}} = 0,76 \times 10^{-5} \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , la ley exponencial está en la zona lineal, por lo tanto a bajas temperaturas, en que no hay otra reacción que la descomposición fotoquímica pura, la velocidad de ésta es proporcional a la presión de  $\text{F}_2\text{O}$ .

2) Como  $\epsilon_{\text{F}_2\text{O}}$  aumenta ligeramente con la temperatura es necesario tener en cuenta ese efecto antes de comparar velocidades medidas a temperaturas diferentes.

La variación del coeficiente de absorción de la luz del  $\text{F}_2\text{O}$  se midió en este mismo laboratorio con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 450. Las experiencias fueron realizadas por la Dra. A. Jubert

quién obtuvo como resultado que el aumento de  $\bar{C}$  es lineal con la temperatura y que en el intervalo de 20 a 160°C, es decir, para un incremento de temperatura de 160 grados, vale  $(7,8 \pm 0,5) \%$ .

En todos los cálculos efectuados en este trabajo se incluyó esa corrección. Se supuso que el aumento sigue manteniendo esa regularidad aún a temperaturas mayores, siendo la máxima de nuestros ensayos 272°C.

Habiéndose tomado como referencia la velocidad de descomposición a 160°C, las correcciones a aplicar a cada temperatura son proporcionales a  $(T - 160)^\circ\text{C}$  y valen para los ensayos realizados a 210, 217, 228, 238, 250 y 272°C 2,43, 2,78, 3,32, 3,80, 4,39, y 5,46% respectivamente.

Considerando ahora el problema de la descomposición térmica que ocurre inevitablemente en forma simultánea a la fotoquímica, se decidió estudiarla en experiencias aparte, en lugar de medir su velocidad en el reactor con la misma carga de reactivos antes y después de cada medida iluminando el sistema. Con esto se lograba, en el caso de la reacción térmica sola, tener determinaciones sucesivas de su avance y por otra parte se pudieron hacer ensayos con distintas presiones iniciales de  $\text{F}_2\text{O}$ , en especial presiones mayores que las usadas en los ensayos fotoquímicos, y abarcar un intervalo más amplio; esto permitió el cálculo de la velocidad de descomposición térmica con mayor exactitud. Mien

tras que en el caso de las experiencias con luz, se acortaba el tiempo total y se medía efectivamente la velocidad inicial de la descomposición en presencia de la menor cantidad posible de productos.

C) Ensayos en R<sub>I</sub> y R<sub>II</sub>

Los resultados obtenidos en las primeras experiencias realizadas en estos reactores aparecen en la tabla II.

La velocidad de fotólisis a 160°C se determinaba frecuentemente para verificar que la intensidad de luz permanecía constante a través de sucesivas experiencias. Durante el tiempo en que se usó la vasija R<sub>I</sub> no se detectó ninguna variación. El valor de I<sub>0</sub>, expresado como  $\Delta p / \Delta t$  de fotólisis a 160°C resultó ser:

$$\text{en } R_I: \quad I_0 = 0,156 \text{ torr/min para } 100 \text{ torr de } F_2O$$

Cuando se reemplazó este reactor por R<sub>II</sub> el haz de luz se concentró. Similarmente, durante todos los ensayos efectuados se controló que la intensidad fuera constante; se obtuvo que:

$$\text{en } R_{II}: \quad I_0 = 0,225 \text{ torr/min para } 100 \text{ torr de } F_2O$$

Para la velocidad de la reacción térmica se encontraron para distintas temperaturas y presiones de F<sub>2</sub>O los siguientes resultados:



Tabla IVelocidad de descomposición térmica a distintas presiones y temperaturas

N	T(°C)	$\overline{P_{F_2O}}$	$(\Delta p/\Delta t)_{\text{term}}$	reactor
43	217	150,2	0,0117	R <sub>I</sub>
34 y 37	238	74,8	0,0150	R <sub>I</sub>
24 y 39	237	148,2	0,059	R <sub>I</sub>
32	258	72,0	0,077	R <sub>I</sub>
54	228	147,7	0,045	R <sub>II</sub>
49	250	48,4	0,026	R <sub>II</sub>

Con estos valores se calculó la parte de descomposición térmica en los ensayos fotoquímicos de tabla II.

En esta tabla, N significa el número del ensayo; T, la temperatura en grados centígrados;  $\overline{P_{F_2O}}$ , la presión media de monóxido de diflúor durante el intervalo de reacción;  $v_{\text{exp}}$ , la velocidad total observada;  $v_{\text{term}}$ , la velocidad de la reacción térmica sola en iguales condiciones;  $(v_{\text{exp}} - v_{\text{term}})$ , el aumento de velocidad debido a la intensidad absorbida;  $I_{\text{abs. } F_2O}$ , la absorción de luz del  $F_2O$  expresada en torr/min de  $F_2O$  descompuesto para eficiencia cuántica de 1,0 moléculas/h), y  $\Phi_a = 2 \frac{(v_{\text{exp}} - v_{\text{term}})}{I_{\text{abs } F_2O}}$ ; la eficiencia cuántica aparente de la reacción

luminosa a la temperatura del ensayo. Las presiones están dadas en torr a la temperatura del ensayo y las velocidades se refieren a variaciones de presión total por minuto. (Recordar que  $\frac{\Delta p_{F_2O}}{\Delta t} = -2 \frac{\Delta p_{total}}{\Delta t}$ )

Tabla II

Eficiencias cuánticas "aparentes" de la descomposición del  $F_2O$

$R_I$

N	T	$\overline{p_{F_2O}}$	$v_{exp}$	$v_{t\acute{e}rm}$	$(v_{exp} - v_{t\acute{e}rm})$	$I_{abs F_2O}$	$\Phi_a$
44	217	149,8	0,275	0,010	0,265	0,460	1,16
35	238	71,0	0,158	0,014	0,144	0,229	1,26
36	238	71,7	0,164	0,014	0,150	0,232	1,30
40	237	144,7	0,353	0,056	0,297	0,465	1,27
41	237	144,2	0,360	0,056	0,304	0,468	1,30
31	258	72,9	0,245	0,079	0,166	0,236	1,41

$R_{II}$

61	228	46,6	0,133	0,004	0,129	0,217	1,19
62	228	45,6	0,130	0,004	0,126	0,212	1,19
68	228	18,0	0,050	0,001	0,049	0,083	1,18
56	250	48,0	0,130	0,025	0,155	0,226	1,37
65	250	19,1	0,065	0,004	0,061	0,090	1,36

Estos ensayos realizados en  $R_I$  y  $R_{II}$  reafirmaron las observaciones anteriores. Los datos evidencian claramente que la eficiencia de la reacción luminosa  $\Phi_a$  aumenta con la temperatura, y aun más, que aumenta en magnitud mucho mayor que el crecimiento debido a la reacción térmica.

Luego, de acuerdo a estos resultados, queda demostrado que la descomposición fotoquímica del  $F_2O$  a altas temperaturas no es un proceso simple, siendo la reacción entre los átomos de  $F$  y las moléculas de  $F_2O$  la única causa posible del aumento de la eficiencia cuántica.

Aquí aparece una nueva complicación debida a que tanto en la etapa inicial de la descomposición fotoquímica como en la térmica se forman átomos de flúor que luego, indistinguiblemente, participan en los pasos siguientes, se deduce que la descomposición térmica y la fotoquímica no son independientes una de otra.

La concentración cuasiestacionaria de átomos de flúor de la reacción total es menor que la suma de las concentraciones de átomos de flúor de ambas reacciones aisladas, y por lo tanto, cuando ambas ocurren simultáneamente la cantidad de moléculas de  $F_2O$  que se descomponen por reacción con los átomos de  $F$  está algo reducida (ver ecuaciones en la sección siguiente). Esto indica que la diferencia entre la velocidad total y la de la reacción térmica no corresponde a la velocidad propia de la reacción fotoquímica pura, lo cual explica haber llamado

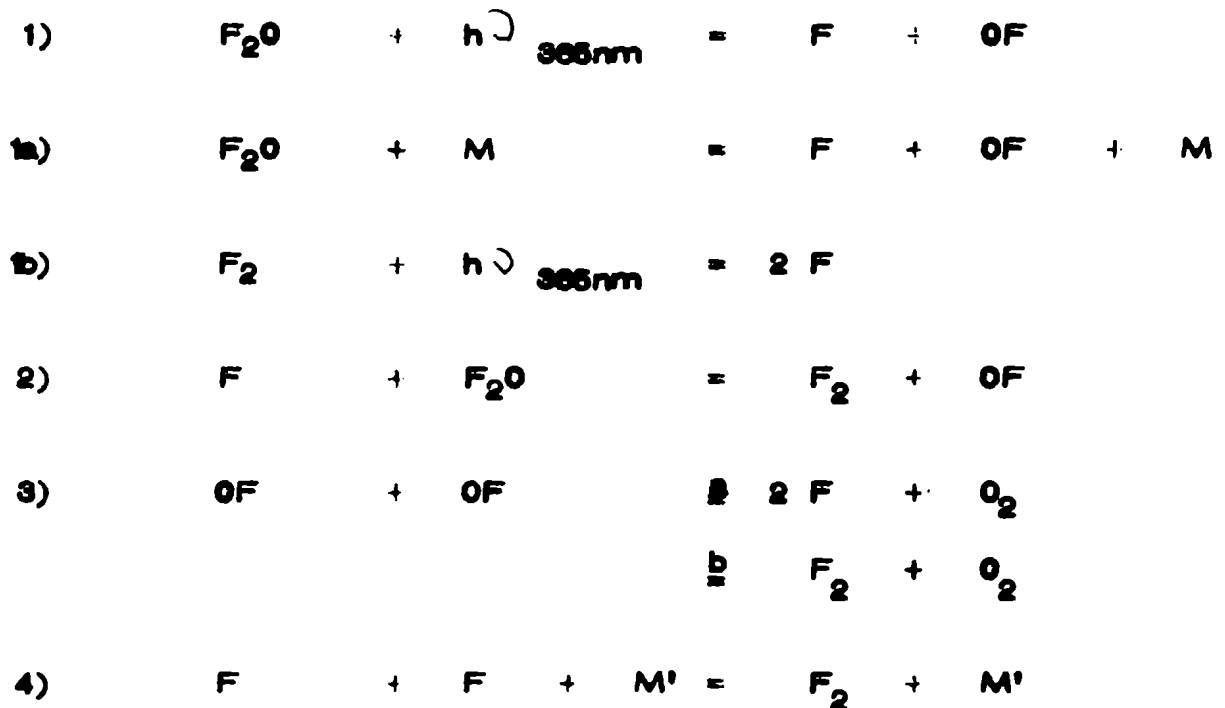
"aparentes" a las eficiencias cuánticas calculadas hasta ahora.

