

La Serie Universitaria de la Fundación Juan March presenta resúmenes, realizados por el propio autor, de algunos estudios e investigaciones llevados a cabo por los becarios de la Fundación y aprobados por los Asesores Secretarios de los distintos Departamentos.

El texto íntegro de las Memorias correspondientes se encuentra en la Biblioteca de la Fundación (Castelló, 77. Madrid-6).

La lista completa de los trabajos aprobados se presenta, en forma de fichas, en los Cuadernos Bibliográficos que publica la Fundación Juan March.

Los trabajos publicados en Serie Universitaria abarcan las siguientes especialidades:
Arquitectura y Urbanismo; Artes Plásticas;
Biología; Ciencias Agrarias; Ciencias Sociales;
Comunicación Social; Derecho; Economía; Filosofía;
Física; Geología; Historia; Ingeniería;
Literatura y Filología; Matemáticas; Medicina,
Farmacia y Veterinaria; Música; Química; Teología.
A ellas corresponden los colores de la cubierta.

Edición no venal de 300 ejemplares que se reparte gratuitamente a investigadores, Bibliotecas y Centros especializados de toda España.

Fundación Juan March



FJM-Uni 183-Her
Estudio de reacciones químicas por
Herrero Ruiz de Loizaga, Victor
1031528



Biblioteca FJM

Fundación Juan March (Madrid)

SERIE UNIVERSITARIA



Fundación Juan March

Víctor José Herrero Ruiz de Loizaga

Estudio de reacciones químicas
por haces moleculares.

Aplicación a la reacción



183 Estudio de reacciones químicas por haces moleculares/Víctor José Herrero Ruiz de Loizaga

FJM
Uni.
183
Her
183

Fundación Juan March
Serie Universitaria

183



Víctor José Herrero Ruiz de Loizaga

Estudio de reacciones químicas
por haces moleculares.

Aplicación a la reacción



Fundación Juan March
Castelló, 77. Teléf. 435 42 40
Madrid-6

Fundación Juan March (Madrid)

*Este trabajo fué realizado con una Beca de la
Convocatoria de España, 1979, individual*

Departamento de QUIMICA

*Centro de trabajo: Departamento de Química-Física de la Facultad
de Ciencias Químicas. Universidad Complutense.
Madrid*

Los textos publicados en esta Serie Universitaria son elaborados por
los propios autores e impresos por reproducción fotostática.

Depósito Legal.: M-21397-1982

I.S.B.N.: 84-7075-245-6

Impresión: Gráficas Ibérica. Tarragona, 34. Madrid-7

I N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION	5
2. SISTEMA EXPERIMENTAL	10
3. CARACTERISTICAS DE LOS HACES EMPLEADOS EN LOS EXPERIMENTOS	21
4. DISPERSION REACTIVA DEL SISTEMA C ₂ H ₅ Br + K → BrK + C ₂ H ₅	25
5. DISCUSION DE RESULTADOS	36
6. RESUMEN DEL PRESENTE TRABAJO	50
7. BIBLIOGRAFIA	51

1-INTRODUCCION-Haces Moleculares y su Aplicación a la Química

Desde que en el siglo XIX se aceptó la teoría cinética de gases, se sabe que la mayoría de los procesos macroscópicos observables en los fluidos están gobernados por colisiones intermoleculares. La plena comprensión de estos fenómenos macroscópicos implica pues su descripción cuantitativa basada en la teoría de colisiones.

La teoría formal de colisiones ha sido desarrollada ampliamente a lo largo del presente siglo y, aunque el planteamiento conceptual de los problemas de colisiones no parece presentar dificultades, existen ciertos obstáculos a la hora de llevar a cabo los cálculos, ya que las funciones de energía potencial no pueden calcularse en general con la suficiente precisión. Durante mucho tiempo, los resultados de la teoría de colisiones se comprobaron de un modo indirecto y con frecuencia no concluyente a partir de medidas de propiedades de sistemas macroscópicos que solían implicar una cadena, a veces complicada, de razonamientos y aproximaciones entre la colisión elemental y las propiedades físicas medidas a partir de las cuales se pretendía obtener información sobre la misma. La comparación directa de los cálculos de la teoría de colisiones es hoy día factible, gracias especialmente al desarrollo de la electrónica y de la tecnología de vacío, técnicas que han permitido la medida de secciones de colisión.

El estudio de colisiones individuales presenta un gran interés en el campo de las reacciones químicas, ya que permite eliminar los problemas derivados de las múltiples colisiones reactivas y de las reacciones secundarias. Para el estudio de colisiones individuales es especialmente adecuada la técnica de

"Haces Moleculares".

Un haz atómico o molecular está formado por un grupo de átomos o de moléculas que viajan en una dirección sin sufrir colisiones entre sí ni con el medio circundante. L. Dunoyer formó un haz atómico por primera vez en 1911 a partir de vapor de sodio. La técnica fué aplicada por O. Stern y W. Gerlach al estudio de la interacción de átomos con campos electromagnéticos en la década de los 20 y a partir de entonces se ha utilizado para una gran variedad de estudios físicos que incluyen las interacciones de moléculas independientes con campos externos, electrones, otras moléculas o superficies.

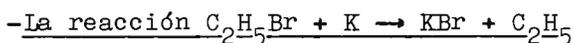
La aplicación de los haces moleculares al estudio de las reacciones químicas es bastante más reciente; se extiende aproximadamente a los últimos 25 años. Aunque las ventajas de la aplicación a la química eran obvias desde un principio, ya que permitía eliminar las complicaciones derivadas de las reacciones secundarias y observar fenómenos que transcurrían en un tiempo de 10^{-12} - 10^{-13} s. (tiempo correspondiente a una colisión individual, inalcanzable por cualquier método de la cinética convencional), las dificultades tecnológicas para la medida de señales tan débiles retrasaron la aplicación de este método experimental al estudio de reacciones químicas hasta la utilización por Taylor y Datz (en 1955) de detectores de ionización superficial, sumamente eficientes para la detección de metales alcalinos y sus haluros.

La utilización de esta y otras técnicas como la espectroscopía cinética, quimiluminiscencia, láseres... y especialmente la combinación de varias de ellas ha permitido llevar a cabo progresos muy notables en el estudio de la Dinámica Molecular de las Reacciones Químicas.

En muchos casos ha sido posible seleccionar los estados de
Fundación Juan March (Madrid)

los reactivos y/o analizar los estados de los productos recién formados.

La abundante y continúa producción de literatura sobre el tema hace imposible confeccionar una relación exhaustiva de los estudios dedicados a él. Excelentes introducciones pueden encontrarse en (1) y (2). Una revisión reciente muy completa y con una detallada bibliografía puede encontrarse en (3).



La reacción $CH_3I + K \rightarrow KI + CH_3$ es una reacción clásica sobre la cual se han realizado numerosos estudios de haces moleculares. Se midió la distribución angular en el sistema del laboratorio del IK dispersado y su distribución de velocidades en choques a energías térmicas (4); se determinó su distribución angular en el sistema del centro de masas y se estudió la variación de su sección de reacción con la energía cinética del choque de los reactivos (función de excitación) (5). Los resultados obtenidos fueron de gran interés: se observó que la distribución angular del IK en el centro de masas era anisotrópica, con un máximo en dirección opuesta a la del metal alcalino incidente, lo cual implica un mecanismo de tipo directo (sin formación de complejo de larga vida) y que una elevada fracción de la exotermicidad total aparecía como energía translacional de los productos. La función de excitación presentaba un umbral a energías de colisión muy bajas ($\sim 0,03$ eV), un máximo pronunciado ($\sim 0,18$ eV) y una posterior suavización del descenso hasta hacerse casi constante (entre 0,4 y 1 eV).

Estos resultados dieron lugar a numerosos trabajos teóricos. Posteriormente se llevaron a cabo estudios de haces moleculares de reacciones relacionadas con la anterior. Todas las

reacciones de la familia de haluros de alquilo más metal alcalino estudiadas resultaron ser de tipo directo y las distribuciones angulares en el centro de masas del haluro alcalino formado presentan un máximo en la dirección opuesta al metal alcalino incidente; en todas ellas se observó que una elevada fracción de la exotermicidad aparecía como energía translacional de los productos.

Además de estas características comunes, se observaron en las reacciones de la mencionada familia interesantes diferencias: la función de excitación de la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{Rb} \rightarrow \text{RbI} + \text{CH}_3$ (6) no presenta máximo en la zona estudiada (0,12-1,7 eV), en la zona de baja energía (~0,12-0,4) muestra un pronunciado descenso similar al observado para la reacción análoga con K, que posteriormente se suaviza y da lugar incluso a un mínimo poco pronunciado a una energía aproximada de 0,9 eV (7). Las reacciones $\text{CH}_3\text{Br} + \text{K(Rb)} \rightarrow \text{BrK(Rb)} + \text{CH}_3$ también han sido estudiadas por haces moleculares y se ha medido la evolución del BrK(Rb) formado en el plano de cruce de los haces (8). A partir de estas medidas se obtuvo la energía umbral de las reacciones mencionadas, que resultó ser sensiblemente mayor que en el caso de los yoduros (~0,20 eV para $\text{CH}_3\text{Br} + \text{K}$ frente a ~0,03 eV para $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$). Aplicando un modelo a estas medidas se obtuvo la forma aproximada de sus funciones de excitación (9), que difería bastante de las de las reacciones análogas de los yoduros, ya que presentaban, a parte de un umbral más alto, una subida y una posterior suavización en la zona de 0,2-1 eV. La diferencia entre los umbrales de los bromuros y yoduros había sido explicada por Wu (10) utilizando un modelo basado en la captura electrónica.

La reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{C}_2\text{H}_5$ fué estudiada en nuestro laboratorio (11). Su función de excitación en la zona entre 0,17

y 0,55 eV presenta una forma similar a la de $\text{CH}_3\text{I} + \text{K}$, pero no se observó máximo; la distribución angular en el centro de masas del IK dispersado es sensiblemente más ancha y la fracción de la exotermicidad que aparece como energía translacional de los productos es menor que las de las reacciones de los haluros de metilo (12). Las funciones de excitación de yoduro y bromuro de metilo con $\text{Xe}(^3\text{P}_{2,0})$ metaestable (13) (14) presentan formas similares a las de sus análogas con metales alcalinos.

El estudio de la reacción $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{K} \rightarrow \text{KBr} + \text{C}_2\text{H}_5$ permite pues:

- Obtener las primeras medidas directas de la función de excitación para la reacción de un bromuro de alquilo con un metal alcalino.

- Comprobar las predicciones del modelo de captura electrónica de Wu (10) sobre el umbral de reacción.

- Observar si se confirman los efectos del grupo etilo (mayor anchura de la distribución angular en el centro de masas del producto dispersado y menor fracción de la exotermicidad como translación de los productos) apuntados en el estudio de la reacción del yoduro de etilo más potasio.

