

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS DOCTORAL

**Intensidades absolutas en infrarrojo de bandas  
fundamentales en derivados halogenados de metano**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Ricardo de la, Cierva**

Madrid, 2015

INTENSIDADES ABSOLUTAS EN INFRARROJO  
DE BANDAS FUNDAMENTALES  
EN DERIVADOS HALOGENADOS DEL METANO



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324472316

TJ  
544  
CIE

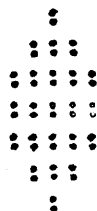
M E M O R I A

presentada para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

por

Ricardo de la Cierva



b 16342859  
i 36104899

Madrid

Diciembre 1.957

-----

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID  
Facultad de Ciencias Químicas  
BIBLIOTECA  
Nº Registro...3.3.3.12.....

INTENSIDADES ABSOLUTAS EN INFRARROJO DE BANDAS FUNDAMENTALES EN DERIVADOS HALOGENADOS DEL METANO

I N D I C E

INTRODUCCION

I.-METODOLOGIA EXPERIMENTAL

(A) ESPECTROS Y ESPECTROGRAFOS DE INFRARROJO	
a) Generalidades.....	5
b) Espectros de vibración-rotación.....	6
c) Características del espectrógrafo usado..	8
(B) METODO DE MEDIDA DE INTENSIDADES ABSOLUTAS	
a) Teoría de la extrapolación de la intensidad aparente.....	10
b) Propiedades de la intensidad aparente	13
c) Influencia de la presión y de la abertura de rendija.....	15
(C) DESCRIPCION DE LA TECNICA ADOPTADA	
a) Generalidades.....	20
b) Células de absorción y obtención de cristales sintéticos.....	22
c) Medida de la presión.....	24
d) Medida de la transmisión.....	26
e) Realización de una medida y correcciones necesarias.....	27
(D) OBTENCION Y PURIFICACION DE SUSTANCIAS	
a) Propiedades físicas y químicas.....	34
b) Fluoroformo.....	36
c) Cloroformo.....	37
d) Trifluorclorometano.....	37
e) Fluortriclorometano.....	38

II.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

(A) FLUOROFORMO	
a) Pruebas previas.....	40
b) Banda fundamental $\nu_1$ .....	42
c) Banda fundamental $\nu_2, \nu_5$ .....	53
d) Banda fundamental $\nu_3$ .....	61
e) Banda fundamental $\nu_4$ .....	71
f) Banda fundamental $\nu_6$ .....	78

B) CLOROFORMO		
a)	Pruebas previas.....	86
b)	Banda fundamental $\nu_1$ .....	90
c)	Banda fundamental $\nu_2$ .....	94
d)	Banda fundamental $\nu_3$ .....	98
e)	Banda fundamental $\nu_4$ .....	103
C) TRIFLUORCLOROMETANO		
a)	Pruebas previas.....	109
b)	Banda fundamental $\nu_1$ .....	111
c)	Banda fundamental $\nu_2$ .....	116
d)	Banda fundamental $\nu_3$ .....	122
e)	Banda fundamental $\nu_4$ .....	124
D) TRICLOROFLUORMETANO		
a)	Pruebas previas.....	129
b)	Banda fundamental $\nu_1$ .....	132
c)	Banda fundamental $\nu_2$ .....	134
d)	Banda fundamental $\nu_3$ .....	138
e)	Banda fundamental $\nu_4$ .....	138
E)	PRECISION DE LAS MEDIDAS .....	142

### III.- INTERPRETACION DE RESULTADOS

#### A) RELACION DE LA INTENSIDAD ABSOLUTA CON LA VARIACION DEL MOMENTO DIPOLAR

a)	Probabilidades de tránsito.....	146
b)	Relación con las medidas de intensidades.....	146
c)	Intensidades de las bandas fundamentales de vibración-rotación.....	147

#### B) INTERPRETACION DE LAS INTENSIDADES EN RELACION CON LAS PROPIEDADES POLARES DE LA MOLECULA

a)		
a)	Cálculo general de las coordenadas normales.....	150
b)	Estudio general de las vibraciones normales en moléculas del tipo $CX_3Y$ .....	154
c)	Coordenadas normales del $CHF_3$ .....	162
d)	Coordenadas normales del $CHCl_3$ .....	171
e)	Coordenadas normales del $CF_2Cl_2$ .....	172
f)	Coordenadas normales del $CF_3Cl$ .....	177

g) Variación del momento dipolar con las distorsiones moleculares.....	179
h) Discusión de los resultados obtenidos	184
CONCLUSIONES .....	191
BIBLIOGRAFIA.....	195

---

**I N E R • D U C C I O N**

La correlación de las intensidades, absolutas de las bandas de vibración-rotación en infrarrojo y Raman con la polaridad y polarizabilidad, respectivamente, de los enlaces correspondientes, es de gran interés para el conocimiento de la estructura molecular. No obstante, y a pesar del gran desarrollo desde hace años, adquirido por la Espectroscopia Infrarroja, son muy pocos los trabajos dedicados a la medida de intensidades absolutas, debido, principalmente, a las dificultades experimentales.

La mayoría de los trabajos de infrarrojo, hasta época muy reciente, centraban su atención en la medida de las frecuencias de las bandas de vibración, que dependen de las fuerzas interatómicas y configuración molecular y son suficientes para esclarecer las propiedades geométrico-estructurales de las moléculas investigadas. La intensidad de una banda de absorción en infrarrojo, por el contrario, es función de la variación del momento dipolar y, por lo tanto, de la modificación de la configuración electrónica de la molécula al ejecutar esta una vibración. Las medidas de intensidades permiten, por consiguiente, deducir ciertas conclusiones sobre las propiedades eléctricas de las moléculas, cosa que no puede hacerse a partir de las frecuencias de las bandas de su espectro. En particular, puede obtenerse un conocimiento del efecto que, sobre la estructura electrónica molecular o de un determinado enlace, producen ciertos desplazamientos de las posiciones nucleares de equilibrio.

A partir de 1946, en que Wilson y Wells (1) hacen un estudio teórico del método de medida de intensidades absolutas, empezó a adquirirse este campo de la Espectroscopia Infrarroja la consideración que merece y en los últimos años se ha llevado a cabo una notable labor tanto en la medida como en la interpretación de las intensidades absolutas de bandas de absorción en infrarrojo.

La intensidad de una banda de vibración depende directamente de la magnitud  $(\partial \mu / \partial Q_i)$ . (2), es decir, del valor en la posición de equilibrio de la derivada del momento dipolar total de la molécula,  $\mu$ , respecto a la coordenada normal correspondiente,  $Q_i$ . En un cierto número de recientes estudios (3), se ha interpretado dicha magnitud en función de las propiedades polares de los enlaces: momentos de enlace,  $\mu$ , y su variación con la distancia de enlace,  $\partial \mu / \partial r$ , que contribuyen al cambio en el momento dipolar total cuando los enlaces individuales se flexionan y estiran, respectivamente.

La importancia en Química Física de la determinación de momentos de enlace y de sus derivadas estriba en la posibilidad de analizar estas magnitudes mediante las

actuales teorías del enlace químico. Los resultados se han interpretado, en general, mediante el modelo molecular de momentos dipolares de enlace independientes, con la hipótesis de que la variación de dichos momentos parciales tiene la misma dirección del enlace en las vibraciones de tensión y es perpendicular a él en las de flexión. Entre otras cosas(4), el hecho de que un mismo momento de enlace resulte de distinto valor cuando se calcula a partir de diferentes modos de vibración, indica que algo tan simple no es siempre satisfactorio. Es interesante, por consiguiente continuar calculando valores de  $\mu$  y  $\partial\mu/\partial r$  en diferentes enlaces y relacionar estas magnitudes con la restante información sobre estructura molecular. Ahora bien, mientras que los valores absolutos de las magnitudes  $\mu$  y  $\partial\mu/\partial r$  son importantes en cuanto constituyen valiosos datos adicionales sobre la naturaleza del enlace químico, es más fácil de interpretar una serie de valores de dichas magnitudes correspondiente a un conjunto de moléculas análogas.

Teniendo en cuenta todo lo anterior fueron elegidos para el presente trabajo los siguientes derivados halogenados del metano:  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}$  y  $\text{CFCl}_3$ . Esta serie de moléculas presenta, además, la ventaja de ser de interés actual en relación con los recientes estudios realizados sobre los enlaces C-H, C-F y C-Cl, y por otra parte, en dichas moléculas, pueden determinarse con razonable exactitud las funciones de energía potencial, que gobiernan las vibraciones moleculares, requisito indispensable para la interpretación de las intensidades absolutas.

La presente Memoria consta de tres partes fundamentales. En la primera, se describe brevemente el método experimental de medida, basado en el trabajo de Wilson, y Wells, del que se ha hecho recientemente en nuestra Sección una discusión crítica general(5). En la segunda parte, se expone, en forma muy resumida, la realización de las medidas y los resultados obtenidos para todas las bandas fundamentales, situadas por encima de  $400 \text{ cm}^{-1}$  (límite espectral inferior de nuestro espectrógrafo), en la serie de compuestos indicados anteriormente. Por último, en la tercera parte, después de realizado el cálculo de las coordenadas normales en cada molécula, se interpretan las intensidades absolutas de sus bandas fundamentales en función de las propiedades polares de los correspondientes enlaces.

I.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

## A) ESPECTROS Y ESPECTÓGRAFOS DE INFRARROJO

### a) Generalidades

Antes de entrar en la discusión del método experimental utilizado para la medida de intensidades absolutas de bandas de vibración-rotación en infrarrojo, y de los resultados obtenidos para algunos derivados halogenados del meta-no, creemos conveniente, en primer lugar, dar unas breves indicaciones acerca de los espectros y espectrógrafos de infrarrojo, que ayudaran a comprender los siguientes capítulos de esta Memoria. Por tanto esta primera parte además de elemental será muy incompleta, pues nos limitaremos tan sólo a los aspectos más relacionados con las medidas de intensidades absolutas. Un tratamiento más completo puede verse por ejemplo en (6) (7) (8) (9) (10).

Como es sabido, la energía interna de una molécula está restringida a una serie de niveles discretos o estados estacionarios y una transición de la molécula desde uno de estos estados estacionarios a otro da lugar a la emisión o absorción de radiación. La interpretación de los espectros moleculares lleva consigo, por lo tanto, un conocimiento de dichos estados de energía y de las reglas de selección que rigen los transi-  
tos entre ellos. Sabemos que la energía interna de una molécula se debe al movimiento de los electrones, a las vibraciones mutuas de los núcleos atómicos y a la rotación en conjunto de la molécula. La interacción entre estos tres movimientos es, en la mayoría de los casos, despreciable, por lo que estas tres clases de energía pueden, en primera aproximación, ser cuantizadas separadamente, dando así lugar a tres tipos de espectros moleculares: electrónicos, de vibración y de rotación. Los estados de energía electrónicos están normalmente a unos pocos electronvoltios (  $\sim 100$  Kcal/mol ) por encima del estado fundamental, por lo que los espectros electrónicos aparecen en la zona visible y ultravioleta del espectro. Por el contrario, los niveles de energía de vibración y de rotación están situados, respectivamente, a unas décimas y a unas centésimas de electronvoltio sobre los correspondientes estados fundamentales, con lo que los espectros debidos a cambios de la energía de vibración o rotación de las moléculas aparecen en la región infrarroja del espectro; los primeros entre 1 y 30 micras y los últimos desde unas 30  $\mu$  hasta la región de microondas (por encima de 500  $\mu$ ).

La radiación infrarroja, de acuerdo con su naturaleza electromagnética, cumple con la relación  $\lambda \bar{\nu} = c$  siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación en cm:  $\bar{\nu}$  la frecuencia en ciclos por segundo y  $c$  la velocidad de la

luz en cm/seg. Para describir la posición de una radiación determinada, en el espectro infrarrojo, se utilizan indistintamente dos unidades: la micra,  $\mu$ , unidad de longitud de onda ( $1 \mu = 10^{-4} \text{ cm} = 10^4 \text{ \AA}$ ) y el  $\text{cm}^{-1}$ , unidad del número de ondas por centímetro,  $\nu$ , inverso de la longitud de onda:

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = 10^4 / \lambda (\mu)$$

El uso del número de ondas, llamado también muchas veces frecuencia, es muy general, por ser proporcional a la verdadera frecuencia ( $\nu = c\nu$ ) y ser un número mucho más manejable.

### b) Espectros de vibración-rotación.

Las moléculas no son estructuras rígidas sino más o menos elásticas, de forma que los núcleos de los átomos componentes pueden experimentar pequeños desplazamientos o vibraciones de su posición de equilibrio, que están compensados por los correspondientes cambios en la distribución electrónica. Las vibraciones nucleares se hacen mayores cuando la molécula absorbe energía p. ej. en forma de radiación y puede llegar un momento en que sean tan grandes que la molécula se disocie. Un tratamiento riguroso de la absorción de radiación consistiría en relacionar las distancias internucleares con la distribución electrónica. Pero antes las dificultades matemáticas insuperables de ese tratamiento hay que utilizar un modelo de molécula formada por los átomos sujetos por fuerzas elásticas.

En el caso de moléculas diatómicas basta una sola fuerza interatómica para describir las propiedades elásticas de la molécula. En las moléculas poliatómicas son necesarias numerosas fuerzas para el mismo fin. En las moléculas diatómicas el único desplazamiento posible de los átomos da lugar a una fuerza en la misma dirección del desplazamiento y dirigida hacia la posición de equilibrio. En las moléculas poliatómicas pueden producirse desplazamientos atómicos que dan lugar a fuerzas con distinta dirección que dicho desplazamiento. Por ello una molécula poliatómica puede tener un número infinito de vibraciones diferentes. Sin embargo, dichas vibraciones no son independientes y todas ellas pueden obtenerse mediante la superposición de un número limitado de vibraciones independientes que reciben el nombre de vibraciones normales o fundamentales.

Su número, en el caso general de moléculas poliatómicas con N átomos, es  $3N-6$ .

Una vibración normal puede definirse como aquella en que todos los átomos se mueven en línea recta de una manera armónica. Esto supone que la elongación,  $q_i$ , desde la posición de equilibrio, viene dada por  $q_i = q_{i0} \text{ Sen } \nu t$ . La frecuencia y fase no varían, aunque sí puede la amplitud. Se admite que las fuerzas interatómicas son armónicas. La condición de --

armonicidad para un movimiento armónico simple

$$F_i = -4\pi^2 \nu^2 m_i q_i$$

, donde  $F_i$  es la fuerza de restauración, tiene entonces que verificarse para todos los átomos con la misma frecuencia, lo que se expresa mediante un sistema de ecuaciones lineales y homogéneas cuyo determinante de coeficientes ha de ser cero para que se pueda llegar a una solución. Así para ciertas frecuencias definidas por las condiciones:

$$\lambda = 4\pi^2 \nu^2$$

$$\begin{vmatrix} a_{11} - m_1 \lambda & a_{12} & a_{13} & \dots & a_{1N1} \\ a_{21} & a_{22} - m_2 \lambda & a_{23} & \dots & a_{2N2} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - m_3 \lambda & \dots & a_{3N3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & a_{N3} & \dots & a_{NN} - m_N \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (I-1)$$

es posible que todos los átomos ejecuten <sup>un</sup> movimiento armónico simple, es decir la molécula ejecutará una vibración normal. En la ecuación (I-1) llamada ecuación secular del problema,  $m_1 = m_2 = m_3$  es la masa del 1er. átomo, etc., son las llamadas constantes de fuerza.  $a_{11}, a_{12}, \dots$

A partir de los valores hallados con la ecuación secular puede también determinarse la forma de cada una de las vibraciones normales, es decir las relaciones entre los respectivos componentes de las amplitudes para los distintos átomos. Un estudio de las raíces de la ecuación secular nos lleva a la distinción entre vibraciones normales no genuinas o de traslación y rotación (correspondientes a las seis raíces nulas de la ecuación), vibraciones normales genuinas (correspondientes a las  $3N-6$  ó  $3N-5$  raíces reales y diferentes de cero). Entre éstas puede haber algunas vibraciones normales degeneradas (correspondientes a las raíces múltiples).

El movimiento general, más complicado, de una molécula poliatómica, puede obtenerse por superposición de todas las vibraciones normales con amplitud y fases diferentes. En realidad una molécula puede ejecutar simultáneamente diversas vibraciones normales sin que éstas se perturben entre sí.

Si el momento dipolar de una molécula cambia durante una vibración molecular, se produce un campo eléctrico que

varía periódicamente y tiene lugar una emisión o absorción de la radiación, de esa frecuencia. Cuando las vibraciones de una molécula sean puramente armónicas, la independencia de las vibraciones normales se traduce en la aparición en el espectro de bandas de absorción correspondientes a las frecuencias de las vibraciones normales. Si, por el contrario, existe anarmonicidad mecánica o eléctrica, aparecerán además los sobretonos y tonos de combinación.

El tratamiento mecanocuántico se hace convenientemente transformando las coordenadas de desplazamiento  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}$  mediante una substitución lineal ortogonal en las llamadas coordenadas normales, que hacen desaparecer los productos cruzados en la expresión de la energía potencial sin introducirlos en la de la cinética. El tratamiento mecanocuántico que consiste en la solución de la ecuación de ondas

$$H\psi = E\psi \quad (1-2)$$

llega en definitiva, lo mismo que la Mecánica clásica, a que el movimiento de vibración de una molécula puede ser considerado, en primera aproximación, como una superposición de  $3N-6$  movimientos armónicos simples, vibraciones normales, en las  $3N-6$  coordenadas normales.

Cuando se tiene en cuenta la rotación de las moléculas, aparece la estructura fina de rotación característica de las bandas de vibración, para cuyo estudio nos remitimos a (11) (12) (6) y (7)

### c) Características del espectrógrafo utilizado.

En este apartado intentaremos exponer sumariamente las características fundamentales del espectrógrafo utilizado, que tienen interés para comprender después el estudio teórico y la realización práctica de las medidas de intensidades de las bandas de absorción. Una exposición más completa puede verse, por ejemplo, en (6) y (11).

El espectrógrafo que hemos utilizado para la determinación de las intensidades es de tipo simple y doble paso. Modelo 112 de la casa Perkin-Elmer.

La fuente de radiación es un globo, pequeño cilindro de carburo de silicio, de temperatura de operación de unos  $1200^\circ\text{C}$  cuyas características de emisión de un espectro continuo de frecuencias se aproximan a las del cuerpo negro.

Un aumento en la temperatura de operación no es conveniente, por ser el origen del error llamado de luz falsa.

El sistema dispersivo del tipo monocromador, per-

mite que el rayo seleccionado pase cuatro veces a través del prisma, lo que se consigue con un montaje de Littrow, y la influencia de la luz difusa se elimina mediante una interrupción alternativa de la radiación que la transforma en modulada.

Se llama anchura de rendija espectral a la mitad del intervalo de frecuencias que pasa por la rendija de salida. La fracción de intensidad, que llega al detector, de las imágenes formadas por frecuencias próximas, a uno y otro lado de  $\nu'$  (frecuencia de la imagen que coincide exactamente con la rendija de salida), va disminuyendo, hasta anularse para aquellas frecuencias que producen las imágenes justamente fuera de los bordes de la rendija de salida. Si representamos dicha fracción de intensidad en función de  $\nu$  se obtiene una gráfica aproximadamente con vértice para la frecuencia  $\nu'$  y de base  $\Delta\nu$ . A esta función se le da el nombre de función de rendija.

La energía que pasa por la rendija de salida e incide sobre el detector es proporcional al cuadrado de la anchura de rendija.

El detector del espectrógrafo es un termopar que puede detectar una energía mínima del orden de  $1 \cdot 10^{-9}$  J. Un detector así, de tipo radiométrico, es excelente en cuanto a la proporcionalidad de respuesta, respecto a la energía recibida, y por otra parte responde por igual a todas las frecuencias características.

Inherentemente al detector existe un nivel de ruido de voltaje, fluctuación de potencial que produce de por sí con independencia de la radiación que le llega directa o indirectamente.

El tiempo de respuesta del detector utilizado es muy breve: origina una señal del 75 % de la de equilibrio cuando la radiación es interrumpida a 13 ciclos por segundo. Esta señal modulada a baja frecuencia, es amplificada por un sistema sintonizado a dicha frecuencia y de bajo nivel de ruido, lo que se consigue con varias etapas de amplificación sintonizadas, la primera y más importante de las cuales consiste en un transformador preamplificador.

El registro gráfico, al que se lleva la señal amplificada, es de la casa Leeds y Northrup, y tiene una velocidad de respuesta muy buena, de unos dos segundos para toda la escala.

El espectrógrafo dispone de las cuatro variables de operación siguientes:

- (1) Anchura de rendija, variable de 0 a 2 mm. y que puede determinarse con la precisión de una micra.
- (2) Velocidad de respuesta del amplificador. Se dispone de 4 velocidades, numeradas del 1 al 4, siendo la primera unas 16 veces mayor que la cuarta. Los niveles de ruido correspondientes son  $8 \cdot 10^{-9}$  y  $2 \cdot 10^{-9}$  voltios respectivamente.
- (3) Velocidad de registro. El espectro puede obtenerse con tres velocidades diferentes, que están en la relación 1: 2: 4.

\* triangular

(4) Amplificación. El factor de amplificación puede ser variado en un amplio intervalo, de forma que cualquier señal del detector pueda registrarse utilizando la anchura máxima del papel del registro. El factor de amplificación no modifica la relación señal a ruido ni la resolución.

El control de frecuencia del espectrógrafo se ha calibrado por comparación con las frecuencias de las líneas de rotación de las bandas de las siguientes sustancias:

HCl, HBr, CH<sub>4</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>.

que están muy bien determinadas y pueden considerarse como patrones para los espectrógrafos de prisma.

## B) METODO DE MEDIDA DE INTENSIDADES ABSOLUTAS.

a) Teoría de la extrapolación de la intensidad aparente.

La intensidad absoluta o intensidad de absorción integrada de una banda de vibración-rotación, A, se define, como es sabido, por la expresión

$$A \equiv \int_b \alpha_\nu d\nu = \frac{1}{pL} \int_b \ln \frac{I_0}{I} d\nu \quad (I-3)$$

donde  $\alpha_\nu$  es el coeficiente de absorción, para presión unidad, a la frecuencia  $\nu$ , y la integración se extiende a todo el intervalo de frecuencias cubierto por la banda (lo que indicamos añadiendo el subíndice b al símbolo de integración); I es la intensidad de la radiación monocromática de frecuencia  $\nu$ , transmitida por una célula de longitud L, que contiene un gas a la presión p, e  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente.

La determinación de la intensidad absoluta de una banda sería inmediata si fuese posible medir experimentalmente  $I_\nu / I_0$  para cada frecuencia  $\nu$ , esto es, si el poder de resolución del espectrógrafo fuese infinito. En realidad, los espectrógrafos no miden  $I_\nu(\nu)$  o  $I(\nu)$  para una frecuencia única, sino integrales de intensidades dentro de un intervalo de frecuencias, dadas por las expresiones:

$$\begin{aligned} T_0(\nu) &= \int I_\nu(\nu) g(\nu, \nu') d\nu \\ T(\nu) &= \int I_0(\nu) e^{-\nu p L} g(\nu, \nu') d\nu \end{aligned} \quad (I-4)$$

donde  $T_0(\nu')$  y  $T(\nu')$  son las intensidades aparentes registradas por el espectrógrafo para una lectura  $\nu'$ , que representa la frecuencia central de la radiación emergente por la rendija de salida, y  $g(\nu, \nu')$ , característica del espectrógrafo y comúnmente llamada función de rendija, es la fracción de radiación de frecuencia  $\nu$  que registra el instrumento cuando su lectura es  $\nu'$ . La integración se efectúa para todos los valores de  $\nu$  para los que la función  $g(\nu, \nu')$  es distinta de 0 que son, con muy buena aproximación, los comprendidos entre  $\nu' - \Delta\nu$  y  $\nu' + \Delta\nu$ , siendo  $\Delta\nu$  la anchura espectral de rendija utilizada en el espectrógrafo. A este intervalo, de amplitud  $2\Delta\nu$ , le llamamos intervalo de rendija.

Wilson y Wells (1) han demostrado que si la intensidad incidente  $I_0$  no varía rápidamente en el intervalo de rendija, y si o bien el coeficiente de absorción  $\mu$  es constante en dicho intervalo, o el poder de resolución es constante en toda la banda, es decir, si  $g(\nu, \nu') = g(\nu - \nu')$  y si  $g(\nu - \nu') = g(\nu' - \nu)$ , esto es, la función de rendija es una función simétrica, entonces,

$$\lim_{pL \rightarrow 0} B = A \quad (I-5)$$

Siendo B el coeficiente de absorción integrado o intensidad aparente de la banda, magnitud medible dada por

$$B = \frac{1}{pL} \int_b \ln \frac{T_0(\nu')}{T(\nu')} d\nu' \quad (I-6)$$

Por consiguiente, puede obtenerse el valor de la intensidad absoluta, A, midiendo B para una serie de valores de  $pL$  y extrapolando para  $pL = 0$ . Para evitar el tener que realizar medidas hasta valores muy bajos e impracticables de  $pL$ , antes de poder estimar bien el límite de B, se elimina la estructura fina de rotación mediante una presión suficientemente elevada de un gas extraño no absorbente. Este método, llamado a veces de Wilson y Wells, es el normalmente utilizado en la determinación de intensidades absolutas, en infrarrojo, de bandas de vibración-rotación. Sin embargo, las hipótesis fundamentales de la demostración de Wilson y Wells no se cumplen satisfactoriamente en muchos casos. Por una parte,  $\alpha$ , no puede considerarse constante en el intervalo de rendija normalmente utilizado, ni aun empleando presiones ensanchadoras muy elevadas. Por otra parte, la hipótesis alternativa de que el poder de resolución sea constante en todo

la banda, está lejos de la realidad, especialmente en bandas anchas.

Recientemente J. Morcillo, J. Fernández Biarge y J. Herranz (5) han examinado esta cuestión en terminos mas generales y han concretado las condiciones realmente necesarias para que se cumpla la ecuación (I-5). Se ha encontrado así que la condición suficiente para demostrar dicha ecuación es la invariación del área de absorción,  $pL C$ , con el poder de resolución, es decir que

$$pL C \equiv \int_b \frac{T_0 - T}{T_0} dv' = \int \frac{I_0 - I}{I_0} dv \quad (I-7)$$

Esta invariación del área de absorción con el poder de resolución es bien conocida, y diversos autores han discutido el problema, pero presuponen siempre, lo mismo que Wilson y Wells, una función simétrica de rendija y poder de resolución constante sobre la anchura de la banda.

En el trabajo citado (5) se demuestra la ecuación (I-7) admitiendo condiciones mucho menos exigentes, que se satisfacen normalmente.

Una vez demostrada la ecuación (I-7) es fácil ver que el límite de B, cuando  $pL \rightarrow 0$ , es igual a la intensidad absoluta. En efecto,

$$\begin{aligned} \lim_{pL \rightarrow 0} B &= \lim_{pL \rightarrow 0} \frac{1}{pL} \int_b \ln \frac{T(v')}{T_0} dv' = \lim_{pL \rightarrow 0} \frac{1}{pL} \int_b \left[ 1 - \frac{T(v')}{T_0} \right] dv' = \\ &= \lim_{pL \rightarrow 0} \frac{1}{pL} \int_b (1 - e^{-\alpha v pL}) dv = \int_b \alpha v dv \equiv A \end{aligned}$$

(I-8)

En donde hemos hecho uso de la equivalencia de los infinitésimos  $\ln (T_0/T)$  y  $1 - (T/T_0)$ . En (I-8), teniendo en cuenta la definición de C (I-7) está implícita también la igualdad

$$\lim_{pL \rightarrow 0} C = A \quad (I-9)$$

Propiedad que ha sido utilizada por Bourgin y otros autores (13), para determinación de intensidades absolutas por medidas de áreas de absorción. Por otra parte, como ya hicie-

rom ver Wilson y Wells (1), B es siempre mayor que C para todo valor de pL, lo que se deduce inmediatamente de (1-8) teniendo en cuenta la conocida desigualdad  $-\ln X > 1 - X$

b) Propiedades de la intensidad aparente

Puede demostrarse que A es siempre mayor que B, con lo cual quedará probado que el método de Wilson y Wells, como supusieron estos autores sin demostración, es mejor que el método de Bourgin (medida de áreas de absorción) pues si

$$A \gg B \gg C$$

naturalmente, B tendrá más rápidamente que C a su límite A. Para obtener este límite con aceptable exactitud es necesario, en general, realizar medidas de C para valores extremadamente pequeños de pL, lo que ocasiona una gran imprecisión en los valores de C así obtenidos.

La desigualdad  $A > B$  es consecuencia de ser B una función monótona decreciente de pL. Para demostrar esto comenzaremos por calcular la derivada de B respecto a pL en la expresión (1-6), de definición de B. Se obtiene:

$$\frac{dB}{d(pL)} = \frac{1}{(pL)^2} \int_b \left( \ln \frac{T}{T_0} - pL \frac{T'}{T} \right) dv' \quad (I-10)$$

Donde, para abreviar, hemos escrito T, T<sub>0</sub> y T' en lugar de T(v'), T<sub>0</sub>(v) y dT(v') / d(pL), respectivamente.

La función B será monótona decreciente si su derivada es negativa o nula para todo valor de pL, es decir si, según (1-10) es

$$\frac{T}{T_0} \leq e^{pL} \frac{T'}{T} \quad (I-11)$$

Para abreviar, utilizaremos la siguiente notación:

$$\xi \equiv d_v pL \quad \theta = I_0 \nu \Omega(\nu, e) \quad (I-12)$$

siendo  $\Omega(\nu, e)$  la función de rendija, que se ajusta, con gran aproximación, a las condiciones de trabajo del espectrógrafo. En dicha función  $e = \psi(\nu) - \psi(\nu')$  siendo  $\psi(\nu)$  la función de la dispersión lineal en el plano focal; su derivada es la que se llama dispersión lineal.

Con esta notación, las expresiones (I-4), para I

intensidades registradas por el espectrógrafo:

$$T_0(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\nu) \Omega(\nu, \epsilon) d\nu$$

$$T(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I_0(\nu) e^{\alpha \nu pL} \Omega(\nu, \phi) d\nu$$

quedan en la forma

$$T_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \theta d\nu \quad T = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\epsilon} \theta d\nu \quad (\text{I-13})$$

$$pL T' = - \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon e^{-\epsilon} \theta d\nu \quad (\text{I-14})$$

La desigualdad (I - 11) puede ponerse en la forma

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\epsilon} \theta d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} \theta d\nu} \leq \exp \left( \frac{- \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon e^{-\epsilon} \theta d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\epsilon} \theta d\nu} \right) \quad (\text{I-15})$$

O, lo que es lo mismo, (introduciendo en el denominador del primer miembro  $e^{\epsilon}$ ,  $e^{-\epsilon} = 1$  y tomando recíprocos)

$$\frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{\epsilon} \theta e^{-\epsilon} d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} \theta e^{-\epsilon} d\nu} \geq \exp \left( \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e \theta e^{-\epsilon} d\nu}{\int_{-\infty}^{\infty} \theta e^{-\epsilon} d\nu} \right) \quad (\text{I-16})$$

Esta desigualdad expresa sencillamente que

$$\bar{e}^{\epsilon} \geq e^{\bar{\epsilon}} \quad (\text{I-17})$$

tomando los valores medios respecto a una distribución dada por la función de peso  $\theta e^{\epsilon}$ . Ahora bien, la desigualdad (I-17) es una consecuencia inmediata de la concavidad de la curva re-

representativa de la función  $\epsilon^L$ , cualquiera que sea la función de peso (positiva) adoptada para calcular los valores medios.

Queda así demostrado que B es una función monótona decreciente de pL y, por lo tanto, inferior siempre a su límite A. Como ya hemos dicho, resulta, pues, más ventajosa la medida de intensidades aparentes que la de áreas de absorción para la determinación de intensidades absolutas. Asimismo al ser siempre B menor que A, no es posible, con la medida de la intensidad aparente de una banda de absorción, a una sola presión parcial del gas problema, como hizo Bartholomé (14), obtener el valor de la intensidad absoluta, aunque se emplee una presión ensanchadora muy elevada. Sin embargo, como veremos a continuación, el uso de una presión elevada de un gas extraño, para eliminar la estructura fina de rotación, es muy eficaz para realizar la extrapolación:

c) Influencia de la presión y de la abertura de rendijal

Es difícil discutir de forma general lo que le ocurre a la función B cuando se acerca a su límite A para  $pL \rightarrow 0$ , lo que sería muy interesante para conocer la exactitud teórica del método usual de medida de intensidades absolutas. Con este objeto vamos a calcular  $\left( \frac{dB}{d(pL)} \right)_{pL=0}$

lo que nos puede dar idea de la rapidez con que B alcanza su límite A.

Tomando límites en la expresión (I-10)

$$\lim_{pL \rightarrow 0} \frac{dB}{d(pL)} = \lim_{pL \rightarrow 0} \frac{1}{2pL} \left[ \int_b^{T''} \frac{T'}{T} dv' - \int_b^{T'} \frac{T'}{T} dv' - \int_b^{pL} \frac{T T'' - T'^2}{T^2} dv' \right] = \lim_{pL \rightarrow 0} \frac{1}{2} \int_b \frac{T T'' - T'^2}{T^2} dv'$$

(I-18)

en donde hemos puesto  $T''$  en lugar de  $dT'(v')/d(pL)$ .

Para abreviar utilizaremos la siguiente notación:

$$T(0) \equiv \lim_{pL \rightarrow 0} T = \lim_{pL \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \theta e^{-\alpha_{\nu} pL} d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} \theta d\nu$$

$$T'(0) \equiv \lim_{pL \rightarrow 0} T' = \lim_{pL \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} -\alpha_{\nu} \theta e^{-\alpha_{\nu} pL} d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} -\alpha_{\nu} \theta d\nu$$

$$T''(0) \equiv \lim_{pL \rightarrow 0} T'' = \lim_{pL \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{\nu}^2 \theta e^{-\alpha_{\nu} pL} d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{\nu}^2 \theta d\nu \quad (I-19)$$

Con esta notación puede escribirse I - 18 en la forma

$$\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0} = -\frac{1}{2} \int_b \left[ \frac{T''(0)}{T(0)} - \frac{T'(0)^2}{T(0)^2} \right] d\nu' \quad (I-20)$$

$T''(0)/T(0)$  es el valor medio de la fracción  $\alpha^2$  respecto de la distribución dada por la función de peso.

$$\theta \equiv I_0(\nu) \Omega(\nu, e) \quad (I-21)$$

(que depende de  $\nu'$  a través de  $e$ ); y  $T'(0)/T(0)$  es el valor medio de  $\alpha_{\nu}$ , respecto a la misma distribución. Teniendo esto en cuenta podemos escribir (I-20) en la forma

$$\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0} = -\frac{1}{2} \int_b (\bar{\alpha}_{\nu}^2 - [\bar{\alpha}_{\nu}]^2) d\nu' \quad (I-22)$$

El integrando es la dispersión de  $\alpha_{\nu}$  (calculada con la distribución  $\theta$ ) que, como es sabido, es siempre positiva. La derivada en el origen de  $B$  respecto de  $pL$  es, por lo tanto, negativa. La ecuación (I-22) nos indica, además, la dependencia de esta derivada de la dispersión de los valores de la función  $\alpha_{\nu}$ , es decir de la "suavidad" de esta función. Solamente si  $\alpha_{\nu}$  fuese siempre constante en el intervalo de banda, en el que  $\Omega(\nu, e)$  es distinto de cero, la dispersión sería siempre cero y se anularía la derivada de  $B$  respecto de  $pL$ , de acuerdo con la igualdad  $B = A$ , que puede demostrarse fácilmente en este caso. En rigor, esta condición no se puede cumplir pero cuanto más nos acerquemos a ella mejor se realizará la extrapolación. Esto es lo que en realidad se consigue cuando se elimina la estructura fina de rotación mediante una presión elevada de un gas no absorbente.

El uso de una elevada presión ensanchadora reduce grandemente el valor absoluto de la pendiente de  $B$  en el origen y hace la extrapolación mas fácil; pero aun en este caso las variaciones del coeficiente de absorción pueden todavía ser suficientemente grandes para causar diferencias notables entre A y B, y es necesario realizar medidas a valores muy bajos de  $pL$  para obtener buenos resultados en la extrapolación.

J. Morcillo y J. Herranz ( 15 ) han realizado un gran número de medidas de intensidad en la banda  $\nu_2$  del  $\text{SO}_2$  (fig. 1). En la figura sólo se representan algunas de estas medidas para mayor claridad; en ella puede verse la apreciable disminución de la pendiente en el origen con el aumento de presión ensanchadora. Por el contrario, la pendiente de las curvas a valores moderados de  $pL$  es casi independiente de la presión ensanchadora.

Por estas razones, una extrapolación realizada solamente con un pequeño número de medidas y hechas a valores bastante altos de  $pL$ , puede fácilmente conducir a una considerable subestimación de la intensidad, especialmente si se trata de bandas que contienen intensas ramas Q. Esto puede observarse claramente en la fig. 31. En la banda  $\nu_4$  del cloroformo la pendiente es prácticamente nula para valores de  $pL$  medios y altos, pero aumenta en los bajos; por lo tanto, mediante una extrapolación se obtiene un valor aproximadamente un 10% más bajo. Para otras bandas el error puede ascender hasta el 20 ó el 30%. Por el contrario, en la banda de la fig. 19 la pendiente es casi cero incluso para valores muy pequeños de  $pL$ . Como ejemplo, puede verse en la fig. 37, los resultados para las bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  del  $\text{CF}_4$  hasta valores extremadamente pequeños de  $pL$ . Para las mismas bandas en el  $\text{CF}_2$ , las pendientes de las curvas son bastantes inferiores debido al momento de inercia, bastante mayor, de esta molécula.

Todas estas bandas son muy intensas y en ellas es posible realizar medidas hasta valores muy bajos de  $pL$  y efectuar la extrapolación con aceptable garantía. Al contrario, la dificultad de medir pequeñas absorciones en infrarrojo, hace inciertos los resultados para bandas débiles. En este caso lo único posible es fijar con certeza el valor límite mínimo de la intensidad absoluta.

Vamos ahora a discutir brevemente la influencia de la anchura de rendija en las medidas de intensidad absolutas. Para ello consideremos su influencia en el valor

$$\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0}$$

Esta cuestión es muy complicada porque depende, en primer lugar, del tipo de función que sea  $\mathcal{A}$ , pero, puesto que las rendijas utilizadas son pequeñas, será aceptable encontrar un desarrollo en serie de  $\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0}$  Como resultado de este desarrollo en serie se obtiene,

$$\left[ \frac{dB}{d(pL)} \right]_{pL=0} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \left[ -\frac{(\alpha')^2}{6} (2a)^2 + \frac{(\alpha'')^2}{80} (2a)^4 + \dots \right] d\nu' \quad (I-23b)$$

Para aberturas de rendija muy pequeñas podemos tomar sólo el primer término de (I - 23), lo que nos indica que la pendiente en el origen de  $B$  que es siempre negativa, aumenta en valor absoluto proporcionalmente al cuadrado de la an-

$B \cdot 10^{-12} (\text{c/s}) \text{cm}^{-1}$

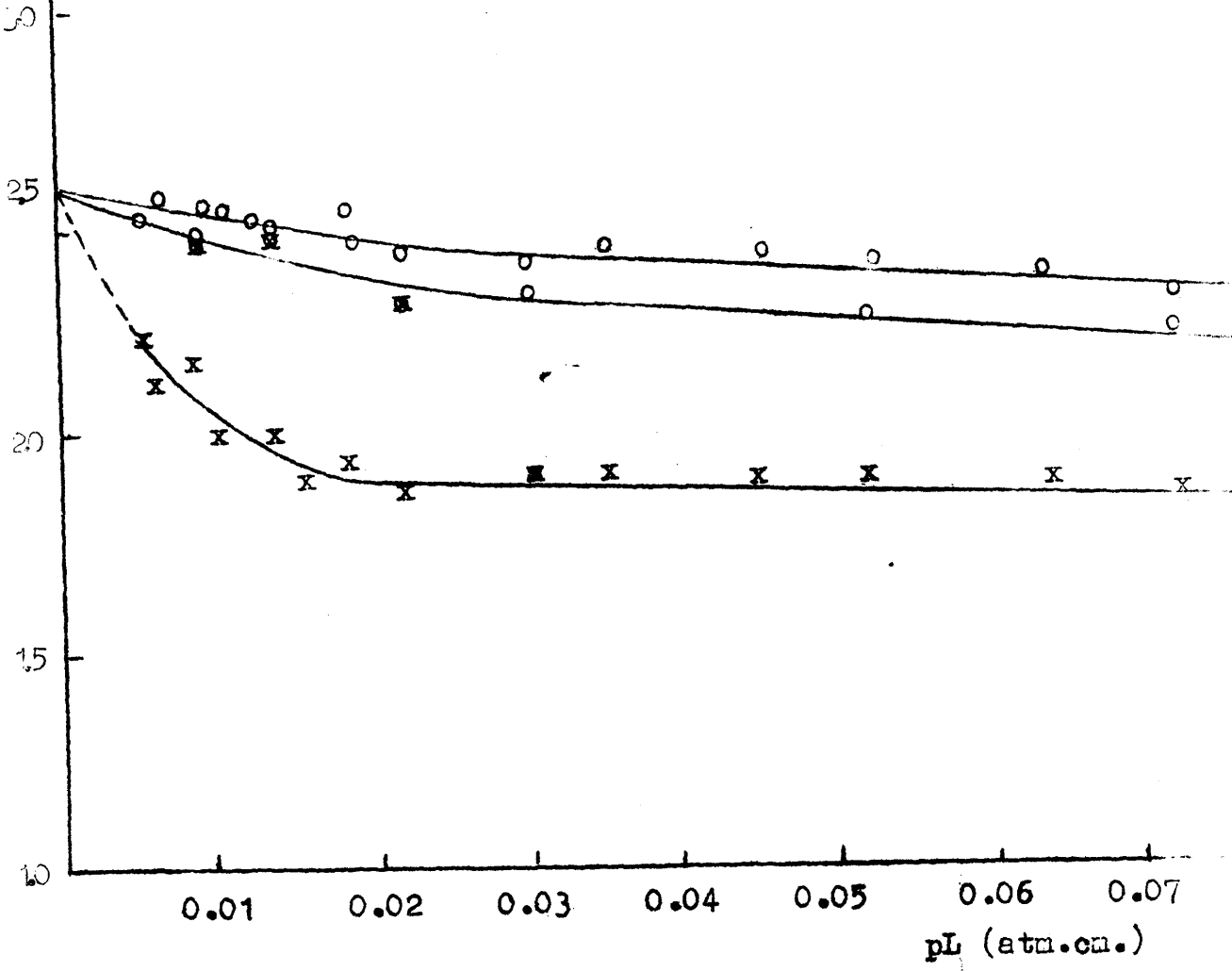


Fig. 1 - Representación de B frente a pL para la banda  $\nu_3$  del  $\text{SO}_2$

chura de rendija. Esta proporcionalidad se mantiene al abrir rendija, mientras pueda considerarse aproximadamente lineal la función  $\chi_{\mu}$  en el intervalo de rendija. A medida que va tomando importancia el segundo término de (I-23), de signo contrario al primero, la pendiente en el origen de B aumentará más lentamente que en el caso anterior.

Cuando en una banda está eliminada la estructura fina de rotación, la función  $\chi_{\mu}$  solo presenta suaves variaciones en el intervalo de rendija, con lo que basta en (I-23) con considerar el primero o los dos primeros términos, el valor de la pendiente en el origen de B aumenta casi proporcionalmente al cuadrado de la abertura de rendija, es decir que la extrapolación se efectuará bastante peor con rendijas anchas. Lo que sucede, por otra parte, en este caso, es que, al ser muy suaves las variaciones de  $\chi_{\mu}$ , su dispersión será muy pequeña (casi nula) y por lo tanto, el valor absoluto de la pendiente en el origen de B será también muy pequeño (I-22) y puede realizarse bien la extrapolación, aun empleando aberturas de rendija relativamente grandes. Por el contrario, cuando existe estructura fina de rotación,  $\chi_{\mu}$  tiene variaciones muy bruscas en el intervalo de rendija. En el caso ideal de que en este intervalo haya siempre numerosas líneas de rotación iguales y equidistantes, es evidente que el valor medio de  $\chi_{\mu}$  no depende de la abertura de rendija. Por lo tanto, según (I-23), tampoco dependerá de dicha abertura la pendiente en el origen de B. En las bandas reales con estructura fina de rotación, no puede considerarse, en rigor, que  $\chi_{\mu}$  no depende de la abertura de rendija; pero la variación de  $\int_0^b [\chi_{\mu}]^2 d\nu$  debida a esta causa es prácticamente despreciable frente al valor muy grande que, en este caso, tiene (I-23). Por lo tanto, la pendiente en el origen de B es muy grande y prácticamente independiente de la abertura de rendija. Es decir que el empleo de grandes rendijas no es desventajoso; pero la extrapolación presenta gran dificultad en todo caso, debido al gran valor de la pendiente de B en el origen que hacía necesario realizar medidas a valores extremadamente pequeños de pL.

En definitiva, podemos decir que es más conveniente realizar medidas de la intensidad aparente o coeficiente de absorción integrado B que del área de absorción pL C. La obtención de un valor satisfactorio de la intensidad absoluta de una banda de absorción en infrarrojo depende, en cuanto al método de:

- (1) Límite a que se llegue en la extrapolación de B
- (2) Presión total a que se somete el gas problema
- (3) Poder de resolución del espectrógrafo (para un mismo espectrógrafo, abertura de rendija utilizada).

En principio, extremando cualquiera de estas condiciones podríamos obtener la intensidad absoluta. En la práctica, una combinación adecuada de ellas resulta mucho más satisfactoria. Hasta que punto conviene extremar las condiciones anteriores,

depende de la sustancia a estudiar y del espectrógrafo utilizado, cuestión que conviene tener en cuenta en cada caso particular.

### C) DESCRIPCION DE LA TECNICA ADOPTADA

#### a) Generalidades

El método de medida de la intensidad absoluta de las bandas de absorción, en infrarrojo, de una molécula consiste, como hemos visto, en la extrapolación, para  $pL \rightarrow 0$ , de la intensidad aparente B.

$$B = \frac{1}{pL} \int_{\nu} \ln T(\nu) / T_0(\nu) d\nu \quad (I-6)$$

extrapolación que facilitaremos sometiendo el gas problema a una presión suficientemente elevada mediante un gas extraño, no absorbente.

Como en el apartado (e) de este mismo capítulo describimos detalladamente la *marcha* de una medida, ahora nos limitamos a indicar que las magnitudes que hemos de determinar experimentalmente son:

Longitud de la célula

Presión parcial del gas problema.

Temperatura del mismo

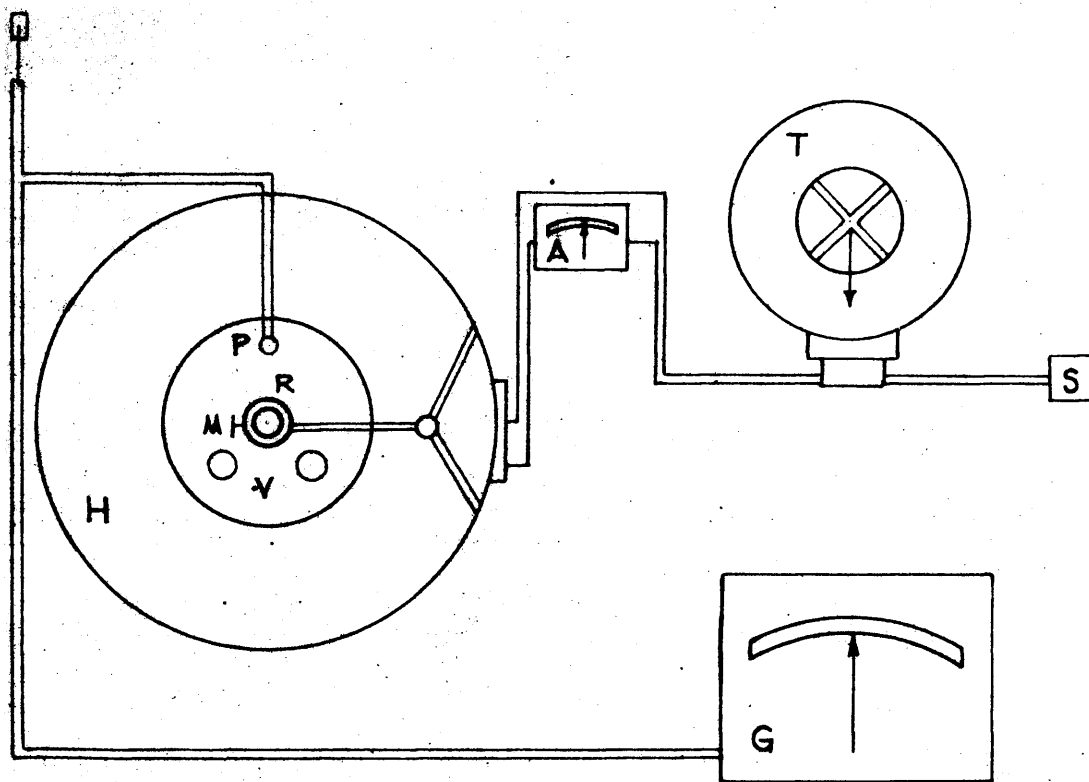
Presión total del gas problema más el gas absorbente

T y  $T_0$ , intensidades aparentes transmitidas a determinada frecuencia, con y sin gas problema.

De estas magnitudes, las que esencialmente influirán en los resultados son la presión parcial del gas estudiado y la relación  $T_0/T$ . La primera depende de los aparatos empleados para el manejo de los gases...

La segunda, del espectrógrafo y condiciones de operación utilizadas.

En gran parte, los elementos que hemos de emplear dependen del gas problema y de las bandas a estudiar. Dada la diversidad de gases y bandas existente en nuestro trabajo, se comprende que hayamos tenido que utilizar diversas células de absorción y los tres prismas disponibles, de NaCl, KBr y LiF, como detallaremos en cada caso.



**FIG. 2** ESQUEMA DE LA INSTALACION PARA LA OBTENCION DE CRISTALES SINTETICOS

b) Células de absorción.

Se han empleado en numerosas medidas las dos células de 4,95 cm. (ventanas de Na Cl) y 8,31 cm. (ventanas de KBr) construidas y descritas por Morcillo y Herranz (15). Además, para la medida de bandas poco intensas se ha construido una célula del mismo tipo, provista de cristales sintéticos de K Cl. El cuerpo de la célula es de vidrio y su longitud 13,25 cm. En el extremo próximo a la fuente el diámetro de la célula es 53,1 mm. y el externo 61,2 mm. En el extremo próximo a la rendija el diámetro interno es 34,5 mm y el externo 48,8 mm.

Para atender al consumo de cristales necesarios en estas células y en otros múltiples trabajos de la Sección de Espectroscopía Molecular, hemos puesto a punto una técnica de obtención de cristales sintéticos de haluros alcalinos. Reservamos los detalles para una nota experimental de próxima publicación y nos limitaremos ahora a un breve resumen del procedimiento y los resultados.

Seguimos en líneas generales el método de Kiropoulos (16) pero simplificándolo en lo que se refiere a calidad de los materiales empleados y tiempos de crecimiento y enfriamiento.

Los haluros alcalinos cuyos monocristales interesa obtener son el Cl Na (p.f. 800 C) el Cl K (p.f. 740) y el Br K (p.f. 730). La instalación (fig 2) consiste fundamentalmente en un horno vertical de crisol, H, cuya temperatura interior se conoce por el termopar, P, y de cromel aluminel conectado al milivoltmetro Cambridge, G, y se regula mediante el autotransformador BOAR, T, de 2 KW. El proceso de crecimiento del cristal se observa por las ventanas V, una de las cuales sirve para iluminación. El refrigerante de latón, R, se introduce en el horno por una abertura central y en su extremo inferior se suspende un pequeño cristal siembra de la misma sustancia que se quiere cristalizar. Dentro del horno se coloca este en un crisol de porcelana y se calienta hasta que, a unos 20° C sobre el punto de fusión haya desaparecido todo vestigio de cuerpo sólido. Entonces se combina la velocidad de refrigeración y la temperatura del horno de forma que el crecimiento de la siembra, manteniéndose siempre sobre la temperatura de fusión, sea lento y regular. Cuando ha crecido suficientemente una capa superficial se eleva el cristal con el micrómetro M. La refracción de la luz de observación sobre el límite de crecimiento permite un adecuado control de éste. Después de sucesivas elevaciones el cristal ha crecido lo suficiente y se saca del todo del fundido. Para enfriarlo lo más cómodo es dejarle dentro del horno y hacer descender lentamente la temperatura de éste.

Un ejemplo de curva de enfriamiento la tenemos en la fig. 3. para el K Cl.