#### D) Mecanismo propuesto

De la discusión anterior se resume que todo mecanismo posible de la descomposición fotoquímica del  $F_2O$  a alta temperatura debe verificar los hechos experimentales: 1) que la eficiencia cuántica tiene un coeficiente de temperatura, 2) que la presión de  $F_2O$  no tiene influencia sobre la eficiencia cuántica y 3) que los gases inertes tienen sobre la misma un efecto negativo. Por otra parte, el mecanismo debe incluir la iniciación por vía térmica y además tener en cuenta que el  $F_2$  formado como producto de la descomposición absorbe luz de la longitud de onda usada para disociar el  $F_2O$ , originando a su vez dos átomos de F.

En el esquema de reacción propuesto el paso 2) es el responsable del aumento de  $\Phi$  con la temperatura y su competencia con el 4) explica el efecto de inhibición que tiene la presencia de gases inertes, mientras que 1a) y 1b) son las otras alternativas de iniciación. M es la suma de las presiones parciales efectivas de todos los gases presentes para el proceso de activación de la molécula de  $F_2O$  que luego produce  $F + OF$ , y M' la suma correspondiente para la recombinación de los átomos de F:

///



No queda duda que las reacciones 1), 1a), 2) y 4) efectivamente ocurren, pero falta decidir si el paso 3) termina por la vía a) o la b).

En el mecanismo se destaca claramente la interdependencia de ambas descomposiciones, térmica y fotoquímica. Los átomos de F formados en 1a) participan también en el proceso 2), por lo cual la descomposición térmica no es simplemente adicional o un proceso paralelo.

Por otra parte, si este mecanismo es correcto, como se pretende probar, en ausencia de luz la reacción transcurriría por los pasos 1a), 2), 3) y 4) y se tendría una prueba más de que la descomposición térmica pura también sigue un mecanismo en cadena, por lo

menos a las temperaturas de este trabajo.

Se analizan a continuación las ecuaciones de velocidad deducidas para el caso en que el proceso de recombinación de los radicales OF es el 3a).

La velocidad de descomposición del  $F_2O$  queda expresada así:

$$I) \quad - \frac{d [F_2O]}{dt} = \frac{2 dp}{dt} = I_{abs}(F_2O) + k_{1a} [F_2O] [M] + k_2 [F][F_2O]$$

Con la suposición de estado estacionario se obtiene que:

$$[F] = \left[ \frac{I_{abs}(F_2O) + I_{abs}(F_2) + k_{1a} [F_2O] [M]}{k_4 [M]} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$II) \quad - \frac{d [F_2O]}{dt} = \frac{2 dp}{dt} = I_{abs}(F_2O) + k_{1a} [F_2O] [M] + \frac{k_2 [F_2O]}{k_4^{\frac{1}{2}} [M]^{\frac{1}{2}}} \left[ I_{abs}(F_2O) + I_{abs}(F_2) + k_{1a} [F_2O] [M] \right]^{\frac{1}{2}}$$

Esta ecuación total se convierte en el caso en que hay descomposición fotoquímica pura en:

$$IIa) \quad - \left( \frac{d [F_2O]}{dt} \right)_{\text{fot}} = I_{abs}(F_2O) + \frac{k_2 [F_2O]}{k_4^{\frac{1}{2}} [M]^{\frac{1}{2}}} (I_{abs}F_2O + I_{abs}F_2)^{\frac{1}{2}}$$

y cuando no hay absorción de luz, es decir para la reacción térmica pura-

se tiene:

$$\text{IIIb)} \quad -\left(\frac{d[\text{F}_2\text{O}]}{dt}\right)_{\text{tér}} = k_{1a}[\text{F}_2\text{O}][\text{M}] + \frac{k_1^{\frac{1}{2}} k_2 [\text{F}_2\text{O}]^{3/2} [\text{M}]^{\frac{1}{2}}}{k_4^{\frac{1}{2}} [\text{M}]^{\frac{1}{2}}}$$

En el caso ideal, en que el único gas presente es el reactivo, es decir  $\text{F}_2\text{O} = \text{M} = \text{M}'$  la ecuación principal se simplifica. Para la velocidad de la reacción fotoquímica pura y su eficiencia cuántica resultan las siguientes expresiones:

$$\text{IIIa)} \quad -\left(\frac{d[\text{F}_2\text{O}]}{dt}\right)_{\text{fot}} = I_{\text{abs}}(\text{F}_2\text{O}) + \frac{k_2 [\text{F}_2\text{O}]^{\frac{1}{2}}}{k_4^{\frac{1}{2}}} I_{\text{abs}}(\text{F}_2\text{O})^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{IIIb)} \quad \bar{\Phi} = 1 + \frac{k_2}{k_4^{\frac{1}{2}}} \frac{[\text{F}_2\text{O}]^{\frac{1}{2}}}{I_{\text{abs}}(\text{F}_2\text{O})^{\frac{1}{2}}}$$

mientras que la ecuación para la descomposición térmica pura toma la forma IV)

$$\text{IV)} \quad -\left(\frac{d[\text{F}_2\text{O}]}{dt}\right)_{\text{ter}} = k_{1a} [\text{F}_2\text{O}]^2 + \frac{k_1^{\frac{1}{2}} k_2}{k_4^{\frac{1}{2}}} [\text{F}_2\text{O}]^{3/2}$$

Las ecuaciones anteriores demuestran bien el efecto que tienen las distintas variables sobre la velocidad de descomposición.

La expresión de  $(\bar{\Phi} - 1)$ , ecuación IIIb), es de especial

importancia porque responde directamente al aumento de la eficiencia cuántica debido a la reacción postulada entre los átomos de F y las moléculas de  $F_2O$ . De su análisis se pone de manifiesto que para alcanzar el efecto buscado de altos valores de  $(\bar{\Phi} - 1)$  hay varias limitaciones.

Ya se explicó que en nuestras condiciones de trabajo la luz absorbida por el  $F_2O$  es prácticamente proporcional a su presión. En consecuencia, de la ecuación IIIb) se deduce que para una intensidad de luz fija,  $\bar{\Phi}$  es independiente de la presión de reactivo (esto ya había sido observado en los primeros resultados experimentales) y por lo tanto no se puede aumentar la eficiencia cuántica variando la presión de  $F_2O$ .

A la vez se observa que  $(\bar{\Phi} - 1)$  es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de luz  $I_0$ , para una presión dada de reactivo. Entonces se tendría la posibilidad de lograr mayores valores de  $\bar{\Phi}$  reduciendo la intensidad de luz. Pero esta alternativa es sólo aparente porque no se puede dejar que la velocidad total decaiga mucho, dado que las mediciones no serían muy precisas, ni que la composición térmica supere a la fotoquímica. Esto indica que se debe trabajar con una intensidad de luz relativamente alta, en especial en los ensayos a temperatura elevada.

La última posibilidad sería aumentar la temperatura. Como  $k_4$  depende poco y  $k_2$  tiene una marcada dependencia con T, este pro-



cedimiento parecería ser el más eficaz para alcanzar eficiencias cuánticas tan altas como se deseara. Sin embargo, la velocidad de aumento de  $k_{1a}$  con la temperatura es mucho mayor que la de  $k_2$  y luego, por la presencia de la reacción térmica también en esto hay una limitación.

Aunque la verificación experimental del mecanismo se enfrentó con estas dificultades, la zona de eficiencias cuánticas alcanzables se investigó extensivamente en nuevas experiencias en las que se modificaron todas las variables, inclusive la concentración estacionaria de átomos de flúor, agregando  $F_2$ .

#### E) Experiencias concluyentes

De acuerdo a la discusión que antecede las condiciones en que se efectuó la nueva serie de experimentos fueron las siguientes:

La presión de monóxido de difluor, cuya variación no influye en  $\Phi$ , quedó limitada por razones experimentales al intervalo comprendido entre 7 y 150 torr. Presiones muy altas no pudieron utilizarse porque la reacción térmica está fuertemente favorecida (ecuación IV), mientras que la región de bajas presiones no se pudo estudiar por razones de técnica de medición. Naturalmente a las temperaturas más altas se usaron las presiones más bajas.

Con el objeto de determinar los parámetros cinéticos del

paso 2) y su energía de activación las experiencias se hicieron a tres temperaturas distintas: 228, 250 y 272°C.