2-SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1. Máquina de Haces Moleculares

Los experimentos de este trabajo se han llevado a cabo en el Laboratorio de Haces Moleculares de la Facultad de Química de la Universidad Complutense de Madrid. Un esquema de la planta de la máquina en que se realizaron puede verse en la figura 1. La máquina consta de varias cámaras de vacío de acero inoxidable interconectadas. Dentro de estas cámaras se forman, analizan y cruzan dos haces moleculares y se detectan los productos de su dispersión.

En el diseño actual se pueden formar dos haces, uno de ellos térmico y el otro supersónico, que se cruzan a 90°. El haz térmico se forma en la cámara IV de la figura 1, el supersónico en la I y el cruce se produce en la cámara II de la figura mencionada. Una descripción detallada de la máquina de haces moleculares empleada puede encontrarse en (12). A continuación se exponen las características más importantes.

2.2. Sistema de vacío

Todas las cámaras se cierran con bridas de acero o duraluminio, que sellan a vacío mediante juntas tóricas de "viton".

El sistema de bombeo consta de dos bombas rotatorias (Leybold Heraeus, mod. D60A) con una velocidad nominal de bombeo de $60 \text{ m}^3/\text{h}$ en la zona de 760 a 100 torr y de cinco bombas difusoras de aceite (dos de ellas Leybold Heraeus Leybodiff 1000, dos Leybodiff 400 y una Varian VHS-6). Las velocidades de bombeo son 2200 l/s (a partir de 10^{-3} torr) en la cámara I; 1000 l/s (a 10^{-5} torr) en las cámaras II y III y 400 l/s (a 10^{-5} torr) en las cámaras I' y IV (véase figura 1). En las difuso-

FIGURA 1

ESQUEMA DE LA GEOMETRIA DEL INTERIOR DE LA MAQUINA DE HACES MOLECULARES

GAS	: Línea de inyección de gases del exterior al horno de expansión hidrodinámica
C-I a C-IV	: Cámaras de vacío
HN	: Horno de expansión hidrodinámica para la producción del haz primario
HA	: Horno de álcali
CD	: Centro de dispersión (punto de cruce de los dos haces)
DPD	: Detector de productos dispersados (y del haz de álcali)
DH1	: Detector del haz primario
I	: Ionizador
CUAD	: Cuadrupolo
M	: Modulador del haz primario
IH	: Interruptor del haz primario
S	: Colimador cónico ("skimmer")
CN-1 y CN-4	: Colimadores del haz primario
CA-1 a CA-3	: Colimadores del haz de álcali
N ₂ L	: Nitrógeno líquido

ras de las cámaras I y I' se utilizó aceite de silicona (DC704, Leybold Heraeus) y "convalex" (Convalex 10, Leybold Heraeus) en las demás, con el fin de evitar la contaminación de los filamentos de detección producida por el aceite de silicona. Además de las bombas mencionadas existen trampas de nitrógeno líquido en las cámaras I, II, III y IV, suspendidas de las bridas superiores de cierre. Estas trampas son muy eficaces para mejorar el vacío cuando se trabaja con sustancias fácilmente condensables, como en nuestro caso.

Para la medida de las presiones se utilizaron dos tipos de medidores. Para el vacío previo ($760 \cdot 10^{-3}$ torr) se emplearon medidores tipo "Pirani", basados en la conductividad térmica de un filamento de resistencia constante. Para la zona de alto vacío ($>10^{-3}$ torr) se emplearon tubos de ionización (Leybold Heraeus, mod. IR20, IE20).

La presión en la cámara de dispersión (cámara II de la figura 1) durante los experimentos fué de $2-5 \times 10^{-6}$ torr. En la cámara de formación de los haces de expansión hidrodinámica (cámara I) la presión se mantuvo en todos los casos por debajo de 1×10^{-3} torr.

2.3. Producción y caracterización de los haces

Para estudiar la Dinámica Molecular de la reacción $C_2H_5Br + K$ se han formado y caracterizado haces térmicos de K y haces supersónicos con mezclas de bromuro de etilo y un gas transportador ligero e inerte frente a la reacción en cuestión (He y H_2). La variación de la proporción de la mezcla permite variar la velocidad de las moléculas de bromuro de etilo en el haz.

2.3.1. Producción de haces térmicos

Los haces térmicos se forman por colimación en la direc-

ción deseada de un flujo efusivo de una determinada sustancia.

La fuente del haz de álcali es un horno de "monel" calentado mediante resistencias de "Nichrone", que se coloca dentro de una carcasa refrigerada con nitrógeno líquido, como se indica en la figura 2.

El horno de álcali está instalado en la cámara IV de la figura 1. La alineación de la dirección de álcali se realiza mediante cuatro tornillos sujetos a la base. El orificio de salida es circular y tiene un diámetro de 0,5 mm. El horno está provisto de dos resistencias de calentamiento alimentadas por dos fuentes de corriente alterna. Una de estas resistencias calienta el depósito del horno, la otra calienta especialmente la parte superior y el conducto de salida. La temperatura se controla mediante termopares.

La temperatura de este horno durante los experimentos fue aproximadamente de $\sim 320^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura, la presión del vapor de potasio en el interior del horno es menor de 1 torr. La presión en el exterior (cámara IV) es del orden de 4×10^{-5} torr. Una vez franqueado el orificio de salida, los átomos ya no chocan entre sí.

2.3.2 Producción de haces supersónicos

Los haces supersónicos (o hipertérmicos) utilizados en nuestros experimentos de dispersión han sido todos de halógenos de alquilo. También se han utilizado haces de argón y nitrógeno para calibrar el sistema de expansión hidrodinámica.

La fuente de estos haces es un horno de acero 18/8, cuyo esquema puede verse en la figura 3. Su interior es hueco y se cierra por la cara posterior mediante una placa de acero de 1 cm. de espesor con cuatro tornillos. En el centro de la placa va soldado un tubo que la atraviesa. Por este tubo se introdu-

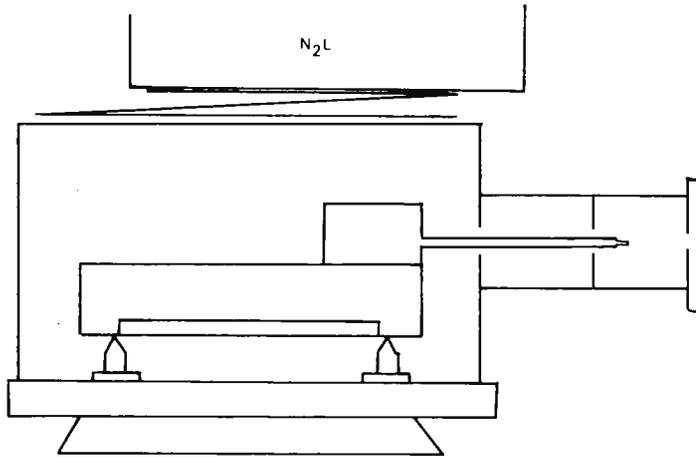


FIGURA 2

ESQUEMA DEL CONJUNTO HORNO DE ALCALI-CARCASA

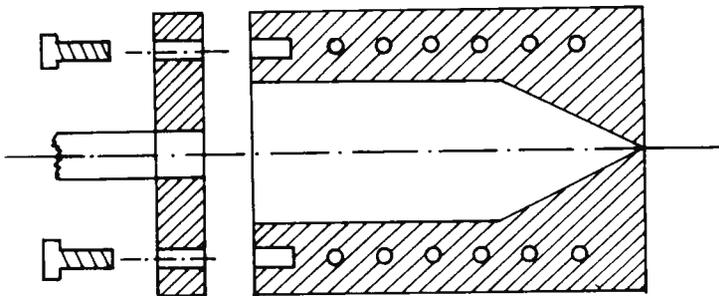


FIGURA 3

ESQUEMA DEL HORNO DE EXPANSION HIDRODINAMICA
(CORTE LONGITUDINAL). ESCALA 1:1

cen en el horno las sustancias que se desea expandir. En la cara opuesta existe un orificio de aproximadamente 1 mm de longitud y 100 μm de diámetro; a través de este "estrangulamiento" ("nozzle") del flujo se produce la expansión hidrodinámica. El horno va provisto de una resistencia para su calentamiento y de un termopar para medir la temperatura.

El horno descrito va situado en el interior de la cámara I de la figura 1 y las sustancias expandidas a través de él se introducen durante el experimento mediante conducciones desde el exterior de la máquina. La presión de las sustancias dentro del horno es del orden de las decenas o centenares de torr, mientras que la presión al otro lado del orificio de salida (i.e., en la cámara I) es siempre inferior a 10^{-3} torr.

A unos 2 cm del orificio de salida del horno se encuentra un colimador cónico ("skimmer") de 50° de ángulo interior y 70° de ángulo exterior, con un agujero en el vértice del cono de 0,3 mm de diámetro. Este colimador está situado entre las cámaras I y I' y su finalidad es extraer a través del orificio del vértice una pequeña parte del gas expandido, mientras que el resto es rechazado para que se bombee.

En la zona posterior al mencionado colimador cónico, las colisiones han cesado por completo y la distribución de velocidades de las moléculas del haz ha quedado "congelada".

Las expansiones hidrodinámicas descritas tienen la propiedad de acelerar las moléculas expandidas y de estrechar la distribución de velocidades de éstas [15]. La velocidad final alcanzada en la expansión depende, esencialmente, de la fracción molar de las mezclas expandidas.

2.3.3. Caracterización de los haces térmicos

Para la caracterización de los haces térmicos se ha medido su divergencia y se ha comprobado su carácter efusivo.

El detector empleado, construido en nuestro laboratorio, consta de un filamento incandescente y de un colector cargado negativamente (a -45 V con respecto al filamento) que atrae los iones formados. La corriente que se produce es proporcional al flujo de átomos. Tanto el filamento como el detector están rodeados por una coraza de níquel que los aísla del ambiente de la cámara, salvo por una ranura situada frente al filamento. El detector y la coraza protectora de níquel están montadas sobre un eje movido por un motor síncrono AC de 1/2 r.p.m. (8 2476 Crouzet). Un esquema del detector puede verse en la figura 4. El movimiento del motor viene regulado por dos temporizadores, uno con regulación de tiempo de 0,2 a 20 s y el otro de 0,1 a 2 s. La conexión de estos temporizadores con el motor permite hacer barridos angulares de modo automático, variando el tiempo de funcionamiento y parada del motor.

El filamento utilizado es una cinta de renio (H. Cross Co.) de 32 mm de longitud por 1 mm de anchura y 0,025 mm de espesor. En algunos experimentos previos se utilizó también tungsteno (Wolfram, S.A.).