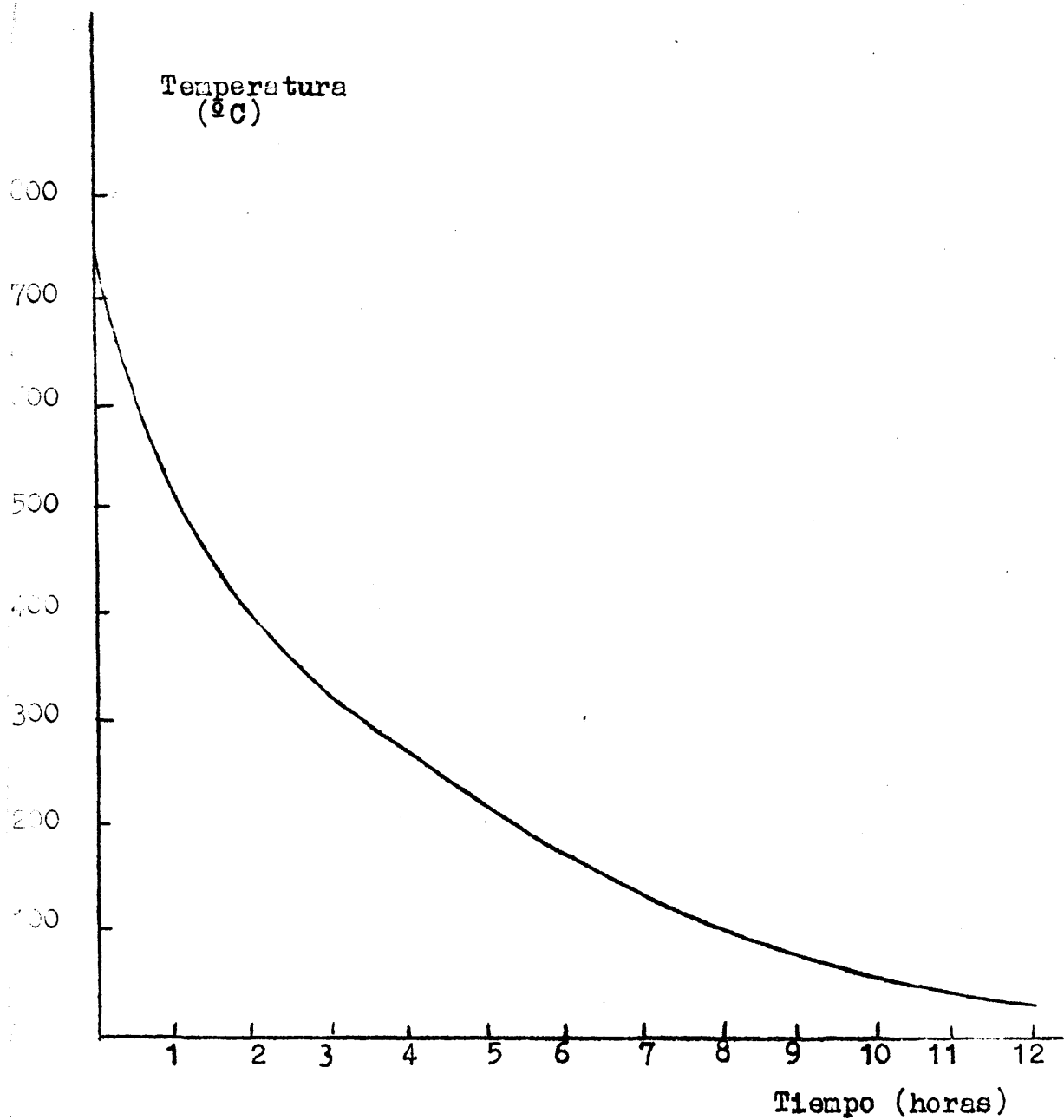


Fig. 3 Curva de enfriamiento óptima para la obtención de un cristal sintético de KCl.

En general se ha observado que los cristales de K Cl se obtienen con relativa facilidad y pueden dejarse enfriar sin más que cortar la corriente del horno; los de KBr requieren mas cuidados y los de Na Cl presentan dificultades no fáciles de vencer, debidas probablemente a las mayores tensiones internas a que se ven sometidos después de haberse formado a una temperatura notablemente más elevada. De todas formas se han obtenido cristales sintéticos de los tres haluros, entre ellos uno de K Cl de 13 cm. de diametro.

### c) Medida de la presión

Para el manejo adecuado de los gases a bajas presiones hemos utilizado una instalación de vacío que consta de dos partes. En una van colocados varios matraces almacenadores de diversos gases y a ella pueden conectarse las células para llenarlas con cada uno de ellos consecutivamente y realizar así un calibrado del espectrografo. La otra parte del aparato está preparada para la medida de presiones destinada a la determinación de intensidades absolutas. Para ello va provista de dos manómetros en cuyas cámaras barométricas se puede hacer vacío elevado; uno es de mercurio y el otro de ftalato de butilo que permite realizar medidas hasta unos 100 tor. Este último es de tubo capilar, con lo que evita que absorba cantidades apreciables de gas problema. Las células pueden conectarse por medio de conos universales.

Las presiones superiores a 100 tor, se leen directamente en el manómetro de mercurio. Con el manómetro de ftalato de butilo pueden determinarse directamente, con suficiente precisión, presiones entre 20 y 100 tor. La primera presión de cada serie de medidas se ha leído directamente; las sucesivas presiones inferiores se han obtenido por el procedimiento de partición. Para ello se llena de gas problema el pequeño matraz de medidas a la presión primeramente leída y después se deja expandir hasta una zona delimitada del aparato de vacío y la célula de medida. La presión final del gas se calcula por la relación de volúmenes inicial y final, que se ha determinado con toda precisión para cada célula mediante numerosas medidas.

Si llamamos  $V$  al volumen de 1 cm. de tubo manométrico, se llega para la presión final a la expresión,

$$p_2 = \frac{V}{V_0} p_1 - \frac{1}{2} \frac{V}{V_0} \left[ \frac{V}{V_0} \right]^3 p_1^2$$

(I-24)

El volumen  $V$  del matraz donde se introduce el gas a expandir, se determinó por calibración con agua destilada, resultando

$$V = 576,27 \text{ cc.}$$

La constante C de corrección vale 0,3082, para el manóm. Hg. y 0,0278 para el de ftalato.

Con estos datos, los diversos valores para la relación de volúmenes y la presión final según las células empleadas son:

T A B L A I

Valores de la relación de volúmenes y presión final en las diversas células empleadas.

Manómetro	Célula	$V/V_0$	$P_2$
Mercurio	4.95 Na Cl	.7042	.7042 $P_1 - 9.334 \cdot 10^{-5} P_1^2$
Mercurio	13.25 K Cl	.5843	.5843 $P_1 - 3.523 \cdot 10^{-5} P_1^2$
Mercurio	8.31 K Br	.6459	.6459 $P_1 - 6.2 \cdot 10^{-5} P_1^2$
Ftalato	4.95 Na Cl	.7039	.7039 $P_1 - 8.415 \cdot 10^{-6} P_1^2$
Ftalato	4.95 Na Cl	.7001	Expansión desde tubos (cuerpo llave gral. cerrado manóm. Hg. a célula y matraz pequeño.

La precisión de la presión así calculada es semejante a la de la lectura inicial. En la operación el matraz de mercurio queda lleno de gas problema a una presión conocida y dispuesto para una nueva expansión. Obtenemos así una serie de medidas con una distribución de presiones en la que la diferencia de valores entre cada dos va disminuyendo a medida que estas van siendo más pequeñas, lo que facilita la extrapolación.

Este procedimiento puede darnos los valores efectivos de la presión, debido a variaciones de la temperatura, o a que el gas no cumpla las leyes de los gases perfectos, pues de rigorosamente, la presión, de moléculas, en cada experiencia respecto a la anterior, siempre que, después de la expansión, el gas sea homogéneo.

La presión, por otra parte, necesita conocerse como medida del número de moléculas contenidas en la célula. Por consiguiente, las medidas así obtenidas son más directas y no necesitan ninguna corrección para ser comparadas. Sólo es necesario calcular el número de moléculas por cc. para la primera determinación, en función de su temperatura y presión, que es la que mejor se mide por ser la más elevada. La exactitud de esta primera medida es comprobada por la concordancia entre la presión calculada y observada en las siguientes expansiones.

Para medir la presión final total de gas problema más el gas ensanchante (aire) se emplea el manómetro de mercurio y esta misma instalación hasta presiones de una atmósfera. En todas las bandas de los cuerpos estudiados se ha comprobado que este margen de presiones es suficiente para alcanzar el límite de ensanchamiento.

d) Medida de la transmisión.

Se ha empleado un espectrógrafo Perkin-Elmer, modelo 112, equipado con prismas de NaCl, KBr y LiF y ventanas de NaCl y KBr. Con este modelo de espectrógrafo, de doble paso (el rayo luminoso pasa cuatro veces por el prisma) la luz falsa registrada es sólo el 0.25 por ciento de la total, por lo que no es necesario hacer esta corrección, que tanto influye en las medidas cuando se realiza con otros modelos de espectrógrafos en los que la luz falsa suele ser del 10% o mayor. Con este espectrógrafo de paso simple es necesario obtener dos espectros para cada medida, uno con la célula llena de gas a estudiar e inmediatamente otro con la célula vacía, manteniendo constantes todas las condiciones de trabajo para obtener la línea de fondo con garantía. Obtenidos estos espectros, se mide la transmisión T y To en todas las bandas para pequeños intervalos de frecuencia, de unos 3 cm<sup>-1</sup>, y se representan en papel milimetrado los valores calculados de log To/T frente a los correspondientes valores de  $\nu$  en cm<sup>-1</sup>. Midiendo con un planímetro el área determinada por estas curvas y el eje de abscisas, se obtiene en cada caso el valor de B'

$$B' \equiv \int \log T_0/T \, d\nu = \beta p L$$

En la obtención de los espectros hemos utilizado la velocidad de registro más lenta del espectrógrafo, para poder emplear una velocidad de respuesta suficientemente lenta. Esta última fija el nivel de ruido, que a su vez es el factor límite que determina la precisión con que pueden conocerse T y To.

El valor elegido de la velocidad de respuesta corresponde al mejor compromiso encontrado entre menor ruido y velocidad suficiente para que la señal amplificada siga con fidelidad a la generada por el detector. Esta es proporcional al cuadrado de la apertura de rendija, y, junto con el valor del ruido, determina el error absoluto mínimo de log To/T. Como log To/T es, con muy buena aproximación proporcional a la presión del gas proliena, la relación señal ruido limita, en último término, las presiones más pequeñas a las que se pueden realizar medidas. La tangente en el origen de la función B (pl) depende de la anchura de rendija, siendo tanto mayor cuanto mayor es ésta; pero, en principio, se puede esperar que, como máximo, sea proporcional al cuadrado de dicha anchura, y, en general, su influencia será menor. Rendijas anchas en este sentido hacen más difícil la extrapolación pero, en el caso más desfavorable, quedará este efecto compensado, al poder obtener puntos a presiones más pequeñas. Por lo tanto es conveniente, en general, utilizar rendijas anchas.

La precisión con que puede obtenerse To/T viene determinada por la relación señal ruido sólo cuando la energía transmitida es pequeña. Al utilizar rendijas mayores, la imprecisión debida al ruido, que es constante, deja de tener importancia, por ser superada por otros errores, aproximadamente proporcionales a la energía transmitida (inestabilidad de la fuente luminosa y de la amplificación, falta de linealidad de la detección y amplificación, etc). Debido a estas causas, To/T se conoce con un error relativo del orden del 1%. De acuerdo con ello, se han utilizado

rendijas que proporcionan una relación ruido/señal del 1 %, de forma que no sea ésta la causa que limite las medidas a presiones más pequeñas. El empleo de rendijas más anchas no representa ninguna ventaja a este respecto y haría, por el contrario, más difícil la extrapolación, por aumentar el valor de la pendiente en el origen de B (pL). Fijadas las anteriores variables, los espectros se han obtenido con la máxima amplificación que permite el registro gráfico.

Como T y T<sub>0</sub> no se miden simultáneamente, tiene especial interés, en nuestro caso, conseguir la mayor estabilidad de las condiciones de trabajo. Por ello hemos dotado al espectrógrafo de un regulador electrónico de voltaje a fin de que la tensión tenga mínimas fluctuaciones. Por otra parte hemos instalado un vatímetro en el circuito de la fuente, lo que nos permite mantener siempre constante su potencia de alimentación.

b) Realización de una medida y correcciones necesarias.

Para exponer con detalle la ejecución de las medidas y los cálculos correspondientes, tomamos como ejemplo una medida de la intensidad de la banda fundamental  $\nu_1$  del  $\text{CFCl}_3$ , situada a  $1085 \text{ cm}^{-1}$ . Utilizamos como presión máxima total una atmósfera, en la célula de vidrio provista de cristal de  $\text{NaCl}$  transparentes en esa zona.

A partir de los espectros previos se obtiene un 5 por ciento de absorción en el máximo de la banda para una presión aproximada de 7 cm. Hg. Comprobado el cierre hermético y el mantenimiento del vacío en aparato y célula procedemos a llenar con  $\text{CFCl}_3$  un matraz pequeño de medidas a la presión  $3/2$  mayor de la deseada, para ello comunicamos dicho matraz mediante las correspondientes llaves, a la zona B y una rama del manómetro de ftalato, y expandimos el gas procedente del matraz almacenador hasta una presión aproximada de 7 cm. Tomamos la presión de cinco en cinco minutos hasta asegurar su constancia, impedida al principio por el enfriamiento del gas en su expansión y la viscosidad del líquido manométrico. Así obtenemos para  $p_0$  el valor de  $10,36 \text{ cm. de ftalato}$ .

La temperatura se lee con un termómetro contrastado de varios grados. Resulta ser de  $23,7^\circ\text{C}$ , con una precisión  $1/600$ .

Procedemos ahora a llenar la célula de vidrio con  $\text{CFCl}_3$ . Para ello colocamos la célula en el cono correspondiente, hacemos un alto vacío (que se ha comprobado previamente) y abriendo una llave expansionamos el gas. Esperamos una media hora para uniformizar la temperatura del gas, y calculamos la presión mediante la fórmula (I-24), resultando.

$$p_1 = 7.30 \text{ cm ft.}$$

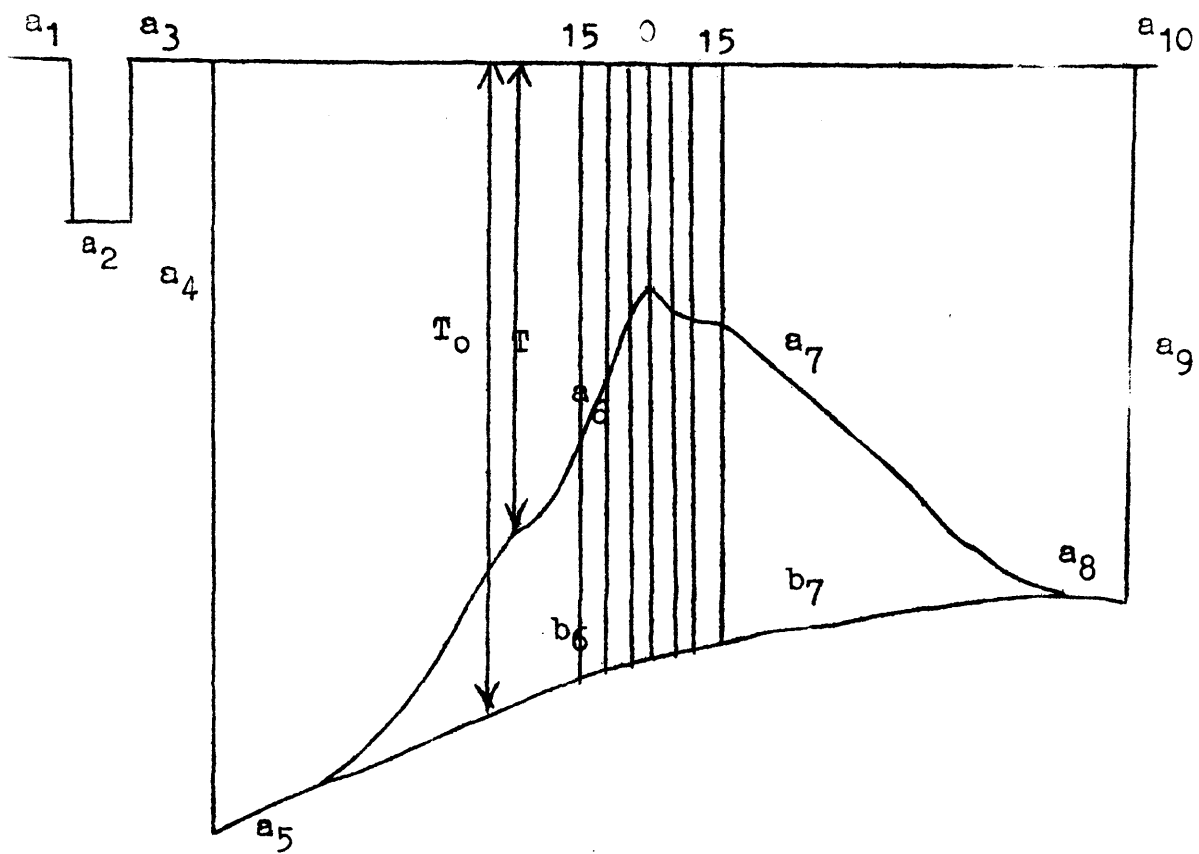


Fig. 4 Espectro de la banda  $\nu_1$  del  $\text{CFCl}_3$

Independientemente hacemos la lectura directa de esta presión con las precauciones indicadas, y obtenemos el valor

$$p'_1 = 7.30 \text{ cm. ft.}$$

conconcordancia que nos demuestra la exactitud de la primera medida de presión y elimina la posibilidad de errores por absorción del gas en el líquido manométrico.

Llena la célula con  $\text{CF}_3\text{Br}$  y separada del aparato de vacío procedemos a la obtención de su espectro del absorción infrarrojo. El espectrógrafo, conectado al menos una hora antes, ha alcanzado su régimen estacionario de funcionamiento. Mediante los mandos oportunos se obtiene el espectro con los valores adecuados de las variables de operación y en la zona correspondiente a esta banda. Dicho espectro, según lo registra el espectrógrafo, está dibujado en la figura 4 línea  $a_1$   $a_2$  ----  $a_{10}$  que equivale a la señal de 0,1 microvoltio, que se registra en todos los espectros para asegurarnos de que trabajamos exactamente con la misma amplificación o hacer en otro caso, la corrección necesaria. Al abrir el obturador de la rendija con el tambor de registro parado, la pluma marca la línea  $a_1$ ; su longitud nos indica la abertura de rendija e intensidad de la fuente. Las zonas  $a_5$  y  $a_8$  del espectro, donde no hay absorción apreciable, han de coincidir con la línea de cero.

Una vez obtenido este espectro repetimos las operaciones anteriores para presiones totales de 40 y 700 tor.

Por último hacemos vacío en la célula durante media hora, para asegurarnos de que no quedan vestigios de gas en ella y obtenemos un espectro con la célula vacía y luego con la célula llena de aire; los dos espectros coinciden.

Para medir la relación  $T_0/T$  calculamos uno de estos dos últimos espectros sobre el obtenido con la célula llena de gas puro (fig 4 línea  $a_5$   $b_6$   $a_7$   $a_8$ ), haciendo coincidir las zonas extra  $a_5$   $a_8$  donde el gas no absorbe. La línea de cero y la señal de 0,1  $\mu\text{V}$  se superponen, lo que indica que los dos espectros están obtenidos en condiciones idénticas. Sobre este espectro trazamos, por el centro de la banda (frecuencia bien conocida que nos sirve como punto de calibración) una línea paralela a  $a_4$ . A partir de esta línea central (señalada con 0 en la figura) y a la distancia  $d$ , en mm, indicada en la columna primera de la tabla II, se trazan otras paralelas, que cortan al espectro en las frecuencias indicadas, en la segunda columna de esta misma tabla. Se comprueba siempre que la distancia entre las marcas de calibración del espectrógrafo es constante. Además de estas líneas, con espaciado regular, se trazan otras por los puntos notables del espectro. Este trazado puede sustituirse ventajosamente, y así lo hemos hecho en los dos últimos cuerpos medidos, por la determinación de  $T$  y  $T_0$  colocando el espectro sobre una plantilla de paralelas iluminada por el ojo de una mesa transparente. Sobre cada una de estas líneas, mediante una regla transparente en la que se puede apreciar 0,1

mm. se miden T y  $T_0$  cuyos logaritmos se dan en las dos últimas columnas de la tabla II.

Además de estas líneas, con espaciado regular, se trazan otras por los puntos notables del espectro. Este trazado puede sustituirse ventajosamente, y así lo hemos hecho en los dos últimos cuerpos medidos, por la determinación de T y  $T_0$  colocando el espectro sobre una plantilla de paralelas iluminada por debajo de una mesa transparente. Sobre cada una de estas líneas, mediante una regla transparente en la que se puede apreciar 0,2 mm medimos los valores de T y  $T_0$  que, expresados en mm. se dan en la tercera y cuarta columna de la tabla II. A partir de estos valores se calculan los de  $\log T_0/T$  dados en la columna quinta

TABLA II

RESULTADOS DE LA MEDIDA PREVIA DE LA BANDA  $\nu_1$  DEL  $\text{CFCl}_3$

MEDIDA I.

Presión parcial de  $\text{CFCl}_3$ ,  $p_1 = 7,30$  cm. f.B. ( $p_1$  medida 7,30)

PUNTO I-A

Presión total  $P_A = 5,63$  tor (CFCl<sub>3</sub> puro)

mm.	(cm <sup>-1</sup> )	$T_0$	T	$\log. T_0/T$
105	1129,7	206,0	206,0	0
100	1127,3	203,7	203,6	.0002
95	1124,9	201,5	200,5	.0022
90	1122,5	199,4	198,8	.0013
85	1120,1	197,7	196,0	.0037
80	1117,8	195,5	194,0	.0034
75	1116,0	193,0	190,3	.0062
70	1114,2	191,0	187,5	.0080
65	1112,0	188,6	183,4	.0121
60	1109,7	186,5	178,0	.0203
55	1107,4	184,7	171,0	.0305
50	1105,1	182,8	162,0	.0525
45	1102,9	180,8	153,0	.0802
40	1100,6	178,1	142,0	.0984
35	1098,4	176,0	132,0	.1249

30	1096,3	174.0	124.5	.1454
25	1094,6	172.0	121.4	.1513
20	1093,0	170.0	117.0	.1623
15	1090,1	168.1	106.5	.1982
10	1088,8	166.5	92.0	.2756
5	1086,5	164.9	74.0	.3480
0	1085,0	163.4	62.0	.4209
5	1083,5	162.2	70.0	.5650
10	1080,7	161.0	70.0	.3617
15	1078,5	160.0	74.0	.3349
20	1076,5	158.5	80.0	.2969
25	1074,5	157.9	82.8	.2804
30	1072,5	156.8	85.3	.2645
35	1070,6	155.9	89.0	.2435
40	1068,7	155.0	95.0	.2126
45	1066,8	154.0	103.0	.1747
50	1064,9	153.2	111.8	.1369
55	1062,9	153.0	121.0	.1019
60	1061,2	152.0	128.3	.0736
65	1059,1	150.9	134.0	.0504
70	1057,3	150.0	137.6	.0375
75	1055,4	149.1	139.8	.0280
80	1053,7	148.3	141.0	.0219
85	1052,0	147.2	142.4	.0153
90	1050,3	146.3	142.8	.0105
95	1048,4	145.7	142.9	.0085
100	1046,7	145.1	143.0	.0064
105	1044,7	144.9	143.2	.0082
110	1042,9	144.0	141.8	.0067
115	1041,1	143.0	141.2	.0055
120	1039,2	141.8	140.8	.0031
125	1037,4	141.0	140.0	.0031
130	1035,6	140.0	139.9	.0015
135	1033,4	138.8	138.8	0

Estos valores de  $\log T_0/T$  se representan frente a  $\lambda$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) en un papel milimetrado. Así se obtiene un gráfica como la de la fig. 5.

Una vez representada la banda, obtenemos el valor de  $B' \pm$   $\log T_0/T$  midiendo el área mediante un planímetro. Se realizan siete, por lo menos, tres medidas, del área. Los valores obtenidos son:

Medida 1ª	41'0	$\text{cm}^2$
Medida 2ª	41'2	
Medida 3ª	40'8	
V.medio	41'0	

Teniendo en cuenta la relación de las escalas empleadas ( $\text{cm}^2$  equivalente a  $0,25 \text{ cm}^{-1}$ ) resulta para  $B'$  el valor  $10'2 \text{ cm}^{-1}$ . Se sigue una marcha enteramente análoga para obtener

Los valores de B' a esta misma presión parcial de  $\text{CFC13}$  y las tres presiones totales elegidas  $P_1, P_2, P_3$ . Así se han obtenido los valores que recogemos en la tabla III.

TABLA III  
RESUMEN DE LOS VALORES DE LA MEDIDA I.

$$p'_1 = 7.30 \text{ cm f.b.}$$

	Pres. total	1 <sup>o</sup>	Area ( cm <sup>2</sup> )			B' (cm <sup>-1</sup> )
			2 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	Media	
Punto I-A	5.63	41.0	41.2	40.8	41.0	10.2
" I-B	224	41.7	41.6	41.6	41.6	10.4
" I-C	540	41.8	500	500	41.9	10.5
" I-D	700	41.6	41.6	41.5	41.6	10.4

Puede verse en esta tabla que el área varía muy poco al añadir aire y a la presión 224 tor se debe haber conseguido un ensanchamiento prácticamente completo.

El valor de la intensidad absoluta se refiere a una capa de un centímetro de espesor y que contiene  $1/N$  ( número de Loschmidt  $2.6873 \cdot 10^{19}$  moléculas por centímetro cúbico. Es decir, supuesto el gas en condiciones normales (de presión y temperatura) y comportándose como perfecto. Por lo tanto, los valores de B' obtenidos en la tabla III hay que dividirlos por la longitud de la célula en centímetros y por la presión parcial de gas problema, en atmósferas, corregida a 0°C y teniendo en cuenta la imperfección del gas. Además la frecuencia se expresa en ciclos por segundo y hay que convertir los logaritmos decimales en neperianos. De esta manera obtenemos los valores  $B = 1/pL (\ln T_0/T)$  que hemos de emplear después para la extrapolación.

Los cuatro gases utilizados en nuestro estudio se comportan prácticamente como perfectos en la zona de presiones en que se desenvuelven nuestras medidas. En efecto, a partir de datos observados por Magnus y Schmid (17), la relación entre la densidad experimental del vapor de cloroformo en las condiciones de saturación a 744.75 mm. Hg y la densidad en las mismas condiciones, considerando el gas, como perfecto es. 99992. Una relación tan próxima a la unidad se explica por el hecho de que las moléculas del cloroformo en estado de vapor no presentan prácticamente asociación alguna (18).

Hay que tener en cuenta que las presiones empleadas en nuestras medidas son siempre mucho menores que la utilizada para obtener la relación anterior.

Los otros tres gases cuyas intensidades hemos determinado son aun menos imperfectos que el cloroformo.

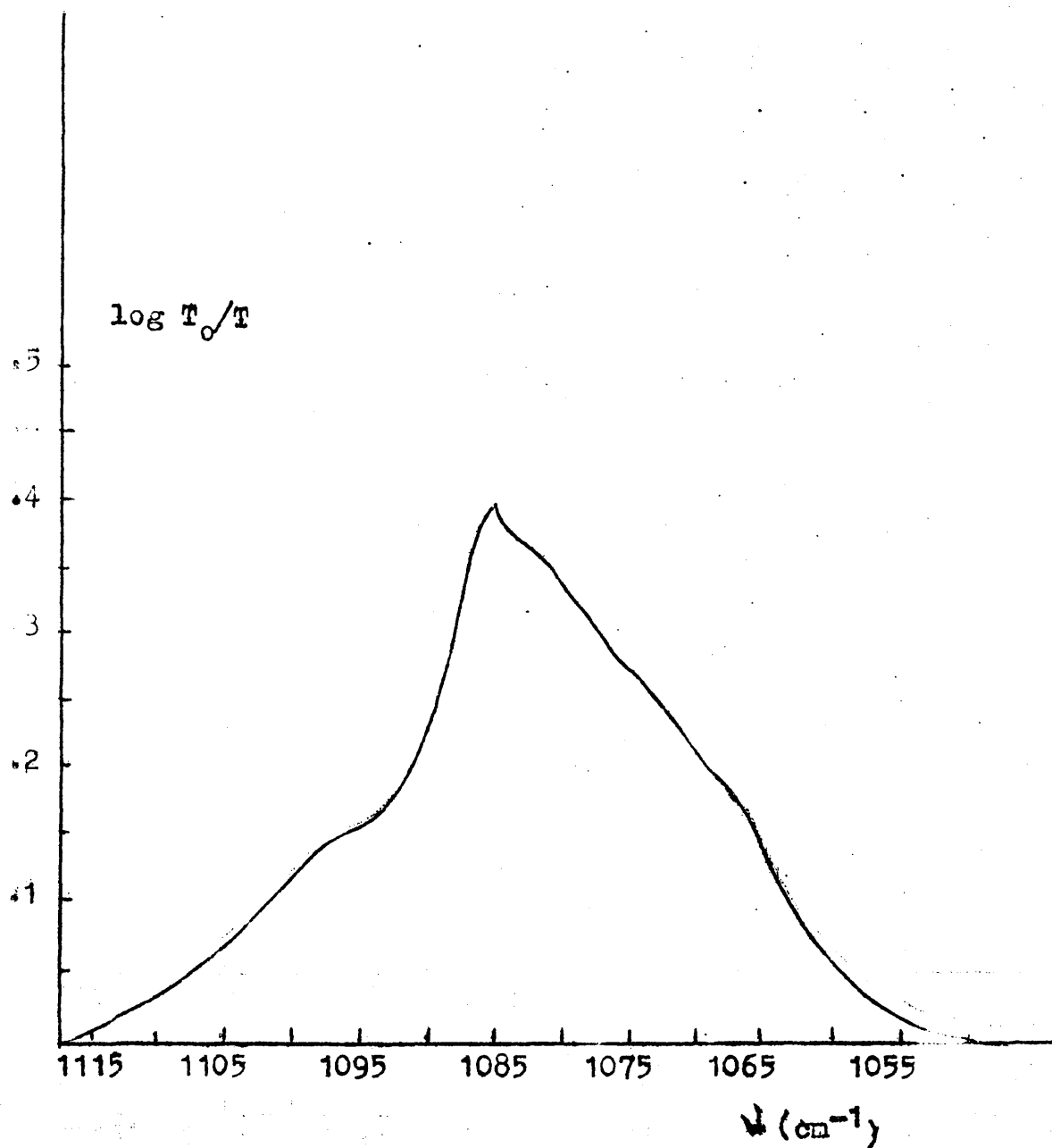


Fig. 5 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-A de la banda  $\nu_1$  del  $\text{CFCl}_3$

Por tanto, aplicando la fórmula

$$p = (1.049/1033.3) (273.2/T) p' \quad (I-25)$$

Para obtener la presión  $p$  de la primera medida, en atmósferas, a partir de  $p'$ , presión medida en cm.f.b. y siendo 1.049 la densidad de este líquido manométrico, resulta, después de multiplicar  $p$  por la longitud  $L$  de la célula en cm.,

$$pL = .0353 \text{ cm. Atm.}$$

Con este valor, haciendo el paso de logaritmos vulgares neperianos y el de número de ondas en  $\text{cm}^{-1}$  a frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$  /seg. se obtienen los siguientes valores de  $B$  en  $\text{c}/\text{seg. con NTP}$ :

		<u>B (c/s cm NTP)</u>
Punto	I-A	2.111. $10^{13}$
"	I-B	2.126. $10^{13}$
"	I-C	2.141. $10^{13}$
"	I-D	2.126. $10^{13}$

Estos valores de  $B$  son los que se han de utilizar para obtener, por extrapolación a  $p_L = 0$ , el valor de la intensidad absoluta de la banda.

#### D) OBTENCION Y PURIFICACION DE SUSTANCIAS

##### a) Propiedades físicas y químicas.

En la tabla IV y la fig 6 resumimos las propiedades físicas y químicas de los gases objeto de nuestro estudio, cuyo conocimiento nos es imprescindible para la obtención y adecuado manejo de los mismos.

TABLA IV  
PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

	$\text{CHF}_3$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CFCl}_3$
Peso molecular	70.02	119.5	104.47	137.38
Temp. fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	-163	-63.2	-181	-111
Temp. ebullición ( $^{\circ}\text{C}$ )	-82.2	-60.9	-80	23.7
Estabilidad en las condiciones empleadas	P e r m a n e n t e			
Efectos fisiológicos id.	I n a p r e c i a b l e s			

Presión  
lb./sq.in.

Presión  
tor

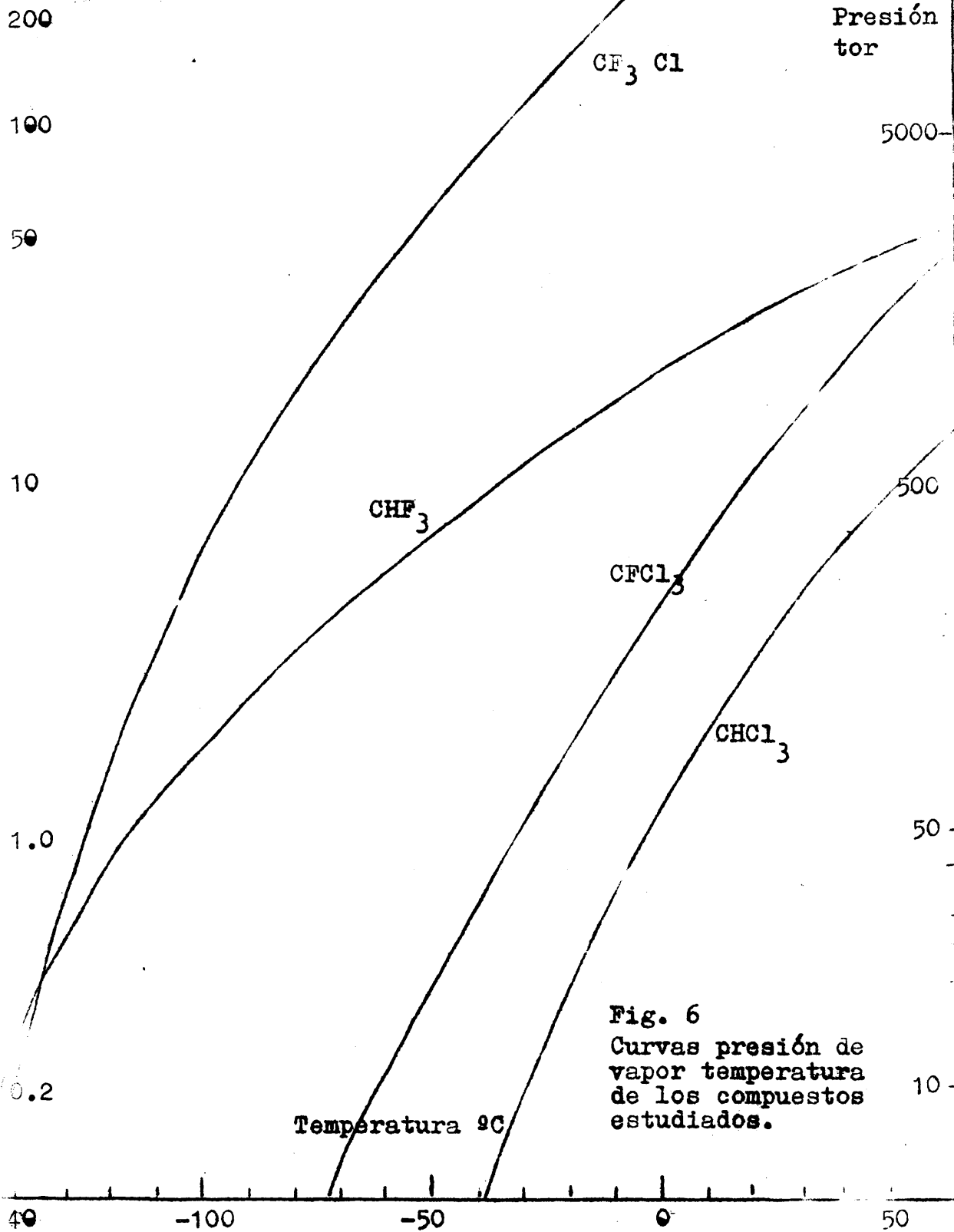


Fig. 6  
Curvas presión de  
vapor temperatura  
de los compuestos  
estudiados.

Los datos para esta tabla están tomados, para el  $\text{CHF}_3$  y  $\text{CHCl}_3$ , de (19) y para el  $\text{CF}_2\text{Cl}$  y  $\text{CFCl}_2$  de (20) y (21). Las gráficas de vapor de la fig. 6 las hemos dibujado a partir de los datos de (21), (22) y (23). Por debajo de los  $-120^\circ\text{C}$ , las curvas solo tienen un valor semicuantitativo y de orientación, con errores que pueden ser del 50 %.

b) Fluoroformo

Todas las referencias sobre la preparación del fluoroformo en el laboratorio insisten en las dificultades que para ello se encuentran. Nosotros hemos intentado seguir, con ligeras variantes, el método de Ruff (24). Para sustituir el iodo del yodoformo por fluor se trata yodoformo con fluoruro mercurioso y la reacción, protegida con fluoruro de calcio, origina  $\text{CHF}_3$  que se recoge sobre aire líquido. Por este procedimiento hemos conseguido obtener el gas, pero en condiciones de rendimiento y pureza que no permitían su utilización para la medida de intensidades.

La Société d'Electrochimie de Pierre-Bénite (Rhône) nos facilitó una muestra de fluoroformo, gas actualmente en estudio dentro de su departamento de investigación. La citada firma no nos garantizaba la pureza del producto que, en efecto, estudiado por nosotros, dio el siguiente análisis de impurezas:

TABLA V

ANALISIS ESPECTROGRAFICO DE UNA MUESTRA DE FLUOROFORMO

Impureza	p.eb. $^\circ\text{C}$	p.fus $^\circ\text{C}$	%
$\text{C}_2\text{H}_2$	-103,9	-181	8
$\text{CHF}_2\text{Cl}$	-40,8	-146	7
$\text{CF}_3\text{Cl}$	-80	-141	3
$\text{CF}_4$	-128	-184	3
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	-29,8	-155	1'2
$\text{CHFCl}_2$	+ 8'9		indicios

En vista de la dificultad de purificación, fácil de comprender observando la proximidad de los puntos de ebullición de algunas impurezas con el del fluoroforno y la gran analogía en sus propiedades químicas decidimos solicitar de las casas Farbwerke Hoechst (Frankfurt) y E.I. du Pont de Nemours (Delaware USA) nuevas muestras de fluoroforno. La última no juzgo conveniente este envío; no así la primera que nos suministró un gas con el 99'6 % de pureza. La impureza más importante era aire, no difícil de suprimir.

La elevada pureza del producto fué aumentada por nosotros por una triple destilación mediante aire líquido y en vacío, para eliminar los vestigios de aire. Se guardó una fracción media.

La concordancia de medidas realizadas con dos muestras diferentes del gas comprueba la pureza del mismo

#### c) Cloroformo

Hemos partido de un producto Merck para análisis, según certificado, de otras impurezas pero que contiene aproximadamente 1 % de etanol como inhibidor de una posible oxidación explosiva a fosgeno.

En un embudo de bromo se agita intensamente el cloroformo con un volumen igual de sulfurico concentrado. Se decanta y se repite dos veces la operación con el mismo líquido a purificar.

Al cloroformo exento de alcohol se le añade solución saturada de bicarbonato para eliminar los restos de ácido, y se repite la operación dos veces más, decantando cada vez. Para eliminar el bicarbonato se lava el cloroformo diez veces con agua, agitando intensamente. Se decanta y se deja secar con unos trozos de cloruro cálcico. Se destila, recogiendo la fracción media que se introduce en el matraz de almacenamiento previas dos destilaciones en vacío, con enfriamiento producido por mezcla  $CO_2$  sólido - etanol.

En el cloroformo, como en el  $CFCl_3$ , hemos comprobado la ausencia de aire por medida de su presión de vapor a la temperatura de utilización.

#### d) Trifluorclorometano.

La muestra utilizada procede del Departamento de Investigación de la Societé d'Electrochimie, Pierre Bénite, Rhône (Francia) y ha sido preparada bajo la dirección del Dr. Ing. J. Robert. Se ha comprobado espectroscopicamente la pureza del producto. Como la temperatura de fusión es menos  $181^{\circ}$  y la del

oxígeno líquido utilizado para las destilaciones - 183, no llega el gas a solidificar y la destilación resulta fácil y suave. Para estas destilaciones previas al almacenamiento del gas se sigue la misma técnica que en el fluoroforno.

e) Fluortriclorometano.

El producto líquido a la temperatura ordinaria, procede también de la Société d'Electrochimie, Pierre Bénite, (Rhône). Su grado de pureza, comprobado por su espectro infrarrojo, es completamente satisfactorio. Para su introducción en el matraz de almacenamiento se ha seguido la misma técnica que en los casos anteriores.

II RESULTADOS EXPERIMENTALES

## A) FLUOROFORMO

### a) Pruebas previas

Antes de empezar a realizar las medidas de intensidades absolutas, hemos tenido que hacer una serie de determinaciones previas para fijar los aspectos de la medida que dependen del gas problema y para concretar los valores de las variables del espectrógrafo, según las directrices esbozadas en el capítulo anterior.

Interesa, en primer lugar, determinar exactamente la zona espectral de las bandas de absorción, delimitando de forma clara las frecuencias anterior y posterior a la banda, para las que la absorción es prácticamente despreciable a las presiones utilizadas, con lo que podemos trazar con seguridad la línea de fondo (100% de transmisión). Para ello hemos obtenido varios espectros del  $\text{CHF}_3$  a presiones mucho mayores de las que emplearemos en las medidas de intensidades (fig 7). En la tabla VI damos tanto los valores límites de absorción apreciable como las frecuencias en que de hecho se ha empezado y terminado el trazado del espectro, con el fin de disponer de zonas con el 100% de transmisión antes y después de las bandas.

T A B L A VI

POSICION DE LAS BANDAS FUNDAMENTALES DEL  $\text{CHF}_3$  (en  $\text{cm}^{-1}$ )

---

3035	3122	2947	3110	2960
1152.0	1203.3	1109.7	1210	1100
699.2	781.0	651.0	790	640
1375	1419.9	1320.3	1425	1315
507.6	564.2	469.4	570	460

Las bandas  $\nu_2$  y  $\nu_5$  son irresolubles y hemos optado por determinar conjuntamente sus intensidades. En la parte III justifi- caremos teóricamente esta decisión.

Puede verse en la fig 7 que para presiones suficientemente reducidas puede conseguirse eliminar prácticamente el solapamiento de las bandas próximas. A partir de dicho espectro podemos determinar, para cada banda, las presiones máximas de gas problema a utilizar en las medidas.

Las variables del espectrógrafo, utilizadas en medidas realizadas con  $\text{CHF}_3$  están resumidas en la tabla VII.

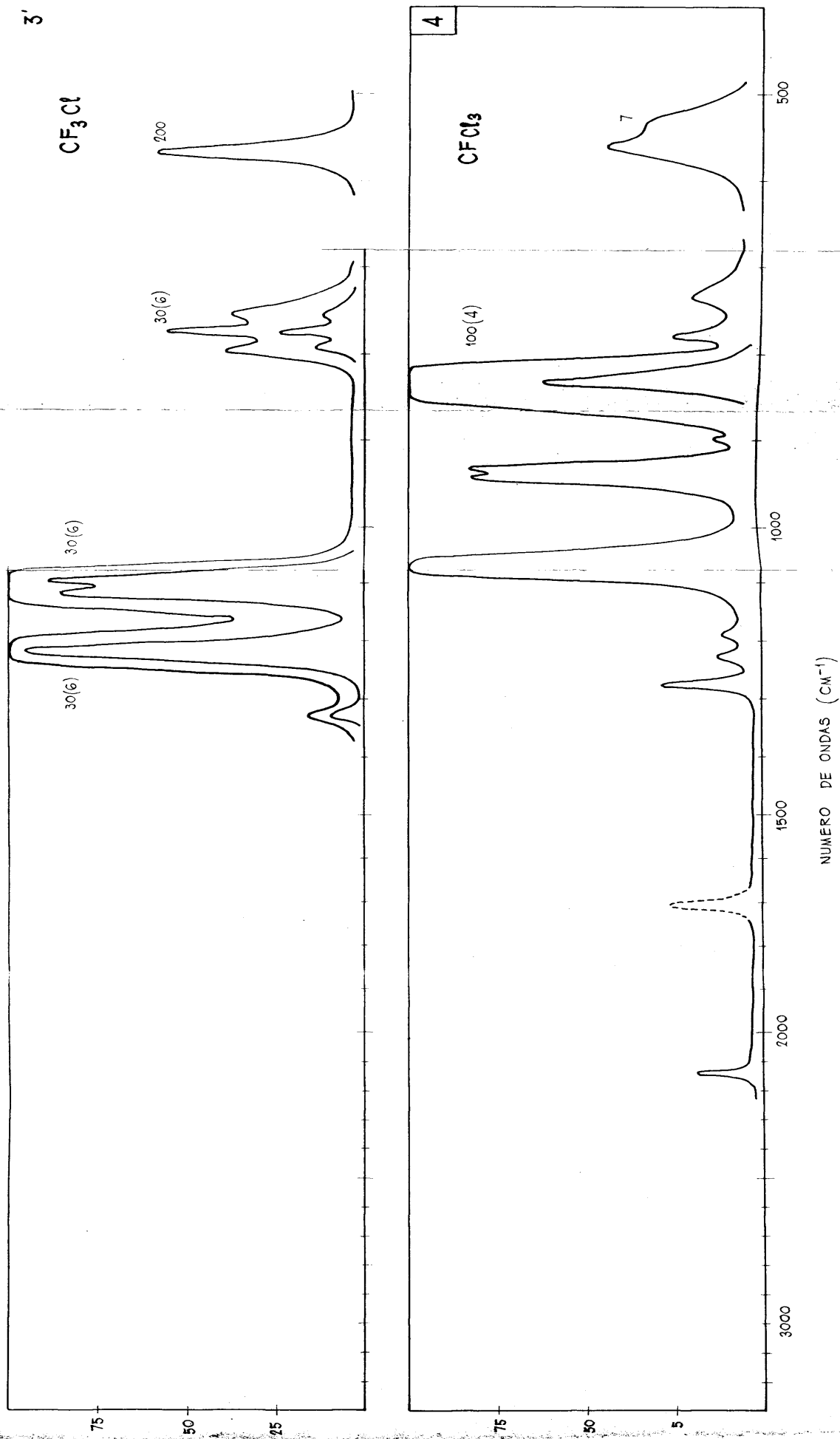


FIG. 35 ESPECTRO GENERAL DEL  $\text{CF}_3\text{Cl}$  Y DEL  $\text{CFCl}_3$

T A B L A V I I

Valores de las variables del espectrógrafo elegidas para el

Variable	Banda $\nu_1$	Banda $\nu_2$	Banda $\nu_3$	Banda $\nu_4$	Banda $\nu_6$
loc. respuesta	33	3	3	3	2
Nivel ruido	33.10	3.10	3.10	3.10	5.10
apertura rend.(m.m)	0.090	0.140	0.250	0.115	0.540
bandija Espectral( $\text{cm}^{-1}$ )	3.2/2.7	2.8/2.7	4.0/2.4	4.0/2.3	3.1/1.6
rel. señal/ruido:					
Inicio del espectro	214	165	226	200	132
Final del espectro	160	65	45	135	25
Amplificación	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
Amplitud de una señal ( $10^{-7}$ cm)	5	5	5	5	5
Colob. registro	4	4	4	4	4
Prisma	LiF	NaCl	KBr	NaCl	KBr
Eléctro	NaCl 4.95	NaCl 4.95	KBr 8.31	NaCl 4.95	KBr 8.31

Hemos visto que para realizar una medida de la intensidad aparente, B, de una banda de absorción es necesario medir T a lo largo del espectro, obtenido a una presión parcial determinada de gas problema y con una cierta presión total, que se va aumentando hasta que no se observa una apreciable variación en B. Para dar las tablas detalladas de los valores obtenidos en todas las medidas realizadas, necesitaríamos un volumen mucho mayor del que ocupa el conjunto de la presente Memoria. Por ello sólo daremos, en el primero de compuestos estudiados, los puntos a presión total de una atmósfera correspondientes a una serie completa de medidas. Como en la medida descrita antes detalladamente se han dado ya los valores de la transmisión para diversas presiones, tanto de una misma presión parcial, creemos de más interés citar ahora diversos medidas a la misma presión total que la misma medida a diversas presiones totales, ya que, como hemos indicado antes, la variación de la intensidad con la presión total es muy poca en los compuestos considerados.

b) Banda fundamental  $\nu_1$  a  $3035 \text{ cm}^{-1}$

En la tabla siguiente (Tabla VIII) se dan los resultados de las medidas realizadas a presión total de una atmósfera correspondientes a la primera serie de la banda  $\nu_1$ .

Los valores de las columnas primera y cuarta se representan en papel milimetrado, como por ejemplo puede verse en la fig. 6

para uno de los puntos de esta serie.

El área de esta representación de la banda y los valores de  $B'$  y  $B$ , calculadas a partir de ella, se dan al final de cada cuadro de valores.

En cada serie se realizan diversas medidas (entre cuatro y ocho, según los casos) a diversas presiones parciales. Estas medidas se hacen normalmente a la presión total de 1 Atm, que designamos habitualmente como puntos D. Por lo menos en una de las medidas de cada serie se hacen cuatro determinaciones de  $B$  a las cuatro presiones totales de que hablamos en el apartado I-C-e. Estas cuatro determinaciones las designamos como puntos A (sin aire) B, C y D (presión total 1 Atm.).

En la presente banda  $V_1$ , se han realizado tres series de medidas, con 4, 5 y 6 presiones parciales de  $\text{CHF}_3$ , respectivamente y algunas de ellas a diversas presiones totales.

Las dos primeras series de esta banda están hechas con la muestra I y la tercera con la muestra II de fluoroforno.

TABLA VIII

**PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $V_1$**

Muestra I

Presión inicial de  $\text{CHF}_3$ ,  $p_0 = 150.4$  tor.

Longitud de la célula  $L = 4.95$  cm.

Temperatura  $30.0^\circ\text{C}$

MEDIDA I - PUNTO I-D

Presión inicial de  $\text{CHF}_3$ ,  $p_1 = 105.9$  tor ( $p_1$  medida 1058)

Presión corregida  $p_1 = 0.1254$  atm.  $p_1 L = 0.6212$  atm. cm.

Presión total. 700 tor.

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
3122	200.5	202.5	0
3114	201.5	200.5	.0022
3103	199.8	198.1	.0037

3093	197.8	195.8	.0044
3084	196.8	189.0	-.0175
3074	194.8	162.0	.0801
3064	192.9	192.6	.2338
3055	191.2	79.3	.3822
3050	190.0	80.0	.3010
3043	189.8	52.6	.5605
3038	188.0	64.0	.4680
3035	186.9	28.3	.8047
3026	185.8	73.0	.4058
3022	185.2	79.1	.3694
3017	184.0	76.8	.3794
3007	183.1	99.1	.2666
2999	182.0	137.0	.1234
2991	180.9	164.6	.0410
2982	178.9	172.1	.0168
2971	177.3	173.2	.0101
2964	173.1	171.2	.0048
2956	169.5	169.2	.0008
2947	168.0	168.0	.

Area:  $14.9 \text{ cm}^2$   $B = 429.8 \text{ cm}^{-1}$   $B = 3.313 \cdot 10^{12} \text{ c}/5 \text{ cm NTP}$

MEDIDA II - PUNTO II-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$   $p_2 = 52.3 \text{ tor}$  ( $p_2$  medida  $52.3$ )

Presión corregida  $0.06215 \text{ atm}$ .

$p_2 = 0.3079 \text{ atm}$   
cm.

Presión total.  $700 \text{ tor}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	Log. $T_0/T$
3122	202.2	202.2	.
3114	202.0	201.0	.0022
3103	200.5	198.7	.0039
3093	198.6	197.2	.0031
3084	197.0	192.0	.0112
3074	195.1	177.0	.0423
3064	193.2	143.5	.1291
3055	191.6	122.3	.1950
3050	190.5	123.0	.1900

3043	187.0	97.9	.2810
3038	188.2	105.0	.2534
3035	187.5	62.2	.4785
3026	186.5	113.0	.2176
3022 c	185.9	120.0	.1901
3017	184.9	117.8	.1957
3007	183.5	129.3	.1520
2999	182.1	156.0	.0672
2991	180.8	171.7	.0224
2982	179.0	178.0	.0025
2973	176.9	175.7	.0029
2964	173.2	172.0	.0031
2956	170.2	170.2	.

