

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO

DE REACCIONES TERMICAS Y FOTOQUIMICAS
DE ATOMOS DE FLUOR Y RADICALES FO
CON FLUORURO DE NITROSILO, FLUORURO
DE NITRILO Y NITRATO DE FLUOR

Nº 557 (a)

Trabajo de Tesis presentado por

PABLO JOSE BRUNA

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

(Orientación Fisicoquímica y Química Nuclear)

1971

Nº 557 (a)

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1º subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 Int. 129



DEX-44411

63984

Inv. B.

44411

5-92

El presente trabajo, realizado en el Instituto Superior de Investigaciones de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Profesor Dr. Hans J. Schumacher, constituye la tesis, que para optar el título de Doctor en Química, elevo a la consideración de las autoridades correspondientes.

Agradecimientos

a quien ha sabido inculcarme, con su ejemplo y experiencia, a trabajar con altura y responsabilidad en la investigación científica. Prof.Dr. H. J. Schumacher, muchas gracias.

a quien, con su acostumbrada bonhomía, hizo posible que este modesto trabajo llegase a buen término, enseñándome lo que significa trabajar correctamente. Prof.Dr. J.E. Sicre, muchas gracias.

a quienes, durante el transcurso de este trabajo, han compartido conmigo tantos momentos agradables y en los cuales hallé siempre la cálida palabra de aliento en los momentos de desazón. Colegas del Instituto, muchas gracias.

al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y al personal técnico del Instituto, mi profundo reconocimiento.

efectivamente

a m. j. o.

INDICE.

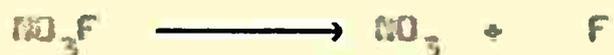
1).- <u>INTRODUCCION.</u> pag. 1.
2).- <u>PARTE EXPERIMENTAL.</u> 3.
Aparato utilizado 3.
Sistema Óptico y de iluminación 7.
Sistema de termostatación 8.
Sistemas de vacío 8.
Preparación de los reactivos 9.
3).- <u>NUEVOS COMPUESTOS CONTENIENDO N, O y F.</u> 15.
Método de obtención 15.
Estructura y propiedades del compuesto X_1 : 16.
Peso molecular 16.
Espectro en el infrarrojo 18.
Otras propiedades 21.
Mecanismo de la reacción 22.
Estructura y propiedades del compuesto X_2 23.
Compuesto X_3 26.
4).- <u>COMPORTAMIENTO DE LOS COMPUESTOS FNO, FNO_2 y NO_2F FRENTE A LOS ATOMOS DE F Y RADICALES FO.</u> 30.
Fotólisis del F_2 en presencia de FNO 32.
Fotólisis del F_2 en presencia de FNO_2 34.
Fotólisis del F_2 en presencia de NO_2F 35.
Fotólisis del F_2O en presencia de FNO 36.
Fotólisis del F_2O en presencia de FNO_2 38.
Fotólisis del F_2O en presencia de NO_2F : 39.
Discusión de los ensayos 40.
Valores de K , K' y K'' 56.
5).- <u>TABLA CON LOS ENSAYOS REALIZADOS.</u> 59.
6).- <u>BIBLIOGRAFIA.</u> 75.

INTRODUCCION



Se han realizado en este Instituto una serie de estudios cinéticos de algunas reacciones térmicas con la participación de compuestos nitroxifluorados^{1,2,3,4)}.

Una reacción que ha sido estudiada intensivamente es la descomposición unimolecular del nitrato de flúor¹⁾, en el intervalo de temperaturas entre 90 y 110 °C, siendo el proceso primario el siguiente:



Para esta reacción se halló que la presencia de pequeñas cantidades de flúor molecular duplicaba exactamente el valor de la velocidad de reacción con respecto a la descomposición en ausencia de dicho gas²⁾.

Este hecho pudo ser explicado suponiendo que ocurre una reacción rápida entre un radical FO, formado por la reacción



y otra molécula de nitrato de flúor. Esto fue corroborado posteriormente fotolizando óxido de flúor en presencia de nitrato de flúor, en un recipiente de cuarzo. En estas condiciones, las paredes son atacadas por el fluoruro de nitrilo, lo cual impide seguir el curso de la reacción durante un tiempo prolongado.

Dichos autores comprobaron asimismo, fotolizando flúor en presencia de nitrato de flúor, que no se produce una reacción entre los átomos de flúor y dicho compuesto.

Dado que, por otra parte, se carecía de información acerca del comportamiento de los átomos de flúor y del radical FO frente al fluoruro de nitrilo y al fluoruro de nitrilo, se decidió efectuar un estudio sistemático de dichas reacciones.

Para poder efectuar estas investigaciones fue necesario idear un nuevo tipo de celda, cuyo material resistiera el ataque de com-

puestas agresivos, y que permitiera obtener los espectros en el infrarrojo de los reactivos y productos de reacción para sucesivos intervalos de tiempo de fotólisis, sin necesidad de tomar muestras. Esto se logró haciendo que la misma celda de reacción fuera la celda para el infrarrojo, por lo cual la misma debía desmontarse fácilmente del aparato.

En estas condiciones puede estudiarse cómodamente la reacción entre los radicales FO y el nitrato de flúor.

Durante el estudio de estas reacciones fotoquímicas se observó que en muchas de ellas el curso de la reacción puede interpretarse solamente si se supone que se forman compuestos intermedios muy reactivos. En algunos casos estos compuestos disminuyen la eficiencia cuántica de la reacción en estudio, y en otros, por el contrario, la aumentan. Esto nos induce a suponer que algunos de los oxifluoruros de nitrógeno pueden reaccionar, bajo ciertas condiciones, con los radicales FO y los átomos de flúor, formando nuevos compuestos aún no descritos en la literatura.

En un intento de preparación del fluoruro de nitrilo a bajas temperaturas, a partir del $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ y el flúor, se obtuvieron, en forma inesperada, una serie de compuestos cuyas bandas de absorción en el IR no podían ser asignadas a ningún compuesto derivado del F, N y O conocido. Se comprobó la formación de hasta tres sustancias desconocidas, a las cuales llamamos X_1 , X_2 y X_3 , respectivamente.

Es menester aclarar que la elección de una baja temperatura en la preparación del fluoruro de nitrilo no resulta una decisión arbitraria, ya que era sabido en este Instituto, que el método de obtención a temperatura ambiente conduce a la formación de pequeñas cantidades de otro compuesto no identificado (llamado ahora X_3), cuya presencia se puede explicar cuando la reacción transcurre de una manera no controlada.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparato utilizado.

Con el objeto de dar al aparato la mayor versatilidad posible, de modo que tanto permitiera estudiar reacciones térmicas como fotoquímicas, se construyó el aparato indicado en la figura 1.

R es un recipiente de reacción de aluminio, de forma cilíndrica, y de una capacidad de 500 cm³, aproximadamente. Un cierre hermético se logró ajustando, mediante una tuerca de coja, la tapa de forma tronco cónica dentro del correspondiente alojamiento de la vasija, lo cual permite su fácil desarme.

Esta vasija conecta con la celda C por intermedio de una válvula metálica de aluminio (aguja de níquel y empaquetadura de teflón, ver figura 2), a través de un tubo de níquel de 1 mm de diámetro interno.

La celda óptica C (ver figura 3), es un recipiente cilíndrico, de aluminio bien pulimentado, cuyo diámetro interno es de 3,5 cm y el largo 8 cm. En los extremos presenta excavaduras en las cuales se alojan dos placas de fluorita sintética (Harshaw Chemical Co. USA) de diámetro igual a 45 mm y 6 mm de espesor, adheridas con cera Halocarbon. La celda está rodeada con una camisa metálica para circulación de agua, lo cual permite obtener una termostatación adecuada.

La celda es, además, fácilmente desmontable del aparato, circunstancia que permite su uso ulterior como celda para muestras gaseosas, adaptable tanto para ser utilizada en el espectrofotómetro para IR (Perkin-Elmer 221), como en el espectrofotómetro UV (Cary 14).

Antes de utilizar la celda, fue necesario efectuar una fluoración de sus paredes, con el fin de que ellas sean químicamente inertes frente a los compuestos fluorados. Esta pasivación se debe a que la pared queda recubierta por una capa de fluoruro de aluminio, la cual impide un ataque posterior.

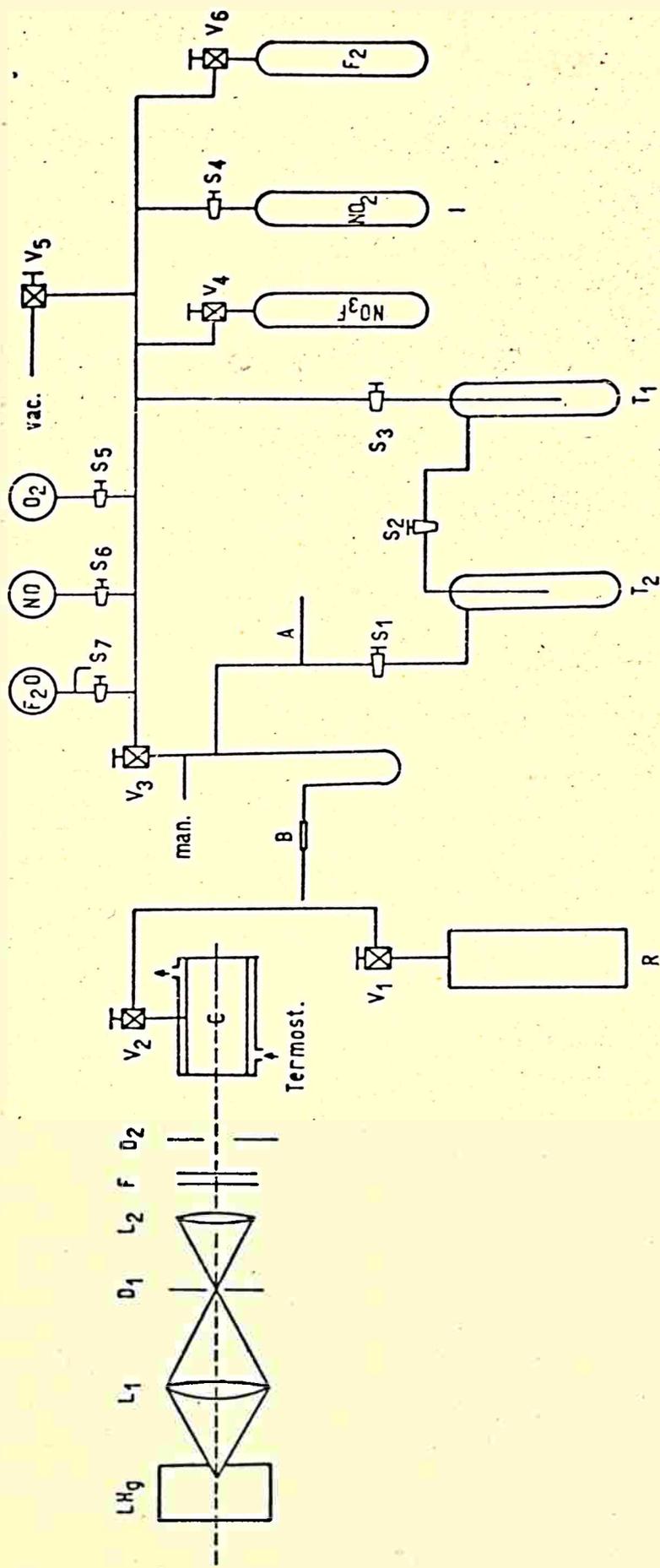


Fig. 1

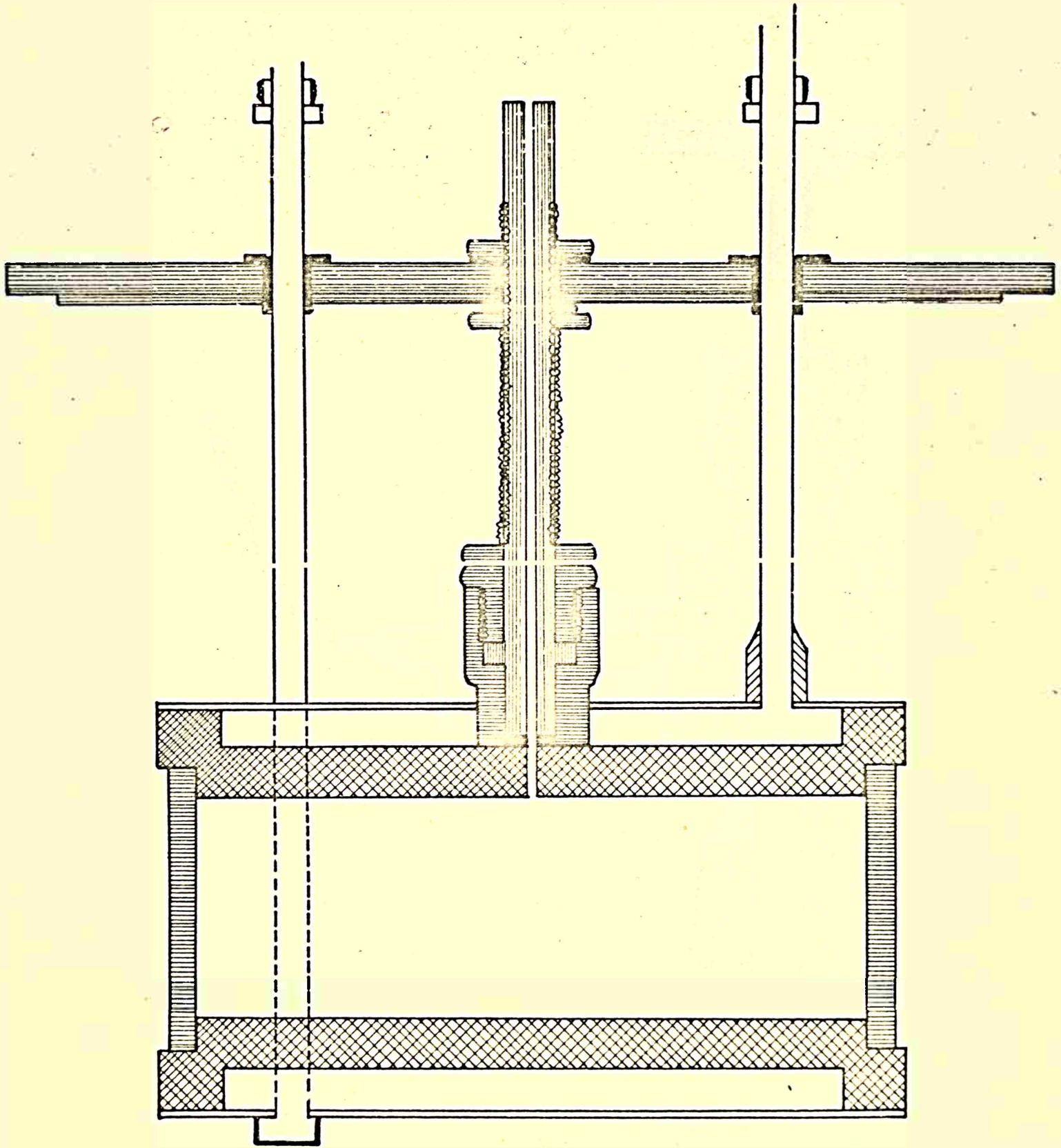


fig. 2

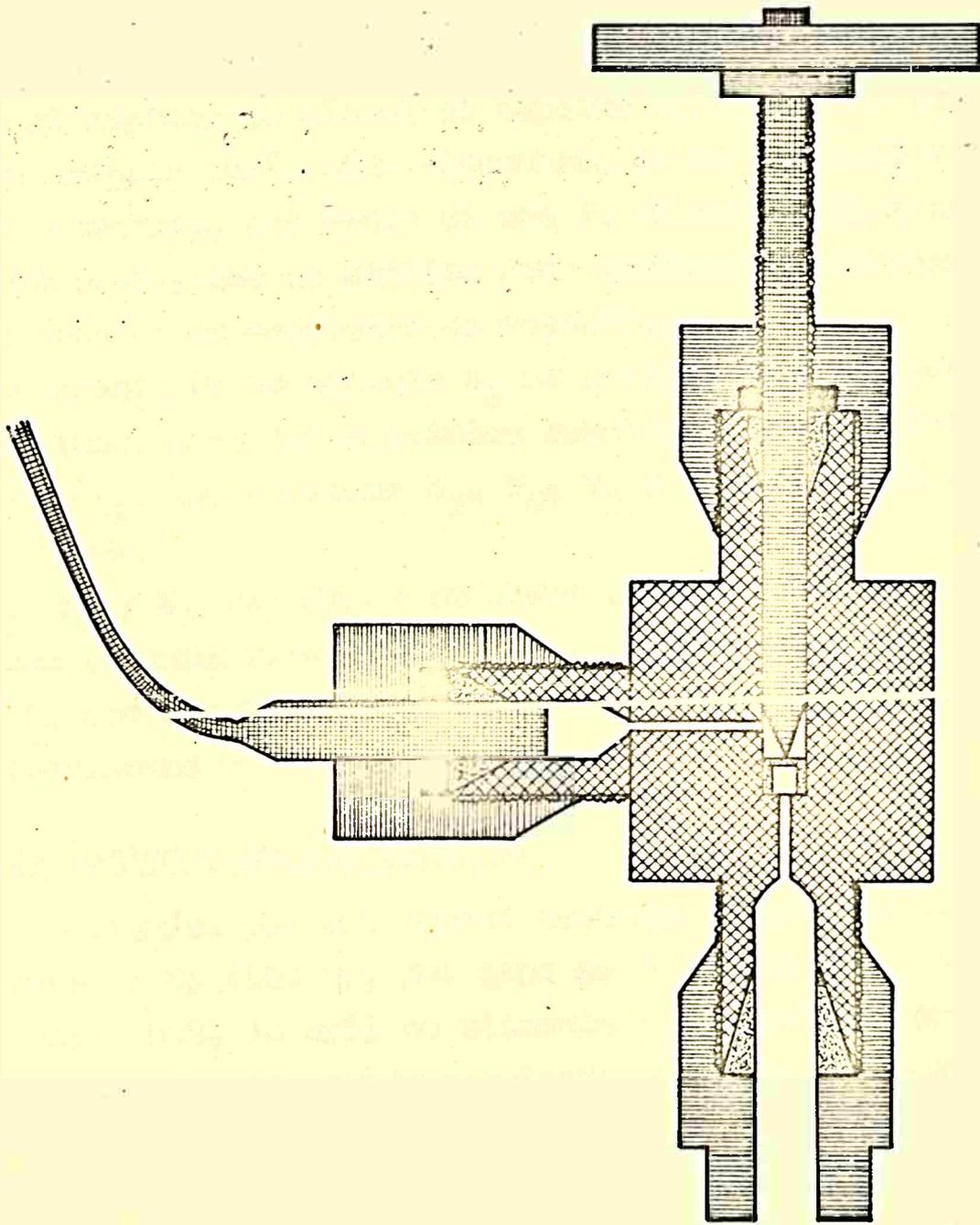


fig. 3

La operación se realizó cargando la celda a temperatura ambiente con una presión de flúor del orden de los 200 torr y dejándolo en ella hasta que no se observara una variación en la presión. Este tratamiento fue repetido varias veces.