La dirección del haz de potasio define el ángulo $\Theta = 0^\circ$ y el plano de cruce de los haces define el ángulo $\Phi = 0^\circ$ (véase la figura 5). El filamento incandescente que actúa como detector cubre la zona desde $\Phi = 0$ hasta $\Phi = 90^\circ$. Esto no es imprescindible para la detección de los haces de álcali, ya que el haz no se extiende apenas fuera del plano $\Phi = 0^\circ$, sin embargo es necesario para detectar los productos de la dispersión reactiva.

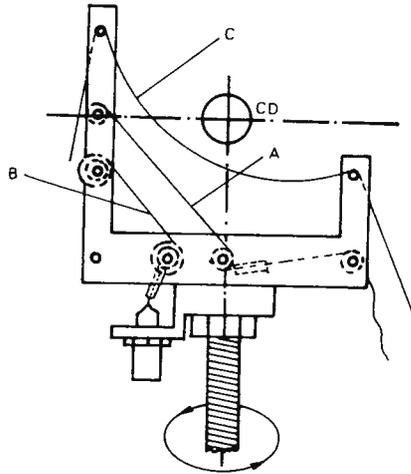


FIGURA 4

ESQUEMA DEL DETECTOR DE PRODUCTOS DISPERSADOS

CD-Centro de dispersión; A-Filamento de renio; B-Colector de níquel unido a un conector BNC; C-Cubierta delantera de níquel con una ranura de 1 mm como colimador

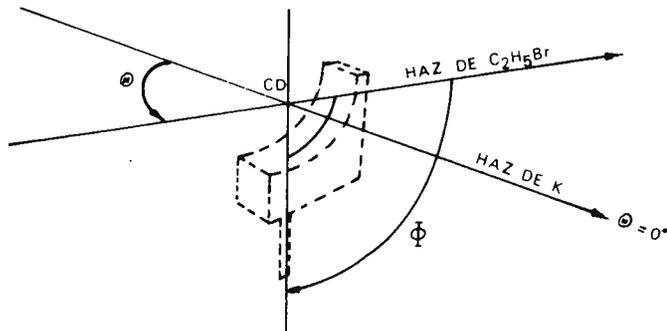


FIGURA 5

COORDENADAS ANGULARES DEL DETECTOR

2.3.3. Caracterización de los haces supersónicos

La caracterización de los haces supersónicos implica la medida de su densidad y distribución de velocidades en función de la fracción molar en la mezcla.

Los haces formados en la expansión hidrodinámica se detectan mediante un ionizador por impacto electrónico (mod. 041-1, Extranuclear Laboratories Inc.) unido a un espectrómetro de masas de tipo cuadrupolar (mod. 4-162-8 Extranuclear Laboratories Inc.). Los cables de control conectan con el exterior a través de una brida UHV (Flange Mounted Mass Filter, Extranuclear Laboratories Inc.) montada a su vez sobre otra mayor que cierra la cámara. En el exterior de la máquina se encuentran los controles del ionizador (Ionizer Control, mod. # 020-2, Extranuclear Lab.) y del cuadrupolo (Quadrupole Power Supply Model QPS con High-Q-Head 012-15, Extranuclear Lab.). El control del cuadrupolo va conectado a la fuente de alimentación RF/DC (mod. # 450, Extranuclear Lab.) para una corriente máxima de 300 mA. La alimentación eléctrica de todos los sistemas se realiza mediante un transformador-estabilizador de corriente (Extranuclear Lab. 4x115 V).

Para poder detectar estos haces es preciso modularlos. La modulación se realiza mediante un disco rotatorio (movido con un motor Faulhaber 330/04) que corta el haz a una frecuencia dada. Esta frecuencia se envía como referencia a los aparatos analizadores, que son un amplificador de fase (Lock-in) (Autoloc Mod. 840 Keithley Instruments) al que llega la señal del ionizador amplificada mediante un preamplificador (mod. 427, Keithley Instruments) para las medidas de densidad, y un "educador" (promediador de señal) (TDH-9 PAR) para las de distribución de velocidades.

Las medidas de distribución de velocidades se llevan a ca-

Fundación Juan March (Madrid)

bo mediante la técnica del tiempo de vuelo, que consiste en medir el tiempo que tarda un pulso de moléculas en llegar desde el disco modulador (envío de la referencia) hasta el detector (15).

Las señales del amplificador de fase se envían a un registro gráfico; las del eductor se sacan a la pantalla del osciloscopio.

3-CARACTERISTICAS DE LOS HACES EMPLEADOS EN NUESTROS EXPERIMENTOS

3.1. Haces térmicos

Se comprobó su carácter efusivo midiendo la intensidad del haz en función de la temperatura del horno. La distribución de velocidades de un flujo efusivo viene dada por:

$$I(v) dv = k \frac{v^3}{\alpha^2} \exp\{-v^2/\alpha^2\} dv \quad (1)$$

donde $\alpha = (2RT/M)^{1/2}$ y k es una constante

3.2. Haces supersónicos

Las medidas de la densidad de los haces supersónicos en función de la cantidad de gas transportador pueden verse en la figura 6.

Las distribuciones de velocidad de estos haces tienen la forma:

$$f(v) dv \propto (v/\alpha)^3 \exp\{-(v-v_{mp})^2/\alpha^2\} dv \quad (2)$$

donde v_{mp} es la velocidad más probable y $\alpha = (2/\gamma)^{1/2} v_{mp}/M$, γ es el cociente de capacidades caloríficas y M el número de Mach.

Las medidas de v_{mp} en función de la fracción molar de la mezcla bromuro de etilo/gas transportador se muestran en la figura 7. Las líneas de trazos representan los valores obtenidos a partir de la ecuación de St Venant-Wantzel:

$$v = \left(\frac{2\tilde{\gamma}}{\tilde{\gamma}-1} \frac{kT_0}{\tilde{m}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

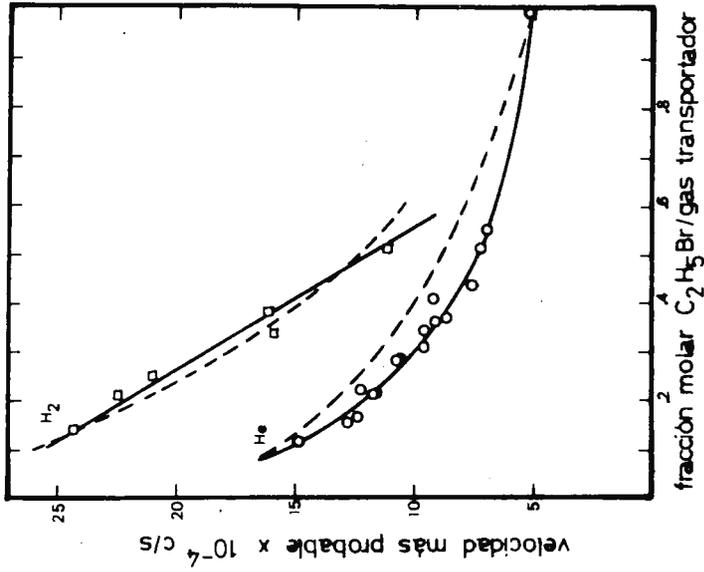


FIGURA 7

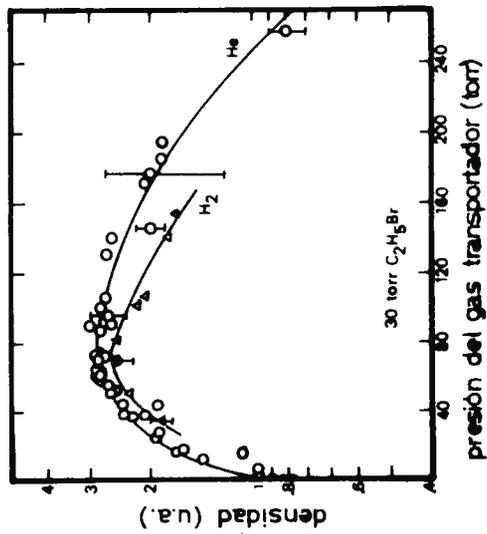


FIGURA 6

donde $\bar{\gamma}$ y \bar{m} son el cociente de capacidades caloríficas y la masa molecular promediados teniendo en cuenta el caudal de cada componente en la expansión (15), k es la constante de Boltzmann y T_0 la temperatura de la fuente antes de la expansión. En la tabla I se muestran las velocidades y energías de colisión de los haces empleados.

TABLA I

VELOCIDADES Y ENERGIAS MEDIAS DE LOS HACES EMPLEADOS EN LOS EXPERIMENTOS DE DISPERSION REACTIVA

HAZ	MEZCLA (a)	T(°C) (b)	$v_1 \times 10^{-4}$ (c)	$\bar{v}_r \times 10^{-4}$ (d)	\bar{E}_T (e)
1	29-12	127	6,20	8,40	0,10
2	31-11	319	7,54	9,45	0,13
3	30-36	114	8,00	9,80	0,14
4	29-51	119	9,00	10,64	0,18
5	30-70	114	10,10	11,65	0,21
6	30-49	312	10,60	12,03	0,22
7	29-97	119	11,70	13,10	0,26
8*	29-30	114	12,00	13,40	0,27
9	10-40	114	12,40	13,70	0,29
10	30-138	143	13,80	15,10	0,34
11	31-95	325	13,80	15,10	0,34
12	10-64	114	14,40	15,70	0,37
13	10-84	114	15,40	16,60	0,41
14	31-176	310	17,00	18,10	0,50
15*	30-56	114	17,30	18,50	0,51
16*	29-128	114	23,70	25,70	0,92
17*	30-150	114	24,40	26,40	0,99

La velocidad media del haz de potasio es $\bar{v}_K \sim 5,7 \times 10^{-4}$ cm/s para todos los experimentos. (a) En esta columna se indica la presión del BrEt más la del gas transportador en torr. En los haces con asterisco el gas transportador es H₂; en los restantes He. (b) Temperatura del horno de expansión hidrodinámica. (c) Velocidad más probable del BrEt en cm/s. (d) Velocidad relativa media de la colisión en cm/s. (e) Energía translacional media de la colisión en eV.

4-DISPERSION REACTIVA DEL SISTEMA $C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5$

4.1. Cinemática de la reacción

A partir de las distribuciones de velocidad de cada uno de los haces que van a chocar puede obtenerse la distribución de energías del choque.

Conocida la energía de la colisión, E_T , el ángulo de choque ($\sim 90^\circ$) y la exotermicidad de la reacción ($Q \sim 1,01$ eV), puede determinarse la máxima energía translacional que pueden tener los productos, la cual define la zona posible de ángulos de dispersión. Esto se ve fácilmente en un diagrama de Newton como el que se muestra en la figura 8. En este diagrama, v_K y $v_{C_2H_5Br}$ representan la velocidad del potasio y del bromuro de etilo respectivamente en el sistema del laboratorio; v_{CM} representa la velocidad del centro de masas; v'_{KBr} y w'_{KBr} son las velocidades del producto KBr en el sistema del laboratorio y en el del centro de masas, respectivamente; Θ_{LAB} y Θ_{CM} representan el ángulo del laboratorio y el correspondiente ángulo del centro de masas al cual aparece el producto (BrK). En general la correspondencia $LAB \rightarrow CM$ no es unívoca.