Area =  $8.2 \text{ cm}^2$      $B' = 16.4 \text{ cm}^{-1}$      $B = 3.680 \cdot 10^{12} \text{ c/s cm}$   
NTP

MEDIDA III - PUNTO III.D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$ .  $p_3 = 25.92 \text{ tor}$      $p_3 \text{ med. } 25.90$

Presión corregida:  $0.0308 \text{ atm}$ .

Presión total:  $700 \text{ tor}$ .

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log T_0/T$
3103	200.0	200.0	.
3093	199.0	198.2	.0018
3084	198.0	195.0	.0067
3074	196.5	186.9	.0317
3064	194.5	166.5	.0675
3055	193.0	153.2	.1003
3050	192.1	154.0	.0960
3043	191.2	136.0	.1480
3038	190.0	140.0	.1327
3035	190.6	99.8	.2810
3026	189.0	144.6	.1202
3022	188.0	150.2	.0975
3017	187.0	148.7	.1415
3007	186.0	156.2	.0759
2999	185.0	171.0	.0342
2991	183.0	177.8	.0126
2982	181.0	178.6	.0058
2973	178.4	177.2	.0029
2964	176.0	174.0	.0050
2956	171.2	171.2	.

Area =  $8.94 \text{ cm}^2$      $B' = 8.94 \text{ cm}^{-1}$      $B = 4.04 \cdot 10^{12} \text{ c/s cm}$

MEDIDA IV - PUNTO IV-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$ ,  $p'_4 = 12.85 \text{ tor}$

( $p'_4$  med. 12,85)

Presión corregida = .0153 atm.

Presión total = 700 tor.

$\text{cm}^{-1}$ 2	$T_0$	T	$\log T_0/T$
3122	201.5	201.5	0
3114	201.0	199.3	.0037
3103	199.1	198.0	.0024
3093	198.0	196.2	.0040
3084	197.0	194.0	.0067
3074	195.8	188.5	.0156
3064	194.0	178.0	.0374
3055	192.1	170.0	.0530
3050	191.9	169.7	.0534
3043	190.8	159.5	.0779
3038	190.0	160.7	.0738
3035	189.2	131.2	.1590
3026	188.0	163.2	.0615
3022	187.0	166.0	.0517
3017	186.0	164.0	.0547
3007	185.2	168.3	.0415
2999	183.0	175.1	.0193
2991	181.2	178.0	.0078
2982	179.2	177.8	.0034
2973	177.2	175.2	.0050
2956	172.2	172.0	.

Area = 12.2  $\text{cm}^2$      $B' = 4.88 \text{ cm}^{-1}$      $B = 4.450 \text{ c/s cm}^{-1} \text{ TP}$   
.1012

MEDIDA V- PUNTO V-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$ ,  $p'_5 = 5.46 \text{ tor}$     ( $p'_5$  medida = 5.5 tor)

Presión corregida = .00758 Atm.     $p_5 L = .03747 \text{ Atm. cm}$

Presión total = 700 tor

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log. T_0/T$
3093	197.6	197.6	.
3084	197.0	196.0	.0022
3074	196.2	195.0	.0027
3064	195.9	191.5	.0078
3055	193.0	186.4	.0151
3050	190.5	178.8	.0275
3043	189.0	172.9	.0387
3038	188.9	172.6	.0366
3035	188.3	154.6	.0857
3026	187.0	173.5	.0325
3022	186.8	175.0	.0284
3017	186.0	173.2	.0309
3007	185.0	174.9	.0244
2999	182.9	177.5	.0130
2991	181.0	178.3	.0065
2982	180.0	177.5	.0060
2956	171.0	171.0	.

Y

Area= 12'3  $\text{cm}^2$

$B'=2'46 \text{ cm}^{-1}$

$B=4'55 \text{ c/s. cm.NTP}$

En la tabla IX se registran los valores de B a las diversas presiones totales que indicábamos en la introducción a la tabla VIII. Puede verse claramente que ya desde el punto I-B la banda está prácticamente ensanchada y presiones mayores no hacen aumentar el valor de la intensidad aparente. Esto mismo sucede con todas las restantes bandas de los compuestos medidos.

TABLA IX

Valores de B a diversas presiones totales.

(Primera serie de medidas, medida I).

nto	$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	$P$ (tor)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm NTP)
	105.9	.6212	105.9	28.8	3.203
	105.9	.6212	220	30.0	3.337
	105.9	.6212	540	29.7	3.295
	105.9	.6212	700	29.8	3.314

En las tablas X, XI, y XII resumimos los resultados de las medidas correspondientes a las tres series de la banda  $\nu_4$ . Estas tablas son un resumen de los datos observados y registrados e

log.  $T_0/T$

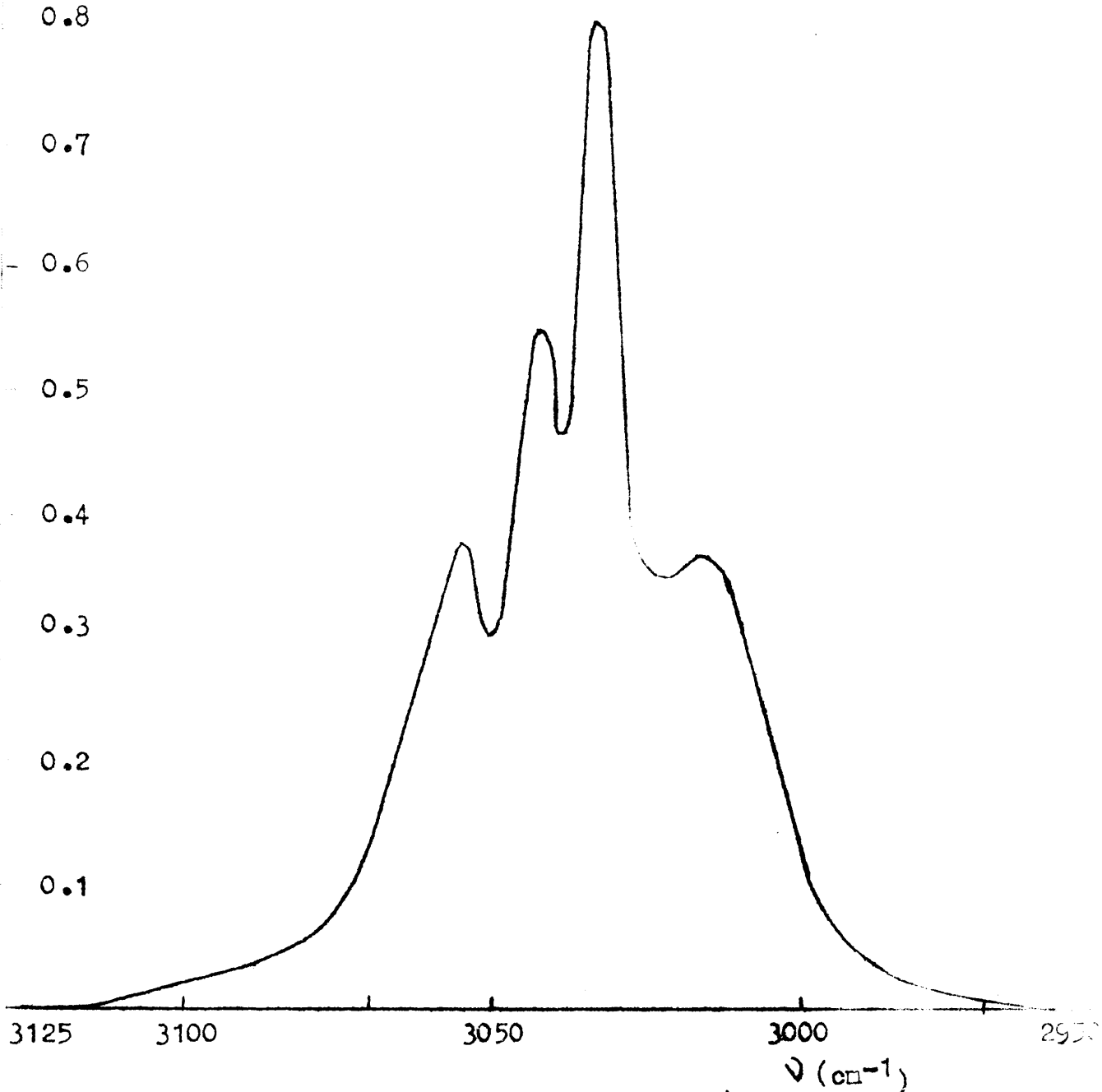


Fig. 8 Representación de log  $T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie I de la banda  $\nu_1$  del  $\text{CHF}_3$

tablas más extensas del tipo de la VIII cuya resena detallada haria interminable esta Memoria.

TABLA X

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

Muestra: I

P. total: 700 tor

L=4.95 cm.

T, = 30.0°

$p'$ (tor)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm. NTP)
105.9	.6212	2918	3.314
52.3	.3079	16.4	3.680
25.92	.1526	8.94	4.040
12.85	.0756	4.88	4.450

En la primera columna,  $p'$  es la presión parcial del gas sin corregir, mientras que la presión empleada para calcular los valores de  $pL$  que aparecen en la segunda columna, está hecha con todas las correcciones necesarias.

TABLA XI

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

Muestra: I

P. total: 700 tor.

L= 4.95 cm.

T=30.0 C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm. NTP)
74.61	.4373	21.8	3.444
37.05	.2168	12.5	4.030
18.32	.1074	6.80	4.391
9.07	.0532	3.48	4.516
4.50	.0264	1.68	4.398

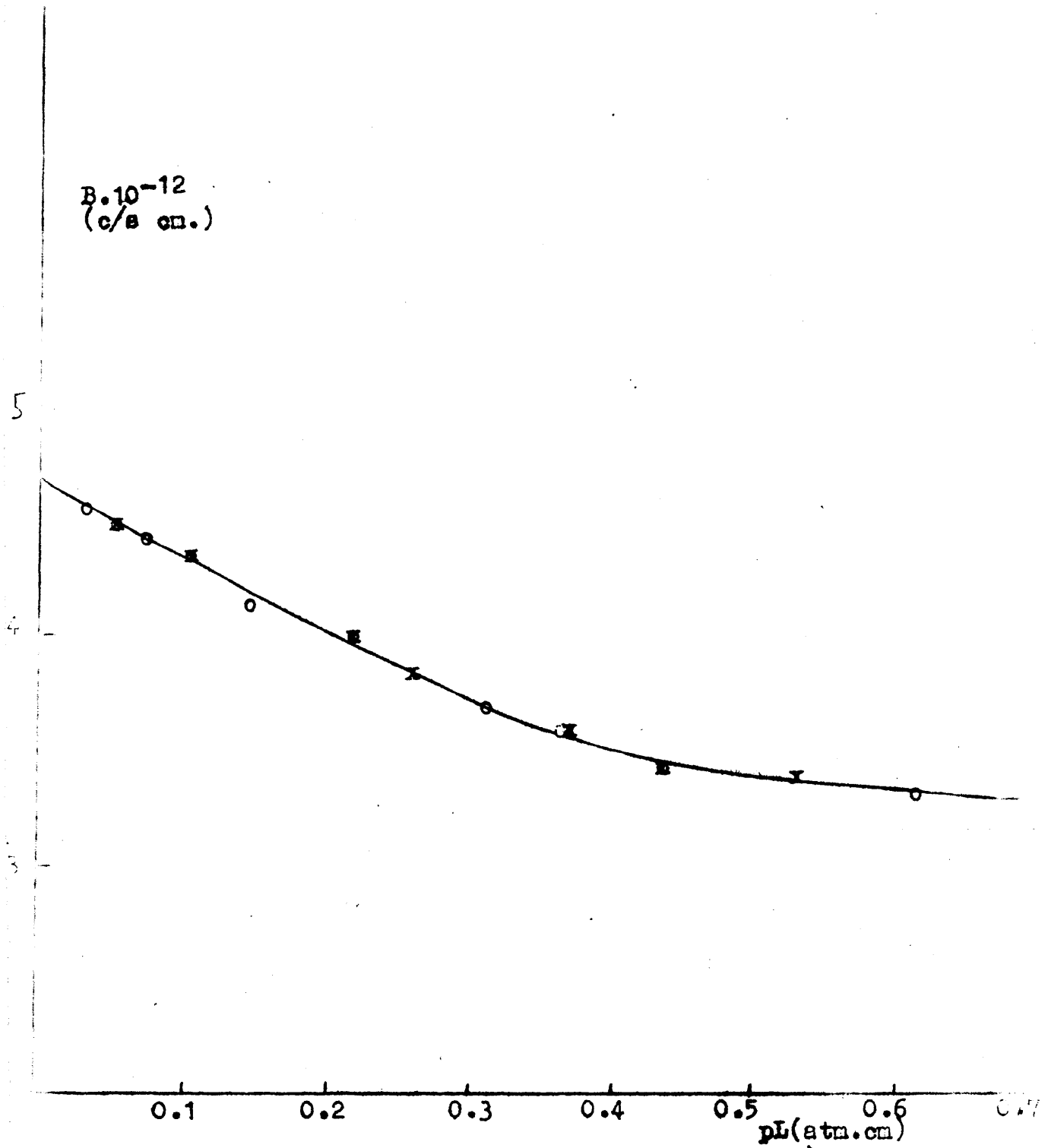


Fig. 9 Representación de B frente a pL para la banda  $\nu_1$  del  $\text{CHF}_3$

TABLA XII

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\lambda_1$

Muestra= II

P.Total= 700 tor

$L=4.95$  cm.

$T=27.7$  °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm NTP)
89.5	.5291	25.6	3.380
63.01	.3725	19.4	3.599
44.36	.2622	14.6	3.850
31.23	.1846	.92	3.443

En la fig. 9 están representados los valores de B frente a  $pL$ . Extrapolando en dicha representación los valores de B para  $pL \rightarrow 0$ , se obtiene el valor de la intensidad absoluta  $A_1$ , de la banda  $\lambda_1$ , que resulta,

$$A_1 = 4.7 \cdot 10^{12} \text{ ciclos/seg. cm. en N T P}$$

La intensidad absoluta puede obtenerse también como el valor de la tangente en el origen de la representación de  $B'$  frente a  $pL$ . En la fig. 10 hemos efectuado dicha representación. Este tipo de extrapolación ha sido empleado por bastantes autores (ver, por ejemplo, 16). En dicha representación es muy pequeña la dispersión de los puntos para las presiones bajas; la curva tiene muy buen aspecto, dando la impresión de estar mejor realizadas las medidas y de que es más pequeño el error del valor extrapolado. Todo esto es completamente ilusorio. En efecto, la dispersión de las desviaciones verticales de los puntos de la representación de  $B'$  frente a  $pL$  se debe al error absoluto de  $B'$ , que es algo menor para los puntos a bajas presiones, por lo que esta zona tiene muy buen trazado. En la representación de B frente a  $pL$  para estas medidas (fig. 9) la dispersión de las desviaciones verticales se debe al mismo error absoluto de  $B'$ ; pero dividido ahora por  $pL$ , por lo que aumentará bastante a medida que  $pL$  tiende a cero. Sin embargo es precisamente este error absoluto de B el que interesa tener en cuenta, puesto que nos da idea del error con que viene afectada la intensidad absoluta, obtenida por extrapolación. La representación de  $B'$  frente a  $pL$  es útil para ver la bondad del conjunto de medidas, ya que la curva que une a los puntos tiene que pasar por el origen y debe tener siempre curvatura positiva. Sin embargo no se debe utilizar esta representación para obtener el valor de  $A_1$ , ya que con ello lo único que se hace es encubrir la dispersión de las medidas. En esencia esto equivale

al empleo de escalas más pequeñas en la zona de bajas presiones, con lo que al error de las medidas se suma el de la representación gráfica y, además, en el trazado de la tangente en el origen interviene bastante la apreciación personal, como ya han hecho notar Crawford y Eggers (25). Algunos autores utilizan la representación de  $B'$  frente a  $pL$  para trazar una curva media, y de ella tomar puntos suavizados, con los cuales hacen la representación de  $B$  frente a  $pL$  para extrapolar el valor de  $A$ . Este procedimiento tiene todos los inconvenientes del método de la tangente, y a pesar de la buena apariencia de la representación de  $B$  frente a  $pL$ , con los puntos suavizados, el valor de la intensidad absoluta puede estar afectado de gran error, originado por el trazado subjetivo realizado en la zona de bajas presiones.

c) Banda fundamental  $\nu_2, \nu_5$  ( $\nu_5$  a  $1152.0 \text{ cm.}^{-1}$ )

Ya hemos indicado que, al ser imposible la separación de estas dos bandas, las trataremos, como una banda única y el dato final será, naturalmente, la intensidad suma de las dos. Las tablas correspondientes a esta banda están resumidas según el mismo criterio que exponíamos en la banda anterior,  $\nu_1$ . Las figs. 11, 12 y 13 son las correspondientes a la banda  $\nu_5, \nu_2$ , análogas a las 8, 9 y 10 de la banda  $\nu_1$ . Lo mismo que entonces, los signos distintos indican medidas de diferentes series.

### TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA $\nu_{2,5}$

Muestra I

Presión inicial de  $\text{CHF}_3, p_0 = 7.04 \text{ cm ft}$

Longitud de la célula  $L = 4.95 \text{ cm}$

Temperatura =  $20.50^\circ \text{C}$

MEDIDA I - PUNTO I-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3, p_1 = 4.96 \text{ cm ft}$  ( $p_1$  medida 4.91)

presión corregida  $p_1 = .004549 \text{ atm.}$   $p_1 L = .02252 \text{ atm.cm.}$

Presión total, 700 tor

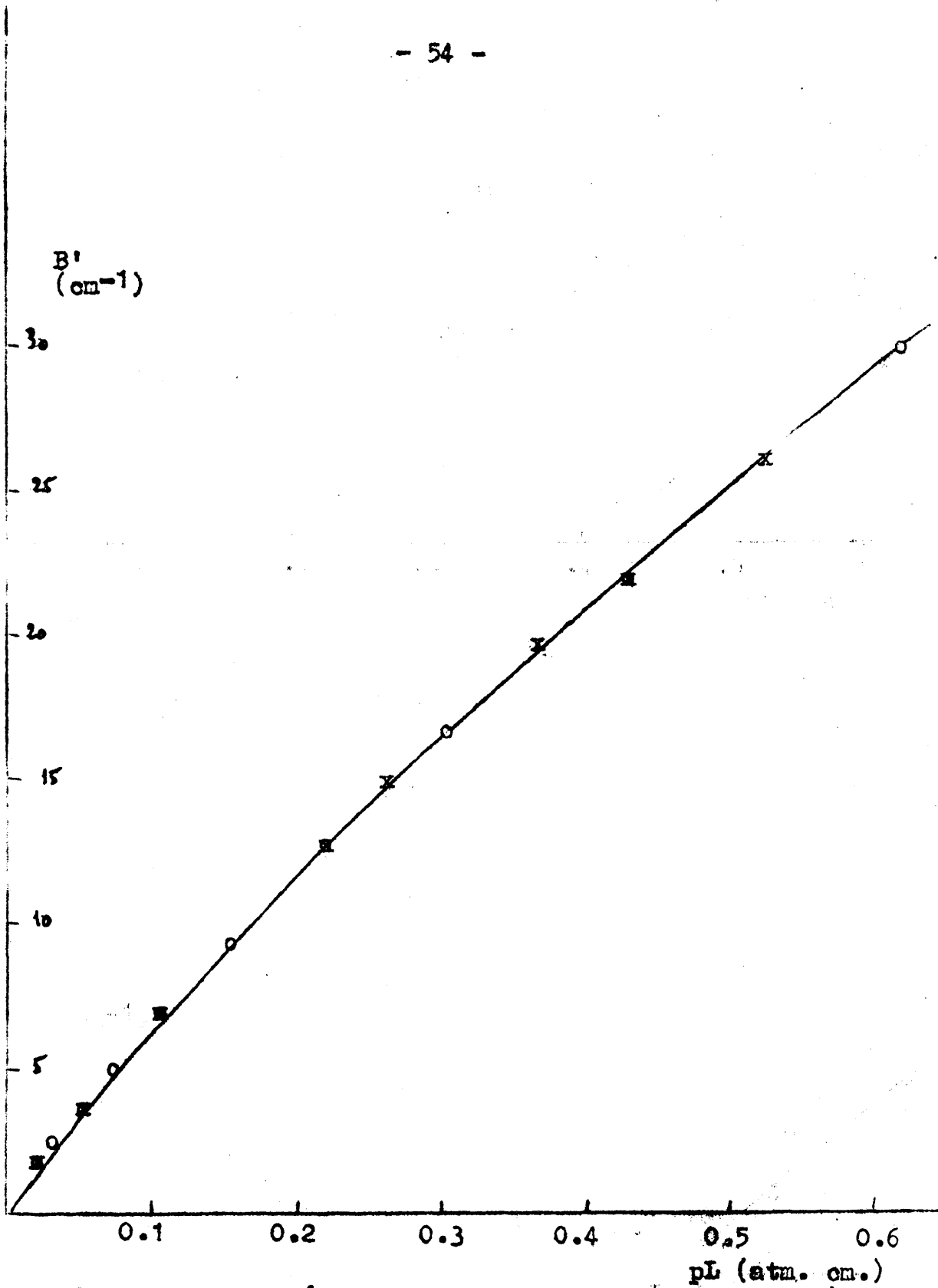


Fig. 10 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda  $\nu_1$  del  $\text{CHF}_3$

cm <sup>-1</sup>	To	T	log To/T
1203.3	160.8	160.8	.
1198.0	160.0	154.0	.0166
1192.6	157.5	147.0	.0300
487.2	154.0	138.0	.0476
483.2	150.0	127.3	.0713
478.0	141.4	112.5	.0993
1172.9	143.0	93.2	.1859
1167.8	138.0	76.0	.2591
1162.8	134.2	38.0	.5480
1157.8	130.5	9.0	1.1614
1152.0	128.0	4.1	1.4896
1146.7	125.0	11.5	1.0362
1143.0	123.0	31.8	.5875
1138.1	120.0	78.5	.1893
1137.3	118.0	99.2	.0754
1128.5	115.5	103.0	.0498
1123.6	113.0	104.9	.0323
1118.8	110.0	105.4	.0186
1114.4	107.1	104.8	.0094
1109.7	103.8	103.8	.5000

Area= 14.1 cm<sup>2</sup>. B' = 28.2 cm<sup>-1</sup>. B = .865 · 10<sup>14</sup> c/s · cm, NTP

MEDIDA II-PUNTO II-D

PRESIÓN PARCIAL DE CHF<sub>3</sub> p<sub>2</sub><sup>i</sup> = 3.49 cm.f.b. (p<sub>2</sub><sup>i</sup> medida 3.48)

Presión corregida = .003202 atm. p<sub>2</sub>L = .01585 Atm.cm

Presión total, 700 tor.

cm <sup>-1</sup>	To	T	log To/T
1203.3	164.5	164.5	.
1198.0	163.0	160.0	.0081
1192.6	161.0	153.2	.0215
1187.2	156.8	146.4	.0299
1183.2	153.2	138.4	.0442
1178.0	149.6	128.0	.0687
1172.9	146.0	114.0	.1075
1167.8	142.0	96.6	.1673

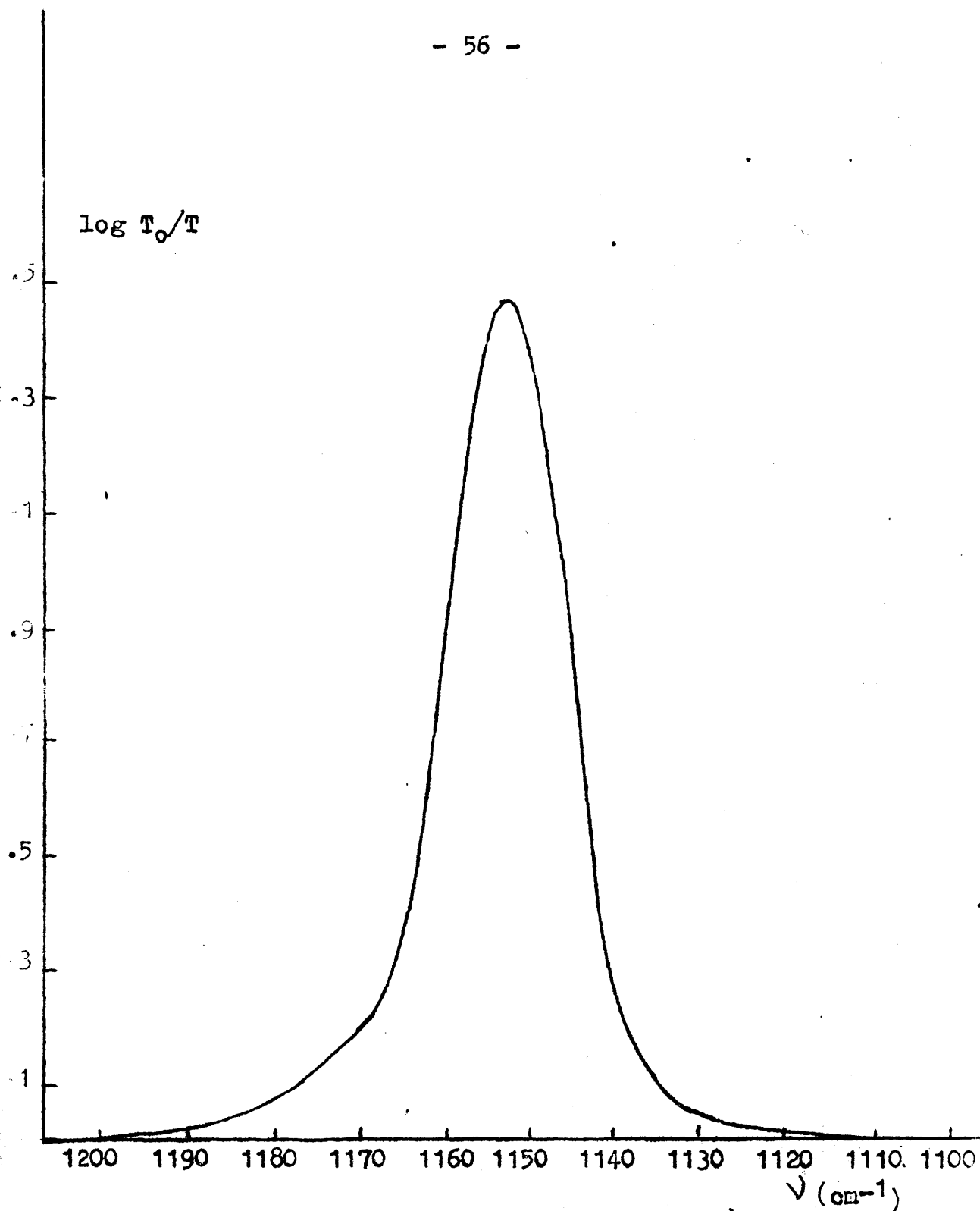


Fig. 11 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie III de la banda  $\nu_2 \nu_5$  del  $\text{CHF}_3$

1162.8	137.8	75.0	.2642
1157.8	133.7	29.0	.6639
1152.0	130.7	1520	.9402
1146.7	127.1	19.6	.8119
1143.0	124.5	43.0	.4617
1138.1	122.0	82.9	.1678
1133.3	119.5	105.0	.0562
1128.5	117.2	107.8	.0353
1123.6	114.9	108.2	.0261
1118.8	111.9	108.6	.0130
1114.4	108.8	107.1	.0068
1109.7	105.2	105.2	.

Area=  $10.7 \text{ cm}^2$      $b' = 21.4 \text{ cm}^{-1}$      $B = .9501 \cdot 10^{14} \text{ c/s.cm NTP}$

MEDIDA III - PUNTO III-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$   $p'_3 = 2.46 \text{ cm f.b}$  ( $p_3^i$  medida 2.40)

Presión corregida .002254 atm       $p_3 L = .0116 \text{ Atm.cm.}$

Presión total, 700 tor

$\text{cm.}^{-1}$	$T_0$	T	$\log. T_0/T$
1203.3	165.0	165.0	.
1198.0	163.5	160.0	.0094
1192.6	160.1	154.8	.0146
1187.2	156.6	149.0	.0216
1178.0	152.3	141.0	.0335
1172.9	149.0	131.6	.0539
1167.8	145.0	119.1	.0855
1162.8	141.0	104.9	.1248
1157.8	136.8	76.0	.2553
1152.0	133.2	33.0	.6060
1146.9	129.6	19.1	.8316
1143.0	126.9	34.2	.5695
1138.1	124.2	58.0	.3304
1133.3	121.3	94.2	.1098
1128.5	119.5	109.0	.0400
1123.6	117.0	109.6	.0284
1118.8	114.2	109.9	.0167
1114.4	111.0	109.0	.0079
	108.0	108.0	.

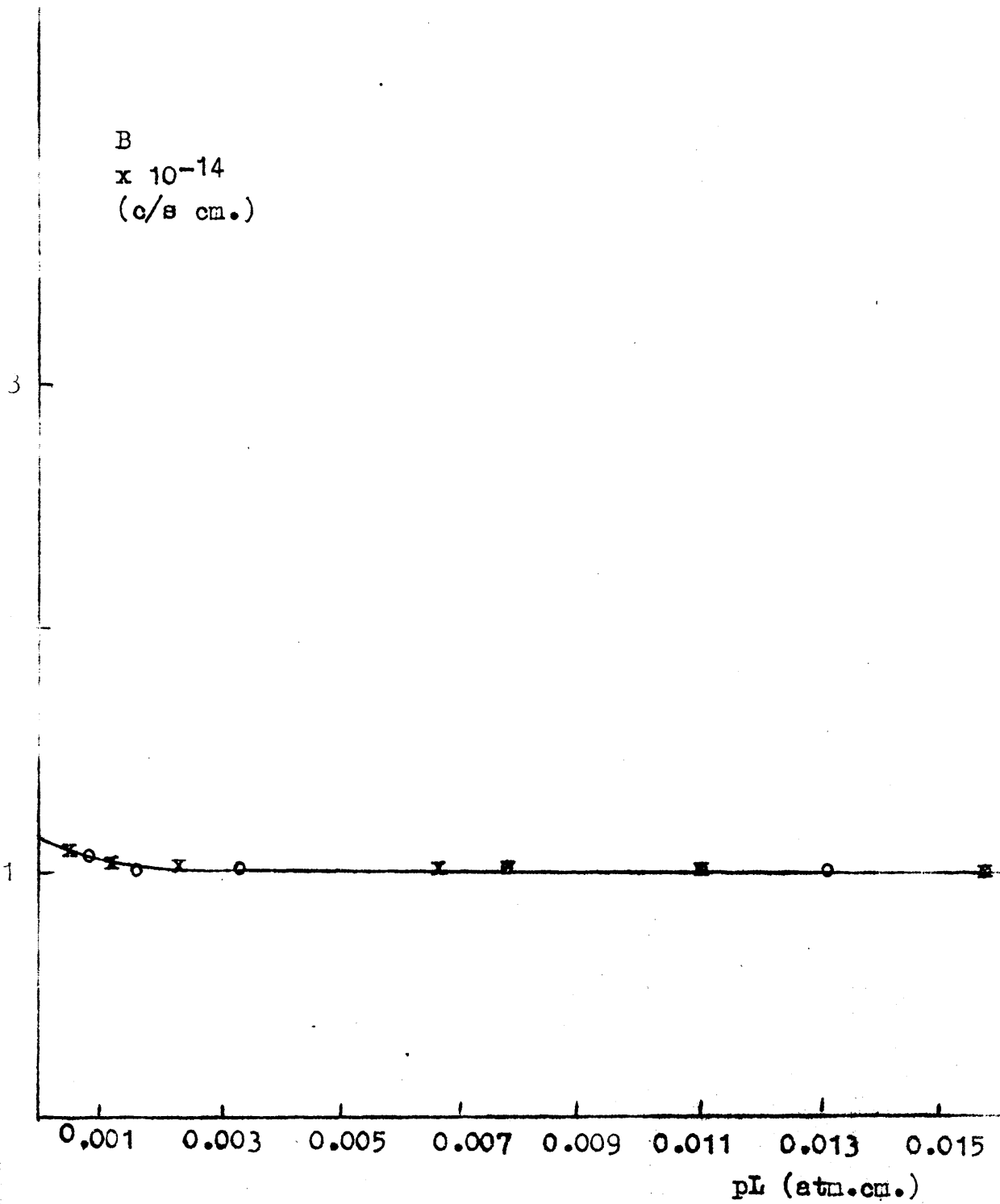


Fig. 12 Representación de B frente a pL para la banda  
 $\nu_2 \nu_5$  del  $\text{CHF}_3$

MEDIDA IV - PUNTO IV-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$ ,  $p_4 = 1,73$  cm f.b. (  $p_4^1$  medida 1,70 )  
 Presión corregida  $.001587$  atm.  
 Presión corregida  $0.001587$  atm.  $p_4L = 0.007857$  atm

Presión total 700 tor.

$\text{cm}^1$	$T_0$	$T$	$\log. P_0/T$
1203.3	164.5	164.8	.0061
1198.6	164.3	162.0	.0158
1192.6	162.0	156.2	.0209
1187.2	158.0	150.6	.0317
1183.2	154.6	143.7	.0448
1178.0	151.0	136.2	.0649
1172.9	146.8	126.4	.0945
1167.8	142.7	114.8	.1837
1162.8	138.0	90.4	.4453
1157.8	134.1	48.1	.6149
1152.0	131.0	31.8	.4220
1146.7	127.6	48.3	.2471
1143.0	124.2	70.3	.0938
1138.1	122.0	98.3	.0378
1133.3	120.0	110.0	.0233
1128.5	117.0	110.9	.0170
1123.6	114.4	110.0	.0083
1118.8	111.3	109.2	.0056
1114.4	108.4	107.0	.
1109.7	105.6	105.0	.

Area  $12.5 \text{ cm}^2$   $B' = 12,5 \text{ cm}^1$   $B = 1.099 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \text{ en NTP}$   
 $.10^4$

TABLA XIV

Valores de B a diversas presiones totales  
(Tercera serie de medidas, medida I)

$p'$ (cm. f.b.)	$pL$ (atm. cm.)	P (tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-14}$ (c/s.cm NTP)
4.96	.02252	3.825	27.16	.833
4.96	.02252	220	27.90	.856
4.96	.02252	540	28.04	.860
4.96	.02252	700	28.20	.856

TABLA XV

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_2, \nu_5$

Muestra: I

P.Total: 700 tor

$l = 4.95$  cm.

T. 28'0 °C

$p'$ (cm f.b.)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-14}$ (c/s.cm. NTP)
3.01	.01371	20.1	1.013
.74	.003367	5.0	1.020
.37	.001668	2.48	1.028
.18	.000827	1.24	1.090

TABLA XVI

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_2, \nu_5$

Muestra: I

P. total: 700 tor.

$l = 4.95$  cm.

T= 28'0 °C

$p'$ (cm f.b.)	$pL$ (cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-14}$ (c/s.cm.NTP)
1.49	.006794	10.15	1.032
.52	.002370	3.50	1.023

.26                      .001174                      1.83                      1.077  
 .13                      .000582                      .95                      1.128

TABLA XVII

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_2 \nu_5$

Muestra= II

$P_{total} = 700$  tor

$l = 4.95$  cm.

$T = 28.5$  °C

$p'$ (cm f, b)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ ( $cm^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-14}$ (c/s.cm.NTP)
4.96	.0225	28.2	.0865
3.49	.0159	21.4	.0950
2.48	.0116	15.9	.0985
1.73	.0078	12.5	.099

Extrapolando en la representación de la fig. 12 los valores de B para  $pL \rightarrow 0$  se obtiene el valor de la intensidad absoluta,  $A_{2,5}$  de esta banda, que resulta ser.

$$A_{2,5} = 1.151 \cdot 10^{14} \text{ ciclos/seg. cm. en NTP}$$

a) Banda fundamental  $\nu_3$ , a  $699.2 \text{ cm}^{-1}$

Las medidas correspondientes a esta banda están resumidas en las tablas siguientes, siguiendo el mismo criterio expuesto en las bandas anteriores. Las figuras 14, 15 y 16 corresponden a las 8, 9 y 10 de la banda  $\nu_3$ .

TABLA XVIII

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_3$

Muestra II

Presión inicial de  $CHF_3$   $p_0 = 160.7$  tor

Longitud de la célula  $l = 8.31$  cm.

Temperatura  $26.8$  °C

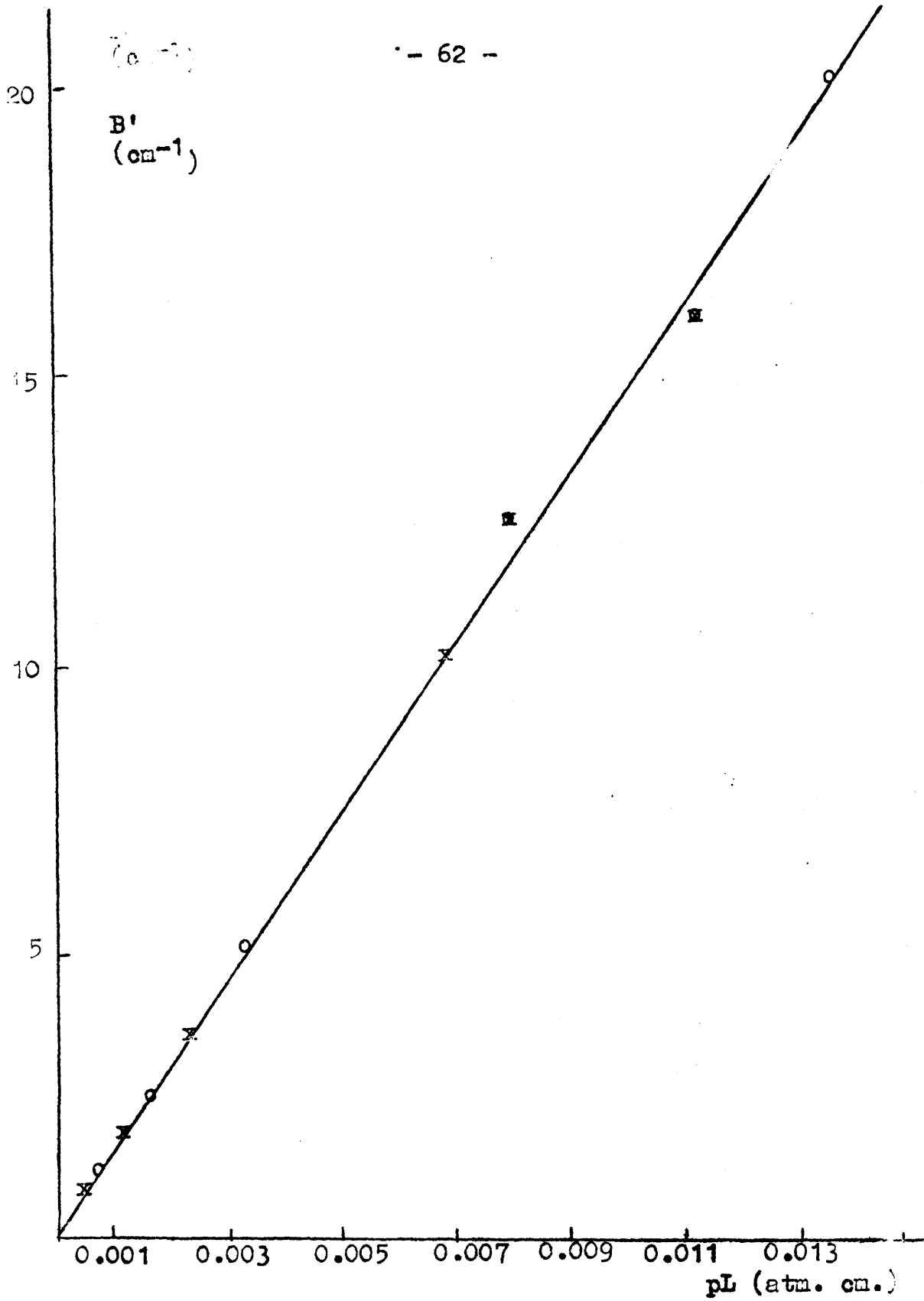


Fig. 13 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda  $\nu_2 \nu_5$  del  $\text{CHF}_3$

ML I- PUNTO I-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$   $p' = 103,8$  tor (p' medida 100,0)

Presión corregida  $p_T = 0,1244$  atm  $p_T L = 1.034$  atm.c

Presión total 700 tor.

Y

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log T_0/T$
786.0	199.0	199.0	.
777.0	194.0	192.8	.0027
773.0	188.5	187.0	.0035
769.0	183.2	182.0	.0029
765.0	178.2	176.3	.0046
761.0	173.0	171.2	.0046
757.0	167.3	165.2	.0055
763.0	162.0	157.5	.0122
748.1	157.1	149.2	.0224
744.3	152.5	137.0	.0466
741.4	148.0	122.0	.0839
737.8	143.7	102.8	.1455
734.0	138.5	82.5	.2277
730.3	134.0	64.8	.3055
726.6	128.0	52.3	.3887
722.4	124.0	46.1	.4297
718.5	122.2	48.8	.3987
715.4	119.0	55.0	.3352
711.9	115.0	67.0	.2346
708.9	110.0	82.0	.1276
705.2	109.0	87.5	.0954
702.0	106.5	75.0	.1523
698.7	99.0	21.0	.6734
695.5	96.2	65.0	.1703
692.2	91.0	63.2	.1583
689.2	85.3	57.8	.2166
686.4	81.0	47.6	.2309
684.0	77.0	42.7	.2581
681.0	74.0	39.0	.2781
677.9	72.0	38.5	.2718
675.6	71.0	41.2	.2364
672.5	70.0	44.9	.1929
669.6	53.0	38.0	.1445
666.8	39.0	25.3	.1880
662.9	66.2	56.2	.0712
666.6	63.0	56.0	.0511
658.8	60.3	54.8	.0415
656.1	58.0	53.0	.0391
663.5	55.0	52.0	.0244

651.0                      51.0                      51.0                      .

Area: 19.8 cm<sup>2</sup>      B' = 19.8 cm<sup>-1</sup>      B = 1.222 · 10<sup>12</sup> c/s. cm.NHP

MEDIDA II - PUESTO II-D

Presión parcial de CHF<sub>3</sub> p'<sub>2</sub> = 67,05                      (p'<sub>2</sub> medida 68.0)  
 Presión corregida p<sub>2</sub> = .0836 atm.                      p<sub>2</sub>L = .6680 atm.cm.  
 Presión total 700 tor.

cm <sup>-1</sup>	To	T	log To/m
777.0	189.3	189.3	.
773.0	185.0	183.5	.0036
769.0	180.5	179.5	.0024
765.0	176.0	175.0	.0025
761.0	170.6	169.2	.0036
757.0	165.2	164.0	.0032
753.0	160.1	157.3	.0077
748.1	155.5	151.0	.0127
744.3	151.0	140.5	.0015
741.4	146.0	128.5	.0555
737.8	141.0	112.5	.1080
734.0	136.2	95.8	.1528
730.3	132.0	81.3	.2105
726.6	127.5	69.6	.2629
722.4	121.0	63.0	.2835
718.5	120.5	65.0	.2681
715.4	118.0	70.0	.2268
711.9	113.2	79.2	.1152
708.5	109.0	89.2	.0870
705.2	106.0	93.0	.0568
702.0	103.0	83.0	.0937
698.7	97.0	28.5	.5320
695.5	93.5	70.0	.1257
692.2	88.5	71.0	.0956
689.2	83.5	65.0	.1088
686.4	79.5	56.5	.1484
684.0	75.0	51.5	.1633
681.0	72.5	48.2	.1773
677.9	70.0	47.1	.1721

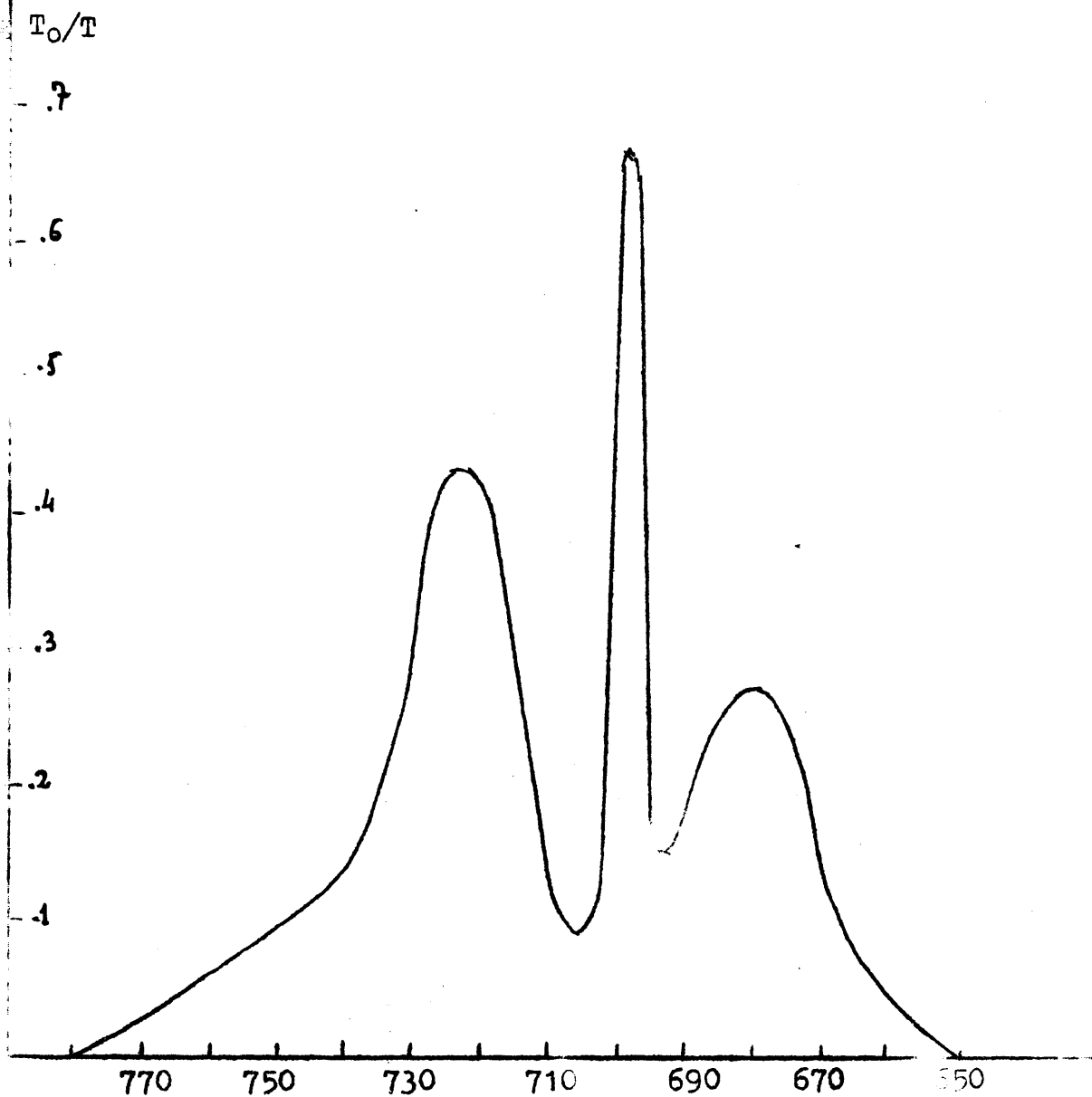


Fig. 14 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie III de la banda  $\nu_3$  del  $\text{CHF}_3$

675.6	68.0	49.0	.1423
672.5	67.0	51.2	.1168
669.6	58.0	46.0	.1006
666.8	64.0	60.0	.1120
663.9	66.0	58.5	.0523
660.6	62.0	58.0	.0290
658.8	59.0	56.0	.0227
656.1	56.0	54.0	.0158
653.5	53.5	52.0	.0124.
651.0	50.8	50.8	0

Area:  $14.1 \text{ cm}^2$        $B' = 14.1 \text{ cm}^{-1}$        $B = 1.458 \text{ e/s cm. NIT}$

MEDIDA III- PUNTO III-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$   $p'_3 = 43.31 \text{ tor}$       ( $p'_3$  medida 44-0)  
 Presión corregida  $p_3 = .0540$        $p_3 L = .4315 \text{ atm. a.}$   
 Presión total 700 tor.

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log. T_0/T$
765.0	170.5	170.5	.
761.0	170.0	169.0	.0026
757.0	164.8	163.5	.0035
753.0	160.3	158.0	.0067
748.1	156.0	152.0	.0113
744.3	150.5	143.5	.0206
741.4	145.0	133.8	.0349
737.8	141.0	120.5	.0682
734.0	136.0	107.2	.1033
730.3	132.0	96.0	.1383
726.6	126.2	85.5	.1691
722.4	127.0	78.8	.2073
718.5	121.5	80.2	.1804
715.4	118.0	84.3	.1461
711.9	114.0	90.0	.1027
708.5	109.0	96.3	.0538
705.2	107.0	97.6	.0400
702.0	103.2	85.5	.0817
698.7	98.0	37.5	.4172
695.5	94.5	76.0	.0936
692.2	90.5	77.0	.0701
689.2	85.0	71.5	.0751

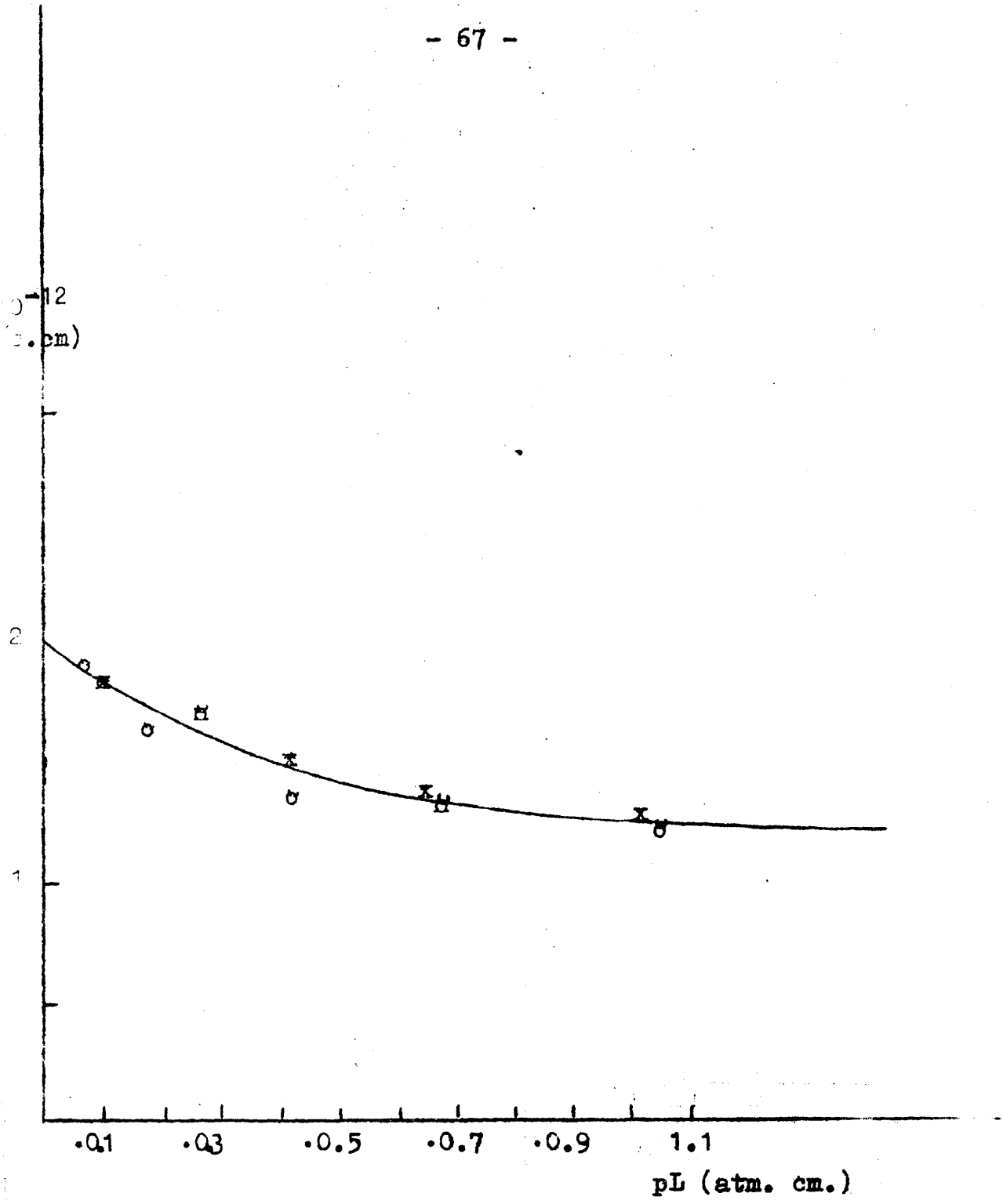


Fig. 15 Representación de B frente a pL para la banda  $\nu_3$  del  $\text{CHF}_3$

686.4	80.5	73.6	.0389
684.0	76.0	59.2	.1085
681.0	73.0	55.6	.1182
677.9	71.2	55.0	.1121
675.6	70.2	55.4	.1028
672.5	69.5	57.3	.0838
669.6	50.0	46.0	.0362
666.8	66.0	61.5	.0306
663.9	63.4	60.4	.0183
660.6	59.5	57.3	.0163
658.8	57.0	55.3	.0132
656.1	55.0	53.8	.0096
653.5	52.7	52.7	
657.0			

---

Area = 9.35 cm<sup>2</sup>

$B' = 9.35 \text{ cm}^{-1}$

$B = 1490 \cdot 10^{-12} \text{ c/s.cm. NTP}$

---

TABLA XIX

Valores de B a diversas presiones totales

(Tercera serie de medidas, medida I).