Para trabajar a 272°C y reducir la proporción de descomposición por vía térmica se empleó una nueva vasija, R<sub>III</sub>, de pequeño diámetro y se concentró toda la luz en un área menor. El haz resultante que se mantuvo invariable durante todas las experiencias, tenía una intensidad de:

en R<sub>III</sub> :  $I_0 = 0,663 \text{ torr/min}$  para 100 torr de F<sub>2</sub>O

Debido al pequeño volumen de este reactor fue necesario hacer correcciones por espacio muerto. En la sección experimental ya se indicó que el volumen muerto ascendía al 10,9% y teniendo en cuenta la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior del reactor resulta que las velocidades medidas a 272, 250 y 160°C deben corregirse por los factores 1,20 , 1,10 y 1,16 respectivamente.

Varios ensayos se realizaron con agregados adicionales de F<sub>2</sub> hasta 50 torr. Como en estos casos  $I_{\text{abs}}(\text{F}_2) \gg I_{\text{abs}}(\text{F}_2\text{O})$  la descomposición fotoquímica del F<sub>2</sub>O es causada en su mayor parte por la reacción con átomos de flúor provenientes de la fotólisis del F<sub>2</sub>.

También se agregaron gases inertes, como N<sub>2</sub>, hasta 75 torr.

De esta forma se puso a prueba el mecanismo modificando todas las variables posibles. Además a todas las temperaturas se rea

lizaron ensayos para medir la descomposición térmica pura cuyos resultados fueron de utilidad en el cálculo de las constantes cinéticas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos indicándose en cada caso el número de ensayo, la temperatura en °C, la presión inicial de  $F_2O$  y de otros gases agregados en torr., el reactor empleado y se aclara si la velocidad fue medida iluminando o no al sistema. En las tablas aparecen los intervalos de tiempo expresados en minutos, las diferencias de presión leídas en torr, las presiones medias de cada componente de la mezcla de reacción en el intervalo correspondiente expresadas en torr y las velocidades de reacción en torr/min.

#### ENSAYO 49

$$T = 250 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P_{F_2O} = 50,8 \text{ torr ; } R_{II} \text{ ; sin luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{PF_2O}$	$\overline{PF_2}$	$\overline{PO_2}$	$-\Delta p / \Delta t$
30	0,6	50,2	0,6	0,8	0,02
30	0,9	48,7	2,1	1,05	0,03
30	0,9	46,9	3,9	1,95	0,03

///

ENSAYO 50

$$T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 51,2 \text{ torr ; } R_{\text{II}} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
10	2,1	49,1	2,1	1,05	0,21
10	1,8	45,2	6,0	3,0	0,18
10	1,2	42,2	9,0	4,5	0,12

ENSAYO 51

$$T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 151,3 \text{ torr ; } R_{\text{II}} \text{ ; sin luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
10	2,2	149,1	2,2	1,1	0,22
10	2,4	144,5	6,8	3,4	0,24
10	1,9	140,2	11,1	5,55	0,19

ENSAYO 53

$$T = 228 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 51,5 \text{ torr ; } R_{\text{II}} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
15	2,1	49,4	2,1	1,05	0,14
15	1,8	45,5	6,0	3,0	0,12

ENSAYO 54

$$T = 228 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 150,4 \text{ torr ; } R_{\text{II}} \text{ ; sin luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
60	2,7	147,7	2,7	1,85	0,045

ENSAYO 56

$$T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 49,8 \text{ torr ; } R_{\text{II}} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
10	1,8	48,0	1,8	0,9	0,18
10	1,7	44,5	5,3	2,65	0,17

ENSAYO 58

$$T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 51,7 \text{ torr ; } R_{\text{II}} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
10	1,8	49,9	1,8	0,9	0,18
10	1,7	48,4	5,3	2,65	0,17

ENSAYO 59

$$T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 101,4 \text{ torr ; } R_{\text{II}} \text{ ; sin luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
15	1,8	99,6	1,8	0,9	0,12
15	1,4	98,4	5,0	2,5	0,093
15	1,8	98,7	7,7	3,85	0,087
15	1,4	91,0	10,4	5,2	0,093

ENSAYO 61

$$T = 228 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 50,6 \text{ torr ; } R_{\text{II}} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
15	2,0	48,6	2,0	1,0	0,133
15	2,0	44,6	6,0	3,0	0,133

ENSAYO 62

$$T = 228 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 49,5 \text{ torr ; } R_{\text{II}} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
15	2,1	47,4	2,1	1,05	0,14
15	1,8	49,5	6,0	3,0	0,12

ENSAYO 64

T = 250 °C

 $P_{F_2O} = 50,4$  torr ; R<sub>II</sub> ; con luz

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$\overline{P_{O_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
10	1,7	48,7	1,7	0,85	0,17
10	1,6	48,4	5,0	2,5	0,16

ENSAYO 65

T = 250 °C

 $P_{F_2O} = 20,4$  torr ; R<sub>II</sub> ; con luz

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$\overline{P_{O_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
20	1,3	19,1	1,3	0,65	0,065
30	1,7	16,1	4,3	2,15	0,0565

ENSAYO 66

T = 250 °C

 $P_{F_2O} = 20,4$  torr $P_{F_2} = 30,0$  torr ; R<sub>II</sub> ; con luz

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$\overline{P_{O_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
20	1,3	19,1	31,3	0,65	0,065
30	1,8	16,0	34,4	2,2	0,060

ENSAYO 68

$$T = 228 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{F_2O} = 21,0 \text{ torr ; } R_{II} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$\overline{P_{O_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
30	1,7	19,9	1,7	0,88	0,0566
30	1,9	16,9	4,7	2,35	0,0433

ENSAYO 69

$$T = 228 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{F_2O} = 20,6 \text{ torr}$$

$$P_{F_2} = 49,7 \text{ torr ; } R_{II} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$\overline{P_{O_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
20	1,1	19,5	50,8	0,55	0,055
30	1,6	16,8	53,5	1,9	0,0533

ENSAYO 70

$$T = 228 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{F_2O} = 21,5 \text{ torr}$$

$$P_{F_2} = 49,1 \text{ torr}$$

$$P_{N_2} = 49,7 \text{ torr ; } R_{II} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$\overline{P_{O_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
30	1,6	19,9	50,7	0,5	0,0533
30	1,5	16,8	53,8	2,35	0,050



ENSAYO 71

$$T = 226 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 19,4 \text{ torr}$$

$$P_{\text{F}_2} = 47,3 \text{ torr}$$

$$P_{\text{N}_2} = 72,6 \text{ torr ; R}_{\text{II}} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
30	1,5	17,9	48,8	0,75	0,050
30	1,2	15,2	51,5	2,1	0,040

ENSAYO 75

$$T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 19,6 \text{ torr ; R}_{\text{III}} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
10	1,8	17,8	1,8	0,9	0,18
10	1,2	14,8	4,8	2,4	0,12

ENSAYO 76

$$T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 22,3 \text{ torr ; R}_{\text{III}} \text{ ; con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
11	1,7	20,6	1,7	0,85	0,154
11	1,5	17,4	4,9	2,45	0,136

ENSAYO 77

T = 250 °C

P<sub>F<sub>2</sub>O</sub> = 39,4 torr ; R<sub>III</sub> ; con luz

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$\overline{P_{O_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
10	3,3	36,1	3,3	1,05	0,33
6	1,6	31,2	6,2	4,1	0,267

ENSAYO 79

T = 272 °C

P<sub>F<sub>2</sub>O</sub> = 22,5 torr ; R<sub>III</sub> ; con luz

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$\overline{P_{O_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
10	2,1	20,4	2,1	1,05	0,21
10	1,7	16,6	5,9	2,95	0,17

ENSAYO 80

T = 272 °C

P<sub>F<sub>2</sub>O</sub> = 40,1 torr ; R<sub>III</sub> ; con luz

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$\overline{P_{O_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
5	2,1	38,0	2,1	1,05	0,42
5	1,9	34,0	6,1	6,05	0,38

ENSAYO 81

$$T = 272^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 9,1 \text{ torr} ; R_{\text{III}} ; \text{ con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
30	1,8	7,8	1,8	0,9	0,060

ENSAYO 82

$$T = 272^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 60,1 \text{ torr} ; R_{\text{III}} ; \text{ sin luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
15	2,2	57,9	2,2	1,1	0,147
25	3,4	52,9	7,8	6,8	0,183

ENSAYO 83

$$T = 272^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 105,9 \text{ torr} ; R_{\text{III}} ; \text{ sin luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
6	2,9	103,0	2,9	1,45	0,483
6	2,9	97,8	8,1	4,05	0,383
6	2,4	93,1	12,8	6,4	0,400

ENSAYO 84

$$T = 272^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 40,0 \text{ torr} ; R_{\text{III}} ; \text{sin luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
20	1,5	38,5	1,5	0,75	0,075
25	1,6	35,4	4,6	2,8	0,064

ENSAYO 85

$$T = 272^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 20,0 \text{ torr} ; R_{\text{III}} ; \text{sin luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
30	1,0	19,0	1,0	0,5	0,033
60	0,7	17,3	2,7	1,35	0,012

ENSAYO 86

$$T = 272^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{F}_2\text{O}} = 40,7 \text{ torr} ; R_{\text{III}} ; \text{con luz}$$

$\Delta t$	$-\Delta p$	$\overline{P_{\text{F}_2\text{O}}}$	$\overline{P_{\text{F}_2}}$	$\overline{P_{\text{O}_2}}$	$-\Delta p / \Delta t$
8	3,1	37,6	3,1	1,55	0,387
6	2,1	32,4	8,3	4,15	0,350

### F) Cálculo de las constantes de velocidad

Debido a la complejidad del sistema (descomposiciones térmica y fotoquímica simultáneas), no fue posible obtener ninguna constante de velocidad en forma directa a partir de los resultados de experiencias puramente fotoquímicas. Por eso se hizo uso de los ensayos donde se midió la descomposición térmica sola, que en combinación con los efectuados en presencia de luz permitieron determinar los parámetros cinéticos buscados.