En la figura 9 se muestran diagramas de Newton para tres energías medias distintas de colisión (0,14; 0,29 y 0,99 eV). Los círculos muestran los ángulos máximo y mínimo a que puede aparecer el producto teniendo en cuenta las restricciones cinemáticas expuestas.

4.2. Medidas de Dispersión Reactiva

El detector utilizado es el mismo que el de los haces de potasio (véase la figura 4). Los haces supersónicos se modulan

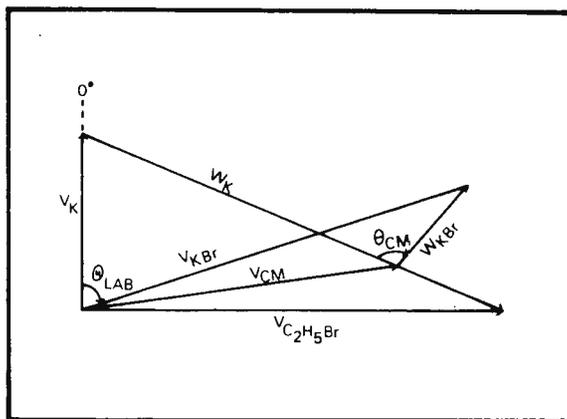


FIGURA 8
 DIAGRAMA DE NEWTON MODELO (ver texto)

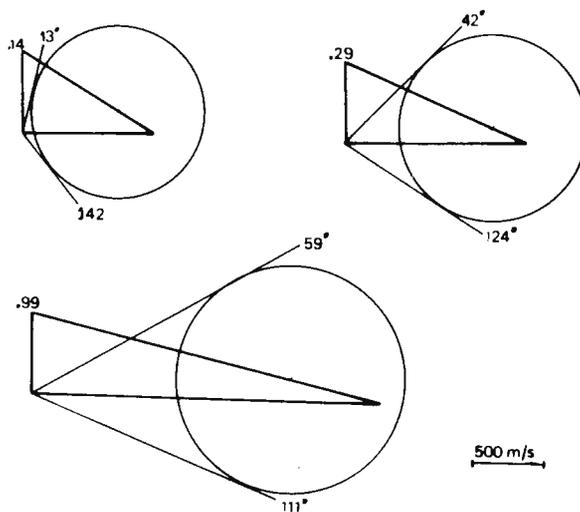


FIGURA 9
 DIAGRAMAS DE NEWTON PARA TRES ENERGIAS DE COLISION

según se describió y la señal del detector se lleva al amplificador de fase, donde se filtra a la frecuencia de modulación del primer haz (que es la frecuencia de colisión). La eficiencia de detección del detector de ionización superficial es inferior para los haluros de potasio que para el potasio. Se realizaron barridos entre $\Theta = 0^\circ$ y $\Theta \approx 120^\circ$. El detector está diseñado (véanse figuras 4 y 5) para recoger la señal entre $\Phi = 0^\circ$ y $\Phi = 90^\circ$ para cada Θ .

La dispersión reactiva aparece confinada en una zona en la que la señal de dispersión no reactiva es pequeña. La dispersión reactiva se obtiene restando la señal de dispersión total de la señal (extrapolada) de dispersión no reactiva. En la figura 10 se muestran las señales totales obtenidas para cuatro energías de colisión. La línea de trazos muestra la extrapolación mencionada.

4.3. Transformación de los datos obtenidos en el laboratorio al sistema del centro de masas

Para expresar de una manera general la información obtenida en estos experimentos es preciso transformar los resultados al sistema del centro de masas. La transformación directa LAB \rightarrow CM no es en general unívoca y en el caso de colisiones reactivas es inviable sin análisis de velocidad en los productos. Debido a ello se sigue un procedimiento inverso que consiste en reproducir la distribución angular obtenida experimentalmente (sistema del laboratorio) a partir de la sección eficaz diferencial de reacción en el sistema del centro de masas $d^3\sigma/d^3\omega dw'$.

En general, si no se dispone de información más detallada

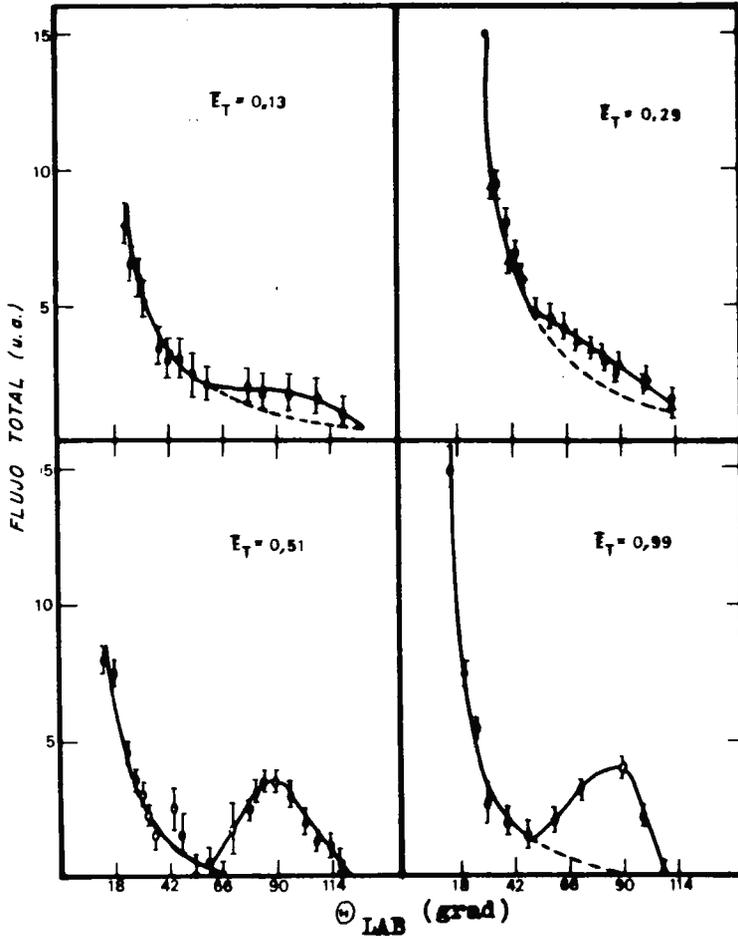


FIGURA 10

se factoriza la sección diferencial en dos funciones desacopladas:

$$\frac{d^3\sigma}{d^2\omega dw'} \propto P(\theta) P(w') \quad (4)$$

$P(\theta)$ y $P(w')$ son, respectivamente, la distribución angular y de velocidades de los productos en el sistema del centro de masas.

La distribución de velocidades empleada en nuestro caso ha sido:

$$P(r) = \exp\left\{-\ln 2 \left|\frac{r-r^*}{\alpha}\right|^2\right\} \quad (5)$$

donde $r = w'/w'_{\max}$ es la velocidad reducida (w'_{\max} es la máxima velocidad de BrK en el centro de masas permitida por la conservación de la energía para cada experimento), $r^* = w'_{\text{mp}}/w'_{\max}$ es el pico de la distribución (w'_{mp} es la velocidad más probable) y α es la anchura media.

La distribución angular usada fué:

$$P(\theta) = \exp\left\{-\ln 2 \left|\frac{\theta-\theta^*}{\beta}\right|\right\} \quad (6)$$

donde θ^* es el máximo y β la anchura media.

Las formas de estas distribuciones son análogas a las obtenidas para la reacción $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$ a partir de medidas de las distribuciones de velocidad de KI [4]. Los parámetros r^* , α , θ^* y β son ajustables.

Utilizando estas funciones se han reproducido las distribuciones angulares de BrK medidas en el sistema del laboratorio mediante un programa Fortran puesto a punto en nuestro laboratorio [16]. Toda la zona de energías de colisión estudiada se ajustó mediante la siguiente serie de parámetros:

$$r^* = 0,75 ; \quad \theta^* = 180^\circ ; \quad \alpha = 0,10 \quad \text{y} \quad \beta = 70^\circ$$

Las distribuciones $P(r)$ y $P(\theta)$ correspondientes a estos

parámetros se muestran en la figura 11. En la figura 12 pueden verse las distribuciones angulares en el sistema del laboratorio a cuatro energías de colisión. La línea continua corresponde a las experimentales, la de trazos a las ajustadas mediante las funciones (5) y (6).

4.4. Sección eficaz reactiva. Función de excitación

La sección eficaz reactiva puede expresarse (5):

$$\sigma_R(\bar{v}_r) = \frac{F}{n_1 n_2 \Delta V \bar{v}_r} \quad (7)$$

donde n_1 y n_2 son las densidades de los haces, ΔV el volumen de reacción, F el flujo total de producto y \bar{v}_r la velocidad media de colisión. Podemos descomponer F en dos funciones: $F = A^* I(\theta)_{\max}$, donde A^* es el área de la distribución angular normalizada a uno en el máximo y $I(\theta)_{\max}$ es el valor de ese máximo. $I(\theta)_{\max}$, n_1 (densidad de los haces supersónicos) y ΔV solo pueden conocerse aproximadamente en valor absoluto, por lo que no puede obtenerse el valor absoluto de σ_R . No obstante, sabiendo que ΔV es siempre el mismo y conociendo las variaciones relativas de n_1 y $I(\theta)$ en los distintos experimentos, podemos determinar la variación relativa de σ_R con la energía del choque (función de excitación). Si definimos $S_{\max} = I(\theta)_{\max}/n_1 n_2$ podemos expresar:

$$\sigma_R(E_T) \propto \frac{1}{v_r} A^* S_{\max} \quad (8)$$

El expresar σ_R de esta manera permite descomponer la sección en dos funciones independientes: A^* , que debe ser una función lentamente decreciente debido a factores cinemáticos (véanse las figuras 9 y 12) y S_{\max} , que es la función que contiene la información sobre la reactividad, independientemente de los

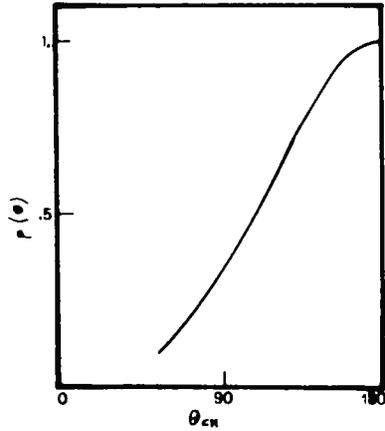
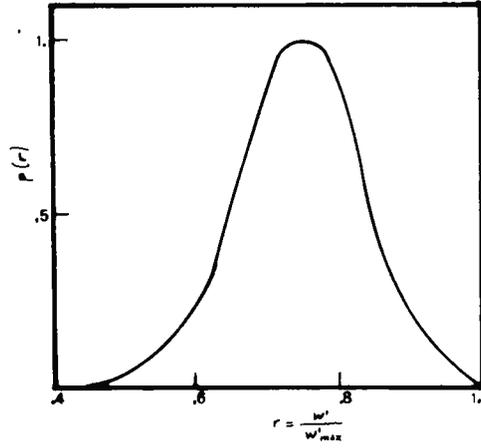