---

$p^v$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	$P$ (tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm. NTP)
103.8	1.034	103.8	18.4	1.229
103.8	1.034	220	19.0	1.269
103.8	1.034	540	20.0	1.335
103.8	1.034	700	19.8	1.322

---

TABLA XX

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_3$

Muestras I

P. total = 700 tor

L = 8.31 cm.

T = 28,3 °C

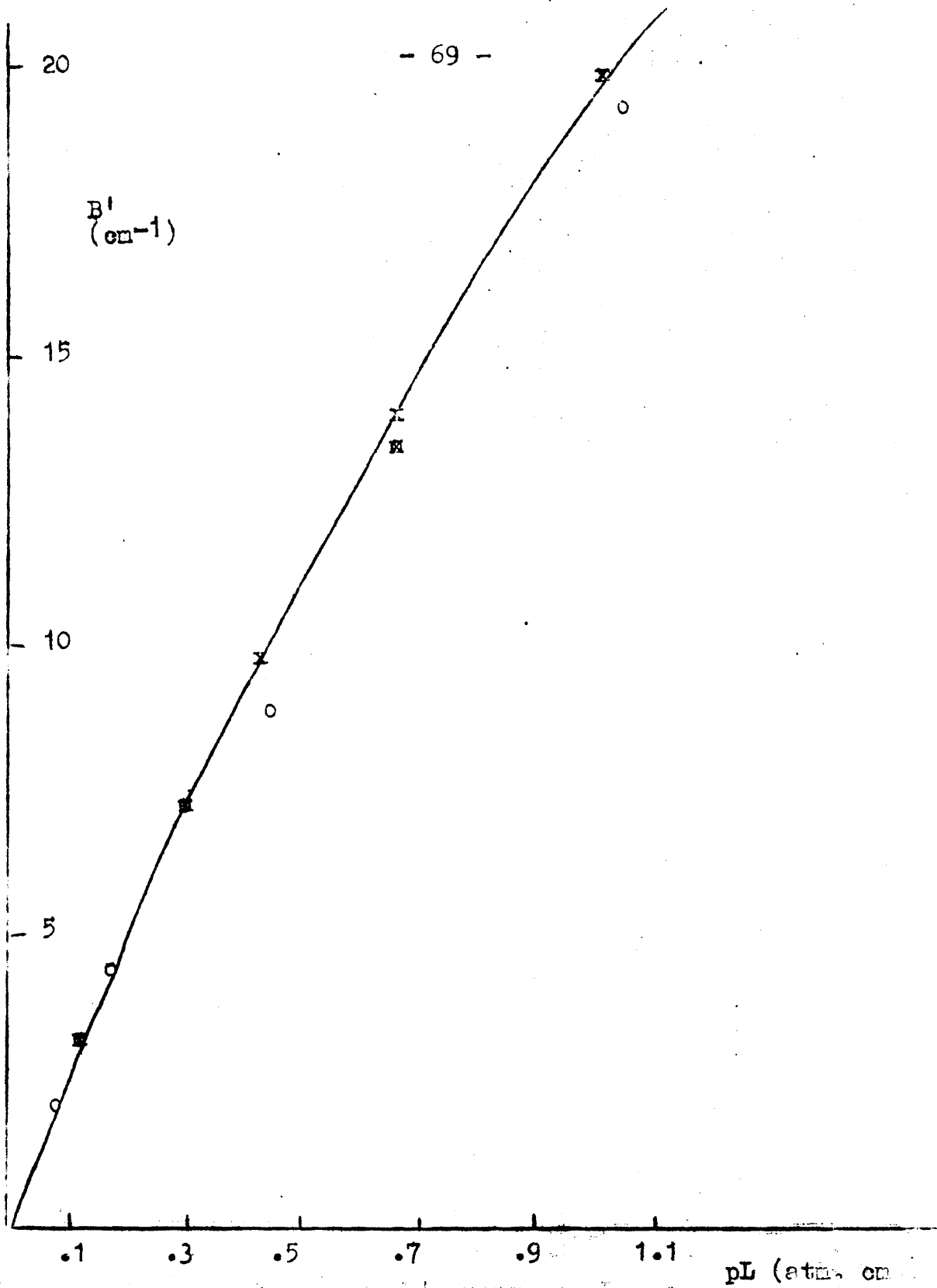


Fig. 16 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda  $\nu_3$  del  $\text{CH}_2$

p' (tor)	pL (atm.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-12</sup> (c/s.cm. NTP)
107.0	1.060	19.2	1.871
44.65	.4425	8.85	1.312
18.6	.1847	4.45	1.666
7.8	.771	2.12	1.900

TABLA XXI

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_3$

Muestra: I

P. total: 700 tor

L = 8.31 cm.

T = 28.3 °C

p' (tor)	pL (atm.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-12</sup> (c/s.cm. NTP)
69.1	.6850	13.5	1.362
28.8	.2859	7.30	1.764
12.0	.1193	3.25	1.882

TABLA XXII

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_3$

Muestra : I

P. total: 700 tor

L = 8.31 cm.

T = 28.3 °C

p' (tor)	pL (at., .cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-12</sup> (c/s.cm. NTP)
103.8	1.034	19.8	1.322
67.05	.6680	14.1	1.458
43.31	.4315	9.35	1.490

Extrapolando en la representación de la fig. 15 los valores de B para  $pL \rightarrow 0$  se obtiene el valor de la intensidad absoluta,  $A_3$  de esta banda que resulta ser

$$\underline{A_3 = 2.0_1 \cdot 10^{12} \text{ ciclos/cm. seg. en NTP}}$$

e) Banda fundamental  $\nu_4$ , a 1375  $\text{cm.}^2$

A continuación en las tablas XXIII, XXIV, XXVI y XXVII resumimos las medidas correspondientes a esta banda, según el mismo criterio expuesto en las anteriores.

TABLA XXIII

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra # I

Presión inicial de  $\text{CHF}_3$ ,  $p_0 = 17,10 \text{ cm. f.b.}$

Longitud de la celula,  $L = 4.95 \text{ cm.}$

Temperatura  $29.20^\circ \text{ C}$

MEDIDA I - PUNTO I-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$   $p'_1 = 12.04 \text{ cm. f.b.}$  ( $p'_1$  medida en  $\text{cm.}^2$ )

Presión corregida  $p' = .01074 \text{ atm.}$   $pL = 0,05482 \text{ atm. cm.}$

Presión total 700 tor.

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log. T_0/T$
1419.9	199.0	199.0	.
1410.7	210.0	206.0	.0083
1401.5	203.8	189.6	.0314
1392.4	199.3	157.0	.1036
1383.6	198.9	110.0	.2572
1374.8	194.0	70.5	.4321
1366.3	192.0	115.5	.2366
1358.0	188.0	150.2	.0975

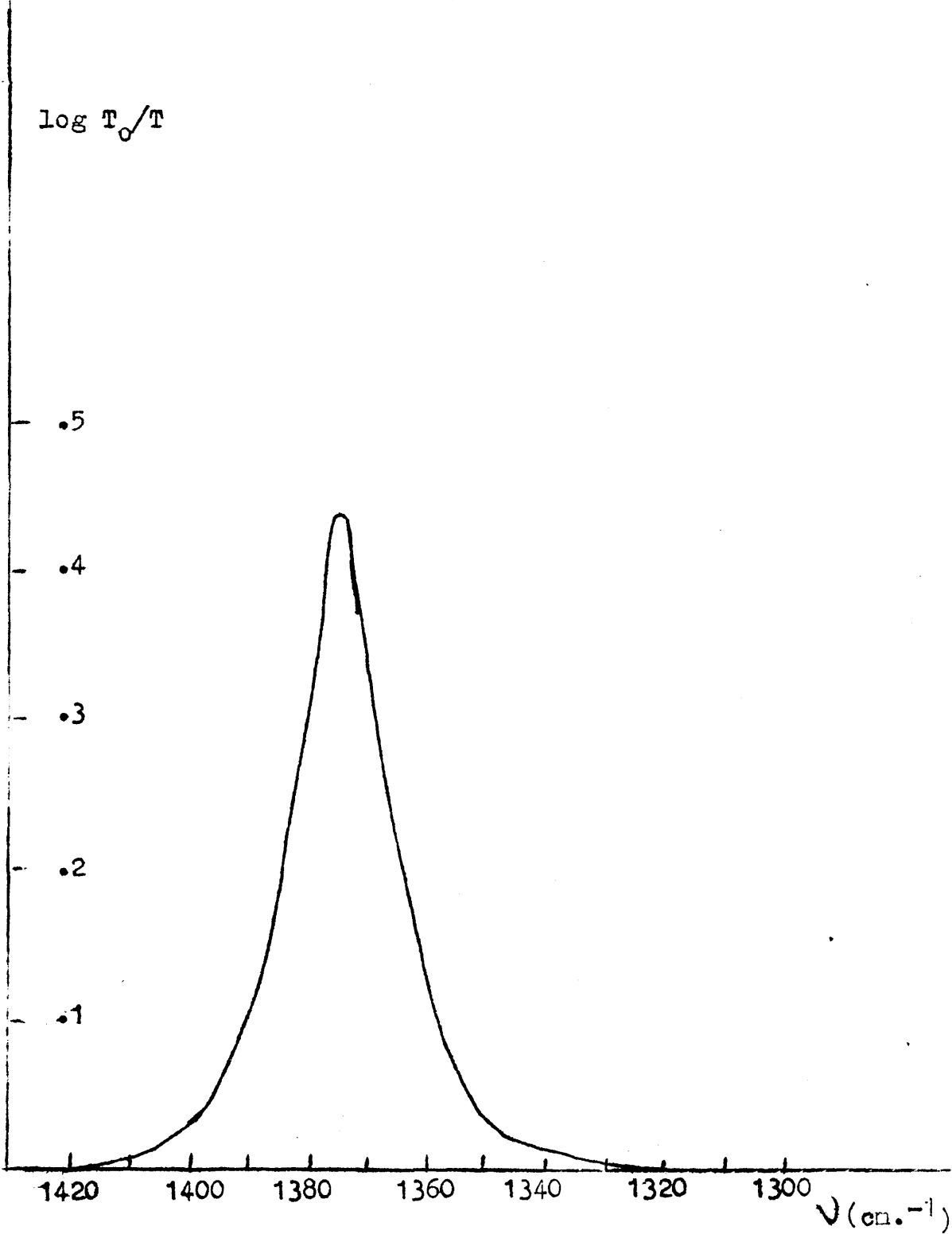


Fig. 17 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie II de la banda  $\nu_4$  del  $\text{CHF}_3$

1351.9	187.8	172.0	.0382
1343.8	183.0	176.2	.0165
1335.8	178.0	175.1	.0071
1327.9	176.2	175.0	.0030
1320.3	170.2	170.2	.

Area 19.5 cm<sup>2</sup>      B' = 9,75 cm<sup>1</sup>      B = 1.2284.10<sup>+13</sup> c/s cm<sup>2</sup>

MEDIDA II - PUNTO II - D

Presión parcial de CHF<sub>3</sub> p'<sub>2</sub> = 8.48 cm. f.b. p'<sub>2</sub> medida 8.74

Presión corregida p<sub>2</sub> = .007561 atm.      p<sub>2</sub>D = 0,03860 at, e

Presión total 700 tor

cm <sup>-1</sup>	To	T	log. To/T
1419.9	198.0	198.0	.
1410.7	209.6	206.3	.0069
1401.5	202.0	191.0	.0244
1392.4	200.0	166.8	.0721
1383.6	199.2	129.0	.1887
1374.8	192.5	94.5	.3090
1366.3	192.0	134.0	.1562
1358.0	189.4	162.5	.0665
1357.9	187.4	175.5	.0285
1343.8	182.0	178.2	.0092
1335.8	178.2	176.0	.0054
1327.9	175.2	175.0	.0005
1320.3	170.3	170.3	.

Area 14.1 cm<sup>2</sup>      B' = 7,05 cm<sup>-1</sup>      B = 1.2623. 10<sup>-13</sup>  
c/s. cm. NWP

MEDIDA III- PUNTO III-1)

Presión parcial de CHF<sub>3</sub> p'<sub>3</sub> = 5.97      (p'<sub>3</sub> medida 5.98)

Presión corregida p<sub>3</sub> = .005322 atm.      p<sub>3</sub>D = .002717

Presión total 700 tor

B (c/s cm.)  
x 10<sup>-13</sup>

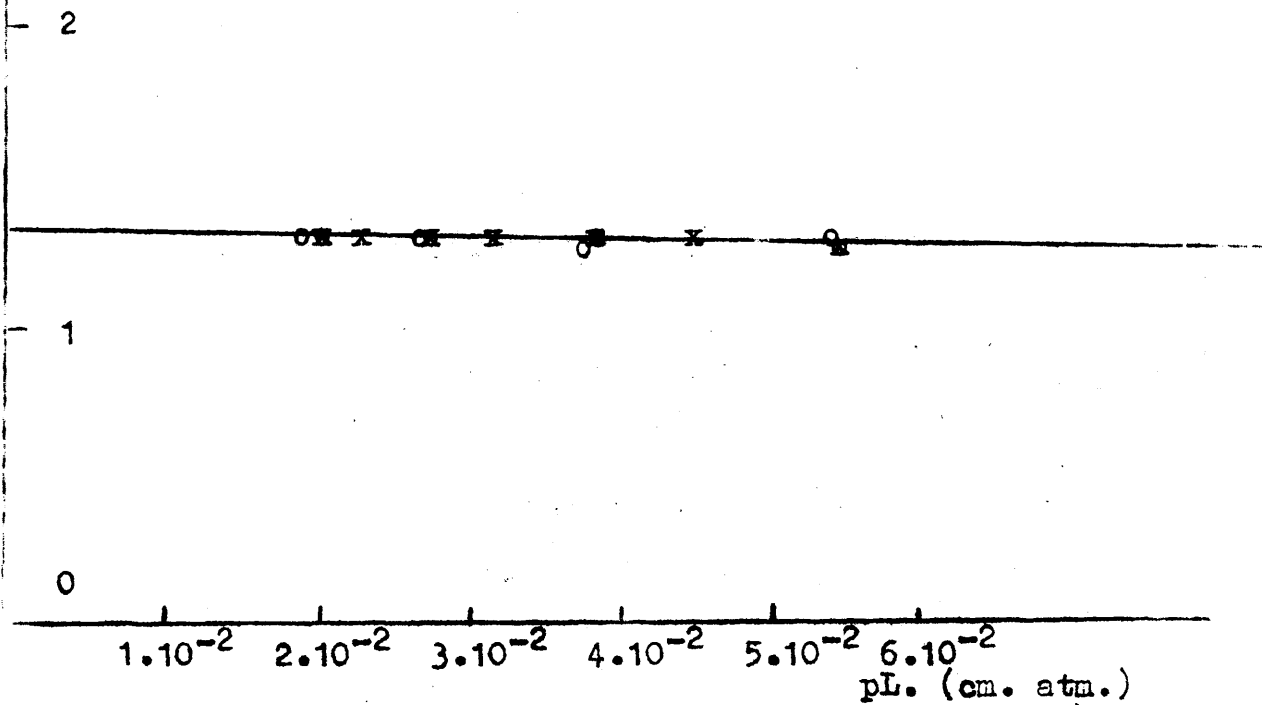


Fig. 18 Representación de B frente a pL para la banda  $\nu_4$  del CHF<sub>3</sub>

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log. T_0/T$
1419.9	198.8	198.8	.
1410.7	210.2	208.2	.0041
1401.5	203.0	197.0	.0130
1392.4	200.0	176.5	.0543
1383.6	200.0	145.0	.1396
1374.8	193.2	116.5	.2197
1366.3	193.2	149.6	.1111
1358.0	189.0	168.5	.0499
1351.9	187.9	179.3	.0203
1343.8	184.0	180.5	.0083
1335.8	179.0	177.3	.0042
1327.9	176.3	176.0	.0008
1320.3	170.5	170.5	.

Area 20.5  $\text{cm}^2$

$B' = 4.94 \text{ cm}^{-1}$

$B = 1.252 \cdot 10^{-13} \text{ c/s.cm.l.tl}$

MEDIDA IV - PUNTO V-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$   $p'_4 = 4.20 \text{ cm. f.b.}$  ( $p'_4$  medida)

Presión corregida  $p_4 = .003747$

$p_4 L = 0.01913$

Presión total  $70^0 \text{ tor.}$

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	$T$	$\log. T_0/T$
1419.9	200.0	200.0	.
1470.7	209.3	208.0	.0026
1401.5	201.0	198.2	.0061
1392.4	199.0	180.9	.0405
1383.6	197.0	161.9	.0852
1374.8	191.0	134.2	.1532
1366.3	192.0	162.0	.0738
1358.0	188.0	171.8	.0392
1351.9	186.1	181.2	.0116
1343.8	182.2	177.6	.0112
1335.8	179.2	177.2	.0046
1327.9	176.8	176.4	.0010
1320.3	170.4	170.4	.

Area 14.2 cm<sup>2</sup>

B' = 3.55 cm<sup>-1</sup>

B = 1.2822 10<sup>-13</sup>  
c/s. cm. NTP

TABLA XXIV

VALORES DE B A DIVERSAS PRESIONES TOTALES

(Segunda serie de medidas medida I).

p' (cm.f.B.)	pL (atm.cm.)	P (tor)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-12</sup> (c/s.cm.NTP)
12.04	.05482	928	9.43	1.1879
12.04	.05482	220	9.72	1.2246
12.04	.05482	540	9.76	1.2290
12.04	.05482	700	9.75	1.2284

TABLA XXV

PRIMERA SERIE DE MEDIDA DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra = I

P. total 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 29 °C

p' (cm.f.b.)	pL (atm.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-12</sup> (c/s.cm.NTP)
11.93	.05415	9.95	1.269
8.40	.03812	6.70	1.2146
5.91	.02684	5.05	1.2988
4.16	.01890	3.55	1.2975

TABLA XXVI

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra: I

P. total 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 29.2 °C

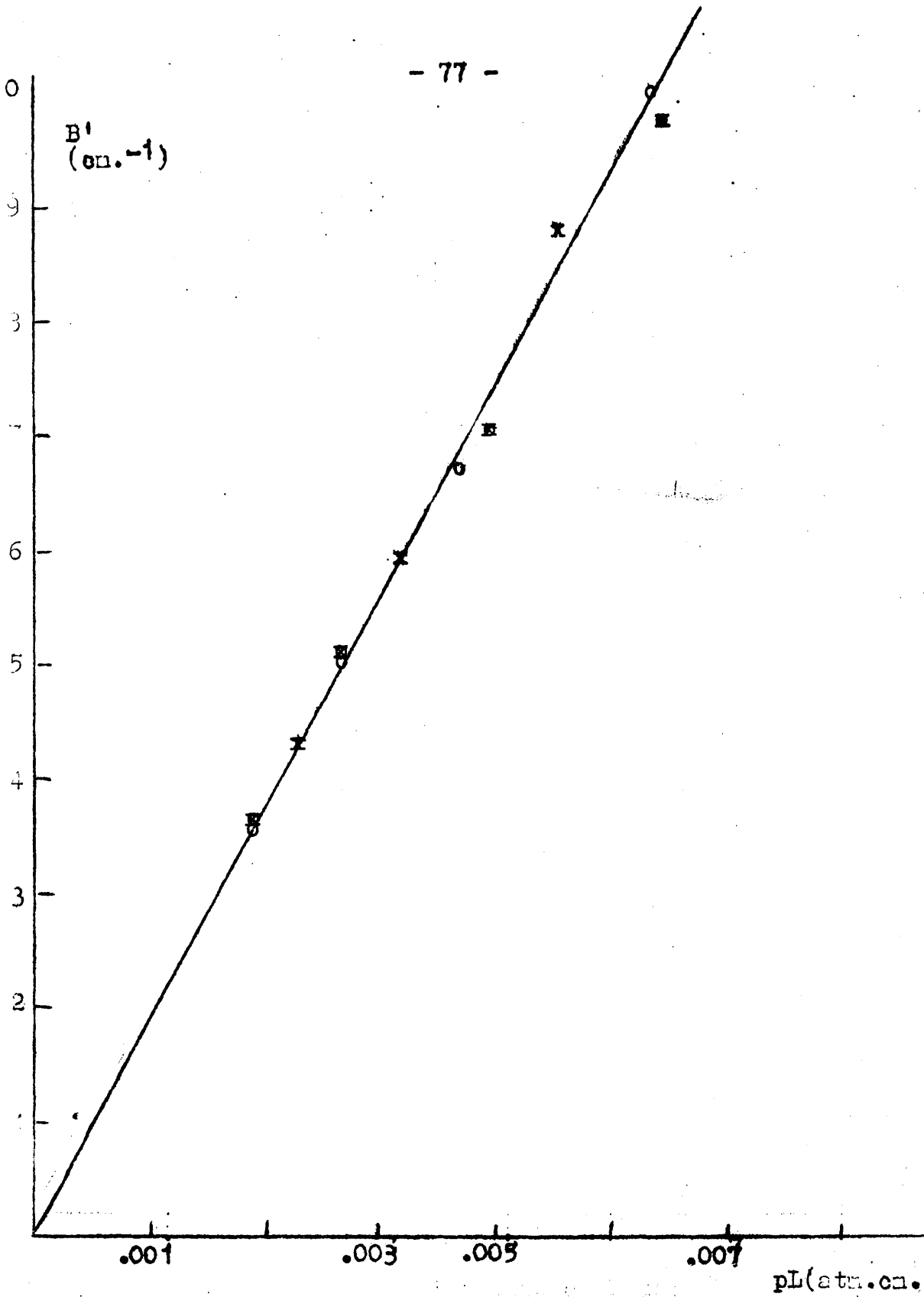


Fig. 19 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda  $\nu_4$  del  $\text{CH}_3$

$p^l$ (cm.f.b.)	$pL$ (atm.cm.)	$B^l$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s.cm.NTP)
12.04	.0548	9.75	1.228
8.48	.0387	7.05	1.262
5.97	.0272	4.94	1.252
4.20	.0191	3.55	1.282

TABLA XXV

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra : II

P. total %700 gor

L = 4.95 cm.

T = 28.5<sup>o</sup>C

$p^l$ (cm.f.b.)	$pL$ (atm.cm.)	$B^l$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s.cm.NTP)
10.0	.04553	8.80	1.335
7.04	.03205	5.90	1.2713
4.96	.02256	4.34	1.3291
3.49	.01588	2.62	1.140

Extrapolando en la representación de la fig. 18 los valores de  $B$  para  $p^L \rightarrow 0$  se obtiene el valor de la intensidad absoluta,  $A$ , para esta banda que resulta:

$$\underline{A_4 = 1.30 \cdot 10^{13} \text{ c/seg. cm. NTP}}$$

f) Banda fundamental  $\nu_6$ , a 507.6 cm<sup>-1</sup>

Las medidas correspondientes a esta banda están resumidas según el mismo criterio expuesto en las anteriores.

TABLA XXVIII

Para las medidas de esta banda se han suprimido todas las ventanas del aparato excepto la de KBr en la entrada del monocromador

TABLA XXVIII

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_6$

Muestra I

Presión inicial de  $\text{CHF}_3$  = 240.3 tor

Longitud de la célula  $l=8.31$  cm.

Temperatura 28,2 °C

MEDIDA I- PUNTO I-D

Presión inicial de  $\text{CHF}_3$   $p_i = 155,20$  tor ( $p_i$  medida, 155,20 tor)

Presión corregida  $p_c = 0,1851$  atm  $p_c l = 1.5385$  atm·cm.

Presión total 700 tor

$\nu$ cm <sup>-1</sup>	$T_0$	$T$	$\log_e T_0/T$
364.2	217.1	217.1	.
358.2	206.2	203.5	.0057
350.9	176.0	163.0	.0333
349.0	162.0	134.5	.0808
339.7	151.9	109.0	.1442
334.5	139.0	85.5	.2110
329.3	122.0	70.5	.2382
326.0	112.5	64.0	.2450
324.4	114.0	66.2	.2360
321.2	110.0	68.5	.2057
319.6	99.5	68.8	.1602
316.5	93.5	72.1	.1129
315.0	96.0	81.0	.0738
312.0	91.2	85.0	.0306
309.0	88.0	63.0	.1452
307.6	80.0	19.7	.6500
303.2	80.0	61.0	.1178
300.3	70.0	64.0	.0389
496.2	71.0	61.0	.0660
492.1	67.0	50.0	.1271
488.1	58.0	39.0	.1723
484.3	58.5	36.2	.2085
479.4	45.0	32.5	.1813
475.9	43.0	33.5	.1685
472.6	36.2	31.0	.0673
469.4	25.0	25.0	.

Area = 25.66 cm<sup>2</sup>

$B' = 12.83$  cm<sup>-1</sup>

$B = 5.790$  u/s, cm, NTP  $\times 10^4$

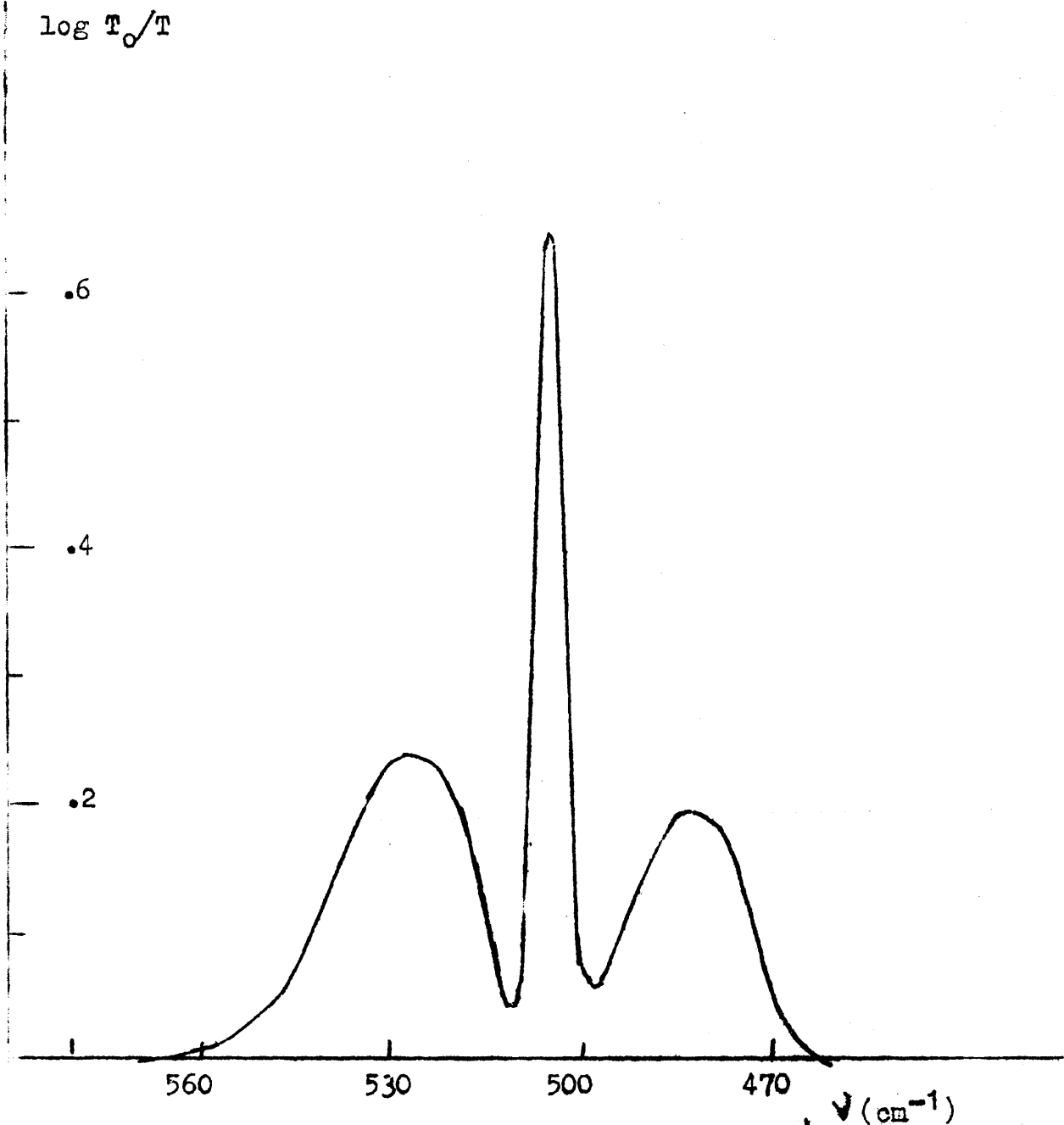


Fig. 20 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie I de la banda  $\nu_6$  del  $\text{CHF}_3$

MEDIDA II - PUNTO II-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$   $p_2' = 64.77$  tor (  $p_2'$  medida 66 tor

Presión corregida  $p_2 = .07726$  atm.  $p_2L = .6421$

Presión total 700 tor

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log T_0/T$
564.2	205.2	205.2	.
558.2	193.0	190.0	.0068
550.5	177.0	171.0	.0150
545.0	152.5	150.0	.0348
539.7	153.0	132.0	.0641
534.5	140.5	112.8	.0954
529.3	128.0	99.5	.1094
526.0	115.5	90.0	.1084
524.4	114.0	90.5	.1033
521.2	110.0	90.0	.0872
519.6	100.5	85.0	.0728
516.5	94.0	84.0	.0488
515.0	96.1	90.2	.0275
512.0	93.0	90.0	.0143
509.0	88.0	76.0	.0637
507.6	80.5	29.5	.4360
503.2	80.0	71.0	.0518
500.3	72.5	69.0	.0215
496.2	72.0	59.5	.0312
492.1	68.0	49.5	.0580
488.1	59.0	46.2	.0763
484.3	55.0	39.0	.0758
479.4	46.0	38.2	.0717
475.9	43.0	35.0	.0514
472.6	37.2	25.5	.0264
469.4	25.5	67.0	.

Area  $12.1 \text{ cm}^2$   $B' = 6.11 \text{ cm}^{-1}$   $B = 6.640 \text{ c/s cm.NTP, } 10^{11}$

$B \cdot 10^{-11}$   
(c/s cm. NTP)

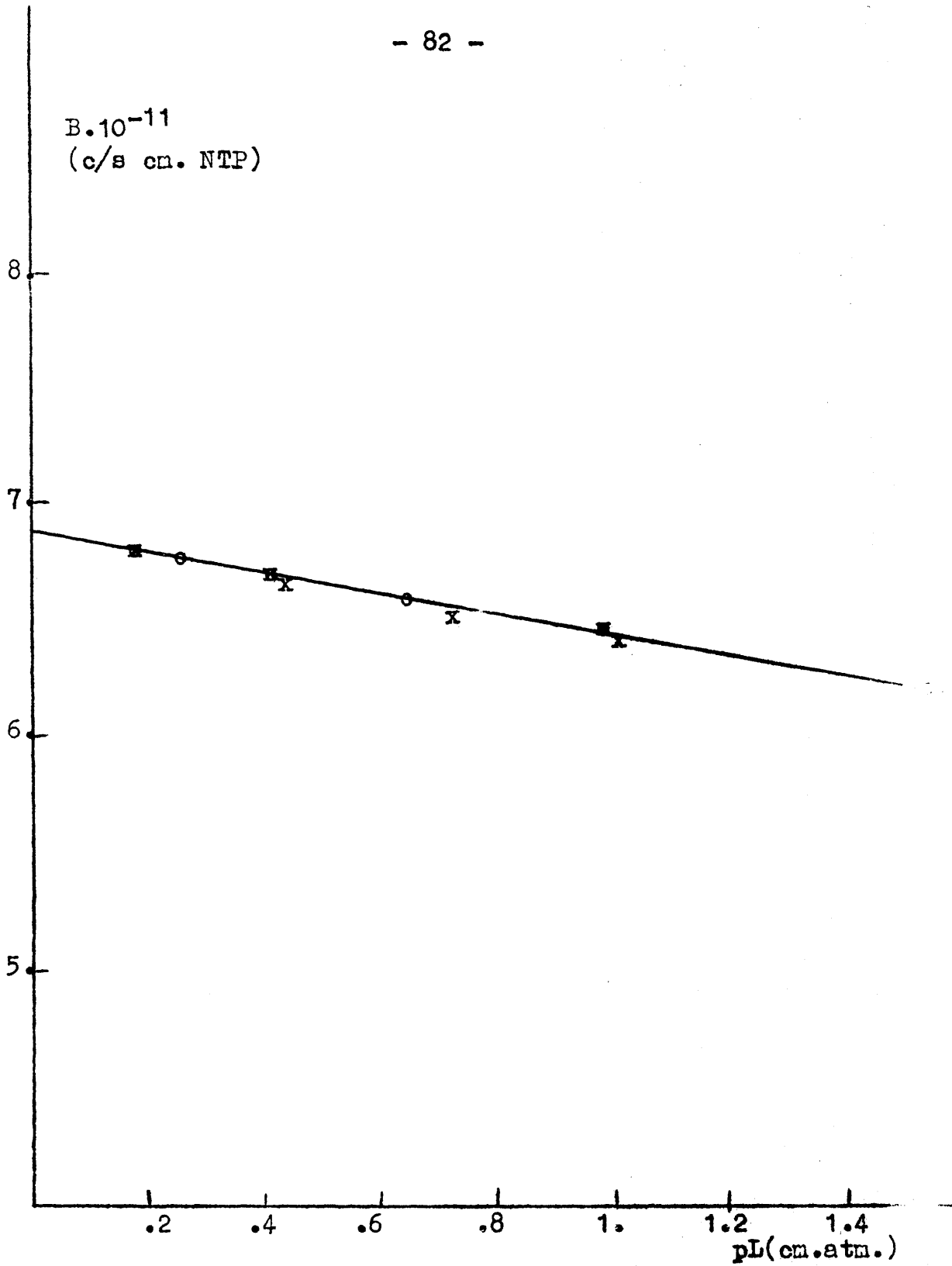


Fig. 21 Representación de B frente a  $pL$  para la banda  $\nu_6$  del  $\text{CHF}_3$

MEDIDA III- PUNTO III-D

Presión parcial de  $\text{CHF}_3$   $p_3 = 27.03$  tor ( $p_3$  medida 27.0)

Presión corregida .03224 atm.  $p_{3L} = .2680$  atm.cm.

Presión total 700 tor

$\text{cm}^{-1}$	$T_0$	T	$\log T_0/T$
564.2	206.0	206.0	.
558.2	193.0	192.0	.0023
550.5	178.0	175.0	.0074
545.0	162.6	156.2	.0174
539.7	158.0	143.5	.0248
534.5	139.8	127.5	.0400
529.3	128.5	115.5	.0463
526.0	114.0	102.0	.0483
524.4	114.8	104.2	.0420
521.2	110.0	102.0	.0328
519.6	100.6	94.0	.0295
516.5	95.0	90.1	.0230
515.0	96.2	94.1	.0096
512.0	93.0	92.1	.0042
509.0	89.0	82.5	.0329
507.6	81.0	49.0	.2183
503.2	72.5	77.0	.0177
500.3	72.5	70.3	.0133
496.2	68.0	70.8	.0103
492.1	59.0	64.0	.0263
488.1	54.0	54.9	.0313
484.3	46.0	50.9	.0257
479.4	43.0	42.5	.0344
475.9	36.5	41.0	.0207
472.6		36.5	.
469.4			.

Area = 5.24  $\text{cm}^2$   $\mu = 2.62 \text{ cm}^{-1}$   $B = 6.753 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1}$

T A B L A XXIX

Valores de B a diversas presiones totales

(Primera serie de medidas, medida I)

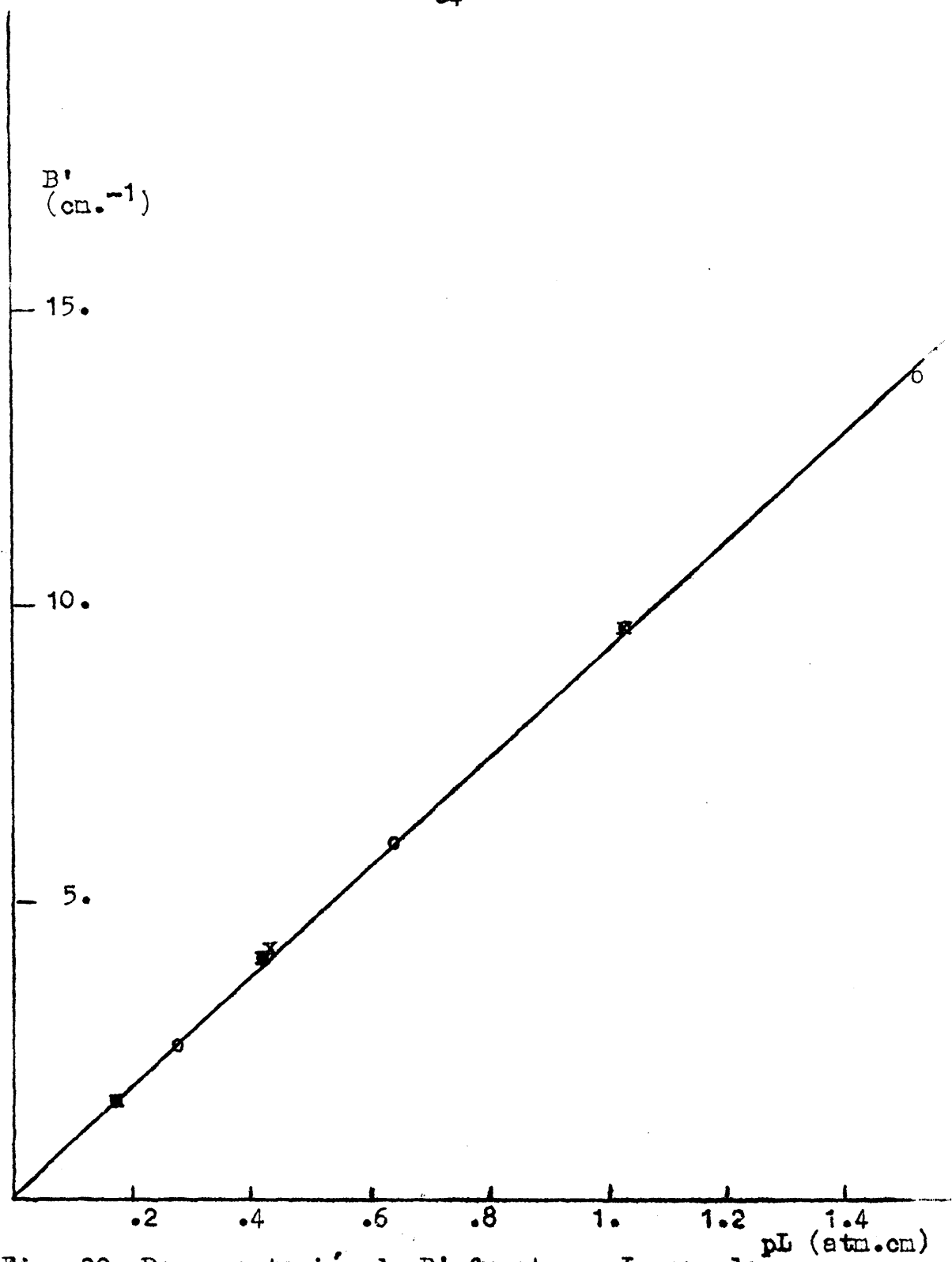


Fig. 22 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda  $\nu_6$  del  $\text{CHF}_3$

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm)	$P$ (tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{11}$ (c/s cm <sup>2</sup> )
155.2	1.5385	155.2	13.63	6.110
155.2	1.5385	220	13.89	6.226
155.2	1.5385	540	13.83	6.200
155.2	1.5385	700	13.83	6.200

T A B L A XXX

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_6$

Muestra: I

$P$ . total: 700 tor

$L = 8.31$  cm.

$T = 28.2$  °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-11}$ (c/s.cm N <sub>2</sub> )
155.2	1.539	12.83	5.750
64.87	.7723	6.11	6.640
27.03	.2680	2.62	6.753

T A B L A XXXI

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_6$

Muestra: I

$P$ . total 700 tor

$L = 8.31$  cm

$T = 28.2$  °C

$p'$ (tor)	$pL$ (Atm.cm)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-11}$ (c/s.cm N <sub>2</sub> )
100.26	.9939	8.315	6.450
641.84	.4148	4.02	6.702
17.46	.1731	1.71	6.821

TABLA XXXII

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_6$

Muestra II

P. Total 700 tro.

L= 8,31 cm.

T= 26,8 C

---

$p'$ (tór)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ (cm. <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-11}$ (C/S-cm NTP)
103.8	1.034	9.53	6.371
67.05	.6680	5.17	6.502
43,31	.4315	4.15	6.645

---

Extrapolando en la representación de la fig.21 los valores de B para  $pL \rightarrow 0$ , se obtiene el valor de la intensidad absoluta,  $A_6$ , para esta banda, que resulta

$$A_6 = 6,87 \cdot 10^{11} \text{ ciclos / seg.cm. NTP}$$

---

B) CLOROFORMO

a) Pruebas previas

En la fig. 7 está representado el espectro general del cloroformo en las zonas del NaCl y LiF. La tabla XXXIII y XXXIV resumen las pruebas previas que se han realizado con las mismas directrices que las explica detalladamente en el fluoroforno.

En este compuesto, y en los siguientes, renunciemos a transcribir las medidas realizadas en los espectros de  $\log T./T$  frente a  $\nu$ , impulsados por el deseo de máxima brevedad, dando únicamente las tablas que resumen los valores finales de  $B'$  y de B para las distintas series de medidas realizadas a la presión total de un atmosfera.

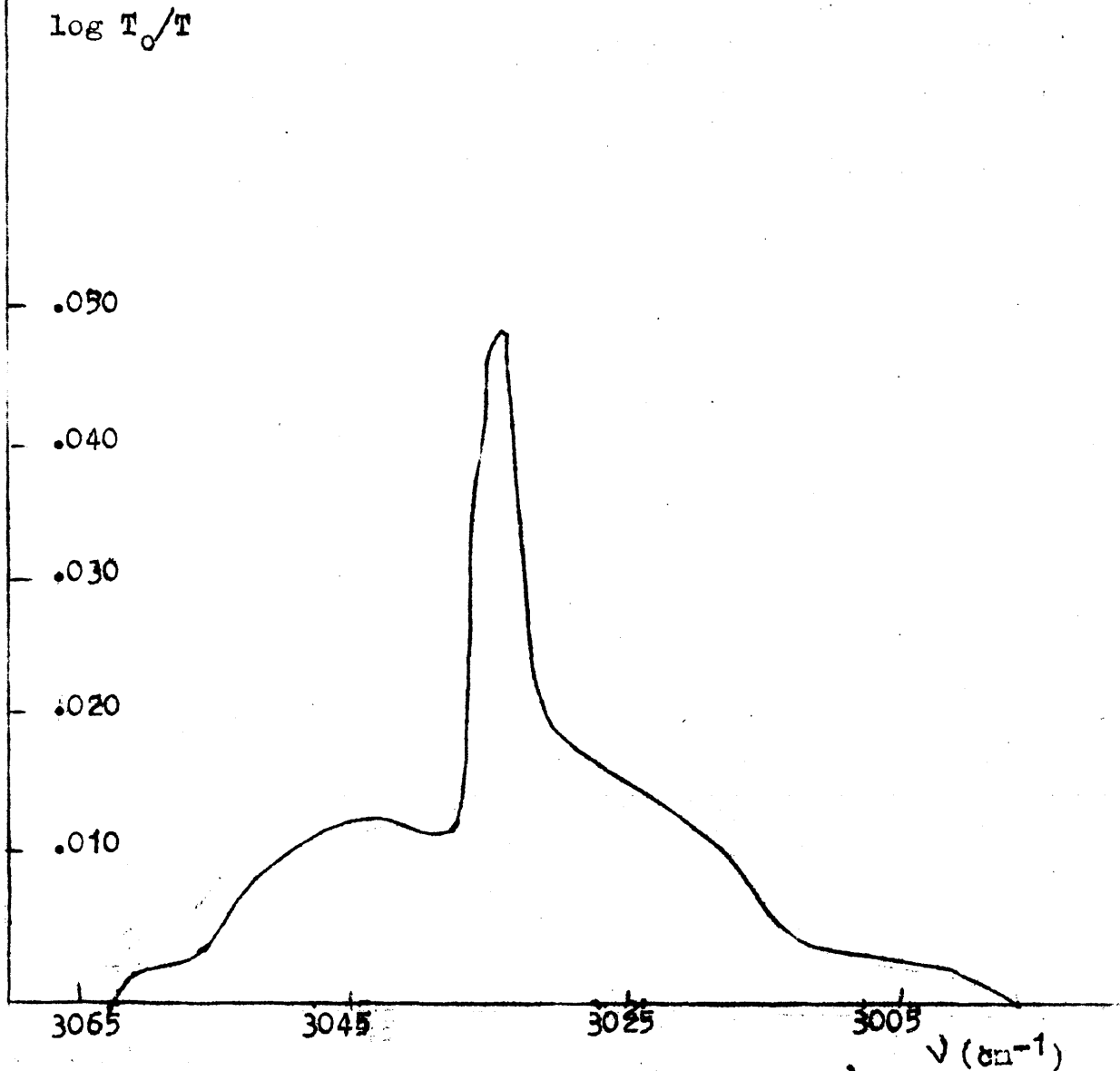


Fig. 23 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie 2 de la banda  $\nu_1$  del  $\text{CHCl}_3$ .

TABLA XXXIII

Frecuencias iniciales y finales en los espectros de  $\text{CHCl}_3$

Banda	Centro $\text{cm}^{-1}$	Límites apreciables de absorción $\text{cm}^{-1}$		Frecuencias iniciales & final $\text{cm}^{-1}$	
1	3034.4	3068.5	2988.3	3080	2970
2	680.0	704.3	654.5	710	650
4	1220	1271.3	1188.6	1280	1170
5	770.0	808.0	745.4	815	740

Las bandas  $\nu_3$  y  $\nu_6$  no son accesibles al espectrógrafo

TABLA XXXIV

Valores de las variables del espectrógrafo elegidas para el  $\text{CHCl}_3$

Variable	banda $\nu_1$	banda $\nu_2$	banda $\nu_4$	banda $\nu_5$
Veloc. respuesta	3	3	3	3
Nivel ruido (volts.)	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Apertura rendija (mm)	.082	1.400	.137	.410
Rendija espectral ( $\text{cm}^{-1}$ )	2.9/2.6	6.6/5.0	3.3/2.8	2.6/2.0
Relac. señal/ruido:				
Principio del espectro:	235	234	220	218
Final del espectro:	199	21	130	43

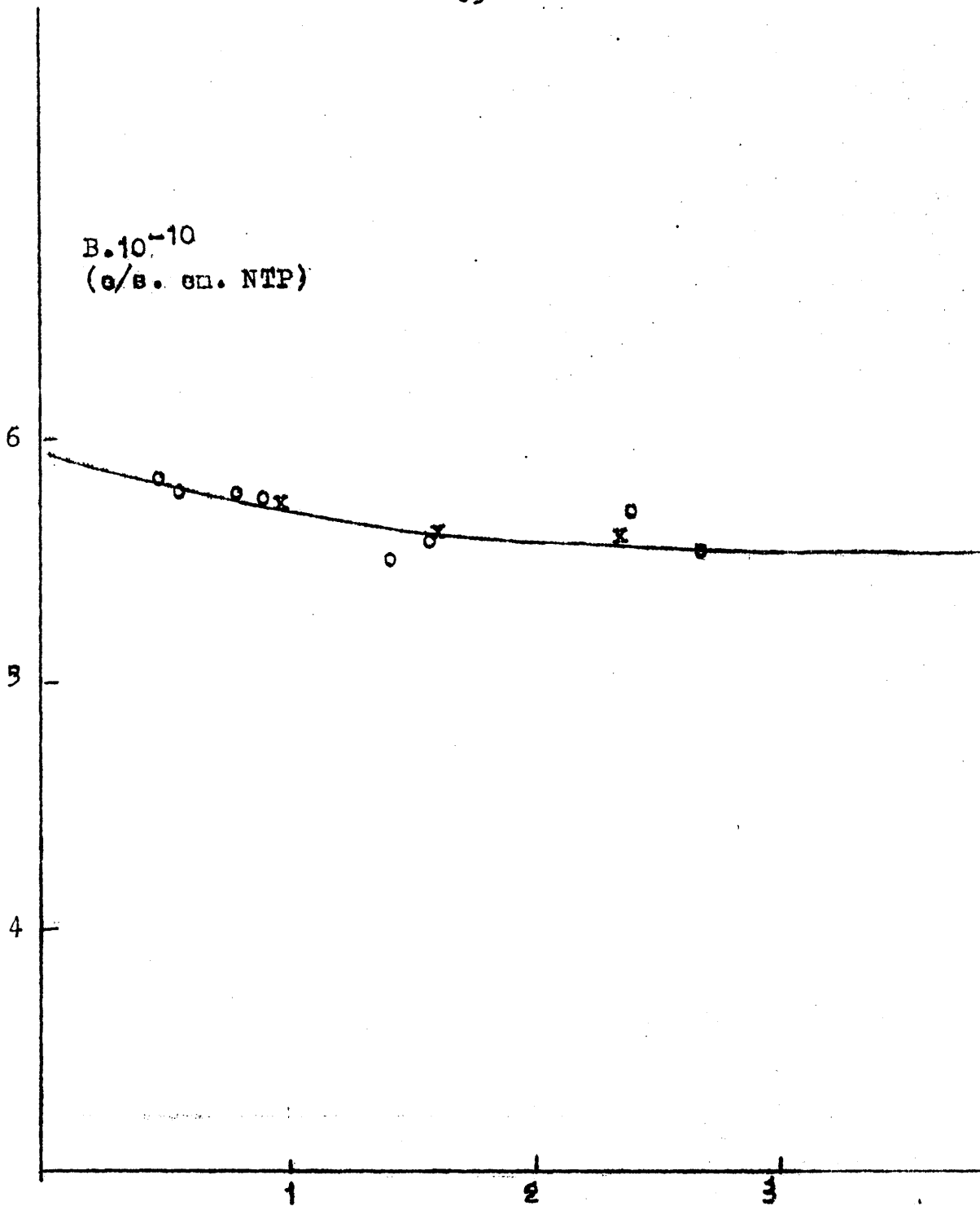


Fig. 24 Representación de B frente a  $\nu_1$  para la banda del CHCl3

Amplificación	17.5	17.5	17.5	17.5
Amplitud de una señal de $10^{-7}$ V(cm)	5	5	5	5
Veloc registro	4	4	4	4
Prisma	LiF	Na Cl	Na Cl	Na Cl
Célula	Na Cl 4'95 cm. y K Cl 13,25 cm.	Na Cl 4'95 cm. y K Cl 13,25 cm.	Na Cl 4'95 cm.	Na Cl 4'95 cm.

b) Banda fundamental  $\nu_1$ , a  $3034.4 \text{ cm}^{-2}$ .  
Las figuras correspondientes a esta banda son las 23, 24 y 25.