Como a cada temperatura la situación es diferente, los cálculos realizados para determinar los valores numéricos de las constantes se explican separadamente a continuación.

#### 228 °C

A esta temperatura la descomposición térmica progresa muy lentamente aun a presiones más altas. La velocidad de ésta asciende al 1,7 y 4,0% de la velocidad de la reacción luminosa cuando las presiones de  $F_2O$  son de 20 y 50 torr respectivamente.

En consecuencia, la velocidad de la reacción fotoquímica pura puede igualarse directamente a la velocidad experimental corregida de esa forma. Luego, partiendo de la ecuación (1a) es posible obtener el valor numérico de  $k_2/k_4^{1/2}$ :

$$\frac{k_2}{k_4^{1/2}} = \frac{v_{\text{tot}} - I_{\text{abs}}(F_2O)}{(I_{\text{abs}}(F_2O) + I_{\text{abs}}(F_2))^{1/2}} \frac{[M]^{1/2}}{[F_2O]}$$

$v_{\text{rot}}$  es la velocidad experimental corregida por reacción térmica. Las correcciones correspondientes se calcularon a partir de los datos del ensayo 54 donde se había medido la velocidad de la descomposición térmica sola.

Para hacer uso de la expresión se deben conocer los valores de  $I_{\text{abs}}(\text{F}_2\text{O})$ ,  $I_{\text{abs}}(\text{F}_2)$  y  $M'$ .

Si bien en una mezcla de dos sustancias que absorben luz de igual longitud de onda se modifica la absorbancia de las mismas respecto de la que tienen cuando están aisladas, en el caso del  $\text{F}_2\text{O}$  y del  $\text{F}_2$ , haciendo los cálculos se encontró que debido a los bajos coeficientes de extinción de ambos gases y la zona de presiones utilizadas, la influencia de uno sobre el otro es despreciable, es decir, la intensidad absorbida por cada uno de ellos es independiente de la presencia del otro y puede calcularse como si estuviera aislado.

Ya se indicó antes cómo había sido calculada  $I_{\text{abs}}(\text{F}_2\text{O})$  mientras que  $I_{\text{abs}}(\text{F}_2)$  se determinó a partir de su coeficiente de extinción  $\epsilon_{\text{F}_2}^{30^\circ\text{C}} = 8,61 \times 10^{-5} \text{ torr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , del valor de  $I_0$  y de la presión media de  $\text{F}_2$  en el intervalo considerado. El resultado también se expresó como una velocidad en torr/min a la temperatura del ensayo.

Los coeficientes de eficiencia de los distintos gases para el proceso de activación 1a) ya fueron determinados en otros trabajos 8a) , 8b) . Sus valores son:

$$\gamma_{F_2O} = 1,0$$

$$\gamma_{F_2} = 0,64$$

$$\gamma_{O_2} = 1,3$$

$$\gamma_{N_2} = 0,71$$

y se utilizaron en este trabajo en el cálculo de  $M'$  que aparece más adelante. Se ha supuesto que en la recombinación de átomos de F estos gases mantienen los mismos valores de  $\gamma$ , excepto el  $F_2$  que se tomó como  $\gamma_{F_2} = 1$  por falta de otros datos acerca de su eficiencia. Así  $M'$  se determinó usando estos coeficientes y las presiones parciales medias de cada gas en el intervalo correspondiente.

Con los resultados de los ensayos 61, 62 y 68 se calculó un valor medio de  $k_2/k_4^{1/2}$  (ver tabla III):

$$(k_2/k_4^{1/2}) = 1,04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1/2} \quad (226^\circ\text{C})$$

Tabla III

Valores de  $k_2/k_4^{1/2}$  de las experiencias fotoquímicas a  $226^\circ\text{C}$ .

N	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$I_{\text{abs}}(F_2O)$	$I_{\text{abs}}(F_2)$	$M'$	$v_{\text{exp}}$	$v_{\text{fot}}$	$k_2/k_4^{1/2}$ $\text{min}^{-1/2}$ $\times 10^2$
61	48,6	2,0	0,226	0,078	51,9	0,266	0,256	0,81
	44,6	6,0	0,206	0,224	54,5	0,266	0,258	1,26
62	47,4	2,1	0,221	0,078	50,86	0,260	0,271	1,38
	43,5	6,0	0,203	0,224	53,4	0,240	0,234	0,80
68	19,3	1,7	0,0698	0,064	22,1	0,113	0,1115	1,35
	16,8	4,7	0,0758	0,176	24,05	0,087	0,0860	0,61

En la ecuación IIb) fue expresada la velocidad de la descomposición térmica; reordenando se obtiene:

$$\frac{\left[ \frac{d [F_2O]}{dt} \right]_{\text{térm}}}{[F_2O] [M]} = k_{1a} \frac{k_1^{\frac{1}{2}} k_2}{k_4^{\frac{1}{2}}} \frac{[F_2O]^{3/2} [M]^{\frac{1}{2}}}{[M]^{\frac{1}{2}}}$$

y definiendo  $k^* = k_{1a} \frac{k_1^{\frac{1}{2}} k_2}{k_4^{\frac{1}{2}}}$  quedar:

$$\frac{\left[ \frac{d [F_2O]}{dt} \right]_{\text{térm.}}}{[F_2O] [M]} = k_{1a} + k^* \frac{[F_2O]^{3/2} [M]^{\frac{1}{2}}}{[M]^{\frac{1}{2}}}$$

¡ ahora se utilizan los resultados obtenidos para la velocidad de la descomposición térmica y el dato de  $k^* = k_{1a}^{\frac{1}{2}} \cdot 1,04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-\frac{1}{2}}$  es posible obtener los valores individuales de ambas constantes.

Resolviendo la ecuación se encuentra:

$$k_{1a} (228^\circ\text{C}) = 2,70 \times 10^{-6} \text{ torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$y \quad k^* (228^\circ\text{C}) = 1,71 \times 10^{-5} \text{ torr}^{-\frac{1}{2}} \text{ min}^{-1}$$

250 °C

A esta temperatura la velocidad de la reacción térmica es



mucho mayor y para que sea relativamente despreciable respecto de la fotoquímica se deben considerar solamente experiencias con presiones de  $F_2O$  bajas (alrededor de 20 torr) y entonces la corrección a aplicar es pequeña y los ensayos se pueden considerar prácticamente fotoquímicos. La experiencia 65 reúne esas condiciones y a partir de sus resultados se puede calcular la relación  $k_2/k_4^{1/2}$ . En ese caso la corrección por descomposición térmica asciende a 3,5 y 3,8% de la velocidad total.

En la tabla IV) se presentan los datos correspondientes. Mediante cálculos similares a los efectuados a 228 °C, se obtuvo el valor medio:

$$k_2/k_4^{1/2} = 2,08 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1/2} \quad (250 \text{ }^\circ\text{C})$$

Tabla IV

Valores de  $k_2/k_4^{1/2}$  de datos fotoquímicos a 250 °C

N	$\overline{P_{F_2O}}$	$\overline{P_{F_2}}$	$I_{\text{abs}}(F_2O)$	$I_{\text{abs}}(F_2)$	$M'$	$v_{\text{exp}}$	$v_{\text{fot}}$	$k_2/k_4^{1/2} 10^2$ $\text{min}^{-1/2}$
65	19,1	1,3	0,090	0,049	21,24	0,190	0,125	2,26
	16,1	4,3	0,078	0,161	23,2	0,110	0,107	1,90

Además de los ensayos donde se midió la velocidad inicial

de la descomposición térmica sola a distintas presiones de  $F_2O$ , se calcularon valores de  $k_{1a}$  y  $k^*$  en forma totalmente independiente de los determinados a partir de experiencias fotoquímicas.

Se utilizó la ecuación (Ib) transformada para el caso en que  $M = M'$ , aproximación completamente válida en dichas condiciones:

$$-\frac{d[F_2O]}{dt} \text{ térm} = k_{1a} + \frac{k^* [F_2O]^{\frac{1}{2}}}{[M]}$$

y con los resultados de las medidas realizadas en los ensayos 49, 51 y 59 se graficó  $v_{\text{exp}}/F_2O[M]$  vs.  $[F_2O]^{\frac{1}{2}}/[M]$  y se obtuvieron de la ordenada al origen y pendiente respectivamente los valores de  $k_{1a}$  y  $k^*$ :

$$k_{1a} (250^\circ C) = 1,94 \times 10^{-5} \text{ torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k^* (250^\circ C) = 0,74 \times 10^{-4} \text{ torr}^{-\frac{1}{2}} \text{ min}^{-1}$$

de los cuales resulta para la relación  $k_2/k_4^{\frac{1}{2}}$  un valor:

$$k_2/k_4^{\frac{1}{2}} = 2,02 \times 10^{-2} \text{ min}^{-\frac{1}{2}} (250^\circ C)$$

que concuerda muy bien con el obtenido en experiencias fotoquímicas.