La unión D es de aluminio, tiene empaquetadura de teflón, y sirve para unir el capilar de níquel al capilar de cuarzo en forma de U, cuyo diámetro interno había sido ensanchado en un tramo de 5 cm. A este tubo está conectada, por medio de una T, el manómetro a espiral de cuarzo de Sodenstein, que se utiliza como instrumento de cero. Las presiones se leen en un manómetro de mercurio.

Por intermedio de la válvula V_3 se conecta la U de cuarzo con la línea de distribución de los distintos reactivos, y el sistema de vacío a través de V_4 . Las válvulas V_3 , V_4 , V_5 y V_6 son también válvulas metálicas de aguja.

S_4 , S_5 , S_6 y S_7 son llaves de vidrio, lubricadas con grasa Halocarbon. Toda la tubuladura entre V_3 y V_4 está construida con vidrio pyrex. T_1 y T_2 son dos trampas de cuarzo; S_1 , S_2 y S_3 son tres llaves de cuarzo, lubricadas con grasa Halocarbon.

Sistema Óptico y de iluminación.

Está constituido por una fuente luminosa (LHg), formada por una lámpara de arco de Hg (500 w), del tipo de fuente puntual de alta presión, marca Osram HBO, la cual se alimenta con corriente continua. La intensidad de la corriente puede regularse mediante dos resistencias conectadas en paralelo.

El conjunto óptico está compuesto por una lente condensadora L_1 , un diafragma obturador D_1 , una lente colimadora L_2 y los filtros ópticos F.

Con este sistema óptico se logra que el haz de luz que pasa a través de la celda sea monocromático, homogéneo y paralelo, y de una sección tal que, prácticamente, ilumina todo el interior de la celda. Los filtros ópticos para obtener luz monocromática ($\lambda = 365 \text{ m}\mu$), son

dos placas de 2 cm de espesor, de la casa Schott, tipo UG2T y WG3.

A este sistema básico pueda agregarse una red o malla que reduce la intensidad de la luz. En nuestro caso hemos usado una de ellas que reduce el I_0 en un factor 0,35.

Sistema de termostatación.

Dadas las características particulares de la celda, la termostatación se efectúa por medio de circulación de agua, cuya temperatura esté regulada por un termostato; la conexión se efectúa por medio de dos tuercas de caja (1 y 2, en figura 3), las cuales permiten el desmontaje de la celda con facilidad y rapidez.

Sistema de vacío.

Esté constituido por una bomba mecánica (rotativa o paletas), con cierre de aceite, y otra de difusión a vapor de mercurio. Los gases condensables son retenidos en una trampa enfriada en aire líquido, mientras que el flúor se lo hace pasar a través de un absorbedor relleno con cal sodada.

Preparación de los reactivos.

Flúor.

Este reactivo fue tomado de un cilindro comercial, provisto por la firma Allied Chemical Co. USA. Su pureza está por encima del 99 %. Con el objeto de retener las pequeñas cantidades de impurezas condensables, se pasó el gas a través de una trampa sumergida en oxígeno líquido, previo a su condensación en la trampa de almacenamiento, la cual estaba enfriada en aire líquido.

Difluoruro de oxígeno (óxido de flúor).

Se utilizó el proveniente de un cilindro comercial, suministrado por la firma Matheson USA. Se lo purificó por pasaje a través de un tubo en U, enfriado a -78°C (nieve carbónica), y se lo destiló entre -183°C y la temperatura del aire líquido. Se lo almacenó en forma gaseosa en un balón de dos litros, convenientemente protegido de la luz.

Oxígeno.

Se utilizó el proveniente de un cilindro comercial. El gas se purificó por pasaje a través de ácido sulfúrico concentrado y luego por una trampa enfriada en aire líquido.

Nitrógeno.

El nitrógeno provenía también de un tubo comercial; para retener el agua y las impurezas condensables, se lo hizo pasar por una trampa enfriada en aire líquido.

Oxido nítrico.

Este reactivo se preparó por el método que consiste en hacer reaccionar una solución de sulfato ferroso, acidificada con ácido

sulfúrico, con una solución de nitrito de sodio. La reacción que se produce puede ser representada mediante la siguiente ecuación:



El aparato utilizado se muestra en la fig 4. En cada uno de los recipientes R_1 y R_2 se colocan las respectivas soluciones; por medio de las llaves S_1 y S_2 se dejan caer ambas soluciones en el balón R_3 , al cual se calienta periódicamente en forma suave, para favorecer la mezcla de las soluciones y la liberación del óxido nítrico.

En el recipiente R_4 se recoge el óxido nítrico sobre agua; dicho recipiente actúa como una bomba neumática, y por medio de ello se puede conocer en forma aproximada la cantidad de gas producido, o la vez que se realiza una primera purificación, ya que el NO_2 que podría estar como impureza reacciona con el agua.

Por medio de las llaves S_4 , S_5 y S_6 se regula el flujo de gas, el cual se recoge en la trampa T_2 , enfriada en aire líquido.

Previamente, el NO pasa por un baño frío T_1 (alcohol etílico, a una temperatura entre -100 y -120°C), luego burbujea en R_5 a través de ácido sulfúrico concentrado, y finalmente, vuelve a pasar por el baño frío.

El óxido nítrico se almacena en estado gaseoso en un balón de vidrio. Para ello se lo deja evaporar desde la trampa donde se lo ha recogido en forma sólida; esto se consigue dejando que aumente lentamente la temperatura de la trampa, para lo cual se la coloca en un termo con poca cantidad de aire líquido en su parte interior, y cerrado arriba con estopa. El aumento de presión se controla por medio del manómetro de Bodenstein y el manómetro de mercurio.

Mediante espectros en el IR se comprobó que el NO obtenido por este procedimiento estaba exento de impurezas.

Dióxido de nitrógeno.

Este reactivo fue preparado por reacción directa de los gases NO y O_2 , en un balón de vidrio pyrex, de una capacidad de cinco lt.

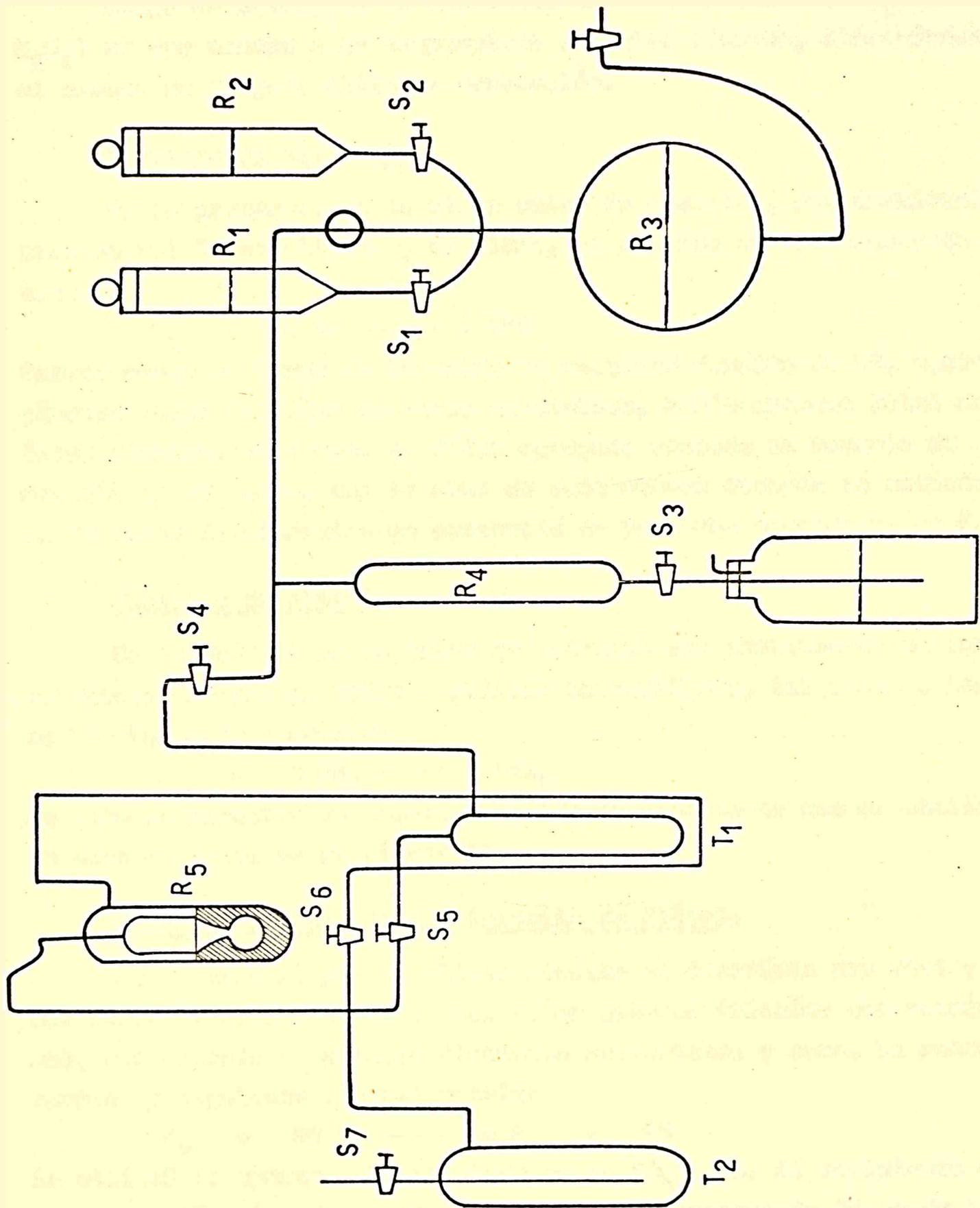


Fig. 4

Luego de producida la reacción, se solidificaba el NO_2 (como N_2O_4) en una trampa a la temperatura del aire líquido, eliminándose el exceso de oxígeno mediante evacuación.

Fluoruro de nitrosilo.

Se lo preparaba en la misma celda de reacción, por combinación directa del óxido nítrico y el flúor, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Primero se carga en la celda la cantidad deseada de NO , agregándose luego el flúor en forma controlada, hasta consumo total del óxido nítrico. El exceso de flúor agregado produce un aumento de la presión en la celda, con lo cual de esta manera siempre se obtiene el fluoruro de nitrosilo en presencia de pequeñas cantidades de F_2 .

Fluoruro de nitrilo.

Se lo preparó en la celda de reacción por combinación de los reactivos, es decir, flúor y dióxido de nitrógeno, tal como lo indica la siguiente ecuación:



En esta preparación se siguió el mismo procedimiento que el utilizado para el fluoruro de nitrosilo.

Hipofluorito de nitrilo (nitrato de flúor).

Se lo preparó por un método similar al descrito por Vest y Beerbower⁵⁾, haciendo reaccionar flúor gaseoso (diluido con nitrógeno), con nitrato de potasio finamente pulverizado y seco. La reacción cumple la siguiente estequiometría:



Se utilizó el aparato representado en la figura 5. El recipiente A es un tubo cilíndrico de vidrio pyrex, de aproximadamente 20 cm de largo y 2 cm de diámetro. El nitrato de potasio se introdujo dentro del

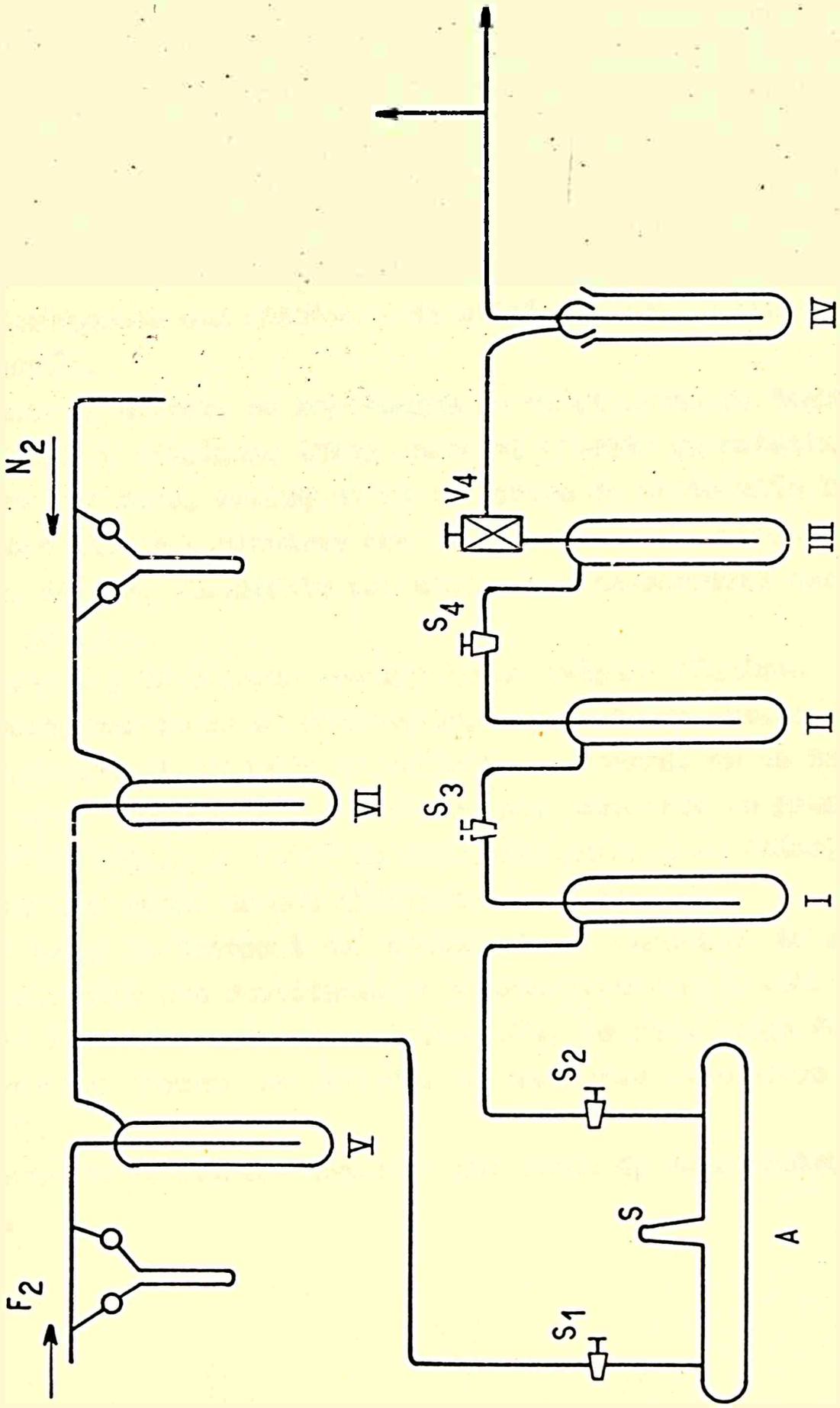


fig. 5

tubo a través del apéndice S, el cual luego fue cerrado a la llama.

Las trampas I, II, III, IV y V son de vidrio pyrex, mientras que V₆ es una válvula metálica. S₁, S₂, S₃ y S₄ son llaves de vidrio pyrex, lubricadas con grasa Holocarbon.

Con el objeto de secar bien el nitrato de potasio, se calentó nuevamente el tubo de reacción (cuidando de no fundir la sal), haciendo circular primeramente una corriente de nitrógeno seco y finalmente, mediante evacuación.

Una vez que el aparato se encontraba en condiciones de trabajo, se hizo pasar flúor y nitrógeno (1:1) sobre el nitrato de potasio, a razón de 1 litro por hora, colocado en la trampa de protección IV un termo con aire líquido, mientras que el recipiente de reacción se sumergió dentro de otro recipiente con agua, cuya temperatura estaba próxima a cero grado.

Las trampas V y VI estaban sumergidas en oxígeno líquido.

Las primeras porciones se desocheraron, y después de media hora, se empezó a condensar el producto de reacción, colocando en la trampa I un termo con aire líquido. Después de dar por terminada la producción de nitrato de flúor, se cortó la corriente gaseosa de flúor, purgándose la línea por medio de una corriente de nitrógeno.