TABLA XXXV

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

Muestra: II P. total: 700 tor

L = 4.95 cm. T =  $21.5^{\circ}\text{C}$

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-10}$ (c/s.cm. NTP)
152.0	.9478	.7838	5.710

TABLA XXXVI

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

Muestra: III P. total: 700 tor

L = 13.25 cm. T =  $32.1^{\circ}\text{C}$

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-10}$ (c/s.cm. NTP)
150.80	2.354	1.910	5.606
88.06	1.374	1.115	5.605

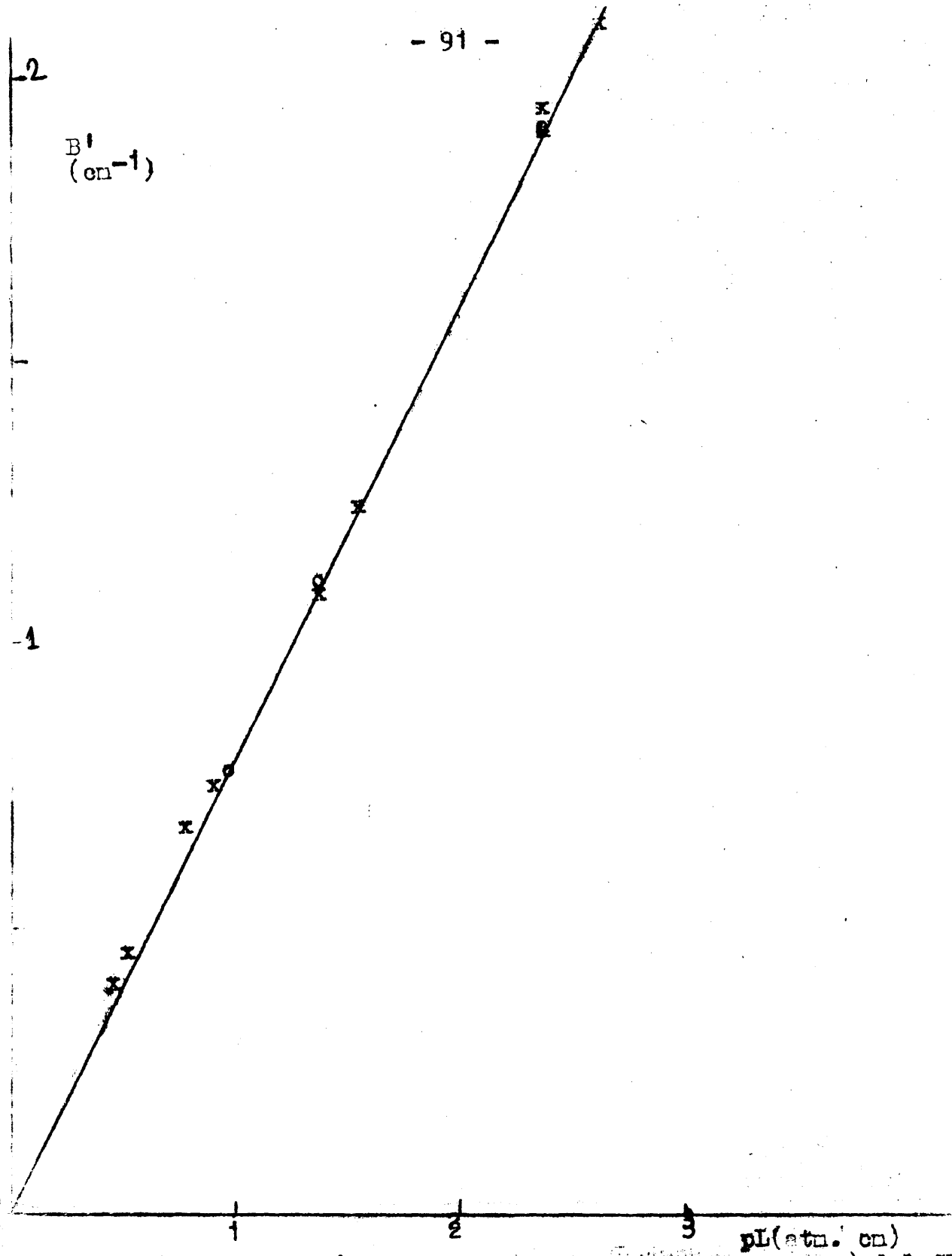


Fig. 25 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda  $\nu_1$  del  $\text{CHCl}_3$

TABLA XXXVII

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

Muestra : III

P.total : 700 tor

L = 13.25 cm.

T = 36.2<sup>00</sup>

p' (tor)	pL (atm.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B. 10 <sup>-10</sup> (c/s.cm. NTP)
172.0	2.649	2.118	5.525
100.44	1.548	1.240	5.560
58.66	.900	.750	5.755
41.28	.528	.440	5.762

TABLA XXXVIII

CUARTA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

Muestra III

P.total: 700 tor.

L = 13.25

T = 34.0<sup>0</sup> C

p' (tor)	pL (atm.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B. 10 <sup>-10</sup> (c/s.cm. NTP)
155.90	2.375	1.955	5.682
91.05	1.387	1.100	5.479
53.17	.8104	.676	5.763
31.05	.4732	.398	5.813

TABLA XXXIX

VALORES DE B A DIVERSAS PRESIONES TOTALES

(Segunda serie de medidas, medida II)

p' (tor)	pL (atm.cm.)	P (tor)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B. 10 <sup>-10</sup> (c/s.cm. NTP)
&				
106.16	1.374	106.16	1.096	5.508
106.16	1.374	220	1.109	5.571

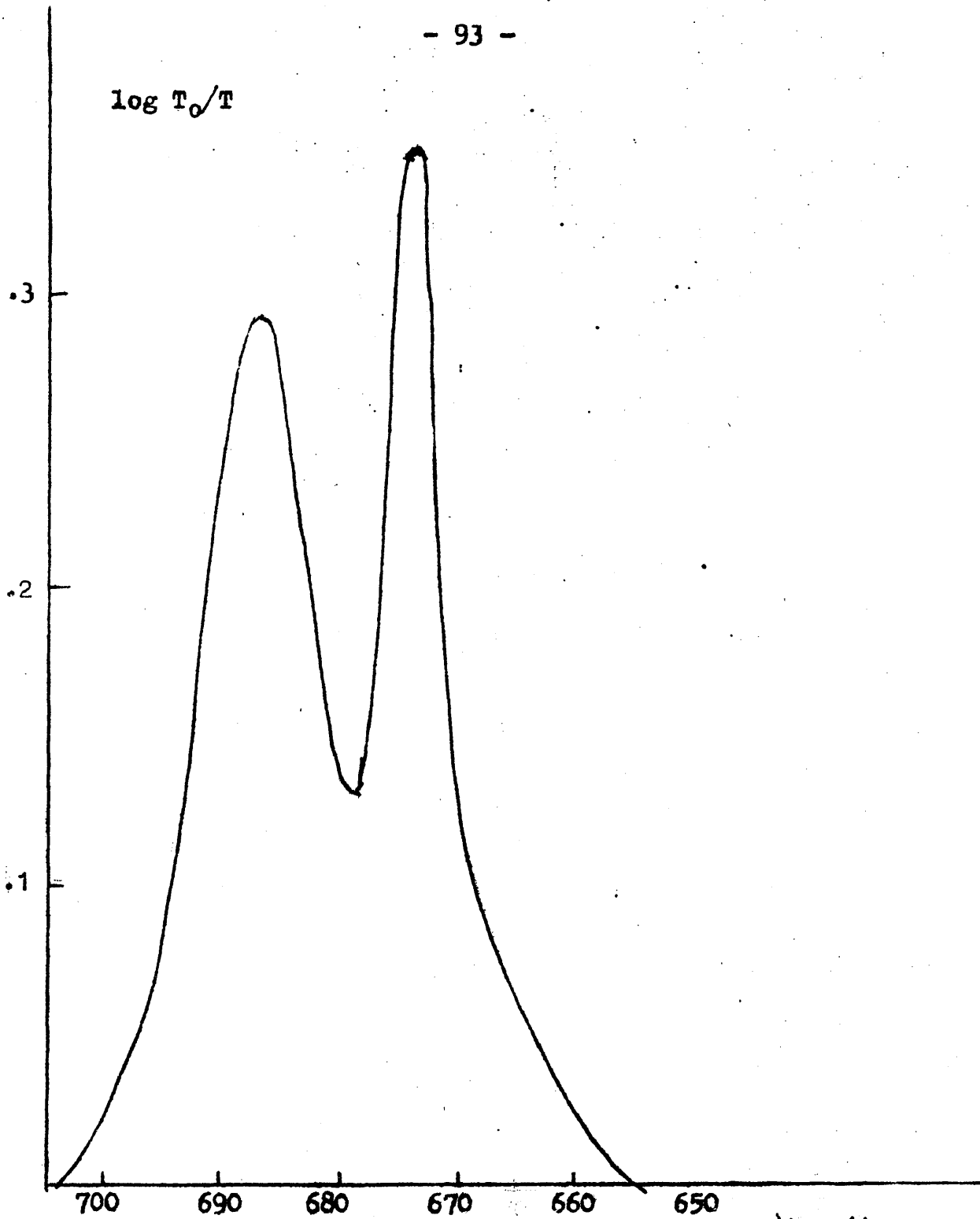


Fig. 26 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie V de la banda  $\nu_2$  del  $\text{CHCl}_3$

106.16	1.374	540	1.121	5.633
106.16	1.374	700	1.115	5.605

banda  $\nu_1$  Valor de la intensidad absoluta extrapolada para la banda  $\nu_1$  :

$$A_e = 5.920 \cdot 10^{10} \text{ C/seg. cm. NTP}$$

c) Banda fundamental  $\nu_2$ , a  $680.0 \text{ cm}^{-1}$

Las figuras correspondientes a esta banda son las 26, 27 y 28.

TABLA XL

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_2$

Muestra : I P. total: 700 tor

L = 4.95 cm. T = 18.0 °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-11}$ (c/s. cm. NTP)
93.40	.5708	6.133	7.412
65.75	.4020	4.314	7.402
46.28	.2831	3.212	8.826
32.58	.1993	2.280	7.891
22.94	.1404	1.932	9.494 (se re- chaza)

TABLA XLI

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_2$

Muestra: II P. total: 700 tor

L = 4.95 cm. T = 21.2 °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-11}$ (c/s. cm. NTP)
48.70	.2940	3.288	7.714
34.28	.2070	2.286	7.615

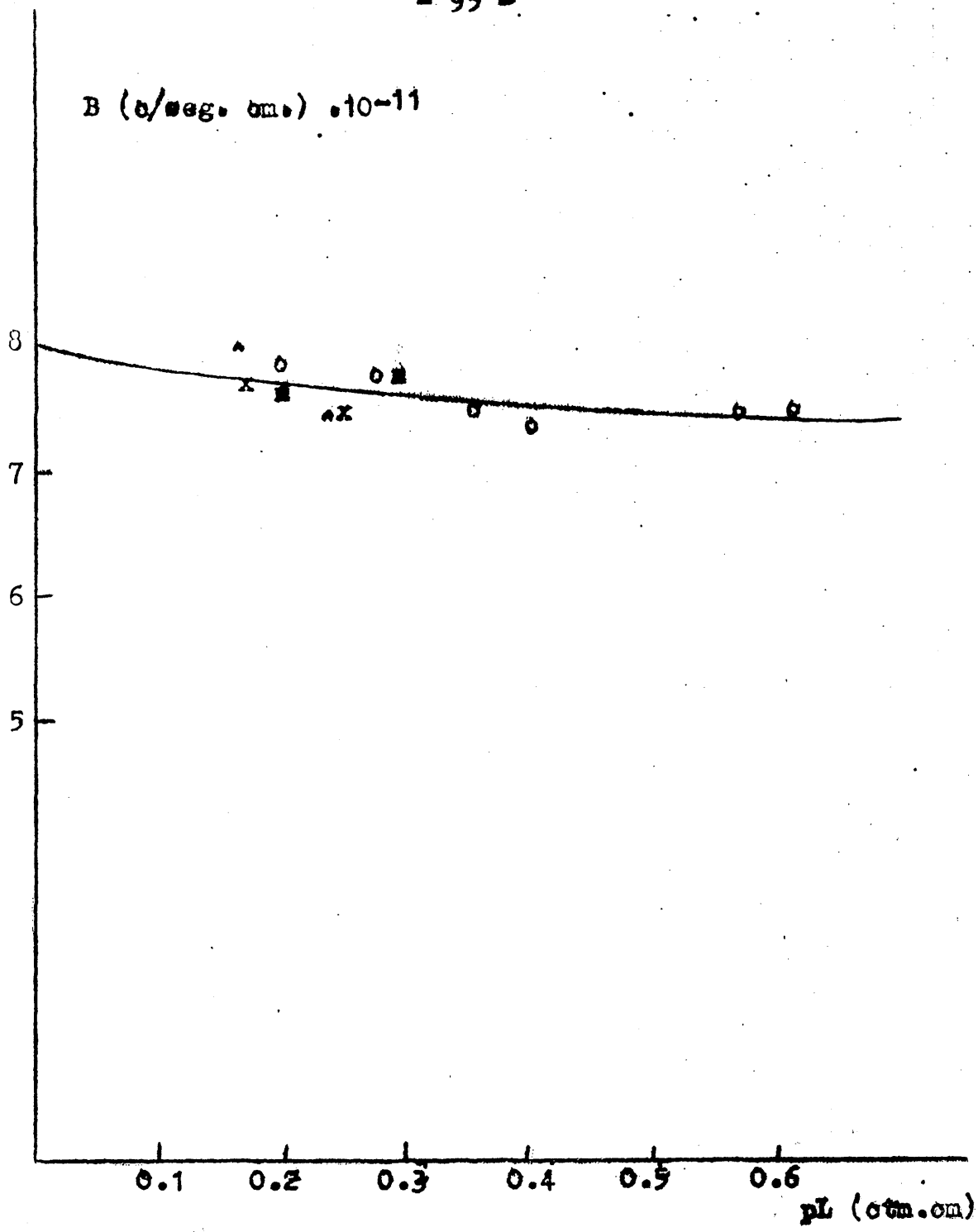


Fig. 27 Representación de B frente a pL para la banda  $\nu_2$  del  $\text{CHCl}_3$

TABLA XLII

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $D_2$

Muestra : II

P.total: 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 22.5 °C

p'(tor)	pL(atm.cm.)	B'(cm. <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-11</sup> (c/s.cm.NTP)
40.80	.2453	2.640	7.420
28.72	.1727	1.938	7.739

TABLA XLIII

CUARTA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $D_2$

Muestra : II

P.total: 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 22.5 °C

p'(tor)	pL(atm. cm.)	B'(cm. <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-11</sup> (c/s. cm. NTP)
39.10	.2351	2.548	9.477
27.53	.1655	1.889	7.872

TABLA XLIV

QUINTA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $D_2$

Muestra : III

P.total: 700 tor

L = 13.25 cm.

T = 26.9 °C

p'(tor)	pL(atm. cm.)	B'(cm. <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-11</sup> (c/s. cm.NTP)
38.2	.6060	6.328	7.450
22.31	.3540	4.216	7.500
13.03	.2070	2.292	7.652

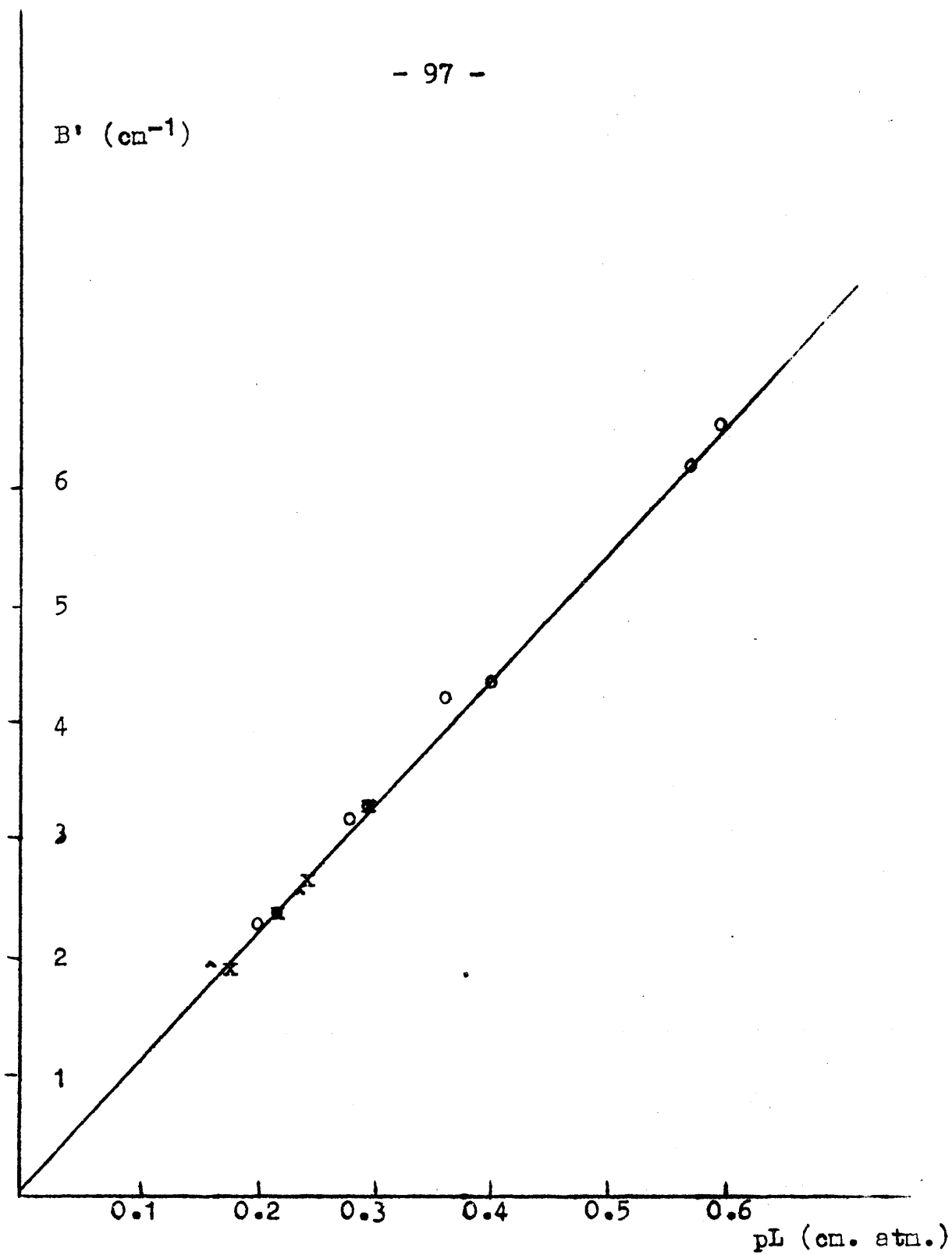


Fig. 28 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda  $\nu_2$  del  $\text{CHCl}_3$

TABLA XLV

VALORES DE B A DIVERSAS PRESIONES TOTALES

(Primera serie de medidas, medida II)

p' (tor)	pL (atm. cm.)	P (tor)	B' (cm.)	B (c/s.cm. NTP)
65.75	0.4020	6575	0.3892	6.677
65.75	0.4020	220	0.4300	7.377
65.75	0.4020	540	0.4302	7.379
65.75	0.4020	700	0.4314	7.402

Valor de la intensidad absoluta extrapolada para la banda  $\nu_2$

$$\underline{A_2 = 8,00 \cdot 10^{11} \text{ c/s cm NTP}}$$

d) Banda fundamental  $\nu_4$ , a 1220 cm<sup>-1</sup>

Las figuras correspondientes a esta banda son las 29,30 y 31

TABLA XLVI

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_4$

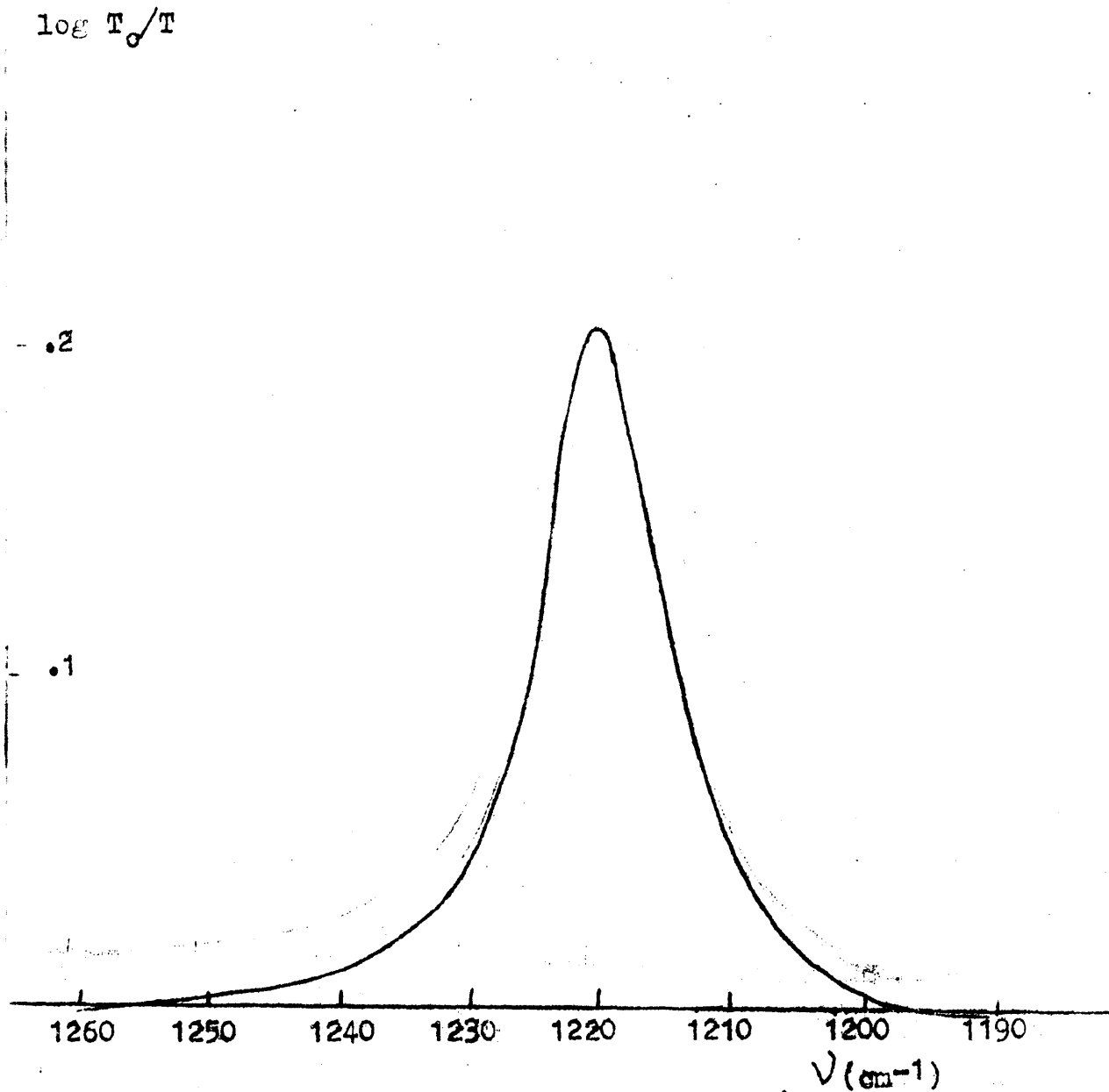
Muestra I

P. total=700 tor.

L= 4.95 cm.

T=23,3 °C

p' (cm. ft.)	pL (atm.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-12</sup> (c/s.cm. NTP)
14.0	.0650	4.80	5.083
11.2	.0520	3.86	5.120
7.88	.0370	2.715	5.100
5.55	.0260	1.98	5.285
3.91	.0180	1.38	5.230



g. 29 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto M-D de la serie II de la banda  $\nu_4$  del  $\text{CHCl}_3$

TABLA XLVII

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\cup_4$

Muestra II

P. total = 700 tor

L = 4.95 cm

T = 23,75 C

p' (cm. ft.)	pL (atm. cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>12</sup> (c/s cm.NTP)
9.54	.0440	3.23	6.126
6.72	.0331 $\emptyset$	2.30	5.114
4.73	.0220	1.665	5.258
3.33	.0150	1.195	5.360

TABLA XLVIII

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\cup_4$

Muestra II

P. total = 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 20.7 C

p'(cm.fb.)	pL (atm. cm.)	B'(cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-12</sup> (c/s.cm.NTP)
4.25	.0267	2.02	5.217
2.99	.0188	1.45	5.318

TABLA XLIX

CUARTA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\cup_4$

Muestra II

P. total = 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 21.1 C

p'(cm. f.b.)	pL (atm. cm.)	B'(cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-12</sup> (c/s.cm.NTP)
5.35	.0335	2.49	5.120
3.77	.0236	1.78	5.217

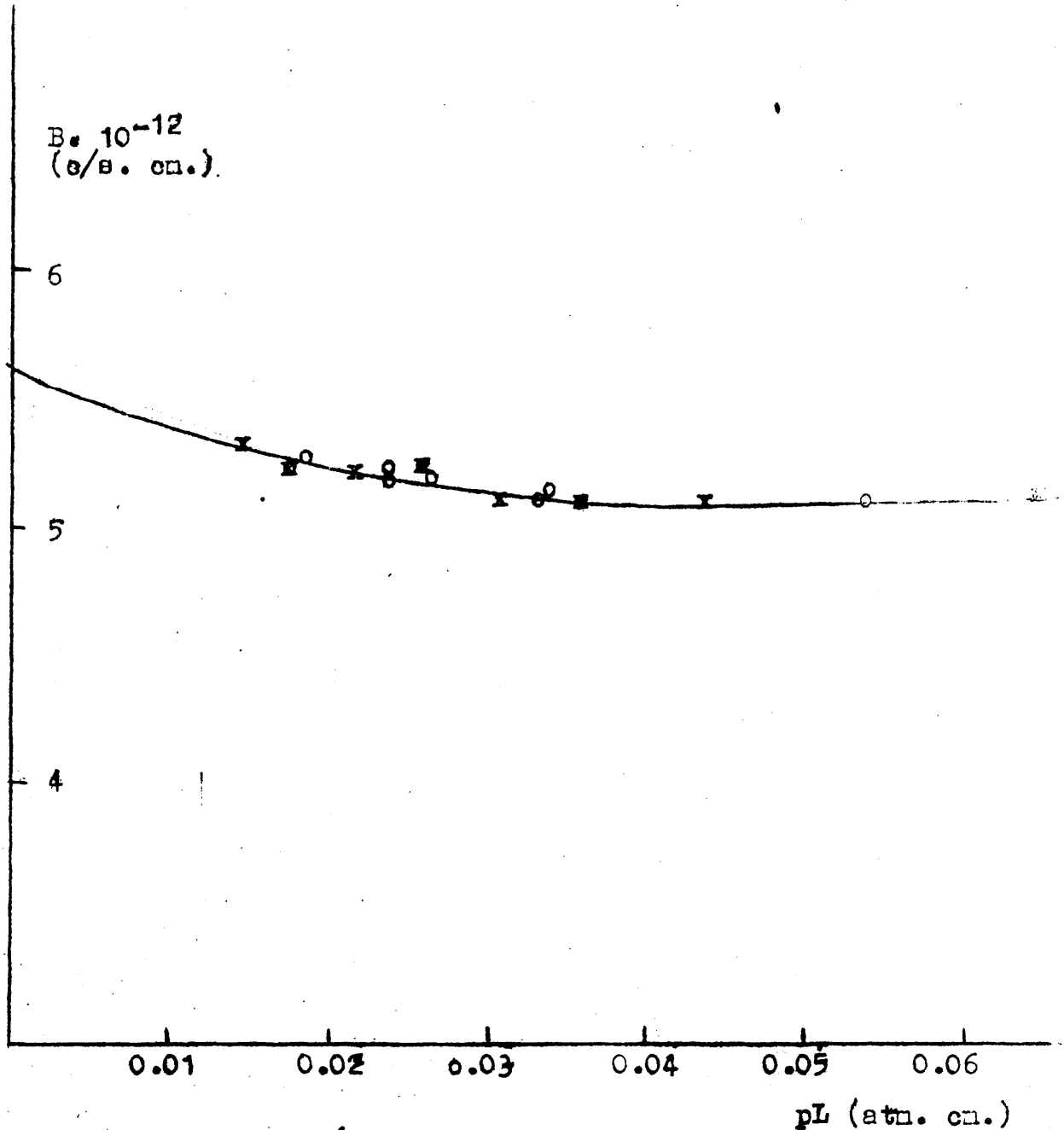


Fig. 30 Representación de B frente a  $pL$  para la banda  $\nu_4$  del  $CHCl_3$ .

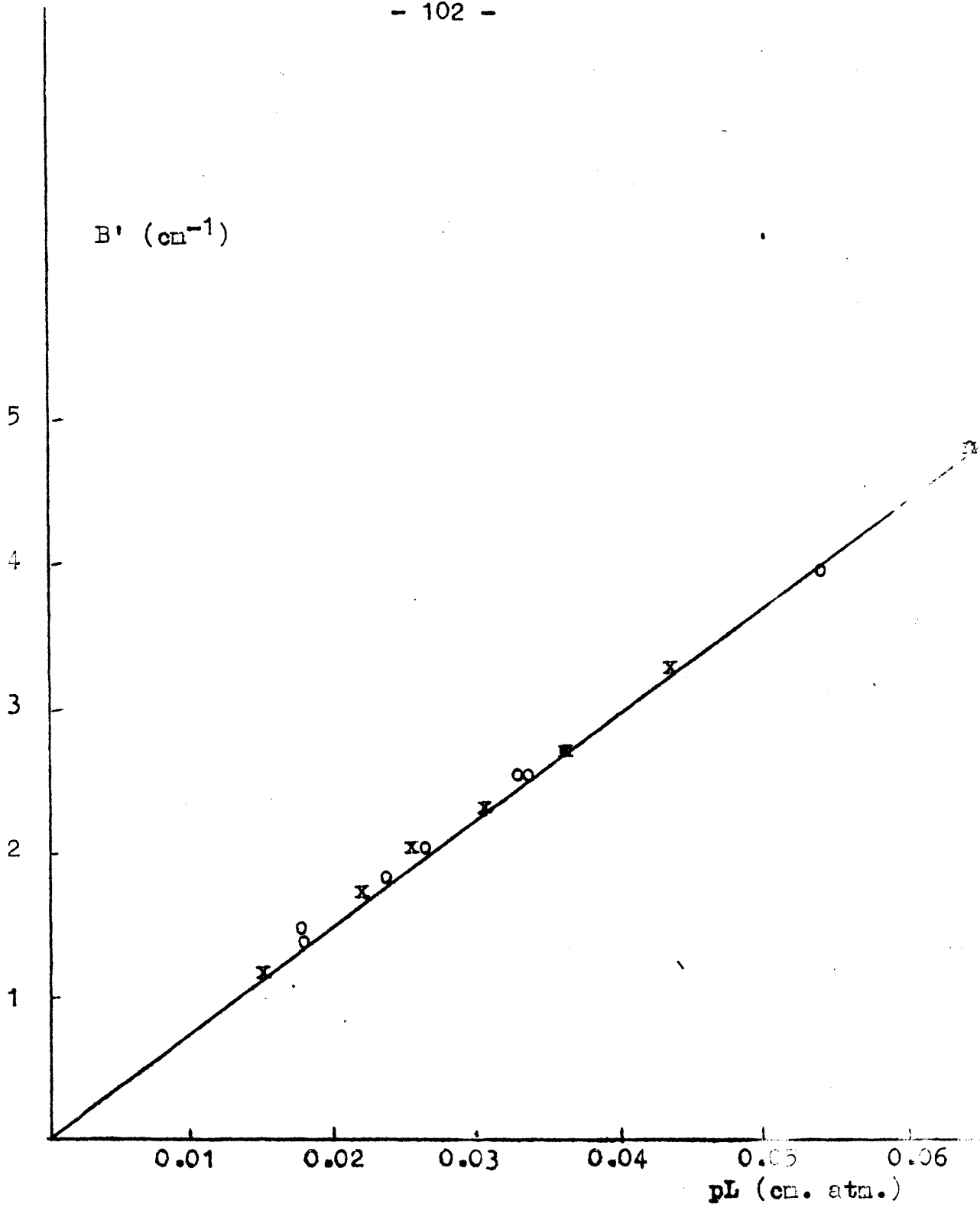


Fig. 31 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda  $\nu_4$  del  $\text{CHCl}_3$

TABLA L

QUINTA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra II

P. total = 700 tor

T = 21.0 °C

L = 4.95 cm.

T = 21.0 °C

$p'$ (cm. f.b.)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm. NTP)
5.45	.0342	2.555	5.153
3.84	.0241	1.800	5.299

TABLA LI

VALORES DE B A DIVERSAS PRESIONES TOTALES  
(SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS)

MEDIDA I

$p'$ (cm.f.b.)	$pL$ (atm.cm.)	P(tor)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-12}$ c/s. cm. NTP
9.54	.0440	7.356	2.91	4.613
9.54	.0440	.220	3.09	4.905
9.54	.0440	540	3.22	5.105
9.54	.0440	700	3.23	5.126

Valor de la intensidad absoluta extrapolada en la banda  $\nu_4$

$$A_4 = 5.64 \cdot 10^{12} \text{ c/s. cm. NTP}$$

e) Banda fundamental  $\nu_5$  a  $770.0 \text{ cm}^{-2}$

Las figuras correspondientes a esta banda son las 32, 33 y 34

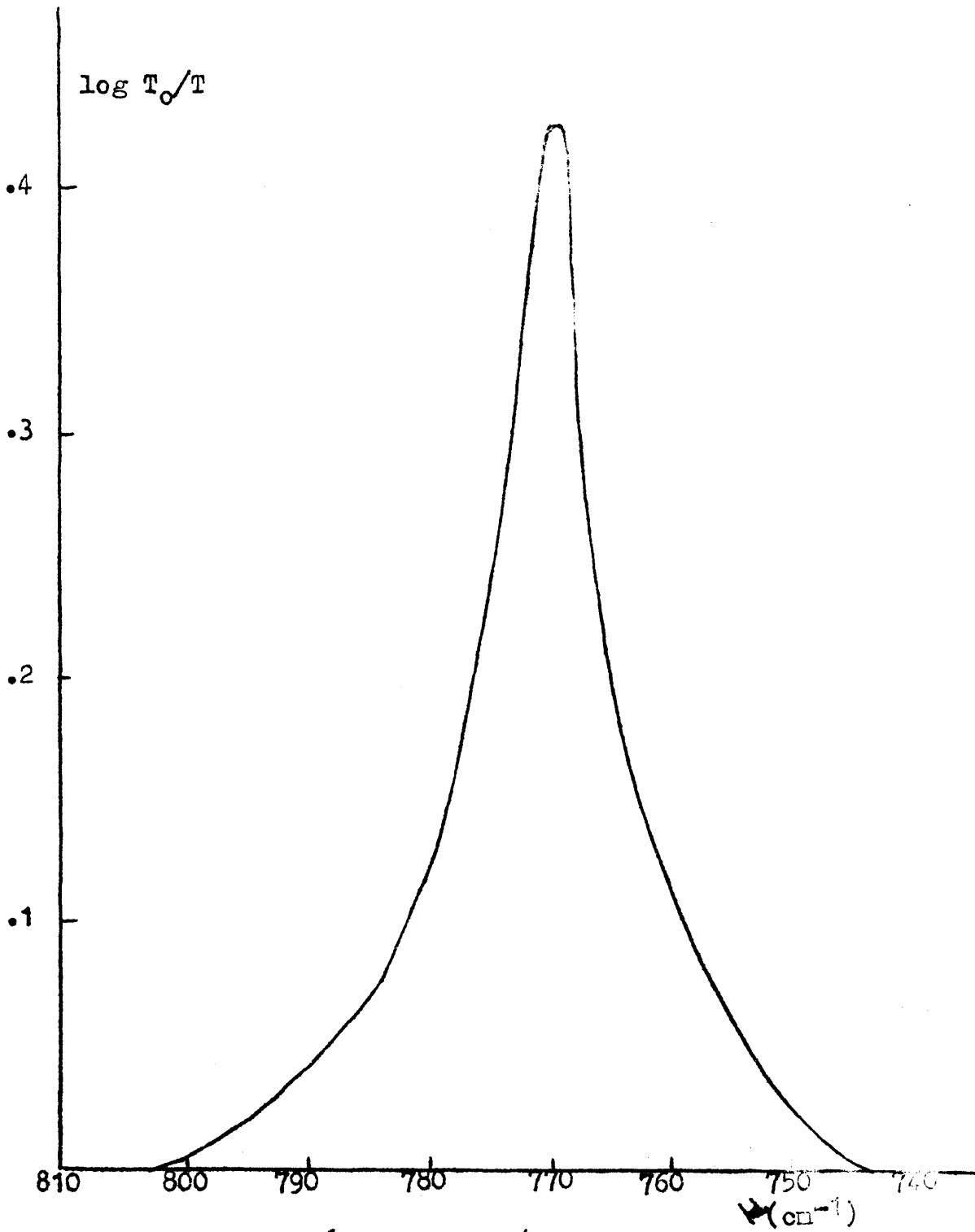


Fig. 32 Representación de  $\log T_0/T$  para el punto I-D de la serie I de la banda  $\nu_5$  del  $\text{CHCl}_3$

TABLA LII

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_5$

Muestra I P. total 700 tor.

L= 4.95 cm. T= 22,5 C

$p'$ (cm. f.b.)	$pL$ (cm. atm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s.cm)
3.37	•0156	7.936	3.306
2.37	•0100	5.424	3.399
1.70	•00740	3.888	3.460
1.20	•00546	2.902	3.465
0.84	•00384	1.940	3.483
0.59	•00270	1.375	3.506
0.42	•00190	1.044	3.779

TABLA LIII

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_5$

Muestra II P. total 700 tor.

L=4.95 cm. T= 20.5 C

$p'$ (cm. f.b.)	$pL$ (cm. atm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s.cm)
1.295	•0599	2.998	3.450
0.912	•0390	2.140	3.497

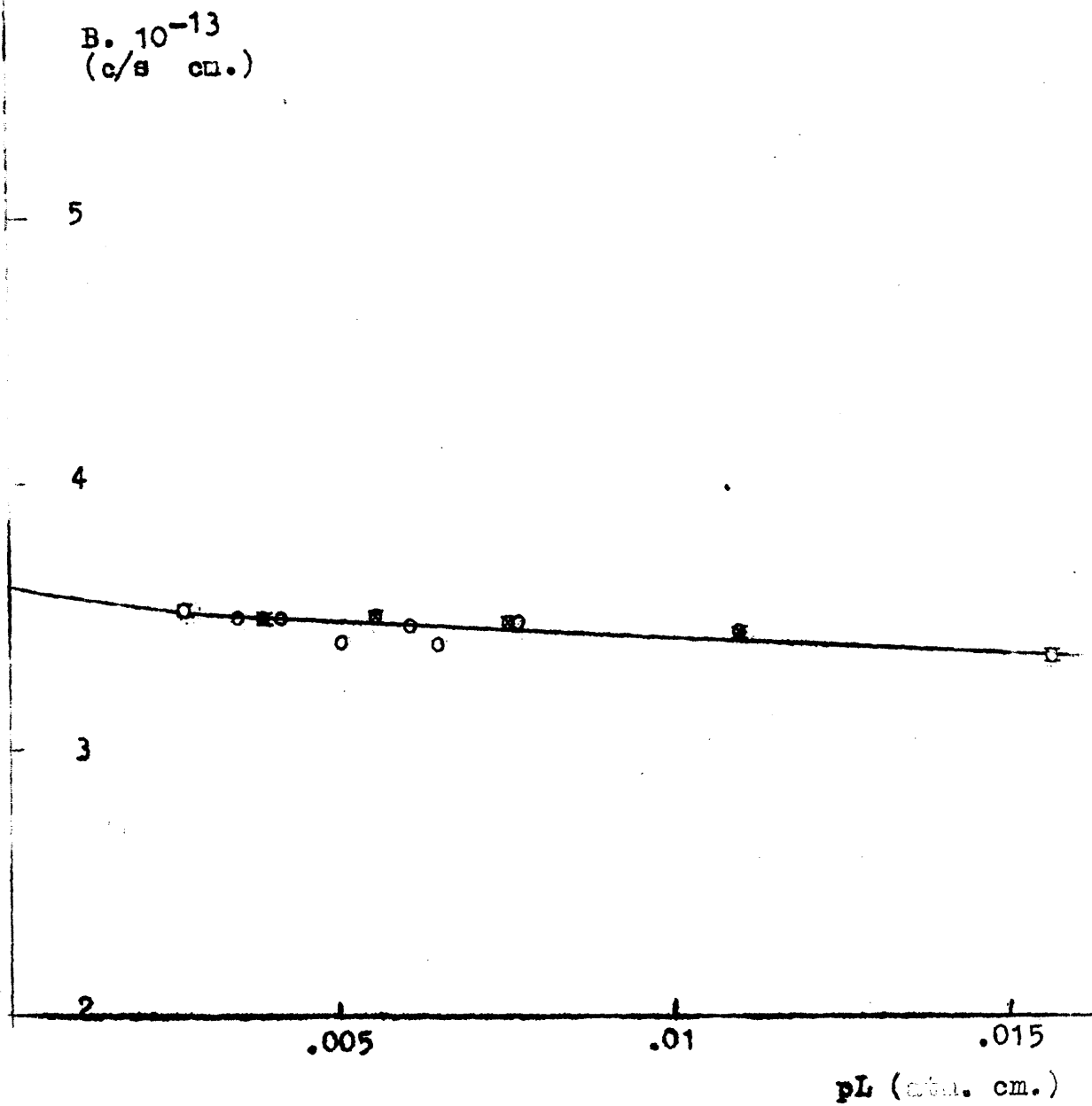


Fig. 33 Representación de B frente a pL para la banda

$\nu_5$  del  $\text{CHCl}_3$

TABLA LIV

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_5$

Muestra II

Presión total. 700 tor

$\bar{L}=4.95$  cm

T= 22.0 °C

$p'$ (cm.feb.)	$pL$ (atm.cm)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s.cm <sup>2</sup> )
1.70	.0651	3.508	3.37
1.80	.0504	2.480	3.23

T A B L A LV

CUARTA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_5$

Muestra II

Presión total 700 tor

$\bar{L}=4.95$  cm.

T=22.0 °C

$p'$ (cm.f.b.)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s.cm <sup>2</sup> )
1.15	.0493	2.450	3.41
.81	.0347	1.760	3.496

T A B L A LVI

VALORES DE B A DIVERSAS PRESIONES TOTALES

(primera serie de medidas, medidas I y II)

$p'$ (cm.f.b.)	$pL$ (atm.cm.)	P(tor)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s.cm <sup>2</sup> )
3.37	.0156	.011	6.904	3.046
3.37	.0156	220	7.912	3.296
3.37	.0156	540	7.968	3.322
3.37	.00774	700	7.936	3.302
3.67	.00774	.0054	3.488	3.105

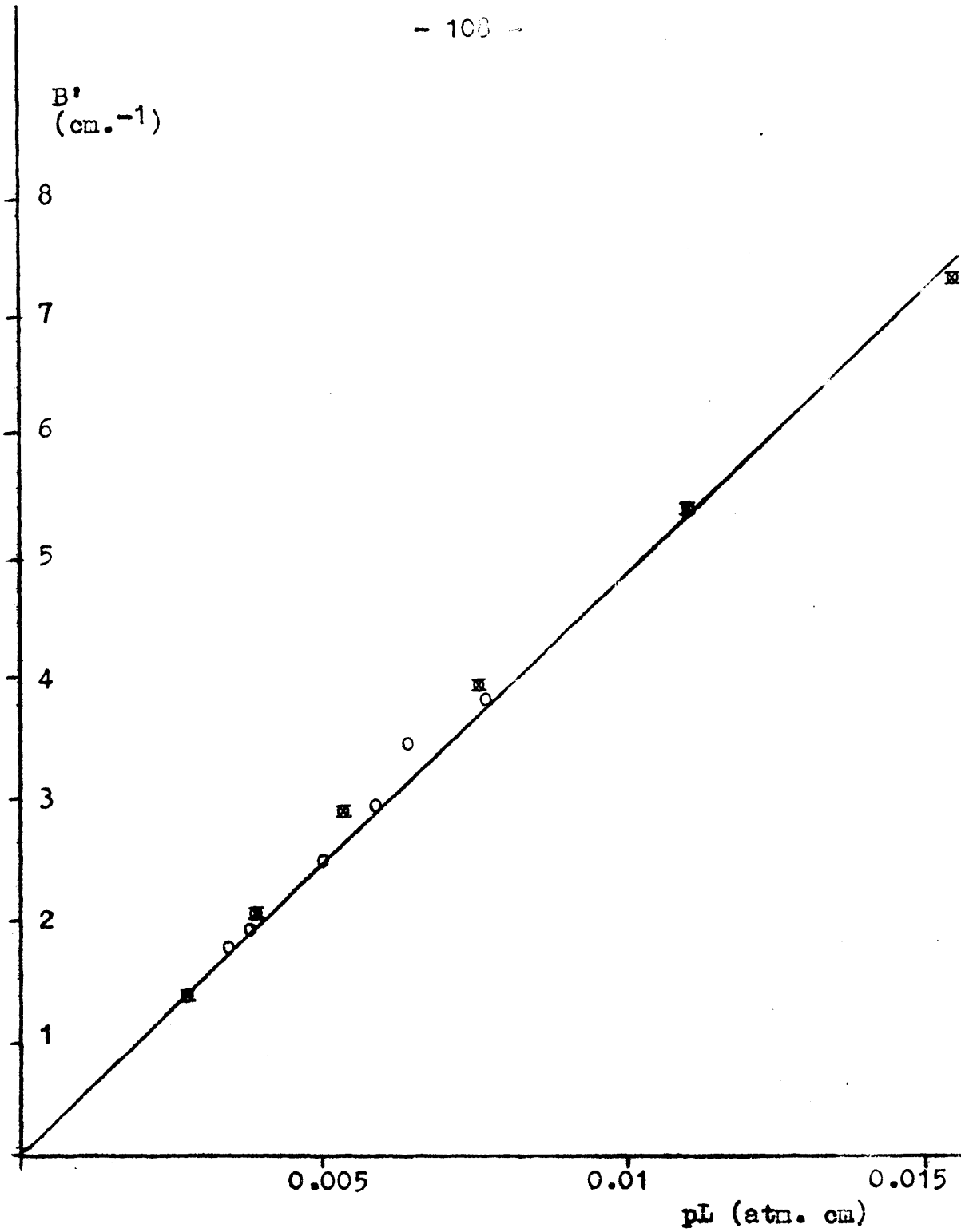


Fig. 34 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda  $\nu_5$  del  $\text{CHCl}_3$

1.67	.00774	220	3.896	3.471
1.67	.00774	540	3.900	3.472
1.67	.00774	700	3.888	3.460

Valor de la intensidad absoluta extrapolada para la banda

$$A_5 = 3.60, 10^{13} \text{ c/a. cm NTP}$$

c) TRIFLUORCLOROMETANO

a) Pruebas previas

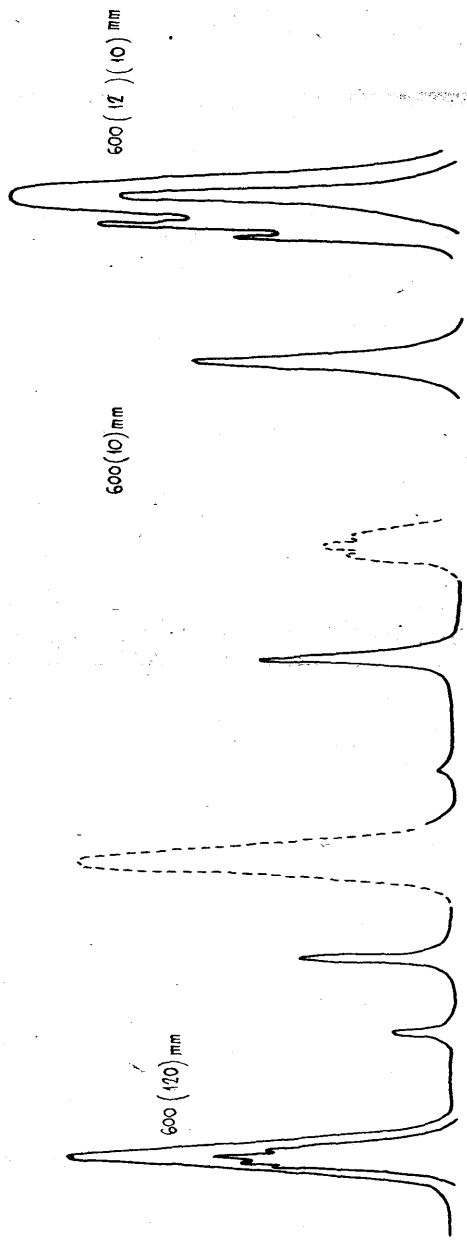
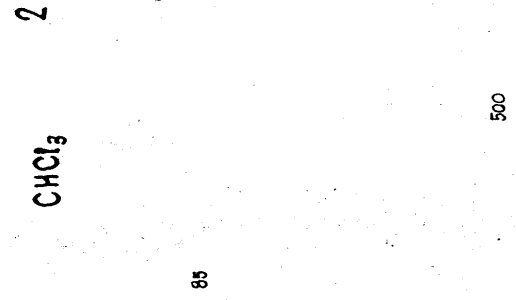
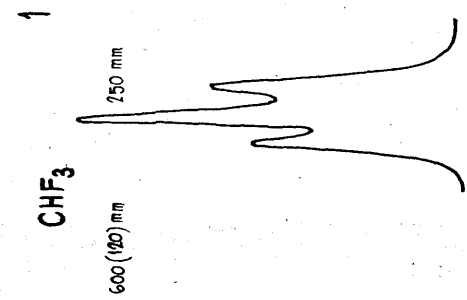
En la fig. 35 se representa el espectro general del  $\text{CF}_3\text{Cl}$  en las zonas del NaCl, y el KBr.

T A B L A LVII

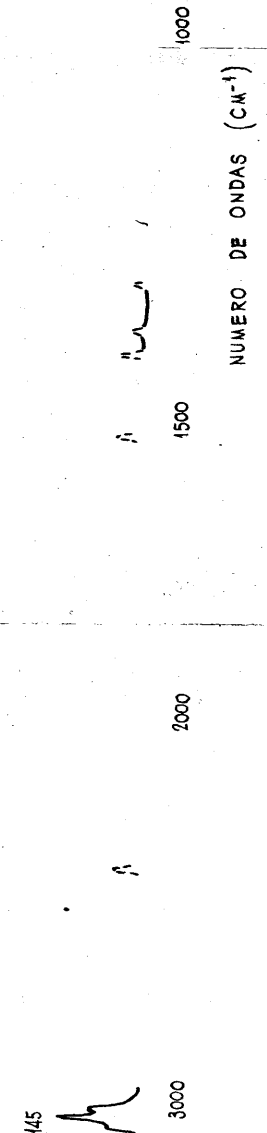
Frecuencias iniciales y finales en los espectros del  $\text{CF}_3\text{Cl}$

Banda	Centro $\text{cm}^{-1}$	Límites apreciables de absorción $\text{cm}^{-1}$		Frecuencias iniciales y finales $\text{cm}^{-1}$	
	1102	1124.8	1050.4	1150	1020
	783	819.5	749.8	830	810
	1210	1296.6	1178	1300	1160
	560	597.9	519.6	620	580

Las bandas  $\nu_3$  y  $\nu_6$  no son accesibles al espectrógrafo



85



1. FLUOROFORMO  
2. CLOROFORMO

FIG. 7 ESPECTRO GENERAL DEL  $\text{CHF}_3$  Y DEL  $\text{CHCl}_3$

T A B L A LVIII

Valores de las variables del espectrógrafo elegidas para el  $CF_3 Cl$

Variable	banda $\nu_1$	banda $\nu_2$	banda $\nu_4$	banda $\nu_5$
Veloc. resp.	3	3	3	3
Nivel ruido (volts)	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Apertura rendija (mm)	.165	.375	.130	.500
Rendija espectral ( $cm^{-1}$ )	2.8/2.4	2.5/2.0	3.1/2.0	4.2/2.6
Relac. señal/ruido:				
Principio del espectro:	225	225	235	230
Final del espectro:	110	71	110	70
Amplificación Amplitud de una señal de $10^{-7}$ (cm)	17.5 5	17.5 5	17.5 5	17.5 5
Veloc. registro	4	4	4	4
Prisma Célula	NaCl NaCl 4.95	NaCl NaCl 4.95	NaCl 4.95cm NaCl	KBr KBr 3.3"

b) Banda fundamental  $\nu_1$  , a  $1.102 \text{ cm}^{-1}$

Las figuras correspondientes a esta banda son las 35, 37 y 38.

