

Tesis de Posgrado

La cinética y el mecanismo de la descomposición fotoquímica del hipoclorito de trifluorometilo en presencia de monóxido de carbono

Dicelio, Lelia Elina

1979

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

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

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

Cita tipo APA:

Dicelio, Lelia Elina. (1979). La cinética y el mecanismo de la descomposición fotoquímica del hipoclorito de trifluorometilo en presencia de monóxido de carbono. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1595_Dicelio.pdf

Cita tipo Chicago:

Dicelio, Lelia Elina. "La cinética y el mecanismo de la descomposición fotoquímica del hipoclorito de trifluorometilo en presencia de monóxido de carbono". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1979.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1595_Dicelio.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Tesis 1595

v. 2

ej. 1

U N I V E R S I D A D D E B U E N O S A I R E S

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

LA CINETICA Y EL MECANISMO DE LA DESCOMPOSICION

FOTOQUIMICA DEL HIPOCLORITO DE TRIFLUORMETANO EN

PRESENCIA DE MONOXIDO DE CARBONO

* * *

Tesis presentada para optar al Título de :

Doctor en QUIMICA - ORIENTACION QUIMICA FISICA

lelia e. dicelio

- 1979 -



Buenos Aires, 4 de septiembre de 1979.-

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

En la fecha, la Sub-Comisión de Doctorado del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, presentó dos (2) ejemplares del trabajo final de Tesis, de la Licenciada LELIA ELINA DICELIO, a sus efectos.-


NORA TELESCA
SUB-JEFE
Dpto. DE ALUMNOS





Buenos Aires, 7 de septiembre de 1979.-

Pase al Jurado designado, a fin de que se sirva considerar el presente trabajo de Tesis.


DR. EDGARDO R. GARCÍA PULO
SECRETARIO ACADEMICO ADJUNTO

Buenos Aires, 18 de octubre de 1979.

En la fecha, el Jurado designado, procedió a considerar el presente trabajo de Tesis, resolviendo aceptarlo.

U N I V E R S I D A D D E B U E N O S A I R E S

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

LA CINETICA Y EL MECANISMO DE LA DESCOMPOSICION

FOTOQUIMICA DEL HIPOCLORITO DE TRIFLUORMETANO EN

PRESENCIA DE MONOXIDO DE CARBONO

1595

* * *

1595
v. 2
ej. 1

Tesis presentada para optar al Título de :

Doctor en QUIMICA - ORIENTACION QUIMICA FISICA

lelia e. dicelio

mis padres

Este trabajo fué realizado en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (I.N. I.F.T.A.), bajo la dirección del Prof. Dr. H. J. - Schumacher.

Han posibilitado la realización del presente trabajo 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, guía y aliento en la labor emprendida.

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

- Las Dras. J. Czarnowski y A. H. Jubert, por su gran ayuda desde los comienzos del trabajo y por su camaradería.

- Los demás integrantes del INIFTA en quienes encontré permanente apoyo.

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

Mi agradecimiento también a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, por haber posibilitado la realización de este trabajo.

	Pág.
1 - Introducción.	1
2 - Desarrollo experimental.	3
2.1. Aparato utilizado.	3
2.2. Sistema Optico.	7
2.2.1. Espectros de las lámparas y Características de los filtros.	10
2.2.2. Determinación de Eficiencias Cuánticas.	13
2.2.3. Medida de la Intensidad Luminosa.	15
2.2.4. Espectro Ultravioleta de Productos y Reacti <u>v</u> <u>v</u> os. Determinación del coeficiente de Extin <u>ci</u> <u>ón</u> del CF_3OCl .	22
2.3. Obtención y Purificación de los gases utilizados.	24
2.3.1. Monóxido de Carbono.	29
2.3.2. Cloro.	29
2.3.3. Flúor.	31
2.3.4. Oxígeno.	31
2.3.5. Tetrafloruro de Carbono.	31
2.3.6. Monofloruro de Cloro.	32
2.3.7. 1-1 Dicloro 2-2 Diflúor etileno.	34
2.3.8. Hipoclorito de Trifluor metilo.	34
2.3.9. Determinación de Pureza.	38
2.4. Técnica de Medida.	39
2.4.1. Operaciones Preliminares.	39
2.4.2. Entrada de los Reactivos a la Cubeta de Reacción.	40

2.4.3. Iniciación y Curso de la Reacción.	41
3.- Descomposición fotoquímica del Hipoclorito de Trifluorometilo y su descomposición iniciada por átomos de cloro.	44
3.1. Reacción Fotoquímica a 2537 Å.	44
3.1.1. Cálculo de la Velocidad de Reacción.	48
3.1.2. Cálculo de la eficiencia cuántica de la reacción. Resumen de Ensayos.	50
3.2. Reacción fotoquímica a 3650 Å.	54
3.3. Discusión de resultados. Mecanismo de reacción.	56
4 - Reacción entre CF ₃ OCl y CO.	61
4.1. Resultados experimentales. Resumen de ensayos.	63
4.2. Discusión de resultados. Planteo del mecanismo de reacción.	67
5 - Reacción entre CF ₃ OCl y CF ₂ CCl ₂ .	97
5.1. Resultados experimentales. Resumen de ensayos.	102
5.2. Discusión de resultados. Planteo del mecanismo de reacción.	127
6 - Conclusiones.	136
7 - Bibliografía.	140

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 : Sistema de vacío y Celda de Reacción.	4
Figura 2 : Sistema de medida.	6
Figura 3 : Luz transmitida por un filtro de Cl ₂ .	12
Figura 4 : Luz transmitida por una lámpara de Hg de presión media con filtros de SO ₄ Co - SO ₄ Ni 1 M y Cl ₂ .	12
Figura 5 : Luz transmitida por los filtros UG2 y WG3.	12
Figura 6 : Espectros de Absorción Ultravioleta del CF ₃ OCl	25
Espectro de Absorción Ultravioleta del Cl ₂ .	26
Figura 7 : Presiones de Vapor.	28
Figura 8 : Purificación de CO.	30
Figura 9 : Purificación de Cl ₂ .	30
Figura 10 : Preparación de ClF.	33
Figura 11 : Preparación de CF ₃ OCl.	36
Figura 12 : Reactor de alta presión.	36

INDICE DE TABLAS

Tabla 1 : Coeficientes de Extinción del CF ₃ OCl a 26.5°C.	22
Tabla 2 : Coeficientes de Extinción del Cl ₂ a 30.0°C.	24
Tabla 3 : Especificaciones de los Gases utilizados	27
Tabla 4 : Calibración del sistema de medida para el cálculo de la concentración de cloro.	47

Tabla 5 :	Velocidad de Reacción y Eficiencia Cuántica de la fotólisis del CF_3OCl a 2537 \AA .	52
Tabla 6 :	Velocidad de Reacción y Eficiencia Cuántica de la descomposición del CF_3OCl iniciada - por átomos de cloro.	55
Tabla 7 :	Constantes de velocidad de la reacción fotoquímica entre CF_3OCl y $C_2F_2Cl_2$.	74
Tablas de ensayos de la reacción fotoquímica entre CF_3OCl y CO .		75 a 96
Tablas de ensayos de la reacción fotoquímica entre CF_3OCl y $C_2F_2Cl_2$.		106 a 126
Tabla 8 :	Constantes de velocidad de la reacción fotoquímica entre CF_3OCl y $C_2F_2Cl_2$.	105

* * *

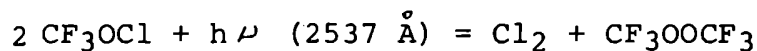
1 - INTRODUCCION

El hipoclorito de trifluormetilo (CF_3OCl) ha sido preparado por Gould (1) y colaboradores.

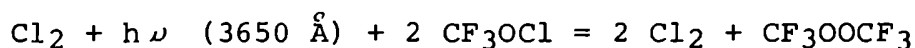
Asimismo Schack y Maya (2) han estudiado la descomposición fotoquímica de dicha sustancia sola y en presencia de CO y N_2F_4 , usando toda la radiación de una lámpara de alta presión de mercurio. Dichas experiencias han sido realizadas con fines preparativos, y no disponen de la información necesaria para establecer los mecanismos de reacción.

En el presente trabajo se estudiaron la cinética y el mecanismo de reacción de tres sistemas que involucran la descomposición fotoquímica del CF_3OCl .

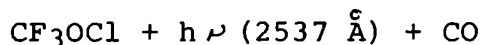
I a) Descomposición fotoquímica del CF_3OCl a 2537 \AA



b) Descomposición del CF_3OCl iniciada por átomos de cloro

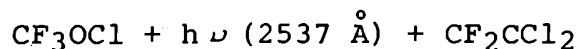


II Descomposición fotoquímica del CF_3OCl a 2537 \AA en presencia de monóxido de carbono.



III Descomposición fotoquímica del CF_3OCl a 2537 \AA en presencia del

1-1 Dicloro 2-2 Difluor etileno



En el INIFTA se ha investigado en forma sistemática el comportamiento de un compuesto similar, CF_3OF . Se estudió su descomposición

térmica en presencia de sustancias como F_2CO (31), $S_2 F_2 O_6$ (32) y CO (33). Este último sistema también fué estudiado fotoquímicamente por Aymonino (21). Los radicales que se forman en el proceso primario constituyen el intermediario común en la descomposición de ambas moléculas. Sin embargo las energías de disociación $RO-Cl$ y $RO-F$ son distintas, es por ello que su estabilidad térmica es diferente. A $200C^\circ$ el CF_3OF ya se descompone marcadamente; el CF_3OCl es estable hasta $250^\circ C$ (no se han realizado estudios por encima de este valor de temperatura). El CF_3OCl es una sustancia fácilmente hidrolizable en presencia de trazas de humedad; no ocurre lo mismo con el CF_3OF .

La reacción entre CF_3OCl y el 1-1 dicloro 2-2 difluor etileno no presenta un comportamiento similar, en cuanto a los mecanismos propuestos, a la fotohalogenación de etilenos sustituidos (sección 5-2).

Las experiencias realizadas en los sistemas anteriormente mencionados comprenden el estudio del efecto de la presión de reactivos, productos y de gases inertes, la temperatura y la intensidad luminosa sobre la velocidad de reacción. En base a la ecuación de velocidad obtenida experimentalmente se postulan los mecanismos de reacción para cada caso.

2 - DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Aparato Utilizado

Se realizaron las experiencias en un aparato convencional para el estudio cinético de reacciones fotoquímicas a temperatura y volúmen constante (fig.1).

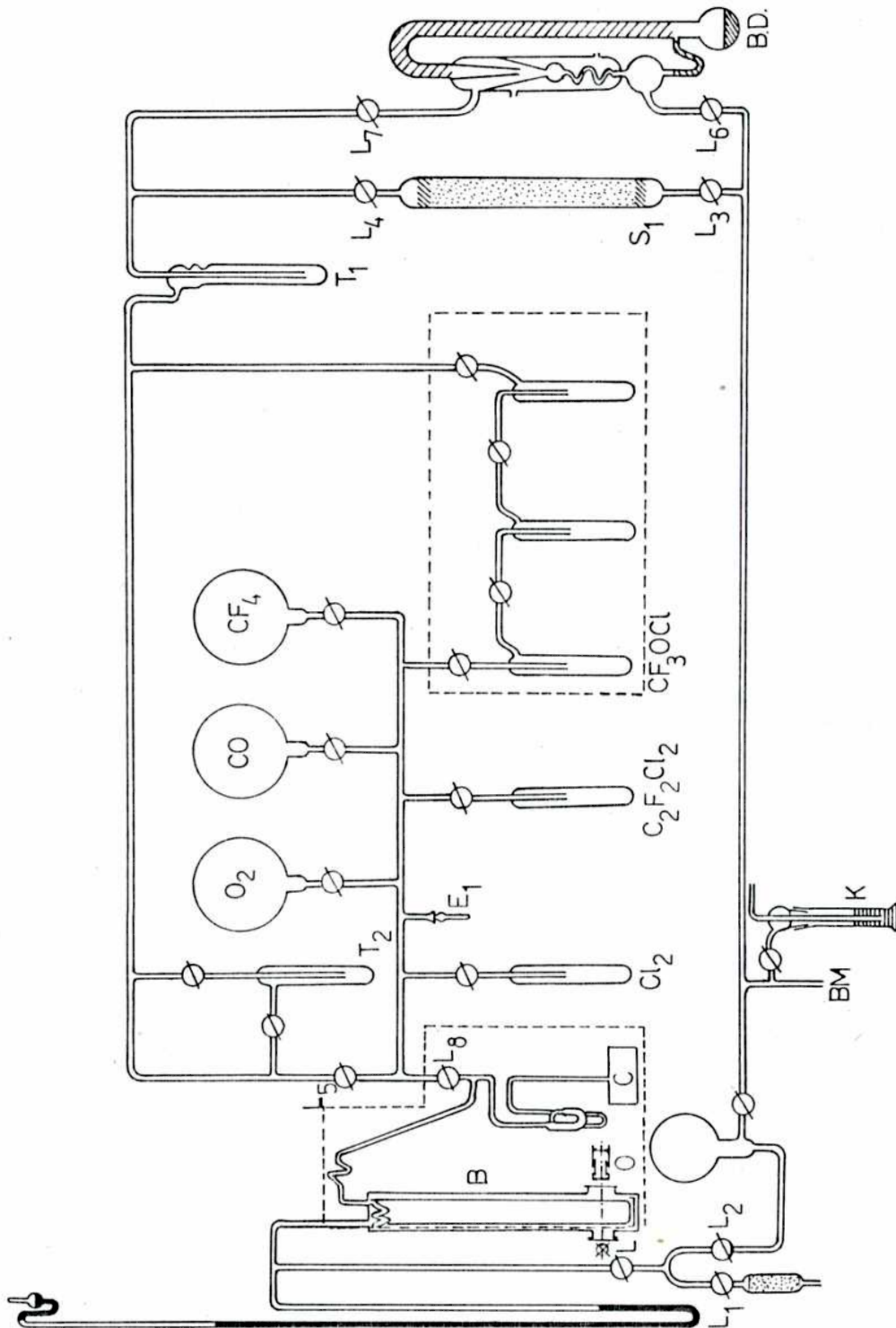
El sistema de vacío consta de la bomba mecánica (BM) y la bomba difusora de vapor de mercurio (BD) que proveen del vacío requerido (10^{-3} Torr).

La trampa T_1 , enfriada a la temperatura del aire líquido, protege a ambas bombas de los gases agresivos condensables. Aquellos gases que no son completamente condensables en aire líquido (monóxido de carbono) son derivados a la atmósfera por el absorbedor S_1 de cal sodada y cloruro de calcio. La trampa T_1 y el absorbedor S_1 protegen además al sistema de vapores de mercurio que pueden provenir de la bomba difusora, y humedad que ha sido llevada por el aire introducido al sistema. El frasco K contiene ácido sulfúrico y proporciona un secado previo al aire que entra al equipo.

Los reactivos se almacenan según su grado de estabilidad en balones de vidrio Pyrex de dos o tres litros de capacidad (oxígeno, monóxido de carbono, tetrafluorometano), en trampas de vidrio Pyrex enfriadas a la temperatura del aire líquido (1-1 dicloro - 2-2 difluor etileno, cloro) o en trampas de cuarzo a la misma temperatura (monofloruro de cloro, hipoclorito de trifluorometilo).

Completan la línea de vacío, además de la celda de reacción y

FIG. I - SISTEMA DE VACIO Y CELDA DE REACCION



sus elementos complementarios, una trampa de fraccionamiento T_2 para uso general, y una salida al exterior E_1 destinada a toma de muestra para sacar espectros infrarrojos y ultravioletas de los sistemas en estudio y otros fines que se detallan más adelante (secc. 2-3).

La celda de reacción C es un recipiente cilíndrico de 5 cm. de largo y 5 cm. de diámetro interno, con caras laterales ópticamente pulidas y una única conexión al sistema de vacío mediante un capilar de cuarzo de diámetro interno de 2,5 mm. Se halla sumergido en un baño termostático, cuya temperatura se regula con una precisión de $\pm 0.05^\circ\text{C}$. La celda se montó en un termostato que presenta en sus caras anterior y posterior dos aberturas cilíndricas, que coinciden con las caras frontales de la cubeta, donde se colocaron ventanas de cuarzo para completar el cierre del sistema. Las caras laterales del termostato están construídas de forma tal que mantiene a la celda en posición mediante juntas de goma y tornillos que se fijan en las paredes del termostato. Mediante este montaje se permite el acceso de luz al sistema sin que el haz atraviese el líquido termostático manteniéndose además homogénea la temperatura en toda la cubeta.

La celda de reacción se comunica a travez de una T de cuarzo, a un manómetro diferencial de espiral de cuarzo B (Bodenstein) usado como instrumento de cero, complementado para ello con un manómetro de mercurio de rama cerrada (M) y por otra parte por medio de una llave de cuarzo a la línea de vacío. Completan el sis-

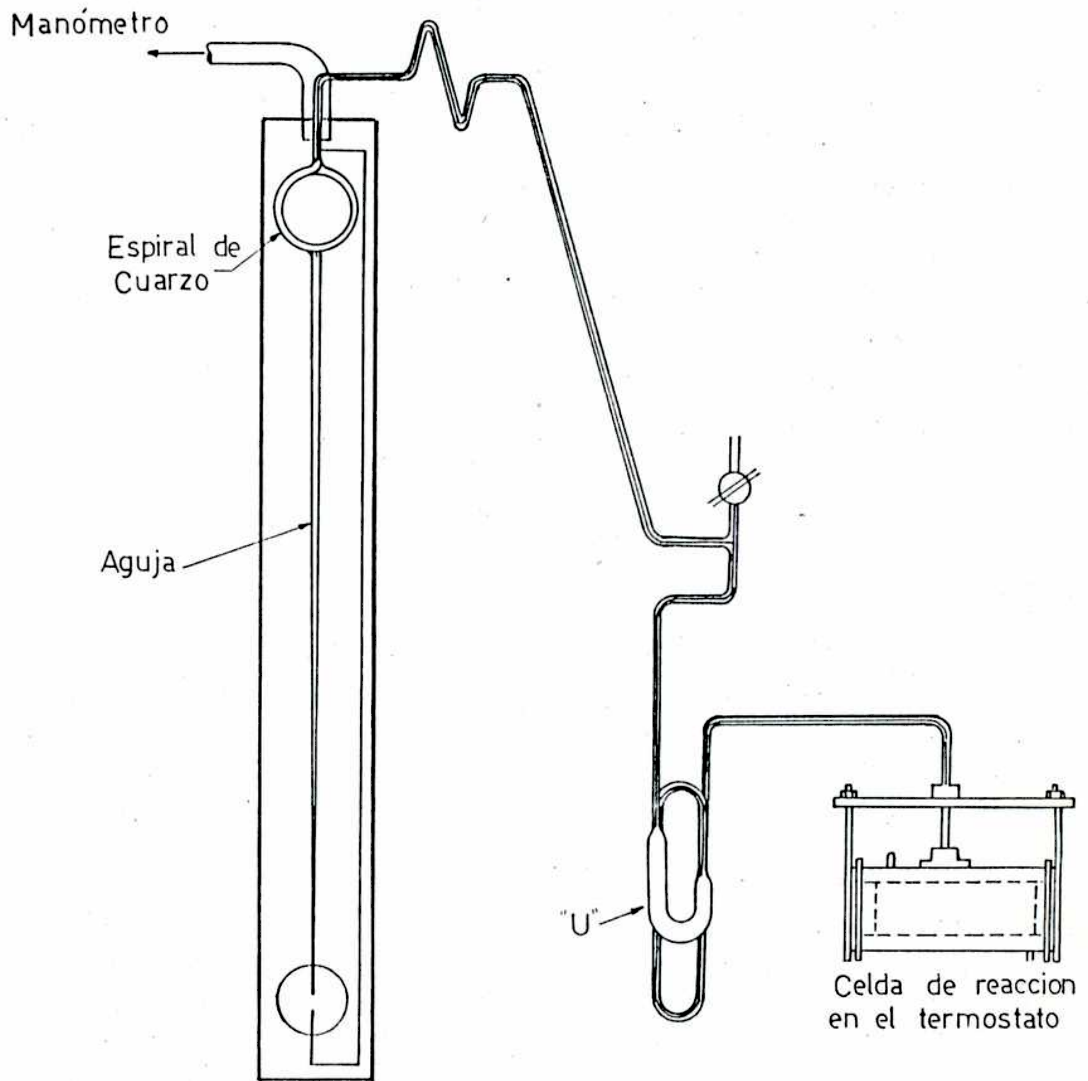


FIG. 2 - SISTEMA DE MEDIDA

tema de medida una lámpara L y el anteojo (O). El manómetro de mercurio indica la presión existente en la carcaza del manómetro diferencial. Dicho manómetro consta de una parte móvil compuesta por una espiral hueca de cuarzo y una 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. Con el anteojo se observa la posición de dicha aguja, haciéndola coincidir con el puntero por el accionar de las llaves L_1 o L_2 . En este punto la presión indicada en el manómetro M es la misma que la de la celda de reacción. Este método permite aislar el contenido de la celda de reacción del mercurio del manómetro M. El balón G se mantiene a presión reducida. El absorbedor S_2 contiene cal sodada y su función es evitar la entrada de impurezas provenientes del aire a los manómetros. Ambos elementos permiten ajustar la presión en la carcaza del manómetro diferencial.

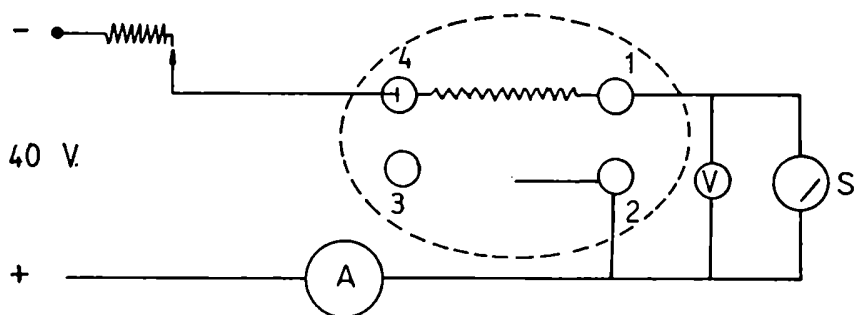
En la figura 2 se detalla el sistema de medida que consta de la celda de reacción, el manómetro diferencial y la "U" de cuarzo. La "U" de capilar de cuarzo está destinada a la destilación fraccionada de los productos de reacción; cuenta con un ensanchamiento donde se produce la condensación, prolongándose el capilar de la misma en una segunda vuelta para evitar pérdidas de material condensable.

2.2. Sistema Optico

Durante el transcurso del trabajo fueron dos las longitudes de onda que debieron aislarse de la fuente luminosa: 2537\AA y 3650\AA .

a) Fuente puntual para la línea de 2537 Å :

Como fuente puntual de luz se usó una lámpara de resonancia o de baja presión de mercurio, Hanovia 735-7, alimentada por una fuente continua de 40 V cuyo circuito es el siguiente :



- CIRCUITO de LAMPARA Hg BAJA PRESION -

(1), (2), (3) y (4) bornes de la lámpara de resonancia; (A): amperímetro, (V) : voltímetro y (S) : interruptor.

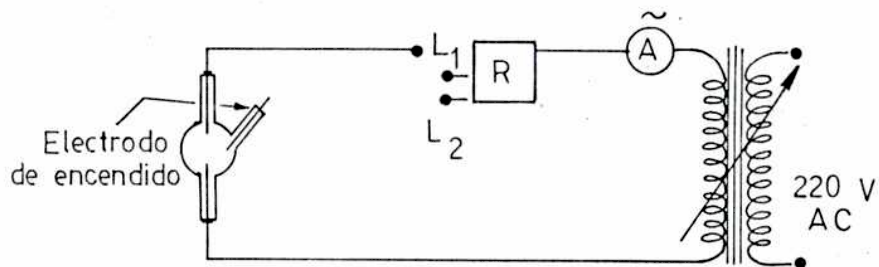
Para el encendido de la lámpara se cierra el interruptor S y se regula la intensidad a 1.3 amperios hasta que se produzca el arco, luego se abre el circuito de encendido y la intensidad se fija en 1.0 amperio.

Cuando dicha lámpara se agotó se usó una lámpara de mercurio de alta presión como se describe en el ítem siguiente.

b) Fuente puntual para la línea de 3650Å :

Se usó una lámpara de mercurio de alta presión, ^{OSRAM} Hanovia HBO

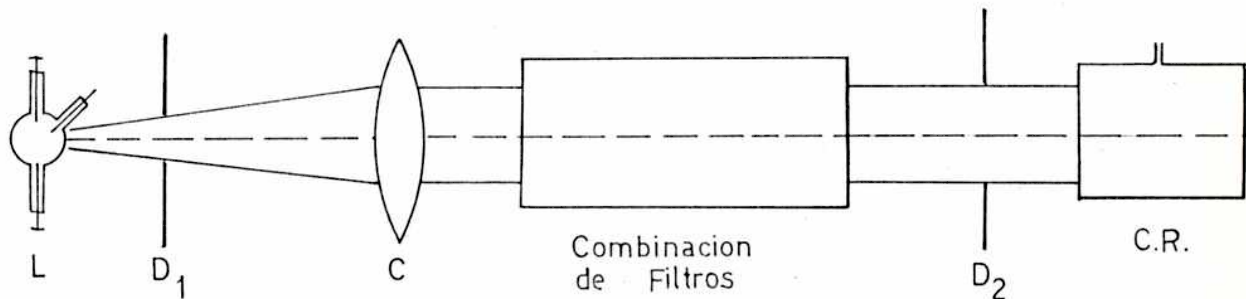
500W.L₂, alimentada con corriente alterna a través de una reactan-
cia adecuada. El circuito es el siguiente :



- CIRCUITO de LAMPARA Hg ALTA PRESION -

R: Reactancia con dos conexiones (L₁ ó L₂) ; (A): amperímetro de corriente alterna; (T): autotransformador, permite que la lámpara opere a 6.0 amperios.