Se aisló luego la trampa I del recipiente de reacción. Se realizaron posteriormente dos destilaciones (aproximadamente a -123°C), recogiéndose la fracción media en la trampa III, la cual luego fue conectada en nuestro aparato de trabajo. La sustancia se mantuvo enfriada a -78°C .

Se comprobó la pureza del reactivo por medio de su espectro en el infrarrojo.

NUEVOS COMPUESTOS CONTENIENDO N, O y F.

Tal como se dijo en la introducción, se comprobó que la preparación del fluoruro de nitrilo en la celda de reacción conducía a la formación de pequeñas cantidades de un compuesto no caracterizado (llamado X_3).

Se decidió entonces efectuar la preparación del fluoruro de nitrilo bajando la temperatura, ya que en estas condiciones disminuye la concentración de NO_2 y, además, debido a la energía de activación del proceso primario, es menor la constante de velocidad, factores que tienen como consecuencia la disminución de la velocidad de reacción.

Trabajando en esta forma, se halló que se obtenían compuestos no conocidos, los cuales fueron individualizados por medio de sus espectros en el infrarrojo.

Método de obtención.

Se obtuvieron productos de reacción conteniendo mezclas diversas de tres compuestos, a los cuales denominaremos X_1 , X_2 y X_3 , cogiendo de acuerdo al siguiente procedimiento:

- 1) se introdujeron en el reactor R, previamente evacuado, unos 300 torr de la mezcla $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, medidas a temperatura ambiente;
- 2) se colocó el recipiente R en un baño de alcohol, cuya temperatura se mantenía constante a -30°C ;
- 3) se agregó el flúor en pequeñas porciones, hasta tener un ligero exceso sobre la cantidad teórica, calculada con la estequiometría $2 \text{NO}_2 / \text{F}_2 = 1$.

A fin de conocer el resultado obtenido después de cada preparación, puesto que no podía descartarse a priori la posibilidad que se formara fluoruro de nitrilo, se procedió a obtener el espectro de los productos de reacción en el infrarrojo, con unos 6 torr de mezcla. En ciertas condiciones apareció un gran número de bandas, lo cual nos indicaba la formación de más de una sustancia, sin que aparecieran las bandas del fluoruro de nitrilo.

Pudo observarse que si se dejaba estar la mezcla gaseosa durante unas doce horas, a temperatura ambiente, se producía un aumento notorio en la intensidad de las bandas del compuesto X_1 , mientras que las correspondientes a los otros dos compuestos, prácticamente, se anulaban.

Merece destacarse el hecho que el recipiente de aluminio R había sido utilizado anteriormente en varios trabajos, en los cuales se estudiaron algunas reacciones térmicas de compuestos derivados del nitrógeno, oxígeno y flúor, por lo cual cabía esperar un posible efecto catalítico de la pared.

Hemos comprobado que el compuesto X_1 , libre del X_2 , puede purificarse completamente, condensándolo en la trampa de cuarzo T_1 , a la temperatura del aire líquido, evacuando a través de S_3 . Luego se lo destila a -120°C , recogiendo el volátil en la trampa T_2 .

El producto condensado a la temperatura del aire líquido, es un sólido prácticamente blanco, y de muy bajo punto de fusión. La presión de vapor a la temperatura de -120°C se puede estimar entre 3 y 6 torr.

Es necesario mencionar que el cuarzo debe estar perfectamente seco, pues en el caso contrario, se producen transformaciones químicas que conducen a la descomposición total de la sustancia.

Estructura y propiedades del compuesto X_1 .

Se han podido determinar solamente algunas propiedades físico-químicas de este compuesto. Esto fue motivado por la imposibilidad de preparar cantidades adecuadas de esta sustancia, ya que después de realizar varias preparaciones, el reactor perdió su capacidad catalítica específica.

Peso molecular.

Con la cantidad de sustancia disponible se pudieron efectuar dos determinaciones del peso molecular. Se utilizó el método de Regnault,

el cual consiste en determinar la masa de gas contenida en un balón de volumen conocido, a una presión y temperatura determinada. Con estos datos se calcula el peso molecular según la expresión

$$M = \frac{mRT}{PV} \quad (1)$$

En una determinación se utilizó un balón de vidrio pyrex (volumen = 299 cm³), el cual, para una presión del reactivo de 494.8 torr, o la temperatura de 25.8 °C, le correspondió una masa de 0.5304 g. Reemplazando en (1), se obtiene para el peso molecular un valor igual a 66.7 .

Durante las operaciones necesarias para determinar el peso molecular, la pared del recipiente se recubrió con una película blanca, lo cual evidenciaba un ataque de la pared por parte del compuesto X₂. Un espectro sacado e posteriori reveló que la sustancia X₁ se había convertido totalmente en fluoruro de nitrilo.

Cabe consignar, además, que para poder cargar el balón, el compuesto estuvo en contacto con gran parte de la línea, lo cual pudo haber impurificado o descompuesto la sustancia.

Por este motivo se decidió efectuar una segunda determinación, utilizando el aparato, ya descrito, constituido por una serie de trapos de cuarzo y una calida con cierre smerilado, en la cual se conectaba un balón de cuarzo.

Antes de determinar el peso molecular, fue necesario medir el volumen del recipiente, lo cual se efectuó determinando la masa de agua que podía contener. El valor hallado fue de 192.0 cm³.

En esta segunda determinación se comprobó que para una presión del compuesto de 675.2 torr, y a una temperatura de 20 °C, la masa de gas era de 0.458 g. Reemplazando en (1), se obtiene el valor 64.5 . Durante esta determinación no se observó nada anormal, y un espectro sacado posteriormente no reveló descomposición del reactivo.

Podemos afirmar en base a estos resultados que el compuesto tiene una fórmula empírica FN₂ (peso molecular= 65.0), tratándose, por lo tanto de un isómero del fluoruro de nitrilo.

Espectro en el infrarrojo.

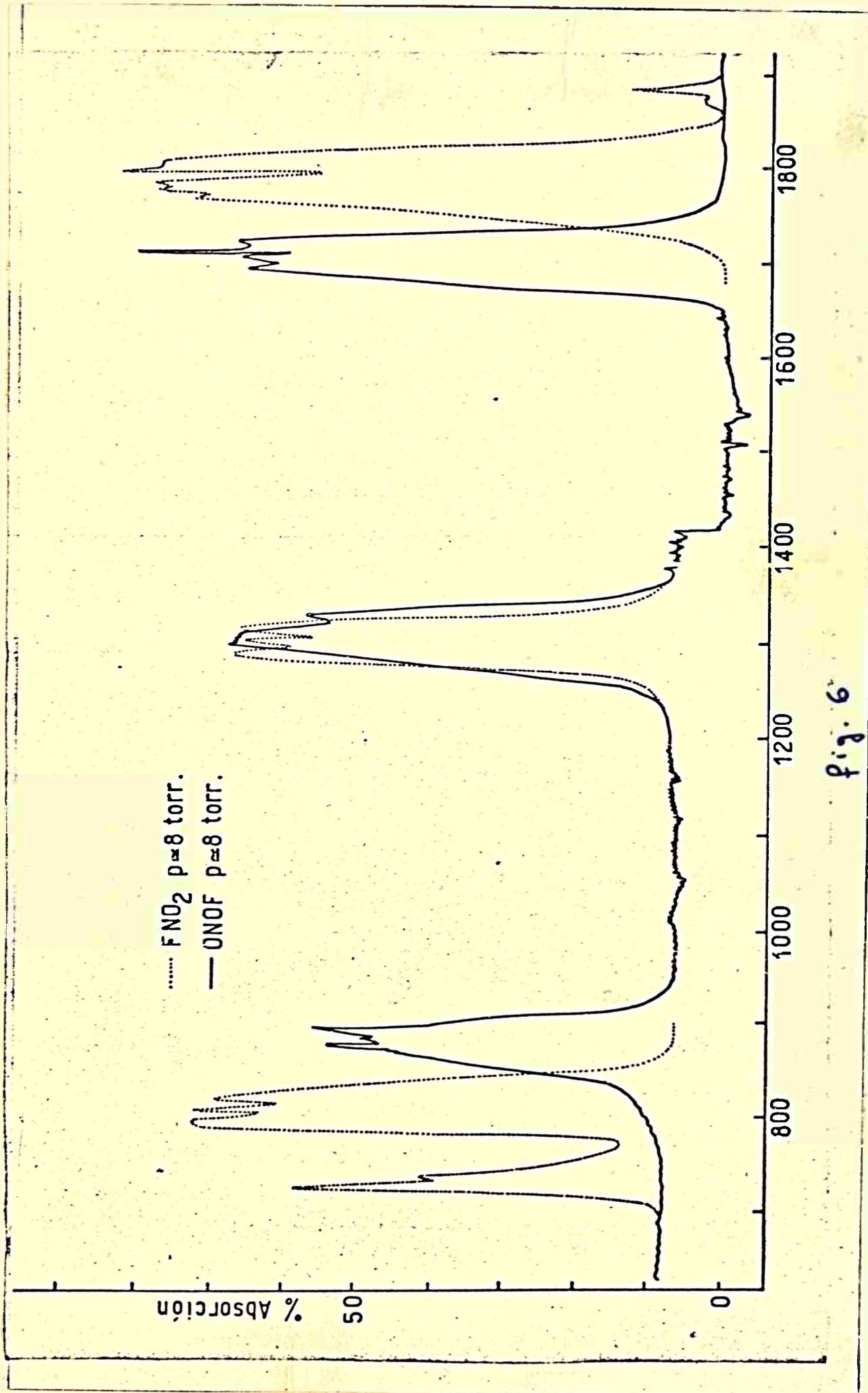
El espectro en el IR es simple y las bandas aparecen muy nítidas. En el espectro obtenido con la celda provista con ventanas de BaF_2 , se observan tres bandas intensas, mientras que el fluoruro de nitrilo presenta cuatro bandas en la misma región (ver figura 6).

Dada la baja presión de sustancia utilizada para obtener el espectro y la relativa gran intensidad de ellas, puede afirmarse que corresponden a transiciones fundamentales. Las tres bandas observadas se presentan en 1713, 1302 y 685 cm^{-1} (ver figura 6).

En la siguiente tabla están consignadas las frecuencias correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del grupo NO_2 , respectivamente, así como la debida al estiramiento FO , para una serie de compuestos:

<u>Compuesto</u>	NO_2 (a)	NO_2 (b)	FO
NO_2	1621 cm^{-1}	1320 cm^{-1}	--
H_2O_4	1724	1285	--
FNO_2	1798	1312	--
ClNO_2	1685	1293	--
HONO_2	1710	1320	--
ONO_2	1685	1314	--
H_3CONO_2	1672	1283	--
FONO_2	1762	1297	932
ClONO_2	1737	1298	--
F_2O	--	--	928
CF_3OF	--	--	945
$\text{C}_2\text{F}_5\text{OF}$	--	--	901
SF_5OF	--	--	888
SO_4F_2	--	--	860
SO_3F_2	--	--	855

De acuerdo con esta serie de valores, puede realizarse la siguiente asignación de las bandas medidas:



1713 cm^{-1} : estiramiento asimétrico del grupo NO_2

1302 cm^{-1} : estiramiento simétrico del grupo NO_2

885 cm^{-1} : estiramiento del grupo FO

En base a esta asignación y al dato del peso molecular, se puede afirmar que el compuesto X_1 es el hipofluorito de nitrosilo, es decir, ONOF .

Un compuesto con esta estructura fue predicho por Pimentel y col⁶⁾, en base a consideraciones teóricas.

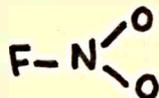
Si admitimos para el ONOF una estructura del siguiente tipo:



resulta que, independientemente de los valores exactos de los ángulos y distancias internucleares, pertenece al grupo puntual C_s , esperándose, por lo tanto, que ninguna vibración normal sea degenerada, con un total de seis bandas fundamentales de absorción.

Resulta interesante comparar en los compuestos FNO_2 y ONOF las fuerzas de las bandas debidas a los modos de vibración de estiramiento del grupo NO_2 .

El fluoruro de nitrilo, el cual tiene la siguiente geometría:



pertenece al grupo puntual C_{2v} .

El eje de simetría es asimismo un eje propio de rotación, correspondiéndole a la rotación de la molécula alrededor de dicho eje, el menor momento de inercia.

En el caso de la vibración simétrica se produce una variación del momento dipolar de la molécula justamente en la dirección del eje de simetría, resultando que la banda debe tener un contorno del tipo A (PQR)⁷⁾; en cambio, para la vibración asimétrica, dicha variación es mucho más significativa e lo largo del eje principal de inercia perpendicular al eje de simetría, esperándose para la banda de absorción un contorno del tipo B (PQQP).

La banda a 604 cm^{-1} corresponde al "bending" del grupo NO_2 , esperándose una banda con contorno del tipo A, mientras que la que aparece en 742 cm^{-1} es una vibración fuera del plano debida al éter de flúor, correspondiéndole una variación del momento dipolar a lo largo del eje de inercia perpendicular al plano de la molécula, esperándose un contorno del tipo C (prácticamente una rama Q muy intensa, con ramas P y R débiles).

Observando la figura 6 se comprueba que los contornos de las bandas del fluoruro de nitrilo verifican dichas condiciones.

Aceptando como muy probable para el hipofluorito de nitrosilo la configuración descrita más arriba, es de esperarse, por consiguiente, que los contornos de las bandas debidos a los dos tipos de estiramiento del grupo NO_2 en dicha molécula, estén intercambiados con respecto al fluoruro de nitrilo.

En efecto, el eje principal de inercia alrededor del cual el momento de inercia de la molécula es menor, en el compuesto ONOF y respecto al grupo NO_2 , está, aproximadamente, girado un ángulo recto en comparación con el FNO_2 . Ello trae como consecuencia que la vibración simétrica tenga un contorno del tipo B, mientras que la antisimétrica le corresponda uno del tipo A.

Observando la figura 6 puede comprobarse que las bandas del hipofluorito de nitrosilo tienen contornos que concuerdan con lo predicho.

Otras propiedades.

El ONOF se mantiene inalterable por largo tiempo (días), a temperatura ambiente, en recipientes de aluminio o níquel, los cuales han sido previamente sometidos a un intenso tratamiento con flúor y fluoruro de nitrilo.

Schumacher y Colucci⁵⁾ estudiaron posteriormente la reacción térmica entre el hipofluorito de pentafluorazufre y el dióxido de nitrógeno, en recipientes de aluminio y níquel, a temperaturas de 60 y 20 °C, respectivamente, en la cual se forma solamente tetrafluoruro

de tionilo o hipofluorito de nitrosilo. Esta reacción transcurre sin variación en la presión, de acuerdo con la siguiente estequiometría:



En esos recipientes la reacción es de naturaleza heterogénea, siendo muy probable que transcurre sobre el NO_2 adsorbido.

A la mayor temperatura de trabajo (80°C), el ONOF es completamente estable. En recipientes de níquel se observa una ligera descomposición recién a temperaturas por encima de los 150°C .

Mecanismo de la reacción.

En nuestras condiciones experimentales, el hipofluorito de nitrosilo pudo prepararse sin ninguna dificultad durante unos treinta ensayos; luego se comenzó a advertir la formación de una pequeña cantidad de fluoruro de nitrilo, y en ulteriores preparaciones, se produjo solamente este compuesto.

Por lo tanto, se decidió desarmar la vasija con el objeto de proceder a un nuevo pulido. La pared presentaba un intenso ataque, pues estaba recubierta con una capa de un material blanco, de estructura porosa y de unos 3 mm de espesor.

Luego del pulido, el recipiente fue nuevamente cerrado y tratado con flúor, tras lo cual se repitieron los ensayos, obteniéndose resultados completamente negativos, ya que se formó fluoruro de nitrilo, y pequeñas cantidades de los compuestos X_2 y X_3 .

De estos ensayos se deduce que la reacción es de naturaleza heterogénea, y que la pared tiene una influencia muy específica sobre la misma.

El proceso decisivo debe ser la reacción del flúor con el NO_2 ó N_2O_4 adsorbido sobre la superficie del recipiente. El hecho de que algunas veces aparezcan vestigios de fluoruro de nitrilo, hace suponer que las pequeñas cantidades eventualmente formadas, desaparecerían por reacción con el catalizador.

Es fácil de entender la formación del FNO_2 cuando reaccionan en forma directa los gases NO_2 (en equilibrio con N_2O_4) y F_2 , ya que el

dióxido de nitrógeno es un radical, con un electrón desapareado, localizado fundamentalmente en el átomo de nitrógeno, que se convierte así en un punto de ataque adecuado por parte de un elemento tan electronegativo como lo es el flúor.

Esta reacción fue estudiada por Perrine y Johnston⁹⁾, quienes postularon para el proceso primario la reacción bimolecular



para la cual determinaron una energía de activación de 18.5 kcal/mol.

A la temperatura de -30 °C, debido a la baja concentración de NO_2 libre y a ese valor de la energía de activación, es de esperar que la formación de fluoruro de nitrilo tenga una velocidad lenta. Por otra parte, el hecho de que se forme un compuesto con la unión FO, implicaría que el átomo de nitrógeno tiene disminuida sensiblemente su densidad electrónica en comparación con el NO_2 libre.

Estructura y propiedades del compuesto X_2 .

En ensayos realizados aplicando el mismo modo operandi utilizado en la preparación del ONOF, pero aplicando una distinta relación estequiométrica de los reactivos (1.5- 2.0 F_2 / NO_2), aparece en mayor proporción otra sustancia no conocida (X_2).

De este compuesto se han estudiado hasta ahora pocas propiedades, no poseyéndose un dato tan decisivo como lo es el del peso molecular.