FIGURA 11

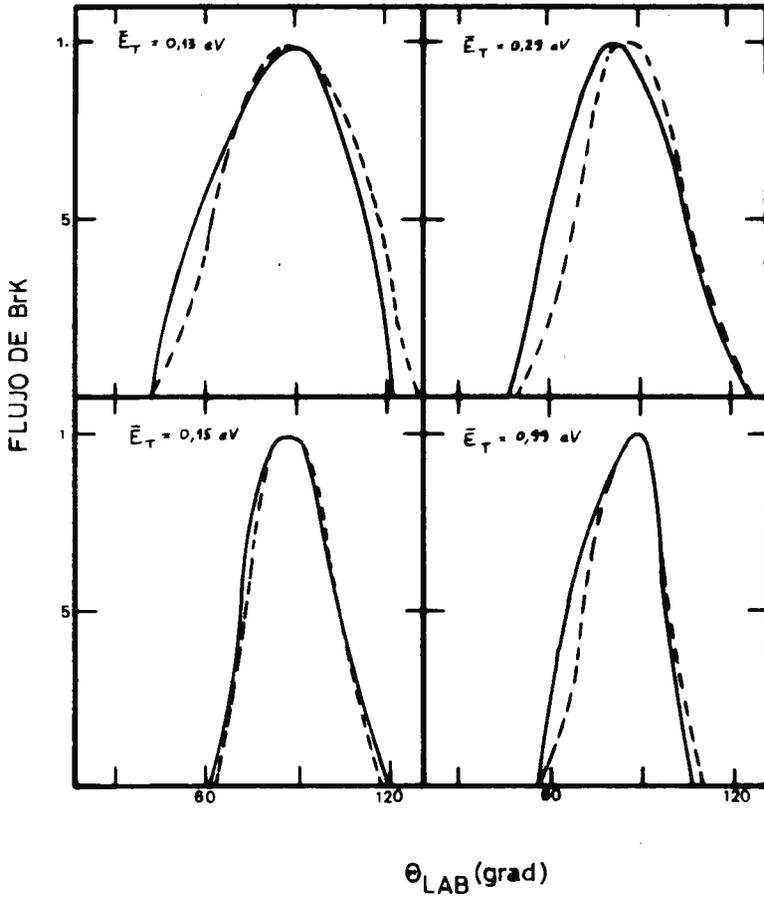


FIGURA 12

factores cinemáticos. En nuestro caso S_{\max} es una función creciente con la energía de colisión. En la tabla II se muestran los valores de S_{\max} y A^* , así como los de σ_R . En la figura 13 se representa la función de excitación.

TABLA II

ENERGIAS TRANSLACIONALES DE COLISION DE LOS HACES EMPLEADOS EN
LOS EXPERIMENTOS DE DISPERSION Y MAGNITUDES PARA EL CALCULO DE

 $\sigma_R(E_T)$

HAZ (a)	\bar{E}_T (b)	A^* (c)	S_{\max} (c)	$\sigma_R(E_T)$ (c)
1	0,10	91,0	0,6	6,5
2	0,13	85,4	0,4	3,6
3	0,14	77,6	2,6	20,6
4	0,18	75,5	6,0	42,7
5	0,21	78,0	6,2	41,5
6	0,22	84,8	5,3	37,3
7	0,26	71,1	8,7	47,2
8	0,27	68,3	8,0	40,8
9	0,29	71,8	7,2	39,2
10	0,34	77,9	8,4	43,3
11	0,34	71,8	8,8	41,8
12	0,37	76,0	10,7	51,8
13	0,41	67,0	10,0	40,4
14	0,50	64,0	9,8	34,6
15	0,51	58,3	13,0	41,0
16	0,92	61,4	16,4	39,1
17	0,99	55,0	17,0	35,4

(a)- Los números de los haces se refieren a los de la tabla I.

(b)- Energía translacional media en eV.

(c)- A^* , S_{\max} y σ_R en unidades arbitrarias. Los valores de σ_R tienen un error aproximado del 15% (véase la figura 13), excepto los de energías más bajas (<0,18 eV), que tienen un error mayor debido a la pequeña señal de dispersión reactiva.

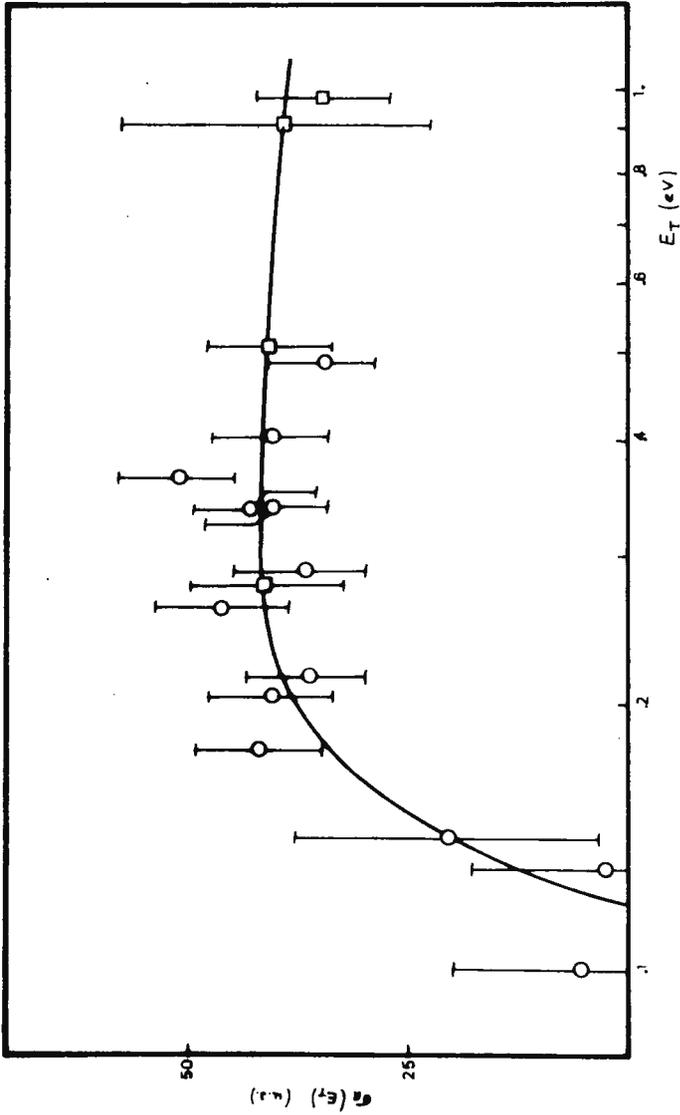


FIGURA 13

5-DISCUSSION DE RESULTADOS

5.1. Mecanismo y dinámica de la reacción

La medida de distribuciones angulares del producto dispersado en el laboratorio no permite, en principio, determinar la distribución angular en el sistema del centro de masas ni la distribución de velocidades de los productos. No obstante, dadas las características cinemáticas de esta reacción y los anteriores estudios llevados a cabo sobre otras reacciones de la familia haluro de alquilo más álcali (4-9), se pueden obtener las mencionadas distribuciones angular y de velocidades del producto en el sistema del centro de masas con un cierto grado de confianza.

La tabla III contiene las características de las distribuciones angular y de velocidades para las reacciones de esta familia que han sido estudiadas. Puede observarse en esta tabla que las distribuciones angulares en el centro de masas presentan un máximo a 180°, es decir, el producto de la reacción aparece preferentemente en dirección opuesta al potasio incidente, y que existe una marcada anisotropía, ya que prácticamente todo el producto dispersado aparece en el hemisferio comprendido entre 90° y 270° (CM). Ambas características las comparte con el resto de las reacciones estudiadas de la misma familia.

De la anisotropía en la distribución de los productos se puede deducir que la reacción transcurre mediante un mecanismo de tipo directo o "impulsivo", es decir, sin formación de un complejo de vida superior a un periodo de rotación ($\sim 10^{-12}$ s.). Si se formase un complejo que pudiese rotar varias veces antes de dar lugar al producto de la reacción, se perdería la memoria

TABLA III

PARAMETROS DE LAS FUNCIONES DE DISTRIBUCION ANGULAR Y DE VELOCIDADES DEL PRODUCTO KX (X = I, Br) DISPERSADO EN LAS REACCIONES $RX + K \rightarrow KX + R$ (R = CH₃, C₂H₅)

REACCION	θ^*/grad	β/grad	r^*	α
K + CH ₃ I (a)	180	--	--	--
K + C ₂ H ₅ I (b)	180	80	0,85	0,15
K + CH ₃ Br (c)	180	30	0,85	0,10
K + C ₂ H ₅ Br (d)	180	70	0,75	0,10

θ^* , β , r^* y α se definieron en las ecuaciones (5) y (6)

(a)- de la referencia {4}

(b)- de la referencia {12} y del presente trabajo

(c)- de la referencia {8}

(d)- del presente trabajo

del choque inicial y el producto dispersado presentaría una distribución isotrópica.

El máximo de dispersión reactiva a 180° CM indica que las colisiones reactivas son del tipo de "rebote", con un predominio de las fuerzas repulsivas, i.e., de la parte repulsiva del potencial, lo cual implica que la reacción se produce a distancias muy cortas. Típica de un mecanismo repulsivo es la fracción relativamente elevada de la exotermicidad que aparece como translación de los productos (véase la distribución en la figura 11 y los valores de su máximo y su anchura en la tabla III).

En la figura 14 se representa la energía translacional media de los productos frente a la energía translacional media de los reactivos. En la misma figura se han representado los resultados de diversos modelos teóricos para comparar.

Teniendo en cuenta que toda la zona de energías se ha ajustado con el mismo juego de parámetros, se obtiene una línea recta para la representación de \bar{E}_T frente a \bar{E}'_T . Así, la energía translacional media de los productos puede expresarse:

$$\bar{E}'_T = \left(\frac{d\bar{E}'_T}{d\bar{E}_T} \right) \bar{E}_T - E'_u \quad (9)$$

donde E'_u es la energía translacional de los productos, que corresponderá a la umbral de los reactivos E_0 (véase la figura 14). Para la reacción estudiada ($C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5$) se obtiene:

$$\left(\frac{d\bar{E}'_T}{d\bar{E}_T} \right) = 0,57 \quad ; \quad E'_u = 0,65 \text{ eV}$$

En la tabla IV se muestran los resultados experimentales de $\left(\frac{d\bar{E}'_T}{d\bar{E}_T} \right)$ y E'_u para las reacciones de la familia $K + RX$ ($R=CH_3$, C_2H_5 ; $X=I, Br$) $\rightarrow KX + R$ estudiadas. También se muestran los valores obtenidos a partir de diversos modelos teóricos.