El sistema óptico consiste, además de la lámpara correspondiente, de una lente colimadora de cuarzo (C) y diafragmas D₁ y D₂ (este último provisto de un obturador) que permiten obtener un haz de luz prácticamente paralelo que llena en forma homogénea a la celda de reacción.



- SISTEMA OPTICO -

2.2.1. Espéctros de las lámparas. Característica de los filtros.

La lámpara de resonancia o de baja presión (del orden de 10^{-3} mmHg. a temperatura ambiente / presenta principalmente dos líneas de radiación : 1849 \AA y 2537 \AA ; correspondiendo a ésta última el 90% de la energía total.

En la lámpara de mercurio de alta presión (del orden de 1000 atm) la estructura de líneas se hace difusa tomando la forma de anchas bandas superpuestas, observándose un espectro casi continuo desde 3650 hasta 4920 \AA . Tiene como ventaja una intensidad mucho mayor a todas las longitudes de onda excepto a 2537 \AA (línea de resonancia del mercurio) y como desventaja la carencia de monocromaticidad de la luz obtenida después de pasar por el sistema óptico.

La combinación de filtros usados en ambos casos ha sido :

I. Línea de 2537 \AA :

a) Con lámpara de mercurio de baja presión se usó un filtro de cloro.

b) Con lámpara de mercurio de alta presión se usó una combinación de dos filtros: un filtro de cloro y otro formado por una solución de SO_4Ni - SO_4Co (0.055 M y 0.015 M respectivamente).

El filtro de cloro consta de un cilindro de vidrio, al que se le pegaron dos ventanas de cuarzo con cera halocarbon y sujetas a presión por un sistema de aros de bronce y varillas rosca-

/ / / / das. En la parte lateral, el cuerpo de vidrio posee un dedo del mismo material, donde se condensó a la temperatura del aire líquido el cloro del recipiente en el momento de cargarlo, dejándose evaporar luego de haber cerrado a la llama la conexión del filtro a la línea de vacío. La presión de dicho filtro es de 1.8 atm de Cl_2 .

El diseño del filtro de $\text{SO}_4 \text{ Ni} - \text{SO}_4 \text{ Co}$ es similar; este contiene en su interior un serpentín de vidrio refrigerado para evitar que se evapore la solución y aumente la presión del recipiente, ya que éste no está abierto a la atmósfera.

El Cl_2 transmite luz desde 2000 Å hasta 2700 Å y a partir de 4000 Å gran parte de la zona del visible (fig. 3). Nos interesa eliminar esta última zona y obtener una línea a 2537 Å lo más angosta posible.

La solución de $\text{SO}_4 \text{ Ni} - \text{SO}_4 \text{ Co}$ solamente transmite en una zona de 2400 a 2700 Å, absorbiendo a partir de ésta en toda la región del visible. Por lo tanto el sistema de ambos filtros nos permite obtener una banda desde 2300 Å hasta 2700 Å con un máximo de luz transmitida en 2500 Å. De la bibliografía (3) se obtiene un espectro de ambos filtros como se muestra en la figura 4. II. Línea de 3650 Å: se usó una combinación de vidrios coloreados (Schott / Mainz) compuesta por un UG2 y WG3 ambos de 2 mm de espesor. El filtro UG2 es un vidrio negro transparente a la radiación ultravioleta en el intervalo 300-390 nm., con una segunda zona de transmisión en el infrarrojo cercano (700-900 nm); el fil

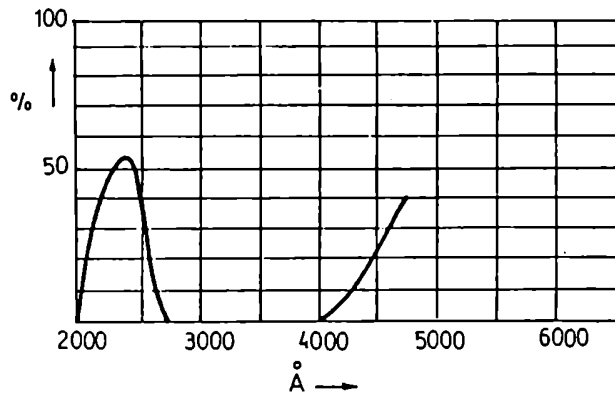


FIG. 3 - LUZ TRANSMITIDA POR UN FILTRO DE Cl₂

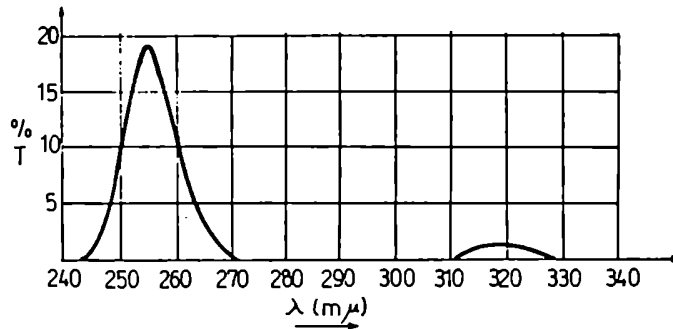


FIG. 4 - LUZ TRANSMITIDA POR UNA LAMPARA DE Hg DE PRESION MEDIA CON FILTROS DE SO₄Co - SO₄Ni1M y Cl₂

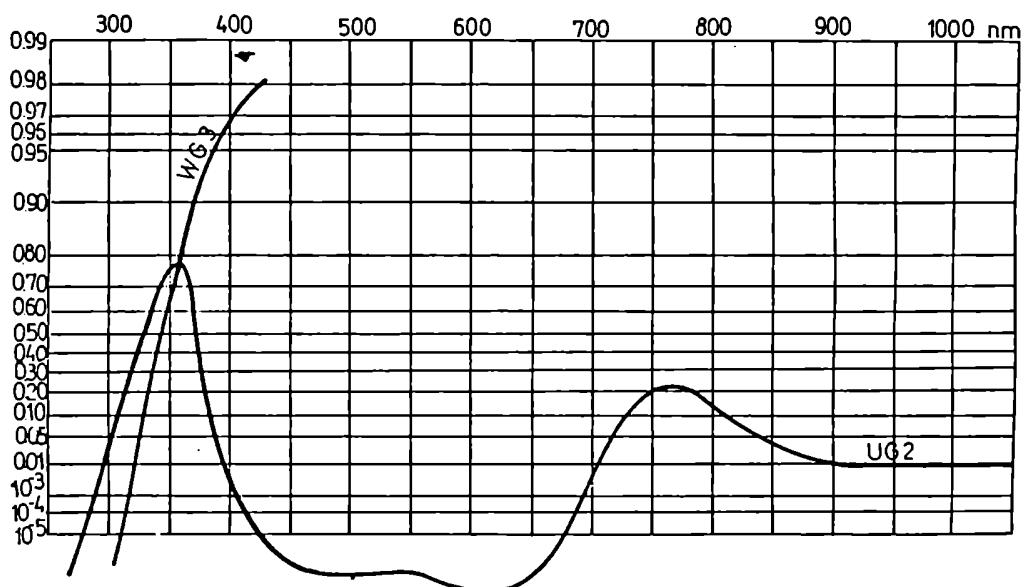


FIG. 5 - LUZ TRANSMITIDA POR LOS FILTROS UG2 Y WG3

tro WG3 es un vidrio prácticamente incoloro con una zona de absorción en el U.V. que va de 320 a 370 nm. Este último se utiliza para evitar la entrada a la celda de reacción de la radiación cercana a 313 nm.

El espectro de transmitancia de ambos filtros, obtenido del folleto de fabricación se muestra en la figura 5; de la misma se observa que a $\lambda = 3650 \text{ \AA}$ el porcentaje de luz transmitida es de 70%.

2.2.2. Determinación de Eficiencias Cuánticas

Se define eficiencia cuántica de una reacción al número de moléculas por unidad de tiempo y volumen de producto (X) formado por cuanto de luz absorbido por unidad de tiempo y volumen.

$$\bar{\Phi}_X = \frac{|\dot{v}_X|}{I_a}$$

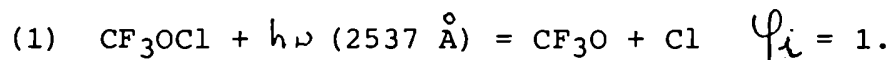
El valor de $\bar{\Phi}_X$ y su dependencia con las variables experimentales da una importante información sobre la naturaleza de la reacción.

Si $\bar{\Phi}$ es finita e invariante a los cambios en las condiciones experimentales la formación del producto depende exclusivamente del proceso primario. Si $\bar{\Phi}$ puede alcanzar valores mayores que la unidad ($\bar{\Phi} > 1$), dependiendo de las condiciones experimentales, se trata de una reacción en cadena. Cuando el valor máximo obtenible de $\bar{\Phi}$ es menor que la unidad no todas las moléculas que se forman en el proceso primario entran en los pasos de la reacción quí-

mica.

Para plantear un mecanismo de reacción es indispensable conocer bien el proceso primario.

En este trabajo en particular, se puede conocer el proceso primario. Dada la alta energía de la radiación utilizada - (113 Kcal / mol frente a unas 50 Kcal / mol estimada para la energía de unión O-Cl en el CF_3OCl) y el espectro de absorción ultravioleta continuo que presenta el CF_3OCl (sección 2-2-4) sugieren que la disociación es producida instantáneamente, dentro del tiempo de una vibración (3). Es decir, se puede suponer con certeza - que el proceso primario consiste en la disociación del reactivo con eficiencia cuántica unitaria.



Siendo Ψ_i = la eficiencia cuántica del proceso primario.

Para calcular la intensidad luminosa absorbida, I_a , es necesario conocer la intensidad de luz incidente, I_o , y la fracción de luz, f , que la mezcla gaseosa absorbe.

$$I_a = I_o \cdot f$$

La fracción f , está relacionada con los coeficientes de extinción α_i y con la concentración (x_i) de las especies que absorben por la ley de Lambert - Beer :

$$f = 1 - 10^{-\sum \alpha_i (x_i)L}$$

siendo L la longitud de la celda de reacción.

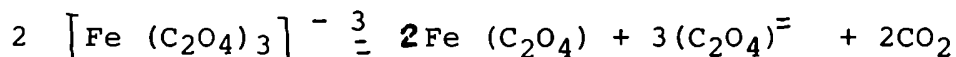
En nuestro caso, siempre en la mezcla gaseosa en estudio hay una sola especie que absorbe a la longitud de onda de trabajo, simplificándose el cálculo para :

$$f = 1 - 10^{-\alpha_i X_i L}$$

En las próximas secciones se explica cómo se determinaron I_0 y α_i para las especies absorbentes.

2.2.3. Medida de la Intensidad luminosa

La medida y el control de luz se realizó periódicamente por actinometría. Con ese fin se utilizó como reacción fotoquímica de eficiencia cuántica conocida la fotólisis del ferrioxalato de potasio (4,5) :



Para ello se cargaba con solución de ferrioxalato de potasio 0.006M una cubeta con ventanas de cuarzo de 5,5 cm de diámetro y 1.0 cm de espesor. Durante las medidas de intensidad de luz, se hacía burbujear nitrógeno en la celda del actinómetro para evitar la oxidación del ión ferroso. Sólomente se exponía la solución del actinómetro a la luz proveniente de la lámpara de mercurio, trabajando siempre en cuarto oscuro y tomando en el laboratorio las precauciones debidas para evitar que entrara en contacto con luz visible. Se midió la intensidad de luz adelante -

(I ad) y atrás de la celda (I atr) para calcular el valor de I_o en el interior de la misma. Se supuso que las diferencias en las medidas de la intensidad de luz adelante y atrás se debían exclusivamente a la absorción de luz de las ventanas, considerándose despreciable los efectos de reflexión de luz en las paredes de la celda.

Una vez fotolizada la solución del actinómetro, se debe agregar a un volumen X de la misma, un volumen X/5 de solución de o-fenantrolina y X/2 de solución buffer, diluyéndoselo luego a 2 X. En las actinometrías realizadas no se tomó ninguna alícuota sino el volumen total fotolizado (aproximadamente 25 ml) agregándosele 5.0 ml de o-fenantrolina y 10 ml de solución buffer diluyéndose todo a 50.0 ml. Al cabo de una hora de revelado (siempre en la oscuridad) se medía la absorción de la solución a - 5100 Å.

Las soluciones utilizadas fueron las siguientes :

- Solución de Fe (C₂O₄)₃K₃ 0.006M : un litro de solución contiene 2.947 g de ferrioxalato de potasio y 100 ml de SO₄H₂ 1 N.
- Solución de o-fenantrolina 0,1% P/V (0.5 g en 500 ml de solución).
- Solución buffer: un litro de solución contiene 600 ml de acetato de sodio 1N y 360 ml de SO₄H₂ 1 N.

El ferrioxalato de potasio fué preparado como indica la literatura (4).

En los valores de las eficiencias cuánticas obtenidas

de la literatura para la reacción del actinómetro

$$\Phi_{2537\text{\AA}} = 1.25$$

$$\Phi_{3650\text{\AA}} = 1.21$$

el coeficiente de extinción del compuesto ferroso a 5100\AA .

$$E_{5100\text{\AA}} = 1.11 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

y los valores experimentales de A (absorbancia) y t (tiempo de exposición en minutos), siendo

$$A = E_{5100} \cdot c \cdot l$$

l = longitud de la celda del espectrógrafo (c.a 1cm)

c = concentración en moles l^{-1}

Se tiene que :

$$(\text{moles Fe}^{++}) = \frac{A_{5100}}{E_{5100} \cdot l} \cdot \frac{50}{1000}$$

50 es el volúmen de la muestra en cm^3 y 1000 el factor de conversión de cm^3 a l.

$$\frac{(\text{molec. Fe}^{++})}{\text{seg}} = \frac{N \cdot A_{5100} \cdot 50}{E_{5100} \cdot l \cdot 1000 \cdot 60 \cdot t} = \Phi \cdot f \cdot I_0$$

en esta expresión 60 es el factor de conversión de minutos a segundos y N el Número de Avogadro.

Según se definió en la sección 2.2.2., $f = 1 - 10^{-E_{cl}}$.
Para las longitudes de onda de trabajo, 2537 Å y 3650 Å, f es unitario (es decir que se trabaja con 100% de absorción).

$$I_0 = \frac{N \cdot 50}{E_{5100} \cdot 1000 \cdot 60} \cdot \frac{A \cdot 5100}{\Phi} \cdot t$$

Las unidades de I_0 son cuantos seg^{-1} .

Es conveniente expresar I_0 en las mismas unidades que la velocidad de reacción. Si esta se expresa en moléculas por unidad de tiempo, la intensidad vendrá expresada en cuantos por unidad de tiempo. El pasaje entre las distintas unidades se efectúa en base a los siguientes factores de conversión :

$$I_0 (\text{mmHg min}^{-1}) = \frac{RT \cdot 1000}{V \cdot N} I_0 (\text{cuantos min}^{-1})$$

$$I_0 (\text{cuantos min}^{-1}) = 60 I_0 (\text{cuantos seg}^{-1})$$

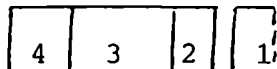
siendo V el volúmen de la celda de reacción en cm^3 ; R la constante de los gases expresada en $\text{mmHg l K}^{-1} \text{mol}^{-1}$; el factor 1000 expresa la conversión de l a cm^3 .

I_0 es una constante del aparato cuyo valor depende de la naturaleza y edad de la lámpara, de la configuración y de la disposición de los elementos del sistema óptico y además de la longitud de onda con que se trabaja. Cuando I_0 se expresa en unidades de presión, su valor depende asimismo de la temperatu-

ra; por lo tanto sólamente trabajando a temperatura constante es lícito usar I_0 en estas unidades.

Cálculo de I_0 :

a) Se puede esquematizar el sistema cuando se coloca la cubeta con el actinómetro delante de la celda de reacción de la siguiente manera :



1: celda con el actinómetro químico

3: celda de reacción

2 y 4: termostato

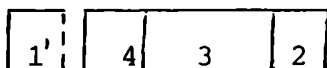
La intensidad luminosa medida (I_{ad}) es la que corresponde al compartimento 1, que debe ser la misma que para el compartimiento 2 (la intensidad proveniente de la lámpara, I_l , atraviesa una sola ventana de cuarzo).

$$I_{ad} \cong I_1 \cong I_2$$

Si α es la fracción de luz absorbida por una ventana

$$I_0 = I_3 = \alpha I_{ad} = \alpha^2 I_l$$

b) Un esquema análogo al anterior se puede hacer cuando la cubeta con el actinómetro se coloca por detrás de la celda de reacción :



En este caso la intensidad luminosa -

medida es I_{atr} , la que corresponde al compartimiento 1' de esta serie

$$\begin{aligned}
 I_2 &= \alpha I_l \\
 I_0 = I_3 &= \alpha I_2 = \alpha^2 I_l \\
 I_4 &= \alpha I_3 = \alpha^3 I_l \\
 I_{1'} = I_{atr} &= \alpha^2 I_4 = \alpha^5 I_l
 \end{aligned}$$

Luego puede hallarse la fracción de luz absorbida por una ventana como

$$\frac{I_{atr}}{I_{ad}} = \frac{\alpha^5 I_l}{\alpha I_l} \quad \text{luego} \quad \alpha = \left(\frac{I_{atr}}{I_{ad}} \right)^{1/4}$$

$$I_0 = \alpha I_{ad} \quad \delta \quad I_0 = \frac{I_{atr}}{\alpha^3}$$

Ejemplo de cálculo de intensidad luminosa :

ubicación celda	t (min)	Ao	A	A-Ao
atrás	10.0	0.010	0.092	0.082
atrás	10.0	0.010	0.094	0.084
adelante	10.0	0.010	0.158	0.148
adelante	10.0	0.010	0.159	0.149

t: es tiempo de exposición

Ao: Absorbancia del blanco (solución sin fotolizar en presencia de o-fenantrolina, buffer y agua destilada).

A: Absorbancia de la solución fotolizada

$$A = \log \frac{1}{T}, \text{ siendo } T \text{ la fracción de luz transmitida} = 10^{-EC1}.$$

Las expresiones de I_0 en función de A y t son

$$I_0 = 3.61 \times 10^{16} \frac{A}{t} \text{ en cuantos seg}^{-1}$$

$$\text{o } I_0 = 2.17 \times 10^{18} \frac{A}{t} \text{ en cuantos min}^{-1}$$

$$\text{o a } T = 30.0^\circ\text{C } I_0 = 0.693 \frac{A}{t} \text{ en mmHg min}^{-1}$$

t siempre está expresado en minutos.

$$I_{0 \text{ ad}} = 1.029 \times 10^{-2} \text{ mmHg min}^{-1}$$

$$I_{0 \text{ atr}} = 0.572 \times 10^{-2} \text{ mmHg min}^{-1}$$

$$\alpha = 0,865$$

$$I_0 = \alpha I_{\text{ad}} = 8.90 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$$

$$I_0 = \frac{I_{\text{atr}}}{\alpha^3} = 8.89 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$$

$$\bar{I}_0 = 8.9 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}.$$

2.2.4. Espectro ultravioleta de productos y reactivos -
Determinación del coeficiente de extinción del
CF₃OCl.

La única especie que presenta una absorción apreciable a 2537 Å es el CF₃OCl. Su coeficiente de extinción fué determinado experimentalmente a una serie de longitudes de onda debido a la no existencia de medidas cuantitativas (6). Se usó un espectrómetro Cary 14 en un rango de presiones de 16 a 27 mmHg.

Presenta dicho reactivo un espectro de absorción en ultravioleta continuo. La absorción empieza en forma muy débil alrededor de los 3600 Å, sube rápidamente desde los 2800 Å presentando un máximo a 2500 Å. En la tabla siguiente se detallan los coeficientes de extinción medidos a 26,5°C a distintas longitudes de onda.

Tabla 1: Coeficientes de Extinción del CF₃OCl a 26,5°C

λ (Å)	$\kappa \times 10^3$ mmHg ⁻¹ cm ⁻¹	λ (Å)	$\kappa \times 10^3$ mmHg ⁻¹ cm ⁻¹
2300	2.11	2700	1.06
2400	2.43	2800	0.70
2500	2.51	2900	0.47
2600	1.81	3000	0.38

Los coeficientes de extinción, κ , expresados en mmHg⁻¹cm⁻¹

son dependientes de la temperatura; la relación que liga a α con E, coeficiente de extinción en $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (independiente de T) es

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

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

$$\alpha(T_1) \cdot T_1 = \alpha(T_2) \cdot T_2, \quad T \text{ expresada en K.}$$

Dicha relación fué utilizada para calcular el coeficiente de extinción del CF_3OCl a 30.0°C :

$$\alpha_{2537 \text{ \AA}}^{30.0^\circ\text{C}} = 2.27 \times 10^{-3} \text{ mmHg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

La otra sustancia que presenta absorción de luz en el ultravioleta - visible es el cloro. Su espectro y coeficientes de extinción fueron tomados de la literatura (7). La absorción empieza en forma muy débil alrededor de los 2600 \AA y sube rápidamente desde los 2800 \AA presentando un máximo a 3300 \AA .

Los coeficientes de extinción del Cl_2 utilizados en este trabajo figuran en la tabla 2.

Tabla 2: Coeficientes de Extinción del Cl₂ a 30.0°C

λ (Å)	$\kappa \times 10^4$ mmHg ⁻¹ cm ⁻¹	E M ⁻¹ cm ⁻¹	λ (Å)	$\kappa \times 10^4$ mmHg ⁻¹ cm ⁻¹	E M ⁻¹ cm ⁻¹
3800	6.68	12.59	3500	24.77	46.77
3700	11.32	21.37	3400	31.18	58.88
3660	14.39	27.17	3340	34.99	65.50
3600	17.94	33.88	3200	31.91	60.26

En la figura 6 se dan los espectros de absorción de - CF₃OCl y Cl₂ en los rangos de 300-230 nm y 330-400 nm respectivamente. Los espectros corresponden a una celda de 10 cm de longitud y están llevados a 20.0 mmHg de gas. Dichos espectros se han obtenido de la literatura o han sido calculados en base a datos medidos en este trabajo.

2.3. Obtención y Purificación de los gases utilizados.

CO, Cl₂, F₂, O₂, CF₄ y C₂F₂Cl₂ fueron cargados en sus respectivos balones o trampas de almacenamiento directamente de cilindros comerciales previa purificación por destilación; ClF fue preparado a partir de F₂ y Cl₂, CF₃OCl a partir de ClF y CF₂O y ambas sustancias posteriormente purificadas por destilación. El CF₂O se usó directamente del cilindro comercial.