No obstante, podemos afirmar que este compuesto está más fluorado que el ONOF, de acuerdo con las siguientes observaciones:

1) Schunacher y col.¹⁰⁾ han comprobado que se produce una reacción térmica cuando se mezclan ONOF y F_2 , con formación del compuesto X_2 . La reacción transcurre con disminución en la presión total.

De acuerdo a este resultado, puede esperarse que el nuevo compuesto tenga por lo menos una unión FO.

2) Agregando NO_2 a la sustancia X_2 , la cual estaba impurificada con ONOF, y siguiendo el curso de la reacción por medio de espectros en el infrarrojo, se pudo observar que lentamente disminuía la

intensidad de las bandas del dióxido de nitrógeno y de X_2 , mientras que las correspondientes al ONOF iban en aumento.

Tanto en este caso como en el anterior, no se formaron ni vestigios de fluoruro de nitrilo.

3) En un ensayo preparativo se determinó el consumo de flúor provocado por una cierta cantidad de NO_2 , en presencia de un gran exceso de flúor.

Dicha determinación se realizó así: el flúor introducido en R fue calculado midiendo el ΔP_C producido en la celda C, la cual fue utilizada como depósito de flúor, por lo cual primeramente fue necesario determinar el factor $f = \Delta P_R / \Delta P_C$ para nuestro sistema (ΔP_R es la variación de presión en el reactor R), prefijando las temperaturas de la celda y el reactor (25 y $-25^\circ C$, respectivamente).

Así, utilizando aire seco como gas, y para una presión inicial en la celda de 595.8 torr, la presión de equilibrio del sistema bajó a 114.7 torr, con el reactor previamente evacuado. Resulta entonces que:

$$f = 114.7 / 591.1 \\ = 0.1973$$

Para una presión total en el reactor de 65.4 torr, a la temperatura de $18^\circ C$, debido a la mezcla en equilibrio $2 NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$, y utilizando el valor de K_p a dicha temperatura (65.4 torr), definida de la siguiente forma:

$$K_p = |NO_2|^2 / |N_2O_4|$$

se obtiene que la presión de NO_2 en el equilibrio es de 25.8 torr, mientras que la de N_2O_4 es de 19.6 torr, lo cual da un total en NO_2 de 65.0 torr.

Suponiendo un comportamiento ideal, puede calcularse que todas estas moléculas, a $-25^\circ C$, ejercerían una presión de 55.6 torr.

Luego hemos determinado que para una variación de la presión de flúor en la celda de 528.6 torr, equivalentes a 104.3 torr en el reactor, se obtiene una presión final en este último recipiente de apor-

ximadamente un valor doble a la presión calculada de NO_2 .

Se dejó la mezcla en el reactor durante toda una noche, obteniéndose una presión final de 108.2 torr.

Se retuvieron luego los productos condensables a la temperatura del aire líquido, colocando para ello el reactor en un termo con aire líquido; el exceso de flúor fue eliminado lentamente por medio de la bomba mecánica.

Finalmente, se dejó evaporar todo el condensable y se midió su presión. El valor medido (58.4 torr) implica que todas las especies formadas contienen un sólo átomo de nitrógeno por molécula.

Resulta así que se eliminaron 49.8 torres de flúor, valor que restado del total de flúor que entró en el reactor, nos da para la presión concusida de dicho gas un valor de 54.5 torr.

Hemos hallado entonces que la relación en moles de NO_2 , respecto al flúor, es casi uno, lo cual implica que los productos formados tienen, en forma global, dos átomos de flúor por cada átomo de nitrógeno.

Un espectro sacado una vez terminado el ensayo reveló la formación de ONOF y el compuesto X_2 .

Ahora bien; si suponemos que la mezcla está constituida por cantidades equimoleculares de ambos compuestos, lo cual se puede estimar por la intensidad de las bandas de absorción, resulta que la sustancia debe contener tres átomos de flúor por cada átomo de nitrógeno. La siguiente ecuación refleja lo observado:



Aunque no se dispone de un espectro en el infrarrojo del compuesto puro, se conocen sus bandas cuando acompaña al ONOF , hasta los 800 cm^{-1} (ver figura 7). Puede verse que presenta bandas intensas en 1761, 1294, 927 y 804 cm^{-1} .

Debe destacarse el hecho de que las bandas observadas para este compuesto coinciden en ubicación y en forma con las correspondientes al nitrato de flúor, lo cual nos indujo en un principio a consi-

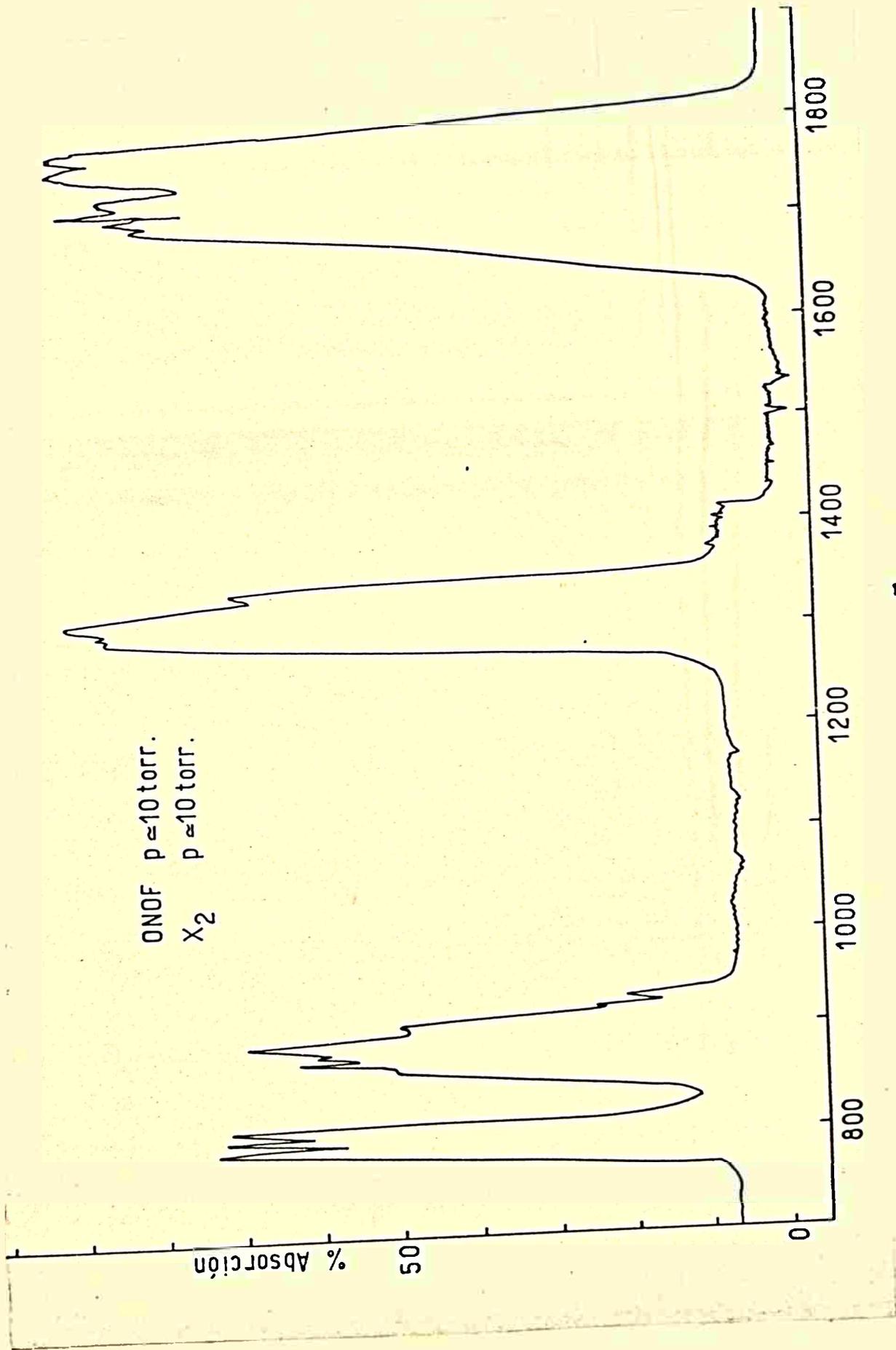


Fig. 7

derarle como tal. No obstante, se sabe que el NO_2F reacciona con el dióxido de nitrógeno³⁾, formándose fluoruro de nitrilo, a una mayor velocidad que la simple descomposición unimolecular del nitroto de flúor. Dicha reacción la hemos verificada en nuestra celda de reacción, siguiendo su curso por medio de espectros en el infrarrojo.

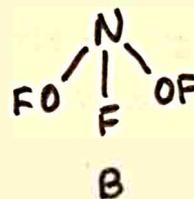
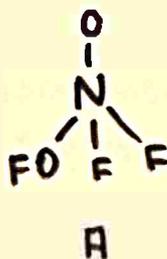
En cambio, tal como lo indicamos anteriormente, el compuesto X_2 , en las mismas condiciones, reacciona con el NO_2 dando ONOF .

Finalmente, podemos aventurar para este compuesto F_3NO_2 las dos siguientes estructuras:

a) el compuesto tiene dos uniones FN y una FO, y

b) el compuesto tiene dos uniones FO y una FN

Es decir, son posibles las dos siguientes configuraciones:



La estructura A implica que el compuesto pertenece a la familia del óxido de trifluoramina (ONF_3), sustituyendo un átomo de F por la especie FO.

Sobre el ONF_3 se conocen una amplia gama de propiedades¹¹⁾, las cuales indican que la unión NO es más fuerte que la unión FN. Así, el espectro de masas revela intensidades relativamente grandes para los fragmentos ONF_2^+ y NO^+ , comparados con los débiles del NF_2^+ , mientras que un centenar de reacciones inorgánicas estudiadas, muestran que el modo predominante de reacción es una fluoración del sustrato, manteniéndose la unión NO intacta y formando FNO como producto.

Además, forma complejos con ácidos de Lewis (BF_3 , AsF_5 y SbF_5), dando compuestos iónicos del tipo $\text{F}_2\text{NO}^+ \text{A}^-$, donde A^- : BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- .

Finalmente, los espectros en el infrarrojo de los sólidos cristalinos, así como datos de IR, NMR y de conductividad de las soluciones de los compuestos en solventes polares fluorados, indican la existencia del radical estable ONF_2^+ .

Podemos esperar, entonces, que para la estructura A se pierden con mayor facilidad los átomos de flúor unidos al átomo de nitrógeno, degradándose a ONOF .

En cambio, para la estructura B resulta más difícil de explicar su reacción con NO_2 y conversión en ONOF .

En base a lo explicado, consideramos como estructura más probable para el F_3NO_2 la denominada A.

Compuesto X_3 .

Se ha observado este compuesto cuando se agrega, a -30°C , una cantidad de flúor en defecto con respecto a la cantidad de NO_2 utilizada.

Igualmente, cuando se prepara fluoruro de nitrilo por combinación directa de los gases, a temperatura ambiente, se forman vestigios del compuesto; su detección se ha realizado por medio de su espectro en el infrarrojo (ver figura 8).

Se ha comprobado también que se forman pequeñas cantidades de la sustancia X_3 cuando se somete al hipofluorito de nitronilo a repetidas condensaciones en vidrio pyrex.

Hasta el presente es escasa la información que se posee sobre el compuesto, pero suponemos que se trata de una molécula más complicada que las otras dos, probablemente con más de un átomo de nitrógeno. Esta suposición está fundamentada por las formas de las dos bandas que se conocen (1720 y 1240 cm^{-1}), y por el hecho de que su presión de vapor es menor que las correspondientes a las otras dos compuestos.

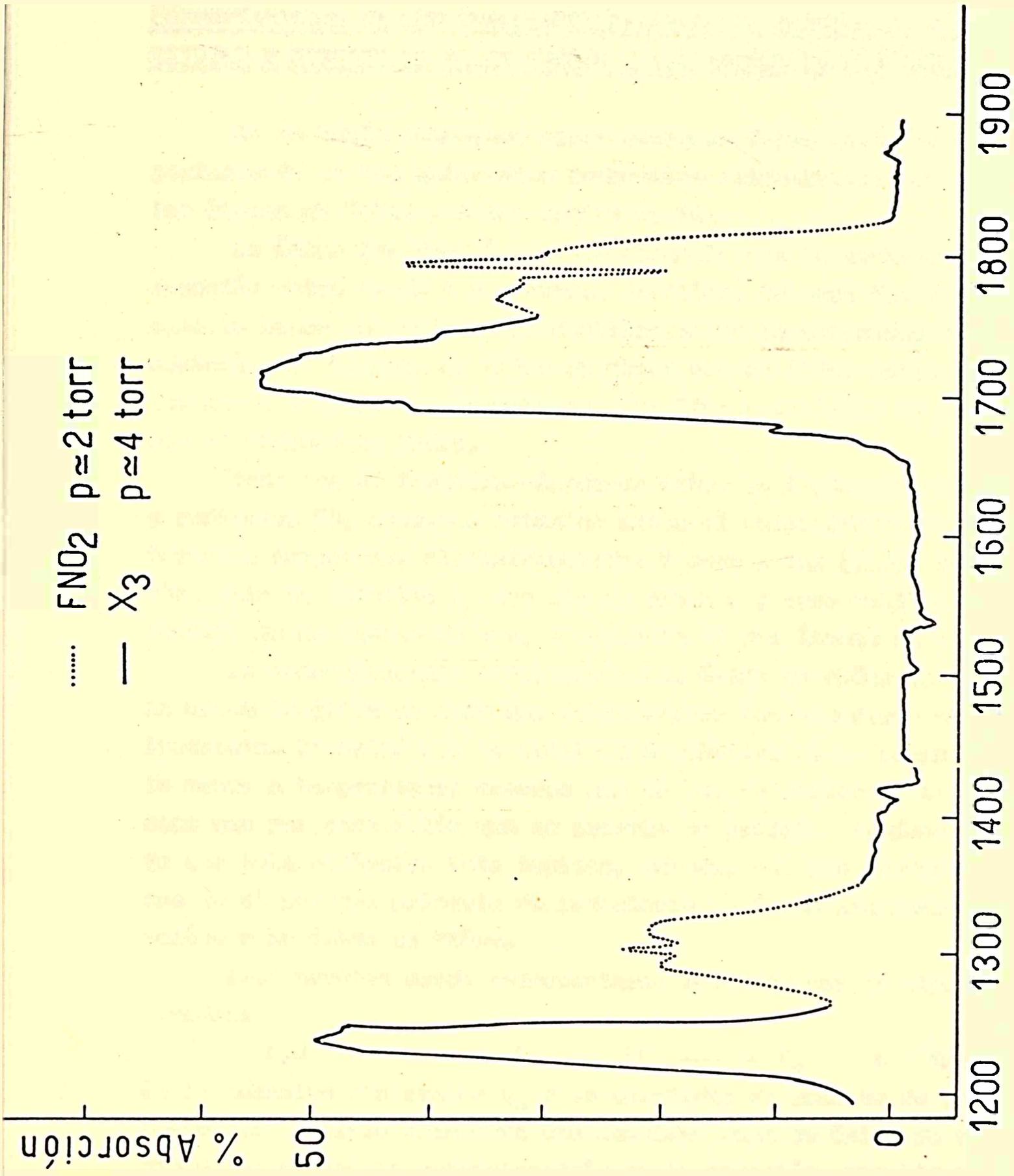


fig. 8

COMPORTAMIENTO DE LOS COMPUESTOS FLUORURO DE NITROSILO, FLUORURO DE NITRILLO Y NITRATO DE FLUOR FRENTE A LOS ATOMOS DE F Y RADICALES FO.

No se había estudiado hasta ahora en forma sistemática el comportamiento de los diferentes compuestos nitroxifluorados frente a los átomos de flúor y a los radicales FO.

La única información que se disponía era la referente a una reacción entre el FO y el nitrato de flúor, la cual fue considerada como la etapa causante de la duplicación de la velocidad de descomposición del nitrato de flúor en presencia de flúor molecular.²⁾ En ese mismo estudio se comprobó que los átomos de flúor no reaccionan con el nitrato de flúor.

Dado que al fotolizar óxido de flúor se forman átomos de flúor y radicales FO, conviene estudiar antes el comportamiento de los diferentes compuestos nitroxifluorados frente a los átomos de flúor. Para ello se fotoliza F₂O con luz de 365 m μ ; cada molécula, por absorción de un cuanto de luz, se disocia en dos átomos de flúor.

La descomposición fotoquímica del óxido de flúor (con luz de la misma longitud de onda que la anterior) fue estudiada en este Instituto. Se halló que la eficiencia cuántica de la reacción, por lo menos a temperaturas menores que 60 °C, es unitaria, lo cual indica que por cada fotón que es absorbido se produce la descomposición de una sola molécula. Esto implica, además, que los productos formados en el proceso primario no reaccionan en forma detectable con otra molécula de óxido de flúor.

Este proceso puede representarse entonces por la siguiente ecuación:



En lo sucesivo llamaremos v_0 a la velocidad de aumento de la presión cuando se fotoliza solamente una cantidad dada de óxido de flúor. Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, resulta que la velocidad de descomposición del óxido de flúor es $2 v_0$.

Se puede estudiar la influencia de la intensidad de la luz, ya sea variando la presión del óxido de flúor ó interponiendo en el haz de luz una red o malla, la cual disminuye la intensidad luminosa en un factor dado. En nuestro caso se usó una red que reduce al I_0 en un valor 0.35.