TABLA LIX

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

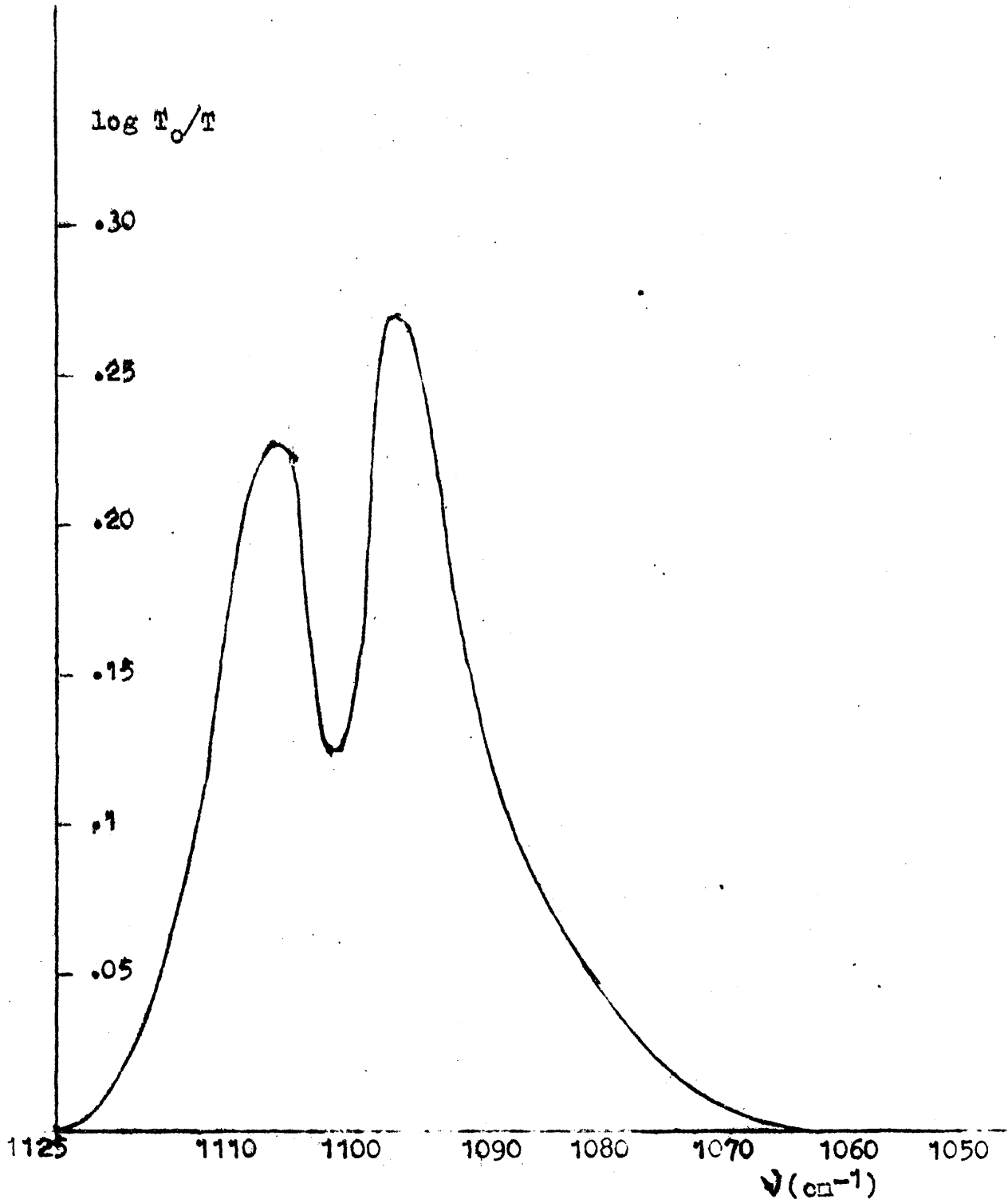


Fig. 36 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) para el punto I-D de la serie I de la banda  $\nu_1$  del CF3Cl

Muestra : I  
L = 4.95 cm.

P.total: 700 tor  
T = 22.3 °C

p' (cm. f.b.)	pL(atm.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-13</sup> (c/cm.NTP).
1.31	.006012	5.94	6.826
.92	.004232	4.275	6.978
.72	.002979	3.05	7.075
.50	.002097	2.17	7.151
.35	.001476	1.55	7.268

TABLA IX

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

Muestra : I  
L = 4.95 cm.

P.total: 700 tor  
T = 21.6 °C

p' (cm f.b.)	pL(atm.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-13</sup> (c/s. cm.NTP)
.48	.002431	2.50	7.116
.34	.001741	1.78	7.199
.238	.001205	1.27	7.282

TABLA IXI

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

Muestra : II  
L = 4.95 cm.

P.total: 700 tor  
T = 16.9 °C

p' (cm. f.b.)	pL (atm.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-13</sup> (c/s. cm. NTP).
.42	.002062	2.15	7.212
.294	.001451	1.525	7.261
.21	.001021	1.09	7.386

B.10<sup>-13</sup>  
(o/s. cm.)

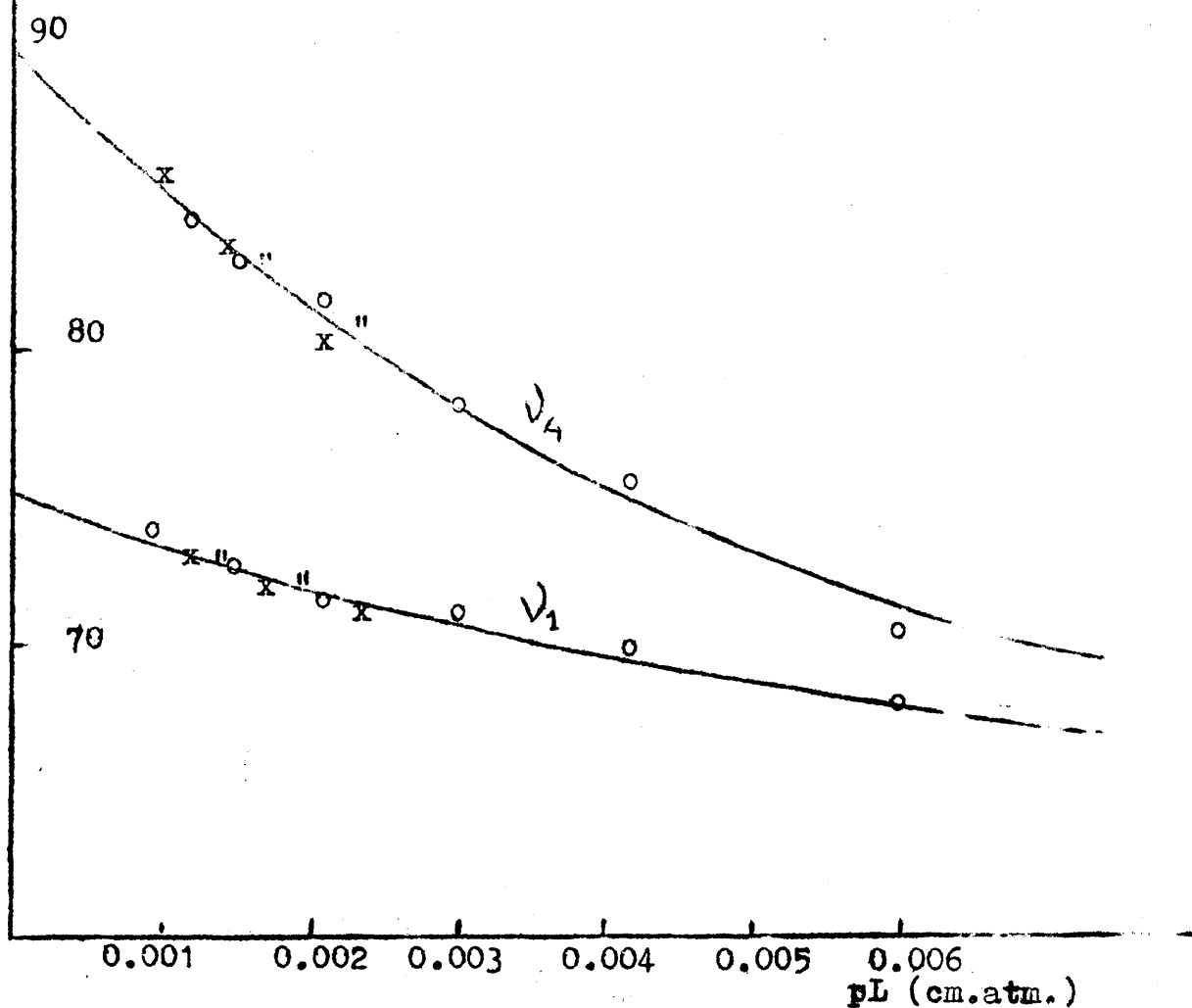


Fig. 37 Representación de B frente a pL para las bandas  $\nu_1$  y  $\nu_4$  del  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

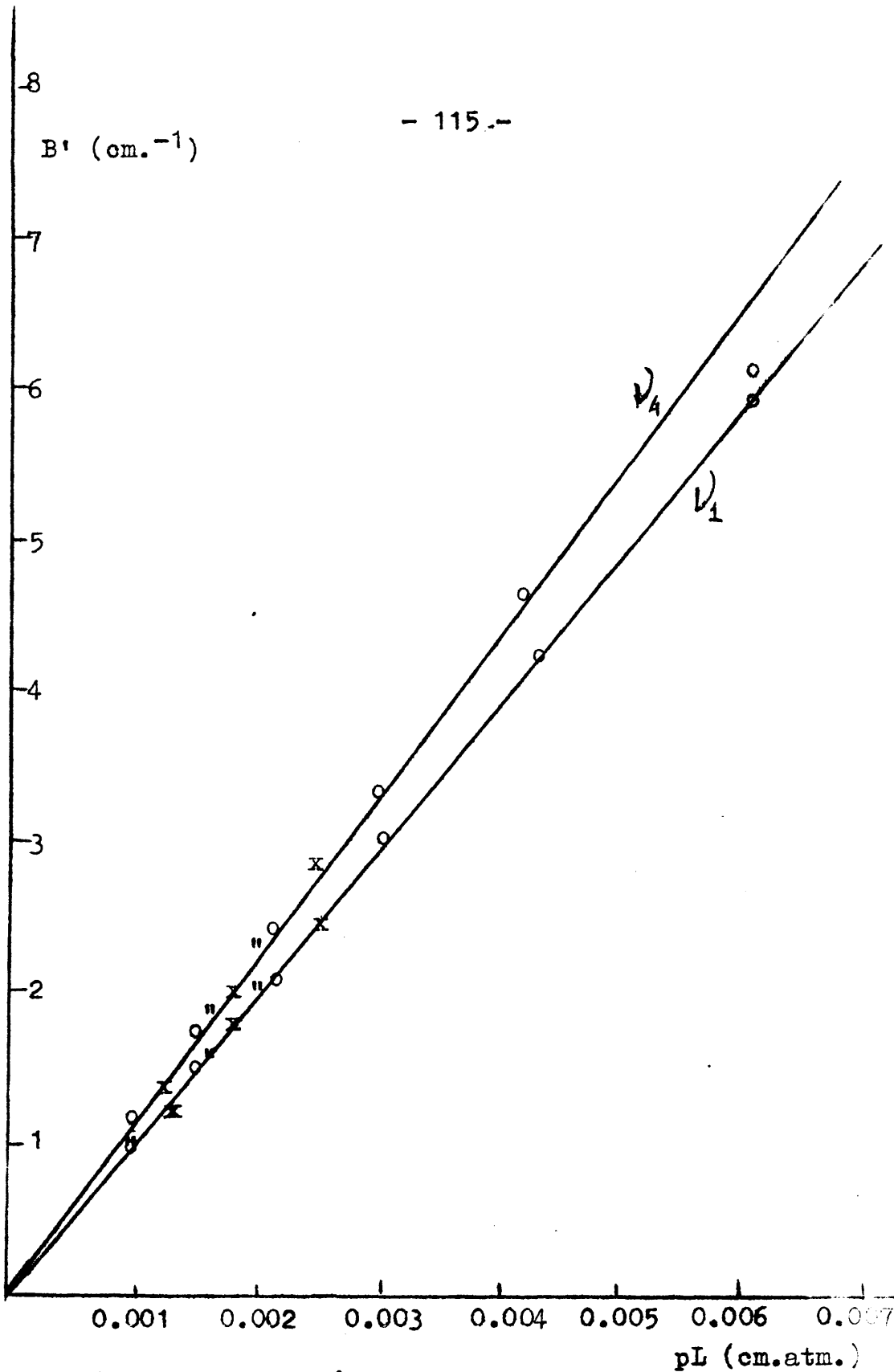


Fig. 38 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para las bandas  $\nu_1$  y  $\nu_4$  del  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

TABLA IXII

VALORES DE B A DIVERSAS PRESIONES TOTALES

(Primera serie de medidas, medida I)

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	$P$ (tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-3}$ (c/s.cm.NTP)
1.06	.006012	106	5.40	6.250
1.06	.006012	220	5.90	6.820
1.06	.006012	540	5.90	6.820
1.06	.006012	700	5.94	6.826

Valor de la intensidad absoluta extrapolada para la banda

$$A_s = 7.48 \cdot 10^{13} \text{ e/s. cm. NTP}$$

0) Banda fundamental  $\nu_2$ , a 783 cm.<sup>-1</sup>

Las figuras correspondientes a esta banda las 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000

TABLA IXIII

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_2$

Muestra : I

P. total 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 22.3 °C

$p'$ (cm. f.b.)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.NTP)
20.0	.09291	5.99	4.387
14.06	.06541	4.17	4.404
9.80	.04605	3.00	4.501
7.16	.03242	2.12	4.518

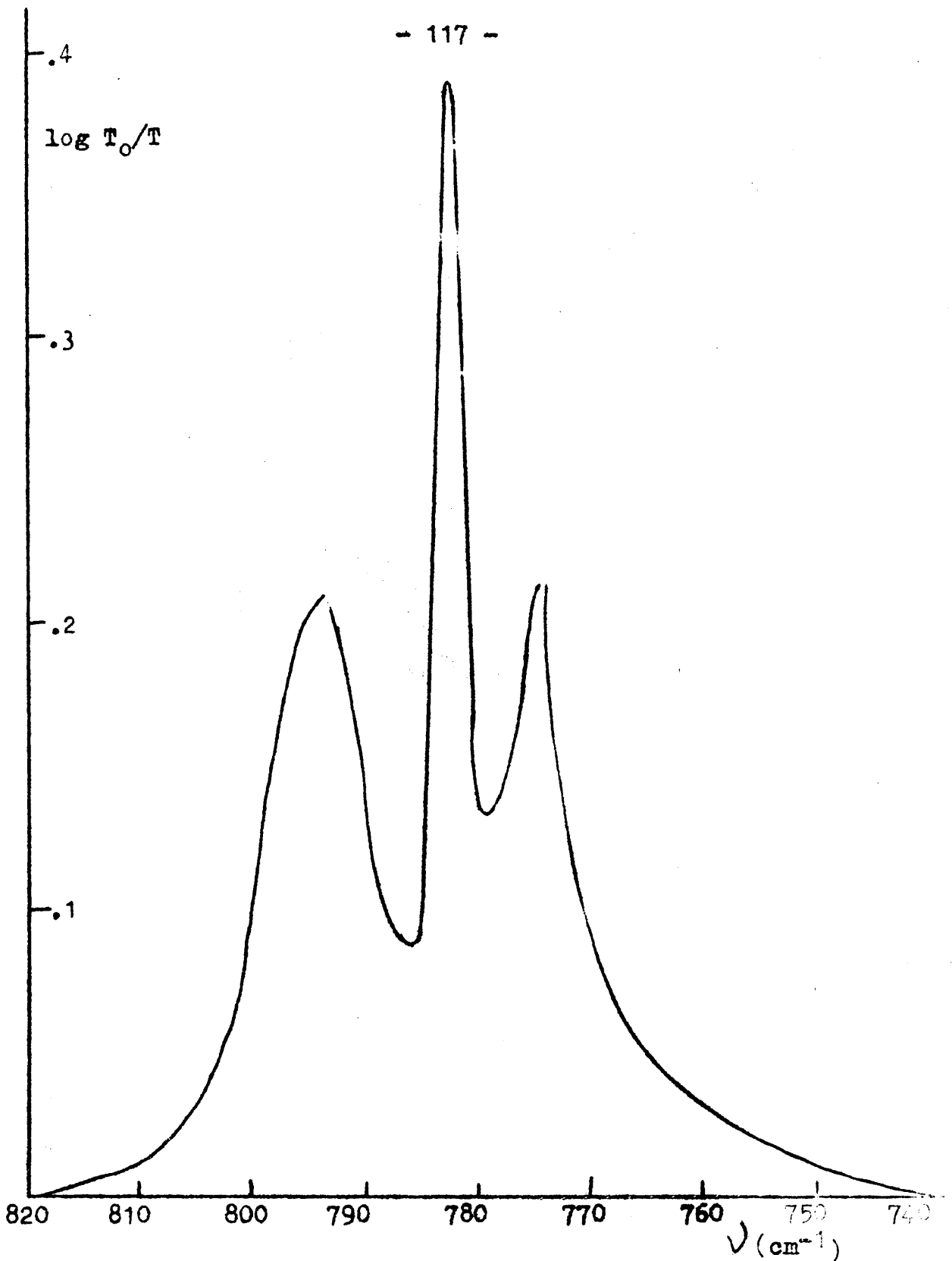


Fig. 39 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie I de la banda  $\nu_2$  del  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

$B \cdot 10^{-12}$   
(o/s.cm. NTP)

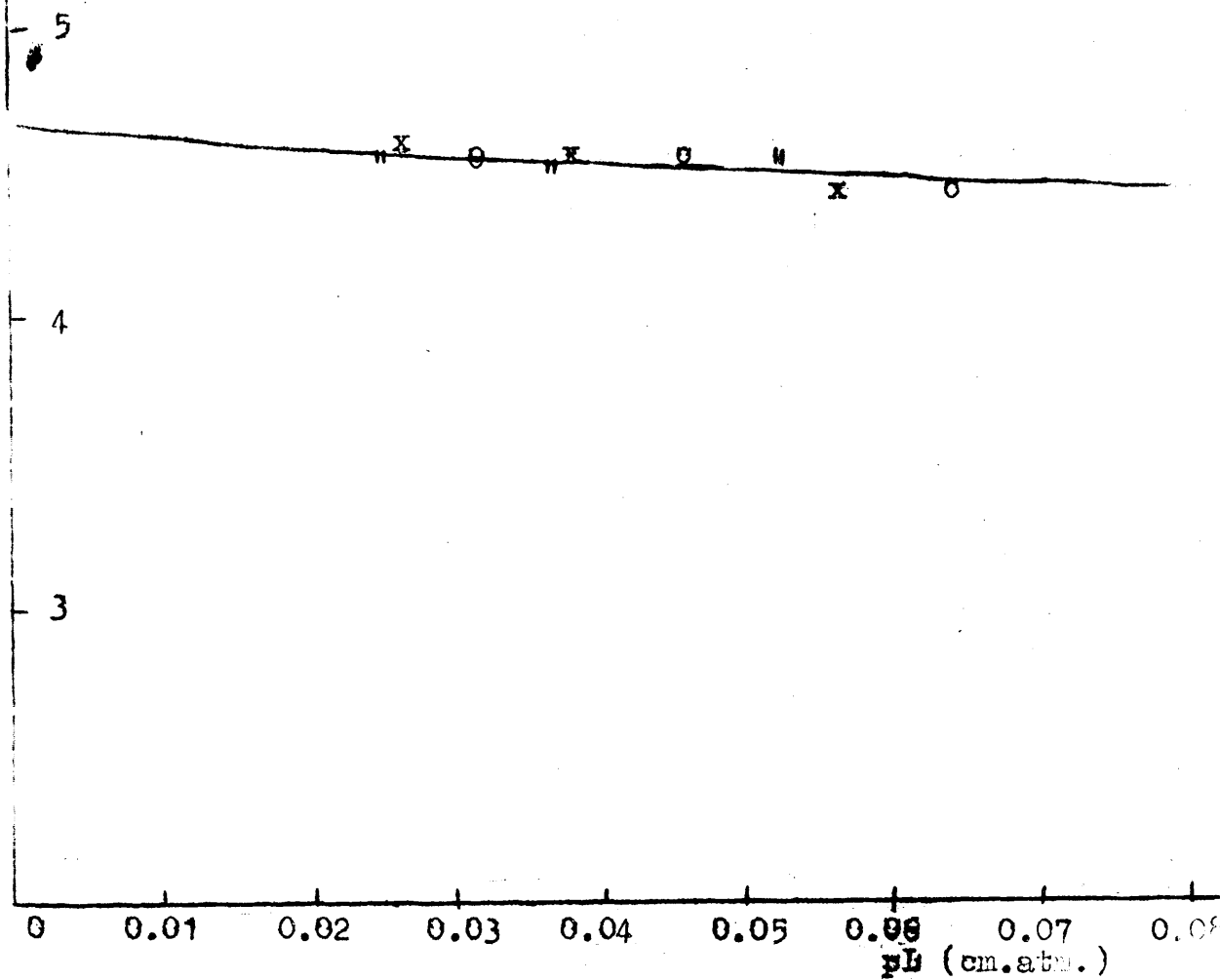


Fig. 40 Representación de B frente a  $pL$  para la banda  $\nu_2$  del  $CF_3Cl$ .

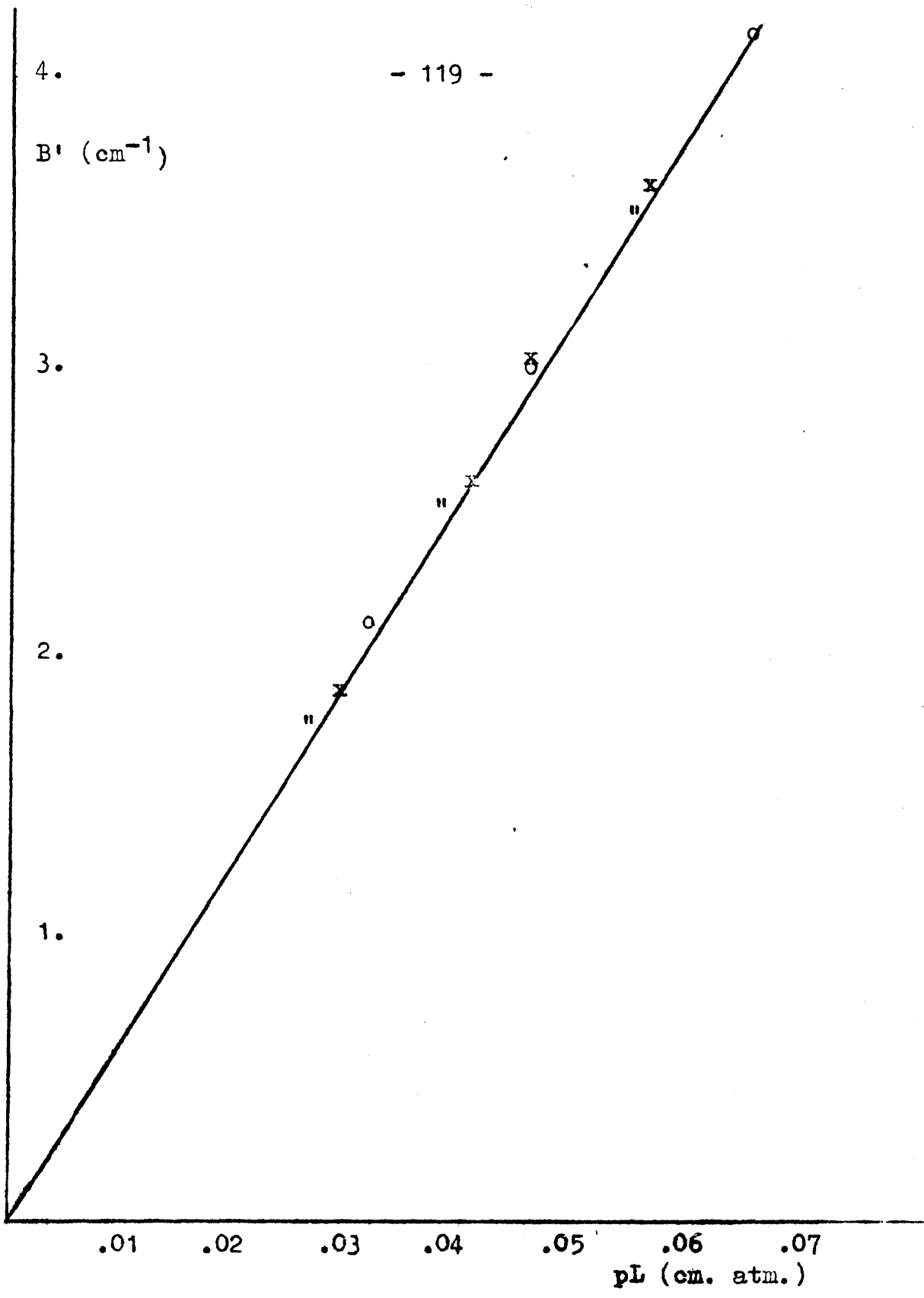


Fig. 41 Representación de B' frente a pL para la banda  $\nu_2$  del  $CF_3 Cl$ .

TABLA LXIV

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $D_2$

Muestra: I P. total 700 tor

L= 4.95 cm. T= 18.65 °C

$p'$ (cm.f.b.)	pL(atm.cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm. NTP)
12.04	.5660	3.64	4.443
8.40	.3985	2.60	4.507
5.88.	.2805	1.865	4.425

TABLA LXV

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $D_2$

Muestra II P. total 700 tor

L= 4.99 cm. T = 18.50°C

$p'$ (cm.f.b.)	pL (atm.cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s. cm. NTP)
11.58	.05450	3.55	4.500
8.19	.03857	2.49	4.483
5.74	.02701	1.72	4.460

TABLA LXVI

VALORES DE B A DIVERSAS PRESIONES TOTALES

(Primera serie de medidas, medida I.)

$p'$ (tor)	pL(atm.cm.)	P(tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-12}$ (c/s.cm.NTP)
15.42	.09291	16.42	6.30	3.940
15.42	.09291	220	5.90	4.387
15.42	.09291	540	5.80	4.310
15.42	.09291	700	5.90	4.387

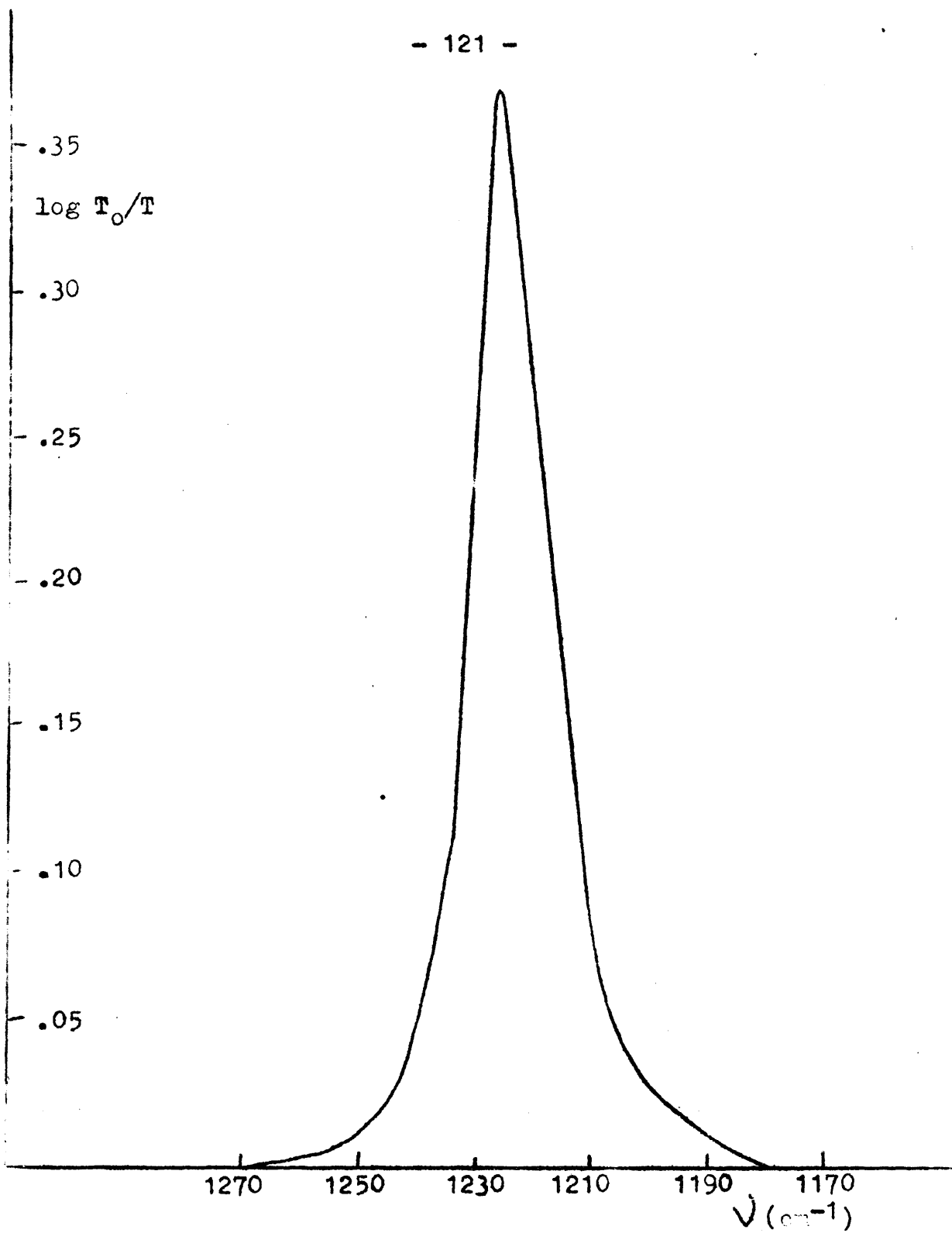


Fig. 42 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie I de la banda  $\nu_4$  del  $CF_3 Cl$ .

Valor de la intensidad absoluta extrapolada para la banda

$$\underline{A_2 = 4.65 \cdot 10^{12} \text{ c/s. cm. NTP}}$$

d) Banda fundamental  $\nu_4$ , a  $1210 \text{ cm}^{-1}$

Las figuras correspondientes a esta banda son las 37, 38 y 39

T A B L A L X V I I

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra: I

P. total: 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 22,3 °C

$p'$ (cm. f. b.)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot b^{-13}$ (c/s. cm. NTP)
2.64	.01213		
1.86	.008540		
1.31	.006012	6.11	7.03
.92	.004232	4.63	7.57
.65	.002979	3.36	7.80
.50	.002097	2.49	8.20
.35	.004436	1.78	8.31

T A B L A L X V I I I

SEGUNDA SERIE DE MEDIDA DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra: I

P. total: 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 21.6 °C

$p'$ (cm. f. b.)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot b^{-13}$ (c/s. cm. NTP)
.48	.002431	2.83	8.04
.34	.001711	1.98	8.30
.24	.001205	1.47	8.45

$\log T_0/T$

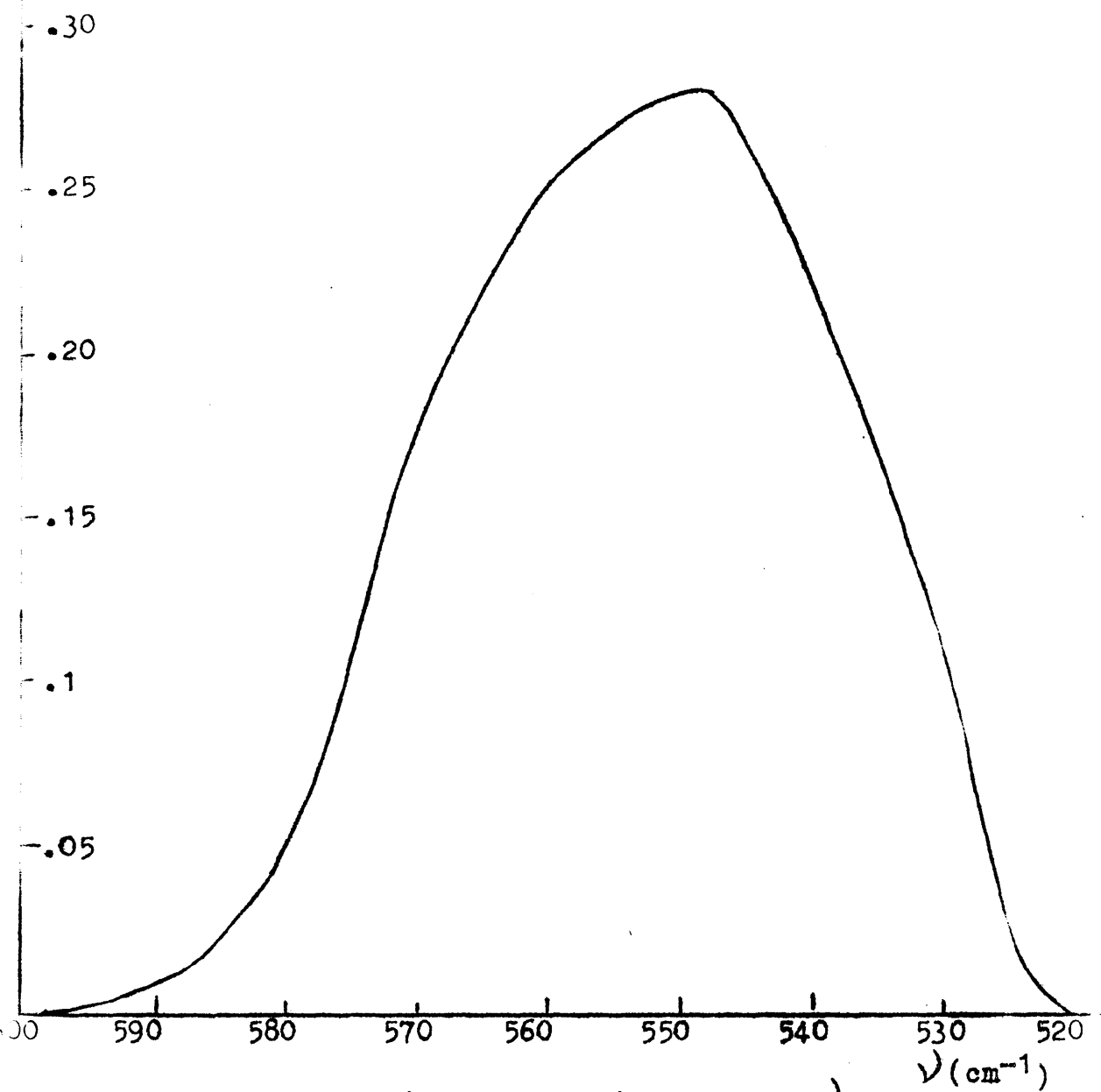


Fig. 43 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie I de la banda  $\nu_5$  del  $\text{CF}_3 \text{Cl}$ .

T A B L A IXIX

TERCERA SERIE DE MEDIDA DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra: II

P. total: 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 16.9 °C

$p'$ (cm. f.b.)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s. cm. NTP)
.42	.002062	2.39	8.00
.29	.001451	1.75	8.34
.21	.001021	1.27	8.60

T A B L A LXX

VALORES DE B A DIVERSAS PRESIONES TOTALES

(Primera serie de medidas, medida I)

$p'$ (tor)	$pL$ (atm. cm.)	P(tor)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s. cm. NTP)
1.06	.006012	1.06	6.03	6.95
1.06	.006012	220	6.10	7.02
1.06	.006012	540	6.10	7.02
1.06	.006012	700	6.11	7.03

Valor de la intensidad absoluta extrapolada para la banda  $\nu_4$

$$\underline{A_4 = 9.01 \cdot 10^{13} \text{ c/s. cm. NTP}}$$

e) Banda fundamental  $\nu_3$ , a 560,  $\text{cm}^{-1}$

Las figuras correspondientes a esta banda son las 43,44 y 45

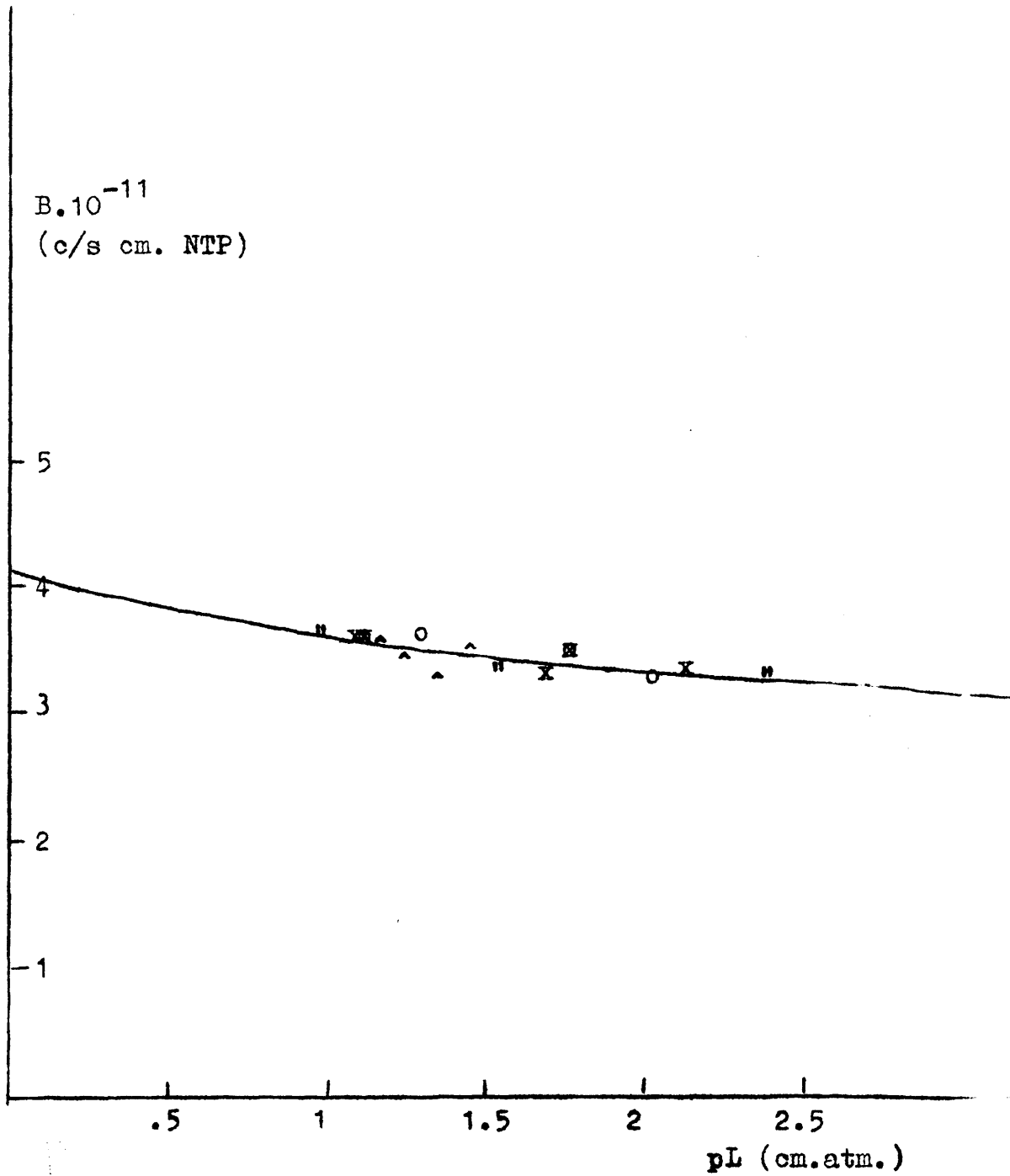


Fig. 44 Representación de B frente a pL para la banda  $\nu_5$  del  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

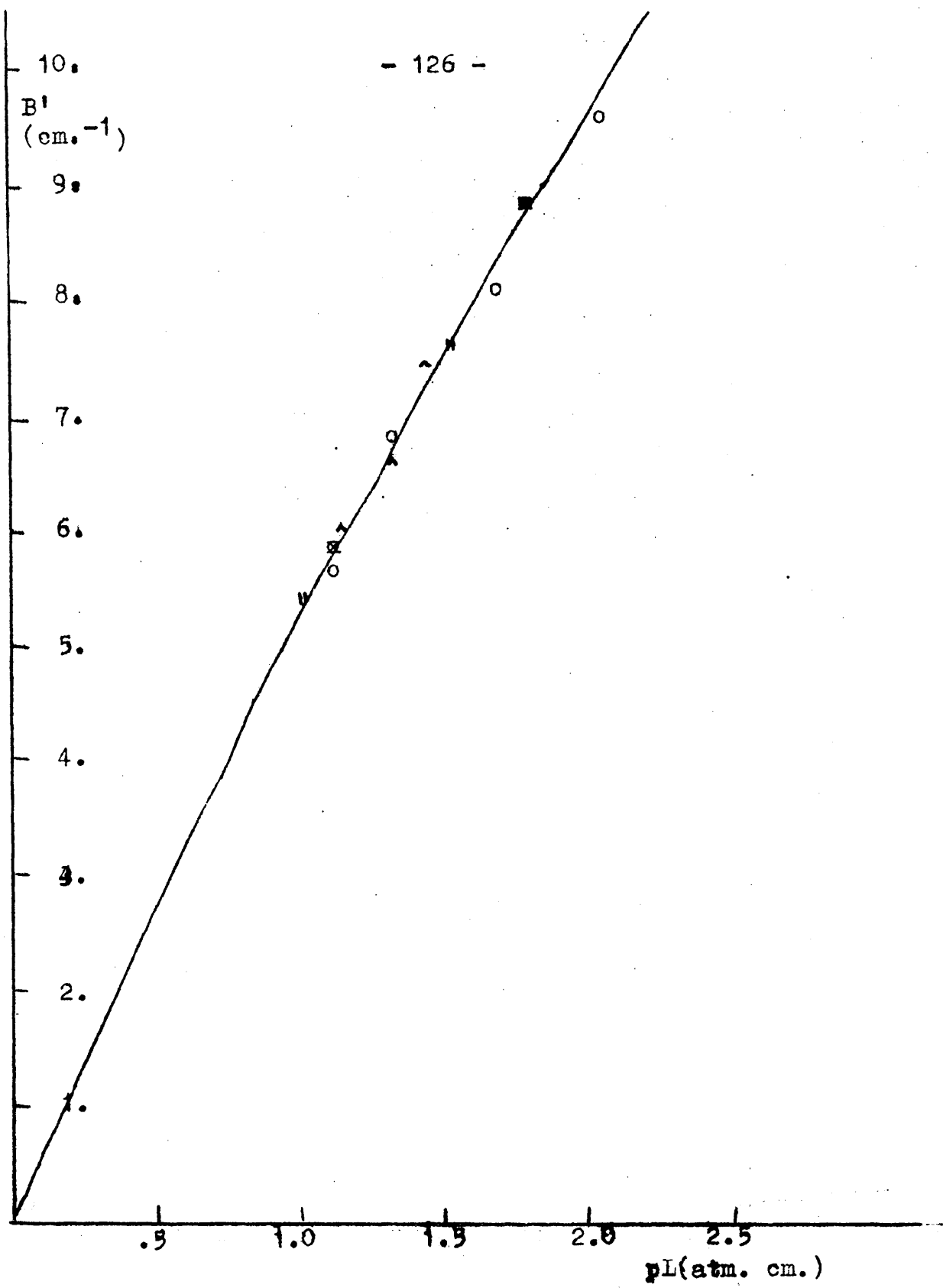


Fig. 45 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda  $\nu_3$  del  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

T A B L A LXXI

PRIMERA Y SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_5$

Muestra I

P. total: 700 tor

L = 8.31

T = 24'2 °C . 23'0-0

p' (tor)	pL(atn.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-11</sup> (c/s cm. NTP)
200.6	2.014	9.656	3.312
130.3	1.301	6.888	3.658
213.6	2.152	10.45	3.355
166.2	1.691	8.05	3.289
107.4	1.092	5.71	3.613

T A B L A LXXII

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_5$

Muestra I

P. total: 700 tor

L = 8.31

T = 23.2°C

p' (tor)	pL(atn.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-11</sup> (c/s. cm. NTP)
236.4	2.382	11.40	3.307
150.3	1.539	7.58	3.403
98.4	0.9942	5.32	3.697

T A B L A LXXIII

CUARTA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_5$

Muestra II

P. total: 700 tor

L = 8.31

T = 21.7 °C

p' (tor)	pL(atn.cm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	B.10 <sup>-11</sup> (c/s cm NTP)
143.4	1.453	7.40	3.519
134.7	1.364	6.51	3.298

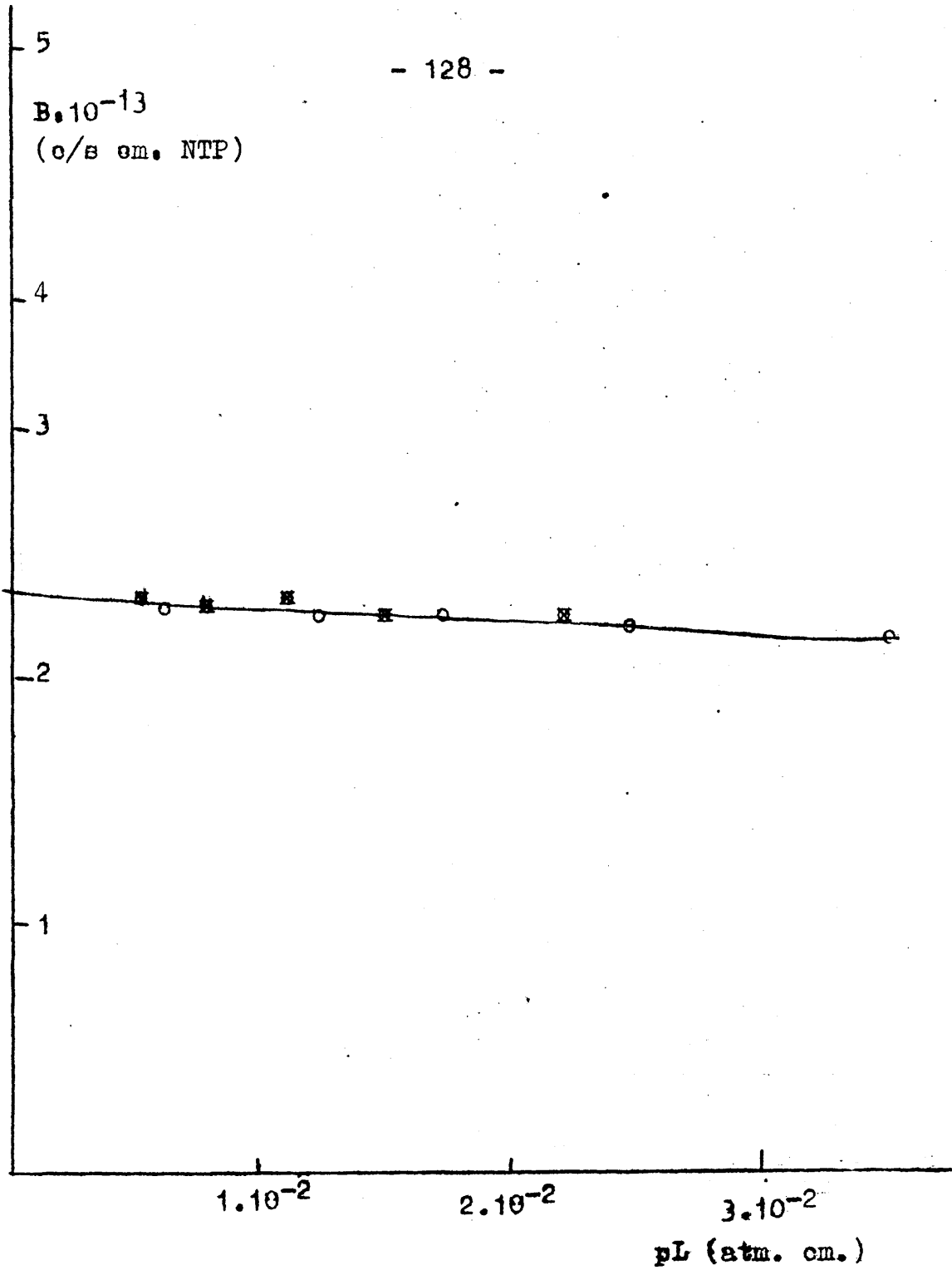


Fig. 46 Representación de B frente a  $pL$  para la banda  $\nu_1$  del  $CFCl_3$

125.8	1.274	6.30	3.428
114.4	1.158	5.99	3.574

T A B L A LXXIV

VALORES DE B A DIVERSAS PRESIONES TOTALES

(Primera serie de medidas, medida I)

p'(tor)	pL(atm.cm.)	P(tor)	B'(cm <sup>-1</sup> )	B. 10 <sup>-11</sup> (c/s. cm. NTP)
200.6	2.014	200.6	9.406	3.220
200.6	2.014	220	9.65	3.312
200.6	2.014	540	9.62	3.29
200.6	2.014	700	9.656	3.312

Valor de la intensidad absoluta extrapolada para la banda  $\nu_5$

$$A_5 = 4.09 \cdot 10^4 \text{ c/s. cm. NTP}$$

D) FLUORTRICLOROMETANO

a) Pruebas previas

En la fig. 35 se representa el espectro general del  $CF_3Cl$  en las zonas del NaCl y el KBr.

T A B L A LXXV

Frecuencias iniciales y finales en los espectros del  $CF_3Cl$

Banda	Centro cm <sup>-1</sup>	Límites apreciables de absorción cm <sup>-1</sup>	Frecuencias inicial y final cm <sup>-1</sup>
$\nu_1$	1085	1129.7	1033.4
$\nu_2$	539	560.8	515.0
$\nu_4$	846	877.4	807.7
			1150
			570
			900
			1020
			510
			795

Las bandas  $\nu_3$  y  $\nu_6$  no son accesibles al espectrógrafo.