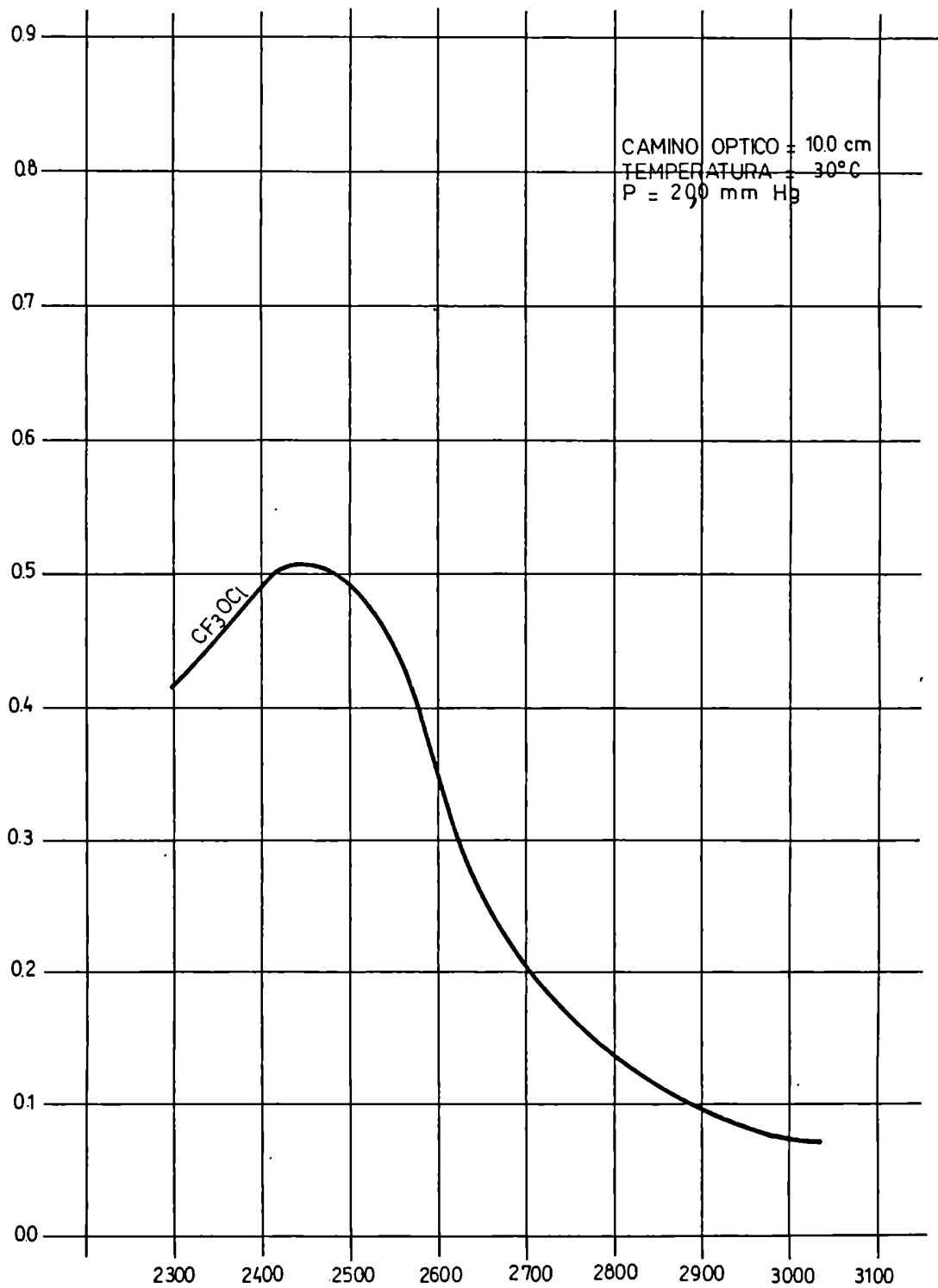


FIG. 6- ESPECTRO DE ABSORCION ULTRAVIOLETA DEL CF_3OCl

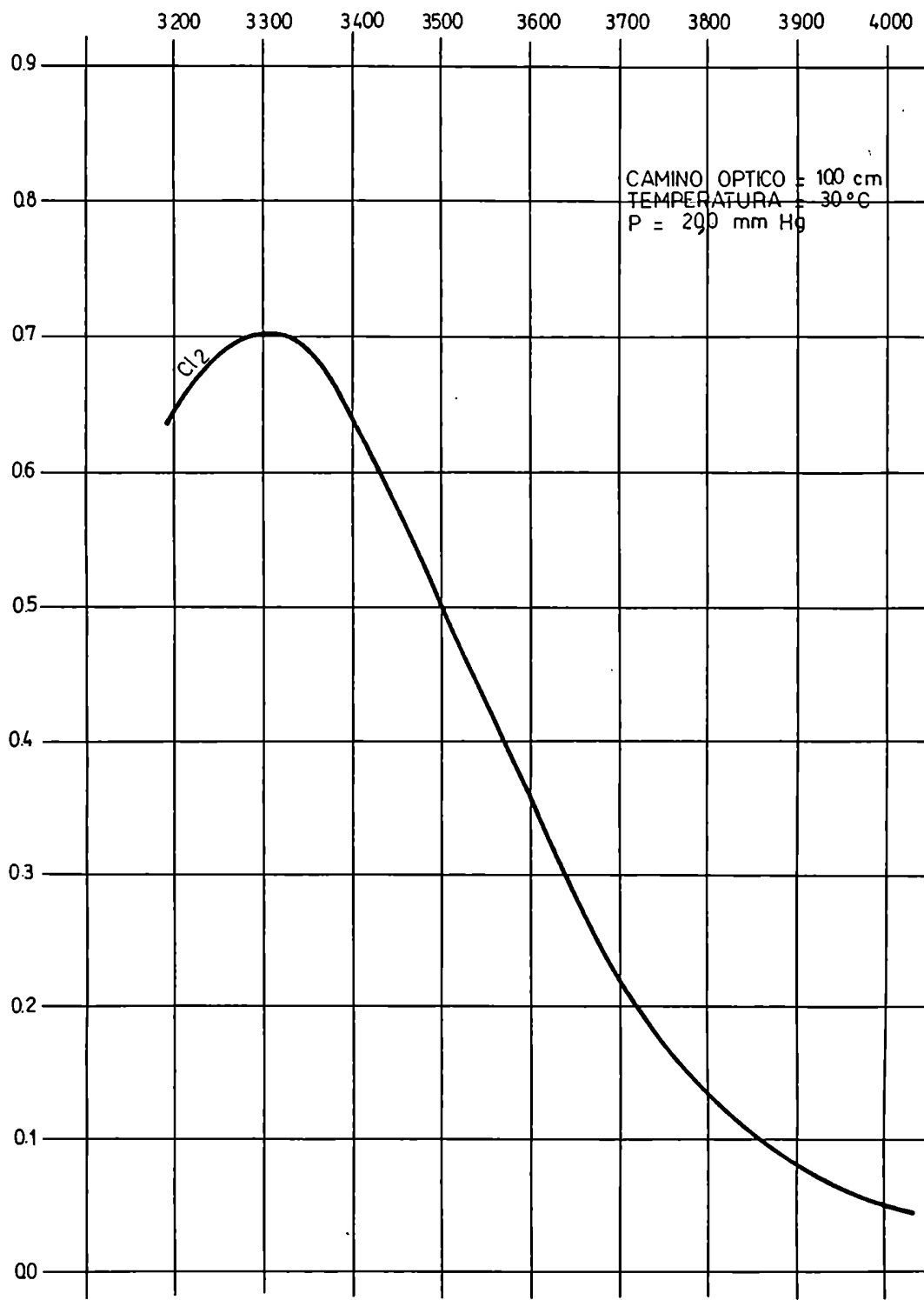


FIG. 6'- ESPECTRO DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA DEL Cl₂.

En la figura (7) se observan las presiones de vapor de las sustancias empleadas en función de la temperatura. En la tabla siguiente se indica las especificaciones de las mismas.

Tabla 3: Especificaciones de los gases utilizados.

CF ₂ O	: Mathieson Gas Products. Pureza : 97%
	Impurezas : CO ₂ y O ₂
	T eb = -83.1 °C ; Tf = - 114.0 °C
CO	: Air Products and Chemicals. Pureza : 97%
	Impurezas : O ₂ .
Cl ₂	: Mathieson Gas Products. Pureza : 99,5%
	Impurezas : N ₂ , O ₂ , CO ₂ , H ₂ O y ClH.
	Teb : - 34.1 °C ; Tf : - 101.0 °C
F ₂	: Allied Chemical. Pureza : 99.0%
	Impurezas : HF, CF ₄ , O ₂ y N ₂ .
O ₂	: Comercial
CF ₄	: Mathieson Gas Products. Pureza : 99.7%
	Impurezas : O ₂ .
	Teb = -128.0 °C ; Tf = - 183.6 °C
C ₂ F ₂ Cl ₂	: Mathieson Gas Products. Pureza : 99.0%
	Impurezas : O ₂ y Polímeros de alto peso molecular.

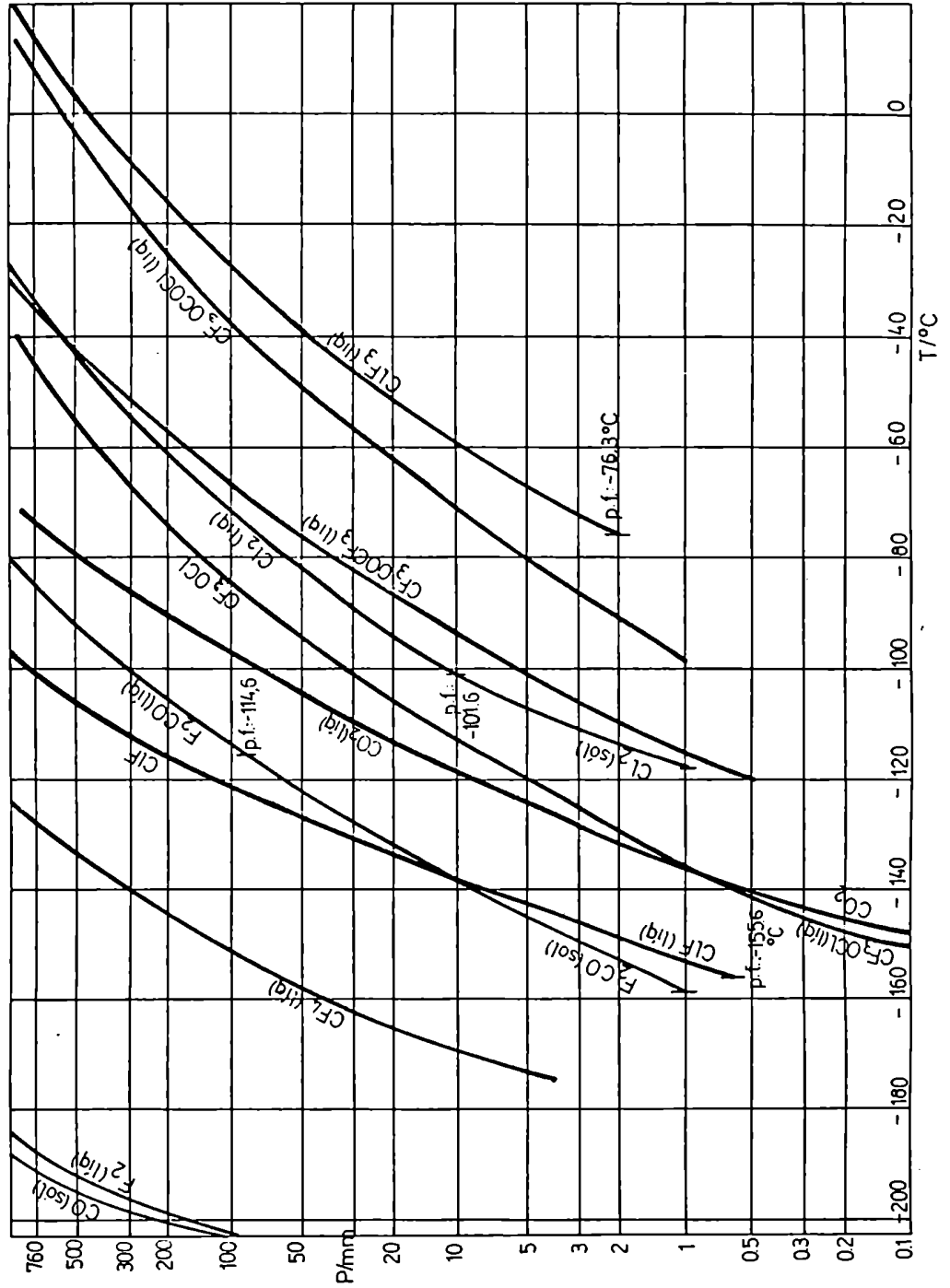


FIG. 7 - PRESIONES DE VAPOR

2.3.1. Monóxido de Carbono :

El monóxido de carbono proveniente del cilindro se hace pasar por una columna de vidrio que contiene virutas de cobre a una temperatura de 450 °C (figura 8) a los efectos de eliminar el O₂. A la salida de la columna se lo hace pasar por una trampa T enfriada a la temperatura del oxígeno líquido y luego se lo recoge en el balón B. Previo al pasaje de CO se evacúa el sistema con la bomba mecánica. Antes de recoger el CO en el balón B se elimina la primera fracción a la atmósfera. El manómetro de mercurio M se lo utiliza para regular el flujo de gas. La columna con virutas de cobre es tratada previamente con H₂ (g) a - 450 °C para reducir el posible O₂ formado, hasta presentar un color rojo brillante.

2,3,2. 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 9). Luego de un posterior burbujeo en ácido sulfúrico se condensa el gas en la trampa T₁ a - 78 °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

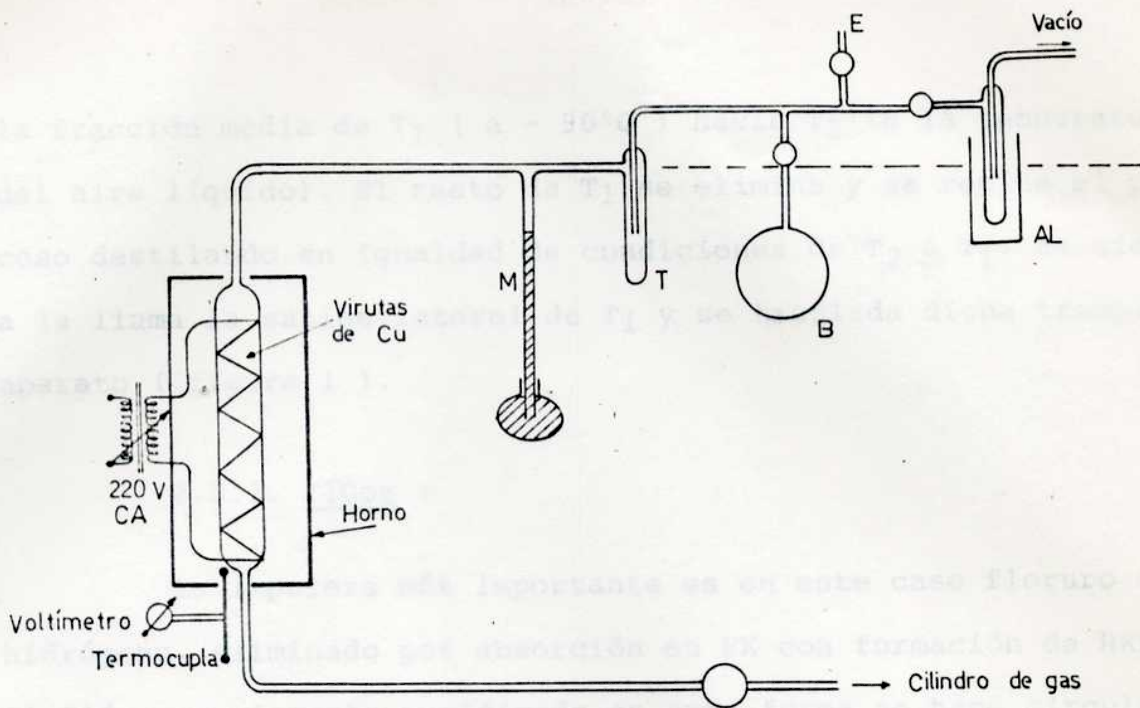


FIG. 8 - PURIFICACION DE CO

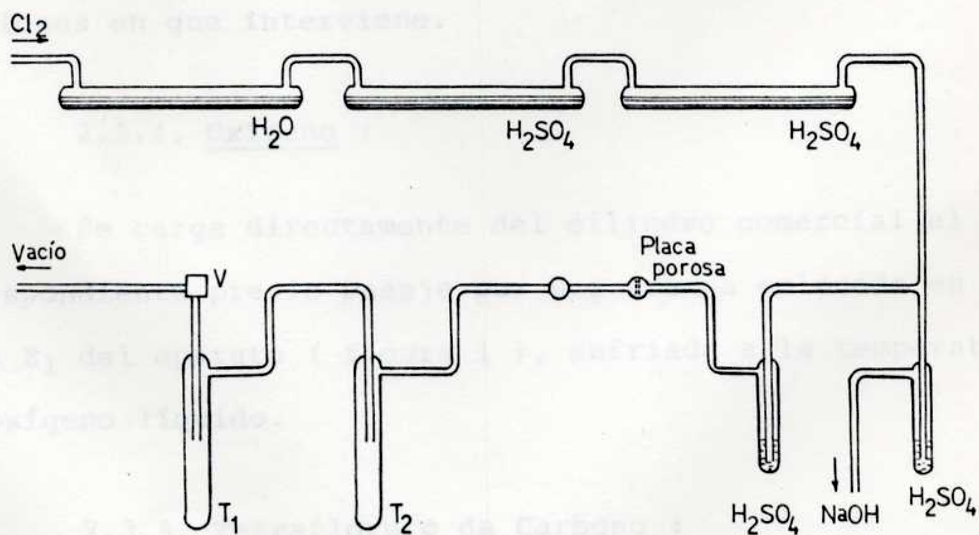


FIG. 9 - PURIFICACION DE Cl₂

la fracción media de T_1 (a -90°C) hacia T_2 (a la temperatura del aire líquido). 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).

2.3.3. Flúor :

La impureza más importante es en este caso fluoruro de hidrógeno, eliminado por absorción en FK con formación de HKF_2 . El flúor previamente purificado en esta forma se hace circular por dos trampas consecutivas enfriadas en oxígeno líquido y se condensa en aire líquido en trampa de vidrio con válvula metálica; se elimina de esta forma el CF_4 . Posibles trazas de N_2 y O_2 no son eliminadas por no constituir interferencias en las reacciones en que interviene.

2.3.4. Oxígeno :

Se carga directamente del cilindro comercial al balón correspondiente previo pasaje por una trampa colocada en la entrada E_1 del aparato (figura 1), enfriada a la temperatura del oxígeno líquido.

2.3.5. Tetrafluoruro de Carbono :

Se condensa el tetrafluoruro de carbono en una trampa colocada en la entrada E_1 del aparato (figura 1) enfriada a

la temperatura del aire líquido. Se evacúa el sistema y luego se destila a -78°C recogiéndolo directamente en el balón correspondiente.

2.3.6. Monofloruro de Cloro :

Este gas fue preparado a partir de Cl_2 y F_2 (8) aunque también puede prepararse a partir de ClF_3 y Cl_2 (9). Tanto cloro como flúor son purificados como ya se mencionara anteriormente. El cloro circulante a través de los absorbentes A_1 y A_2 pasa, previa trampa de seguridad B_1 , a través de una placa porosa - a fin de evitar proyecciones de ácido sulfúrico. El flúor, que se lo purifica con FK, pasa, previa trampa de seguridad, a través de una trampa enfriada con oxígeno líquido. E_1 y E_2 son dos salidas auxiliares (figura 10) para derivar la corriente de flúor hacia el exterior. De esta forma se puede regular el flujo de ambos gases separadamente y evitar las sobrepresiones en la línea; asimismo esta posee una conexión al sistema de vacío para eliminar el aire existente en la misma. F_1 y F_2 son dos manómetros diferenciales que han sido previamente calibrados; se usan para medir el flujo de ambos gases. Las dos corrientes se unen a la entrada del reactor R al cual se lo calienta a 250°C por medio de 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.

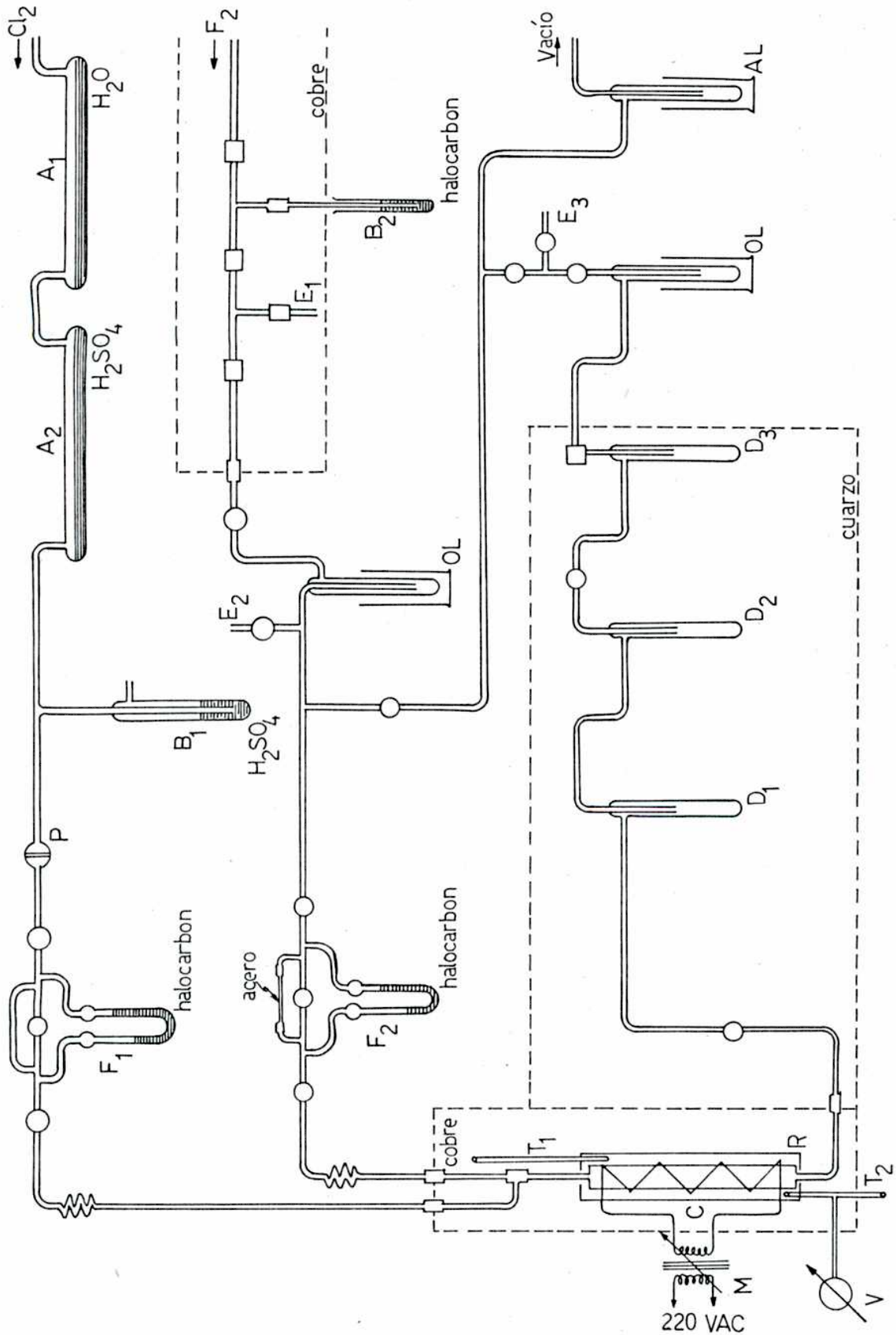


FIG. 10-PREPARACION DE CIF

La síntesis se realiza en forma continua. Es necesario mantener la relación $F_2 : Cl_2$ de 2:1, para evitar la presencia de Cl_2 en la mezcla final dado que no puede separarse del ClF - por destilación presumiblemente por asociación de las dos especies. El ClF_3 formado en estas condiciones es fácilmente separable. La mezcla se condensa en la trampa D_1 enfriada a la temperatura del oxígeno líquido; el flúor no condensable es eliminado continuamente por el sistema de vacío. El contenido de D_1 es destilado a la trampa D_2 y luego a D_3 de $-140^\circ C$ a la temperatura del aire líquido. Se elimina siempre el residuo, formado por ClF_3 y compuestos coloreados, producto del ataque de la mezcla sobre el reactor de cobre. Se separa D_3 cerrando a la llama su salida lateral y se traslada al equipo donde se sintetizará el CF_3OCl .

Los puntos de ebullición y de fusión del ClF , son respectivamente : $T = -108.8^\circ C$; $T_f = -154.0^\circ C$

2.3.7. 1-1- Dicloro 2-2 Diflúor Etileno

Se procede inicialmente en igual forma que para el tetrafloruro de carbono (sección 2-3-5). Una vez condensado y evacuado el sistema, se destila a la trampa T_2 (figura 1) y luego a la trampa de almacenamiento a $-50^\circ C$.

2.3.8. Hipoclorito de Trifluormetilo

Se sintetizó el hipoclorito de trifluormetilo a partir de ClF y CF₂O, usando FC₃ como catalizador (1). En la figura 11 se esquematiza el equipo usado, adosado al aparato de la figura 1. Todo el sistema está construido en material de cuarzo; el reactor, que se muestra en forma más detallada en la figura 12 es de acero inoxidable. Dicho reactor fué diseñado para cumplir con dos requisitos fundamentales, no presentar pérdidas cuando se trabaja a bajas y a altas presiones; ya que como se verá más adelante la síntesis se realiza a presiones del orden de 15 a 20 atm. Por la misma razón la válvula de acceso a los gases presenta un cierre cónico metal metal con superficies perfectamente pulidas y empaquetadura de teflón en la salida lateral.