272 °C

A esta temperatura es imposible bajar tanto la presión de  $F_2O$  como para educir suficientemente la reacción térmica; ésta siempre acompaña a la fotoquímica y por lo tanto las constantes sólo pudieron ser calculadas de mediciones de la descomposición térmica sola a diferentes presiones.

Como las experiencias fueron realizadas en  $R_{III}$  se aplicó la corrección por la influencia del espacio muerto.

Los resultados de los ensayos 82, 83, 84 y 85 en los cuales se midió la velocidad de la descomposición térmica a 272°C se graficaron en forma similar a la efectuada a 250°C y de allí se obtuvieron los valores de  $k_{1a}$  y  $k^*$  :

$$k_{1a} = 0,67 \times 10^{-4} \text{ torr}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (272^\circ\text{C})$$

$$k^* = 0,29 \times 10^{-3} \text{ torr}^{-\frac{1}{2}} \text{ min}^{-1} \quad (272^\circ\text{C})$$

y luego el cociente  $k_{1a}/k_4^{\frac{1}{2}}$  vale:

$$k_{1a} / k_4^{\frac{1}{2}} = 3,54 \times 10^{-2} \text{ min}^{-\frac{1}{2}} \quad (272^\circ\text{C})$$

Debido a la dispersión de puntos en el gráfico la exactitud de estos valores es del orden del 10 %.

Si bien las constantes se obtuvieron a partir de un número reducido de datos y en condiciones extremas donde no había descomposición fotoquímica o donde la reacción térmica era despreciable, se lograron resultados satisfactorios al reemplazar sus valores en la ecuación I y recalcular todos los ensayos realizados, aun aquéllos en los cuales ambos procesos son simultáneos y también los efectuados con agregado adicional de flúor o gases inertes.

En las tablas V, VI y VII se comparan las velocidades calculadas con las experimentales. En esas tablas  $\overline{F_2O}$ ,  $\overline{F_2}$  y  $\overline{O_2}$  significan los valores medios de las presiones de los gases respectivos,  $N_2$  la presión de nitrógeno agregado,  $M$  y  $M'$  las sumas de las presiones parciales efectivas para los procesos 1a) y 4) del mecanismo respectivamente,  $I_{abs}(F_2O)$  e  $I_{abs}(F_2)$  la luz absorbida por el  $F_2O$  y  $F_2$ , y  $v_{exp.}$  y  $v_{calc.}$  las velocidades totales experimental y la calculada con la ecuación I. Como siempre las presiones están dadas en torr y las velocidades e intensidades de luz en torr/min., todo a la temperatura del ensayo. En cada tabla se indica además el reactor utilizado y la intensidad de luz  $I_0$ . Las velocidades de los ensayos efectuados en  $R_{III}$  fueron corregidos por la influencia del espacio muerto aplicando los factores que ya se mencionaron.

Tabla V

Ensayos a 228 °C

$R_{II} ; I_0 = 0,225 \text{ torr / min}$

N	$F_2^0$	$F_2$	$\overline{O_2}$	$N_2$	M	$M'$	$I_{abs}(F_2O)$	$I_{abs}(F_2)$	$V_{exp.}$	$V_{calc.}$
53	49,4	2,1	1,05		52,11	52,86	0,230	0,078	0,28	0,28
	45,5	6,0	3,00		53,24	55,40	0,212	0,224	0,24	0,26
61	48,6	2,0	1,00		51,18	51,90	0,226	0,076	0,266	0,27
	44,6	6,0	3,00		52,34	54,50	0,208	0,224	0,266	0,26
62	47,4	2,1	1,05		50,11	50,86	0,221	0,078	0,28	0,26
	43,5	6,0	3,00		51,24	53,40	0,203	0,224	0,24	0,25
68	19,3	1,7	0,85		21,50	22,10	0,0898	0,064	0,113	0,107
	16,3	4,7	2,35		22,37	24,05	0,0758	0,176	0,087	0,094
69	19,5	50,8	0,55		52,72	71,02	0,0907	1,90	0,110	0,127
	16,8	53,5	1,90		53,52	72,72	0,0781	2,00	0,107	0,110
70	19,9	50,7	0,80	49,7	88,74	106,94	0,0826	1,89	0,107	0,125
	16,8	53,8	2,35	49,7	89,65	108,95	0,0781	2,01	0,100	0,106
71	17,9	48,8	0,75	72,6	101,62	119,17	0,0833	1,83	0,100	0,111
	15,2	51,5	2,10	72,6	102,43	120,93	0,0707	1,82	0,080	0,086

Table VI

Ensayos a 250 °C

$R_{II} ; I_0 = 0,225 \text{ torr/min}$

N	$\overline{F_2^0}$	$\overline{F_2}$	$\overline{O_2}$	M	M'	$I_{abs}(F_2O)$	$I_{abs}(F_2)$	$V_{exp.}$	$V_{cal.}$
50	49,1	2,1	1,05	51,51	52,56	0,231	0,078	0,42	0,35
	45,2	6,0	3,00	52,95	55,10	0,212	0,224	0,36	0,33
	42,2	9,0	4,50	53,52	57,05	0,198	0,336	0,24	0,31
55	48,0	1,8	0,90	50,32	50,97	0,225	0,067	0,36	0,34
	44,5	5,3	2,65	51,34	53,24	0,209	0,198	0,34	0,32
58	49,9	1,8	0,90	52,22	52,97	0,235	0,067	0,36	0,35
	46,4	5,3	2,65	53,24	55,14	0,218	0,198	0,34	0,34
64	48,7	1,7	0,85	50,59	51,50	0,229	0,064	0,34	0,34
	45,4	5,0	2,50	51,55	53,55	0,213	0,187	0,32	0,32
65	19,1	1,3	0,65	20,77	21,24	0,0697	0,049	0,130	0,127
	18,1	4,3	2,15	21,55	23,20	0,0755	0,161	0,113	0,113
66	19,1	31,3	0,65	40,04	51,24	0,0697	1,17	0,130	0,160
	15,0	34,4	2,20	40,35	53,25	0,0751	1,25	0,120	0,135

Continúa///

Continuación Tabla VI:

$$R_{III} \cdot I_0 = 0,669 \text{ torr/min}$$

N	$\overline{F_{20}}$	$\overline{F_2}$	$\overline{O_2}$	M	M'	$I_{abs}(F_2O)$	$I_{abs}(F_2)$	$V_{exp.}$ corr.	$V_{calc.}$
75	17,8	1,8	0,90	20,12	20,77	0,246	0,197	0,37	0,30
	14,8	4,8	2,40	20,99	22,72	0,205	0,525	0,24	0,26
76	20,6	1,7	0,85	22,80	23,41	0,285	0,186	0,82	0,35
	17,4	4,9	2,45	23,72	25,48	0,241	0,536	0,28	0,31
77	36,1	3,3	1,65	40,86	41,54	0,500	0,301	0,67	0,62
	31,2	6,2	4,10	41,76	44,73	0,432	0,603	0,55	0,56

Tabla VII

Ensayos a 272 °C

RIII ;  $I_0 = 0,669 \text{ torr / min}$

N	F <sub>2</sub> O	F <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	M	M'	I <sub>abs</sub> (F <sub>2</sub> O)	I <sub>abs</sub> (F <sub>2</sub> )	V <sub>exp</sub> corr.	V <sub>calc</sub>
79	20,4	2,1	1,05	23,10	23,86	0,285	0,230	0,43	0,43
	16,6	5,9	2,95	24,21	26,33	0,282	0,646	0,36	0,36
80	38,0	2,1	1,05	40,70	41,46	0,531	0,230	0,86	0,86
	34,0	6,1	3,05	41,86	44,06	0,477	0,668	0,79	0,77
81	7,3	1,8	0,90	9,63	10,27	0,108	0,197	0,12	0,15
86	37,6	3,1	1,55	41,61	42,72	0,527	0,339	0,80	0,88
	32,4	6,3	4,15	43,12	45,10	0,454	0,910	0,72	0,75



La concordancia entre la velocidad experimental y la calculada aplicando la ecuación I es buena a todas las temperaturas, lo cual indica que el mecanismo propuesto se corresponde con el proceso de descomposición del  $F_2O$ . Con esto quedó probado que con toda seguridad hay una reacción entre los átomos de flúor y las moléculas de  $F_2O$  y que esta reacción sea apreciable recién a temperaturas por encima de  $200^{\circ}C$  evidencia que su energía de activación es relativamente elevada. Su valor fue calculado usando los resultados experimentales.

### G) Energías de activación

Empleando los datos de  $k_2/k_4^{1/2}$  obtenidos de los ensayos fotoquímicos puros y los valores de  $k_{1a}$  y  $k^*$  extraídos de las medidas de la descomposición térmica sola, entre los cuales se demostró que hay correspondencia, se calcularon las energías de activación de la reacción 2) responsable de la cadena y del proceso de activación 1a.)