La ley de Lambert-Beer pueda aproximarse a la siguiente expresión:

$$I_a = I_0 \xi l p$$

donde : I_a e I_0 son las intensidades de la luz absorbida e incidente, respectivamente; ξ : coeficiente de absorción; l : camino óptico; p : presión del reactivo. Teniendo en cuenta que para la fotólisis del óxido de flúor es $I_0 = 2 v_0$, resulta que la velocidad de descomposición v'_0 , a una presión p' , puede calcularse por la expresión:

$$v'_0 = (p/p') v_0$$

Fotólisis del flúor en presencia de FNO.

Tal como se explica en la sección dedicada a la preparación de reactivos, el fluoruro de nitrosilo se prepara en la celda de reacción por combinación del flúor y el óxido nítrico. Este compuesto es muy agresivo, ya que ataca marcadamente al vidrio pyrex, e, inclusive, a las superficies metálicas no perfectamente fluoradas.

Hemos comprobado que la repetida preparación de este compuesto en la celda de reacción ocasiona un progresivo ataque de la pared, perdiendo ésta su aspecto brillante, con formación de una superficie opaca y porosa. En estas condiciones se observó que dejando estar la mezcla gaseosa (F_2 y FNO), a temperatura ambiente y sin iluminar, se producía una disminución en la presión total, lo cual es una evidencia de ataque a la pared. Debido a ello, fue necesario desarmar la celda en varias oportunidades para proceder a un nuevo pulido de su pared.

Se realizaron en total unos diez ensayos fotoquímicos, a la temperatura de $33.8^\circ C$; se utilizaron presiones de fluoruro de nitrosilo del orden de los 100 torr, mientras que el flúor tenía una presión de 200 torr.

En algunos ensayos se siguió el curso de la reacción por medio de la variación de presión, observándose que se producía una disminución en la presión total.

El análisis de los productos de reacción por medio de espectros en el infrarrojo indicaron la formación de un compuesto nitroxifluorado, el óxido de trifluoramina (ONF_3), descubierto en el año 1966 por varios grupos de investigadores¹³⁾, pero obtenida con métodos muy diferentes al utilizado por nosotros.

La reacción fotoquímica transcurre, por lo tanto, de acuerdo con la siguiente estequiometría:



Posteriormente, Fok y col.¹⁴⁾ comunicaron un método de obtención de este compuesto muy similar al nuestro.

Dichos investigadores utilizaron una celda de metal Monel, con ventanas de fluoruro de calcio y con cierre de teflón. Como fuente de luz usaron una lámpara marca Hanovia de alta presión, no especifican de si utilizaron algún tipo de filtro.

En esas condiciones, y para tiempos de fotólisis comprendidos entre dos y cinco horas, esos autores obtuvieron un rendimiento en ONF_3 que varió entre el 20 y el 50 %. Aparentemente, se llega a un estado de equilibrio fotoquímico, pues un mayor tiempo de fotólisis no produce un aumento del rendimiento.

Todos estos hechos indican que los átomos de flúor reaccionan con el fluoruro de nitrosilo. La reacción que se produce tiene una velocidad baja.

En nuestro caso no se ha podido efectuar estudios cinéticos por medio de la disminución de presión debido a la inseguridad en el origen de dicha variación, ya que no podemos descartar a la pared como causante, por lo menos parcialmente, de dicho fenómeno.

Hemos comprobado además, que el oxígeno molecular tiene un marcado efecto inhibitor, ya que en un ensayo en el cual se agregaron, además del flúor y el fluoruro de nitrosilo, unos 500 torr de dicho gas, el rendimiento en ONF_3 decayó sensiblemente.

Este mismo efecto del oxígeno se ha observado en reacciones fotoquímicas en las cuales la reacción entre los átomos de flúor y la otra sustancia tiene una energía de activación relativamente elevada.

Schwascher y colaboradores detectaron este efecto inhibitor por parte del oxígeno durante el estudio de las reacciones de fotólisis del flúor en presencia de CO_2 ¹⁵⁾ ó SO_2 ¹⁶⁾.

La disminución de la eficiencia cuántica se explica con las siguientes reacciones:



Como es notorio, este mecanismo favorece la recombinación de los átomos de flúor.

Fotólisis del flúor en presencia de FNO_2 .

Se han realizado ensayos a la temperatura de 34°C , utilizando presiones de fluoruro de nitrilo comprendidas entre 10 y 20 torr, mientras que el flúor se varió entre 500 y 650 torr.

En todas las experiencias realizadas no se halló una variación apreciable en la presión de la mezcla gaseosa. En algunos casos se determinó una pequeña disminución en la presión, la cual era un poco mayor que los errores de lectura.

Los espectros medidos en el IR al finalizar los ensayos revelan la formación, en algunos casos, de pequeñas cantidades del compuesto X_2 .

A fin de aclarar el origen de la sustancia X_2 , se realizó un ensayo, del cual se siguió su curso por medio de espectros en el IR.

A tal efecto, se prepararon unos 15 torr de fluoruro de nitrilo en la celda, comprobándose que se habían formado unos pocos torr del compuesto X_3 .

Se agregó luego a dicha mezcla una presión de flúor del orden de los 500 torr. Un espectro sacado inmediatamente indicó que había disminuido la cantidad de X_3 , formándose el compuesto X_2 .

Al cabo de una hora (sin iluminar), se halló que la sustancia X_3 se había consumido totalmente, aumentando la concentración de fluoruro de nitrilo, el cual estaba acompañado por pequeñas cantidades de la sustancia X_2 .

Un nuevo espectro sacado unas doce horas después no mostró ninguna variación en el número e intensidad de las bandas.

Se fotolizó luego durante ocho horas, sin observarse variación en la cantidad del compuesto X_2 .

Podemos afirmar entonces que, en nuestras condiciones experimentales, no se produce una reacción entre los átomos de flúor y el FNO_2 . Las pequeñas variaciones de presión y los vestigios de X_2 se deben a una reacción térmica entre el flúor y el compuesto X_3 , el cual suela formarse en la preparación del fluoruro de nitrilo.

Fotólisis del flúor en presencia de NO_2F .

Cuando se fotoliza flúor en presencia de nitrato de flúor no se observe ninguna variación en la presión. Asimismo, los espectros en el infrarrojo obtenidos antes y después de iluminar, no presentan ninguna diferencia.

Esto nos permite afirmar que, en nuestras condiciones de trabajo, no se produce ninguna reacción entre los átomos de flúor y el nitrato de flúor.

Este resultado corrobora el mecanismo propuesto por Sicre y Schumacher²⁾ para la descomposición del nitrato de flúor en presencia de pequeñas cantidades de flúor, en el cual se postula que la duplicación en la velocidad de descomposición del nitrato de flúor se debe a una reacción rápida entre los radicales FO y el NO_2F , no teniendo los átomos de flúor ninguna influencia en dicha duplicación.

Fotólisis del óxido de flúor en presencia de FNO.

Hemos comprobado que fotolizando óxido de flúor en presencia de fluoruro de nitrosilo se produce un aumento en la presión total. La variación de presión observada es menor que la correspondiente a la fotólisis del óxido de flúor solo.

Se han realizado de esta reacción unos treinta ensayos, todos a la temperatura de 33.8 °C, utilizando presiones de fluoruro de nitrosilo variando entre 50 y 400 torr, mientras que de óxido de flúor se usaron presiones de 200 y 400 torr.

El análisis de los productos de reacción por medio de espectros en el IR indica que el único producto nitrogenado que se forma es el fluoruro de nitrilo.

La reacción fotoquímica entre el F₂O y el FNO transcurre así sin variación en el número de moles, de acuerdo con la siguiente estequiometría:



Este resultado implica necesariamente que el radical FO reacciona con el fluoruro de nitrosilo, ya que se forma un producto nitrogenado con un mayor número de átomos de oxígeno que el fluoruro de nitrosilo.

Teniendo en cuenta las estequiometrías de las reacciones, resulta que la velocidad de desaparición del fluoruro de nitrosilo puede expresarse así:

$$v_{\text{FNO}} = 2 (v_0 - v)$$

donde v_0 es la velocidad de aumento de presión para la fotólisis del F₂O solo, mientras que v es la correspondiente velocidad cuando la fotólisis se efectúa en presencia de fluoruro de nitrosilo.

No pudo hallarse un esquema de reacción que explicara en forma satisfactoria los hechos experimentales. Esto puede justificarse si tenemos en cuenta que posteriormente hemos comprobado que los radicales FO reaccionan con el fluoruro de nitrilo.

Así, para poder realizar un estudio cinético, se debería reali

zar un mayor número de ensayos, agregando, antes de fotolizar, el producto de reacción fluoruro de nitrilo, así como variar la temperatura de las experiencias.

No se observó la formación de DNF_3 , lo cual resulta fácil de explicar si se tiene en cuenta que, en las condiciones actuales, la concentración estacionaria de átomos de flúor es muchísimo menor que en los ensayos en los cuales se fotolizó flúor en presencia de fluoruro de nitrosilo.

Fotólisis del óxido de flúor en presencia de FNO_2 .

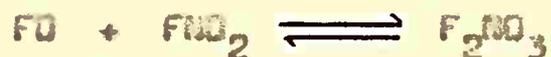
Se realizaron ensayos a la temperatura de 44°C , utilizando presiones de fluoruro de nitrilo del orden de los 10 torr, mientras que de óxido de flúor se utilizaron presiones de 200 torr.

Se ha comprobado que la fotólisis del óxido de flúor en presencia de fluoruro de nitrilo origina un aumento en la presión total, la cual tiene una velocidad que coincide con la correspondiente al óxido de flúor sólo.

Los espectros sacados al finalizar los ensayos no demuestran la presencia de bandas distintas a las correspondientes al FNO_2 .

En base a estos datos, podría afirmarse que los radicales FO no reaccionan con el fluoruro de nitrilo. Sin embargo, durante el estudio de la reacción de fotólisis del F_2O en presencia de NO_3F (ver más adelante), hemos comprobado que el FO debe reaccionar con una molécula de FNO_2 , formando probablemente el radical F_2NO_3 .

En ese estudio hemos propuesto, además de otras etapas que aquí no interesan, las siguientes reacciones:



El hecho de que la variación de presión observada coincide con la determinada para la fotólisis del óxido de flúor sólo, y que los espectros no revelen ninguna banda adicional respecto al fluoruro de nitrilo, nos indica que los radicales que se forman durante el transcurso de la reacción son inestables, y que no conducen a la formación de un compuesto nitrogenado distinto al fluoruro de nitrilo.

Fotólisis del Óxido de Flúor en presencia de NO_2F .

Sobre esta reacción se realizaron en total unos cuarenta ensayos, a las temperaturas de 25, 36 y 44 °C. La mayoría de ellos, alrededor de veinticinco, fueron realizados a ésta última temperatura.

El límite superior de temperatura está impuesto por el hecho que, a temperaturas mayores de 50 °C, disminuye la viscosidad de la cera Melcarbón que adhiere las placas de fluoruro de calcio al cuerpo de la celda, por lo cual cede la capa de adhesión y no permite mantener el recipiente estanco.

Las presiones de Óxido de flúor utilizadas fueron cercanas a los 100 y 200 torr, mientras que las presiones iniciales de nitrato de flúor se variaron entre 11 y 102 torr.

La reacción transcurre con aumento en la presión total, siendo la variación de presión mayor que la correspondiente a la fotólisis del Óxido de flúor solo.

Por análisis en el infrarrojo se comprobó que el único producto de reacción nitrogenado es el fluoruro de nitrilo; se forman, además, flúor y oxígeno. La siguiente ecuación expresa lo observado:



La totalidad de los ensayos pueden dividirse en dos series. En una de ellas se fotolizaron solamente mezclas de F_2O y NO_2F , mientras que en la otra, además de dichas reactivos, se agregó el producto de reacción fluoruro de nitrilo.

La presión de FNO_2 fue variada entre 3 y 15 torr.

De acuerdo a la estequiometría de la reacción, si a la velocidad v de aumento de presión, correspondiente a la fotólisis del Óxido de flúor en presencia de nitrato de flúor, le restamos la velocidad v_0 , obtenemos la mitad de la velocidad de descomposición del nitrato de flúor. Por lo tanto resulta:

$$-\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = 2(v - v_0);$$

Discusión de los ensayos.

En los trabajos realizados por Schumacher y colaboradores sobre la descomposición térmica del nitrato de flúor¹⁾, se llegó a la conclusión que el proceso primario, para que gobierna además la cinética, es el siguiente:



Los productos finales de reacción son el fluoruro de nitrilo y oxígeno, de acuerdo con la igualdad



Dichos investigadores hallaron que la ecuación de Arrhenius correspondiente a la descomposición unimolecular a altas presiones es

$$k_{\infty} = 2.45 \times 10^{15} \exp \left[- \frac{32300}{RT} \right] \quad \text{seg}^{-1}$$

Mediante esta ecuación hemos calculado que, dentro del intervalo de temperaturas (25 - 46 °C), y para presiones de nitrato de flúor del orden de las utilizadas en los ensayos, la contribución por la descomposición unimolecular es prácticamente despreciable.

Schumacher y Siro²⁾ observaron además que, entre 90 y 110 °C, el flúor tiene una notable influencia sobre la cinética de la descomposición térmica del nitrato de flúor, encontrando dos efectos, a saber:

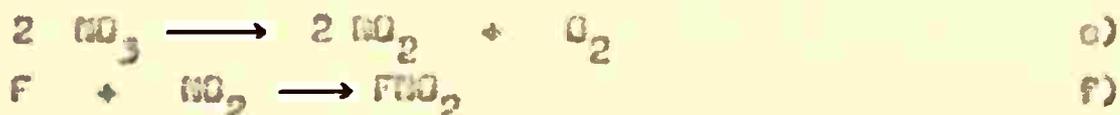
1) a bajas presiones de flúor (del orden de 0.1 torr), la velocidad de descomposición se duplica exactamente, y

2) al incrementar la presión del flúor, se observa que la constante de velocidad aumenta en forma continua.

El segundo efecto fue interpretado por dichos investigadores como una reacción bimolecular entre el nitrato de flúor y el flúor; mientras que el primero fue explicado postulando las siguientes etapas:



En cambio, en ausencia de flúor, luego del proceso primario a), siguen:



es decir, se postula que el radical FO reacciona rápidamente con otra molécula de nitrato de flúor, dando como resultado que, en presencia de flúor, por cada proceso primario se consumen dos moléculas de NO_3F .

Para verificar la validez de la etapa c), realizaron un ensayo fotoquímico, a temperatura ambiente, fotolizando una mezcla de óxido de flúor y nitrato de flúor en un recipiente de cuarzo.

En la primera lectura encontraron que el aumento de presión duplicaba al correspondiente a la fotólisis del óxido de flúor solo. La reacción pudo seguirse solamente un corto intervalo de tiempo, ya que el fluoruro de nitrilo producido reacciona con las paredes del recipiente, formando un sólido blanco (fluosilicato de nitrilo).

Esta reacción fotoquímica puede estudiarse cuantitativamente mediante la construcción de la celda especial de aluminio.

De acuerdo con los resultados y conclusiones de Schusacher y Siers que se describieron, se esperaba que la reacción transcurriera de acuerdo al siguiente mecanismo:



Aplicando el método del estado estacionario, resulta que la concentración estacionaria de FO es

$$|\text{FO}| = \frac{\text{I}_0}{k_2 |\text{NO}_3\text{F}|}$$

Siendo la velocidad de descomposición del nitrato de flúor igual a

$$-\frac{d}{dt} |\text{NO}_3\text{F}| = k_2 |\text{FO}| |\text{NO}_3\text{F}|$$

resulta

$$-\frac{d}{dt} |\text{NO}_3\text{F}| = \text{I}_0$$

$$= 2 v_0$$

Además, por ser la velocidad de descomposición del nitrato de flúor

$$-\frac{d}{dt} |\text{NO}_3\text{F}| = 2 (v - v_0)$$

resulta que

$$v = 2 v_0$$

lo cual implica que la velocidad de aumento de la presión es independiente de la presión de nitrato de flúor utilizado.

Sin embargo, en la totalidad de los ensayos se observa que la velocidad experimental v es mayor que v_0 , pero en ningún caso llega a duplicar el valor correspondiente a la fotólisis del F_2O solo.

Asimismo, la diferencia entre estas velocidades es mayor cuanto mayor es la presión de nitrato de flúor utilizada, decayendo dicha diferencia durante el transcurso de la reacción.

Estos resultados implican, entonces, que además de 2), debe existir una reacción competitiva, la cual también consume radicales FO.

Una posibilidad sería:



mientras que otra podría ser una reacción entre el FO y el producto fluoruro de nitrilo.

Considerando solamente las etapas 1), 2), 3) y 4) se tiene, aplicando el método del estado cuasiestacionario de Bodenstein, que la concentración estacionaria del radical FO debe verificar la siguiente relación:

$$|\text{FO}|^2 + \frac{k_2 |\text{NO}_3\text{F}|}{2 k_4} |\text{FO}| - \frac{I_0}{2 k_4} = 0$$

cuya solución aceptable es

$$|\text{FO}| = \frac{-k_2 |\text{NO}_3\text{F}| + \left(k_2^2 |\text{NO}_3\text{F}|^2 + 8 k_4 I_0 \right)^{1/2}}{4 k_4}$$

lo cual, introducida en la expresión que da la velocidad de descomposición del nitrato de flúor en función de las concentraciones de FO

y de NO_3F e igualándolo a la que permite calcular esa misma velocidad en función de v y v_0 , se llega a la siguiente expresión, luego de elevar ambos miembros al cuadrado y reordenar:

$$\frac{(v - v_0)^2}{(2v_0 - v)} = \frac{k_2^2}{k_4} |\text{NO}_3\text{F}|^2$$

de la cual puede despejarse la siguiente relación de constantes en función de los datos experimentales:

$$\frac{k_2^2}{k_4} = \frac{(v - v_0)^2}{(2v_0 - v) |\text{NO}_3\text{F}|^2} \quad \text{K)}$$

De acuerdo con la expresión K), la velocidad experimental v es función de la presión de nitrato de flúor y tiende al doble de v_0 para presiones infinitamente grandes de dicho reactivo.