El volumen del balón B es de aproximadamente 360 cm³ y el de R es de 24 cm³. El método de síntesis es en batch. Se condensan en el reactor R enfriado con aire líquido 425 mmHg de CF₂O y 530 mmHg de ClF. Ambos gases son cargados en R separadamente; midiéndose la presión del sistema con la sustancia contenida en el balón B y línea de vacío. El CF₂O se carga directamente del cilindro comercial; el ClF se lo carga de la trampa de almacenamiento sumergiéndola en un baño a - 105°C. La relación de milimoles de CF₂O y ClF es 11.7: 12.4. Luego de condensar los dos reactivos en R se deja elevar la temperatura del reactor hasta llegar a temperatura ambiente, elevándose la presión del sistema a unas 19 atm aproximadamente. Al cabo de vein-

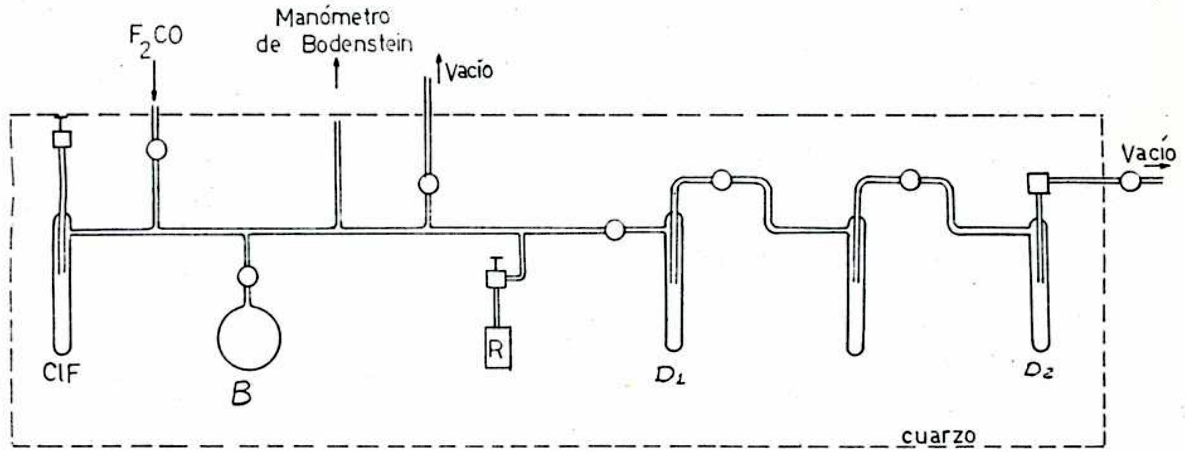


FIG.11 - PREPARACION DE CF_3OCl

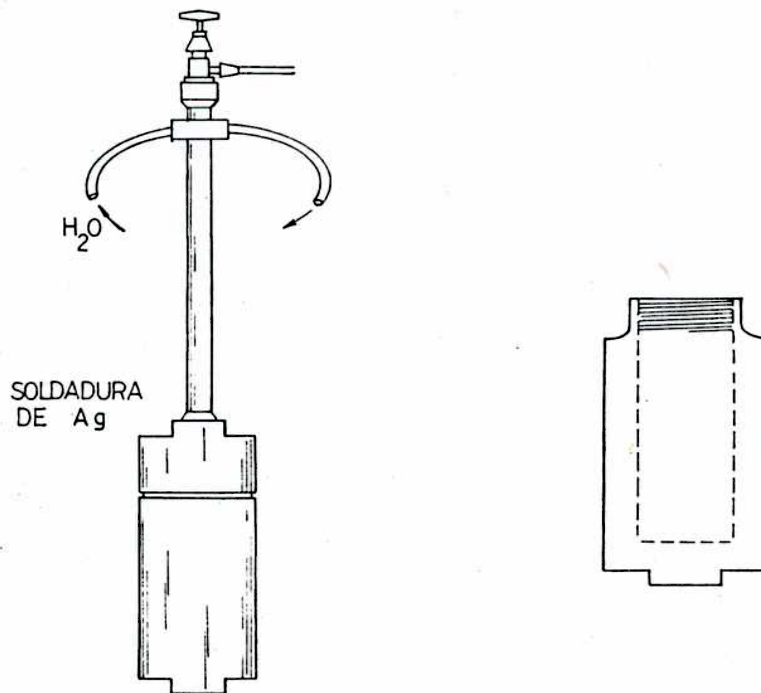


FIG. 12 - REACTOR DE ALTA PRESION

ticuatro horas se recoge dicha fracción en la trampa D₁ enfriada con aire líquido. Se vuelve a cargar el reactor y hacer otro batch.

Así sucesivamente hasta obtener una cantidad de sustancia apreciable.

El FCs se secó en estufa de vacío a 140°C durante varias horas. Se cargan 5.9 g del mismo en el reactor en una cámara seca. Luego el reactor fue pasivado con ClF.

El producto así obtenido, de color blanco amarillento en el estado sólido, fue destilado a - 140°C se lo almacena en D₂ enfriada en aire líquido. Esta destilación es muy lenta ya que debe sublimar el CF₂O remanente que a esa temperatura es sólido y el CF₃OCl es líquido. Por ello se repitió varias veces este proceso. Por esta misma razón siempre se trabajó con exceso de ClF fácilmente eliminable. Nunca se aseguró más del 90% de rendimiento en la síntesis. El CO₂, impureza no eliminable del CF₂O por destilación fraccionada (ver fig.7). En los espectros infrarrojo tomados de dicho reactivo no aparecen las bandas correspondientes a CO₂, por lo tanto hay sólo trazas presentes de dicha sustancia que no constituyen interferencia alguna en las reacciones estudiadas.

Como ya se mencionó el CF₃OCl en estado sólido es de color blanco amarillento con una temperatura de fusión de -164°C. En estado líquido es de color amarillento y su temperatura de ebullición es -47°C.

El CF_3OCl es una sustancia térmicamente muy estable en ausencia de impurezas; en presencia de trazas de humedad se descompone posiblemente en óxidos de cloro, ya que tienen la particularidad de ser sustancias intensamente coloreadas. Por ello se debieron tomar las máximas precauciones en el manipuleo del equipo para evitar la entrada de humedad además se adosó a la trampa de almacenamiento del CF_3OCl dos trampas de cuarzo unidas al sistema de vacío por una conexión lateral (ver figura 1), para poder destilar dicho reactivo cuando presentaba alguna leve coloración anaranjada.

2.3.9. Determinación de pureza.

La determinación de pureza de los gases utilizados o producidos se efectúa por espectrofotometría infrarroja en el rango 667 a 5000 cm^{-1} , en un espectrómetro Perkin-Elmer 221 con prisma de ClNa . En todos los casos se utilizan celdas de vidrio de 10 cm de longitud con ventanas de ClNa . Los espectros han sido tomados a temperatura ambiente. La celda se la coloca en la entrada E_1 (figura 1), se evacúa el aire del sistema y luego se carga con los gases correspondientes, leyéndose en el manómetro diferencial la presión de equilibrio del sistema.

El ClF (10) tiene una banda fundamental ubicada a 772 cm^{-1} y un sobretono en las cercanías de 1550 cm^{-1} .

El CF_2O (11) presenta una serie de vibraciones funda-

mentales por su intensidad, entre 600 cm^{-1} y 2300 cm^{-1} . Las vibraciones características del grupo carbonilo son a 1944 cm^{-1} (muy intensa), 2195 y 1560 cm^{-1} . Estas son las bandas que se utilizan para decidir si el hipoclorito de trifluormetilo está libre de CF_2O o no.

Las bandas correspondientes al CF_3OCl son las siguientes (1) :

1262 cm^{-1}	(mf)	1205 cm^{-1}	(m)	650 cm^{-1}	(m.d)
1220 cm^{-1}	(mf)	925 cm^{-1}	(m.d)		

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

Las bandas características del $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ (12) son :

1736 cm^{-1}	(m.f.)	1087 cm^{-1}	(d.)	957 cm^{-1}	(f.)
1253 cm^{-1}	(m.f.)	1006 cm^{-1}	(f.)		

La banda de 1736 cm^{-1} es característica de la doble ligadura carbono-carbono, y la variación en la intensidad (hasta su desaparición) se usa para confirmar la reacción de adición - entre este compuesto y el CF_3OCl , como se discutirá más adelante.

2.4. Técnica de Medida

2.4.1. Operaciones preliminares

Se regula la temperatura del termostato donde está sumer

gida la celda de reacción.

Se enciende la lámpara de mercurio, que debe estar en régimen al comenzar la reacción, requiriendo para ello de 15 a 20 minutos. Durante el ensayo debe regularse la intensidad de corriente de alimentación por medio del transformador variable como se indicó en la sección 2.2.

Se coloca un termo con aire líquido en la trampa T₁ y se pone en funcionamiento la bomba mecánica, abriendo sucesivamente las llaves L₃, L₄, L₅ y L₈. Luego se conecta la bomba difusora cerrando L₃ y L₄ y abriendo L₆ y L₇.

Alcanzado el vacío deseado, por medio de las llaves L₁ y L₂ se enfrentan los punteros del manómetro de Bodenstein bajándose la presión de compensación en el manómetro de mercurio. Esta presión constituye el "cero" del Bodenstein que debe ser restado a los datos de presión posteriormente obtenidos.

Se cierra luego la llave L₈ y L₅.

2.4.2. Entrada de los Reactivos a la Cubeta de Reacción :

Al principio de cada serie de ensayos se secan línea y celda por repetidas purgas con aire seco. Este procedimiento no se repite entre una serie de ensayos sucesivos, a menos que se observen pérdidas en la línea de vacío con la correspondiente entrada de humedad.

Para efectuar la carga de los reactivos o inertes de

las trampas o balones de almacenamiento a la celda de reacción debe producirse una diferencia de presión. En el caso de los reactivos condensados en trampas frías se lo logra sumergiéndolos en baños enfriados a una temperatura tal que su presión de vapor sea algo superior a la presión de carga. Se abre la llave de la trampa o balón y luego se abre L_8 lentamente. Por L_1 se hace entrar aire en el manómetro de mercurio hasta enfrentar los punteros del Bodenstein a la presión deseada. Se cierran L_8 y la llave del reactivo correspondiente.

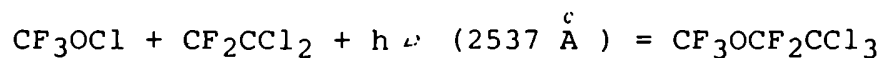
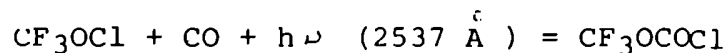
Luego de cargar el primer reactivo se evacúa la línea de vacío y se procede de manera similar con el siguiente.

2.4.3. Iniciación y curso de la reacción

Se hace incidir el haz luminoso abriendo el obturador. La reacción se deja transcurrir un tiempo determinado, luego del cual se interrumpe la entrada de luz en la celda. Se lee la presión del sistema. En este punto es necesario distinguir entre dos casos :

a) La reacción transcurre con cambio en la presión total.

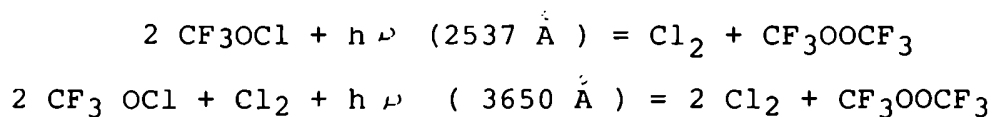
Las reacciones de dicho trabajo que pertenecen a este caso son :



En ambos casos se observa que la reacción transcurre - con disminución de un mol por producto formado. Se toma entonces el valor de la presión y se continúa iluminando intermitentemente y midiendo la presión en cada intervalo. La diferencia de presión antes y después de iluminar conociéndose así la velocidad de reacción promedio dentro del mismo, valor que se asigna a las presiones medias de reactivos y productos dentro de dicho lapso de tiempo. Por ensayo se obtiene una serie de valores de velocidad de reacción en función de la concentración de los reactivos y

b) La reacción transcurre sin variación en la presión total :

A este ítem pertenecen las reacciones :



En estos casos luego de iluminar se procede a determinar la concentración de Cl_2 por espectroscopía ultravioleta. Para ello se coloca en la entrada E_1 del equipo (figura 1) una celda de cuarzo de 10.0 cm de longitud, y una vez evacuado el aire de la misma, se abre la llave L_8 dejándose equilibrar el sistema. Se lee en el manómetro la presión de equilibrio. Se mide en un espectrómetro Cary 14 la absorbancia del cloro a la longitud de onda apropiada (ver sección 3-1). Puede relacionarse la variación de presión de cloro con la velocidad de reac-

ción. Cada ensayo proporciona un solo valor de velocidad de reacción promedio. Se descartó la posibilidad de fraccionar la mezcla en la U de cuarzo dada las curvas de presión de vapor de dichos reactivos y productos (figura 7).

Siempre se trabajó a presiones menores a la atmosférica y a temperaturas cercanas a la ambiente : de 10 a 30°C. Para cada una de las reacciones estudiadas se investigó el efecto de la presión de reactivos, productos, inertes (CF_4) y captadores de radicales (O_2), la temperatura y la intensidad de luz.

3 - DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL HIPOCLORITO DE TRIFLUORMETILO
Y SU DESCOMPOSICION INICIADA POR ATOMOS DE CLORO.

En esta parte del trabajo se investigó el comportamiento del CF_3OCl cuando se lo descompone por acción de la luz o por átomos de cloro en radicales CF_3O y Cl .

3.1. Reacción fotoquímica a 2537 Å :

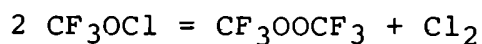
El CF_3OCl absorbe luz de 2537 Å. En ausencia de otros reactivos la reacción tiene lugar sin cambio en el número de males totales.

Se comprobó en base a los espectros infrarrojos de la mezcla de gases, que el peróxido, CF_3OOCF_3 , además del cloro, - fué el único producto de reacción (13). En ensayos preliminares se tomaron espectros IR a distintos tiempos de iluminación, observándose que con el progreso de la reacción fotoquímica, la - intensidad de las bandas del CF_3OCl disminuía, apareciendo las bandas características del CF_3OOCF_3 , con intensidad contínuamente creciente. Una vez terminada la reacción solamente las bandas del peróxido podían ser observadas.

El peróxido de bistrifluorometilo, CF_3OOCF_3 , presenta dos bandas característica en infrarrojo a 1166 (m.f.) y 2536 (m) (14). La primera es una banda muy intensa que aparece en presencia de pequeñas cantidades de dicha sustancia y se distingue - perfectamente de las bandas que presenta el CF_3OCl , por lo tanto

es utilizada como criterio de identificación del período.

La no existencia de variación en la presión total del sistema y la evidencia experimental de los dos únicos productos de reacción, permiten establecer la estequiometría de la misma :



Siendo en todo momento $(\text{CF}_3\text{OOCF}_3) = (\text{Cl}_2)$.

Una vez concluída la reacción, se cumple :

$$(\text{CF}_3\text{OOCF}_3) = (\text{Cl}_2) = 2 (\text{CF}_3\text{OCl})_0$$

Los productos de reacción no pueden separarse por destilación fraccionada debido a que las presiones de vapor de ambas sustancias son similares (figura 7). Se intentó separar el CF_3OCl de los productos de reacción, destilando la mezcla gaseosa en la U de cuarzo de la celda a -130°C . Los espectros IR detectaron siempre una banda a 1166 cm^{-1} , característica del peróxido, indicando que dicha sustancia era arrastrada por el reactivo. Por lo tanto se descartó este método para conocer la concentración exacta de reactivo al final de la fotólisis. Se usó un método espectroscópico para conocer la concentración de cloro formado. Dicho método consiste en tomar una alícuota de la mezcla gaseosa de la celda de reacción, como ya se indicara en la sección 2-4-3, leyéndose la absorbancia del Cl_2 presente, en un -

espectrómetro Cary 14.

Debió elegirse para la realización de los ensayos un tiempo de iluminación que permitiera un grado de avance de la reacción tal que la concentración de cloro alcanzada pudiera ser detectada. Al finalizar el ensayo la lectura en el Cary 14 correspondía a una absorbancia entre 0.1 y 0.2. Se usó en estos casos la escala expandida, accesorio del equipo, que permite leer entre 0-0.1 y 0.1-0.2. en un rango diez veces mayor. El otro rango óptimo de medida en el equipo corresponde a absorbancias entre 0.4 - 0.6, imposible de alcanzar en este caso dadas las características de la reacción.

Las precauciones que se tomaron para cargar la celda de UV, tendientes a minimizar el error de medida, fueron las siguientes: evacuar la línea de vacío y la celda de UV; comprobar que no hubiese ninguna pérdida; antes de tomar el valor de la presión de todo el sistema, dejar equilibrar el mismo comprobando que no varía la posición de las agujas del manómetro diferencial; aislar en un recipiente cerrado la celda de UV durante todo este proceso, para evitar las fluctuaciones de temperatura, midiéndola en el momento de conocer la presión de equilibrio.

Para calcular el error en las mediciones, se hizo una calibración con cloro. Se carga la celda de reacción con dicha sustancia (PR), luego se deja expandir la sustancia en la línea de vacío y celda de UV, midiéndose la presión de equilibrio (P_e),

después de sacar su espectro se calcula la concentración de Cl_2 (P_c). P_c y P_e deben coincidir, a menos del error que se comete en la lectura y toma de muestra. Durante esta calibración, la celda de reacción se termostató a 30°C . La temperatura de la celda de UV figura entre paréntesis a lado de cada dato de P_e (ver - tabla 4). La presión P_c está calculada a la misma temperatura que P_e .

Cálculo de P_c :

El valor de A , se toma a la longitud de onda más conveniente, tratando que su valor caiga dentro del rango $0.4 - 0.6$ o usando escala expandida para valores de A menores que 0.2 .

Con los valores de E , tabla 2 sección 2-2-4, a la longitud de onda correspondiente y la temperatura en la celda de UV, se calcula P_c usando la relación

$$P_c = \frac{A R T}{E l} \quad \begin{array}{l} R = \text{constante de los gases} \\ l = \text{longitud de la celda de UV.} \end{array}$$

En la tabla 4 figuran los valores medidos de P_R y P_e en mmHg; al lado de la columna de P_c se agregaron los valores de absorbancia medidos, indicando asimismo la longitud de onda a la cual fueron obtenidos.

Tabla 4: Calibración del sistema de medida para el cálculo

de la concentración de cloro.

PR	Pe	Pc	A	λ
mm.Hg	mm.Hg	mm.Hg	-	$\frac{c}{A}$
66,5	32,6 (22.0°C)	32,3	0.595	3600
31.8	14.9 (22.2°C)	14.6	0.520	3340
14.5	7.3 (22.1°C)	7.2	0.132	3600 (esc.exp)
48.4	23.7 (")	23.0	0.425	3600
23.1	11.1 (")	10.8	0.385	3340
10.8	5.3 (")	5.0	0.090	3600 (esc.exp)
91.4	44.2 (")	42.9	0.470	3700
20.1	9.5 (")	9.1	0.168	3600 (esc.exp)
69.6	39.1 (")	38.3	0.421	3700
38.3	17.1 (")	16.8	0.428	3500
51.7	24.7 (")	24.0	0.610	3500
57.1	26.9 (")	26.7	0.492	3600

La diferencia entre los valores de Pe y Pc indican que el error de medida oscila entre un 3 y 4% para valores de presiones altas y bajas respectivamente.

3.1.1. Cálculo de velocidad de reacción

De acuerdo al método de medida utilizado cada ensayo -

proporciona un valor de velocidad de reacción media; este dato está referido al de formación de cloro. De acuerdo a la estequiometria de reacción la velocidad de formación de cloro debe coincidir con la de formación del peróxido y ser la mitad de la velocidad de desaparición del hipoclorito de trifluormetilo :

$$-\frac{d(\text{CF}_3\text{OCl})}{dt} = 2 \frac{d(\text{Cl}_2)}{dt} = 2 \frac{d(\text{CF}_3\text{OOCF}_3)}{dt} \approx 2 \frac{\Delta(\text{Cl}_2)}{\Delta t}$$

Después de fotolizar el reactivo un tiempo determinado, se toma una alícuota de la mezcla de gases y se mide su absorbancia, como ya se indicara. Se calcula la presión de cloro allí presente. Luego debe referirse este dato a la presión y temperatura de la celda de reacción.

Ensayo N° 1 :

T = 30.0°C I₀ = 0.145 mmHg/min. PCF₃OCl = 31.6 mmHg.

Tiempo de fotólisis Δt = 180 min; P_e = 17.2 mmHg (25.0°C)

A = 0.113 (3600 Å⁰ con esc. expandida). PCl₂ = 6.2 mmHg.

Este valor corresponde a una alícuota de la mezcla de reacción de 17.2 mmHg y a 25.0°C. La correspondiente presión de Cl₂ en la mezcla de gases iniciales y a la temperatura del ensayo está dada por la siguiente relación :

$$P_{Cl_2} = 6.2 \times \frac{31.6}{17.2} \times \frac{303}{298} = 11.6 \text{ mmHg.}$$

$$\bar{v}_{Cl_2} = \frac{\Delta(Cl_2)}{\Delta t} = 0.064 \text{ mmHg. min}^{-1}.$$

3.1.2. Cálculo de la eficiencia cuántica de la reacción y resumen de ensayos

De acuerdo a la definición de eficiencia cuántica para la formación de un producto se halló el valor de $\bar{\Phi}(CF_3OOCF_3) = \bar{\Phi}(Cl_2)$ para cada ensayo como el cociente entre $\bar{v}(Cl_2)$ y la intensidad de luz absorbida ($f \cdot I_0$). El símbolo f corresponde al valor medio de luz que absorbe el reactivo durante el período de fotólisis.

Se comprobó que la eficiencia cuántica es independiente de :

La temperatura - ensayos 8 y 9; 11 y 13; 16 y 17 -

La intensidad de luz - se varía la misma en un factor 3, ensayos 10 y 11.

La concentración del CF_3OCl - hasta un valor límite muy bajo - ensayos 4,5, 12.

La posición total - en este caso se hicieron ensayos en presencia de CF_4 , ensayos 10 y 12, hasta 400 - mmHg.

La presencia de O_2 - dicha sustancia no tiene influencia sobre la reacción, ensayos 6 y 7.

En la tabla 5 figuran los ensayos realizados con el valor de la eficiencia cuántica obtenida. En dicha tabla se han omitido los ensayos 3 y 15 cuyos resultados no fueron significativos.

El encabezamiento de la tabla indica lo siguiente :

T : temperatura en $^{\circ}C$.

I_0 : intensidad de luz en $mmHg/min^{-1}$, expresada a la temperatura del ensayo.

Δt : tiempo de fotólisis, en minutos.

$(CF_3OCl)_i$, $(CF_3OCl)_f$: concentración de reactivo inicial y al final del ensayo en $mmHg$.

$(CF_3O)_2$, (Cl_2) : concentración de los productos en $mmHg$.

(X) : concentración de O_2 o CF_4 según se indique en cada caso, en $mmHg$.

$\Delta P/\Delta t$: Velocidad media de formación de cloro o peróxido en $mmHg \text{ min}^{-1}$.

\bar{I}_a : intensidad de luz absorbida en Δt , expresada en % I_0 .

$\Phi (CF_3O)_2$: eficiencia cuántica de formación de peróxido.

(ver Tabla 5)

Dado que la variación de presión del hipoclorito de

Tabla 5: Velocidad de Reacción y Eficiencia cuántica de la fotólisis del CF_3OCl a 2537 \AA .

N°	T °C	I_0 mmHgmin ⁻¹	Δt min	CF_3OCl_i mm Hg	X mmHg	Cl_2 mmHg	$(\text{CF}_3\text{O})_2$ mm Hg ²	CF_3OCl_f mm Hg	$\Delta p / \Delta t$ mmHg min	\bar{I}_a % I_0
1	30.0	0.145	180	31,6	--	11,6	11,6	8,4	0,064	
2	"	0.145	180	32,2	--	11,8	11,8	8,6	0,066	
4	"	0,145	180	42,1	--	12,9	12,9	16,3	0,072	
5	"	0,145	180	60,9) O_2	16,5	16,5	27,9	0,092	
6	"	0,119	180	35,1) 116,5	10,8	10,8	13,5	0,060
7	"	0,119	170	32,6) O_2	10,0	10,0	12,6	0,059	
8	"	0,119	180	34,3) 53,3	--	10,6	10,6	13,1
9	18.0	0,086	180	33,2) CF_4	7,7	7,7	17,8	0,043	
10	30.0	0,090	180	31,9) 151,3	7,8	7,8	16,7	0,043
11	"	0,030	540	32,5) CF_4	7,3	7,3	17,9	0,014	
12	"	0,090	180	29,5) 414,1	6,7	6,7	16,1	0,037
13	20.8	0,087	180	32,2	--	7,4	7,4	17,4	0,041	
14	30.0	0,080	180	31,1	--	5,9	5,9	19,3	0,033	
16	"	0,080	182	34,2	--	6,6	6,6	21,0	0,036	
17	20.0	0,078	183	32,8	--	6,4	6,4	20,0	0,035	
18	22.0	0,078	180	31,0	--	6,1	6,1	18,8	0,034	

$$\bar{\Phi} = 1.00 \pm 0.10 \text{ Moléc.}/h\nu$$

trifluormetilo en cada ensayo es apreciable, se usó una ecuación integrada para el cálculo de la eficiencia cuántica en lugar de tomar el valor de la intensidad media en ese intervalo. Dicha ecuación integrada tiene validez en las siguientes condiciones :

$$a) v = - \frac{dp}{dt} = 2 \bar{\Phi} (\text{CF}_3\text{O})_2 \cdot I_a,$$

siendo v la velocidad de desaparición de CF_3OCl .

b) La única especie que absorbe luz es el CF_3OCl .

c) $\bar{\Phi}$ es constante.

$$dt = - \frac{1}{2 I_0 \bar{\Phi}} \frac{dp}{1-10^{-\alpha P l}}, \quad \text{integrando esta expresión entre } t=0 \text{ y } t = t_f$$

$$\Delta t = - \frac{1}{2 I_0 \bar{\Phi}} \int_{P_i}^{P_f} \frac{dp}{1-10^{-\alpha P l}}, \quad \text{resolviendo esta integral por partes queda la expresión para } \bar{\Phi}:$$

$$\bar{\Phi} = \frac{1}{2 I_0 \Delta t} \left[(P_i - P_f) + \frac{1}{2.303 \alpha l} \ln \frac{1-10^{-\alpha P_1 l}}{1-10^{-\alpha P_2 l}} \right]$$

En la tabla 5 figuran los valores de $\bar{\Phi}$ calculados según esta ecuación.