FIGURA 14

ENERGIA TRANSLACIONAL MEDIA DE LOS PRODUCTOS \overline{E}_T' FRENTE A LA ENERGIA TRANSLACIONAL MEDIA DE LOS REACTIVOS \overline{E}_T PARA LA REACCIÓN $C_2H_5Br + K \rightarrow KBr + C_2H_5$

Los círculos son los puntos correspondientes al ajuste llevado a cabo con el programa de inversión LAB \rightarrow CM.

Estos puntos se comparan con diversos modelos teóricos.

La línea continua corresponde al modelo modificado de esferas rígidas de la referencia (17).

La línea de trazos y dos puntos corresponde al modelo impulsivo de Levine y colaboradores (18). El parámetro s del citado modelo es igual a $(\mu'/\mu)^{1/2}$, donde μ' es la masa reducida de los productos y μ la de los reactivos. La línea de trazos corresponde al mismo modelo, pero con valor empírico de 0,4 para s . El cuadrado se obtiene a partir del "modelo modificado de fotodisociación" de la referencia (8).

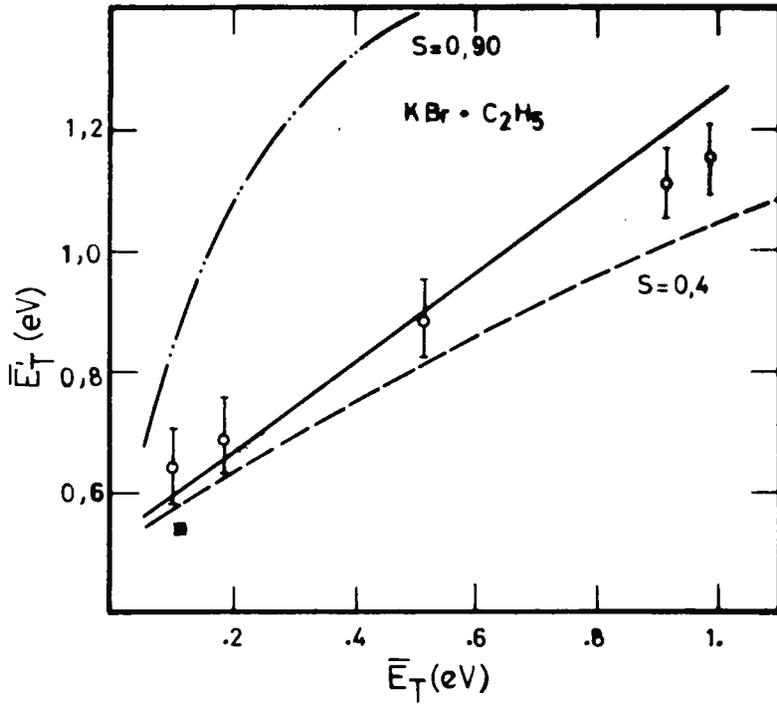


FIGURA 14

TABLA IV

RESUMEN DE LOS RESULTADOS RELATIVOS A LA ENERGIA TRANSLACIONAL MEDIA Y AL MOMENTO LINEAL MAS PROBABLE DE LOS PRODUCTOS DE LAS REACCIONES $K + RX$ ($R=CH_3, C_2H_5$; $X=I, Br$) $\rightarrow KX + R$

REACCION	E'_u/eV (&)	
	Exp.	Teor.
$K + CH_3I$	0,64 (c)	0,57 (d); 0,76 (a)
$K + C_2H_5I$	0,72 (h)	0,53 (d); 0,69 (g)
$K + CH_3Br$	0,95 (a)	0,76 (d); 0,68 (a)
$K + C_2H_5Br$	0,65 (h)	0,53 (d); 0,51 (g)

REACCION	$d\bar{E}'_T/d\bar{E}_T$	
	Exp.	Teor.
$K + CH_3I$	0,7 (b); 0,9 (c)	1-0,67 (f); 0,45 (b)
$K + C_2H_5I$	0,65 (h)	0,81-0,67 (f); 0,79 (e)
$K + CH_3Br$	0,73 (a)	1-0,67 (f); 0,48 (e)
$K + C_2H_5Br$	0,57 (h)	0,81-0,67 (f); 0,81 (e)

(&) E'_u corresponde a \bar{E}'_T en el umbral de energía translacional E_0 de la reacción; (a) de la referencia [8]; (b) de la ref. [19]; (c) de las refs. [3, 20]; (d) del modelo de la ref. [17]; (e) del modelo dado en [18]; (f) del modelo de [17]; (g) obtenido mediante el modelo de [8]; (h) resultados de este trabajo.

En todos los casos se obtiene $(d\bar{E}'_T/d\bar{E}_T) > 0,5$, lo cual implica que la energía media de los productos presenta una fuerte dependencia de la energía de colisión.

Estos valores son mayores para las reacciones en las que $R = CH_3$ que para aquellas en las que $R = C_2H_5$, lo cual parece indicar que una mayor proporción de la exotermicidad se va en excitación interna cuando R es etilo que cuando es metilo.

En cuanto a la mayor anchura (β) de las distribuciones angulares en las reacciones con radical etilo (véase la tabla III) podría ser una consecuencia de un par de fuerzas durante la colisión reactiva $K^+ \dots X^- \dots R$ que tendería a girar la configuración colineal expuesta y que aumentaría al aumentar el tamaño del radical alquilo debido a la influencia de la rotación libre del enlace C-C.

Las conclusiones obtenidas a partir de las inversiones LAB \rightarrow CM llevadas a cabo en este y otros trabajos [5,6,8,11] deben tomarse con precaución, ya que, como se indicó, no se han efectuado medidas de velocidad en los productos. No obstante, puede estimarse que los valores de la tabla III son correctos dentro de un 15% de error, con lo cual las principales características del mecanismo de la reacción estudiada (reacción de tipo directo y de "rebote" con predominio de la parte repulsiva del potencial) siguen siendo válidas.

Las reacciones determinadas por la parte repulsiva del potencial deben tener secciones eficaces de reacción relativamente pequeñas (en primera aproximación $\sigma_R = \pi b_{\max}^2$, donde b_{\max} es el máximo parámetro de impacto para el que se produce la reacción). La máxima σ_R para la reacción $K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3$ se ha estimado en 30-40 Å². La de la reacción $K + C_2H_5I$ parece ser algo menor [11], debido seguramente a factores estéricos relacionados con el

mayor tamaño del grupo alquilo. Una sección eficaz de 30-40 Å² implica un b_{\max} algo superior a los 3 Å. Separaciones máximas RX-K de este orden son de esperar para que se produzcan colisiones reactivas en el resto de las reacciones de la familia.

Las características mencionadas contrastan con las de la familia de reacciones $M + X_2 \rightarrow MX + X$, donde M = metal alcalino y X = halógeno. Estas reacciones son también de tipo impulsivo, pero en ellas predomina la parte atractiva del potencial, por lo que el producto MX aparece predominantemente en la dirección del potasio incidente (i.e., $\theta_{CM}^* \approx 0^\circ$) y la reacción se produce por transferencia electrónica ($M + X_2 \rightarrow M^+ + X_2^-$) a distancias M-X₂ del orden de los 6 Å, según el mecanismo denominado de arpón. En consecuencia presentan secciones eficaces de reacción del orden de los 100 Å² y superiores.

El hecho de que^{en} la reacción estudiada en este trabajo y en el resto de las reacciones de la familia, la aproximación de la molécula al álcali tenga que ser mucho mayor que en las reacciones álcali-molécula de halógeno se debe a que la electroafinidad de las moléculas RX es mucho menor que la de las X₂, con lo cual la transferencia del electrón del álcali a la molécula ($M + RX \rightarrow M^+ + RX^-$), hipotética primera etapa de la reacción, no se vé favorecida hasta distancias muy cortas.

Las consideraciones relativas a la transferencia electrónica mencionada se exponen en el apartado siguiente.

5.2. Función de excitación y energía umbral

Como se ha indicado, la variación de la sección eficaz reactiva con la energía del choque recibe el nombre de función de excitación. En la figura 13 puede verse la función de excitación para la reacción objeto del presente trabajo. Puede observarse

que la sección de reacción es igual a cero por debajo de una determinada energía de colisión (energía umbral); inmediatamente después sufre una subida brusca y luego una estabilización en el resto de la zona de energías de colisión estudiada.

La forma ascendente de la función de excitación tras el umbral puede reproducirse aproximadamente mediante una funcionalidad de tipo Arrhenius ($\sigma_R(E_T) = \sigma_R^\infty (1 - \frac{E_T}{E_0})$; $E_T > E_0$) con un umbral $E_0 = 0,12 \pm 0,02$ eV.

La forma de esta función de excitación es distinta de las de las reacciones $IR + M \rightarrow MI + R$ (I=yodo, R=radical orgánico, M=metal alcalino), como ya se indicó en la introducción. No se ha medido directamente la función de excitación de reacciones del bromuro de metilo con alcalinos, pero sí se han realizado medidas de "rendimiento de producto en el plano" ("in plane yield") de cruce de los haces (8). A partir de estas medidas ha sido posible estimar la energía umbral y, mediante un modelo, obtener de modo aproximado la función de excitación de las reacciones $CH_3Br + K \rightarrow KBr + CH_3$ y $CH_3Br + Rb \rightarrow BrRb + CH_3$. La forma aproximada de estas funciones es similar (umbral, rápida subida y posterior estabilización) a la de la medida en este trabajo para la reacción $C_2H_5Br + K \rightarrow KBr + C_2H_5$.

Existen diversos modelos que tratan de explicar las formas de estas funciones de excitación, pero no se ha encontrado hasta el momento un tratamiento satisfactorio que dé cuenta teóricamente de todas sus características. Parece que las reacciones de esta familia (y en general aquellas entre metales de bajo potencial de ionización y moléculas con pequeña electroafinidad) tienen como primera etapa una transferencia electrónica átomo-molécula a corta distancia (en contraste con las reacciones típicas del modelo de "arpón" mencionadas en el apartado anterior, en las

cuales la transferencia se producía a una gran distancia). Una vez producida esta transferencia, la atracción culómbica entre los iones produce instantáneamente la reacción.