Se ha realizado una exploración en la región de la banda

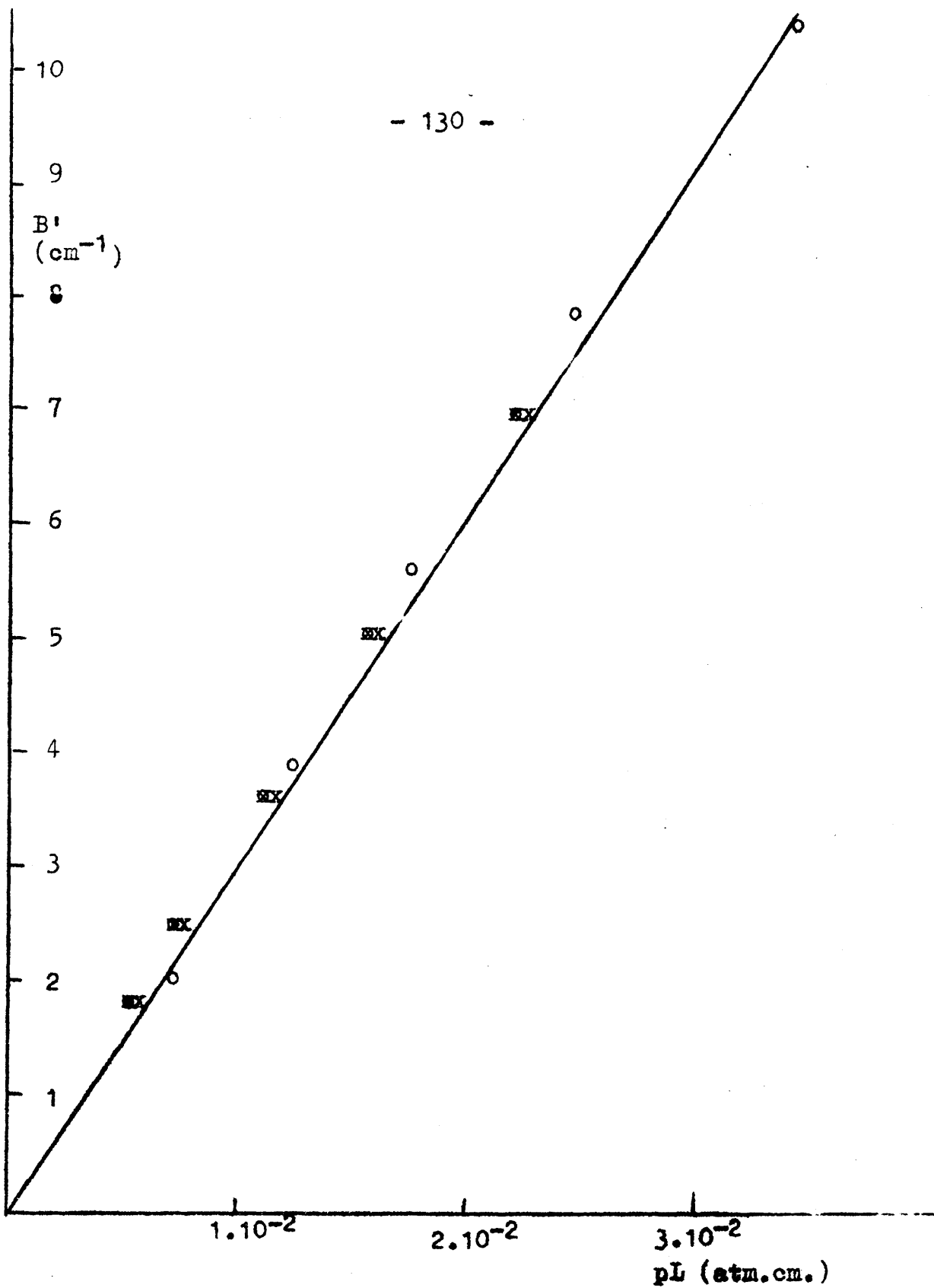


Fig. 47 Representación de B' frente a pL para la banda  $\nu_1$  del  $\text{CFCl}_3$

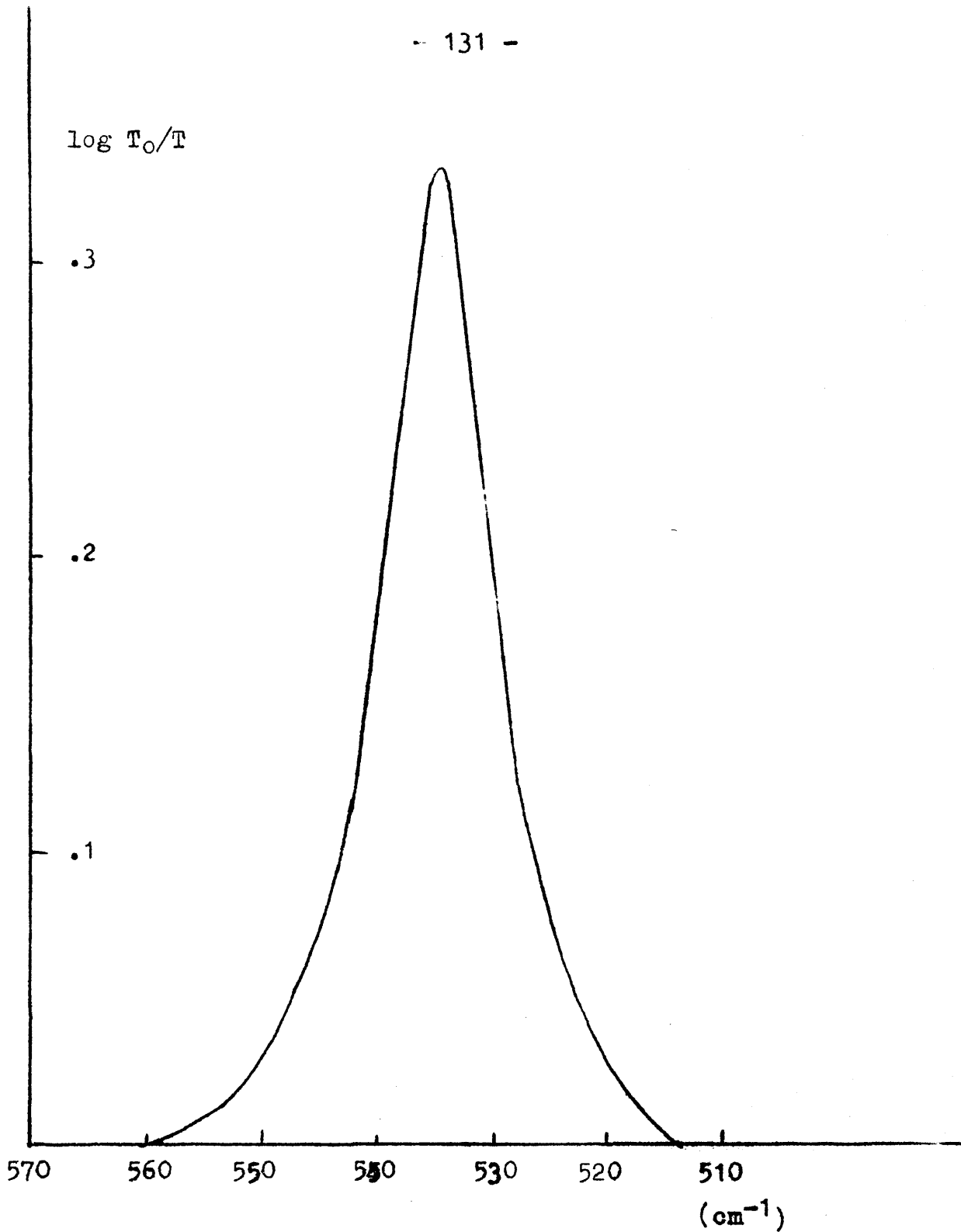


Fig. 48 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie I de la banda  $\nu_2$  del  $\text{CFCl}_3$

$\nu_5$  ( $400 \text{ cm}^{-1}$ ) pero su absorción es tan débil que no ha podido ser detectada por nuestro instrumento ni siquiera en las condiciones más favorables de presión y apertura de rendija.

T A B L A LXXVI

Valores de las variables del espectrógrafo elegidas para el  $\text{CFCl}_3$

Variable	banda $\nu_1$	banda $\nu_2$	banda $\nu_4$
Veloc. respuesta	3	3	3
Nivel ruido (Volts)	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Apertura rendija (mm)	.190	.565	.340
Rendija espectral ( $\text{cm}^{-1}$ )	3'1-2'4	2'9-2'2	2'7-2'2
Relación señal/ruido:			
Principio del espectro:	220	200	202
Final del espectro:	105	60	75
Amplificación:	17.5	17.5	17.5
Amplitud de una señal de $10^{-7} \text{ V (cm.)}$	5	5	5
Velocidad de registro	4	4	4
Prisma	NaCl	KBr	NaCl
Célula	NaCl 4.95 cm.	KBr 8.31 cm	NaCl 4.95cm.

b) Banda fundamental  $\nu_1$ , a  $1085 \text{ cm}^{-1}$

Las figuras correspondientes a esta banda son las 46 y 47

T A B L A LXXVII

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

Muestra I

P. total: 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 23.7 °C

$p'$ (cm. f.b.)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B' \cdot 10^{-13}$ (c/s. cm. NTP)
7.30	.0353	10.4	2.126
5.38	.0249	7.93	2.190

$B \cdot 10^{-11}$   
(c/s. cm. NTP)

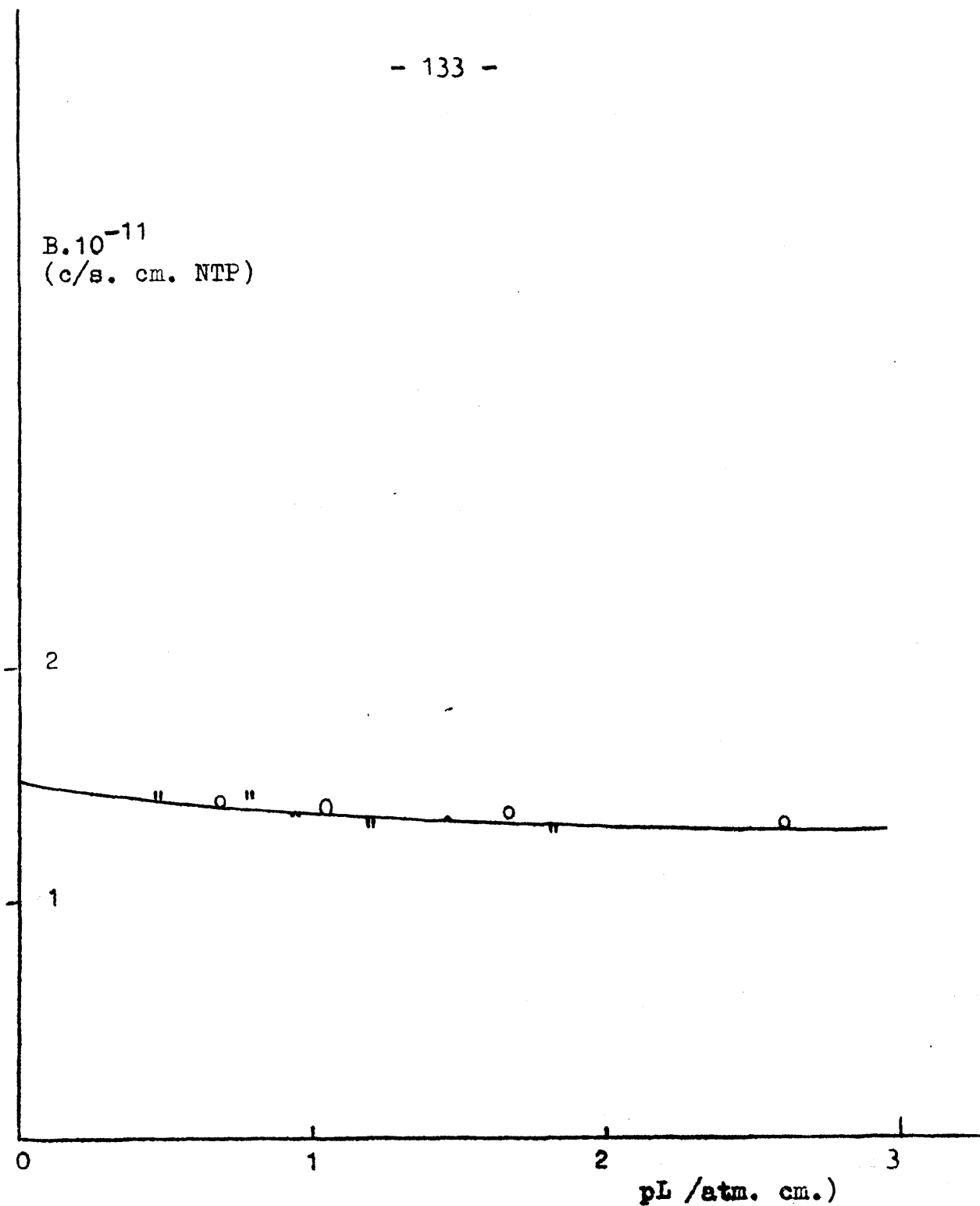


Fig. 49 Representación de B frente a  $pL$  para la banda  $D_2$  del  $CFC1_3$

3.79	.0175	5.63	2.223
2.67	.0123	3.96	2.224
1.88	.0087	2.86	2.270
1.32	.0061	2.00	2.270

T A B L A LXXVIII

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_1$

Muestra II

P. total 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 23.8 °C

$p'$ (cm. f.b.)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s.cm NTP)
4.80	.02216	7.06	2.201
3.37	.01560	5.01	2.219
2.36	.01098	3.65	2.296
1.67	.00773	2.53	2.256
1.17	.00544	1.83	2.323

Los valores de B a diversas presiones totales para esta banda se encuentran en el apartado II -C - e

Valor de la intensidad absoluta extrapolada para la banda  $\nu_1$

$$A_1 = 2.34 \cdot 10^{13} \text{ c/s. cm. NTP}$$

La representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para esta banda se ha realizado en la fig. 4

c) Banda Fundamental  $\nu_2$ , a 539 cm<sup>-1</sup>

Las figuras correspondientes a esta banda son las 48, 49 y 50

T A B L A LXXIX

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_2$

Muestra: I

P. total 700 tor

L = 8.31 cm.

T = 20.9 °C

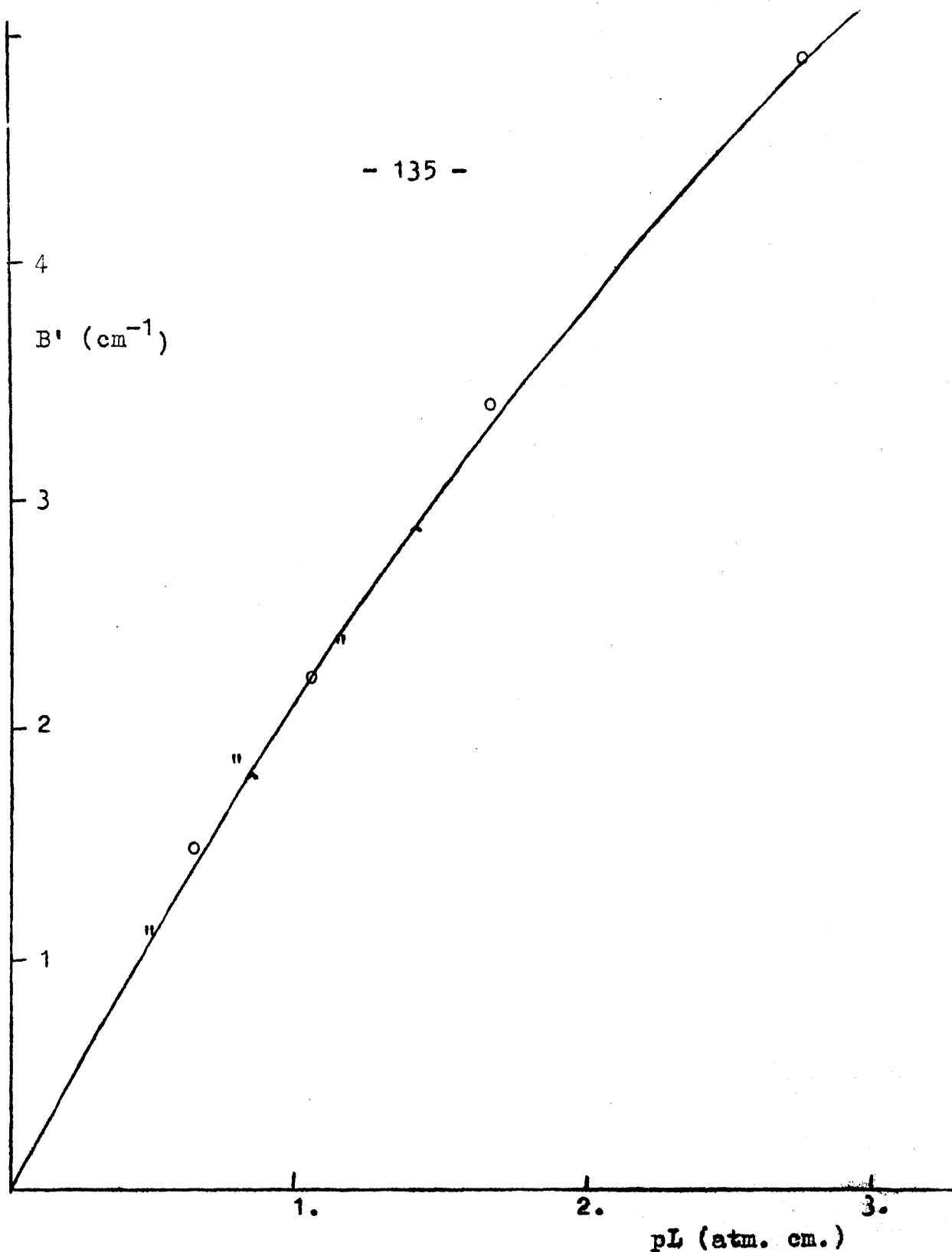


Fig. 50 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda

$\nu_2$  del  $\text{CFCl}_3$

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ (cm. <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-11}$ (c/s. cm. NTP)
255.8	2.598	4.969	1.321
165.7	1.677	3.375	1.3898
107.5	1.0835	2.1788	1.3894
69.8	0.6997	1.440	1.4219

T A B L A LXXX

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_2$

Muestra I

P. total 700 tor

L = 8.31 cm.

T = 20.85 °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-11}$ (c/s. cm. NTP)
184.05	1.8697	3.490	1.300
119.4	1.2075	2.31)	1.3251
77.5	.7798	1.665	1.4750
50.1	.5036	1.050	1.4404

T A B L A LXXXI

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_2$

Muestra II

P. total 700 tor

L = 8.31. cm.

T = 22.0 °C

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-11}$ (c/s. cm. NTP)
141.8	1.4498	2.780	1.325
92.0	.9363	1.815	1.340
59.6	.6047	1.105	1.260

T A B L A LXXXII

Valores de B a distintas presiones totales

(Primera serie de medidas, medida I)

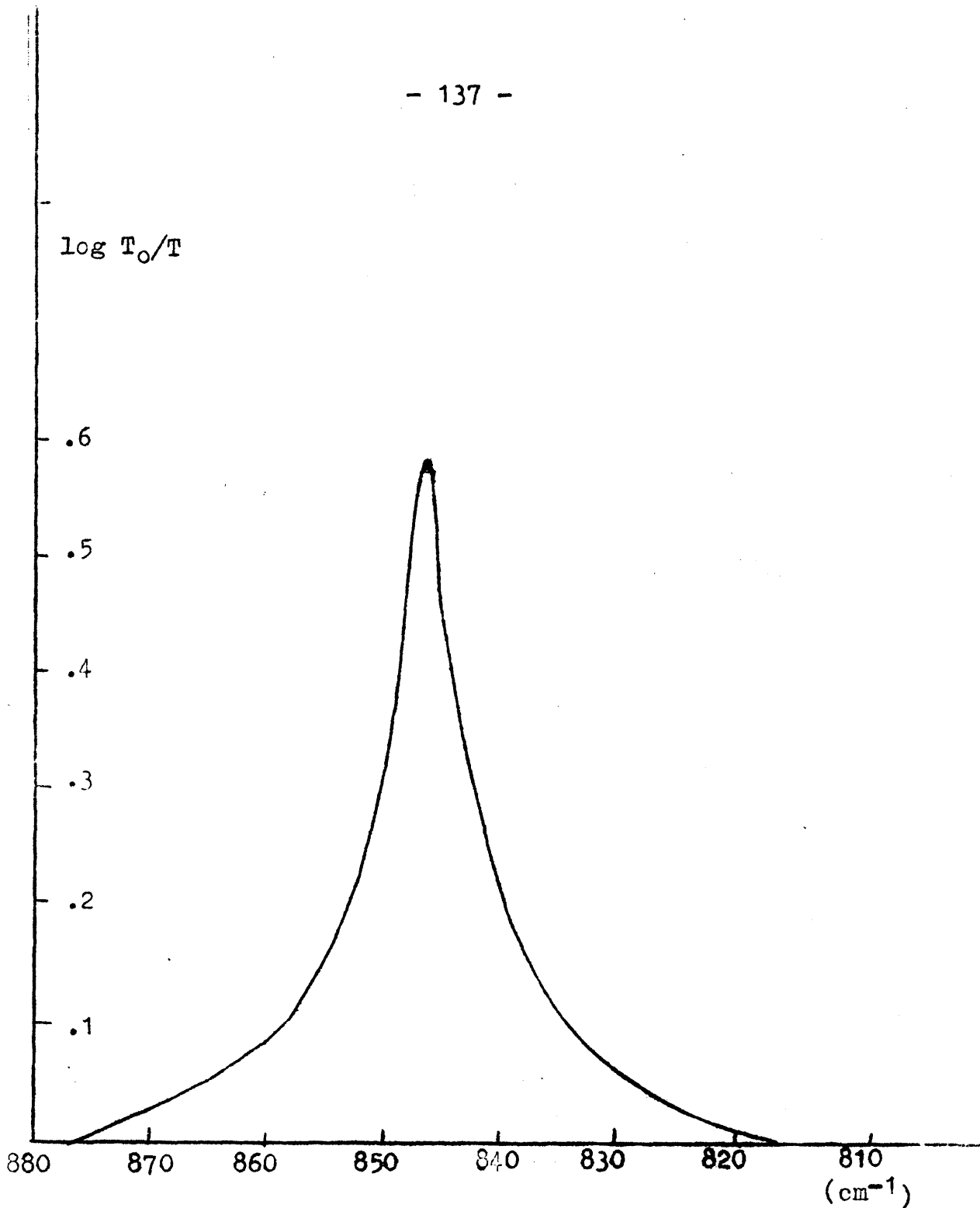


Fig. 51 Representación de  $\log T_0/T$  frente a  $\nu$  para el punto I-D de la serie I de la banda  $\nu_4$  del  $\text{CFCl}_3$

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm)	$P$ (tor)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-11}$ (c/s cm.NTP)
255.8	2.598	255.8	4.50	1.22
255.8	2.598	540	5.00	1.36
255.8	2.598	700	4.969	1.321

Valor de la intensidad absoluta extrapolada para la banda  $\nu_2$

$$\underline{A_2 = 1.52 \cdot 10^{14} \text{ c/s. cm. NTP}}$$

d) Banda fundamental  $\nu_4$ , a 846 cm<sup>-1</sup>

Las figuras correspondientes a esta banda son las 51, 52 y 53

T A B L A LXXXIII

PRIMERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra I. P. total 700 tor  
 L = 4.95 cm. T = 23.85

$p'$ (cm. f.b.)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s. cm.NTP)
1.81	.00840	5.72	4.69
1.267	.00591	4.055	4.74
.93	.00416	2.88	4.78
.64	.00293	2.06	4.86
.45	.00206	1.462	4.899

T A B L A LXXXIV

SEGUNDA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra: I P. total 700 tor  
 L = 4.95 cm. T = 20.65 °C

$p'$ (cm.f.b.)	$pL$ (atm. cm.)	$B'$ (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s cm.NTP)
2.19	.0102	6.83	4.63
1.54	.00718	4.82	4.64

B. (c/s. cm. NTP)

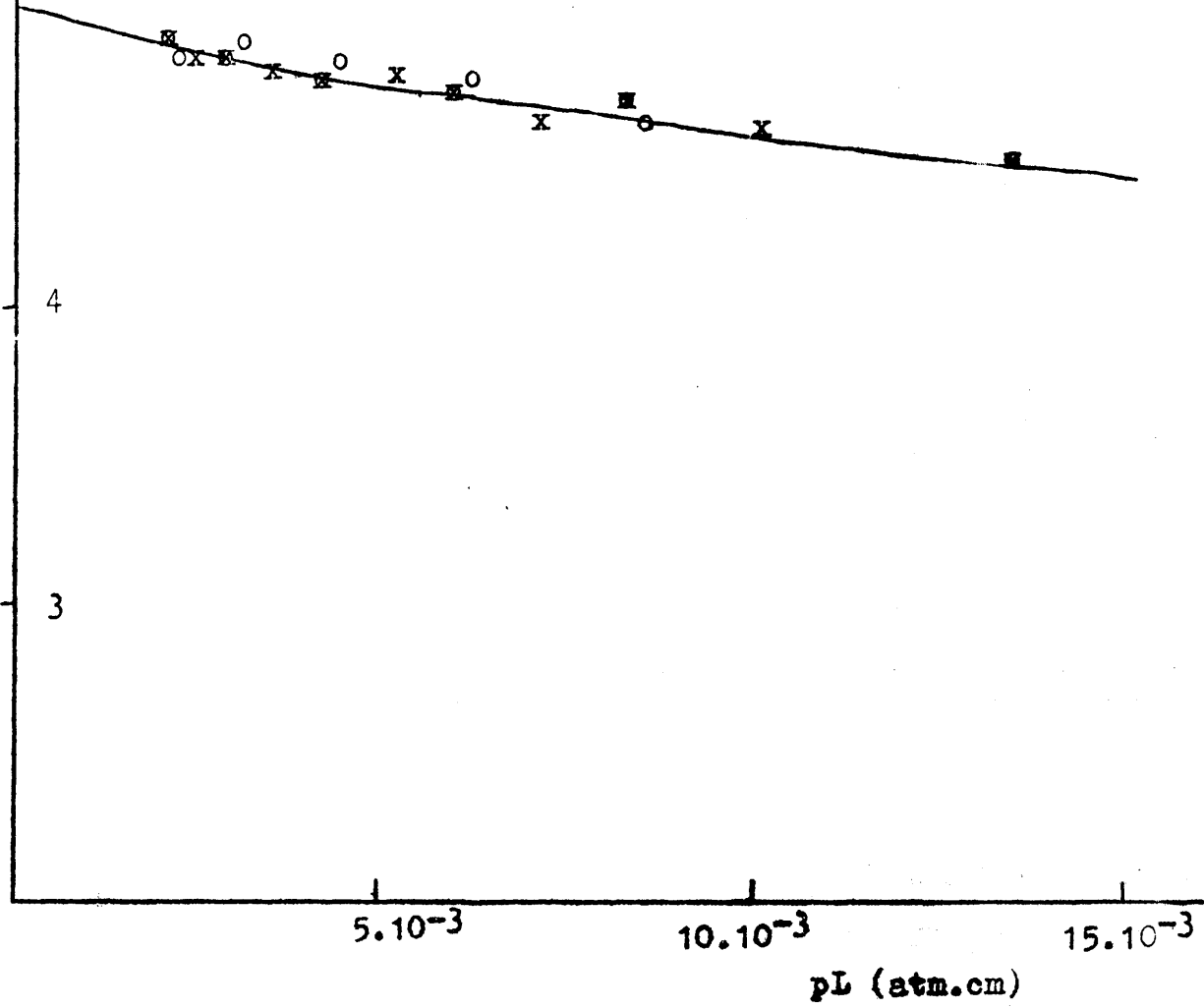


Fig. 52 Representación de B frente a pL para la banda U<sub>4</sub> del CFCl<sub>3</sub>

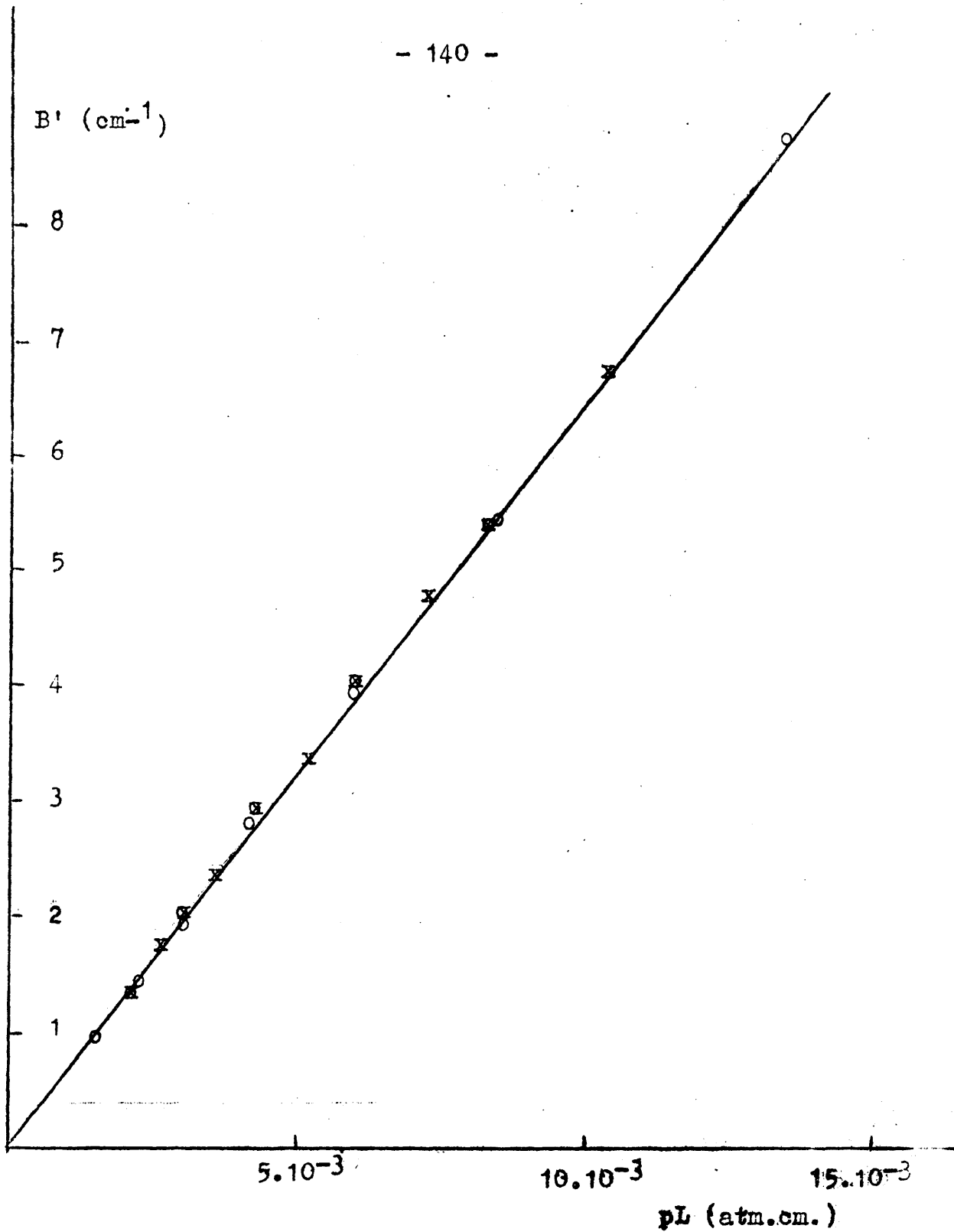


Fig. 53 Representación de  $B'$  frente a  $pL$  para la banda del  $\text{CFCl}_3$  4

1.09	.005054	3.50	4.784
.77	.003558	2.47	4.796
.54	.002595	1.77	4.867

T A B L A LXXXV

TERCERA SERIE DE MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_4$

Muestra II

P. total 700 tor

L = 4.95 cm.

T = 21'4 °C

$p'$ (cm.f.b.)	$pL$ (atm.cm.)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s cm.NTP)
1.87	.008708	5.83	4.622
1.32	.006130	4.23	4.767
.93	.004316	3.25	4.843
.65	.003038	2.120	4.866
.46	.002139	1.492	4.822

T A B L A LXXXVI

Valores de B a diversas presiones totales

(Tercera serie de medidas, medida I)

$p'$ (tor)	$pL$ (atm.cm.)	P (tor)	$B'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s cm NTP)
1.44	.008708	1.44	5.60	4.420
1.44	.008708	220	5.80	4.591
1.44	.008708	540	5.80	4.591
1.44	.008708	700	5.83	4.622

Valor de la intensidad absoluta extrapolada para la banda  $\nu_4$ :

$$\underline{A_4 = 5.01 \cdot 10^{13} \text{ c/s cm. NTP}}$$

### E) PRECISION DE LAS MEDIDAS

Es interesante examinar brevemente la precisión de las medidas realizadas, como garantía de la validez de los resultados obtenidos a partir de ellas.

En la descripción y discusión de la técnica experimental hemos visto que la precisión con que puede medirse la intensidad aparente de una banda,  $B$ , venía limitada principalmente por las características del espectrógrafo, siempre que en las demás operaciones del proceso de medida se tomen las precauciones necesarias.

Como ya dijimos, en la medida de  $T_0/T$  influyen varias causas de error, principalmente la falta de constancia de la emisión de la fuente de radiación y de la amplificación, no linealidad del sistema detector-amplificador y ruido del mismo. Trabajando en las condiciones detalladas en el apartado II-0, el error probable en la medida de  $T_0/T$ , debido a estas causas, es del orden del 1% o algo menor cuando se miden bandas a bajas presiones, que representan una absorción pequeña. Por lo tanto, el error probable de  $\log T_0/T$  es aproximadamente cero con cinco milésimas. No es fácil determinar el error con que viene afectado  $B' = \int \log T_0/T \cdot \Delta \nu$ . Lo podemos estimar, sin embargo, suponiendo que la integral se determina mediante una sumación  $B' = \sum \log T_0/T \cdot \Delta \nu$  y sin tener en cuenta el pequeño error que por esto se introduce, al no ser  $\log T_0/T$  una función lineal en cada intervalo  $\Delta \nu$  y que está prácticamente eliminado cuando determinamos la integral por el método gráfico. De esta forma, el error probable de  $B'$ ,  $\delta_{B'}$  vendrá dado por

$$\delta_{B'} = (\delta_i^2 \Delta^2 \nu)^{1/2} \approx (\delta_i^2 n \Delta^2 \nu)^{1/2} = \delta_i \Delta \nu / n^{1/2} \quad (\text{II-1})$$

donde  $\delta_i$  es el error absoluto de  $\log T_0/T$ , que suponemos constante,  $n$  el número de medidas de  $T_0/T$  realizadas,  $n \Delta \nu$  representa el intervalo de integración, esto es la anchura de la banda en  $\text{cm}^{-1}$ .

En la tabla siguiente damos los valores de  $\delta_{B'}$  para todas las bandas estudiadas. La desviación vertical de los puntos respecto de la curva media, en la representación de  $B'$  frente a  $pL$  es en general menor que el valor correspondiente de  $\delta_{B'}$ . Cuando la desviación es mayor la causa está en que la relación señal/ruido es bastante menor sobre todo para las menores frecuencias y por lo tanto el error de  $\log T_0/T$  es mayor.

Estos errores de  $B'$  son los que dan idea de la bondad de las medidas realizadas. Sin embargo lo que más interesa es ver su influencia en los valores de  $B$ , lo que depende mucho de la presión de gas utilizada. El error absoluto de  $B$ ,  $\xi_B$ , es igual al error absoluto de  $B'$  dividido por  $pL$ , por lo que a presiones bajas estos errores  $\xi_B$  se hacen muy grandes y son los que limitan las menores presiones a las que se pueden efectuar medidas y por tanto limitan en definitiva la precisión con que se puede determinar la intensidad absoluta.

En la tabla LXXXVII consignamos también los valores de  $\epsilon_B$  expresados en tanto por ciento de desviación de los puntos de la curva B frente a pL en la zona de bajas presiones.

TABLA LXXXVII

DESVIACION, DE LOS VALORES DE B Y ERROR RELATIVO,  $\epsilon_B$ , DE LOS VALORES DE B.

Compuesto	Banda	$\Delta_{p-1}$ cm <sup>-1</sup>	n	$\delta_{p-1}$ cm <sup>-1</sup>	$\epsilon_B$
CHF <sub>3</sub>	$\nu_1$	175	23	.19	3
	$\nu_{2,5}$	93.6	20	.10	2
	$\nu_3$	130.0	41	.10	6
	$\nu_4$	99.6	13	.14	3
	$\nu_6$	94.8	26	.10	4
CHCl <sub>3</sub>	$\nu_1$	80.2	40	.09	5
	$\nu_2$	49.8	50	.04	8
	$\nu_4$	82.7	25	.08	4
	$\nu_5$	62.6	56	.04	3
CF <sub>3</sub> Cl	$\nu_1$	74.4	37	.06	2
	$\nu_2$	69.7	53	.07	3
	$\nu_4$	91.6	32	.08	3
	$\nu_5$	78.3	52	.05	5
CFC1 <sub>3</sub>	$\nu_1$	96.3	49	.07	2
	$\nu_2$	45.8	35	.04	3
	$\nu_4$	69.7	39	.06	2

Los errores consignados en la columna  $\epsilon_B$  son bastante veces menores que los que suelen citarse en la bibliografía (6) evaluados a partir de la dispersión de sus propios resultados que son, en general del 5 al 10%. Estas grandes dispersiones pueden atribuirse en algunos casos al espectrógrafo utilizado, principalmente causados por luz falsa, pero, en general, se deben también a causas diferentes del espectrógrafo, como hacen notar Penner y Weber (26), medida de la presión y temperatura; determinación de áreas; falta de precaución en la obtención de los espectros etc. Cuando se comparan las medidas de intensidades de una misma banda, realizadas por distintos autores, se encuentran sin embargo discrepancias mayores, en general, del 10%. Estas no pueden atribuirse a errores accidentales, que son a los que hasta ahora nos hemos referido, sino a graves causas de error sistemático, que con frecuencia no se toman en consideración. Dichos errores sistemáticos se deben fundamentalmente a falta

de pureza de la sustancia problema, adsorción de la misma en la célula de medida, mal trazado sistemático de la línea de fondo y error en la medida de la longitud de la célula.

En cuanto a la pureza de la sustancia, no siempre tenida en la consideración que merece, nos hemos preocupado, como ya dijimos, de realizar medidas con dos muestras, por lo menos, del gas problema, totalmente independientes. La concurrencia de los resultados de las distintas series de medidas nos garantiza la pureza de las muestras utilizadas.

El error debido a la adsorción es despreciable en nuestro caso (con células de vidrio) como hemos comprobado obteniendo espectros después de 24 y 48 horas de llenada la célula.

La longitud de la célula puede determinarse, como ya vimos, con suficiente precisión para que no se produzca un error sistemático apreciable.

En general no es fácil conocer la importancia de los errores sistemáticos, pero en nuestro caso, por haber tomado minuciosas precauciones para evitarlos, estimamos que dichos errores no alcanzan el 2%.

Como ya hemos dicho, la intensidad absoluta de la banda, A, se obtiene por extrapolación de los valores de B. Por lo tanto la exactitud de A dependerá:

1.- De lo bien determinada que quede la curva B ( $pL$ ) fundamentalmente en la zona de las menores presiones, junto con la proximidad de dicha zona al punto de extrapolación.

2.- Del conocimiento que tengamos de la forma de la curva B( $pL$ ) en el entorno  $pL=0$ , donde no se pueden hacer medidas. Esta última causa impide acotar el límite máximo del valor obtenido de A (el límite mínimo está acotado puesto que, como ya hemos visto, siempre ha de ser  $A > B$ ).

Se ha intentado acotar el valor mínimo de A, y se ha llegado a la conclusión de que esto no es, en general, posible.

Teniendo en cuenta la precisión, ya discutida, de los valores de B en la zona de menores presiones y la proximidad de dicha zona al punto,  $pL=0$ , estimamos que los errores probables con que vienen afectadas las intensidades absolutas obtenidas por extrapolación son del orden expresado en la tabla LXV III donde damos también los valores de las intensidades absolutas para las bandas de los compuestos estudiados.

Los errores probables que limitan el valor máximo de A sólo tienen significado suponiendo que se ha realizado la extrapolación de manera aceptable, esto es supuesto que en el desarrollo en serie de B los términos en  $(pL)^2$  y superiores no tengan excesiva importancia. En todo caso el error por ello cometido sería por defecto, no perdiendo así validez los errores probables que limitan el valor mínimo de A.

TABLA LXXXVIII

VALORES Y PRECISION DE LAS MEDIDAS DE INTENSIDADES ABSOLUTAS

Compuesto	Banda	Error probable %	$A \cdot 10^{-12}$ c/s.cm NTP
CHF <sub>3</sub>	$\nu_1$	4	4.7 ± .2
	$\nu_2, \nu_5$	2	115 ± 3
	$\nu_3$	7	2.0 ± .2
	$\nu_4$	3	13.0 ± .4
	$\nu_6$	5	.69 ± .04
CHCl <sub>3</sub>	$\nu_1$	7	.06 ± .004
	$\nu_2$	10	.80 ± .08
	$\nu_4$	4	5.6 ± .02
	$\nu_5$	3	36.0 ± 1
CF <sub>3</sub> Cl	$\nu_1$	2	75 ± 2
	$\nu_2$	4	4.7 ± .2
	$\nu_4$	3	90 ± 3
	$\nu_5$	7	.41 ± .03
CFCl <sub>3</sub>	$\nu_1$	2	23.4 ± .05
	$\nu_2$	5	.15 ± .01
	$\nu_4$	2	50 ± 1

Como confirmación indirecta de nuestros resultados anotaremos que, previamente a nuestras medidas, realizamos algunas de la banda fundamental  $\nu_3$  del SO<sub>2</sub>, determinada con anterioridad por Morcillo y Herranz (15). Estos resultados, dispuestos en la Tabla LXXXIX, concuerdan perfectamente con los obtenidos por Morcillo y Herranz, que por otra parte han sido confirmados recientemente en el Departamento de Física de la Universidad British Columbia del Canadá por J. Mayhood (27).

TABLA LXXXIX

COMPROBACION DE LAS MEDIDAS DE LA BANDA  $\nu_3$  DEL SO<sub>2</sub>

P total 700 tor

T=22.0 °C.

p (cm. f.b.)	pL (cm.atm.)	B' (cm <sup>-1</sup> )	$B \cdot 10^{-13}$ (c/s.cm)
9.84	$4.59 \cdot 10^{-3}$	15.58	2.35
6.81	3.21	11.22	2.41
4.65	2.26	8.20	2.49

III.- INTERPRETACION

DE RESULTADOS

A) RELACION DE LA INTENSIDAD ABSOLUTA CON LA VARIACION DEL MOMENTO DIPOLAR

a) Probabilidades de tránsito

La descripción de las intensidades de las líneas espectrales teniendo en cuenta la teoría cuántica fué dada por primera vez por Einstein (28). De acuerdo con ella, para las transiciones entre un estado m, atómico o molecular, y otro de menor energía n, y suponiendo que el sistema está en presencia de radiación isotrópica e incidente en todas direcciones, las probabilidades de tránsito  $P_{nm}$  y  $P_{mn}$  de que, en la unidad de tiempo tengan lugar, respectivamente, las transiciones  $n \rightarrow m$  y  $m \rightarrow n$ , son:

$$P_{nm} = P_{mn} = \frac{8\pi^3}{15} \left[ |M_{x, nm}|^2 \rho_x(\nu_{nm}) + |M_{y, nm}|^2 \rho_y(\nu_{nm}) + |M_{z, nm}|^2 \rho_z(\nu_{nm}) \right] \quad (\text{III-1})$$

si la densidad de energía,  $\rho(\nu) d\nu$ , se descompone en la suma de tres términos,  $\rho_x(\nu) d\nu$ ,  $\rho_y(\nu) d\nu$ ,  $\rho_z(\nu) d\nu$ , correspondientes a tres componentes de la radiación polarizada.

Si consideramos que la radiación incidente está constituida por ondas planas no polarizadas, que se propagan en la dirección del eje OX,  $\rho_y(\nu_{nm}) = \rho_z(\nu_{nm}) = \frac{I(\nu_{nm})}{2} = \frac{1}{2} I(\nu_{nm})/c$  donde  $I(\nu_{nm}) d\nu$  es la intensidad de la radiación de frecuencias comprendidas entre  $\nu_{nm}$  y  $\nu_{nm} + d\nu$  y c la velocidad de la luz. La expresión (III-1) se convierte entonces en

$$P_{nm} = P_{mn} = \frac{4\pi^3}{15} \frac{1(\nu_{nm})}{c} \left( |M_{y, nm}|^2 + |M_{z, nm}|^2 \right) \quad (\text{III-2})$$

b) Relación con las medidas de intensidades

Si suponemos que la radiación incide normalmente sobre una capa de gas de superficie unidad y espesor L, la energía absorbida en cada transición  $n \rightarrow m$  viene dada por  $h\nu_{nm}$ . Por tanto, la energía absorbida por dicha capa de gas en la unidad de tiempo, debida a transiciones  $n \rightarrow m$ , vendrá dada por  $N_n p \Delta L P_{nm} h\nu_{nm}$ , siendo p la presión del gas y  $N_n$  el número de moléculas que originariamente están en el estado n, por unidad de volumen de gas en condiciones normales. Por otra parte, en la misma capa de gas se emite una energía a causa de las transiciones  $m \rightarrow n$ , que de modo análogo vendrá dada por  $N_m p \Delta L (P_{e, mn} + A_{mn}) h\nu_{nm}$ , siendo  $A_{mn}$  el coeficiente de emisión espontánea de Einstein. De esta energía, la representada por el término  $N_m p \Delta L A_{mn} h\nu_{nm}$  es emitida espontáneamente en todas direcciones y por consiguiente no afecta prácticamente al cómputo de la energía transmitida en la dirección de incidencia, mientras que en la emisión estimulada,  $N_m p \Delta L P_{e, mn} h\nu_{nm}$  tiene lugar, según hacen constar Crawford y Dinsmore (29) en la misma dirección que la radiación incidente. La absorción aparente en la unidad de tiempo será, por tanto, la diferencia entre las energías absorbida y emitida en dicha dirección, esto es:

$$(N_n - N_m) p \Delta L P_{nm} h \nu_{nm} \quad (\text{III-3})$$

Esta misma energía está relacionada con los resultados obtenidos en las medidas de intensidades.

Aunque el problema presenta serias dificultades, es posible medir el coeficiente de absorción integrado o intensidad absoluta  $A = \int_0^L \alpha(\nu) d\nu$  siendo  $\alpha(\nu) = (1/pL) \ln(I_0/I)$  donde  $I_0$  e  $I$  son la intensidad incidente y transmitida, respectivamente, de un haz paralelo de radiación de frecuencia  $\nu$ , que atraviesa una capa de longitud  $L$  de gas a la presión  $p$ .

La función  $\alpha(\nu)$  puede considerarse como suma de funciones  $\alpha_{nm}(\nu)$  una para cada transición activa  $nm$ , en donde se tiene en cuenta, no sólo las transiciones del estado  $n$  al  $m$ , con absorción de radiación, sino también las estimuladas del estado  $m$  al  $n$ , con emisión de la misma. Dichas funciones  $\alpha_{nm}(\nu)$  son diferentes de cero sólo en un pequeño entorno de la frecuencia  $\nu_{nm}$  característica de la transición.

Cuando incide radiación de frecuencia comprendida entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$  e intensidad  $I d\nu$  sobre una capa de pequeño espesor  $\Delta L$  de gas a la presión  $p$ , la intensidad vendrá dada por  $-\Delta I d\nu = \alpha(\nu) p \Delta L d\nu$  y se puede poner  $\Delta I d\nu = \sum (\Delta I)_{nm} d\nu$  con sólo hacer  $-(\Delta I)_{nm} d\nu = \alpha_{nm}(\nu) I(\nu) p \Delta L d\nu$

$$(\text{III-4})$$

Puesto que  $\alpha_{nm}(\nu)$  sólo es distinto de cero para valores de  $\nu$  muy próximos a  $\nu_{nm}$ , puede sustituirse  $\alpha_{nm}(\nu) I(\nu)$  por  $\alpha_{nm}(\nu) I(\nu_{nm})$  e integrando para todo valor de  $\nu$

$$\int -(\Delta I)_{nm} d\nu = I(\nu_{nm}) p \Delta L \int \alpha_{nm}(\nu) d\nu \quad (\text{III-5})$$

que es la energía que aparece como absorbida, en la unidad de tiempo, por la capa de espesor  $L$  del gas a presión  $p$ , y que debe coincidir con la dada en (III-3). Igualando ambas expresiones y teniendo en cuenta (III-2) se obtiene finalmente

$$\int \alpha_{nm}(\nu) d\nu = \frac{4\pi^3}{hc} (N_n - N_m) \nu_{nm} (|\mu_{z,nn}|^2 + |\mu_{z,mm}|^2) \quad (\text{III-6})$$

y  $\int \alpha(\nu) d\nu$  se obtendrá como suma de expresiones análogas para las distintas transiciones activas que originan la banda considerada.

c ) Intensidades de las bandas fundamentales de vibración-rotación.

Según se razona en (6) la intensidad de una banda fundamental de vibración-rotación viene dada por la suma

$$\int_{\nu_k} \alpha(\nu) d\nu = \frac{4\pi^3}{hc} \sum_{\nu_k} \sum_{\nu_k \pm 6} (N_n - N_m) \nu_{nm} (|\mu_{z,nn}|^2 + |\mu_{z,mm}|^2) \quad (\text{III-7})$$

donde la integral está extendida a toda la banda  $\nu_k$  (correspondiente a la vibración normal  $k$ -ésima), designándose con  $\nu_1(n) \dots \nu_{5n-6}(n)$  los números cuánticos de vibración y con

el conjunto de los de rotación, que definen el estado  $n$ . Se ha representado con  $N_n$  el número de moléculas por unidad de volumen del gas en condiciones normales cuyo estado de la  $k$ -ésima vibración posee el número cuántico  $\nu_k(n)$  y el de la rotación los  $R(n)$  (cualesquiera que sean los estados de traslación y de las restantes vibraciones). La sumación anterior se extiende a todas las parejas de estados de rotación  $R(n), R(m)$  supuestos fijos los de vibración y la exterior a todos los valores de  $\nu_k(n)$  con la condición de que  $\nu_k(m) = \nu_k(n) + 1$

La expresión (III-7) puede escribirse en la forma

$$\int_{b, \nu_k} \alpha(\nu) d\nu = \frac{4\pi^3}{hc} \bar{\nu}_k \sum_{\nu_k(n)} \sum_{R(n)R(m)} (N_n - N_m) (|\mu_{z, nm}|^2 + |\mu_{y, nm}|^2) \quad (\text{III-8})$$

introduciendo la frecuencia media,  $\bar{\nu}_k$ , de la banda, definida por:

$$\bar{\nu}_k = \frac{\sum_{\nu_k(n)} \sum_{R(n)R(m)} (N_n - N_m) (|\mu_{z, nm}|^2 + |\mu_{y, nm}|^2) \nu_{nm}}{\sum_{\nu_k(n)} \sum_{R(n)R(m)} (N_n - N_m) (|\mu_{z, nm}|^2 + |\mu_{y, nm}|^2)} \quad (\text{III-9})$$

Esta frecuencia media puede determinarse experimentalmente, pues de (III-9) se deduce

$$\bar{\nu}_k = \frac{\int_{b, \nu_k} \alpha(\nu) d\nu}{\int_{b, \nu_k} \alpha(\nu) \nu d\nu} = \frac{\int_{b, \nu_k} \alpha(\nu) d\nu}{\int_{b, \nu_k} \alpha(\nu) d\nu \nu} \quad (\text{III-10})$$

y por tanto se obtiene como cociente entre el valor de la intensidad absoluta  $\int_{b, \nu_k} \alpha(\nu) d\nu$  y el de la integral  $\int_{b, \nu_k} \alpha(\nu) \nu d\nu$  obtenida de la representación de  $\alpha$  frente a  $\ln \nu$ .

La sumación en la expresión (III-8) ha sido realizada de forma rigurosa por Fernández Biarge, Morcillo y Herranz (2) obteniéndose finalmente la expresión

$$\int_{b, \nu_k} \alpha(\nu) d\nu = \frac{N\pi}{3c} \frac{\nu_k}{\nu_k} \sum_{g=1}^{\infty} \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right|_0^2 = \frac{N\pi}{3c} \frac{\nu_k}{\nu_k} g \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right|_0^2 \quad (\text{III-11})$$

donde  $\nu_k$  es la frecuencia de vibración pura (frecuencia armónica),  $Q_k$  son las coordenadas normales correspondientes a la misma frecuencia  $\nu_k$ , degenerada de orden  $g$ ,  $\mu$  es el momento dipolar de la molécula, y se ha tenido en cuenta que los módulos de los vectores  $|\mu_{x, \nu_k}|$  son iguales para todas las coordenadas normales  $Q_{k1}, Q_{k2}, \dots, Q_{kg}$ .

Esta fórmula es rigurosa, supuesta la separabilidad de la rotación y de las distintas vibraciones normales, y la armonicidad mecánica y eléctrica de estas últimas, y es válida, por tanto, en la medida en que estas hipótesis se satisfagan en la molécula considerada.

Para relacionar las intensidades absolutas con la variación del momento dipolar, en general, se ha empleado la expresión

$$\int_{b, \nu_k} \alpha(\nu) d\nu = \frac{N\pi}{3c} g \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q_{ki}} \right|_0^2 \quad (\text{III-12})$$

obtenida prescindiendo de la estructura de rotación de la banda (9) y que difiere en el factor  $\nu_k/\nu_k$  de la expresión correcta. Este factor es muy próximo a la unidad, y su influencia en los resultados es menor que la debida al error con que, en la actualidad, se determinan las intensidades absolutas, por lo que sigue estando justificado el emplear la expresión (III-12) y no determinar  $\nu_k$ .

En la tabla XC están dados los valores de  $\nu_k/\nu_k$  para las distintas bandas del fluoroforno. Puede apreciarse que, efectivamente, en todo caso, la diferencia de  $\nu_k/\nu_k$  con la unidad es apreciablemente menor que el error evaluado de las medidas de intensidad.

TABLA XC

VALORES DE  $\nu_k/\nu_k$  PARA LAS BANDAS DEL FLUOROFORNO

Banda Medida		$\frac{1}{\rho L} \int \ln \frac{I}{I_0} d\nu$	$\frac{1}{\rho L} \int \ln \frac{I}{I_0} d \ln \nu$	$\frac{\nu_k}{\nu_k}$ sec.	$\frac{\nu_k}{\nu_k}$ sec.	$\frac{\nu_k}{\nu_k}$	$\left(\frac{\nu_k}{\nu_k}\right)_{med}$
D <sub>1</sub>	II	3.68.10 <sup>12</sup>	3.95.10 <sup>-2</sup>	9.22	911.10 <sup>14</sup>	1.010	1.003
	III	4.04 "	4.38 "	9.21	"	1.009	
	IV	4.45 "	4.45 "	9.02		.992	
D <sub>3</sub>	I	1.32.10 <sup>12</sup>	6.01 "	2.21	2.106.10 <sup>13</sup>	1.047	1.050
	II	1.46 "	6.52 "	2.23		1.053	
	III	1.49 "	6.72 "	2.22		1.050	
D <sub>4</sub>	I	1.23.10 <sup>13</sup>	3.01.10 <sup>-1</sup>	4.08	4.13.10 <sup>13</sup>	.988	1.002
	II	1.26 "	3.03 "	4.17		1.01	
	III	1.26 "	3.03 "	4.15		1.008	
D <sub>5</sub>	I	5.75.10 <sup>11</sup>	3.63.10 <sup>-2</sup>	1.59	1.52.10 <sup>13</sup>	1.047	1.041
	II	6.64 "	4.18 "	1.58		1.039	
	III	6.75 "	4.27 "	1.58		1.037	

Recientemente (30) se ha determinado  $\Gamma = \int \alpha(\nu) d \ln \nu$  de acuerdo con la propuesta hecha por B.L. Crawford, en un trabajo todavía no publicado, para definir de esta nueva forma la intensidad absoluta de las bandas de vibración-rotación. así definida, de acuerdo con (III-10) y (III-11) se relaciona con la variación del momento dipolar respecto a las coordenadas normales, magnitud que generalmente se desea determinar en las medidas de intensidades absolutas.