3.2. Reacción fotoquímica a 3650 Å

A esta longitud de onda solamente el Cl_2 absorbe luz. El CF_3OCl se descompone por acción de los átomos de cloro formados en el proceso primario.

El método de medida es análogo al descrito anteriormente; la única diferencia radica en que ya no se trabaja en el espectrómetro Cary: 14 con escala expandida sino en el rango de absorbancias 0.4 - 0.6.

Los productos de reacción y la estequiometría de la misma son análogos al caso anterior. La eficiencia cuántica para la formación de los productos, CF_3OOCF_3 y Cl_2 , es constante, vale decir que es independiente de I_0 , de la concentración de Cl_2 , de la presión total y también de la presión de CF_3OCl .

Los resultados experimentales se agrupan en la tabla 6; su encabezamiento es el mismo que para la tabla 5. Cabe destacar, que la columna correspondiente a I_a contiene la fracción de luz absorbida a 3650 Å por la presión de cloro media, presente en el tiempo de fotólisis.

Los ensayos 2 y 7 han sido omitidos por presentar resultados erróneos:
(ver tabla 6)

Tabla 6: Velocidad de Reacción y Eficiencia Cuántica de la descomposición del CF_3OCl iniciada por átomos de cloro.

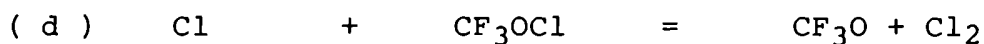
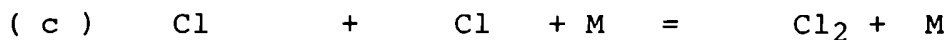
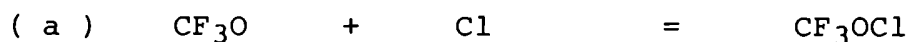
N°	T °C	I_0 $\frac{\text{mmHg}}{\text{min}}$	Δt min	CF_3OCl_i mm Hg	Cl_{2_i} mmHg	Cl_{2_f} mmHg	CF_3OCl_f mm Hg	$(\text{CF}_3\text{O})_2$ mm Hg	Ia % I_0	$\Delta p / \Delta t$ $\frac{\text{mm Hg}}{\text{min}}$	$\bar{\Phi}$
1	30.0	5,64	5,0	31,1	40,4	55,9	0,3	15,4	54,6	3,11	1,01
3	"	5,64	2,5	33,9	38,7	46,0	19,3	7,3	50,0	2,92	1,03
4	"	1,86	9,0	32,4	40,5	49,1	15,2	8,6	52,0	0,96	0,99
5	31,0	1,86	19,0	29,4	20,5	33,7	3,0	13,2	35,2	0,70	1,06
6	"	1,86	19,0	31,1	23,1	37,6	2,1	14,5	39,6	0,76	1,03
8	"	1,86	11,0	51,6	46,0	58,0	27,0	12,3	57,7	1,12	1,04
9	30.0	1,86	11,0	48,2	45,5	58,7	21,9	13,2	57,6	1,20	1,12
10	"	1,86	4,5	20,0	40,9	45,3	11,2	4,4	50,8	0,98	1,03

$$\bar{\Phi} = 1.04 \pm 0.05 \text{ Mol/h}\omega$$

3.3. Discusión de resultados - Mecanismo de reacción

Se puede suponer con certeza que el CF_3OCl después de la absorción de un cuanto de luz de 2537 \AA se disocia en un radical CF_3O y en un átomo de Cl .

Los productos de disociación así formados pueden reaccionar de la siguiente forma :

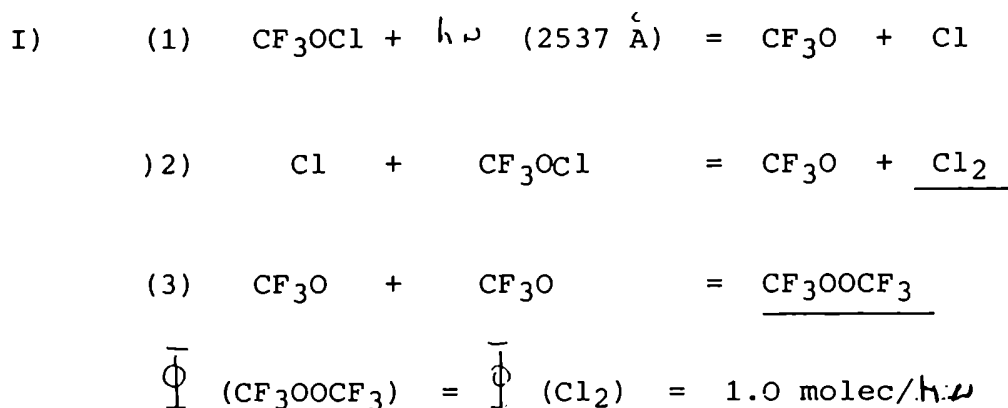


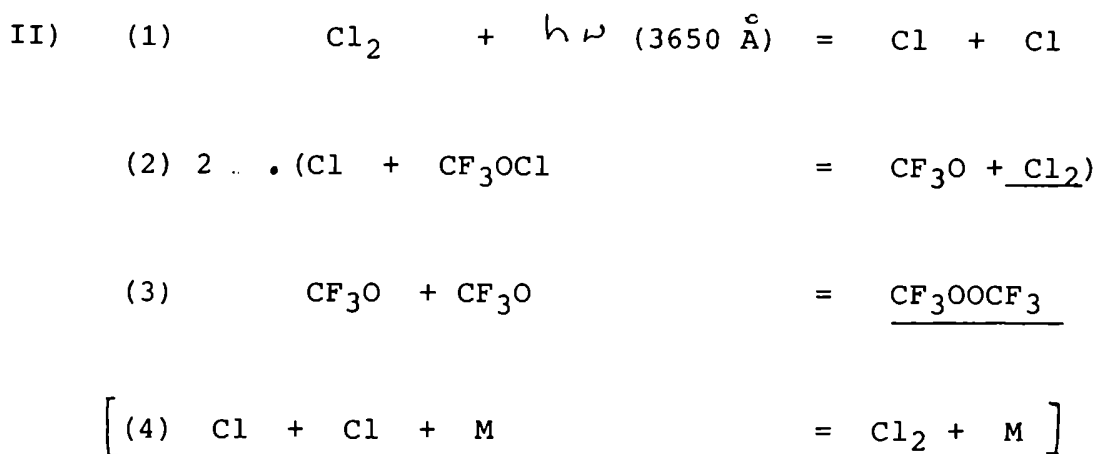
La reacción entre CF_3O y CF_3OCl formando peróxido y un átomo de cloro puede ser excluída por razones energéticas. Además si se plantea un mecanismo teniendo en cuenta este paso y el (d) simultáneamente, la eficiencia cuántica de la reacción - sería mayor que la unidad y dependiente de la concentración de CF_3OCl . Se ve por otra parte que el número de moles del sistema quedará inalterado y los productos de reacción se formarán en

cantidades equimoleculares independientemente de los pasos de reacción que ocurran.

El hecho que la eficiencia cuántica para la formación de los productos sea unitaria e independiente de todos los parámetros que podrían influir sobre la reacción demuestra que el mecanismo de la reacción no contiene reacciones competitivas - (por esta razón no se incluye el paso (a)) y que dos moléculas de CF_3OCl son consumidas por cuanto de luz absorbido. Cuando se estudió la descomposición del CF_3OCl iniciada por átomos de cloro, se obtuvieron los mismos resultados experimentales. Esto es una evidencia de que son los átomos de cloro los que reaccionan con el CF_3OCl para dar lugar a los radicales CF_3O y a uno de los productos de reacción, Cl_2 .

Considerando que el proceso primario es conocido, se obtienen los siguientes mecanismos :





$$\Phi (\text{CF}_3\text{OOCF}_3) = \Phi (\text{Cl}_2) = 1.0 \text{ Molec}/h\nu$$

Prácticamente todos los átomos de cloro formados deben ser consumidos por la reacción con CF_3OCl , lo que significa que esa reacción es tan rápida que la recombinación de los átomos de cloro (reacción 4) no se hace notar. De lo contrario la velocidad de reacción dependería de la presión total.

En consecuencia se puede deducir que

$$k_2 (\text{CF}_3\text{OCl}) \gg k_4 (\text{Cl}) (\text{M})$$

Dando a k_4 un valor razonable, entre 10^9 y $10^{10} \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ seg}^{-1}$, que concuerda con los valores obtenidos por Lloyd (15) y Nordine (16) a 300 K y usando teoría de colisiones para calcular

el factor preexponencial del paso (2), puede estimarse el valor de E_2 .

$$A_2 = \left[8 \pi R T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \sigma_{AB}^2$$

se usa un valor aproximado para $\sigma_{AB} = 3.5 \text{ \AA}$

$$A_2 = 1.13 \times 10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}.$$

Dando un valor de 10^{-3} mmHg a la concentración de átomos de cloro en el estado estacionario se calcula que $E_2 \leq 6 \text{ kcal}$ a 300 K .

Cálculo de (Cl) máx :

$$I_a = k_4 (\text{Cl})^2 (\text{M})$$

$$(\text{M}) \approx 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \text{ (correspondiendo a } 50 \text{ mmHg. en M)}$$

$$I_a = 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{l seg}} \text{ (para } 50 \text{ mmHg. de } \text{CF}_3\text{OCl, } I_a \approx 60 \text{ y con un } I_o = 0.145 \text{ mmHg. min}^{-1}\text{)}$$

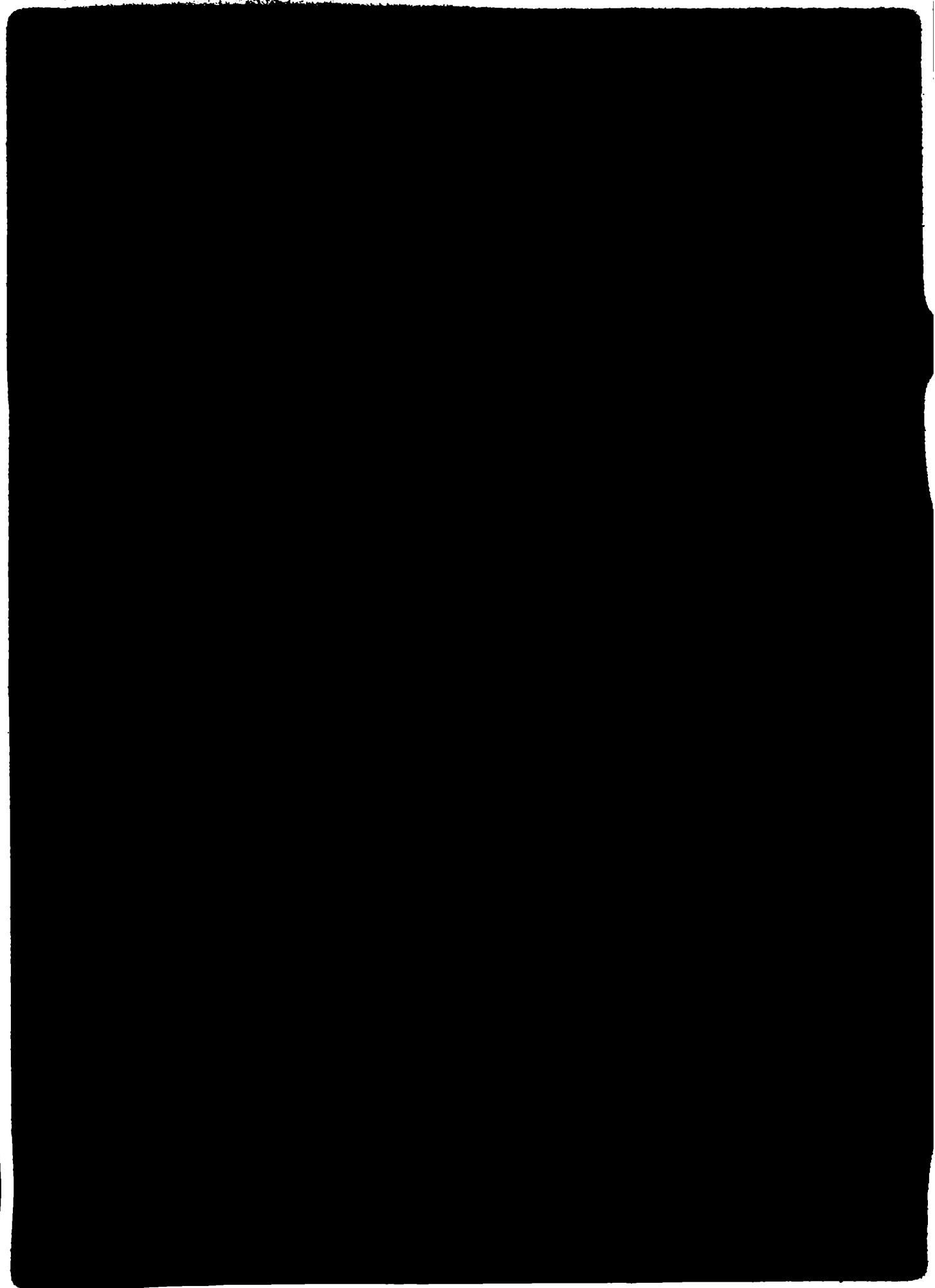
$$k_4 = 10^9 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ seg}^{-1}$$

$$(Cl) \approx 10^{-7} \frac{\text{mol}}{1} = 10^{-3} \text{ mmHg.}$$

$$E_2 \ll RT \ln \left(\frac{k_4 (Cl)}{A_2} \right) \ll 6 \text{ kcal}$$

Puede obtenerse un menor valor para E_2 , si se tiene en cuenta el factor estérico para k_2 , que podría ser del orden de 10^{-2}





4 - REACCION ENTRE CF₃OCl y CO

La reacción fotoquímica entre CF₃OCl y CO fué estudiada con luz de 2537 Å a 10 y 30°C (6).

Se observó que la reacción en la oscuridad es muy lenta, de velocidad despreciable dentro del tiempo de reacción - fotoquímica. Cuando se observaba una reacción en la oscuridad, se debía casi exclusivamente a la presencia de impurezas en el sistema de reacción.

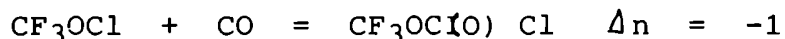
Cuando se iluminó la mezcla gaseosa con luz de 2537 Å se observó una disminución en la presión total del sistema. Se dejaba proseguir la reacción hasta no detectarse variación en la presión, procediéndose luego al análisis de los productos. Para ello se condensaban en la U de cuarzo a la temperatura del aire líquido y se eliminaba el CO. Cabe mencionar que para realizar estos ensayos, se colocó a la salida de la bomba mecánica una conexión al exterior para la eliminación del CO, ya que éste gas no es condensable en aire líquido.

El CF₃OCl se eliminaba de la mezcla de gases por -

destilación fraccionada a -130°C en la U de cuarzo, recogién-
doselo en la trampa T_2 (fig.1) e identificándolo por es-
pectros IR. A la fracción no volátil de la U de cuarzo se le
tomaron espectros IR en celdas de vidrio con ventanas de ClNa .
Se identificó como único producto el cloroformiato de trifluorme-
tilo , CF_3OCOCl . Las bandas de IR coincidían con la de este
compuesto encontradas en la literatura (2).

El CF_3OCl siempre se cargó en primer término y siempre
en menor concentración que el CO . Cuando se dejaba evolucionar
la reacción hasta el final, la variación de presión obtenida
coincidía con la presión del reactivo en defecto.

Se puede escribir por lo tanto las siguientes relacio-
nes para la estequiometría de la reacción :



Si $\sum \Delta p$ es la variación total de presión :

$$(\text{CF}_3\text{OCl}) \text{ consumido} = (\text{CO}) \text{ cons.} = \sum \Delta p = (\text{CF}_3\text{OCOCl})$$

4.1. Resultados experimentales - Resumen de ensayos.

Se observó que se trata de una reacción muy rápida de alta eficiencia cuántica. Como es frecuente en este tipo de reacciones en cadena de gran longitud, existe un período de inducción de longitud variable, debido a impurezas en la celda (pequeñas concentraciones de O_2). No se pudo eliminar totalmente este período de inducción a pesar de todos los intentos (purificación de los reactivos, limpieza de la celda de reacción). En los casos favorables se terminaba la reacción a menos de un 5% de CF_3OCl . Cuando se tomaban medidas de velocidad, se iluminaba un minuto con luz no filtrada y luego se seguía normalmente hasta el final de la reacción (esto se hacía para asegurarse el final del período de inducción). La reproducibilidad de los ensayos se consideran buenos, teniendo en cuenta la sensibilidad de las reacciones de alta eficiencia cuántica.

Se observó que en la oscuridad transcurría una reacción con disminución en la presión del sistema. Su velocidad, comparada con la de la reacción fotoquímica era generalmente mucho menor. La velocidad de esta reacción térmica fue muy variable; en ciertos casos era tan reducida que podía ser despreciada, en otros esto no ocurría, aún en ensayos similares. Dicha reacción podía estar provocada por impurezas provenientes

de los reactivos o arrastradas por estos al ser introducidos a la celda de reacción. Su velocidad disminuía considerablemente, hasta llegar a ser despreciable, cuando se destilaban los reactivos y se limpiaba la celda de reacción.

Se midió en todos los ensayos la velocidad de la reacción térmica, dejando un período sin iluminar y midiendo la variación de presión. Dado que la velocidad de la reacción fotoquímica fué alta y el tiempo de fotólisis muy corto, del orden de los 20 a 30 segundos en los valores iniciales, se tuvo en cuenta el tiempo transcurrido durante la medición de la presión, haciéndose en ciertos casos la corrección por reacción térmica. Las constantes de velocidad no fueron corregidas cuando la velocidad de la reacción en la oscuridad correspondía a un 2% o menos de la de la reacción fotoquímica. Aquellos ensayos donde la velocidad de la reacción térmica correspondía a un 30% o más de la velocidad fotoquímica fueron descartados.

La sistemática de trabajo usada fue la siguiente :

1) Variación de la intensidad de luz con una malla de alambre ennegrecida que transmite el 33% de luz incidente. De los ensayos Nros. 13 y 15; 18 y 19; 23 y 24, se observa que la velocidad depende de la intensidad de luz absorbida $\propto I_0^{1/2}$

2) Estudio de la influencia de los reactivos.

Se trabajó en un rango de concentraciones iniciales de CF_3OCl de 20 a 56 mmHg y de CO de 38 a 200 mmHg. Se comprobó que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de CF_3OCl y no depende de la concentración de CO .

3) Estudio de la influencia de los productos.

Los productos de reacción fueron preparados y purificados en un ensayo; luego se cargaron los reactivos en la celda de reacción que contenía el CF_3OCOCl (ensayo N° 47). En realidad todos los ensayos fueron realizados partiendo de concentraciones iniciales de producto dado que se fotolizaba la mezcla de reacción durante un determinado Δt para superar el período de inducción. La concentración del producto fue variada desde 5.2 hasta 58.9 mmHg, observándose que la velocidad de reacción no depende de los productos que se forman en el transcurso de la misma.

4) Estudio de la influencia de la presión total: se realizaron ensayos en presencia de CF_4 como gas inerte a 200 mmHg de presión (ensayos 32 y 33) observándose ningún efecto en la velocidad de reacción.

5) Estudios de la influencia del O₂ : la presencia del O₂ cambia completamente el curso de la reacción.

Los valores de la velocidad son muy bajos y prácticamente constantes. No se estudió el efecto del mismo (ensayo N° 40, - 48 y 50).

6) Estudio de la influencia de la temperatura : se hicieron ensayos a 10 y 30°C, obteniéndose un coeficiente de temperatura muy próximo a la unidad. Esto es típico en reacciones de gran longitud de cadena dado que por lo general sus energías de activación son muy pequeñas.

La tabla 7 resume los resultados experimentales obtenidos y los valores de constante de velocidad calculados según la expresión de velocidad de reacción experimental :

$$v = k \quad (CF_3OCl) \quad I_a^{1/2}$$

A continuación de dicha tabla se resumen la serie de ensayos realizados. El encabezamiento es el siguiente :

Δt : expresado en minutos, tiempo total de fotólisis y según los casos de reacción térmica.

(CF₃OCl) y CO: expresados en mmHg, concentración de reactivos al tiempo $\Sigma \Delta t$ correspondiente.

Ia : expresada en % I₀, fracción de luz absorbida por la concentración media de CF₃OCl presente en ese intervalo de tiempo.

k : constante de velocidad expresada en mmHg^{-1/2}min^{-1/2}.

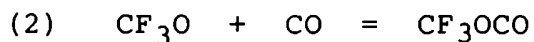
En numerosos ensayos figura una columna adicional de $-\Delta p/\Delta t$ expresada en mmHg min⁻¹, que representa la velocidad de la reacción fotoquímica corregida por la reacción térmica presente teniendo en cuenta el tiempo empleado en hacer la medición del Δp correspondiente.

Los ensayos Nros. 40, 48 y 50 han sido realizados en presencia de oxígeno.

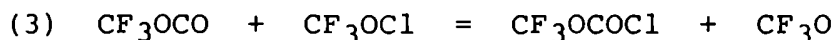
4.2. Discusión de resultados. Planteo del mecanismo de reacción.

El proceso primario corresponde a la ruptura de la molécula en radicales CF₃O y átomos de cloro, como ya se plantea en la reacción anteriormente estudiada.

El radical CF_3O se adiciona a la molécula de CO en un paso de reacción muy rápido. En consecuencia la concentración de CO no interviene en la expresión de velocidad.



Dado que la reacción tiene una eficiencia cuántica - muy alta (o su equivalente, longitud de cadena grande) el otro paso debe ser la formación de producto regenerando el CF_3O que es el portador de cadena



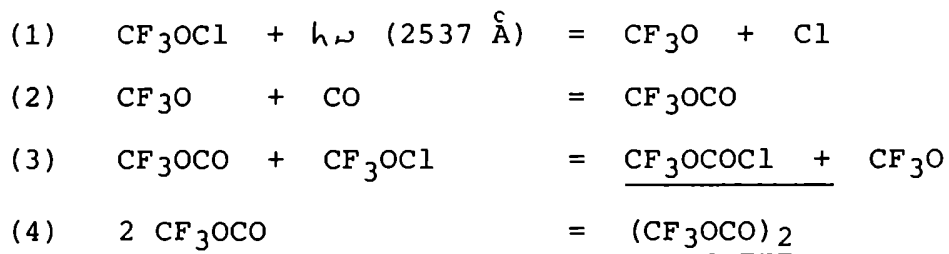
Para terminar el esquema, falta ver como se rompe la cadena. Por la forma de la ecuación de velocidad, proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de luz absorbida, la ecuación de terminación debe ser de segundo orden entre radicales. La participación del CF_3O en la terminación debe ser descartada ya que el CO se adiciona muy rápidamente a dicho radical - quitándolos del medio. La concentración de CF_3O en el estado estacionario es por lo tanto muy pequeña. Además si el CF_3O interviniera en el paso de terminación la velocidad de reacción dependería de la concentración de CO . Por lo tanto se puede concluir que el paso de terminación está dado por la adición

de dos radicales CF_3OCO .

La formación del dímero no fué posible de probar, porque dada la eficiencia cuántica alta del proceso, se encontraría en concentraciones muy pequeñas, del orden de 10^{-2} mmHg. Además sus bandas de IR (17) yacen en el entorno de las del CF_3OCOCl , cuya concentración es miles de veces mayor.

Los átomos de cloro no toman parte en la reacción, la concentración de Cl_2 formada debe ser del mismo orden que la del dímero.

El mecanismo de reacción propuesto es :



Resolviendo el mecanismo se obtiene una expresión de velocidad para la formación de producto análoga a la encontrada experimentalmente :

$$v = + \frac{d(\text{CF}_3\text{OCOC1})}{dt} = k_3 \left(\frac{1}{2 k_4} \right)^{1/2} I_a^{1/2} (\text{CF}_3\text{OC1})$$

$$k = k_3 \left(\frac{1}{2 k_4} \right)^{1/2}$$

El coeficiente de temperatura de una reacción se lo puede definir como la relación de constantes de velocidad medidas en un rango de temperatura de 10°C.

$$CT = \frac{k_T + 10}{k_T}$$

Dicho coeficiente de temperatura está relacionado con la energía de activación del proceso a través de la siguiente expresión :

$$CT = \exp \left[\frac{E_a \times 10}{RT (T+10)} \right]$$

En nuestro caso las constantes de velocidad no fueron medidas en un intervalo de 10°C, sino de $X = 20^\circ\text{C}$. Puede calcularse a partir de estos datos el CT anteriormente definido según la siguiente expresión :

$$\ln CT = \frac{10 (T + X)}{X (T + 10)} \ln \frac{k(T + X)}{k_T}$$

T expresada en K.

Para calcular el CT, k debe estar expresada en unidades de concentración (independiente de la temperatura). En este trabajo fueron usadas las k en unidades de presión, siendo el error cometido inferior al 2%.

Con los valores de k a 30 y a 10°C se calcula el CT = 1.11 ± 0.09 y a partir del mismo la energía de activación del proceso

$$E_a = 1,7 \pm 1.4 \text{ kcal}$$

De acuerdo a la relación de constantes de velocidad

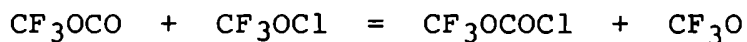
$$E_a = E_3 - \frac{1}{2} E_4$$

Se puede considerar a $E_4 \approx 0$ ya que corresponde a un proceso de recombinación de radicales libres.