Se ha efectuado el cálculo de K para todos los ensayos, utilizando una expresión ligeramente modificada, la cual se obtiene a partir de la anterior, reemplazando v por $\Delta p / \Delta t$, y v_0 por $\Delta p_0 / \Delta t$.
Queda entonces:

$$\frac{k_2^2}{k_4} = \frac{\Delta p - \Delta p_0^2}{\Delta t (2\Delta p_0 - \Delta p) |\text{NO}_3\text{F}|^2} \quad \text{K)}$$

Los valores obtenidos están tabulados en la página 56). Se observa una gran dispersión de valores; inclusive, para los ensayos a una misma temperatura, existe una diferencia notoria entre el grupo formado por aquéllos en los cuales se agregó FNO_2 respecto a los ensayos sin agregado del producto de reacción.

Podemos suponer entonces que la reacción de competición para la desaparición de los radicales $\text{F}\dot{\text{U}}$ no es la 4), sino la reacción entre éste y una molécula de fluoruro de nitrilo, formando un intermedio, el cual reacciona posteriormente con otro radical $\text{F}\dot{\text{U}}$.

Se obtiene así un mecanismo, el cual además de los etapas 1),

2) y 3) consta de las dos siguientes:



Aplicando nuevamente el método del estado estacionario para todos los radicales, se obtienen:

$$F) \quad I_0 + k_2 |FO| |NO_3F| - 2k_3 |F|^2 = 0$$

$$F_2NO_3) \quad k_5 |FO| |FNO_2| - k_6 |FO| |F_2NO_3| = 0$$

$$FO) \quad I_0 - k_2 |NO_3F| |FO| - k_5 |FO| |FNO_2| - k_6 |FO| |F_2NO_3| = 0$$

que permiten expresar la concentración estacionaria de FO por la relación

$$|FO| = \frac{I_0}{k_2 |NO_3F| + 2 k_5 |FNO_2|}$$

dando para la velocidad de desaparición del nitrato de flúor la expresión:

$$- \frac{d|NO_3F|}{dt} = \frac{I_0}{1 + \frac{2 k_5 |FNO_2|}{k_2 |NO_3F|}}$$

De ésta puede despejarse la relación de constantes de las reacciones de competición

$$\frac{k_2}{k_5} = \frac{2(v - v_0) |FNO_2|}{(2 v_0 - v) |NO_3F|}$$

Por otra parte, reordenando aquella expresión, se llega a la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{(2 k_5 |FNO_2| + k_2 |NO_3F|)}{k_2 |NO_3F|} \frac{d|NO_3F|}{dt} = - I_0$$

Luego de resolver esta ecuación diferencial (se da en forma detallada en el apéndice), se obtiene para la relación de constantes:

$$\frac{k_2}{k_5} = \frac{|NO_3F|_0 - |NO_3F| + (|NO_3F|_0 + |FNO_2|_0) \ln |NO_3F|_0 / |NO_3F|}{I_a t - (|NO_3F|_0 - |NO_3F|)}$$

donde los subíndices en las presiones indican que son valores para $t=0$.

Desarrollando en serie la expresión del logaritmo natural (ver apéndice I), pueden obtenerse las dos expresiones siguientes:

$$\frac{k_2}{k_5} = \frac{2(v - v_0) \left\{ |FNO_2|_0 + \frac{|NO_3F|_0 + |FNO_2|_0 (v - v_0) t}{|NO_3F|_0} \right\}}{(2v_0 - v) |NO_3F|_0}$$

$$\frac{k_2}{k_5} = \frac{2(v - v_0)^2 t \left\{ 1 + \frac{4/3 (v - v_0) t}{|NO_3F|_0} \right\}}{(2v_0 - v) |NO_3F|_0}$$

La primera expresión es válida en los ensayos en los cuales se fotoliza óxido de níquel en presencia de mezclas de nitrato de níquel y fluoruro de nitrilo; la segunda debe aplicarse en aquellos ensayos en los cuales el tiempo cero no existe fluoruro de nitrilo.

Los cálculos se efectuaron con las siguientes relaciones, las cuales se obtienen a partir de las anteriores reemplazando las velocidades por sus definiciones, es decir, $v = \Delta p / \Delta t$ y $v_0 = \Delta p_0 / \Delta t$:

$$K' \equiv \frac{k_2}{k_5} = \frac{2(\Delta p - \Delta p_0) \left\{ |FNO_2|_0 + \frac{|NO_3F|_0 + |FNO_2|_0 (\Delta p - \Delta p_0)}{|NO_3F|_0} \right\}}{(2\Delta p_0 - \Delta p) |NO_3F|_0} \quad A)$$

$$K' \equiv \frac{k_2}{k_5} = \frac{2 (\Delta p - \Delta p_0)^2}{(2 \Delta p_0 - \Delta p)} \left\{ 1 + \frac{4/3 (\Delta p - \Delta p_0)}{|\text{NO}_3\text{F}|_0} \right\} \quad \text{e)}$$

(Queda implícito que se consideren Δp y Δp_0 correspondientes al mismo intervalo de tiempo Δt).

Estas dos ecuaciones integradas se aplicaron de punto a punto, es decir, desplazando el origen de tiempos para todos los intervalos, calculando para cada caso los valores del fluoruro de nitrilo y del nitrato de flúor al comienzo del nuevo intervalo de tiempo. En estas condiciones, para los ensayos en los cuales no se agregó fluoruro de nitrilo al comienzo de la reacción, debe utilizarse la expresión B solamente para el primer intervalo de tiempo; en los restantes intervalos se utiliza la relación A.

Los valores experimentales demuestran que el Δp sobrepasa al Δp_0 en un 50 % como máximo. Dado que en las fórmulas utilizadas aparecen diferencias de dichas variaciones de presión, es necesario efectuar un análisis de la propagación de los errores de lectura¹⁷⁹, fundamentalmente, el debido a los datos de presión. Dicho análisis se efectuó en forma detallada en el apéndice II.

Se llega así a la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta K'}{K'} = \left\{ \frac{2 \left[\frac{(a+b)(2b+x-y)}{b(b-2(x-y))} + 2 + \ln \frac{b}{b-2(x-y)} \right] + \frac{3}{2y-x}}{2(x-y) + (b+a) \ln \frac{b}{b-2(x-y)}} \right\} \Delta p'$$

donde $a = |\text{FNO}_2|_0$; $b = |\text{NO}_3\text{F}|_0$; $x = \Delta p$; $y = \Delta p_0$; estimáramos el error relativo para una conjunto de valores tipo:

$$\begin{array}{ll} \Delta p = 1.5 \Delta p_0 & \Delta p_0 = 2 \text{ torr} \\ |\text{FNO}_2| = 6 \text{ torr} & |\text{NO}_3\text{F}| = 40 \text{ torr} \end{array}$$

Reemplazando en la expresión anterior, se obtiene

$$\frac{\Delta K'}{K'} \approx \frac{5.0}{\text{torr}} \times \Delta p'$$

Si suponemos que $\Delta p'$ es del orden de 0.2 torr, resulta:

$$\Delta K' = K'$$

lo cual implica que los valores de K' pueden diferir en un 100 % en el caso de existir un error de lectura de 0.2 torr.

En la página (56) se encuentran tabulados los valores medios de K' , observándose una gran dispersión en el conjunto. No obstante se han promediado todos los valores para cada temperatura, obteniéndose:

25 °C:	$K' = 12.6 \times 10^{-3}$
34 °C:	$K' = 36.0 \times 10^{-3}$
44 °C:	$K' = 76.0 \times 10^{-3}$

Sobre la base de estos datos, se puede estimar para el coeficiente de temperatura un valor tres, como cota superior. Con ello resulta que, a 100 °C, K' es igual a 55; por lo cual este mecanismo explicaría el hecho que no se haya observado anteriormente a esta temperatura el efecto inhibitor del FNO_2 .

A este coeficiente de temperatura le corresponde, dentro del intervalo de temperaturas considerado, una energía de activación de 20.5 kcal/mol. Este valor es la diferencia entre las energías de activación E_2 y E_5 .

Aplicando la ecuación de Arrhenius y el valor de K' a 44 °C, resulta:

$$76 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} = (A_2/A_5) 10^{-(20500/1448.7)}$$

obteniéndose así que

$$A_2/A_5 = 10^{13}$$

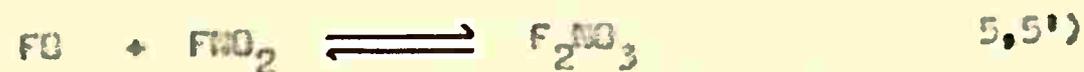
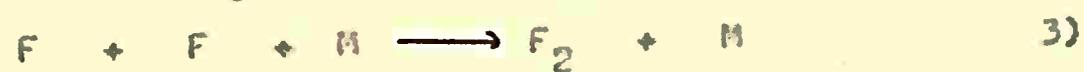
Si consideramos ahora un coeficiente de temperatura igual a dos como valor límite inferior, resultaría que a 100 °C, K' valdría aproximadamente 5, lo cual implicaría que se debería observar un marcado efecto inhibitor a dicha temperatura. Con este valor, la energía de activación resulta ser de 13.0 kcal/mol, con lo cual $A_2/A_5 = 8 \times 10^7$.

Estos valores numéricos para la relación de los factores pre-exponenciales de dos reacciones bimoleculares carecen de significado

físicos. Por lo tanto esta incongruencia nos obliga a desechar este mecanismo tal como se lo ha considerado, ó, en todo caso, a introducir alguna modificación al mismo.

Al esquema anterior se le puede agregar otra etapa que tienda a hacer disminuir la concentración estacionaria del intermediario F_2NO_3 al aumentar la temperatura. Esta reacción tendría como consecuencia disminuir la velocidad de la reacción 6, ó en otras palabras, disminuir el efecto inhibitor del FNO_2 .

Para lograr esto, lo más inmediato es suponer que ese intermediario puede desaparecer, además de la reacción 6, por una descomposición unimolecular, más precisamente, por una etapa opuesta a la 5, las cuales consideraremos que están en equilibrio. El mecanismo en forma detallada queda así:



Aplicando nuevamente el método del estado estacionario, se obtienen las siguientes relaciones:

$$F_2NO_3) \quad k_5 |FO| |FNO_2| - k_5' |F_2NO_3| - k_6 |FO| |F_2NO_3| = 0$$

$$FO) I_a - k_2 |FO| |NO_3F| - k_5 |FO| |FNO_2| + k_5' |F_2NO_3| - k_6 |FO| |F_2NO_3| = 0$$

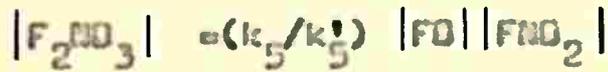
de las cuales resultan las siguientes expresiones:

$$|F_2NO_3| = \frac{k_5 |FO| |FNO_2|}{k_5' + k_6 |FO|}$$

$$|FO| = \frac{I_a}{k_2 |NO_3F| + 2 k_6 |F_2NO_3|}$$

Para simplificar el tratamiento podemos suponer "a priori" que la concentración estacionaria de F_2NO_3 queda determinada solamente

por los pasos 5 y 5', por lo cual justificamos de esta manera que en el mecanismo aparezcan estas reacciones en forma de equilibrio:



Por lo tanto, la concentración estacionaria de FO cumple la siguiente relación:

$$|FO|^2 + \frac{k_2 k_5' |NO_3F|}{k_5 k_6 |FNO_2|} |FO| - \frac{I_0 k_5'}{k_5 k_6 |FNO_2|} = 0$$

Si se reemplaza la concentración de FO en la expresión que da la velocidad de descomposición del nitrato de flúor, resulta:

$$-v_{NO_3F} = \frac{k_2 |NO_3F|}{2k_5 k_6 |FNO_2|} \left\{ -k_2 k_5' |NO_3F| + (k_2^2 k_5'^2 |NO_3F|^2 + 4k_5 k_5' k_6 I_0 |FNO_2|)^{1/2} \right\}$$

la cual, luego de elevar al cuadrado y reordenar, se convierte en:

$$\frac{2(v - v_0)^2}{(2v_0 - v)} = \frac{k_2^2 k_5'^2 |NO_3F|^2}{k_5 k_6 |FNO_2|}$$

Finalmente podemos despejar la siguiente relación de constantes:

$$\frac{k_2^2 k_5'^2}{k_5 k_6} = \frac{2(v - v_0)^2 |FNO_2|}{(2v_0 - v) |NO_3F|^2}$$

Comparando con el primer mecanismo propuesto, se observa que:

$$\frac{k_2^2 k_5'^2}{k_5 k_6} = 2K |FNO_2|$$

Los cálculos de la relación de constantes se han efectuado utilizando una expresión que se obtiene de la anterior, en la cual se reemplazan las velocidades por las respectivas variaciones de presión, es decir:

$$K'' = \frac{k_2^2 k_5'^2}{k_5 k_6} = \frac{2(\Delta p - \Delta p_0)^2 |FNO_2|}{\Delta t (2\Delta p_0 - \Delta p) |NO_3F|^2}$$

Esta fórmula incremental ha sido aplicada punto a punto, y el valor de K'' para cada ensayo se ha obtenido promediando los valores así calculados. En lugar de las concentraciones de nitrato de flúor y de fluoruro de nitrilo se utilizaron los valores correspondientes a las presiones medias de los respectivos reactivos en cada intervalo.

Si se utiliza la misma nomenclatura que en el caso anterior, el análisis de la propagación de errores aplicado a esta ecuación (apéndice II), conduce a la siguiente expresión:

$$\frac{\Delta K''}{K''} = \left\{ \frac{4}{x-y} + \frac{3}{2y-x} + \frac{2a+b}{ab} \right\} \Delta p'$$

Para un conjunto de valores igual al aplicado en la página 46, se obtiene:

$$\Delta K'' \approx 1,4 K''$$

El error relativo es ahora mayor debido a la presencia del término cuadrático.

Los valores de K'' tabulados en (56) muestran una concordancia aceptable, sobre todo si se tiene en cuenta su gran sensibilidad a los errores de lectura. Los valores medios a las diferentes temperaturas resultan ser:

25 °C:	$K'' = 1,35 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$
34 °C:	$K'' = 5,42 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$
44 °C:	$K'' = 27,3 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$

El cociente de los valores de K'' a 34 y 25 °C vale 4,014, por lo cual el coeficiente de temperatura para diez grados es 4,68. Para el intervalo 34 - 44 °C, el valor obtenido resulta ser 5,03. Por lo tanto, el valor medio entre 25 y 44 °C es de 4,85.

A este coeficiente de temperatura le corresponde una energía de activación igual a 29,5 kcal/mol, la cual debe cumplir la siguiente relación:

$$29,5 \text{ kcal/mol} = E_5 + 2 E_2 - E_5 - E_6$$

A fin de poder estimar los valores de las diferentes energías de activación es necesario asumir, sobre la base del mecanismo propuesto, las siguientes suposiciones:

a) para que se cumpla la aproximación utilizada en el cálculo del mecanismo debe verificarse, por lo menos, que $k_5' = 10^2 k_6 |FO|$. Esto nos asegura que la reacción 6 prácticamente no perturba el equilibrio.

b) que a 44 °C la concentración de F_2NO_3 está comprendida entre 10^{-5} y 10^{-7} mol lit⁻¹. El límite superior surge de considerar el hecho que no se haya detectado este radical, mientras que el inferior es aproximadamente mayor en un factor 10^2 respecto a la concentración de FO, lo cual asegura que la reacción FO + FO no sea considerada en el mecanismo.

La concentración de F_2NO_3 la expresaremos así:

$$|F_2NO_3| = 10^{-(5+p)} \text{ mol lit}^{-1}, \text{ donde } p = 0, 1 \text{ y } 2.$$

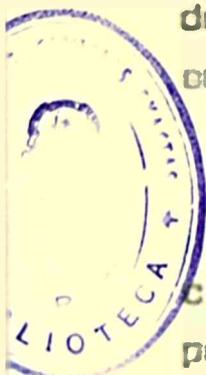
c) que a 100 °C debe ser por lo menos $k_2 |NO_3F| = 10^2 k_6 |F_2NO_3|$, puesto que a esta temperatura no se observa el efecto inhibitor del fluoruro de nitrilo.

Antes de entrar de lleno en los cálculos, es necesario realizar una estimación de la concentración estacionaria del radical FO.

En el caso que se fotolice F_2O solamente, se debería verificar que $I_0 = 2 k |FO|^2$; esto nos permite hallar una cota superior en la concentración de FO, ya que es de esperar una concentración menor en presencia de los otros reactivos. Siendo $I_0 = 0.120 \text{ torr min}^{-1}$ (aprox. igual a $10^{-7} \text{ mol lit}^{-1} \text{ seg}^{-1}$) y tomando $k = 10^9 \text{ lit/mol seg}$, lo cual es aceptable dado que se trata de una reacción bimolecular entre dos radicales sencillos, resulta $|FO| = 10^{-5} \text{ mol lit}^{-1}$.

La reacción 5' es una descomposición unimolecular, por lo cual puede considerarse $A_5' = 10^{14} \text{ seg}^{-1}$, es decir, un valor normal para este tipo de reacciones.

La reacción 6 es una reacción bimolecular entre dos radicales, lo cual puede tener un factor estérico del orden $10^{-1} - 10^{-3}$. En principio, tomaremos $A_6 = 10^{(6+a)} \text{ lit mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, siendo a un número que



posteriormente se determinará.