Siendo

$$\begin{aligned} k_2/k_4^{1/2} = k^*/k_{1a}^{1/2} &= 1,04 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1/2} & \text{a } 225^{\circ}C \\ &= 2,08 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1/2} & \text{a } 250^{\circ}C \\ &= 3,54 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1/2} & \text{a } 272^{\circ}C \end{aligned}$$

y

resulta un valor medio

$$E_2 - \frac{1}{2} E_4 = (15,1 \pm 1,0) \text{ kcal mol}^{-1}$$

Aceptando que la recombinación de átomos de flúor para dar  $F_2$  con  $F_2O$  como tercer cuerpo alcanza una energía de activación negativa de alrededor de  $1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , se obtiene que:

$$E_2 = (15,1 - 1,0) - (0,75 \pm 0,5)$$

$$E_2 = (14,3 \pm 1,5) \text{ kcal mol}^{-1}$$

Mientras que para las energías de activación  $E_{1a}$  y  $E^*$  resultaron los siguientes valores:

$$E_{1a} = (39,7 \pm 1,5) \text{ kcal mol}^{-1}$$

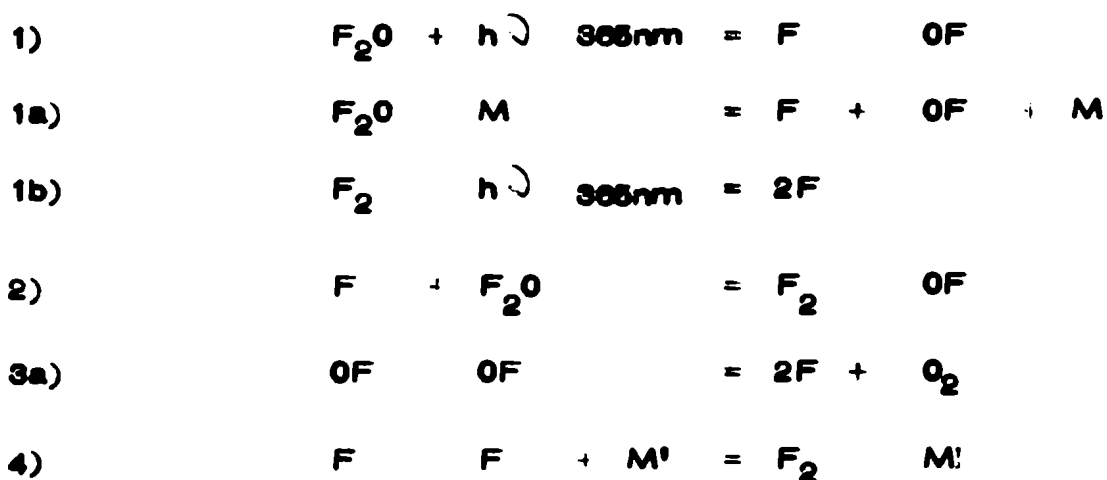
$$E^* = (34,9 \pm 1,0) \text{ kcal mol}^{-1}$$

En la investigación realizada en este Instituto<sup>8)</sup> acerca de la descomposición térmica del  $F_2O$  en reactores metálicos y a temperaturas y presiones más altas se encontró para  $E_2$  un valor de  $(13,7 \pm 1,0) \text{ kcal mol}^{-1}$ , que concuerda muy bien con el obtenido de nuestros datos fotoquímicos, y para  $E_{1a}$  un valor de  $(38,4 \pm 0,5) \text{ kcal mol}^{-1}$  que también coincide con el nuestro dentro del error experimental. Sin embargo es posible que el dato de Czarnowski y Schumacher de  $k_{1a}$

sea más preciso ya que fue determinado de un número grande de experiencias y de un intervalo de temperaturas también más amplio.

## V - DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Con los datos presentados hasta ahora se demostró que el mecanismo de reacción propuesto, que se transcribe a continuación, es un modelo posible de la secuencia de reacciones que ocurren en la descomposición del  $F_2O$  tanto térmica como fotoquímica:



Con las constantes determinadas se pudieron predecir los resultados de todos los ensayos dentro de un error en general no mayor del 10% y se obtuvieron valores de energías de activación de los pasos 1a) y 2) en concordancia muy buena con los resultados del estudio de la descomposición térmica <sup>8)</sup>.

Se analizará ahora la posibilidad de que la reacción 3) ocurra por el paso 3b) formando moléculas  $F_2$  en lugar de átomos de flúor:



En los trabajos publicados hasta la actualidad acerca de la descomposición térmica <sup>1),9)</sup> y fotoquímica <sup>2)</sup> en los cuales las condiciones de trabajo hacían que el paso 2) fuera despreciable, las dos alternativas eran absolutamente indistinguibles desde el punto de vista cinético y en otros trabajos donde se habla de un posible mecanismo en cadena <sup>11), 12) y 13)</sup> tampoco se presentan datos concluyentes.

En este caso como la velocidad de descomposición depende de la concentración estacionaria de átomos de F aparece la posibilidad de distinguir mediante datos cinéticos si el proceso ocurre por 3a) o 3b).

Así como un aumento de la eficiencia cuántica  $\Phi$  por encima del valor 1 indica que hay moléculas de  $F_2O$  que se descomponen debido a la reacción 2), cuando  $\Phi$  sobrepasa el valor 2 significa que aparte del proceso primario, existe además una fuente extra de átomos de flúor y por lo tanto prueba que la etapa 3) ocurre por la vía 3a).

Esta forma tan directa y concluyente de decidir entre las dos posibilidades quedó excluida porque lamentablemente las eficiencias cuánticas experimentales más altas fueron de alrededor de 1,5 molec/h<sup>2</sup> .

Ya se discutieron en la parte IV las razones que fijaron los límites de las condiciones de trabajo: cómo ni el aumento de temperatura, ni la variación de la presión del reactivo, de la presión total, ni de la intensidad de luz, fueron medios suficientemente efectivos co-

mo para alcanzar los valores altos de  $\phi$  que se buscaban.

Ante este hecho, se procedió a analizar detalladamente la ecuación de velocidad que se deriva del mecanismo con la etapa 3b), que llamaremos mecanismo B. Considerando la hipótesis de estado estacionario se obtiene para la concentración de átomos de flúor:

$$[F^{\bullet}] = \frac{-k_2[F_2O] + k_2^2[F_2O]^2 + \left[ 8k_4[M^{\bullet}](k_{1a}[F_2O][M] + I_{abs}F_2O + 2I_{abs}F_2) \right]^{\frac{1}{2}}}{4k_4[M^{\bullet}]}$$

y para la velocidad de descomposición:

### MECANISMO B

$$-\frac{d[F_2O]}{dt} = I_{abs}(F_2O) + k_{1a}[F_2O][M] + \left\{ \frac{k_2^2[F_2O]^2}{4k_4[M^{\bullet}]} + \frac{k_2[F_2O]}{4k_4[M^{\bullet}]} \left[ k_2^2[F_2O]^2 + 8k_4[M^{\bullet}](k_{1a}[F_2O][M] + I_{abs}F_2O + 2I_{abs}F_2) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Comparando ésta con la que se deduce del mecanismo A (con 3a):

### MECANISMO A

$$-\frac{d[F_2O]}{dt} = I_{abs}(F_2O) + k_{1a}[F_2O][M] + \frac{k_2[F_2O]^{\frac{1}{2}}}{k_4[M^{\bullet}]} \left[ k_{1a}[F_2O][M] + I_{abs}(F_2O) + I_{abs}(F_2) \right]^{\frac{1}{2}}$$

se observa que la diferencia entre ambas expresiones aparece en el tercer término, que es el término responsable de la cadena.

Los valores experimentales indican que ni aun a la temperatura más alta ( 272 °C ) la magnitud de este término alcanza a ser del orden de la mitad del primero, o sea, de la intensidad de luz absorbida . Si a esto sumamos la presencia de la descomposición térmica resulta evidente que el término que encierra la diferencia entre los dos mecanismos tiene siempre un peso relativo muy reducido.

Siendo las ecuaciones de velocidad tan complejas y la diferencia entre ambas tan pequeña en valor numérico, es lógico que dentro de un error experimental del 10% las dos sean indistinguibles. Es necesario destacar que ésta es la principal razón por la cual no se pudo concluir en forma terminante de los datos experimentales acerca del paso 3a.) o el 3b).

Por supuesto se intentaron varios tratamientos para resolver el problema.

Comparando las expresiones de eficiencia cuántica derivadas de los dos mecanismos,  $\Phi_A$  y  $\Phi_B$ , en el caso más simple en que no hay iniciación térmica, ni  $F_2$  presente que por absorción de luz genere átomos de  $F$ , se ve que ambas tienen distintos límites:

///

$$\bar{\Phi}_A = 1 + \frac{k_2 [F_2O]}{k_4^{1/2} [M]^{1/2} I_{abs}(F_2O)^{1/2}} \quad 1 \leq A \leq \infty$$

$$\bar{\Phi}_B = 1 + \frac{1}{1 + \left\{ \frac{-1 + \left[ 1 + \frac{8 k_4 [M] I_{abs}(F_2O)}{k_2^2 [F_2O]^2} \right]^{1/2}}{2} \right\}}$$

$1 \leq B \leq 2$

Ya se indicó que si bien se buscaron las condiciones experimentales donde la eficiencia cuántica tuviera valores cercanos o mayores que 2, los más altos encontrados fueron del orden de 1,5 molec./hν resultado compatible tanto con  $\bar{\Phi}_A$  como con  $\bar{\Phi}_B$ .

Tampoco mediante observaciones cualitativas es posible distinguir entre ambas alternativas. Los ensayos indicaron que en ausencia de gases inertes agregados, la eficiencia cuántica no depende de la presión de  $F_2O$  y este hecho satisface las dos expresiones de  $\bar{\Phi}$ , ya que como  $[F_2O] = [M]$  e  $I_{abs}(F_2O)^{1/2}$  es proporcional a  $[F_2O]^{1/2}$  se obtiene que tanto  $\bar{\Phi}_A$  como  $\bar{\Phi}_B$  son independientes de  $F_2O$ .



También los dos mecanismos concuerdan con el resultado experimental que la eficiencia cuántica decrece cuando se aumenta  $[M']$ , o sea, la presión total.