Por lo tanto

$$E_3 = 1.7 \pm 1.4 \text{ kcal.}$$

Correspondiendo entonces este valor a la energía de -
activación del paso (3).



La eficiencia cuántica de formación de productos es :

$$\bar{\Phi}(\text{CF}_3\text{OCOC1}) = k_3 (2 k_4)^{-1/2} I_a^{-1/2} (\text{CF}_3\text{OCl})$$

$$\text{Para } (\text{CF}_3\text{OCl}) = 100 \text{ mmHg} \quad I_a \text{ b s} = 2.2 \times 10^{14} \frac{\text{h}\nu}{\text{cm}^3\text{min}}$$

el valor de la eficiencia cuántica es de :

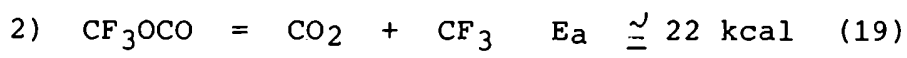
$$\bar{\Phi} \simeq 10^4 \text{ molec/h}\nu$$

Es decir que se forman 10000 moléculas de producto -
por cuanto de luz absorbido.

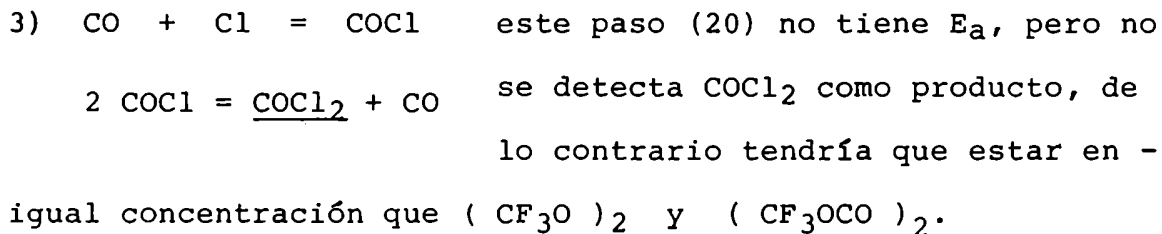
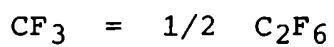
En el mecanismo de reacción propuesto, se han descartado
los siguientes pasos por no aparecer sus productos de reac-
ción o tener alta energía de activación :



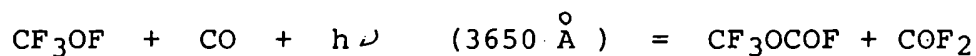
No se detecta F_2CO .



No hay CO_2 ni C_2F_6 .



La reacción análoga (21)



tiene una eficiencia cuántica de dos órdenes menor que la que se estudia en este trabajo, siendo la energía de activación - del paso (3) 3 kcal mayor que la de este caso.-

Tabla 7: Constantes de velocidad de la reacción fotoquímica entre CF₃OCl y CO.

N°	T °C	CF ₃ OCl _i mm Hg	CO _i mmHg	CF ₃ OCOC1 mm Hg	CF ₄ mmHg	I _o mmHg/min	I _a % I _o	k (mm Hg min) ^{-1/2}
13	30,0	35,6	37,9	15,4	--	0,0089	60,0	8,6
14	"	33,1	47,3	8,4	--	0,0089	57,0	8,9
15	"	37,3	38,4	18,1	--	0,0029	62,0	8,9
18	"	41,9	44,4	10,6	--	0,0089	66,8	9,0
19	"	39,7	39,1	12,7	--	0,0026	64,6	9,6
22	"	36,0	38,2	23,4	--	0,0078	60,4	9,0
23	"	28,8	50,3	11,3	--	0,0073	51,8	9,2
24	"	26,3	35,6	6,7	--	0,0024	48,6	9,6
26	"	20,4	202,2	5,2	--	0,0073	41,0	10,3
27	"	48,6	103,7	12,3	--	0,0024	71,8	9,7
29	"	40,3	142,7	10,2	--	0,0024	65,3	9,2
30	"	49,9	50,0	23,7	--	0,0070	72,8	8,5
31	"	52,5	54,8	20,2	--	0,0070	74,6	9,0
32	"	50,2	75,1	29,9	205,6	0,0070	73,1	8,7
33	"	36,0	66,6	9,1	206,0	0,0070	60,6	9,5
34	"	55,5	72,4	23,9	--	0,0070	78,6	9,3
37	"	41,8	63,4	10,8	--	0,0070	66,6	8,9
42	"	44,0	70,7	20,4	--	0,0064	68,5	9,0
47	"	40,9	61,4	58,9	--	0,0064	65,8	8,8

36	10,0	41,5	62,4	10,5	--	0,0065	66,4	7,8
38	"	55,3	73,2	30,3	--	0,0065	78,4	7,1
39	"	50,9	75,3	22,1	--	0,0065	73,6	7,3

$$\bar{k}_{30^{\circ}\text{C}} = (9.1 \pm 0.4) \text{mmHg}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}; \bar{k}_{10^{\circ}\text{C}} = (7.4 \pm 0.4) \text{mmHg}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$$

N° 13 $I_0 = 8,9 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30.0^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 35,6 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 37,9 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 15,4 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ Min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_0	k $\text{mmHg}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$
0	20,2	37,9	Reacción en la	
5,0	19,6	37,3	Oscuridad	
0	19,6	37,3	--	--
0,21	17,7	34,5	38,8	8,3
1,62	9,1	26,8	29,3	8,9
6,62	8,6	26,3	Reacción Oscura	
7,37	6,7	24,4	18,2	8,3
8,51	4,7	22,4	13,4	8,9
10,31	3,0	20,7	9,0	8,6
15,81	3,0	20,7	Reacción Oscura	
17,81	2,0	19,7	6,4	8,4

$$k = 8,6 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 14 $I_0 = 8,9 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30.0^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 33,1 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 47,3 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 8,4 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$	$-\Delta p / \Delta t$	$\text{CF}_3\text{OC1}$	CO	I_a	k
Min	mmHg/min	mm Hg	mm Hg	% I_0	$\text{mmHg}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$
0	--	24,7	38,9	--	--
0,33	10,84	20,9	35,1	44,0	7,6
3,33	0,57	19,2	33,4	Reacción Oscura	
3,66	9,46	16,0	30,2	36,8	9,4
6,09	0,37	15,1	29,3	Reacción Oscura	
6,59	5,98	11,7	25,9	29,6	8,7
8,02	0,14	11,5	25,7	Reacción Oscura	
8,85	3,71	7,9	22,1	22,2	8,6
9,60	2,47	5,8	20,0	16,4	9,5
10,60	1,46	4,3	18,5	12,4	8,6
17,27	0,86	2,5	16,7	9,6	9,5

$k = 8,9 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 15 $I_0 = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OCl} = 37,3 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 38,4 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 18,1 \text{ mm Hg}$

$\sum \Delta t$ min	CF_3OCl mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_0	k $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	19,2	20,3	--	--
0,33	17,6	18,7	39,4	7,8
4,33	16,5	17,6	Reacción Oscura	
4,66	15,1	16,2	34,0	8,6
10,66	13,7	14,8	Reacción Oscura	
11,08	12,4	13,5	29,2	8,1
15,08	11,8	12,9	Reacción Oscura	
15,64	10,2	11,3	24,8	9,6
18,64	10,0	11,1	Reacción Oscura	
19,54	8,3	9,4	21,4	8,2
20,58	6,7	7,8	17,6	9,1
25,58	6,7	7,8	Reacción Oscura	
26,58	5,5	6,6	14,8	9,5
28,08	4,2	5,3	12,0	9,5
29,38	3,4	4,5	9,6	9,7
30,88	2,8	3,9	7,6	8,7

$$\bar{k} = 8,9 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N°18 $I_o = 8,9 \times 10^{-3} \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 41,9 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 44,4 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 10,6 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$-\Delta p / \Delta t$ mmHg/min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_o	k $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	31,3	33,8	--	--
0,25	18,05	26,8	29,3	52,2	9,1
0,75	11,77	21,0	23,5	45,2	7,8

2,06	0,38	19,5	22,0	Reacción Oscura	

2,39	9,50	16,3	18,8	37,2	9,2

7,01	0,26	15,1	17,6	Reacción Oscura	

7,34	7,18	12,7	15,2	30,6	9,9

19,84	0,16	10,7	13,2	Reacción Oscura	

20,42	3,96	8,4	10,9	21,6	9,5

33,12	0,15	6,5	9,0	Reacción Oscura	

33,99	1,78	4,9	7,4	13,8	8,9

42,74	0,08	4,2	6,7	Reacción Oscura	

44,24	0,92	2,8	5,3	8,8	9,4
46,24	0,44	1,9	4,4	6,0	8,0
52,24	0,21	0,7	3,2	3,2	9,4

$\bar{k} = 9,0 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 19 $I_0 = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 39,7 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 39,1 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 12,7 \text{ mm Hg}$

$\sum \Delta t$	$\text{CF}_3\text{OC1}$	CO	I_a	k
Min	mm Hg	mm Hg	% I_0	$\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

0	27,5	26,9	--	--
---	------	------	----	----

6,00	27,0	26,4	Reacción Oscura	
------	------	------	-----------------	--

0	27,0	26,4	--	--
---	------	------	----	----

0,33	24,6	24,0	48,2	8,0
------	------	------	------	-----

0,66	22,2	21,6	45,0	9,1
------	------	------	------	-----

0,99	19,9	19,3	42,1	10,0
------	------	------	------	------

1,93	15,1	14,5	36,4	9,5
------	------	------	------	-----

6,93	15,1	14,5	Reacción Oscura	
------	------	------	-----------------	--

7,43	13,1	18,5	31,1	10,0
------	------	------	------	------

8,09	11,0	10,4	27,6	9,8
------	------	------	------	-----

9,78	7,5	6,9	21,7	9,4
------	-----	-----	------	-----

11,44	5,2	4,6	16,0	10,6
-------	-----	-----	------	------

15,41	2,7	2,1	10,1	9,7
-------	-----	-----	------	-----

18,91	1,8	1,2	5,6	9,4
-------	-----	-----	-----	-----

23,91	1,1	0,5	3,5	9,8
-------	-----	-----	-----	-----

$k = 9,6 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 22 $I_0 = 7,8 \times 10^{-3} \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 30.0^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 36,0 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 38,2 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 23,4 \text{ mm Hg}$

$\sum \Delta t$ min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mmHg	I_a % I_0	k $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	13,0	15,2	--	--
3,00	12,6	14,8	Reacción Oscura	

0	12,6	14,8	--	--
0,33	11,0	13,2	27,3	8,9
0,83	8,9	11,1	23,5	9,9

4,33	8,6	10,8	Reacción Oscura	

4,90	7,1	9,3	19,6	8,5
5,86	5,6	7,8	14,0	8,7

10,86	5,5	7,7	Reacción Oscura	

11,86	4,2	6,4	12,7	9,1
12,86	3,2	5,4	9,2	10,1

18,86	3,2	5,4	Reacción Oscura	

20,86	2,1	4,3	7,4	8,5
23,85	1,3	3,5	4,4	8,3

—
 $k = 9,- \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 23 $I_o = 7,3 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 28,8 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 50,3 \text{ mmHg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 11,3 \text{ mm Hg}$

$\sum \Delta t$ Min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_o	k $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	18,5	40,4	--	--
3,00	17,5	39,0	Reacción Oscura	
0,33	15,1	36,6	34,8	8,8
0,88	11,6	33,1	29,0	10,8
4,83	8,9	30,4	23,5	11,1
5,47	7,0	28,5	19,4	10,2
9,57	6,6	28,1	Reacción Oscura	
10,14	5,6	27,1	14,8	8,8
11,14	4,4	25,9	13,0	7,8
15,14	4,4	25,9	Reacción Oscura	
16,14	3,6	25,1	10,5	7,2
18,14	2,4	23,9	7,6	8,5

$k = 9,2 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 24 $I_0 = 0.33 I_o = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30.0^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 26,3 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 35,6 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 6,7 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$	$-\Delta p / \Delta t$	$\text{CF}_3\text{OC1}$	CO	I_a	k
Min	mm Hg	mm Hg	mmHg	% I_o	$\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	--	19,6	28,9	--	--
1,21	0,66	18,8	28,1	Reacción Oscura	
1,54	4,79	16,8	26,1	37,2	9,0
3,74	0,60	15,5	24,8	R. OSCURA	
4,04	4,50	13,7	23,0	31,6	11,2
5,52	0,54	12,9	22,2	Reacción Oscura	
5,85	2,85	11,6	20,9	29,6	8,7

$$k = 9,6 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 26 $I_0 = 7.3 \times 10^{-3} \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 20.4 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 202.2 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 5.2 \text{ mmHg}$

$\sum \Delta t$	$\text{CF}_3\text{OC1}$	CO	I_a	k
Min	mm Hg	mm Hg	% I_0	$\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	15,4	197,2	--	--
6,00	15,2	197,0	Reacción Oscura	

0	15,2	197,0	--	--
0,33	12,9	194,7	30,8	10,5
0,66	10,9	192,7	26,4	11,6

4,66	10,9	192,7	Reacción Oscura	

5,16	8,7	190,5	22,4	11,0
5,66	7,3	189,1	18,8	9,4
6,30	5,8	187,6	15,8	10,5

9,30	5,8	187,6	Reacción Oscura	

10,37	4,2	186,0	12,2	10,0
13,68	2,0	183,8	7,6	9,1

$k = 10,3 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 27 $I_o = 0,33 I_o = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30.0^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 48,6 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 103,7 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 12,3 \text{ mm Hg}$

$\sum \Delta t$ min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mmHg	I_a % I_o	k $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	36,3	91,4	--	--
0,45	30,5	85,6	57,6	10,4
0,97	25,3	80,4	50,7	10,3

6,27	22,6	77,7	Reacción Oscura	

7,10	17,5	72,6	43,2	9,4
7,93	14,0	69,1	33,6	9,4

9,93	13,9	70,0	Reacción Oscura	

11,09	10,6	65,7	27,2	9,1

—
 $k = 9,7 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 29 $I_o = 0,33 \times I_o = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30.0^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 40,3 \text{ mmHg}$; $\text{CO} = 142,7 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 10,2 \text{ mmHg}$

$\sum \Delta t$ Min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_o	k $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	30,1	132,5	--	--
0,50	25,6	128,0	50,8	9,1
4,25	24,0	126,4	Reacción Oscura	
4,87	19,8	122,2	44,0	9,5
8,37	18,6	121,0	Reacción Oscura	
9,19	15,1	117,5	36,6	8,5
10,19	11,8	114,2	29,6	9,2
11,19	9,3	111,7	25,0	9,6
13,19	9,1	111,5	Reacción Oscura	
14,69	7,0	109,4	17,2	8,5
16,72	4,8	107,2	14,4	9,9
19,72	3,1	105,5	10,0	9,2

—
 $k = 9,2 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 30 $I_0 = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 49,9 \text{ mmHg}$; $\text{CO} = 50.0 \text{ mmHg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 23,7 \text{ mmHg}$

$\sum \Delta t$ min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_0	k $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	26,2	26,3	--	--
0,33	22,2	22,3	46,0	8,8

5,33	22,1	22,2	Reacción Oscura	

5,66	19,1	19,2	41,2	8,4
6,32	14,4	14,5	35,6	8,5
6,98	11,1	11,2	28,4	8,8

10,98	11,1	11,2	Reacción Oscura	

12,28	7,1	7,2	21,0	8,8
14,08	4,3	4,4	13,8	8,8
17,88	2,0	2,1	8,0	8,0
28,88	1,0	1,1	3,8	8,2

—
k = $8,5 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 31 $I_o = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30.0 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 52,5 \text{ mmHg}$; $\text{CO} = 54,8 \text{ mmHg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 20,2 \text{ mmHg}$

$\sum \Delta t$ min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mmHg	I_a % I_o	k $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	32,3	34,6	--	--
0,33	27,4	29,7	53,2	8,2

4,33	27,2	29,5	Reacción Oscura	

4,66	23,3	25,6	47,4	8,5
4,99	19,5	21,8	42,4	9,9
5,65	14,3	16,6	35,6	9,3

9,65	14,3	16,6	Reacción Oscura	

9,98	12,5	14,8	29,4	9,0
10,98	8,5	10,8	23,8	9,3
12,28	5,5	7,8	16,8	9,6
14,78	2,9	5,2	10,4	9,2
16,58	2,1	4,4	6,4	8,4
21,58	1,0	3,3	40,	8,2

$k = 9,0 \text{ mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 32 $I_0 = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 50,2 \text{ mmHg}$ $\text{CO} = 75,1 \text{ mmHg}$ $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 29,9 \text{ mmHg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_0	k $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	20,3	45,2	--	--
0,25	18,4	43,3	39,4	7,5
5,25	18,4	43,3	Reacción Oscura	
5,58	15,7	40,6	36,0	9,5
6,24	12,1	37,0	30,6	8,5
7,24	8,4	33,3	23,4	8,8
8,07	6,5	31,4	17,7	8,7
10,35	3,9	28,8	12,6	7,4
14,95	1,3	26,2	6,5	10,2

$$k = 8,7 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 33 $I_0 = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OCl} = 36,0 \text{ mmHg}$ $\text{CO} = 66,6 \text{ mmHg}$ $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 9,1 \text{ mmHg}$
 $\text{CF}_4 = 206,0 \text{ mmHg}$

$\sum \Delta t$ min	$-\Delta p/\Delta t$ mmHg/min	CF_3OCl mm Hg	CO mmHg	I_a % I_0	k $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	--	26,9	57,5	--	--
0,33	12,08	22,8	53,4	44,4	8,7
0,82	9,38	18,2	48,8	39,6	8,7
4,22	0,47	16,6	47,2	Reacción Oscura	
4,55	6,67	14,4	45,0	33,6	8,9
8,25	0,27	13,4	44,0	Reacción Oscura	
8,74	5,33	11,6	42,2	27,6	9,7
14,07	0,15	10,8	41,4	Reacción Oscura	
14,57	4,00	8,8	39,4	22,4	10,3
15,44	2,40	6,7	37,3	17,0	9,0
25,44	0,08	5,9	36,5	Reacción Oscura	
26,44	1,48	4,3	34,9	12,6	9,8
34,77	0,06	3,8	34,4	Reacción Oscura	
36,52	0,82	2,4	33,0	7,8	11,3
46,52	0,06	1,8	22,4	Reacción Oscura	
51,52	0,19	0,8	31,4	3,2	9,6

$$\bar{k} = 9,5 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 34 $I_0 = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 55,5 \text{ mm Hg}$ $\text{CO} = 72,4 \text{ mmHg}$ $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 23,9 \text{ mmHg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_0	k $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	26,6	48,5	--	--
3,00	26,6	48,5	Reacción Oscura	
3,33	22,3	44,2	46,4	9,4
3,66	19,1	41,0	41,5	8,7
3,99	16,2	38,1	37,0	9,8
4,32	14,0	35,9	32,5	9,3
14,32	14,0	35,9	Reacción Oscura	
14,65	12,1	34,0	29,0	9,8
15,15	10,0	31,9	25,8	8,9
15,65	8,3	30,2	22,0	9,5
16,48	6,4	28,3	18,0	8,8
18,48	3,7	25,6	12,5	9,3
20,48	2,4	24,3	7,5	9,5
23,48	1,5	23,4	4,5	8,9

—
 $k = 9,3 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 36 $I_0 = 6,5 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 10,0 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 41,5 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 62,4 \text{ mmHg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 10,5 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$-\Delta p/\Delta t$ mmHg/min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_0	k mmHg ^{-1/2} min ^{-1/2}
0	--	31,0	51,9	--	--
0,33	11,81	26,4	47,3	51,6	7,1
1,53	0,94	25,3	46,2	Reacción Oscura	
1,86	10,30	21,0	41,9	44,6	8,1
4,66	0,80	18,8	39,7	Reacción Oscura	
5,15	5,46	15,3	36,2	34,4	6,9
9,35	0,38	13,7	34,6	Reacción Oscura	
10,27	3,20	9,9	30,8	26,4	7,4
14,27	0,15	9,3	30,2	Reacción Oscura	
14,77	2,60	7,5	28,4	19,6	8,7
16,27	1,67	5,0	25,9	14,2	8,7

$$k = 7,8 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 37 $I_0 = 7,0 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OCl} = 41,8 \text{ mm Hg}$; $\text{CO} = 63,4 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 10,8 \text{ mm Hg}$

$\sum \Delta t$ min	CF_3OCl mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_0	k $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	31,0	52,6	--	--
0,33	26,0	47,6	51,6	8,8

5,00	26,0	47,6	Reacción Oscura	

5,68	22,0	43,6	45,6	8,4
6,15	17,6	39,2	40,4	8,9
6,79	13,2	34,8	33,2	9,2
8,27	7,5	29,1	23,6	9,1
10,59	4,0	25,6	14,0	8,3
12,45	2,6	24,2	8,2	9,5

$$k = 8,9 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 38 $I_o = 6,5 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 10,0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 55,3 \text{ mm Hg}$ $\text{CO} = 73,2 \text{ mm Hg}$ $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 30,3 \text{ mmHg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Delta p / \Delta t$ mmHg/min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_o	k $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	--	25,0	42,9	--	--
0,33	7,70	21,7	39,6	44,8	6,1

4,83	0,94	17,5	35,4	Reacción Oscura	

5,16	5,60	15,1	33,0	39,4	6,8
5,49	5,75	12,9	30,8	35,6	8,5

8,49	0,70	10,8	28,7	Reacción Oscura	

8,93	2,89	9,1	27,0	22,8	7,5

15,68	0,40	6,4	24,3	Reacción Oscura	

16,43	1,45	5,0	22,9	20,4	7,0
17,43	0,90	3,8	21,7	16,8	6,2
19,03	0,60	2,3	20,5	13,8	7,4

$k = 7,1 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 39 $I_0 = 6,5 \times 10^{-3} \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 10,0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 50,9 \text{ mm Hg}$ $\text{CO} = 75,3 \text{ mmHg}$ $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 22,1 \text{ mmHg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$-\Delta p / \Delta t$ mmHg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_0	k $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	--	28,8	53,2	--	--
0,70	1,43	27,8	52,2	Reacción Oscura	
1,03	11,14	22,9	47,3	47,4	7,9
1,50	7,64	18,3	42,7	41,2	7,2
2,36	0,93	17,5	41,9	Reacción Oscura	
2,69	5,76	14,7	39,1	34,4	7,6
4,82	0,80	13,0	37,4	Reacción Oscura	
5,15	3,59	11,4	35,8	27,2	7,0
7,65	2,24	5,8	30,2	20,0	7,2
12,65	0,18	4,9	29,3	Reacción Oscura	
16,91	0,61	2,3	26,7	9,0	7,0

—
 $k = 7,3 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 42 $I_0 = 6,4 \times 10^{-3}$ $T = 30,0 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 44,0 \text{ mmHg}$; $\text{CO} = 70,7 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 20,4 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_0	k $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	23,6	50,3	--	--
7,00	23,6	50,3	Reacción Oscura	
7,68	17,5	44,2	41,2	8,5
8,04	15,1	41,8	34,8	8,7
8,62	11,8	38,5	29,6	9,7
9,74	8,3	35,0	23,0	8,1
10,84	5,7	32,4	16,5	10,0
12,51	3,6	30,3	11,4	9,9
14,66	2,4	29,1	7,6	8,3

—
 $k = 9,0 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 47 $I_0 = 6,4 \times 10^{-3} \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OCl} = 40,9 \text{ mmHg}$; $\text{CO} = 61,4 \text{ mm Hg}$; $\text{CF}_3\text{OCOC1} = 58,9 \text{ mmHg}$

$\Sigma \Delta t$ min	CF_3OCl mm Hg	CO mm Hg	I_a % I_0	k $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	30,5	51,0	--	--
0,25	26,8	47,3	51,6	9,0

5,25	26,8	47,3	Reacción Oscura	

5,58	23,4	43,9	47,0	7,5
5,91	20,3	40,8	43,0	8,1
6,41	16,5	37,0	38,6	8,3
6,91	14,0	34,5	33,0	7,1
7,59	10,4	30,9	27,2	10,4
8,69	7,2	27,7	20,4	9,2
10,25	4,6	25,1	14,2	9,4
12,17	2,9	23,4	9,6	9,4
17,05	1,1	21,6	5,2	10,1

—
 $k = 8,8 \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

5 - Reacción fotoquímica entre CF_3OCl y CF_2CCl_2

La reacción fotoquímica entre CF_3OCl y CF_2CCl_2 fue estudiada con luz de 2537 \AA entre 15 y $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (22) . La reacción transcurre con disminución de la presión total del sistema. El producto principal es el 2-2-2 tricloro 1-1 difluoroetil trifluorometil eter, $\text{CF}_3\text{OCF}_2 - \text{CCl}_3$, formándose también cantidades muy pequeñas de $(\text{CF}_2\text{C1CCl}_3$ y $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2)_2$.