Un argumento a favor de este mecanismo de transferencia electrónica se obtiene a partir del estudio de los umbrales de reacción. Wu (10) ha propuesto un modelo según el cual el umbral de estas reacciones viene dado por la energía necesaria para que la molécula "capture" un electrón, i.e., para el proceso:



Experimentos de captura electrónica para compuestos de este tipo (haluros alifáticos) fueron realizados por Wentworth y colaboradores (21,22). A partir de estos experimentos, Wentworth propuso un potencial para los iones RX^- . Este potencial es un potencial de Morse modificado; incluye un parámetro k característico de cada sustancia. Wu propone como energía umbral (E_0) de la reacción la diferencia de energías entre el nivel fundamental del pozo Morse para el enlace C-X y la energía de cruce de las curvas $RX-RX^-$. En la figura 15 se muestran estos dos potenciales y su cruce para las moléculas de bromuro de metilo y bromuro de etilo.

En la tabla V se muestran los parámetros empleados en el cálculo de los potenciales mencionados, así como los valores de energías umbrales teóricas y experimentales para reacciones de esta familia.

La concordancia entre las energías umbral obtenidas a partir del modelo de captura electrónica y las experimentales es bastante buena. Obsérvese que este modelo da cuenta de la gran diferencia entre las energías umbrales de las moléculas con yodo y con bromo.

FIGURA 15

POTENCIALES DE MORSE Y WENTWORTH PARA LAS MOLECULAS DE CH_3Br
Y $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

El potencial de Morse es para la molécula neutra. Viene dado por $V(\text{A-B}) = -2D_{\text{AB}}^{\circ} \exp[-\lambda(r-r_0)] + D_{\text{AB}}^{\circ} \exp[-2\beta(r-r_0)]$

El de Wentworth [22] es para el ión negativo y se expresa $V(\text{AB}^-) = -2kD_{\text{AB}}^{\circ} \exp[-\lambda(r-r_0)] - D_{\text{AB}}^{\circ} \exp[-2\beta(r-r_0)] - \text{EA}_{\text{B}}$

En ambos casos la distancia A-B es la distancia C-Br, y, en general, para moléculas de este tipo, la distancia carbono-halógeno).

$$D_{\text{AB}}^{\circ} = D_{\text{AB}} + \frac{1}{2} h\nu_0 \quad ; \quad \beta = \nu_0 (2\pi^2\lambda/D_{\text{AB}}^{\circ})^{1/2}$$

D_{AB}° = energía de disociación de la molécula

ν_0 = frecuencia fundamental de vibración característica de la tensión C-Br

λ = masa reducida del oscilador RC-Br

r_0 = distancia de equilibrio C-Br

k = constante obtenida a partir de un parámetro empírico [22] y característica de cada sustancia

EA_{B} = electroafinidad del halógeno

Los valores de D_{AB}° y k utilizados para la construcción de la figura son los dados en la tabla V.

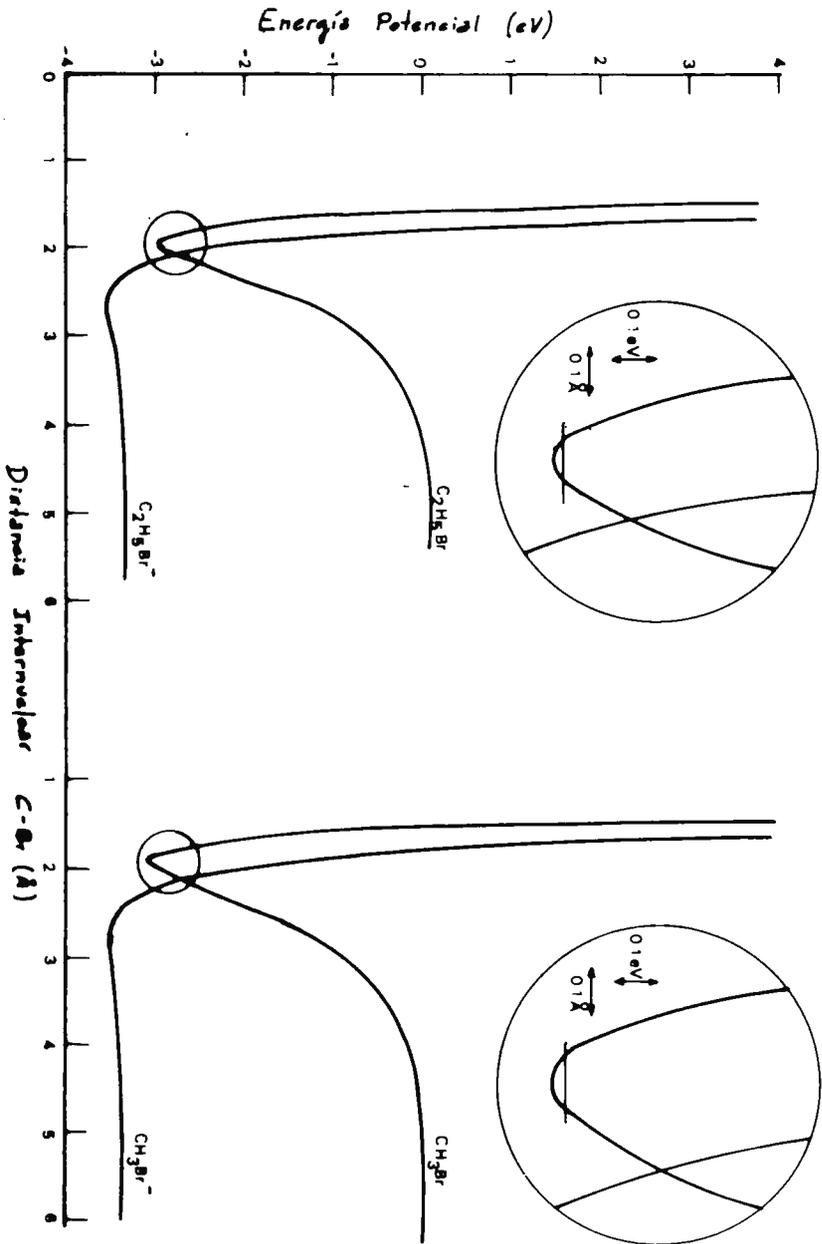


FIGURA 15

TABLA V

VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE LA ENERGIA UMBRAL E_0
DE VARIAS REACCIONES Y PARAMETROS UTILIZADOS PARA SU CALCULO

SISTEMA	K+			Rb+	
	MeBr	EtBr	MeI	MeBr	MeI
$\nu_0(C-X)/cm^{-1}$	611 ^{a)}	562 ^{b)}	533 ^{a)}	611 ^{a)}	533 ^{a)}
$r_0(C-X)/\text{\AA}$ (c)	1,94	1,94	2,14	1,94	2,14
D^0/eV (d)	2,94	2,84	2,45	2,94	2,45
k (e)	0,20	0,24	0,27	0,20	0,27
$E_0 \times 10^2/eV$:					
Calc. (f)	20	10	1,6	20	1,6
Exp.	24 ^{g)}	12 ^{h)}	3,3 ⁱ⁾	20 ^{g)}	3,2 ^{j)}

(a)- de la ref. {23}; (b)- de la ref. {24}; (c)- de la ref. {25}; (d)- de las refs. {21,22}; (e)- valores obtenidos mediante la ecuación 15 de la ref. {22}; (f)- valores de la presente estimación; (g)- de la ref. (8); (h)- resultado de este trabajo; (i)- de las refs. {5,7}; (j)- de las refs. {6,7}.

Especialmente significativa es la concordancia teórica y experimental en el caso de las reacciones de bromuro de etilo, objeto del presente trabajo, y bromuro de metilo. La energía umbral predicha teóricamente para las reacciones de bromuro de metilo es aproximadamente un 100% mayor que la predicha para el caso del bromuro de etilo. Esta predicción se comprueba experimentalmente y, dada la similitud de ambas sustancias, no cabría esperar semejante diferencia si el umbral viniese dado por factores dinámicos (de masa) o estéricos.

6-RESUMEN DEL PRESENTE TRABAJO

En esta memoria se ha expuesto el estudio por haces moleculares de la reacción $C_2H_5Br + K \rightarrow BrK + C_2H_5\cdot$. Este estudio incluye los siguientes:

- Formación y caracterización de haces moleculares efusivos de K y supersónicos de C_2H_5Br (y de mezclas de C_2H_5Br con H_2 y He como gases transportadores).
- Choque de ambos haces y detección del producto BrK dispersado. Estudio de la distribución angular de BrK en el sistema del laboratorio.
- Obtención, mediante la convolución adecuada, de las distribuciones angular y de velocidades (aproximadas) de BrK en el sistema del centro de masas.
- Estudio de la variación de la sección eficaz reactiva en función de la energía del choque (función de excitación) en la zona de 0,1-1 eV. Determinación de la energía umbral para la reacción.
- Discusión de los resultados y comparación con otras reacciones de la familia. Deducciones sobre el mecanismo y dinámica de la reacción y comparación con modelos teóricos.

7-BIBLIOGRAFIA

- 1 - M.A.D. Fluendy & K.P. Lawley. "Chemical Applications of Molecular Beam Scattering". Chapman & Hall, London (1973)
- 2 - R.D. Levine & R.B. Bernstein. "Molecular Reaction Dynamics". Clarendon Press, Oxford (1974)
- 3 - R.B. Bernstein (Ed.). "Atom-Molecule Collision Theory" (A Guide for the Experimentalist). Plenum Press, N.Y.(1979)
- 4 - A.M. Rulis & R.B. Bernstein. J. Chem. Phys. 57, 5497 (1972)
ibid. Faraday Discuss. Chem. Soc., 55, 293 (1973)
- 5 - M.E. Gersh & R.B. Bernstein. J. Chem. Phys. 55, 4461 (1971)
- 6 - H.E. Litvak, A. González Ureña & R.B. Bernstein. J. Chem. Phys. 61, 738 (1974). ibid. 61, 4091 (1974)
- 7 - K.T. Wu, H.F. Pang & R.B. Bernstein. J. Chem. Phys. 69, 1064 (1978)
- 8 - H.F. Pang, K.T. Wu & R.B. Bernstein. J. Chem. Phys. 54, 2088 (1977)
- 9 - H.F. Pang. Ph. D. Thesis. The University of Texas. Austin (1978)
- 10 - K.T. Wu. J. Phys. Chem. 83, 1043 (1979)
- 11 - F.J. Aoiz, V.J. Herrero & A. González Ureña. Chem. Phys. 59, 61 (1981). ibid. Chem. Phys. Lett. 74, 398 (1980)
- 12 - F.J. Aoiz. Tesis Doctoral. Universidad Complutense, Madrid (1981)
- 13 - R.J. Hennessy, Y. Ono & J.P. Simons. Mol. Phys. 43, 181

(1981)