Al reemplazar en la relación

$$A_5 \cdot 10^{-(E_5^{\ddagger} / 4,57 T)} = 10^2 \cdot A_6 \cdot 10^{-(E_6 / 4,57 T)} \cdot |FO|$$

considerando $T = 44 \text{ }^\circ\text{C}$, se llega a la siguiente expresión:

$$E_5^{\ddagger} - E_6 = 17.4 - n \cdot 1.4 \quad \text{kcal/mol}$$

En la reacción 5 participan un radical y una molécula, los cuales se asocian para formar un radical, pudiéndose esperar entonces un factor de probabilidad bajo, es decir, hasta de 10^{-4} . En forma similar al caso anterior, expresaremos su correspondiente factor preexponencial de la siguiente manera: $A_5 = 10^{7+n} \text{ lit mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$.

De la relación

$$|F_2NO_3| = (k_5/k_5^{\ddagger}) |FO| |FNO_2|$$

la cual puede escribirse de la siguiente manera

$$10^{-5-p} = 10^{n-7} \cdot 10^{(E_5^{\ddagger} - E_5)/4,57 T} \cdot |FO| |FNO_2|$$

se puede obtener el valor de $E_5^{\ddagger} - E_5$ en función de n y p , reemplazando el valor de la concentración de FO dado más arriba y suponiendo una presión de FNO_2 igual a 20 torr (aprox. $10^{-3} \text{ mol lit}^{-1}$) y una temperatura de $44 \text{ }^\circ\text{C}$; con esto resulta:

$$E_5^{\ddagger} - E_5 = 18.8 - (n + p) \cdot 1.4 \quad \text{kcal/mol}$$

Para la etapa 2 consideraremos también un factor estérico límite del orden de 10^{-3} , lo cual nos permite escribir: $A_2 = 10^{8.4-p} \text{ lit mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$.

Considerando una presión de nitrato de flúor del orden de 10^{-3} mol/lit y teniendo en cuenta que $E_2 = 14.7 - 1/2(E_5^{\ddagger} - E_5 - E_6)$, al reemplazar en la expresión

$$k_2 |NO_3F| = 10^2 k_6 |F_2NO_3|$$

la cual puede desarrollarse así

$$10^{8.4-p} \cdot 10^{-(E_2/4,57 T)} \cdot |NO_3F| = 10^{3+n+p} \cdot 10^{(E_5^{\ddagger} - E_5 - E_6)/4,57 T} |FO| |FNO_2|$$

se obtiene, haciendo $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, la siguiente relación:

$$E_5^* - E_5 - E_6 = 15.0 - (m+n-r) 3.4 \quad \text{kcal/mol}$$

la cual, junto con las dos siguientes, forma un sistema lineal:

$$E_5^* - E_5 = 18.8 - (n+p) 1.4 \quad \text{kcal/mol}$$

$$E_5^* - E_6 = 17.4 - m 1.4 \quad \text{kcal/mol}$$

Resolviendo este sistema, el cual, luego de fijar el valor de los parámetros, admite solución única, se obtiene:

$$E_5^* = 21.2 + 2(m+n) - r 3.4 - p 1.4 \quad \text{kcal/mol}$$

$$E_5 = 2.4 + 2m + (n-r) 3.4 \quad \text{kcal/mol}$$

$$E_6 = 3.8 + 2(m+n) - r 3.4 + m 1.4 - p 1.4 \quad \text{kcal/mol}$$

Asignándole al parámetro p los sucesivos valores 0, 1 y 2, se obtienen diversos conjuntos de valores de las energías de activación para valores determinados de los parámetros m , n y r . En la página siguiente se encuentran tabulados algunos de los valores calculados.

Se han considerado solamente aquellos conjuntos que tienen significado físico, es decir, con factores preexponenciales y energías de activación que se encuentran dentro del rango de valores esperados para los diferentes tipos de reacciones.

Así, siendo la etapa 5 una asociación, puede esperarse que posea una energía de activación entre cero y tres kcal, aproximadamente; asimismo, su correspondiente factor preexponencial puede tomar un valor bajo, dado que la orientación relativa de las partículas que participan en el choque bimolecular juega en este caso un papel importante.

Para la etapa 6, la cual es una reacción bimolecular entre dos radicales, es posible que su energía de activación varíe entre cero y seis kcal, aproximadamente.

De todos los conjuntos consignados en la tabla, se han seleccionado aquellos en los cuales se verifica para los tres va-

		10^{-5}		10^{-6}		10^{-7}				
$ \text{F}_2\text{NO}_3 (\text{mol lit}^{-1})$:										
A_2	A_5	A_6	ϵ_5	ϵ'_5	ϵ_6	ϵ'_6	ϵ_6			
10^8	10^7	10^6	2.4	21.2	3.0	2.4	19.0	2.4	18.4	1.0
10^9	10^7	10^9	1.0	19.0	3.0	1.0	18.4	2.4	17.0	1.0
10^9	10^8	10^8	2.4	19.0	2.4	2.4	18.4	1.0	17.0	-0.4
10^9	10^7	10^{10}	3.0	21.0	7.2	3.0	20.4	5.8	19.0	4.4
10^{10}	10^8	10^9	1.0	18.4	2.4	1.0	17.0	1.0	15.6	-0.4
10^{10}	10^8	10^{10}	3.0	23.4	5.0	3.0	19.0	4.4	17.6	3.0

lores de la concentración de F_2NO_3 , que $E_5 \leq E_6$, desechando igualmente los casos para los cuales $E_6 < 0$.

Tomando $|F_2NO_3| = 10^{-6}$ mol lit $^{-1}$, quedan los siguientes valores como los más probables:

A_2	A_5	A_6	E_2	E_5	E_5^*	E_6	$A_2^2 A_5^* / A_5 A_6$
10^9	10^7	10^9	7.2	1.0	18.4	2.4	10^{15} seg $^{-1}$
10^9	10^7	10^{10}	8.9	3.0	20.4	5.8	10^{15} seg $^{-1}$
10^{10}	10^8	10^{10}	8.9	3.0	19.0	4.4	10^{16} seg $^{-1}$

estando los factores preexponenciales expresados en las unidades lit mol $^{-1}$ seg $^{-1}$, mientras que las energías de activación lo están en kilocalorías por mol.

En la última columna están consignados los valores calculados del factor preexponencial global, tomando $A_5^* = 10^{14}$ seg $^{-1}$.

Teniendo en cuenta que

$$\frac{k_2^2 k_5^*}{k_5 k_6} = \frac{A_2^2 A_5^*}{A_5 A_6} \exp\left(-\frac{29\,500}{RT}\right)$$

al reemplazar en esta expresión el valor de la relación de constantes hallado experimentalmente a 44 °C, resulta que

$$\frac{A_2^2 A_5^*}{A_5 A_6} \approx 10^{14} \text{ seg}^{-1}$$

Comparando con los valores tabulados más arriba, se halla una correlación aceptable, teniendo en cuenta el número de parámetros que pueden variarse.

Sobre la base de todo lo discutido anteriormente, podemos afirmar entonces que este mecanismo propuesto es satisfactorio, ya que además de explicar los hechos experimentales observados, permite estimar valores de los factores preexponenciales y de las energías de activación que tienen significados físicos.

TEMPERATURA: 25 °C.

θ^0	$ F_{NO_2} $	$ NO_3F $	$ F_2O $	$ NO_3F/F_{NO_2} $	$K \times 10^6 \text{ cor}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$K' \times 10^3$	$K'' \times 10^6 \text{ min}^{-1}$
29	---	21.6	201.2	-----	1.9	5.0	1.55
31	5.6	36.0	201.9	6.6	0.1	20.2	1.16

$10^5 K'''$ (valor medio) : 1.35 min^{-1}

TEMPERATURA: 34 °C.

1	---	10.9	201.5	-----	1.7	17.0	5.1
2	---	20.7	201.3	-----	3.1	23.6	5.2
36	2.9	40.5	99.8	16.0	0.7 ₆	32.9	5.2
37	5.7	30.9	98.7	14.5	0.4 ₆	56.2	6.2
38	4.3	61.0	99.5	14.4	0.5 ₅	49.9	5.4

$10^6 K'''$ (valor medio) : 5.42 min^{-1}

TEMPERATURA: 44 °C.

Nº	[FNO ₂]	[NO ₂ F]	[F ₂ O]	[NO ₂ F/FNO ₂]	Kx10 ⁶ torr ⁻¹ min ⁻¹	Kx10 ³	Kx10 ⁶ min ⁻¹
3	--	20.6	221.5	----	10.8	39.8	28.8
4	--	42.6	292.7	----	6.9	41.8	28.7
6	--	11.3	202.4	----	29.0	57.5	25.2
7	--	11.4	221.8	----	26.5	33.4	32.0
8	--	41.8	200.0	----	9.7	47.0	25.0 _(O₂=43 torr)
9	--	41.2	201.6	----	11.5	43.3	29.9
13	14.1	44.0	211.8	3.2	1.1	149.8	35.3
14	6.4	43.9	210.5	6.9	1.0	27.6	26.1
15	3.1	40.5	101.9	13.1	4.8	109.5	32.4
16	6.3	81.0	101.1	12.8	1.5	140.8	23.6
17	3.2	40.1	107.8	12.5	3.9	114.2	29.7
19	6.7	41.5	202.5	6.2	1.2	74.0	17.0
20	2.8	77.2	199.0	27.6	2.7	102.9	31.8
21	6.5	39.6	200.4	6.1	2.7	111.6	47.4

Nº	F_{NO_2}	NO_3F	F_2O	NO_3F/F_{NO_2}	$K \times 10^6 \text{ torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$K \times 10^3$	$K \times 10^6 \text{ min}^{-1}$
22	6.7	39.8	199.8	6.0	3.0	77.2	17.6
23(+)	4.3	41.6	198.2	9.7	1.8	67.6	17.0
30(+)	4.9	40.9	219.8	8.4	1.9	136.5	22.8
34	6.3	40.1	197.7	6.4	1.9	36.9	25.8
39	4.2	60.2	100.9	14.3	2.1	53.7	22.5

$10^6 K'$ (valor medio) : 27.3 min^{-1}

(+): ensayos con malla intercalada.

Tabla con los ensayos realizados.

En las páginas siguientes se encuentran tabulados los datos de los diferentes ensayos, así como los correspondientes valores de K , K' y K'' .

Nomenclatura utilizada.

- v_0 = velocidad de aumento de presión al fotolizar F_2O sólo
(torr min^{-1})
- Δt = intervalo de tiempo (min)
- $\Sigma \Delta t$ = tiempo total de fotólisis (min)
- Δp = variación de presión determinada en Δt (torr)
- $\Sigma \Delta p$ = variación total de presión en $\Sigma \Delta t$ (torr)
- $\Delta p_0 = v_0 \Delta t$, variación de presión que le correspondería a la fotólisis del F_2O sólo en Δt (torr)
- $|FNO_2|$ = presión media de fluoruro de nitrilo en Δt (torr)
- $|NO_2F|$ = presión media de nitroto de flúor en Δt (torr)

Aclaraciones.

- Los valores de Δp entre paréntesis son los utilizados en los cálculos.
- En el ensayo n° 31, el valor del FNO_2 entre paréntesis surge de corregir la presión de NO_2 teniendo en cuenta su equilibrio con el N_2O_4 .
- Los valores de K , K' y K'' consignados deben multiplicarse por $10^{-5} \text{ torr}^{-1} \text{ min}^{-1}$, 10^{-3} y 10^{-5} min^{-1} , respectivamente.

ENSAYO N° 29

Temperatura: 25°C.

$|F_{NO_2}|$: 0 torr; $|NO_3F|$: 21.8 torr; $|F_2O|$: 201.2 torr; $v_0 = 0.057$

Δt	$\Sigma \Delta t$	Δp	$\Sigma \Delta p$	Δp_0	$ F_{NO_2} $	$ NO_3F $	K	K'	K''
60	60	3.8	3.8	3.6	0.4	21.5	1.9	5.0	1.55

Valores medios: $K = 1.9$; $K' = 5.0$; $K'' = 1.55$

ENSAYO N° 31

Temperatura: 25°C.

$|F_{NO_2}|$: 5.4(5.6) torr; $|NO_3F|$: 36.0 torr; $|F_2O|$: 201.9 torr; $v_0 = 0.058$

Δt	$\Sigma \Delta t$	Δp	$\Sigma \Delta p$	Δp_0	$ F_{NO_2} $	$ NO_3F $	K	K'	K''
90	90	5.6	5.6	5.22	5.88	35.72	0.14	27.2	1.62
45	135	2.7	8.3	2.61	6.25	35.35	0.06	13.1	0.71

Valores medios: $K = 0.1$; $K' = 20.2$; $K'' = 1.16$

ENSAYO N° 1Temperatura: 34°C.|FNO₂|: 0 torr; |NO₃F|: 10.9 torr; |F₂O|: 201.5 torr; v₀ = 0.057

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
30	30	2.5(2.4)	2.5	1.7	0.7	10.2	78.4	129.0	109.8
35	65	2.1	4.6	2.0	1.5	9.4	1.7	17.8	5.1

Se consideran los valores del segundo intervalo, obteniéndose:

$$K = 1.7; K' = 17.8; K'' = 5.1$$

ENSAYO N° 2Temperatura: 34°C.|FNO₂|: 0 torr; |NO₃F|: 20.7 torr; |F₂O|: 201.3 torr; v₀ = 0.057

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
25	25	1.5(1.6)	1.5	1.4	0.2	20.5	3.0	3.3	1.3
30	55	2.0	3.5	1.7	0.7	20.0	5.3	14.8	7.5
32	87	2.0	5.5	1.8	1.2	19.5	2.0	15.5	4.9
31	118	2.0	7.5	1.8	1.6	19.1	2.2	20.7	7.1

Valores medios: K = 3.1; K' = 13.6; K'' = 5.2ENSAYO N° 36Temperatura: 34°C.|FNO₂|: 2.9 torr; |NO₃F|: 40.5 torr; |F₂O|: 99.8 torr; v₀ = 0.027

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
50	50	1.7	1.7	1.35	3.35	40.15	1.5	58.5	10.2
100	150	2.8	4.5	2.7	3.8	39.7	0.02	7.4	0.2

Valores medios: K = 0.76; K' = 32.9; K'' = 5.2

ENSAYO N° 37

Temperatura: 34°C.

$|F_{NO_2}|$: 5.5(5.7) torr; $|NO_3F|$: 80.9 torr; $|F_2O|$: 98.7 torr; v_0 : 0.0255

Δt	$\bar{\Delta t}$	Δp	$\bar{\Delta p}$	Δp_0	$ F_{NO_2} $	$ NO_3F $	K	K'	K''
67	67	2.1	2.1	1.71	6.09	80.51	0.26	44.7	3.2
53	120	1.8	3.9	1.35	6.93	79.67	0.67	87.7	9.3

Valores medios: $K=0.46$; $K'=66.2$; $K''=6.2$

ENSAYO N° 38

Temperatura: 34°C.