El recurso de disminuir la intensidad de luz incidente como surgirían las expresiones de  $\bar{\Phi}_A$  y  $\bar{\Phi}_B$  no conduce a resultados positivos porque pronto se llega al límite en que la descomposición térmica es más importante que la fotoquímica.

Así, se debe aceptar que experimentalmente es imposible alcanzar eficiencias cuánticas mayores, y la zona donde sería posible diferenciar los dos mecanismos es inalcanzable.

Otro intento efectuado fue probar la ecuación de velocidad del esquema B frente a los datos experimentales usando una aproximación que la hiciera más manejable: se desarrolló la raíz cuadrada en serie de potencias y se tomaron los primeros términos.

El desarrollo en serie de  $(1+x)^{1/2} = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \frac{1}{16}x^3 - \dots$  converge para  $|x| < 1$  que en este caso equivale a presiones de  $F_2O$  mayores que 5 torr en todo el rango de temperatura usado.

Por supuesto se consideró nuevamente el caso simple en que la descomposición térmica es despreciable, que el  $F_2$  presente no se fotoliza, y que  $[M'] = [F_2O]$ . La ecuación resultante, donde  $K = k_2/k_4^{1/2}$  es la siguiente:

$$-\frac{d [F_2O]}{d t} = I_{abs}(F_2O) + \frac{K [F_2O]^{\frac{1}{2}} I_{abs}(F_2O)^{\frac{1}{2}}}{2} - \frac{K^2 [F_2O]}{4} + \frac{K^3 [F_2O]^{3/2}}{16 I_{abs}(F_2O)^{\frac{1}{2}}} - \dots$$

Debido a que hay muy pocos datos experimentales que cumplan todos los requisitos supuestos no se puede resolver el polinomio y encontrar el valor de K.

Una forma indirecta de probar la validez de esa ecuación consiste en substituir en ella los datos de K calculados de los resultados de las experiencias suponiendo válido el mecanismo A y ver si la satisfacen.

Como era de esperar, debido a los pequeños valores del término decisivo, esta representación también resultó perfectamente posible dentro del límite del error experimental. Luego, si las constantes derivadas del mecanismo A también satisfacen al B, ambos son indistinguibles por este procedimiento.

Analizando el problema desde otro punto de vista: la concentración estacionaria de átomos de flúor es la que determina el peso del tercer término de la ecuación de velocidad:

$$-\frac{d [F_2O]}{d t} = I_{abs}(F_2O) + k_{1a} [F_2O] [M] + k_2 [F_2O] [F^{\cdot}]$$

Esta concentración no puede aumentarse mucho variando las condiciones porque la recombinación de átomos de F (paso 4), con la que compete, es muy rápida. El incremento de  $[F^{\cdot}]$  más efectivo se logra cuando se utiliza en los ensayos una presión adicional de  $F_2$  que por fotólisis produce átomos F.

Si se comparan dos ensayos realizados en iguales condiciones, con y sin agregado de  $F_2$ , se limita la observación al efecto directo que aparece en la velocidad debido al paso 2), ya que los dos primeros términos son iguales en ambos casos. Esto fue calculado para los ensayos 68 y 69, realizados a 228 °C donde la reacción térmica es despreciable, y se encontró que la relación de sus velocidades está en mejor acuerdo con los resultados del mecanismo A. De la última ecuación citada se obtiene que:

$$\frac{[v_{exp.} - I_{abs}(F_2O)]_{69}}{[v_{exp.} - I_{abs}(F_2O)]_{68}} = \frac{[k_2 [F_2O] [F^{\cdot}]]_{69}}{[k_2 [F_2O] [F^{\cdot}]]_{68}} = \frac{[F^{\cdot}]_{69}}{[F^{\cdot}]_{68}}$$

El valor experimental determinado resultó ser:

$$\frac{[v_{exp.} - I_{abs}(F_2O)]_{69}}{[v_{exp.} - I_{abs}(F_2O)]_{68}} = 1,52$$

mientras que aplicando las ecuaciones de  $[F^\bullet]$  correspondientes a cada mecanismo se obtuvo:

$$A) \frac{[F^\bullet]_{69}}{[F^\bullet]_{68}} = \frac{\left[ \frac{I_{abs}(F_2O) + I_{abs}(F_2)}{[M^\bullet]} \right]^{1/2}_{69}}{\left[ \frac{I_{abs}(F_2O) + I_{abs}(F_2)}{[M^\bullet]} \right]^{1/2}_{68}} = 1,63$$

$$B) \frac{[F^\bullet]_{69}}{[F^\bullet]_{68}} = \frac{\left[ \frac{[F_2O]}{[M^\bullet]} + \frac{1}{[M^\bullet]} [F_2O]^2 + \frac{8[M^\bullet]}{K^2} (I_{abs}(F_2O) + 2 I_{abs}(F_2)) \right]^{1/2}_{69}}{\left[ \frac{[F_2O]}{[M^\bullet]} + \frac{1}{[M^\bullet]} [F_2O]^2 + \frac{8[M^\bullet]}{K^2} (I_{abs}(F_2O) + 2 I_{abs}(F_2)) \right]^{1/2}_{68}}$$

" = 2,08

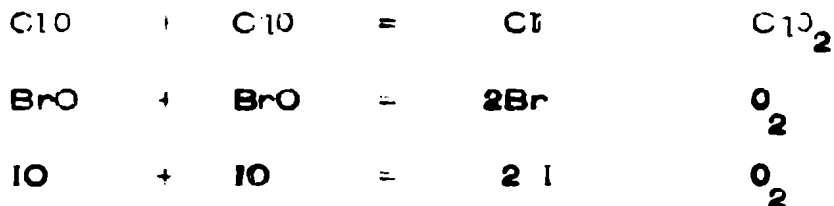
Una vez más se ve que la diferencia entre 1,63 y 2,08 es menor que la diferencia respecto del valor experimental, y si bien el resultado del mecanismo A se acerca más, no se puede extraer de aquí una prueba final.

De este modo se llega a concluir que debido a la complejidad del sistema y el método experimental usado, en nuestros ensayos no es posible decidir de datos fotoquímicos puros si los radicales OF reaccionan de acuerdo al esquema 3a) o al 3b).

Sin embargo, caben destacarse dos hechos muy importantes de los cuales se infiere que la recombinación origina átomos de flúor.

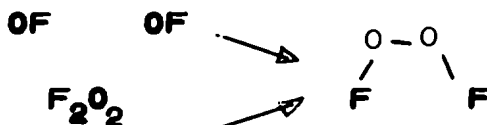
La reacción entre los radicales OF ya fue estudiada previamente <sup>20), 21)</sup> y los datos cinéticos indican que se trata de una reacción sumamente rápida ( $k \sim 2 \cdot 10^{13}$  cc mol<sup>-1</sup> seg<sup>-1</sup>). Del análisis de los resultados experimentales <sup>20)</sup> se dedujo que los productos son átomos de flúor, pero la evidencia no es directa.

Las reacciones análogas de los radicales oxihalogenados ClO, BrO e IO producen átomos de halógeno <sup>22)</sup>,



Analizando el caso particular de los radicales OF se encuentran argumentos tanto estructurales como cinéticos a favor de la formación de átomos y no de moléculas de flúor.

La estructura del estado de transición de la reacción bimolecular entre los radicales OF debe ser análoga a la de la descomposición térmica del dióxido de diflúor, F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



En el  $F_2O_2$  la unión O-O es mucho más estable que en  $H_2O_2$ ; esto fue explicado por Pimental<sup>23)</sup> teniendo en cuenta que en la molécula de  $O_2$  existen 2 electrones en un orbital antiligante. En el  $F_2O_2$  la electronegatividad de los átomos de flúor disminuye la densidad electrónica en esos orbitales estabilizando la unión O-O.

La molécula de  $F_2$  tiene cuatro electrones en un orbital antiligante de modo que, si el argumento es válido para explicar la estabilidad de la unión O-O, en el  $F_2O_2$ , también lo debe ser para impedir la formación simultánea de un enlace F-F.

En consecuencia, la energía potencial del complejo trapezoidal precursor de la eliminación de una molécula  $F_2$  del  $F_2O_2$  debe ser más alta que la asociada a la de un complejo abierto.

El paso inicial de la descomposición térmica del  $F_2O_2$  es<sup>24)</sup>:



y tiene una energía de activación de  $17,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ , mientras que la recombinación de los radicales OF es exotérmica en 36 kcal:



de modo que el intermediario, que tiene un exceso de energía, podría disociarse por alguna vía diferente a la de la descomposición térmica. Sin embargo la eliminación de una molécula de  $F_2$  implica un complejo cíclico y por lo tanto un factor preexponencial más bajo. Asimismo, co

mo hemos visto, se requiere una energía de activación más alta y en consecuencia este proceso debe ser descartado.

Con respecto a la reacción 2)  $F + F_2O = F_2 + OF$  se puede estimar el factor preexponencial de  $k_2$  si se da un valor plausible a  $k_4$ , si bien ahora un cálculo exacto de  $A_2$  no es posible debido a que la velocidad de recombinación de los átomos de flúor no ha sido medida en presencia de  $F_2O$  como tercer cuerpo.