En todos los ensayos se cargó en primer término el CF_3OCl en la celda de reacción, luego el CF_2CCl_2 y por último los gases inertes. Si el CF_3OCl estaba en exceso, la disminución de la presión total ($\sum \Delta p$) una vez que se había completado la reacción era prácticamente igual a la presión inicial de etileno. La cantidad de CF_3OCl consumida se midió eliminándolo de la mezcla gaseosa final por destilación fraccionada a $-120 \text{ }^\circ\text{C}$, en la U de cuarzo que posee la celda de reacción. Se observó que dicha cantidad era siempre un poco menor que el etileno consumido. Por ejemplo en los ensayos 9, 12 y 31 en los que la concentración de etileno está en defecto, la $(\sum \Delta p)_{\text{total}}$ es menor que la concentración de etileno inicial y la cantidad de CF_3OCl sin consumir al final de la reacción está alrededor del 1% más que lo que indicaría la relación $(\text{CF}_3\text{OCl})_i = (\sum \Delta p)_{\text{total}} + (\text{CF}_3\text{OCl})_{\text{exceso}}$.

N°	$(CF_3OC1)_i$	$(C_2F_2Cl_2)_i$	$(\sum \Delta p)_{total}$	$(CF_3OC1)_{exceso}$
9	60,2	33,5	28,5	32,3
12	43,6	29,6	28,1	15,8
31	90,7	39,2	33,3	58,0

Aparentemente una pequeña cantidad de etileno, se polimerizaba durante la reacción.

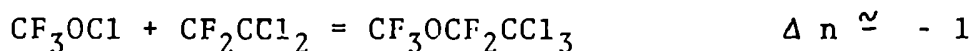
Si el etileno estaba en exceso, por la misma razón, la disminución de la presión total al final de la reacción era algo mayor, alrededor del 1 % , que la presión inicial de CF_3OC1 .

N°	$(CF_3OC1)_i$	$(C_2F_2Cl_2)_i$	$(\sum \Delta p)_{total}$
4	61,6	80,3	64,4
5	61,4	81,6	62,7
11	27,9	50,0	28,2
16	70,1	86,8	71,9
23	30,8	178,6	31,9
25	29,8	187,5	30,7
30	15,6	16,7	15,8
32	28,7	45,5	29,0

Ya se mencionó que el CF_3OC1 en ausencia de otros reactivos es térmicamente estable; sin embargo en presencia de $C_2F_2Cl_2$ tenía lu-

gar una reacción térmica que transcurría con una disminución de la presión total. Su velocidad aumentaba con el aumento de la concentración de etileno, pero comparada con la velocidad de la reacción fotoquímica era generalmente mucho menor, además disminuía rápidamente con el avance de la reacción fotoquímica. Esto se probó interrumpiendo la fotólisis y midiendo la reacción térmica. Este efecto debía corresponder evidentemente a una polimerización heterogénea del etileno. Después de haber realizado una cierta cantidad de experimentos la velocidad de la reacción térmica aumentaba considerablemente. Cuando esto ocurría las paredes de la celda de reacción, según se pudo observar, estaban cubiertas por un delgado film incoloro. En estos casos se procedía a retirar la celda del equipo y limpiarla completamente. Después de este tratamiento, la reacción seguía su curso normal. En general, después de limpiar la celda de reacción, los dos o tres ensayos siguientes debían destacarse por no ser reproducibles, seguramente hasta que se consumía alguna impureza o humedad allí existente.

Se puede establecer la estequiometría de la reacción fotoquímica:



y las siguientes relaciones:

$$(\sum \Delta P) = (\text{CF}_3\text{OCl})_{\text{consumido}} = (\text{CF}_2\text{CCl}_2)_{\text{consumido}} = (\text{Producto})$$

Los productos de reacción fueron identificados por sus espectros de infrarrojo, tomados en un espectrómetro Perkin-Elmer 325. Dichos espectros fueron obtenidos, habiendo eliminado previamente el CF_3OCl por destilación fraccionada y el $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ por consumo total.

Se observaron las siguientes bandas en los espectros:

1307 cm^{-1} (f) ; 1249 cm^{-1} (mf) ; 1238 cm^{-1} (mf) ;
1182 " (m) ; 1143 " (f) ; 1032 " (md) ;
950 " (md) ; 870 " (m) ; 860 " (m) ;
797 " (m) y 659 (d).

La mayor parte de estas bandas, especialmente las de mayor intensidad corresponden al 2-2-2 tricloro, 1-1 Difluoroetiltrifluorometiléter ($\text{Cl}_3\text{C}-\text{CF}_2\text{OCF}_3$), que de acuerdo a la bibliografía (23) tiene bandas de absorción en :

1304 cm^{-1} (f) ; 1243 cm^{-1} (mf) ; 1238 cm^{-1} (mf) ;
1225 " (f) ; 1181 " (m) ; 1144 " (f) ;
870 " (m) ; 860 " (d) ; 664 " (d)

La banda de 1225 cm^{-1} , que no aparece en los espectros tomados en el laboratorio, está incluida en la de 1238 cm^{-1} dado que es una banda muy ancha.

Esta sustancia es sin lugar a dudas el producto principal. Siendo el producto de adición entre el CF_3OCl y el CF_2CCl_2 . Los radicales CF_3O se han adicionado preferencialmente al átomo de -- carbono que tiene los dos átomos de fluor, ya que no se ha identificado su isómero.

Las bandas más débiles a 1032 y 950 cm^{-1} deben pertenecer a trazas de CF_3OCl , que ha sido retenido por los productos.

De acuerdo al mecanismo postulado, deben formarse otros dos productos en cantidades relativamente mucho menores. Las bandas del compuesto $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2)_2$ no se observan porque deben estar completamente apantalladas por las del producto principal. El otro producto 1-2-2-2-tetracloro 1-1 difluoretano $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$ posee bandas a 1176 cm^{-1} (mf), 855 cm^{-1} (f) y 787 cm^{-1} (f) (12). Evidentemente la primera de estas bandas está tapada por la de 1181 cm^{-1} del producto principal. Las otras dos aparecen, con baja intensidad en los espectros tomados. Por ello se afirma que el $\text{CF}_2\text{ClCCl}_3$ se forma en cantidades pequeñas.-

5-1. Resultados experimentales - Resumen de ensayos.

En los ensayos realizados la presión inicial de CF_3OCl se varió entre 15 y 90 mm Hg y la del CF_2CCl_2 entre 16 y 220 mm Hg. Algunos experimentos fueron realizados con la presencia de los productos de reacción (ensayos 11 y 32) y otros con CF_4 , hasta 320 mm Hg (ensayos 13 y 22). La intensidad de la luz, I_0 , se cambió en un factor tres, como ya se indicó en los trabajos anteriores, (ensayos 6 y 28_).

Los ensayos demuestran que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de CF_3OCl y a la raíz cuadrada de la intensidad de luz absorbida. La presión de CF_2CCl_2 , por encima de un valor límite del orden de 1 mm Hg, la presión total y los productos de reacción no tienen influencia sobre el curso de la reacción.

La expresión de la velocidad de reacción obtenida experimentalmente es :

$$v = - \frac{dp}{dt} = \frac{- d(\text{CF}_2\text{CCl}_2)}{dt} = k (I_{\text{abs}})^{1/2} (\text{CF}_3\text{OCl}) \quad (\text{I})$$

El agregado de oxígeno a la mezcla gaseosa reaccionante cambió completamente el curso de la reacción. En presencia de oxígeno, el sistema presenta al comienzo un incremento muy fuerte en la presión total y en corto tiempo se detiene totalmente la reacción. No se avanzó en el estudio de este efecto.

La eficiencia cuántica de la reacción calculada para la desaparición de reactivos es mayor que la unidad, indicando la presencia de una reacción en cadena.

En la tabla 8 se han resumido los resultados experimentales. Su encabezamiento, significa:

N° : número de ensayo

T : temperatura en °C

CF_3OCl_i ; $C_2F_2Cl_2_i$; X las presiones iniciales de los correspondientes gases en mm Hg

k : es el valor medio de la constante de velocidad en $mm\ Hg^{-1/2}\ min^{-1/2}$ calculada de acuerdo a la ecuación (II).

I_o : intensidad de luz incidente expresada en $mm\ Hg\ min^{-1}$.

I_a : intensidad de luz absorbida expresada en % I_o .

A continuación de dicha tabla se han resumido los ensayos realizados. El encabezamiento de los mismos tiene el mismo significado que los del trabajo anterior.

Los ensayos se han enumerado del 1 al 32, los que no figuran en este trabajo, se debe a que no daban resultados coherentes, por presentar una reacción térmica considerable.

Tabla 8: Constantes de velocidad de la reacción fotoquímica entre CF_3OCl y $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$.

N°	T °C	CF_3OCl_i mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	X mm Hg	I_o mm Hg min^{-1}	I_a % I_o	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$
4	30,0	61,6	80,3	---	0,067	79,9	1,32
5	"	61,4	81,6	--	0,067	79,6	1,56
6	"	63,5	78,3	--	0,022	81,7	1,38
7	"	33,5	86,0	--	0,067	57,9	1,47
9	"	60,2	33,5	--	0,067	79,3	1,42
11	"	27,9	50,0	} Prod 28,2	0,067	50,9	1,52
12	"	43,6	29,6	} CF_4 304,5	0,044	68,4	1,46
13	"	41,9	47,8		0,044	66,8	1,44

15	14,9	34,9	41,9	--	0,042	59,2	1,12
16	"	70,1	86,8	--	0,042	83,6	1,05
22	"	27,8	41,0	} CF_4 206,1	0,042	50,6	0,93
23	"	30,8	178,6	--	0,033	54,4	1,02
24	"	30,8	221,0	--	0,033	54,4	0,94
25	"	29,8	187,5	--	0,033	53,3	0,89
26	"	31,3	42,4	--	0,031	55,2	1,11
27	"	32,6	44,0	--	0,031	56,5	0,93
28	"	33,4	40,5	--	0,010	57,5	1,01
29	"	85,8	88,6	--	0,031	89,0	0,97
30	"	15,6	16,7	--	0,031	33,6	0,99
31	"	90,7	39,2	--	0,031	90,5	0,99
32	"	28,7	45,5	} Prod 33,3	0,031	51,6	0,93

$$\bar{k}_{30^\circ\text{C}} = (1.45 \pm 0.09) \times 10^1 \text{ mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

$$\bar{k}_{14.9^\circ\text{C}} = (0.99 \pm 0.06) \times 10^1 \text{ mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 4

$I_0 = 0,067 \text{ mm Hg min}^{-1}$

$T = 30,0^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 61,6 \text{ mm Hg}$

$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 80,3 \text{ mm Hg}$

$\sum \Delta t$ min	$\sum \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2}\text{min}^{-1/2}$
0	0	61,6	80,3		
37,2	2,9	58,7	77,4	Reacción en la	
92,8	5,4	56,2	74,9	Oscuridad	

0	5,4	56,2	74,9	--	--
2,00	9,1	52,5	71,2	75,8	1,43
4,00	12,2	49,4	68,1	73,6	1,28
8,00	17,8	43,8	62,5	70,4	1,29
10,50	21,2	40,4	59,1	67,0	1,42
13,00	24,1	37,5	56,2	63,8	1,34
16,00	27,4	34,2	52,9	60,4	1,41
22,00	32,3	29,3	48,0	55,2	1,22
25,00	35,3	26,3	45,0	51,2	1,15
55,00	35,3	26,3	45,0	Reacción Oscura	
64,00	40,8	20,8	39,5	44,8	1,35
68,00	43,1	18,5	37,2	40,0	1,63
73,00	45,0	16,6	35,3	36,6	1,21
80,00	47,2	14,4	33,1	33,2	1,15

$$\bar{k} = 1,32 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 5 $I_0 = 0,067 \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 61,4 \text{ mm Hg}$ $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 81,6 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$
0	0	61,4	81,6	R e a c c i ó n	
24,90	4,5	56,9	77,1	e n l a	
84,75	11,1	50,3	70,5	o s c u r i d a d	
0,0	11,1	50,3	70,5	--	--
2,0	14,8	46,6	66,8	71,7	1,65
5,5	19,8	41,6	61,8	68,6	1,45
7,5	22,5	38,9	59,1	65,2	1,50
12,0	28,0	33,4	53,6	60,6	1,55
14,5	30,6	30,8	51,0	55,8	1,55
17,5	33,4	28,0	48,2	52,6	1,56
41,1	34,5	26,9	47,1	R e a c c i ó n	
81,0	35,2	26,2	45,4	e n l a	
				o s c u r i d a d	
84,0	37,4	24,0	44,2	47,0	1,50
92,0	42,1	19,3	39,5	42,6	1,45
96,5	44,3	17,1	37,3	37,6	1,52
101,5	46,5	14,9	35,1	34,0	1,61
107,5	48,7	12,7	32,9	30,4	1,67
116,5	51,2	10,2	30,4	25,6	1,67

$$\bar{k} = 1,56 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 6

$I_0 = 0,022 \text{ mm Hg min}$

$T = 30,0 \text{ °C}$

$\text{CF}_3\text{OC1.} = 63,5 \text{ mm Hg}$

$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2. = 78,3 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$
0	0	63,5	78,3		
4,6	1,7	61,8	76,6		
20,0	5,2	58,3	73,1	Reacción	
30,0	6,6	56,9	71,7		
40,0	7,6	55,9	70,7	Oscura	
60,0	9,6	53,9	68,7		
100,0	11,8	51,7	66,5		

0	11,8	51,7	66,5		
3,0	14,5	49,0	63,8	73,3	1,36
5,5	16,7	46,8	61,6	71,6	1,41
8,0	18,8	44,7	59,5	70,0	1,43
10,5	20,6	42,9	57,7	68,3	1,29
13,5	22,8	40,7	55,5	66,6	1,38
16,5	24,9	38,6	53,4	64,6	1,42
19,5	26,8	36,7	51,5	62,5	1,36
24,0	29,6	33,9	48,7	63,0	1,42
28,0	31,9	31,6	46,4	56,9	1,53
34,0	34,7	28,8	43,6	53,7	1,37

68,4	35,3	28,2	43,0		
114,5	36,0	27,5	42,3	Reacción Oscura	

122,0	38,9	24,6	39,4	48,5	1,38
130,5	41,7	21,8	36,6	44,9	1,34
141,2	44,8	18,7	33,5	40,6	1,36
152,5	47,7	15,8	30,6	36,6	1,55
177,5	51,3	12,2	27,0	30,7	1,13

$$\bar{k} = 1,38 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 7 $I_0 = 0,067 \text{ mm Hg min}$ $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OCl} = 33,5 \text{ mm Hg}$ $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 86,0 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	CF_3OCl mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2} \text{Min}^{-1/2}$
0	0	33,5	86,0		
20,0	3,6	29,9	82,4	Reacción	
40,0	5,7	27,8	80,3	Oscura	
70,0	6,9	26,6	79,1		
0	6,9	26,6	79,1		
2,75	9,2	24,3	76,8	47,7	1,72
5,25	10,9	22,6	75,1	44,8	1,53
14,35	15,9	17,6	70,1	40,6	1,54
22,95	19,6	13,9	66,4	34,6	1,59
37,45	23,2	10,3	62,8	27,5	1,28
56,45	23,2	10,3	62,8	Reacción Oscura	
81,45	27,0	6,5	59,0	20,0	1,23
100,45	28,8	4,7	57,2	13,6	1,31
125,45	30,2	2,3	55,8	10,0	1,53

$$\bar{k} = 1,47 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ Min}^{-1/2}$$

N° 9 $I_0 = 0,067 \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 60,2 \text{ mm Hg}$

$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 33,5 \text{ mm Hg}$

$\sum \Delta t$ min	$\sum \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	60,2	33,5		
4,90	2,3	57,9	31,2		
11,20	4,6	55,6	28,9		
24,50	7,5	52,7	26,0		
51,90	9,9	50,3	23,6		
0	9,9	50,3	23,6		
4,10	16,1	44,1	17,4	70,8	1,38
6,10	18,8	41,4	14,7	67,4	1,39
8,60	22,0	38,2	11,5	64,8	1,43
11,60	25,3	34,9	8,2	61,0	1,38
14,60	28,5	31,7	5,0	57,4	1,51

$$k = 1,42 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 11

$$I_0 = 0,067 \text{ mm Hg min}^{-1}$$

T = 30,0 °C

$$\text{CF}_3\text{OCl} = 27,9 \text{ mm Hg}$$

$$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 50,0 \text{ mmHg}$$

$$\text{Productos} = 28,2 \text{ mmHg}$$

$\sum \Delta t$ min	$\sum \Delta p$ mm Hg	CF_3OCl mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	Ia % I ₀	k x 10 mmHg ^{-1/2} min ^{-1/2}
0	0	27,9	50,0		
9,10	1,4	26,5	48,6		
19,50	2,4	25,5	47,6		

0	2,4	25,5	47,6	--	--
3,0	4,6	23,3	45,4	46,1	1,56
6,5	6,7	21,2	43,3	43,6	1,42
15,2	11,4	16,5	38,6	38,4	1,59

$$k = 1,52 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 12 I_o = 0,044 mm Hg T = 30,0 °C
 $\text{CF}_3\text{OCl} = 43,6 \text{ mm Hg}$ $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 29,6 \text{ mm Hg}$

$\sum \Delta t$ Min	$\sum \Delta p$ mm Hg	CF_3OCl mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I _a % I _o	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2} \text{Min}^{-1/2}$
0	0	43,6	29,6		
20,0	2,5	41,1	27,1	Reacción Oscura	
64,5	4,8	38,8	24,8		

0	4,8	38,8	24,8		
3,6	8,5	35,1	21,1	62,6	1,47
6,9	11,0	32,6	18,6	58,0	1,44
12,1	15,1	28,5	14,5	54,0	1,57

42,1	15,1	28,5	14,5	Reacción Oscura	

45,6	17,5	26,1	12,1	50,3	1,60
62,0	24,9	18,7	4,7	43,6	1,32
72,0	28,1	15,5	1,5	36,3	1,34

$k = 1,46 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ Min}^{-1/2}$

N° 13

$I_0 = 0,044 \text{ mm Hg min}^{-1}$

$T = 30,0 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OCl} = 41,9 \text{ mm Hg}$; $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 47,8 \text{ mmHg}$; $\text{CF}_4 = 304,5 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	CF_3OCl mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	41,9	47,8	Reacción en la Oscuridad	
20,0	0,8	41,1	47,0		
36,4	1,5	40,4	46,3		
0	1,5	40,4	46,3		
2,5	3,9	38,0	43,9	63,0	1,43
7,9	8,7	33,2	39,1	60,0	1,45
10,9	11,2	30,7	36,6	55,6	1,56
13,9	13,5	28,4	34,3	52,8	1,60
17,9	15,9	26,0	31,9	49,6	1,39
52,9	15,9	26,0	31,9	Reacción Oscura	
62,9	20,9	21,0	26,9	44,8	1,39
68,9	23,3	18,6	24,5	40,4	1,36
77,9	26,3	15,6	21,5	35,8	1,40
87,9	28,9	13,0	18,9	31,2	1,37
103,9	32,1	9,8	15,7	25,6	1,49

$$\bar{k} = 1,44 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 15 $I_0 = 0,042 \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 14,9 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 34,9 \text{ mm Hg}$ $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 41,9 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	34,9	41,9		
8,5	0,7	34,2	41,2		Reacción en la
26,4	1,2	33,7	40,7		Oscuridad
48,7	1,4	33,5	40,5		

0	1,4	33,5	40,5	--	--
2,0	2,7	32,2	39,2	56,8	1,18
4,5	4,1	30,8	37,8	55,2	1,06
9,5	6,7	28,2	35,2	52,8	1,09
13,0	8,5	26,4	33,4	49,8	1,19
17,0	10,5	24,4	31,4	47,6	1,08
22,5	12,7	22,2	29,2	44,8	1,13
29,0	15,0	19,9	26,9	41,8	1,11

$k = 1,12 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 16 $I_0 = 0,042 \text{ mmHg min}^{-1}$ $T = 14,9 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 70,1 \text{ mm Hg}$ $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 86,8 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	70,1	86,8		
29,2	2,8	67,3	84,0	Reacción en la	
66,2	5,5	64,6	81,3	Oscuridad	
0	5,5	64,6	81,3	--	--
3,4	10,1	60,0	76,7	80,0	1,14
5,4	12,5	57,6	74,3	78,8	1,06
7,4	14,7	55,4	72,1	77,2	1,02
12,4	19,7	50,4	67,1	74,8	1,00
14,9	22,0	48,1	64,8	72,4	1,00
59,9	22,0	48,1	64,8	Reacción Oscura	
62,4	24,2	45,9	62,6	70,8	1,01
64,9	26,3	43,8	60,5	69,2	1,07
67,9	28,9	41,2	57,9	67,2	1,13

$k = 1,05 \times 10^{-1} \text{ mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 22

$I_0 = 0,042 \text{ mm Hg min}$

$T = 14,9 \text{ °C}$

$CF_4 = 206,1 \text{ mm Hg}$; $CF_3OCl = 27,8 \text{ mm Hg}$; $C_2F_2Cl_2 = 41,0 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ Min	$\Sigma \Delta P$ mm Hg	CF_3OCl mm Hg	$C_2F_2Cl_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2} \text{Min}^{-1/2}$
0	0	27,8	41,0		
33,0	1,0	26,8	40,0		

0	1,0	26,8	40,0		
5,5	3,2	24,6	37,8	48,0	0,99
12,5	5,4	22,4	35,6	45,0	0,84
19,5	7,5	20,3	33,5	42,5	0,91
27,5	9,6	18,2	31,4	39,2	0,93
36,5	11,8	16,0	29,2	36,3	0,99

62,5	11,8	16,0	29,2		

73,5	14,0	13,8	27,0	34,0	0,95
85,5	15,8	12,0	25,2	30,0	0,89
103,5	18,0	9,8	23,0	25,6	0,88
159,3	22,3	5,5	18,7	18,0	0,94

$k = 0,93 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ Min}^{-1/2}$

N° 23

$$I_0 = 0,033 \text{ mm Hg min}^{-1}$$

T = 14,9 °C

$$CF_3OC1 = 30,8 \text{ mm Hg}$$

$$C_2F_2Cl_2 = 178,6 \text{ mm Hg}$$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	CF_3OC1 mm Hg	$C_2F_2Cl_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $mmHg^{-1/2} min^{-1/2}$
0	0	30,8	178,6		
14,4	0,6	30,2	178,0	Reacción en la	
58,3	1,5	29,3	177,1	Oscuridad	
68,5	1,7	29,1	176,9		

0	1,7	29,1	176,9	--	--
5,0	4,0	26,8	174,6	50,6	1,18
12,0	6,3	24,5	172,3	47,6	0,93
20,0	8,7	22,1	169,9	44,6	0,96
29,0	11,0	19,8	167,6	41,6	0,95
40,0	13,5	17,3	165,1	38,0	0,99
53,0	16,0	14,8	162,6	34,0	0,99

95,8	16,3	14,5	162,3	Reacción Oscura	

109,8	18,6	12,2	160,0	29,2	1,10
124,8	20,6	10,2	158,0	25,2	1,10
141,8	22,2	8,6	156,4	21,6	1,01

$$k = 1,02 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 24 $I_o = 0,033 \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 14,9 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 30,8 \text{ mm Hg}$ $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 221,0 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_o	$k \times 10$ $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{min}^{-1/2}$
0	0	30,8	221,0		
21,7	0,8	30,0	220,2	Reacción en la Oscuridad	
88,4	2,3	28,5	218,7		

0	2,3	28,5	218,7	--	--
6,0	4,4	26,4	216,6	50,0	0,91
13,0	6,7	24,1	214,3	47,2	0,95
31,2	11,4	19,4	209,6	42,8	0,89
52,2	15,8	15,0	205,2	36,0	1,01
65,2	17,8	13,0	203,2	30,8	0,92

$k = 0,94 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 25 $I_o = 0,033 \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 14,9 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OCl} = 29,8 \text{ mm Hg}$ $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 187,5 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	CF_3OCl mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_o	$k \times 10$ $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	29,8	187,5	Reacción en la	
13,8	1,2	28,6	186,3	Oscuridad	
51,4	2,2	27,6	185,3		

0	2,2	27,6	185,3		
5,0	3,9	25,9	183,6	49,2	0,91
18,0	7,6	22,2	179,9	45,6	0,88
26,0	9,5	20,3	178,0	42,0	0,84
35,0	11,4	18,4	176,1	39,4	0,82
56,0	15,0	14,8	172,5	35,0	0,84
68,0	16,7	13,1	170,8	30,6	0,86

118,0	16,7	13,1	170,8	Reacción Oscura	

133,0	18,4	11,4	169,1	27,2	0,78
176,0	22,2	7,6	165,3	21,8	0,99
215,0	24,6	5,2	162,9	15,2	1,10

$k = 0,89 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 26

$$I_0 = 0,031 \text{ mm Hg min}^{-1}$$

T = 14,9 °C

$$CF_3OC1 = 31,3 \text{ mm Hg}$$

$$C_2F_2Cl_2 = 42,4 \text{ mm Hg}$$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	CF_3OC1 mm Hg	$C_2F_2Cl_2$ mm Hg	Ia % I ₀	k x 10 mm Hg ^{-1/2} min ^{-1/2}
0	0	31,3	42,4		
27,7	2,0	29,3	40,4		
79,7	3,2	28,1	39,2		

0	3,2	28,1	39,2		
5,0	5,4	25,9	37,0	49,6	1,22
11,0	7,4	23,9	35,0	46,8	1,00
18,0	9,3	22,0	33,1	44,4	0,89

74,0	9,9	21,4	32,5		

86,0	13,0	18,3	29,4	40,4	1,08
98,0	15,9	15,4	26,5	35,6	1,25
110,0	18,1	13,2	24,3	31,2	1,14