- 14 - R.J. Hennessy & J.P. Simons. Mol. Phys. 44, 1027 (1981)
- 15 - V.J. Herrero. Tesina de Licenciatura. Universidad Complutense (Madrid).
- 16 - V. Sáez. Tesina de Licenciatura. Universidad Complutense Madrid (1978) ..
- 17 - A. González Ureña & F.J. Aoiz. Chem. Phys. Lett. 51, 281 (1977)
- 18 - H. Kaplan & R.D. Levine. J. Chem. Phys. 63, 5064 (1975)
- 19 - G. Rotzoll, R. Viard & K. Schtúgerl. Chem. Phys. Lett. 35 353 (1975)
- 20 - R.B. Bernstein & B.E. Wilcomb. J. Chem. Phys. 67, 5809 (1977)
- 21 - V.E. Wentworth, R.S. Becker & R. Tung. J. Phys. Chem. 71 1652 (1967)
- 22 - W. E. Wentworth, R. George & H. Keith. J. Chem. Phys. 51 1791 (1969)
- 23 - G. Herzberg. "Molecular Spectra & Molecular Structure". Van Nostrand. N.Y. (1950)
- 24 - R. Gaufrés & M. Béjaud-Bianchi. Spectrochimica Acta 27A, 2249 (1971)
- 25 - Handbook of Chemistry & Physics. CRC Press, 54th Edition. Cleveland, Ohio (1974)



FUNDACION JUAN MARCH

SERIE UNIVERSITARIA

TITULOS PUBLICADOS

Serie Verde

(Matemáticas, Física, Química, Biología, Medicina)

- | | | | |
|----|--|----|---|
| 2 | Mulet, A.:
Estudio del control y regulación, mediante un calculador numérico, de una operación de rectificación discontinua. | 28 | Zugasti Arbizu, V.:
Analizador diferencial digital para control en tiempo real. |
| 4 | Santiuste, J. M.:
Combustión de compuestos oxigenados. | 29 | Alonso, J. A.:
Transferencia de carga en aleaciones binarias. |
| 5 | Vicent López, J. L.:
Películas ferromagnéticas a baja temperatura. | 30 | Sebastián Franco, J. L.:
Estabilidad de osciladores no sinusoidales en el rango de microondas. |
| 7 | Salvá Lacombe, J. A.:
Mantenimiento del hígado dador in vitro en cirugía experimental. | 39 | Blasco Olcina, J. L.:
Compacidad numerable y pseudocompacidad del producto de dos espacios topológicos. |
| 8 | Plá Carrera, J.:
Estructuras algebraicas de los sistemas lógicos deductivos. | 44 | Sánchez Rodríguez, L.:
Estudio de mutantes de saccharomyces cerevisiae. |
| 11 | Drake Moyano, J. M.:
Simulación electrónica del aparato vestibular. | 45 | Acha Catalina, J. I.:
Sistema automático para la exploración del campo visual. |
| 19 | Purroy Unanua, A.:
Estudios sobre la hormona Natriurética. | 47 | García-Sancho Martín, F. J.:
Uso del ácido salicílico para la medida del pH intracelular. |
| 20 | Serrano Molina, J. S.:
Análisis de acciones miocárdicas de bloqueantes Beta-adrenérgicos. | 48 | García García, A.:
Relación entre iones calcio, fármacos ionóforos y liberación de noradrenalina. |
| 22 | Pascual Acosta, A.:
Algunos tópicos sobre teoría de la información. | 49 | Trillas, E., y Alsina C.:
Introducción a los espacios métricos generalizados. |
| 25 | I Semana de Biología:
Neurobiología. | 50 | Pando Ramos, E.:
Síntesis de antibióticos aminoglicosídicos modificados. |
| 26 | I Semana de Biología:
Genética. | 51 | Orozco, F., y López-Fanjul, C.:
Utilización óptima de las diferencias genéticas entre razas en la mejora. |
| 27 | I Semana de Biología:
Genética. | | |

- 52 Gallego Fernández, A.:
Adaptación visual.
- 55 Castellet Solanas, M.:
Una contribución al estudio de las teorías de cohomología generalizadas.
- 56 Sánchez Lazo, P.:
Fructosa 1,6 Bisfosfatasa de hígado de conejo: modificación por proteasas lisosomales.
- 57 Carrasco Llamas, L.:
Estudios sobre la expresión genética de virus animales.
- 59 Afonso Rodríguez, C. N.:
Efectos magneto-ópticos de simetría par en metales ferromagnéticos.
- 63 Vidal Costa, F.:
A la escucha de los sonidos cerca de T_λ en el 4_{He} líquido.
- 65 Andréu Morales, J. M.:
Una proteína asociada a membrana y sus subunidades.
- 66 Blázquez Fernández, E.:
Desarrollo ontogénico de los receptores de membrana para insulina y glucagón.
- 69 Vallejo Vicente, M.:
Razas vacunas autóctonas en vías de extinción.
- 76 Martín Pérez, R. C.:
Estudio de la susceptibilidad magnetoeléctrica en el Cr_2O_3 policristalino.
- 80 Guerra Suárez, M.ª D.:
Reacción de Amidas con compuestos organoaluminicos.
- 82 Lamas de León, L.:
Mecanismo de las reacciones de iodación y acoplamiento en el tiroides.
- 84 Repollés Moliner, J.:
Nitrosación de aminas secundarias como factor de carcinogénesis ambiental.
- 86 II Semana de Biología:
Flora y fauna acuáticas.
- 87 II Semana de Biología:
Botánica.
- 88 II Semana de Biología:
Zoología.
- 89 II Semana de Biología:
Zoología.
- 91 Viéitez Martín, J. M.:
Ecología comparada de dos playas de las Rías de Pontevedra y Vigo.
- 92 Cortijo Mérida, M., y García Blanco, F.:
Estudios estructurales de la glucógeno fosforilasa b.
- 93 Aguilar Benítez de Lugo, E.:
Regulación de la secreción de LH y prolactina en cuadros anovulatorios experimentales.
- 95 Bueno de las Heras, J. L.:
Empleo de polielectrolitos para la floculación de suspensiones de partículas de carbón.
- 96 Núñez Alvarez, C., y Ballester Pérez, A.:
Lixiviación del cinabrio mediante el empleo de agentes complejantes.
- 101 Fernández de Heredia, C.:
Regulación de la expresión genética a nivel de transcripción durante la diferenciación de Artemia salina.
- 103 Guix Pericas, M.:
Estudio morfométrico, óptico y ultraestructural de los inmunocitos en la enfermedad celiaca.
- 105 Llobera i Sande, M.:
Gluconeogénesis «in vivo» en ratas sometidas a distintos estados tiroideos.
- 106 Usón Finkenzeller, J. M.:
Estudio clásico de las correcciones radiactivas en el átomo de hidrógeno.
- 107 Galián Jiménez, R.:
Teoría de la dimensión.
- 111 Obregón Perea, J. M.:
Detección precoz del hipotiroidismo congénito.

- 115 Cacicedo Egües, L.:
Mecanismos moleculares de acción de hormonas tiroideas sobre la regulación de la hormona tirótopa.
- 121 Rodríguez García, R.:
Caracterización de lisozimas de diferentes especies.
- 122 Carravedo Fantova, M.:
Introducción a las Orquídeas Españolas.
- 125 Martínez-Almoyna Rullán, C.:
Contribución al estudio de la Manometría Ano-rectal en niños normales y con alteraciones de la continencia anal.
- 127 Marro, J.:
Dinámica de transiciones de fase: Teoría y simulación numérica de la evolución temporal de aleaciones metálicas enfriadas rápidamente.
- 129 Gracia García, M.:
Estudio de cerámicas de interés arqueológico por espectroscopia Mössbauer.
- 131 García Sevilla, J. A.:
Receptores opiáceos, endorfinas y regulación de la síntesis de monoaminas en el sistema nervioso central.
- 132 Rodríguez de Bodas, A.:
Aplicación de la espectroscopía de RPE al estudio conformacional del ribosoma y el tRNA.
- 136 Aragón Reyes, J. J.:
Interacción del Ciclo de los Purín Nucleótidos con el Ciclo del Acido Cítrico en Músculo Esquelético de Rata durante el Ejercicio.
- 139 Genís Gálvez, J. M.:
Estudio citológico de la retina del camaleón.
- 140 Segura Cámara, P. M.:
Las sales de tiazolio ancladas a soporte polimérico insoluble como catalizadores en química orgánica.
- 141 Vicent López, J. L.:
Efectos anómalos de transporte eléctrico en conductores a baja temperatura.
- 143 Nieto Vesperinas, M.:
Técnicas de prolongación analítica en el problema de reconstrucción del objeto en óptica.
- 145 Arias Pérez, J.:
Encefalopatía portosistémica experimental.
- 147 Palanca Soler, A.:
Aspectos Faunísticos y Ecológicos de Carábidos Altoaragoneses.
- 150 Vioque Cubero, B.:
Estudio de procesos bioquímicos implicados en la abscisión de la aceituna.
- 151 González López, J.:
La verdadera morfología y fisiología de Azotobacter: células germinales.
- 152 Calle García, C.:
Papel modulador de los glucocorticoides en la población de receptores para insulina y glucagón.
- 154 Alberdi Alonso, M.^a T.:
Paleoecología del yacimiento del Neógeno continental de Los Valles de Fuentidueña (Segovia).
- 156 Gella Tomás, F. J.:
Estudio de la fosforilasa kinasa de hígado y leucocitos: purificación, características y regulación de su actividad.
- 157 Margalef Mir, R.:
Distribución de los macrofitos de las aguas dulces y salobres del E. y NE. de España y dependencia de la composición química del medio.
- 158 Alvarez Fernández-Represa, J.:
Reimplantación experimental de la extremidad posterior en perros.
- 161 Tomás Ferré, J. M.^a:
Secreción y reutilización de trifosfato de adenosina (ATP) por sinaptosomas colinérgicos.
- 163 Ferrándiz Leal, J. M.:
Estudio analítico del movimiento de rotación lunar.

- 164 Rubió Lois, M.; Uriz Lespe, M.ª J., y Bibiloni Rotger, M.ª A.:
Contribución a la fauna de esponjas del litoral catalán. Esponjas córneas.
- 165 Velasco Rodríguez, V. R.:
Propiedades dinámicas y termodinámicas de superficies de sólidos.
- 166 Moreno Castillo, I.:
Ciclo anual del zooplancton costero de Gijón.
- 168 Durán García, S.:
Receptores insulínicos en hipotálamo de rata: localización subcelular y mecanismo (s) de regulación.
- 169 Martínez Pardo, R.:
Estudio del mecanismo secretor de hormona juvenil en *oncopeltus fasciatus*.
- 171 García Jiménez, J.:
Fusariosis del gladiolo: un estudio preliminar.
- 173 Fernández Aláez, C.:
Análisis estructural en sabinares de la provincia de León.
- 174 Furio Egea, J.:
Citokinas en agrrios. Actividades endógenas, efectos fisiológicos y aplicaciones.
- 180 Moreno Rodríguez, J. M.:
Estudios ecológicos en jarales (*Cistion laurifolii*): Variación anual de algunos factores del entorno y manifestaciones fenológicas.
- 182 Pons Vallés, M.:
Estudios espectroscópicos de fosfolípidos polimerizables.