Tomando un valor de  $k_4 = 10^{14} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-2} \text{ seg}^{-1}$  (25) independiente de la temperatura entre 501 y 545 K se obtiene la siguiente expresión de Arrhenius:

$$\log k_2 (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}) = (10,37 \pm 0,10) - (14900 - 1800/4,57 T)$$

Las energías de activación de las reacciones de abstracción de átomos de flúor, aun siendo generalmente exotérmicas, son superiores a las 10 kcal. Como ejemplos de este tipo de reacciones se pueden citar:

				$E_a$ kcal	Ref
$CH_3$	$+ SF_6$	$= CH_3F$	$+ SF_5$	14,1	26
$NF_2$	$+ F_2O$	$= NF_3$	$+ OF$	22,5	27
$FSO_3$	$+ F_2$	$= F_2SO_3$	$+ F$	14,7	28

que muestran que el valor obtenido para  $E_2$  es plausible.

Si bien el valor asignado a  $k_4$  está en razonable acuerdo con las velocidades específicas de recombinación de átomos de I y Br

en presencia de argón, la identidad del tercer cuerpo tiene un efecto muy importante. Así para los átomos de todo la velocidad de recombinación en presencia de  $I_2$  es 300 veces mayor que para argón.

Es necesario tener en cuenta esta observación cuando se de sea comparar los parámetros cinético obtenidos para  $k_2$  con datos de reacciones similares .

Valores típicos de A para reacciones de abstracción entre átomos y moléculas oscilan alrededor de  $10^{14} \pm 0,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$  (29).

El valor obtenido para  $A_2$  aparenta ser sensiblemente más bajo que lo esperado, lo cual puede deberse a un efecto particular de esta reacción o a la incertidumbre en la estimación de  $k_4$ .



## VI - CONCLUSIONES

Se estudió la cinética de la descomposición fotoquímica del monóxido de difluor hasta temperaturas de 272 °C.

Esta investigación constituyó una prueba importante en la interpretación del proceso de la descomposición térmica unimolecular del reactivo.

Se encontró que por encima de 200 °C la eficiencia cuántica de la fotólisis del F<sub>2</sub>O aumenta ligeramente con la temperatura por la reacción con átomos de flúor, que también participa en la descomposición térmica:



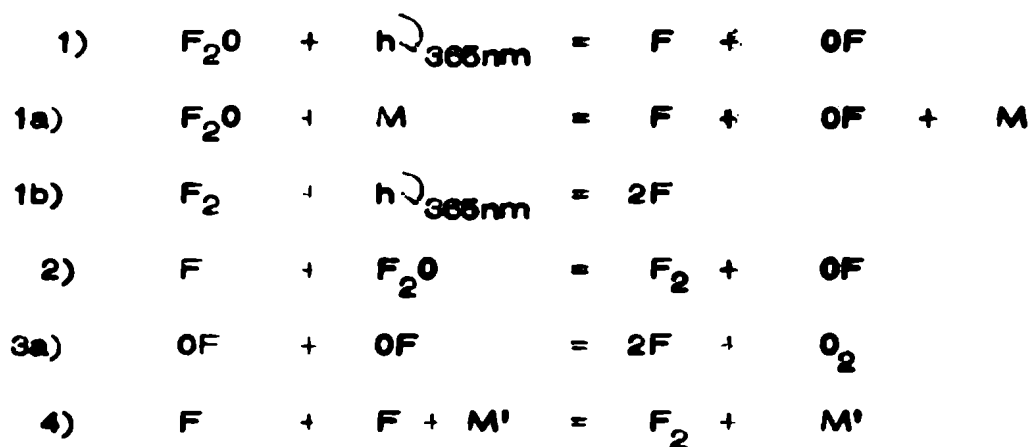
Sin embargo, la contribución de este paso siempre es pequeña debido a su gran energía de activación. Esta última fue calculada a partir de los datos experimentales:

$$E_2 = (14,3 \pm 1,5) \text{ kcal mol}^{-1}$$

A las temperaturas en que la fotólisis fue estudiada, la descomposición térmica del F<sub>2</sub>O es apreciable. Su contribución no puede descontarse de las velocidades totales medidas porque no es un proceso independiente de la reacción fotoquímica, debido a que los átomos de flúor formados en las dos iniciaciones luego participan en el paso 2) y subsiguientes. Por lo tanto ambas descomposiciones debieron estudiarse simultáneamente.

Se encontró que el aumento de la eficiencia cuántica de la reacción fotoquímica aislada con la temperatura es independiente de la presión de  $F_2O$ . El agregado de gases inertes y el aumento de la intensidad de luz tienen un efecto negativo.

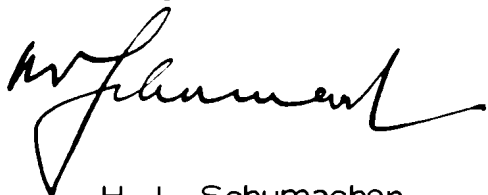
Con el siguiente mecanismo se interpretaron cuantitativamente todos los resultados experimentales:



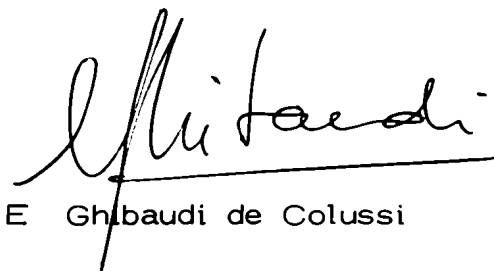
Para la energía de activación del proceso 1a) se calculó el valor:

$$E_{1a} = (39,7 \pm 1,5) \text{ kcal mol}^{-1}$$

Si bien de los resultados experimentales no se obtuvo una prueba decisiva acerca de la recombinación de los radicales OF, se presentan hechos a favor de la formación de  $O_2$  y  $2F$ .



H.J. Schumacher



E. Ghislaudi de Colussi

VII - BIBLIOGRAFIA

- 1) W. Koblitz y H. J. Schumacher  
Z.physik.Chem. B 26 (1934) 288
- 2) a) R. Gatti, E.H. Staricco, J.E. Sicre y H.J. Schumacher  
Z.physik.Chem. N.F. 35 (1962) 343  
b) Ibid. An.Asoc.Quim.Arg. 52 (1964) 161
- 3) K.J. Laidler 'Theories of chemical reaction rates', Mc Graw Hill, New York, (1969)
- 4) A.G. Strong Chem. Rev. 63 (1963) 607
- 5) O. K. Rice 'Energy transfer in gases', Solvay Institute, Interscience Publishers, New York, (1962)
- 6) O. K. Rice Monatshefte f. Chem., 90 (1959) 330
- 7) J. Troe y H.Gg.Wagner  
Ber.Bunsenges.physik.Chem. 71 (1967) 937
- 8) a) J.Czarnowski y H. J. Schumacher  
Chem.Phys.Letters 17 (1972) 235  
b) Ibid. Z.physik.Chem. (en prensa)
- 9) J. Troe, H.Gg.Wagner y G. Weden  
Z.physik.Chem. N.F. 56 (1967) 238

- 10) L. Dauerman, G. Salsar y Y.A. Tajima  
J. Phys.Chem. 71 (1967) 3999
- 11) J. A. Blauer y W.C. Solomon  
J. Phys. Chem. 72 (1968) 2307
- 12) W.E. Solomon, J.A. Blauer y F.C. Jaye  
J. Phys. Chem. 72 (1968) 2311
- 13) M.C. Lin y S.H. Bauer  
J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 7737
- 14) H. Henrici, M.C. Lin y S.H. Bauer  
J. Chem. Phys. 52 (1970) 5834
- 15) R. Gatti, E.H. Staricco, J.E. Sicre y H. J. Schumacher  
Z. physik. Chem. N.F. 36 (1963) 211
- 16) I.J. Solomon, A.J. Kacmarek y J. Raney  
J. Phys. Chem. 72 (1968) 2262
- 17) A. Glissman y H.J. Schumacher  
Z. physik. Chem. B 24 (1934) 328
- 18) I.V. Nikitin y V. Ya. Rosolovskii  
Russian Chem. Rev. 40 (1971) 889
- 19) K.F. Preston y R.J. Cvetanovic  
'Comprehensive Chemical Kinetics', Vol.4  
(edt. por C.H. Bamford y C.F.H. Tipper),  
(1972) 117.

- 20) H.Gg.Wagner, C. Zetzsch y J. Warnatz  
Ber.Bunsenges.physik.Chem. 76 (1972) 526
- 21) M.A.A. Clyne y R.T. Watson  
Chem.Phys.Letters 12 (1971) 344
- 22) I.M. Campbell y D.L. Baulch en 'MTP International Review of  
Science', Physical Chemistry, Series I, Vol.9  
Chemical Kinetics, editor del volumen J.C. P<sub>o</sub>  
lanyi, pág. 45. Butterworths University Park  
Press, Oxford (1972).
- 23) R.D. Sprotley y G.C. Pimentel, J.Amer. Chem. Sec., 88 (1968) 2394.
- 24) a) H.J. Schumacher y P. Friech, Z.physik. Chem., B 37 (1967) 1  
b) S.W. Benson y H.E. O'Neal en 'Kinetic Data on Gas Phase Unimo-  
lecular Reactions' NSRDS-NBS 21 (1970).
- 25) A.C. Lloyd, Int.J. Chem. Kinetics 3 (1971) 39
- 26) A.F. Trotman-Dickenson y G.S. Milne 'Tables of Bimolecular Gas  
Reactions' NSRDS- NBS 9 (1967)
- 27) M. Rubinstein, J.E. Sice y H.J.Schumacher, Z.physik. Chem.  
N.F., 48 (1964) 64.
- 28) E.Castellano y H.J.Schumacher, Z.physik. Chem. N.F., 44 (1966) 57.
- 29) S.W. Benson, 'Thermochemical Kinetics', John Wiley and Sons,  
N.Y. (1968).