140,0	18,1	13,2	24,3		

155,0	20,3	11,0	22,1	27,0	1,17

$$k = 1,11 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

N° 27 $I_0 = 0,031 \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 14,9 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 32,6 \text{ mm Hg}$

$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 44,0 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	32,6	44,0		
36,0	1,0	31,6	43,0		
77,9	2,1	30,5	41,9		

0	2,1	30,5	41,9	--	--
6,0	4,4	28,2	39,6	52,4	0,94
13,0	6,9	25,7	37,1	49,4	0,99
21,0	9,4	23,2	34,6	46,0	0,96
31,5	12,2	20,4	31,8	42,8	0,96
43,0	14,5	18,1	29,5	39,2	0,85

73,0	14,5	18,1	29,5		

85,0	16,8	15,8	27,2	35,6	0,96
98,0	18,8	13,8	25,2	32,2	0,88

$k = 0,93 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 28 $I_0 = 0,010 \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 14,9 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OCl} = 33,4 \text{ mm Hg}$ $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 40,5 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	CF_3OCl mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	33,4	40,5		
21,8	2,3	31,1	38,2		
43,0	4,1	29,3	36,4		

0	4,1	29,3	36,4	--	--
13,0	7,2	26,2	33,3	50,7	1,16
24,0	9,3	24,1	31,2	47,6	1,05
43,3	12,3	21,1	28,2	44,0	0,98
68,3	15,7	17,7	24,8	39,5	1,05

124,8	15,9	17,5	24,6		

178,8	20,6	12,8	19,9	32,6	0,93
218,8	23,0	10,4	17,5	26,6	0,91

$k = 1,01 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 29 $I_0 = 0,031 \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 14,9 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OCl} = 85,8 \text{ mm Hg}$ $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 88,6 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	CF_3OCl mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	85,8	88,6		.
3,2	2,9	82,9	85,7		
7,3	6,0	79,8	82,6		
14,8	8,8	77,0	79,8		
23,5	10,5	75,3	78,1		

0	10,5	75,3	78,1	--	--
2,0	13,1	72,7	75,5	85,1	1,04
5,6	17,0	68,8	71,6	83,8	0,91
12,8	24,3	61,5	64,3	81,4	0,93
19,4	30,2	55,6	58,4	78,4	0,93

24,6	30,3	55,5	58,3		Reacción Oscura

27,6	32,9	52,9	55,7	75,8	0,99
33,6	37,7	48,1	50,9	73,3	0,98
37,6	40,6	45,2	48,0	70,4	1,00

$k = 0,97 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 30 $I_0 = 0,031 \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 14,9 \text{ }^\circ\text{C}$
 $\text{CF}_3\text{OC1} = 15,6 \text{ mm Hg}$ $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 16,7 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$K \times 10$ $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	15,6	16,7		
19,5	0,5	15,1	16,2		
32,5	0,8	14,8	15,9		

0	0,8	14,8	15,9	--	--
15,5	3,1	12,5	13,6	29,8	0,99
49,8	6,7	8,9	10,0	24,2	0,97
69,2	8,1	7,5	8,6	19,2	0,95
100,1	9,9	5,7	6,8	16,8	1,05
135,1	11,2	4,4	5,5	12,2	0,98
177,1	12,6	3,0	4,1	9,2	1,01

$k = 0,99 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 31 $I_0 = 0,031 \text{ mm Hg min}^{-1}$ $T = 14,9 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 90,7 \text{ mm Hg}$

$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 39,2 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mmHg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	90,7	39,2		
4,4	3,6	87,1	35,6		Reacción en la
17,0	8,4	82,3	30,8		
40,9	11,5	79,2	27,7		Oscuridad
47,4	12,0	78,7	27,2		

0	12,0	78,7	27,2	--	--
2,5	15,4	75,3	23,8	86,3	1,04
9,1	23,6	67,1	15,6	84,2	1,03
12,8	27,6	63,1	11,6	81,4	0,99
15,8	30,3	60,4	8,9	79,8	0,88
18,8	33,3	57,4	5,9	78,8	1,03

$k = 0,99 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$

N° 32

$I_0 = 0,031 \text{ mm Hg min}^{-1}$

$T = 14,9 \text{ }^\circ\text{C}$

$\text{CF}_3\text{OC1} = 28,7 \text{ mm Hg}$; $\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2 = 45,5 \text{ mmHg}$; $\text{Prod.} = 33,3 \text{ mm Hg}$

$\Sigma \Delta t$ min	$\Sigma \Delta p$ mm Hg	$\text{CF}_3\text{OC1}$ mm Hg	$\text{C}_2\text{F}_2\text{Cl}_2$ mm Hg	I_a % I_0	$k \times 10$ $\text{mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$
0	0	28,7	45,5	Reacción en la	
69,4	1,5	27,2	44,0	Oscuridad	
99,8	2,0	26,7	43,5		
0	2,0	26,7	43,5	--	--
5,5	3,8	24,9	41,7	48,0	0,94
14,4	6,4	22,3	39,1	45,0	0,95
23,7	8,7	20,0	36,8	42,0	0,92
34,9	11,2	17,5	34,3	38,4	0,98
64,9	15,7	13,0	29,8	32,8	0,85
88,9	18,2	10,5	27,3	26,0	0,84
115,0	20,3	8,4	25,3	21,6	0,87
151,4	22,7	6,0	22,8	17,2	1,05

$$k = 0,93 \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2}$$

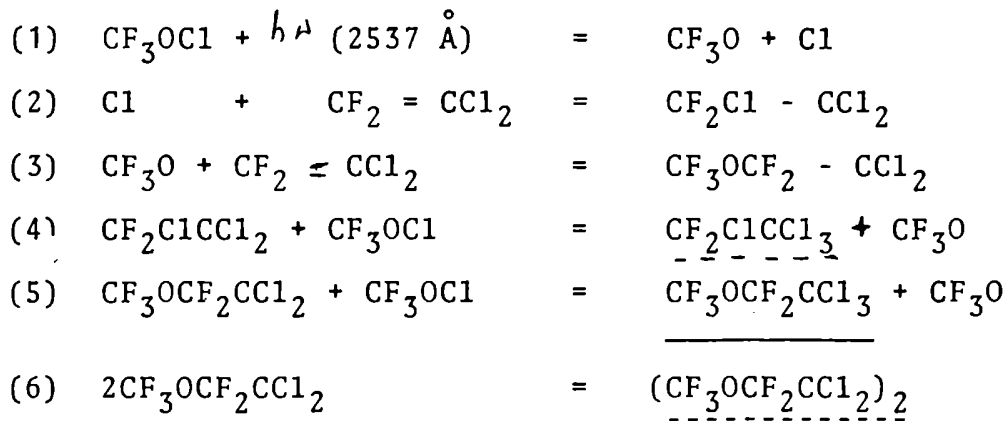
5-2 Discusión de resultados - Planteo del mecanismo de reacción.

El mecanismo de reacción se deduce en base a la ecuación de velocidad hallada experimentalmente, al producto principal hallado ($\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_3$), a que el proceso primario corresponde a la formación de radicales CF_3O y átomos de cloro y que es una reacción de alta eficiencia cuántica.

La concentración de CF_2CCl_2 no aparece en la expresión de velocidad de la reacción, lo que indica que prácticamente todos los radicales CF_3O y los átomos de Cl formados en el proceso primario se adicionan rápidamente a las moléculas de etileno. Se forman nuevos radicales, $\text{CF}_3\text{OCF}_2 - \text{CCl}_2$ y $\text{CF}_2\text{Cl} - \text{CCl}_2$ que a su vez reaccionan con moléculas de CF_3OCl para dar moléculas estables y $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_3$, regenerando al mismo tiempo radicales CF_3O . Por lo tanto CF_3O y $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2$ deben ser considerados los portadores de la cadena.

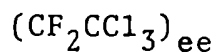
La reacción de terminación, paso 6, debe ser de segundo orden ya que la velocidad de reacción es proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de luz absorbida. Los radicales CF_3O no pueden intervenir en la terminación de la cadena ya que estaría compitiendo con el paso (3) y por consiguiente la (CF_2CCl_2) debería intervenir en la ecuación de velocidad; por lo tanto es la recombinación de los radicales $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2$ que termina la cadena.-

Se obtiene entonces el siguiente mecanismo de reacción:

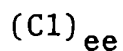


Aplicando el método del estado estacionario para las concentraciones de los intermediarios pueden establecerse las siguientes relaciones para el cálculo de la velocidad de desaparición de CF_3OCl

$$- \frac{d(\text{CF}_3\text{OCl})}{dt} = I_a + k_4 (\text{CF}_2\text{CCl}_3) (\text{CF}_3\text{OCl}) + k_5 (\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2) (\text{CF}_3\text{OCl}) \quad (1)$$



$$k_2 (CF_2CCl_2) (Cl) = k_4 (CF_2CCl_3) (CF_3OC1) \quad (2)$$

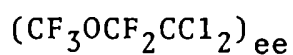


$$I_a = k_2 (CF_2CCl_2) (Cl) \quad (3)$$

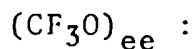
Reemplazando (3) en (2) y en (1)

$$I_a = k_4 (CF_2CCl_3) (CF_3OC1) \quad (4)$$

$$v = 2I_a + k_5 (CF_3OCF_2CCl_2) (CF_3OC1) \quad (5)$$



$$k_3 (CF_2CCl_2) (CF_3O) = k_5 (CF_3OCF_2CCl_2) (CF_3OC1) + 2k_6 (CF_3OCF_2CCl_2)^2 \quad (6)$$



$$I_a + I_a + k_5 (CF_3OC1) (CF_3OCF_2CCl_2) = k_3 (CF_2CCl_2) (CF_3O) \quad (7)$$

El segundo I_a de la ecuación (7) proviene de la igualdad ya demostrada

$$I_a = k_4 (\text{CF}_3\text{OC1}) (\text{CF}_2\text{CCl}_3)$$

Sumando
Restando (7) y (6)

$$2 I_a = 2k_6 (\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2)^2 \quad (8)$$

$$(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2) = \left(\frac{1}{k_6}\right)^{1/2} I_a^{1/2} \quad (9)$$

Reemplazando (9) en (5)

$$v = \frac{-d(\text{CF}_3\text{OC1})}{dt} = 2I_a + k_5 \left(\frac{1}{k_6}\right)^{1/2} (\text{CF}_3\text{OC1}) (I_a)^{1/2} \quad (\text{II})$$

Para una longitud de cadena larga y

$$k = k_5 \left(\frac{1}{h_6}\right)^{1/2} \quad \text{la ecuación (II) es idéntica a la ecuación hallada experimentalmente (I)}$$

La eficiencia cuántica para el consumo de CF_3OCl es

$$\Phi_{(-\text{CF}_3\text{OCl})} = 2 + k_5 \left(\frac{1}{k_6} \right)^{1/2} (Ia)^{-1/2} (\text{CF}_3\text{OCl})$$

mientras que para la formación de $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_3$ es

$$\Phi_{(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_3)} = k_5 \left(\frac{1}{k_6} \right)^{1/2} Ia^{-1/2} (\text{CF}_3\text{OCl})$$

A 30°C para una presión de $(\text{CF}_3\text{OCl}) = 100 \text{ mm Hg}$ y un valor de $Ia = 0.40 \text{ mm Hg min}^{-1}$ se obtiene un valor para la eficiencia cuántica de :

$$\Phi_{(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_3)} = 73 \text{ molec./h}\nu$$

Los productos secundarios $\text{CCl}_3\text{CCF}_2\text{Cl}$ y $(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2)_2$ se forman con una eficiencia cuántica unitaria.

$$\frac{d(\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{Cl})}{dt} = k_4 (\text{CF}_3\text{OCl}) (\text{CF}_2\text{ClCCl}_2) = I_a \text{ por (4)}$$

$$\frac{d(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2)_2}{dt} = k_6 (\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2)^2 = I_a \text{ por (8)}$$

por consiguiente:

$$\bar{\Phi}(\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{Cl}) = \bar{\Phi}(\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CCl}_2)_2 = 10 \text{ Moléc./h}$$

Teniendo en cuenta los valores de constante de velocidad.

$$k_{30^\circ\text{C}} = (1.45 \pm 0.09) \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2} \text{ y}$$

$$k_{14.9^\circ\text{C}} = (0.99 \pm 0.06) \times 10^{-1} \text{ mm Hg}^{-1/2} \text{ min}^{-1/2} ;$$

el coeficiente de temperatura para $k = k_5 \left(\frac{1}{k_6}\right)^{1/2}$ es
 1.30 ± 0.10 por cada 10°C

Con este valor se calcula la energía de activación del proceso global.

$$E = E_5 - \frac{1}{2} E_6 = 4.5 \pm 1.3 \text{ Kcal.}$$

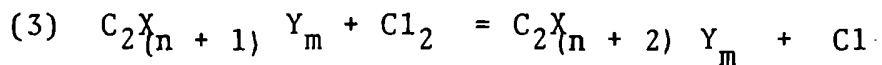
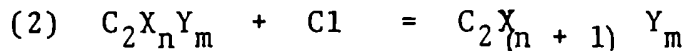
E_6 puede ser considerada nula por corresponder a la reacción entre dos radicales, consecuentemente resulta:

$$E_5 = 4.5 \pm 1.3 \text{ Kcal.}$$

SE ha hecho un estudio sistemático de la fotohalogenación de etilenos sustituidos. Las cloraciones fotoquímicas de los siguientes etilenos han sido estudiadas: cloruro de vinilo (24), dicloroetileno (25); difluoretileno (26); tetrafluoretileno (27); trifluoromonocloroetileno (27); tricloroetileno (28); tetracloroetileno (29) y 1-1 dicloro 2-2 difluoretileno (30).

En todos los casos la reacción de cloración presenta una longitud de cadena grande con una energía de activación del proceso global consiguientemente baja. El mecanismo propuesto en todos los casos además del paso de iniciación presenta el siguiente esquema:

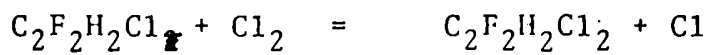
Si $C_2X_nY_m$ es la molécula de etileno sustituida con $n = 0,1,2,3,4$, y $m = 4,3,2,1,0$, respectivamente para $X = Cl$ y $Y = F$



(4) Reacción de terminación.

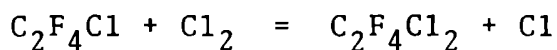
La energía de activación del proceso global corresponde al paso 3 ($E_a \approx E_3$), siendo el paso (2) muy rápido ya que no interviene en la velocidad de la reacción.

Los valores de E_3 para los distintos etilenos estudiados son:



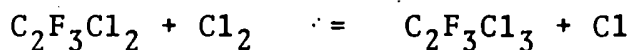
$$E_3 = 1.90 \pm 0.35 \text{ Kcal.} \quad \tilde{\phi} = 3,7 \times 10^{+4} \text{ Moléc/l}\omega \quad \text{para}$$

$$I_a = 10^{11} \text{ h}\nu / \text{cm}^3 \text{ seg}$$



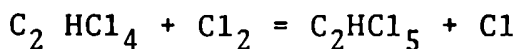
$$E_3 \approx 0.8 \text{ Kcal,} \quad \tilde{\phi} = 2.1 \times 10^5 \text{ Moléc/l}\omega \quad \text{para}$$

$$I_a = 4.5 \times 10^{10} \frac{\text{h}\nu}{\text{cm}^3 \text{ seg}}$$



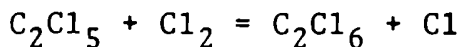
$$E_3 \simeq 2.3 \text{ Kcal.}, \quad \bar{\Phi} = 1.1 \times 10^4 \text{ Moléc/} h\nu \text{ para}$$

$$I_a = 2.2 \times 10^{11} \frac{h\nu}{\text{cm}^3 \text{ seg}}$$



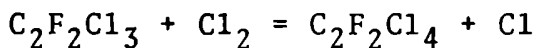
$$E_3 \simeq 5.5 \text{ Kcal.}, \quad \bar{\Phi} = 200 \text{ Moléc/} h\nu \text{ para}$$

$$I_a = 10^{12} \frac{h\nu}{\text{cm}^3 \text{ seg}}$$



$$E_3 \simeq 6.9 \text{ Kcal.}, \quad \bar{\Phi} = 110 \text{ Moléc/} h\nu \text{ para}$$

$$I_a = 10^{12} \frac{h\nu}{\text{cm}^3 \text{ seg}}$$



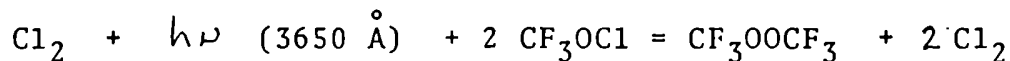
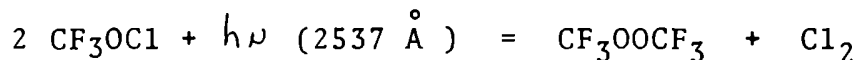
$$E_3 = 5.35 \pm 0.3 \text{ Kcal.}, \quad \bar{\Phi} = 29 \text{ Moléc/} h\nu \text{ para}$$

$$I_a = 10^{12} \frac{h\nu}{\text{cm}^3 \text{ seg}}$$

Si comparamos con el mecanismo propuesto para la adición de CF_3OCl al etileno, vemos que el paso (2) coincide con el propuesto para el mecanismo de cloración. El paso (5) corresponde a una extracción del átomo de cloro de la molécula de CF_3OCl con una $E_5 = 4.5 \text{ Kcal.}$, valor que no difiere con respecto a los ejemplos arriba mencionados; los rendimientos cuánticos elevados corresponden a valores de energías de activación pequeños, mientras que inversamente a energías de activación grandes corresponden rendimientos cuánticos pequeños.

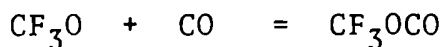
6- Conclusiones

El bistrifluorometilperóxido, CF_3OOCF_3 , obtenido por la recombinación de dos radicales CF_3O estuvo presente como producto de reacción en el primer sistema estudiado:

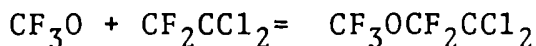


En este caso, el medio carecía de sustancias captadoras de ra

dicales. La presencia de CO o de etileno cambia completamente el curso de la reacción; no se obtiene el peróxido, los pasos en los que interviene el CF_3O son muy rápidos, y como ya se mencionara anteriormente son



y

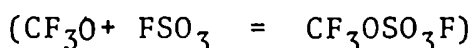


En ambos casos los radicales CF_3O , y aquellos formados en estos pasos constituyen los portadores de cadena. El CF_3O no interviene en los pasos de terminación, su concentración en el estado estacionario es muy pequeña, porque es consumido rápidamente en los pasos arriba mencionados. En consecuencia las concentraciones de CO y de etileno respectivamente no aparecen en la ecuación de la velocidad.

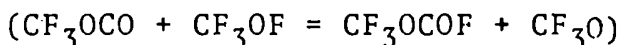
Cuando se estudió la descomposición térmica del CF_3OF en presencia de COF_2 (31), el único intermediario presente en el sistema de reacción fue el CF_3O . El CF_3OOCF_3 fue el único producto aislado.

En la descomposición térmica del CF_3OF en presencia de $\text{S}_2\text{F}_2\text{O}_6$

(31,32) no se formó CF_3OOCF_3 , sino que el producto principal fue el CF_3OQSf . En el mecanismo propuesto para este sistema el paso de adición de CF_3O al SO_3F es muy rápido.



Frente al CO, la reacción fotoquímica del CF_3OF (21) es muy similar a la del CF_3OCl ; se obtiene el mismo producto de reacción, con una energía de activación del paso de abstracción de F al CF_3OF



de $E \approx 4.2 \pm 1.4$ Kcal y una eficiencia cuántica de $\Phi = 10^2 \text{ Moléc/h}$,
para $I_a = 4,9 \frac{h\nu}{\text{cm}^3 \text{ seg}} 10^{14}$

La reacción térmica entre CF_3OCl y CO no se ha estudiado. Aymonino estudió la descomposición térmica del CF_3OF en presencia de CO (33) a 100 °C. La molécula de CF_3OCl no se descompone hasta por lo menos 250 °C (por encima de esta temperatura no se ha estudiado el sistema), en ausencia o presencia de CO.

La energía de la unión $\text{CF}_3\text{O}-\text{Cl}$ no es exactamente conocida pero puede darse un valor aproximado por analogía al de los compuestos fluorados:

Tipo de unión	Energía de unión (Kcal)	Referencias
FO-F	40.0	(34)
CF ₃ O-F	43.3	(32)
Cl-Cl	58.0	(35)
ClO-Cl	49.5	(36)
CF ₃ O-Cl	50.0	

H. J. Schumacher
Prof. H. J. Schumacher

Lelia E. Dicelio
Lic. Lelia E. Dicelio

7- Bibliografia

- (1) D.E. Gould; L. R. Anderson, D.E. Young and W. B. Fox
Journal of Am. Chem. Soc. 91 , 1310 (1969)
- (2) C. J. Schack and W. Maya
J. Of the Am. Chem. Soc. 91 , 2902, (1969)
- (3) Calvert and Pitts "Photochemistry" Copyright 1966 by
John Wiley and Sons, Inc.
- (4) C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. (London) A
220 , 104, (1953).
- (5) C. G. Hatchard and C. A. Parker,
Proc. Roy Soc. (London) A 235 , 518 (1956).
- (6) L. Dicelio und H. J. Schumacher
Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, B. d
100 , S 55 - 66 (1976).
- (7) Von Hv Halban und K. Siedentopf
Zeitschrift für Physikalische Chemie 103 , 71 (1923)

- (8) O. Ruff. E. Ascher
Z. Anorg. Allem, Chemie 176, 258 (1928).
- (9) H. Schmitz, H. J. Schumacher
Z. Naturforsch, 2a , 359 (1947).
- (10) E. A. Jones, T. F. Parkinson, T. G. Burke
J. Chem. Phys ., 18 , 235 (1950).
- (11) (a) P. J. Woltz and E. A. Jones
J. Chem. Phys ., 17 , 502 (1949).
- (b) A. H. Nielsen, T.G. Burke, P. J. H. Woltz and E. A. Jones.
J. Chem. Phys . 20 , 596 (1952)
- (c) G. L. Workman and A. B. F. Duncan
J. Chem . Phys. 52 , N° 6 , 3204, (1970)
- (12) J. R. Lacher, J. J. Mc Kinley, C. Walden, K. R. Lea and
J. D. Park
J. Am. Chem. Soc. 71 , 1334 (1949).

- (13) L. Dicelio y H. J. Schumacher
Anales de la Asociación Química Argentina (en imprenta)
- (14) J. R. Daring and D. W. Wertz
J. Of Molec. Spectroscopy 25 , 467 - 478 (1968).
- (15) A. C. Lloyd
Int. J. Chem Kinetics , 3 , 39 (1971).
- (16) P. C. Nordine, D. E. Rosner
J. Chem. Soc. Faraday Transactions I. 72 , 1526 (1976).
- (17) L. Varetì y P. J. Aymonino.
Anales de la Asoc. Química Argentina, 55 , 153 (1967).
- (18) R. C. Kennedy and J. B. Levy
J. Physic Chem. 76 , 3480 (1972)
- (19) J. Czarnowski and H. J. Schumacher
Z. Phys . Chemie N. F. Bd. 92 S 329 (1974)
- (20) (a) W. G. Burns, F. S. Dainton
Transf. of. Faraday Soc. 48 , 39 (1952)
- (b) T. C. Clark , M. A. Clyne and D. H. Stedman
Transf. of Faraday Soc. 62 , 3354 (1966).

- (21) M. A. Blesa and P. J. Aymonino
Anales Asoc. Química Argentina, 56 , 101 (1968)
- (22) L. Dicelio and H. J. Schumacher
Journal of Photochemistry (en imprenta)
- (23) Koshi Okasaki, Shunji Nagase, Hajime Baba and Kazuo Kodaira.
J. of Fluorine chemistry 4 , 387 (1974).
- (24) H. Schmitz und H. J. Schumacher
Z. Physik chem. B, 52 , 72 (1942)
- (25) K. L. Muller und H. J. Schumacher
Z. Physik Chemie B, 35 , 285 (1937).
- (26) N. R. Bergamin, E. Castellano und H. J. Schumacher
Z. Physik. Chemie N. F. 40 , 3 (1964).
- (27) E. Castellano, N. R. Bergamin und H. J. Schumacher
Z. Physik Chemie N. F. 27 , 112 (1961).
- (28) K. L. Muller und H. J. Schumacher
Z. Physik Chemie B, 35 , 455 (1937).

- (29) C. Schott und H. J. Schumacher
Z. Physik Chemie B 49 , 107 (1941).
- (30) C. Vallana, E. Castellano und H. J. Schumacher
Z. Physik. Chemie N. F. 46 , 5 (1965).
- (31) J. Czarnowski und H. J. Schumacher
Z. Physik Chemie N. F. 73 , 68 (1970).
- (32) J. Czarnowski und H. J. Schumacher
Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, 65
225 (1969).
- (33) M. A. Blesa y P. J. Aymonino
Anales Asoc. Química Argentina, 56 , 113 (1968).
- (34) A. Arkel, R. R. Reinhard und L. P. Larson
J. Am Chem Soc. 87 , 1016 (1965).
- (35) Darwent
Nat. Bureau Standards , N. S. R. D. S. - N. B. S. , 31 (1970).
- (36) M. Huggins
J. Am. Chem. Soc. 75 , 4123 (1953).