$|F_{NO_2}|$: 4.3 torr; $|NO_3F|$: 61.0 torr; $|F_2O|$: 99.5 torr; v_0 : 0.026

Δt	$\bar{\Delta t}$	Δp	$\bar{\Delta p}$	Δp_0	$ F_{NO_2} $	$ NO_3F $	K	K'	K''
40	40	1.5(1.4)	1.5	1.04	4.66	61.44	1.26	84.0	11.76
40	80	1.2	2.7	1.04	5.18	60.82	0.20	32.2	2.03
40	120	1.2	3.9	1.04	5.60	60.5	0.20	33.6	2.27

Valores medios: $K=3.55$; $K'=49.9$; $K''=5.4$

ENSAYO N° 3Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 0 torr; |NO₃F|: 20.6 torr; |F₂O|: 221.5 torr; v₀ = 0.0622

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
43	43	3.9(3.7)	3.9	3.0	0.7	19.9	11.2	21.6	15.7
45	93	3.2(3.4)	7.1	2.8	2.0	18.6	10.5	58.1	42.0
64	157	4.5(4.4)	11.6	3.6	3.4	17.2	10.0	112.3	82.1

Se promedian los dos primeros valores, obteniéndose:

$$K = 10.8; K' = 39.8; K'' = 28.8$$

ENSAYO N° 4Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 0 torr; |NO₃F|: 42.6 torr; |F₂O|: 202.7 torr; v₀ = 0.565

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
30	30	2.8(2.7)	2.8	1.7	1.0	41.6	13.7	69.2	55.0
33	60	1.9	4.7	1.7	2.2	40.4	0.5	14.5	2.4
28	80	1.3	6.0	1.2	2.5	40.1	0.3	11.3	1.4

Se promedian los dos primeros valores, obteniéndose:

$$K = 6.9; K' = 41.8; K'' = 28.7$$

ENSAYO N° 6Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 0 torr; |NO₃F|: 11.3 torr; |F₂O|: 202.4 torr; v₀ = 0.057

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
36	36	2.7	2.7	2.05	0.45	10.85	29.0	57.5	26.2

Valores medios: K = 29.0; K' = 57.5; K'' = 26.2

ENSAYO N° 7Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 0 torr; |NO₃F|: 11.4 torr; |F₂O|: 221.8 torr; v₀ = 0.0627

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
26	26	2.0	2.0	1.65	0.35	11.05	29.7	19.9	20.9
20	46	1.5	3.5	1.27	0.93	10.47	23.2	45.9	43.2

Valores medios: K = 26.5; K' = 33.4; K'' = 32.0ENSAYO N° 8Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 0 torr; |NO₃F|: 41.0 torr; |F₂O|: 200.0 torr; O₂: 43 torr; v₀ = 0.053

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
34	34	2.6	2.6	1.8	0.8	41.0	11.6	31.6	18.6
22	56	1.6	4.2	1.16	2.64	39.76	7.7	62.7	31.5

Valores medios: K = 9.7; K' = 47.0; K'' = 25.0ENSAYO N° 9Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 0 torr; |NO₃F|: 41.2 torr; |F₂O|: 201.6 torr; v₀ = 0.0537

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
53	53	4.2	(4.1)	2.65	1.35	39.65	11.5	43.3	28.9

Valores medios: K = 11.5; K' = 43.3; K'' = 28.9

ENSAYO N° 13Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 14.1 torr; |NO₃F|: 44.0 torr; |F₂O|: 211.8 torr; v₀ = 0.0627

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
25	25	2.0	2.0	1.5	14.6	43.5	5.2	344.8	150.5
27	52	1.8	3.8	1.5	15.4	42.7	1.5	188.6	48.1
29	77	1.7	5.5	1.5	15.9	42.2	0.7	111.1	22.5

Se promedian los dos últimos valores, obteniéndose:

$$K = 1.1; K' = 149.8; K'' = 35.3$$

ENSAYO N° 14Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 6.4 torr; |NO₃F|: 43.5 torr; |F₂O|: 213.5 torr; v₀ = 0.060

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
24	24	1.8	1.8	1.44	6.76	43.54	2.6	37.2	35.6
25	49	1.7	3.5	1.45	7.37	42.93	1.1	18.1	16.7

Valores medios: K = 1.9; K' = 27.6; K'' = 26.1ENSAYO N° 15Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 3.1 torr; |NO₃F|: 40.5 torr; |F₂O|: 181.9 torr; v₀ = 0.0266

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
45	45	1.8	1.8	1.2	3.7	39.9	8.4	185.2	62.0
61	106	1.8	3.6	1.6	4.5	39.1	0.3	32.9	2.6
60	166	1.5	5.1	1.6	4.05	38.8	0.02	25.3	1.7

(1.75)

Se promedian las dos primeras lecturas, obteniéndose:

$$K = 4.8; K' = 189.5; K'' = 32.4$$

ENSAYO N° 16Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 6.3 torr; |NO₃F|: 81.0 torr; |F₂O|: 101.1 torr; v₀ = 0.026

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
63	63	2.4	2.4	1.66	7.04	80.26	1.5	140.8	21.1
43	106	1.6	4.0	1.1	8.3	79.0	1.5	140.8	25.8

Valores medios: K= 1.5; K'= 140.8; K''= 23.8ENSAYO N° 17Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 3.2 torr; |NO₃F|: 40.1 torr; |F₂O|: 107.8 torr; v₀ = 0.025

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
64	64	2.4	2.4	1.75	3.85	39.45	3.9	114.2	29.7

Valores medios: K= 3.9; K'= 114.2; K''= 29.7ENSAYO N° 18Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 6.7 torr; |NO₃F|: 41.5 torr; |F₂O|: 202.5 torr; v₀ = 0.054

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
60	60	3.8	3.8	3.24	7.36	40.94	1.2	74.0	17.0

Valores medios: K= 1.2; K'= 74.0; K''= 17.0ENSAYO N° 23.CON MALLATemperatura: 44°C.|FNO₂|: 4.3 torr; |NO₃F|: 41.6 torr; |F₂O|: 196.2 torr; v₀ = 0.055x0.35 = 0.0192

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
120	120	3.9 (4.0)	4.0	3.6	4.7	41.2	1.8	47.4	17.0

Valores medios: K= 1.8; K'= 47.4; K''= 17.0

ENSAYO N° 20Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 2.8 torr; |NO₃F|: 77.2 torr; |F₂O|: 199.0 torr; v₀ = 0.054

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
60	60	4.3	4.3	3.2	3.9	76.1	1.7	50.5	12.9
64	124	4.7	9.0	3.2	6.5	73.5	3.8	155.3	49.8
63	187	4.4	13.4	3.2	9.2	70.8	2.3	155.5	41.9

Se promedian las dos primeras lecturas, obteniéndose:

K = 2.7; K' = 102.9; K'' = 31.8

ENSAYO N° 21Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 6.5 torr; |NO₃F|: 39.6 torr; |F₂O|: 209.4 torr; v₀ = 0.0566

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
60	60	3.9(4.0)	3.9	3.4	7.1	39.1	1.4	46.7	20.0
65	125	4.9(4.8)	8.8	3.7	8.7	37.5	5.1	217.3	90.6
63	188	4.2	13.0	3.6	10.3	35.8	1.5	70.9	31.6

Valores medios: K = 2.7; K' = 111.6; K'' = 47.4ENSAYO N° 22Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 6.7 torr; |NO₃F|: 39.8 torr; |F₂O|: 199.8 torr; v₀ = 0.057

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
60	60	3.9	3.9	3.4	7.2	39.3	0.9	63.3	13.4
63	123	4.2	8.1	3.6	8.3	38.2	1.3	87.0	21.7
64	187	4.1	12.2	3.6	9.4	37.1	6.9	81.3	17.2

Valores medios: K = 3.0; K' = 77.2; K'' = 17.4

ENSAYO N° 30CON MALDATemperatura: 44°C.|FNO₂|: 4.9 torr; |NO₃F|: 40.9 torr; |F₂O|: 219.6 torr; v₀ = 0.0217

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
60	60	1.5(1.6)	1.5	1.3	5.1	40.7	0.9	77.5	9.5
60	120	1.7	3.2	1.3	5.7	40.1	1.7	132.4	19.8
60	180	1.7	4.9	1.3	6.5	39.3	2.0	147.0	25.9

Procediendo los dos últimos valores, se obtiene:

$$K = 1.9; K' = 136.5; K'' = 22.0$$

ENSAYO N° 34Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 6.4 torr; |NO₃F|: 40.1 torr; |F₂O|: 197.7 torr; v₀ = 0.056

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
20	20	1.4	1.4	1.1	6.6	39.8	3.6	37.6	47.1
40	60	2.4	3.8	2.2	7.1	39.3	0.3	36.2	4.6

Valores medios: K = 1.9; K' = 36.9; K'' = 25.8ENSAYO N° 39Temperatura: 44°C.|FNO₂|: 4.2 torr; |NO₃F|: 60.2 torr; |F₂O|: 100.9 torr; v₀ = 0.0259

Δt	ΣΔt	Δp	ΣΔp	Δp ₀	FNO ₂	NO ₃ F	K	K'	K''
40	40	1.5	1.5	1.0	4.7	59.7	3.5	79.4	33.0
40	80	1.3	2.8	1.0	5.5	58.9	0.9	24.3	10.2
40	120	1.4	4.2	1.0	6.2	58.2	2.0	57.5	24.4

Valores medios: K = 2.1; K' = 53.7; K'' = 22.5

APENDICE I.

Resolución de la ecuación diferencial:

$$-\frac{d|\text{NO}_3\text{F}|}{dt} = \frac{I_0}{1 + 2k_5|\text{FNO}_2|/k_2|\text{NO}_3\text{F}|}$$

Sea: $y = |\text{NO}_3\text{F}|$; $y_0 = |\text{NO}_3\text{F}|_0$, $t=0$
 $z = |\text{FNO}_2|$; $z_0 = |\text{FNO}_2|_0$, $t=0$
 $A = 2k_5/k_2$

La ecuación queda entonces:

$$-\frac{dy}{dt} = \frac{I_0}{Az + y}$$

Teniendo en cuenta que:

$$z = z_0 + y_0 - y$$

puede escribirse

$$-A(z_0 + y_0) \frac{dy}{y} + (A - 1) dy = I_0 dt$$

Integrando, se obtiene:

$$-A(z_0 + y_0) \ln y + (A - 1) y = I_0 t + \text{cte}$$

Calculando la cte haciendo, $t=0$ o $y = y_0$, se llega a

$$A(z_0 + y_0) \ln y_0/y + A(y - y_0) = I_0 t + (y - y_0)$$

de la cual puede despejarse la constante A:

$$A = \frac{I_0 t + (y - y_0)}{(y - y_0) + (z_0 + y_0) \ln y_0/y}$$

Teniendo en cuenta que

$$\ln y_0/y = -\ln(1 - (y_0 - y)/y_0)$$

y comparando con el siguiente desarrollo

$$-\ln(1-x) = x + \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 + \dots$$

puede escribirse:

$$\ln(y_0/y) = \frac{y_0 - y}{y_0} + \frac{(y_0 - y)^2}{2 y_0^2} + \frac{(y_0 - y)^3}{3 y_0^3} + \dots$$

En aquellos casos en los cuales $z_0 = 0$, es decir, no existe FNO_2 para $t = 0$, el denominador de la expresión 1 queda, tomando del desarrollo en serie hasta el término cúbico:

$$(y - y_0) + (z_0 + y_0) \ln(y_0/y) = \frac{(y_0 - y)^2}{2 y_0} \left\{ 1 + \frac{2(y_0 - y)}{3 y_0} \right\}$$

Llamando v a la velocidad de aumento de presión de la reacción y v_0 al correspondiente aumento de presión cuando se fotoliza solamente F_2O , resulta que

$$\begin{aligned} y_0 - y &= 2(v - v_0)t \\ &= 2(\Delta p - \Delta p_0) \end{aligned}$$

A su vez, siendo $I_0 = 2v_0$, resulta que

$$I_0 t = 2 \Delta p_0$$

Teniendo en cuenta que $A = 2k_5/k_2$, al reemplazar en 1, se obtiene finalmente:

$$\frac{k_2}{k_5} = \frac{2(\Delta p - \Delta p_0)^2}{(2\Delta p_0 - \Delta p) \text{NO}_3 \text{F} |_0} \left\{ 1 + \frac{4(\Delta p - \Delta p_0)}{3 \text{NO}_3 \text{F} |_0} \right\} ; z_0 = 0$$

Suponiendo ahora que $z_0 = 0$ y tomando hasta el término cuadrático del desarrollo en serie, el denominador de la expresión 1 queda:

$$(y - y_0) + (z_0 + y_0) \ln(y_0/y) = \frac{(y_0 - y)}{y_0} \left\{ z_0 + \frac{(z_0 + y_0)(y_0 - y)}{2 y_0} \right\}$$

Al reemplazar en la expresión de A, se llega así a la siguiente

la relación para las constantes de competición:

$$\frac{k_2}{k_5} = \frac{2(\Delta p - \Delta p_0)}{(2\Delta p_0 - \Delta p) |NO_3F|_0} \left\{ |FNO_2|_0 + \frac{|FNO_2|_0 + |NO_3F|_0 (\Delta p - \Delta p_0)}{|NO_3F|_0} \right\}$$

$z_0 \neq 0$

APENDICE II.

Análisis de la propagación de los errores de lectura.

Mecanismo II.

Para este mecanismo se halló que el cociente k_2/k_5 debe verificar la siguiente expresión:

$$K' = \frac{k_2}{k_5} = \frac{|NO_3F|_0 - |NO_3F| + (|NO_3F|_0 + |FNO_2|_0) \ln(|NO_3F|_0/|NO_3F|)}{I_0 t - |NO_3F|_0 - |NO_3F|}$$

lo cual, llamando $b = |NO_3F|_0$, $a = |FNO_2|_0$, $x = \Delta p$ e $y = \Delta p_0$, puede escribirse así:

$$K' = \frac{2(x-y) + (b+a) \ln \frac{b}{b-2(x-y)}}{2(2y-x)}$$

Según la teoría de errores, si se tiene la siguiente expresión:

$$Y = F(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

el error relativo, definido $\Delta Y/Y$, está expresada por:

$$\Delta Y/Y = \sum_i^n \left| \frac{\partial \ln Y}{\partial X_i} \right| \Delta X_i$$

En nuestro caso, se tiene entonces que:

$$\ln K' = \ln \left[2(x-y) + (b+a) \ln \frac{b}{b-2(x-y)} \right] - \ln 2(2y-x)$$

Si llamamos c al término que figura en el primer logaritmo de la expresión anterior, resultan los siguientes factores de propagación de los errores:

$$\left| \frac{\partial \ln K'}{\partial x} \right| = \frac{2 + \frac{2(a+b)}{b-2(x-y)}}{c} + \frac{1}{2y-x}$$

$$\left| \frac{\partial \ln K'}{\partial y} \right| = \frac{2 + \frac{2(b+a)}{b-2(x-y)}}{c} + \frac{2}{2y-x}$$

$$\left| \frac{\partial \ln K^0}{\partial a} \right| = \frac{\ln \frac{b}{b - 2(x-y)}}{c}$$

$$\left| \frac{\partial \ln K^0}{\partial b} \right| = \frac{\frac{(a+b) 2 (x-y)}{b [b - 2(x-y)]} + \ln \frac{b}{b - 2(x-y)}}{c}$$

Considerando $\Delta a = \Delta b = \Delta x = \Delta y = \Delta p'$, al reemplazar en la expresión del error relativo y agrupando, se llega finalmente a:

$$\frac{\Delta K^0}{K^0} = \left\{ \frac{2 \left[\frac{(a+b)(2b+x-y)}{b(b-2(x-y))} + 2 + \ln \frac{b}{b-2(x-y)} \right]}{2(x-y) + (b+a) \ln \frac{b}{b-2(x-y)}} + \frac{3}{2y-x} \right\} \Delta p'$$

Mecanismo III.

En este mecanismo, se llegó a la siguiente expresión:

$$K^{III} = \frac{k_2^2 k_5^2}{k_5 k_6} = \frac{2(\Delta p - \Delta p_0)^2 |FNO_2|}{\Delta t (2\Delta p_0 - \Delta p) |NO_3F|^2}$$

la cual, utilizando la misma nomenclatura anterior, puede escribirse:

$$K^{III} = \frac{2(x-y)^2 a}{\Delta t (2y-x) b^2}$$

Resultan así las siguientes relaciones:

$$\ln K^{III} = 2 \ln(x-y) + \ln a + \ln(2y-x) + 2 \ln b + \ln \Delta t$$

donde se considera la suma de términos, ya que posteriormente se trabajará con valores absolutos.

$$\left| \frac{\partial \ln K^{III}}{\partial x} \right| = \frac{2}{x-y} + \frac{1}{2y-x}$$

$$\left| \frac{\partial \ln K^{III}}{\partial y} \right| = \frac{2}{x-y} + \frac{2}{2y-x}$$

$$\left| \frac{\partial \ln K^{III}}{\partial a} \right| = \frac{1}{a} \quad ; \quad \left| \frac{\partial \ln K^{III}}{\partial b} \right| = \frac{2}{b}$$

No consideramos el posible error debido a la medición de Δt , ya que

es despreciable frente a los errores debido a las lecturas de presión.

Con las mismas suposiciones anteriores, al reemplazar en la expresión del error relativo, se obtiene:

$$\frac{\Delta K^{10}}{K^{10}} = \left\{ \frac{4}{x-y} + \frac{3}{2y-x} + \frac{1}{a} + \frac{2}{b} \right\} \Delta p^1$$

BIBLIOGRAFIA.

- 1) L. Viscido, J.E. Sicre y H.J. Schumacher, Zeits. Physik. Chem., N.F., 33, 206 (1962); Anales Asoc. Quim. Arg., 51, 82 (1963).
- 2) J.E. Sicre y H.J. Schumacher, Zeits. Physik. Chem., N.F., 32, 355 (1962); Anales Asoc. Quim. Arg., 51, 69 (1963).
- 3) L. Viscido, J.E. Sicre y H.J. Schumacher, Zeits. Physik. Chem., N.F., 32, 182 (1962); Anales Asoc. Quim. Arg., 51, 59 (1963).
- 4) J.E. Dolzón, J.E. Sicre y H.J. Schumacher, Zeits. Physik. Chem., N.F., 41, 101 (1964).
- 5) D.M. Voot y A. Beerbower, J. Am. Chem. Soc., 57, 782 (1935).
- 6) R.D. Spratley y G.C. Pimentel, J. Am. Chem. Soc., 88, 2394 (1966).
- 7) M. Davies (editor): "Infra-red spectroscopy and molecular structure", pag. 154, Elsevier Publishing Company. (1963).
- 8) A.J. Celussel y H.J. Schumacher, J. Inorg. Nuclear Chem., en prensa.
- 9) R.L. Perrine y H.S. Johnston, J. Chem. Phys., 21, 2282 (1953).
- 10) A.H. Jubert, J.E. Sicre y H.J. Schumacher, comunicación privada.
- 11) W.B. Fox y otros, Inorg. Chem., 7, 2064 (1968); Inorg. Chem., 8, 1247 (1969); Inorg. Chem., 8, 1249 (1969).
- 12) R. Getti, E. Storico, J.E. Sicre y H.J. Schumacher, Zeits. Physik. Chem., N.F., 35, 343 (1962); Anales Asoc. Quim. Arg., 52, 161 (1964).
- 13) W.B. Fox y otros, Inorg. Chem., 7, 2064 (1968).
J. Chalotet y otros, C.R. Acad. Sci., Paris, 266, 1760 (1968).
- 14) W.B. Fox, J.S. Mackenzie y R. Vittek., Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 177 (1970).
- 15) A.H. Jubert. Tesis doctoral. Dpto Químico e Ingeniería Químico, Universidad Nacional del Sur. (1969).
A.H. Jubert, J.E. Sicre y H.J. Schumacher, Zeits. Physik. Chem., N.F., 67, 138 (1969).
- 16) E.J. Vasini. Tesis doctoral. Dpto Químico. Facultad de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata (1969).
- 17) H.J. Schumacher, "Chemische Coereaktionen", Th. Steinkopff, Dresden. (1938).



Paulo B. Bunn