TABLA XCI

VALORES DE  $\frac{\bar{\nu}_k}{\nu_k}$  PARA LAS BANDAS DEL CLOROFORMO

Banda Medida		$\frac{1}{p_L} \int \ln T_T d\nu$	$\frac{1}{p_H} \int \ln T_T d\nu$	$\bar{\nu}_k$	$\frac{\nu_k}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\bar{\nu}_k}{\nu_k}$	$\left(\frac{\bar{\nu}_k}{\nu_k}\right)_{med}$
$\nu_1$	II	$5.56 \cdot 10^{10}$	$6.14 \cdot 10^{-3}$	9.19	9.105	1.01	.999
	III	5.76 "	6.46 "	8.93		.98	
	IV	5.76 "	6.29	9.16		1.01	
$\nu_2$	II	$7.41 \cdot 10^{11}$	$3.63 \cdot 10^{-2}$	2.16	2.04	1.01	1.01
	III	7.83 "	3.76 "	2.08		1.02	
	IV	8.11 "	4.06 "	1.95		.99	
$\nu_4$	II	$5.11 \cdot 10^{12}$	$1.49 \cdot 10^{-1}$	3.60	3.66	1.01	1.01
	III	5.258 "	1.40 "	3.77		1.03	
		5.36 "	1.57 "	3.58		.98	
$\nu_5$	III	$3.46 \cdot 10^{13}$	1.50	2.30	2.31	.996	.998
	IV	3.47 "	1.55	2.24		.970	
	V	3.48 "	1.47	2.36		1.02	

B) INTERPRETACION DE LAS INTENSIDADES EN TERMINOS DE LAS PROPIEDADES POLARES DE LA MOLECULA

Para un mejor conocimiento de la dinámica molecular, interesa relacionar las intensidades de las bandas de vibración-rotación con la variación que experimenta el momento dipolar de la molécula cuando éste sufre una distorsión, por ejemplo por variación de la longitud de un enlace, de un ángulo de enlace etc. Como acabamos de ver, a partir de los valores experimentales de las intensidades puede obtenerse directamente el valor absoluto de las magnitudes  $(\partial r / \partial Q_k)$ ; para relacionar éstas con las variaciones en las distancias o ángulos interatómicos es necesario conocer la forma de la distorsión de la molécula, especificada por cada una de las coordenadas normales  $Q_i$ , es decir las vibraciones normales de la molécula.

a) Cálculo general de las coordenadas normales

La energía cinética, T y potencial, V de vibración (en el caso de armonicidad) en función de las coordenadas internas  $R_1 R_2 \dots R_{3N-6}$  (incrementos respecto a los valores de equilibrio de longitudes y ángulos de enlace) puede expresarse en la forma

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_i} \right) R_i R_i \quad T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} t_{ij} R_i R_j \quad (\text{III-14})$$

y en forma matricial

$$2T = \underline{R} \underline{g}^{-1} \underline{R} \quad 2V = \underline{R}^+ \underline{f} \underline{R} \quad (\text{III-15})$$

donde  $\underline{R}$  y  $\underline{R}^+$  son las matrices columnas formadas con las coordenadas internas y sus derivadas respecto al tiempo,  $\underline{g}^{-1}$  y  $\underline{f}$  son las matrices simétricas de los coeficientes de la energía cinética y energía potencial (constantes de fuerza). Con  $^+$  y  $^{-1}$  indicamos matrices traspuestas e inversas. Para indicar la matriz subrayamos la letra correspondiente con trapecillo.

Las coordenadas normales (matriz columna  $\underline{Q}$ ) están relacionadas linealmente con las coordenadas internas  $\underline{R}$  por la transformación

$$\underline{R} = \underline{L} \underline{Q} \quad (\text{III-16})$$

donde los coeficientes que forman la matriz  $\underline{L}$  deben ser elegidos de forma que las energías cinética y potencial, en función de las coordenadas normales  $\underline{Q}$  tengan las formas diagonales

$$2T = \underline{Q}^+ \underline{L}^+ \underline{g}^{-1} \underline{L} \underline{Q} = \underline{Q}^+ \underline{E} \underline{Q} \quad 2V = \underline{Q}^+ \underline{L}^+ \underline{f} \underline{L} \underline{Q} = \underline{Q}^+ \underline{\Lambda} \underline{Q} \quad (\text{III-17})$$

donde  $\underline{E}$  es la matriz unidad, mientras  $\underline{\Lambda}$  es una matriz diagonal cuyos elementos diagonales deben ser las constantes  $\lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2$ .

Por tanto,

$$\underline{L}^+ \underline{g}^{-1} \underline{L} = \underline{E} \quad \text{y} \quad \underline{L}^+ \underline{f} \underline{L} = \underline{\Lambda} \quad (\text{III-18})$$

De la primera relación se obtiene  $\underline{L}^+ = \underline{L}^{-1} \underline{g}$ .

Sustituyendo en la segunda y multiplicando por  $\underline{L}$  por la izquierda,

$$\underline{g} \underline{f} \underline{L} = \underline{L} \underline{\Lambda} \quad (\text{III-19})$$

que puede ponerse en la forma

$$\sum_{j=1}^{3N-6} [(g f)_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k] l_{jk} = 0 \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, 3N-6 \\ k = 1, 2, \dots, 3N-6 \end{matrix} \quad (\text{III-20})$$

que para cada valor de  $k$  forma un sistema de

$3N-6$  ecuaciones homogéneas respecto a  $l_{jk}$  (cuya condición de compatibilidad es  $|\underline{g} \underline{f} - \underline{E} \lambda_k| = 0$ ). Su solución vendrá, por tanto, determinada por un factor de proporcionalidad, de tal modo, que si los números  $a_{jk}$  forman una de las soluciones, los elementos  $l_{jk}$  de la columna  $k$ -ésima de  $\underline{L}$  son proporcionales a ellos es decir

$$l_{ik} = n_k a_{ik} \quad (\text{III-21})$$

llamando  $\underline{n}$  a la matriz diagonal  $(\delta_{ik} n_k)$  resulta:  
 $\underline{l} = \underline{a} \underline{n}$ ; con lo que la segunda de las ecuaciones (III-18)  
 se convierte en  $\underline{n} \underline{a}' \underline{f} \underline{a} \underline{n} = \underline{\Lambda}$ , o sea  $\underline{a}' \underline{f} \underline{a} = (\underline{n}^{-1})^2 \underline{\Lambda}$   
 lo que nos dice que

$$n_k = \sqrt{\frac{\lambda_k}{(g^+ f a)_{kk}}} \quad (\text{III-22})$$

fórmula que, junto con (III-21) permite hallar los  
 elementos de  $\underline{l}$  quedando tan sólo la indeterminación de los  
 signos de las columnas de esta matriz, consustancial al problema.

Si se desea el cálculo directo de  $\underline{l}^{-1}$  multiplicando  
 (III-19) por la izquierda y por la derecha por  $\underline{l}^{-1}$ , obtenemos  
 $\underline{l}^{-1} \underline{g} \underline{f} = \underline{\Lambda} \underline{l}^{-1}$ , y tomando la traspuesta, aparece, de forma  
 similar a la (III-19) los sistemas de ecuaciones

$$\underline{F} \underline{G} (\underline{l}^{-1})^+ = (\underline{l}^{-1})^+ \underline{\Lambda} \quad (\text{III-23})$$

o sea que las filas  $(\underline{l}^{-1})_{ki}$  de  $\underline{l}^{-1}$  están formadas  
 por números proporcionales a las soluciones de los sistemas

$$\sum_j [(f g)_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k] b_{jk} = 0 \quad (\text{III-24})$$

es decir,  $(\underline{l}^{-1})_{ki} = m_k b_{ik}$  o bien  $(\underline{l}^{-1})^{-1} = \underline{b} \underline{m}$  con lo que  
 la inversa de la primera expresión (III-18) toma la forma

$$\underline{m} \underline{b}' \underline{g} \underline{b} \underline{m} = \underline{E} \quad \text{y}$$

$$m_k = \frac{1}{\sqrt{(\underline{l}^{-1} \underline{g} \underline{b})_{kk}}} \quad (\text{III-25})$$

Este cálculo puede simplificarse notablemente cuando  
 la molécula posee cierta simetría, con sólo elegir de un modo  
 conveniente las coordenadas internas de partida. Para ello  
 en lugar de los incrementos en distancias y ángulos de enlace,  
 que constituyen las coordenadas internas  $\underline{R}$  más sencillas, deben  
 tomarse ciertas combinaciones lineales de ellos

$$\underline{S} = \underline{U} \underline{R} \quad (\text{III-26})$$

llamadas coordenadas de simetría, definidas por las condiciones siguientes:

- 1.: Que formen la base de una representación unitaria, totalmente reducida, del grupo de simetrías de la molécula.
- 2.: Que si en la citada representación totalmente reducida aparecen representaciones irreducibles correspondientes a la misma especie de simetría, éstas no sólo sean equivalentes sino, idénticas.

Para construir estas coordenadas de simetría sólo es necesario conocer la simetría de la molécula considerada.

Cuando la transformación (III-26) se aplica a las ecuaciones (III-15) éstas adoptan la forma

$$2T = \underline{S} \underline{g}^{-1} \underline{\hat{S}} \quad 2V = \underline{S}^{\dagger} \underline{F} \underline{S} \quad (\text{III-27})$$

$$\text{con } \underline{G}^{-1} = (\underline{U}^{-1})^{\dagger} \underline{g}^{-1} \underline{U}^{-1} \quad \text{o bien } \underline{G} = \underline{U} \underline{g} \underline{U}^{\dagger} \quad \text{y } \underline{F} = (\underline{U}^{-1})^{\dagger} \underline{f} \underline{U}^{-1} \quad (\text{III-28})$$

y puede demostrarse (9) que si la representación totalmente reducida antedicha contiene  $n_i$  veces la  $i$ -ésima representación irreducible de orden  $g_i$ , la matriz  $\underline{F}$  se simplifica en la forma

$$\underline{F} = \begin{pmatrix} \underline{F}_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \underline{F}_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \underline{F}_r \end{pmatrix}$$

donde aparecen, para cada representación irreducible,  $i$ ,  $g_i$  matrices iguales de orden  $n_i/g_i$  por lo que  $\mu = \sum g_i$ . De la misma forma se simplifican las matrices  $\underline{G}^{-1}$  y  $\underline{G}$ . De este modo la ecuación de grado  $3N-6$   $|\underline{GF} - \lambda \underline{E}| = 0$  se reduce a una ecuación para cada representación irreducible, de grado igual a  $n_i/g_i$  (cuyas raíces deben contarse con multiplicidad  $g_i$ ). Análogamente, el sistema de ecuaciones (III-20) o (III-24) se descompone en un sistema homogéneo, con sólo  $n_i/g_i$  incógnitas por cada representación irreducible.

Las coordenadas internas  $\underline{R}$  que se utilizan comúnmente forman la base de una representación del grupo de simetrías que es unitaria por estar formada por matrices de permutación, por lo que, en este caso, para que la representación definida por la base  $\underline{g}$  sea unitaria, basta que lo sea la matriz  $\underline{U}$  de (III-26).

Elegida  $\underline{U}$  con estas condiciones ( $\underline{U} \underline{U}^{\dagger} = \underline{E}$ ) las relaciones (III-28) toman la forma

$$\underline{G}^{-1} = \underline{U} \underline{g}^{-1} \underline{U}^{\dagger} \quad \underline{G} = \underline{U} \underline{g} \underline{U}^{\dagger} \quad \underline{F} = \underline{U} \underline{f} \underline{U}^{\dagger} \quad (\text{III-29})$$

b) Estudio general de las vibraciones normales de las moléculas del tipo  $CX_3Y$

Consideraremos el núcleo Y y los tres núcleos  $X_j$  enlazados químicamente al núcleo C en la forma indicada en la fig. 54 y designaremos con  $D'$  la distancia CY, con  $d_j$  la  $CX_j$ , con  $\beta_j$  el ángulo  $X_jCY$ , con  $\alpha_j$  el  $X_jCX_k$ , con  $\psi$  el ángulo diedro que forman los planos  $YCX_j$  y  $X_jCX_k$ , y con  $\lambda_j$  el que forman los planos  $X_jCX_j$  y  $X_jCX_k$  y con los mismos símbolos, sin subíndice ni acento, representaremos los valores que toman estas magnitudes en el equilibrio, en cuya posición la simetría  $C_{3v}$  hace innecesaria la consideración de subíndice. Los valores de  $\alpha, \beta, \psi, \lambda$  están relacionados en la forma:

$$\sqrt{3} \sin \beta = 2 \sin \alpha/2; \quad 2 \cos \psi \cos \alpha/2 = 1; \quad \psi = 360 - 2\psi \quad (III-30).$$

Para definir una distorsión en la molécula, adoptaremos como coordenadas internas los diez valores  $D_0, d_1, d_2, d_3, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  de los incrementos de  $D_0, d_1, d_2, \dots$  a partir de los valores que toman en el equilibrio (es decir  $D = D_0 + D$  etc.) Escritas en forma de columna, estas diez coordenadas forman la matriz que hemos designado con  $R$ . Por simples consideraciones geométricas se obtiene entre estas diez coordenadas la relación de redundancia

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - 2 \cos \psi (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) = 0 \quad (III-31)$$

de tal modo que sólo 9 de ellas son independientes, habiéndose conservado, no obstante, las diez indicadas por razones de simetría.

En la posición de equilibrio, este tipo de moléculas admite las siguientes operaciones de simetría: giro de  $120^\circ$  en torno a OZ (Operación  $C_3$ ); giro de  $240^\circ$  en torno a OZ (Operación  $C_3^2$ ); tres reflexiones respecto a los planos  $YCX_j$  (Operaciones  $\sigma_v$ ). Estas operaciones, junto con la identidad E constituyen el grupo denominado  $C_{3v}$  cuyas representaciones irreducibles y caracteres correspondientes y representaciones a que pertenecen las componentes de un vector polar  $\Gamma^p$  y las componentes de una rotación, están indicadas en la Tabla XCII.

TABLA XCII

REPRESENTACIONES DEL GRUPO  $C_{3v}$

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$\Gamma$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_v$
$A_1$	1	1	1	$M_2$	4	1	0
$A_2$	1	1	1	$R_2$	1	0	1
$E$	2	1	0	$(M_x, M_y), (R_x, R_y)$	5	1	1
$\Gamma$	15	0	3				3

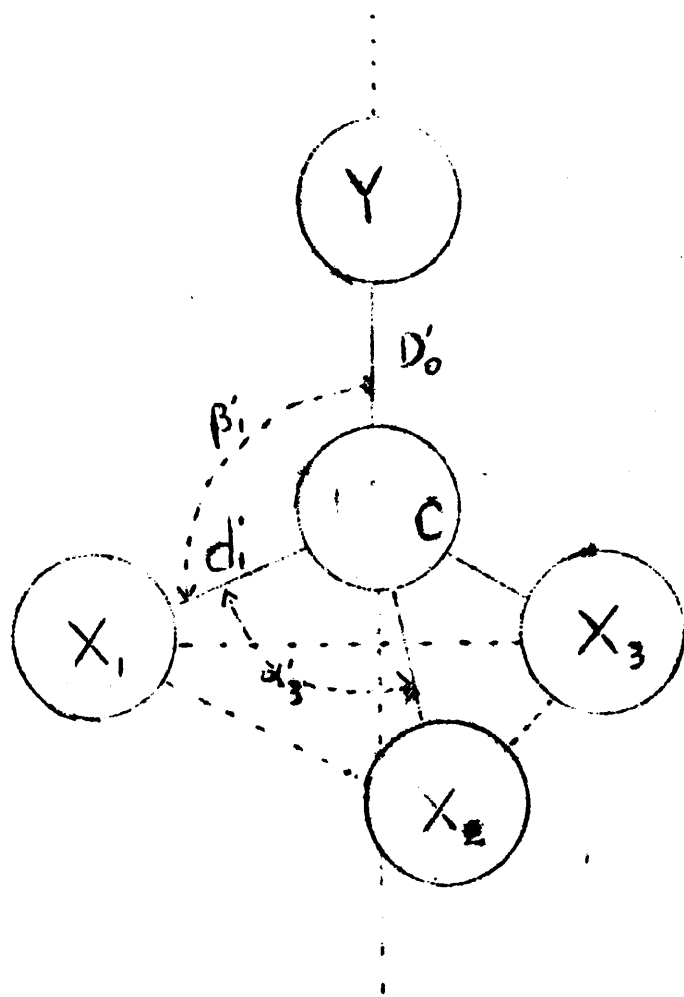


Fig.- 54. Representación de la molécula CX<sub>3</sub>Y

Asimismo están indicados los caracteres de la representación  $\Gamma$  (fila  $\Gamma$ ) a que da lugar el desplazamiento general de los núcleos. De estos valores se deduce que la representación reducible  $\Gamma$  se descompone en la forma (columna  $\Gamma$  de la tabla)

$$\Gamma = 4A_1 + A_2 + 5E \dots$$

Lo que indica que habrá cuatro coordenadas normales de la especie  $A_1$ , una de la  $A_2$  y 5 doblemente degeneradas de la especie E. Teniendo en cuenta las especies que corresponden a las traslaciones y rotaciones (columnas  $\Gamma_r$  y  $\Gamma_k$  de la tabla XCII) el desplazamiento general interno (de vibración) de la molécula se descompondrá en la forma

$$\Gamma_v = 3A_1 + 3E$$

Esto es, estas moléculas poseen tres modos normales de vibración pertenecientes a la especie  $A_1$ , que afectan a la componente del momento dipolar según la dirección del enlace C-Y, y otros tres modos de vibración doblemente degenerados pertenecientes a la especie E, que afectan a la componente del momento dipolar normal a dicho enlace.

El estudio de estas vibraciones se simplifica, como es sabido, adoptando coordenadas de simetría. En primer lugar designaremos con  $S_0$  el primer miembro de (III-31) previamente normalizado, es decir

$$S_0 = N(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) - M(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \\ N = (3 + 12 \cos^2 \psi)^{-1/2} \\ M = 2N \cos \psi \quad \text{(III-32)}$$

que considerado como coordenada de simetría pertenece a la especie  $A_1$ . Las restantes coordenadas de simetría las tomaremos normalizadas y ortogonales entre sí y con  $S_0$  en la forma:

$$\text{Especie } A_1: S_1 = D_0 \quad S_2 = 3^{1/2} (d_1 + d_2 + d_3) \quad S_3 = M(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3) N(\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \\ \text{Especie E: } S_{4a} = 6^{1/2} (2d_1 + d_2 - d_3) \quad S_{5a} = 6^{1/2} (\alpha_1 - \beta_1 \cdot \beta_1) \quad S_{6a} = 6^{-1/2} (2\alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3) \\ S_{4b} = 2^{-1/2} (d_2 - d_3) \quad S_{5b} = 2^{-1/2} (\beta_2 - \beta_1) \quad S_{6b} = 2^{-1/2} (\alpha_2 - \alpha_1) \quad \text{(III-33)}$$

Para la obtención de una coordenada de simetría  $S(r)$  perteneciente a una especie de simetría  $(r)$  que contenga una determinada coordenada interna  $R_1$ , se ha hecho uso (9) de la fórmula

$$S^{(r)} = \pi \sum_n \chi_n^{(r)} \Omega R_1 \quad \text{(III-34)}$$

donde  $\Omega$  es una operación del grupo de simetrías y la suma se extiende a todas las operaciones del grupo, y donde  $N$  es un factor de normalización adecuado, para que la matriz  $U$  resulte unitaria. Así por ejemplo, en la especie  $A_1$  y teniendo en cuenta la tabla de caracteres XCII, si partimos de la coordenada interna  $D_0$ , aplicando (III-34) se obtiene  $\pi (d_0 + d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5)$  y por lo tanto  $N=1/6$ , y la coordenada de simetría resulta ser  $S_1=D_0$ . A partir de  $d_1$ , se llega análogamente a la  $S_2$  de (III-33); partiendo de  $\alpha$ , se obtiene  $1/\sqrt{3} (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3)$  y de  $\beta$ ,  $1/\sqrt{3} (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3)$ .

Ahora bien, como un sistema de coordenadas de simetría correspondiente a una especie dada puede convertirse en otro mediante una transformación unitaria arbitraria, en lugar de las dos últimas coordenadas de simetría encontradas tomamos la combinación lineal  $S_0$  dada en (III-32) y la ortogonal a ella, y normalizada,  $S_3$ , dada en (III-33), con objeto de que la condición de redundancia, en las nuevas coordenadas, se exprese en la forma más sencilla, mediante la anulación de una de ellas,  $S_0=0$ .

Para las coordenadas de la especie E, comenzaremos aplicando la misma fórmula (III-34). A partir de  $d_1$  ( $D_0$  da lugar a una expresión idénticamente nula) se obtiene  $\pi (2d_1 - d_2 - d_3)$  que con el valor  $N=1/\sqrt{6}$  conduce a la  $S_{4a}$  de (III-33). La fórmula anterior no da la otra coordenada de simetría de la especie E, que puede formarse con las  $d_i$ ; pero ésta se deduce inmediatamente de la ortogonalidad con  $S_2$  y  $S_3$ , resultando la  $S_{4b}$  de (III-33). Una vez fijadas las coordenadas  $S_{4a}$  y  $S_{4b}$ , las restantes coordenadas de simetría de la especie degenerada E no pueden obtenerse directamente, sino que debe tenerse en cuenta la condición 2ª (pág. 152). En este caso es fácil satisfacer esa condición, puesto que las  $d_i$ , las  $\beta_j$  y las  $\alpha_k$  se comportan exactamente igual, frente a las operaciones de simetría, por lo que basta poner  $\beta_j = \alpha_k$  donde había  $d$  para obtener así las  $S_{5a}$ ,  $S_{5b}$ ,  $S_{6a}$ ,  $S_{6b}$  de (III-33).

La forma como hemos procedido es correcta si, como en nuestro caso, aparecen como máximo en cada especie de simetría, para cada conjunto equivalente de coordenadas internas, (coordenadas que se transforman en combinaciones del mismo conjunto en todas las operaciones de simetría de la molécula) tantas coordenadas de simetría como degeneración de la especie.

Las diez coordenadas de simetría obtenidas, escritas en forma de columna, y en el orden dado, forman la matriz que designaremos con  $\underline{S}$  y si excluimos la  $S_0$ , la matriz  $\underline{s}$ . Las relaciones (III-32) y (III-33) pueden ponerse en la forma  $\underline{S} = \underline{U} \underline{R}$  (III-26) donde  $\underline{U}$  es la matriz ortogonal siguiente:

$$U = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -M & -M & -M & N & N & N \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3\frac{1}{2} & 3\frac{1}{2} & 3\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & N & N & N & M & M & M \\ 0 & 2\frac{1}{2} & 2\frac{1}{2} & 2\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\frac{1}{2} & 2\frac{1}{2} & 2\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\frac{1}{2} & 2\frac{1}{2} & 2\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 2\frac{1}{2} & 2\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\frac{1}{2} & 2\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\frac{1}{2} & 2\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{III-35})$$

El estudio dinámico de la molécula exige la obtención de las expresiones de sus energía cinética y potencial en función de las coordenadas adoptadas. Para pequeñas vibraciones, su energía cinética de vibración se expresa mediante la forma cuadrática

$T = \frac{1}{2} \dot{S}^T \underline{G}^{-1} \dot{S}$  siendo más corriente calcular directamente los elementos de la matriz  $\underline{G}$  en lugar de los de la matriz de coeficientes  $\underline{G}^{-1}$ .

Para realizar este cálculo hemos determinado, en primer lugar, los elementos de la matriz  $\underline{g}$  (primera expresión de las ecuaciones (III-15) correspondiente a las coordenadas internas  $R$  elegidas. El cálculo se ha efectuado siguiendo el procedimiento indicado por Wilson, Decius y Cross (9).

Las expresiones obtenidas están dadas en la tabla XCIII donde se han omitido las filas correspondientes a las coordenadas  $d_2, \alpha_2, \beta_2, \alpha_3, \beta_3$  por ser idénticas a las  $d_1, \beta_1, \alpha_1$  salvo una posible permutación.

$\underline{G}$  se ha calculado por simple multiplicación de matrices mediante la expresión (III-29) utilizando la  $\underline{U}$  dada por (III-35).

La utilización de coordenadas de simetría hace que la matriz  $\underline{G}$  adopte la forma

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} \underline{G}(A) & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{G}(E) & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{G}(E) \end{pmatrix} \quad (\text{III-36})$$

una vez eliminada la fila y columna correspondiente a la coordenada de redundancia  $S$ , que como se indica, por ejemplo en (9) no debe tenerse en cuenta.

En (III-36)  $\underline{G}(A)$  y  $\underline{G}(E)$  son matrices simétricas de tercer orden cuyos elementos vienen dados en la tabla XCIV en la que  $M_C, M_X, M_Y, \epsilon, \tau$  son los recíprocos de las masas de los átomos C X Y y de las distancias  $d$  y  $D$  respectivamente.

TABLA XCIII  
 ELEMENOS DE LA MATRIZ G (Coordenadas internas)

	D	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	β <sub>1</sub>	β <sub>2</sub>	β <sub>0</sub>	α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	α <sub>3</sub>
D	M <sub>y</sub> + M <sub>c</sub>	M <sub>c</sub> cos β	M <sub>c</sub> cos β	M <sub>c</sub> cos β	-ε M <sub>c</sub> sin β	-ε M <sub>c</sub> sin β	-ε M <sub>c</sub> sin β	-2 M <sub>c</sub> sin β cos φ	-2 M <sub>c</sub> sin β cos φ	-2 M <sub>c</sub> sin β cos φ
d <sub>1</sub>		M <sub>c</sub> + M <sub>x</sub>	M <sub>c</sub> cos d	M <sub>c</sub> cos d	-2 M <sub>c</sub> sin β	$\frac{M_c}{2} (\epsilon^2 \sin^2 \beta)$	$\frac{M_c}{2} (\epsilon^2 \sin^2 \beta)$	-2 M <sub>c</sub> sin β cos φ	-5 M <sub>c</sub> sin α	-5 M <sub>c</sub> sin α
β <sub>1</sub>					$2^2 M_y + \epsilon^2 M_x + (2^2 \epsilon^2 - 2 \cos \beta) M_c$	$-2^2 M_y + \frac{1}{2} M_c (\epsilon^2 \cos^2 \beta - 2) + \frac{1}{2} (1 - 2 \cos \beta) M_c$	$-2^2 M_y + \frac{1}{2} M_c (\epsilon^2 \cos^2 \beta - 2) + \frac{1}{2} (1 - 2 \cos \beta) M_c$	$M_c \sin \beta \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \sin^2 \beta$	$M_y \epsilon^2 \cos \phi + \frac{1}{2} M_c \frac{\epsilon^2 \sin^2 \beta}{\cos^2 \phi} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \cos \phi$	$M_x \epsilon^2 \cos \phi + M_c \frac{\epsilon^2 \sin^2 \beta}{\cos^2 \phi} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \cos \phi$
α <sub>1</sub>								$2 \epsilon^2 M_x + \frac{3}{2} M_c \sin^2 \beta$	$M_x \epsilon^2 \cos \phi + \frac{1}{2} M_c \frac{\epsilon^2 \sin^2 \beta}{\cos^2 \phi} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \cos \phi$	$M_x \epsilon^2 \cos \phi + \frac{1}{2} M_c \frac{\epsilon^2 \sin^2 \beta}{\cos^2 \phi} + \frac{1}{2} \epsilon^2 \cos \phi$

TABLA XCIV

Matriz  $\underline{G}(A)$

$$\begin{aligned} G_{11} &= \mu_Y + \mu_C \\ G_{12} &= \sqrt{3} \mu_C \cos \beta \\ G_{13} &= -\mu_C \varepsilon N' \sin \beta \\ G_{22} &= \mu_X + 3\mu_C \cos^2 \beta \\ G_{23} &= -\sqrt{3} \mu_C \varepsilon N' \sin \beta \cos \beta \\ G_{33} &= N^2 (\mu_X/3 + \mu_C \sin^2 \beta) \end{aligned}$$

Matriz  $\underline{G}(B)$

$$\begin{aligned} G_{44} &= \mu_X + 3/2 \mu_C \sin^2 \beta \\ G_{45} &= 3/2 (-2 + \varepsilon \cos \beta) \mu_C \sin \beta \\ G_{46} &= 3/2 (\varepsilon \mu_C \frac{3-4 \cos^2 \beta}{\cos \beta} \sin \beta \cos \beta) \\ G_{55} &= 3/2 \varepsilon^2 \mu_Y + 3/2 \mu_C (-2 + \varepsilon \cos^2 \beta) + \varepsilon^2 \mu_C \\ G_{56} &= \left[ \mu_X \varepsilon + 3/2 \mu_C \frac{\sin^2 \beta}{\cos \beta} (-2 + \varepsilon \cos \beta) \varepsilon \cos \beta \right] \\ G_{66} &= \varepsilon^2 \mu_X (3 - 2 \cos^2 \beta) + 3/2 \varepsilon^2 \mu_C \sin^2 \beta (3 - 2 \cos^2 \beta) \end{aligned}$$

En el caso particular de que dos ángulos  $\alpha, \beta$  sean iguales, que es el comúnmente llamado tetraédrico, y que se presenta, por ejemplo, cuando X e Y son núcleos idénticos, se tiene  $\alpha = \beta = 109^\circ 28'$ ;  $\psi = 120^\circ$ ;  $N = -M = \varepsilon^{-1/2}$  y las expresiones que resultan entonces para las  $G_{ij}$  pueden encontrarse, por ejemplo, en (III-33)

Admitiendo que la energía potencial, V, de la molécula, pueda expresarse mediante un desarrollo en serie de potencias de las coordenadas internas R y que los términos de orden superior al segundo son despreciables, o sea dentro de la hipótesis de armonicidad, la forma más general de esa función contiene 16 constantes y puede escribirse explícitamente:

$$\begin{aligned} 2V = & R^* f R = f_0 \theta_i^2 + f_d \sum d_i^2 + 2f_{d0} \sum d_i + f_{dd} \sum d_i d_j + f_{\beta} \sum \beta_i^2 + \\ & + 2f_{\beta d} \sum \beta_i d_j + 2f_{\beta \beta} \sum \beta_i \beta_j + f_{\beta \beta} \sum \beta_i \beta_j + f_{\alpha} \sum \alpha_i^2 + 2f_{\alpha d} \sum \alpha_i d_j + 2f_{\alpha \alpha} \sum \alpha_i \alpha_j \\ & + 2f_{d\alpha} \sum d_i \alpha_j + 2f_{\beta \alpha} \sum \beta_i \alpha_j + 2f_{\beta \alpha} \sum \beta_i \alpha_j + f_{\alpha \alpha} \sum \alpha_i \alpha_j \end{aligned} \quad (III-37)$$

donde las sumaciones indicadas con  $\Sigma'$  se extienden a las seis variaciones binarias sin repetición de índices. Utilizando las coordenadas de simetría (III-33) resulta, teniendo en cuenta (III-29)

$$\begin{aligned} 2V = \underline{S}^+ \underline{F} \underline{S} \quad \text{con} \quad \underline{F} = \underline{U} \underline{F} \underline{U}^+ \quad \text{o bien} \quad \underline{f} = \underline{U}^+ \underline{F} \underline{U} \quad \text{que puede escribirse en la forma} \\ 2V = \underline{S}^+ \underline{F} \underline{S} + (F_{00} S_0 + 2F_{01} S_1 + 2F_{02} S_2 + 2F_{03} S_3) S_0 \end{aligned} \quad (III-38)$$

donde la matriz  $\underline{F}$  se descompone de forma totalmente análoga a la (III-34) de  $\underline{G}$  apareciendo las matrices simétricas de tercer orden  $\underline{F}(A)$ ,  $\underline{F}(B)$  cuyos elementos vienen relacionados con los de  $\underline{f}$  en la forma indicada en la Tabla XCV

En las ecuaciones diferenciales entre las variables  $S_i$  a que da lugar el estudio dinámico de las vibraciones moleculares, interesan sólo las soluciones en las que  $S_0$  se mantenga constantemente nulo, por lo que los valores  $F_{00}$ ,  $F_{01}$ ,  $F_{02}$ ,  $F_{03}$  no intervienen en absoluto en el problema, y las frecuencias propias de vibración de la molécula vienen relacionadas en la forma  $\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2$  con las raíces de la ecuación secular  $|\underline{FG} - \lambda \underline{E}| = 0$ . ( $\underline{E}$ , matriz unidad) que, como es sabido, se reduce a las más sencillas de tercer grado

$$|\underline{F}^{(A)} \underline{G}^{(A)} - \lambda \underline{E}| = 0; \quad |\underline{F}^{(B)} \underline{G}^{(B)} - \lambda \underline{E}| = 0 \quad (III-39)$$

TABLA XCV

Matriz  $\underline{F}(A)$

$$\begin{aligned}
 F_{11} &= 3M^2 f_{\beta} + 6M^2 f_{\beta\beta} - 6MN f'_{\alpha} - 12MN f_{\alpha\alpha} + 3N^2 f_{\alpha\alpha} + 6N^2 f_{\alpha\alpha} \\
 F_{12} &= -3M f'_{\alpha\beta} + 2N f'_{\alpha\alpha} \\
 F_{22} &= -\sqrt{3} M f_{\alpha\beta} - 2\sqrt{3} f_{\alpha\beta} + \sqrt{3} N f'_{\alpha\alpha} + 2\sqrt{3} M f'_{\alpha\alpha} \\
 F_{33} &= 3MN (f_{\alpha\alpha} + 2f_{\alpha\alpha} - 4f_{\beta\beta} + (N^2 M^2)(f_{\beta\beta} + 2f_{\beta\beta})) \\
 F_{13} &= f_{\alpha\alpha} \\
 F_{12} &= \sqrt{3} f_{\alpha\alpha} \\
 F_{23} &= 3N f_{\alpha\beta} + 3M f_{\alpha\alpha} \\
 F_{22} &= f_{\alpha\alpha} + 2f_{\alpha\alpha} \\
 F_{23} &= \sqrt{3} N f_{\alpha\beta} + 2\sqrt{3} N f'_{\alpha\beta} + \sqrt{3} M f'_{\alpha\alpha} + 2N\sqrt{3} f'_{\alpha\alpha} \\
 F_{33} &= 3N^2 f_{\beta} + 6MN f'_{\alpha\beta} + 12MN f_{\alpha\beta} + 3M^2 f_{\alpha\alpha} + 6M^2 f_{\alpha\alpha}
 \end{aligned}$$

Matriz  $\underline{E}(E)$

$$\begin{aligned}
 E_{11} &= f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha} \\
 E_{45} &= f_{\alpha\beta} - f'_{\alpha\beta} \\
 E_{46} &= f'_{\alpha\alpha} - f_{\alpha\alpha} \\
 E_{55} &= f_{\alpha} - f_{\beta\beta} \\
 E_{56} &= f'_{\alpha\alpha} - f_{\beta\beta} \\
 E_{66} &= f_{\alpha} - f_{\alpha\alpha}
 \end{aligned}$$

Matriz  $\underline{f}$

$$\begin{aligned}
 f_{00} &= F_{11} \\
 f_{11} &= \frac{1}{3} (F_{22} + 2F_{44}) \\
 f_{12} &= \frac{1}{2} (F_{22} - F_{44}) \\
 f_{13} &= \frac{1}{\sqrt{2}} F_{12} \\
 f_{\alpha\beta} &= NF_{13} - MF_{01} \\
 f_{\alpha\alpha} &= MF_{13} + NF_{01} \\
 f_{\beta\beta} &= \frac{2}{3} F_{45} + \frac{1}{3} NF_{23} - \frac{1}{\sqrt{3}} MF_{02} \\
 f'_{\alpha\beta} &= -\frac{1}{3} F_{45} + \frac{1}{\sqrt{3}} NF_{23} - \frac{1}{\sqrt{3}} MF_{02} \\
 f'_{\alpha\alpha} &= \frac{2}{3} F_{46} + \frac{M}{\sqrt{2}} F_{33} + \frac{N}{\sqrt{3}} F_{02} \\
 f_{\alpha\alpha} &= -\frac{1}{3} F_{46} + \frac{M}{\sqrt{2}} F_{33} + \frac{N}{\sqrt{3}} F_{02} \\
 f_{\beta} &= \frac{2}{3} F_{55} + N^2 F_{33} + M^2 F_{00} - 2MN F_{03} \\
 f_{\beta\beta} &= -\frac{1}{3} F_{55} + N^2 F_{33} + M^2 F_{00} + 2MN F_{03} \\
 f_{\alpha} &= \frac{3}{2} F_{66} + M^2 F_{33} + N^2 F_{00} + 2MN F_{03} \\
 f_{\alpha\alpha} &= -\frac{1}{3} F_{66} + M^2 F_{33} + N^2 F_{00} + 2MN F_{03} \\
 f'_{\alpha\beta} &= \frac{2}{3} F_{56} + MN F_{33} - MN F_{00} + M^2 F_{03} \\
 f'_{\alpha\alpha} &= -\frac{1}{3} F_{56} + MN F_{33} - MN F_{00} + (N^2 M^2) F_{03}
 \end{aligned}$$

Como se ve, estas frecuencias (en general es el único dato experimental de que se dispone) dependen exclusivamente de las doce constantes de fuerza que entran en  $\underline{F}(A)$  y  $\underline{E}(E)$  pero no de las cuatro  $F_{0i}$  a las que, por consiguiente, se les pueden asignar valores arbitrarios. Teniendo en cuenta esta arbitrariedad, las relaciones de la Tabla XCV dan una cierta indeterminación para los valores de algunos de los elementos de  $\underline{f}$ . Cualesquiera que sean los valores asignados a  $F_{00}$   $F_{01}$   $F_{02}$   $F_{03}$ , se obtendrá con ellos un sistema de valores de los elementos de  $\underline{f}$  que darán los mismos resultados para  $V$  al aplicarles mediante la relación (III-35) al cálculo de la energía potencial correspondiente a una pequeña deformación real de la molécula y por tanto explicarán las frecuencias observadas para sus vibraciones (aun en el caso de que, por llevarse a cabo sustituciones isotópicas se hayan observado varios sistemas de frecuencias correspondientes a las distintas matrices  $\underline{G}$ ). Si el problema consiste en determinar los elementos de la matriz  $\underline{f}$  partiendo de valores de los de  $\underline{G}$  y de valores de frecuencias observadas, la anterior indeterminación es ineludible y el modo más sencillo de salvarla es imponer la anulación de las  $F_{0i}$ . Es importante señalar que así se obtiene un sistema de valores de los elementos de  $\underline{f}$  totalmente satisfactorios, lo que es muy de tener en cuenta cuando se tra-

ta de generalizar la validez de esas constantes de fuerza y de interacción al pasar del estudio de una molécula al de otra análoga con algún átomo sustituido.

### c) Coordenadas normales del $\text{CHF}_3$

Según hemos visto, las coordenadas normales las obtendremos resolviendo los sistemas de ecuaciones (III-20) o (III-24) una vez conocida la matriz  $\underline{G}$  y la matriz  $\underline{F}$  de energía potencial, correspondientes a las coordenadas de simetría  $\underline{S}$  de (III-33).

#### Función potencial del fluoruro de carbono.

Varios autores (31) (32) (33) han calculado con anterioridad constantes de fuerza de la función de energía potencial del fluoruro de carbono, suponiendo en todos los casos una configuración tetraédrica de la molécula, en lugar de la configuración real obtenida recientemente por espectroscopia en la región de microondas (34). Por otra parte, en (31) y (32) se utilizan las frecuencias del fluoruro de carbono líquido, que difieren apreciablemente de las observadas en fase gaseosa. En todos estos trabajos se considera una serie de moléculas semejantes y las correspondientes constantes de fuerza se suponen idénticas y transferibles de unas moléculas a otras, con lo que se obtiene una función de energía potencial generalizada para el conjunto de moléculas estudiadas. Dicha función potencial es de utilidad para la confirmación de las asignaciones de frecuencias a los modos normales de vibración de los respectivos compuestos, pero es sólo aproximada para el estudio particular de una determinada molécula, ya que se prescinde de las diferencias que en realidad existen entre enlaces análogos en moléculas distintas. Sólo en el caso de moléculas isotópicas está plenamente justificada dicha aproximación, que no puede hacerse en los trabajos anteriores citados por no disponerse entonces de datos espectroscópicos referentes al  $\text{CF}_3\text{D}$ , que han aparecido recientemente (35).

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, nos ha parecido interesante aplicar el tratamiento general, descrito en páginas anteriores, al cálculo de una nueva función potencial del fluoruro de carbono que, como veremos luego, resulta mucho más aceptable que las obtenidas en trabajos anteriores.

#### Frecuencias fundamentales

El espectro infrarrojo del fluoruro de carbono en estado gaseoso ha sido obtenido con anterioridad por Price (según discuten Bernstein y Herzberg, (36)) por Plyler y Benedict (33) y por Rix (37), y el espectro Raman por Claassen y Nielsen (38). En la Tabla XCVI se dan los valores de las frecuencias fundame -

tales, según estos autores, junto con los obtenidos por nosotros. En la fig. 7 ya hemos visto que está representado el espectro infrarrojo del  $\text{CHF}_3$ , según nuestras medidas, y que coincide prácticamente con el dado por Plyler y Benedict si bien presenta ligeras diferencias respecto al publicado por Rix y con el del Catálogo del A.P.I. (39).

TABLA XCVI

FRECUENCIAS FUNDAMENTALES DEL  $\text{CHF}_3$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

Price(a)	Plyler	Rix	Pres.tr.	Clasificación	Asignac. (c)	Tipo
3035.6	3031	3035.0	3035	3034.5	$\nu_1, A_1$	Tens. C-F-C-H
1209	1150	1209.3	1140(d)	1137	$\nu_2, A_1$	Tens. C-F-C-F
703.2	700	699.2	700	699.6	$\nu_3, A_1$	Def. $\text{CF}_3$ 3
1351.5	1372	1375	1377	1381	$\nu_4, E$	Flex. C-H -H
1152.4	1152	1152.0	1157(d)	1155(e)	$\nu_5, E$	Tens. C-F -F
509.4	507	507.6	507.6	508	$\nu_6, E$	Def. $\text{CF}_3$

- (a) Datos sin publicar, citados por Bernstein y Herzberg (36).
- (b) Espectro Raman.
- (c) Notación de Herzberg (7).
- (d) Valores tomados del trabajo de Edgell y May (40)
- (e) Banda muy débil que aparece en el lado de altas frecuencias de la banda a  $1137 \text{ cm}^{-1}$ .

Como puede verse en la Tabla XCVI existe una buena concordancia entre los valores de las frecuencias fundamentales en los trabajos más recientes, si bien existe una discrepancia en la asignación de la vibración normal  $\nu_2$ . Esta vibración ha sido asignada, en unos trabajos, a la banda con centro en  $1209 \text{ cm}^{-1}$  mientras que en otros se ha supuesto débil y difícil de observar, por quedar cubierta por la banda intensa  $\nu_5$  a  $1152 \text{ cm}^{-1}$ , estimando la posición de su centro a unos  $1150 \text{ cm}^{-1}$ . Edgell y May (40) han estudiado esta banda a bajas temperaturas, con objeto de examinar mejor su contorno, llegando a deducir que es una banda compuesta y que, en principio, puede explicarse por solapamiento de dos bandas; una débil con ramas P Q y R a  $1130, 1140$  y  $1152 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, que se puede asignar a la vibración  $\nu_2$ , y otra más intensa, con uno o dos picos, centrada a  $1157 \text{ cm}^{-1}$ . Otra posibilidad es que la primera banda,  $\nu_2$ , tenga sus ramas P Q y R a  $1116, 1130$  y  $1140 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Estas interpretaciones están de acuerdo con el espectro Raman del  $\text{CHF}_3$  gaseoso, en el que aparece una intensa banda a  $1137 \text{ cm}^{-1}$  que debe ser de la especie  $A_1$ , así como con el trabajo de Rank, Shull y Pace (41) sobre el espectro Raman del  $\text{CHF}_3$  líquido, que asignan la vibración  $\nu_2$  a la banda a  $1160 \text{ cm}^{-1}$  y la  $\nu_5$  a  $1117 \text{ cm}^{-1}$ , valores utilizados por Pace y por Decker et al. para sus cálculos de la función potencial.

De las dos posibilidades citadas para la vibración normal  $\nu_2$ , hemos tomado, la primera, con centro en  $1140 \text{ cm}^{-1}$ ,

que nos parece más probable a la vista del propio trabajo de Edgell y May y además por ser la que mejor cumple la regla del producto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Polo y Wilson en el estudio del espectro infrarrojo del  $\text{CF}_3\text{D}$  gaseoso. Conviene hacer notar que en dicho espectro la vibración normal  $\nu_5$  aparece también, lo mismo que en el  $\text{CHF}_3$ , en forma de banda intensa con dos picos a  $973$  y  $981 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Todas estas consideraciones y la comparación de los espectros y asignaciones de ambas moléculas isotópicas,  $\text{CHF}_3$  y  $\text{CDF}_3$ , permiten tomar con garantía la asignación de frecuencias adoptada por nosotros para el  $\text{CHF}_3$ .

Los valores de las frecuencias fundamentales del fluoroforno deuterado se han tomado del citado trabajo de Polo y Wilson y están dados en la Tabla XCVII.

### Matriz G

Los valores de los parámetros moleculares empleados en los cálculos numéricos son los siguientes:

$$\begin{aligned} D &= \text{distancia del enlace C-H o C-D} = 1.098 \text{ \AA} \\ d &= \text{distancia del enlace C-F} = 1.332 \text{ \AA} \\ \alpha &= \text{ángulo del enlace F-C-F} = 108^\circ 48' \\ \beta &= \text{ángulo calculado de los enlaces F-C-H o F-C-D} = 110^\circ 00' \\ \mu_C &= 5.0153 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} & \mu_H &= 5.9762 \cdot 10^{23} \text{ g}^{-1} \\ \mu_D &= 2.9005 \cdot 10^{23} \text{ g}^{-1} & \mu_F &= 3.1702 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} \end{aligned}$$

(LLL-40).

Los de carácter geométrico son los obtenidos a partir del espectro de microondas del fluoroforno por Ghosh, Trambarulo y Gordy (34).

Con estos datos, mediante las fórmulas de la Tabla XCIV se obtienen los siguientes valores para los elementos de la matriz G correspondiente a la molécula  $\text{CHF}_3$ :

$$\begin{aligned} G_{11} &= 64.7773 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} & G_{12} &= -2.9901 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} & G_{13} &= -8.7646 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \\ G_{22} &= 4.9528 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} & G_{23} &= 5.2253 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} & G_{33} &= 18.888 \cdot 10^{38} \text{ " } \\ G_{44} &= 9.8018 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} & G_{45} &= -8.4568 \cdot 10^{30} \text{ " } & G_{46} &= 6.9543 \cdot 10^{30} \text{ " } \\ G_{55} &= 86.927 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1} & G_{56} &= -7.9532 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1} & G_{66} &= 11.695 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1} \end{aligned}$$

(III-41).

análogamente, en el caso de la molécula de  $\text{CF}_3\text{D}$  se obtienen los valores

$$G_{11} = 34.9203 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} \quad G_{55} = 49.7790 \cdot 10^{38} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

siendo los restantes  $G_{ij}$  iguales a los dados en (III-41). El uso de 5 ó 6 cifras en los valores de estas fórmulas, así como en los de las constantes de fuerza, no está justificado por la precisión de los datos experimentales, pero se han retenido para reproducir mejor las frecuencias observadas y para conservar la consistencia interna de los cálculos matemáticos.

Cálculo de las constantes de fuerza

Nos proponemos ahora calcular los coeficientes de la función de energía potencial del fluoruro de carbono ( la misma para las dos especies isotópicas  $\text{CHF}_3$  y  $\text{CDF}_3$  ) o, más concretamente, los doce coeficientes  $F_{ij}$  que intervienen en el primer término del segundo miembro de (III-38). Para la determinación de estas doce incógnitas disponemos de las doce ecuaciones que resultan al exigir que las cuatro expresiones (III-39) correspondientes a las especies A, B, C del  $\text{CF}_3\text{D}$  tengan como raíces los valores  $\lambda_i = 4\pi^2 \nu_i^2$  que se deducen de las frecuencias observadas.

Así, por ejemplo, para la especie A del  $\text{CHF}_3$ , la ecuación III-39 es de tercer grado, e igualando sus coeficientes a las correspondientes funciones simétricas de las raíces se obtienen las relaciones

$$F_{11}G_{11} + F_{22}G_{22} + F_{33}G_{33} + 2F_{12}G_{12} + 2F_{13}G_{13} + 2F_{23}G_{23} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (\text{III-42})$$

$$\begin{aligned} & \left| \begin{array}{cc} F_{12} & F_{23} \\ F_{32} & F_{33} \end{array} \right| \gamma_{11} + \left| \begin{array}{cc} F_{11} & F_{13} \\ F_{31} & F_{33} \end{array} \right| \gamma_{22} + \left| \begin{array}{cc} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{array} \right| \gamma_{33} + 2 \left| \begin{array}{cc} F_{23} & F_{22} \\ F_{33} & F_{31} \end{array} \right| \gamma_{12} + \\ & + 2 \left| \begin{array}{cc} F_{21} & F_{22} \\ F_{31} & F_{32} \end{array} \right| \gamma_{13} + 2 \left| \begin{array}{cc} F_{12} & F_{11} \\ F_{32} & F_{31} \end{array} \right| \gamma_{23} = \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3 \end{aligned} \quad (\text{III-43})$$

$$\left| \begin{array}{ccc} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{array} \right| |G_A| = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \quad (\text{III-44})$$

Donde en  $|G_A|$  se indica el determinante formado con los elementos de la matriz  $G_A$

$$\begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{vmatrix}$$

y por  $\gamma_{11}, \dots, \gamma_{23}$  etc., los correspondientes menores adjuntos a los elementos  $G_{11}, G_{12}$  etc.

De forma analoga, para la especie A del  $\text{CHF}_3$  se obtiene

$$F_{11}\bar{G}_{11} + F_{22}\bar{G}_{22} + F_{33}\bar{G}_{33} + 2F_{12}\bar{G}_{12} + 2F_{13}\bar{G}_{13} + 2F_{23}\bar{G}_{23} = \bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2 + \bar{\lambda}_3 \quad (\text{III-45})$$

$$\begin{aligned} & \left| \begin{array}{cc} F_{12} & F_{23} \\ F_{32} & F_{33} \end{array} \right| \bar{\gamma}_{11} + \left| \begin{array}{cc} F_{11} & F_{13} \\ F_{31} & F_{33} \end{array} \right| \bar{\gamma}_{22} + \left| \begin{array}{cc} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{array} \right| \bar{\gamma}_{33} + 2 \left| \begin{array}{cc} F_{23} & F_{22} \\ F_{33} & F_{31} \end{array} \right| \bar{\gamma}_{12} + 2 \left| \begin{array}{cc} F_{21} & F_{22} \\ F_{31} & F_{32} \end{array} \right| \bar{\gamma}_{13} \\ & + 2 \left| \begin{array}{cc} F_{12} & F_{11} \\ F_{32} & F_{31} \end{array} \right| \bar{\gamma}_{23} = \bar{\lambda}_1 \bar{\lambda}_2 + \bar{\lambda}_1 \bar{\lambda}_3 + \bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_3 \end{aligned} \quad (\text{III-46})$$

$$\left| \begin{array}{ccc} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{array} \right| |\bar{G}_A| = \bar{\lambda}_1 \bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_3 \quad (\text{III-47})$$

En donde están superrayadas las magnitudes cuyo valor numérico no es idéntico al de las correspondientes al  $\text{CHF}_3$ . Se obtienen ecuaciones semejantes para la especie B del  $\text{CHF}_3$  y  $\text{CDF}_3$ .

No obstante, sólo diez de estas ecuaciones son independientes, pues el cociente entre las (III-44) y (III-47) se reduce a expresar la conocida regla del producto para la especie A de simetría y una relación semejante se obtiene para la especie E. Es preciso, además, que los datos experimentales satisfagan esta regla para la compatibilidad de las ecuaciones obtenidas.

El problema, por tanto, no está totalmente determinado y su solución general posee dos grados de libertad. Sin embargo no resulta factible la obtención de una solución explícita en función de dos parámetros, debido a la complejidad del sistema, que consta de dos ecuaciones lineales, dos cuadráticas y una cúbica, para cada especie de simetría. Podría optarse, como hacen otros autores en casos semejantes, por igualar a cero algunas constantes que se estimen muy pequeñas o por transferir algunas de ellas de los resultados obtenidos para otras moléculas a nuestro caso, hasta que el número de incógnitas se reduzca a diez. Nosotros hemos preferido aplicar un método de aproximaciones sucesivas a la obtención de unas constantes que den cuenta exacta de las frecuencias observadas (en el  $\text{CHF}_3$  y  $\text{CDF}_3$ ) y que a la vez difirieran lo menos posible de la función potencial que se toma como aproximación de orden cero, que aunque no es totalmente satisfactoria desde el punto de vista anterior, es razonable por haberse obtenido teniendo en cuenta el comportamiento de otras moléculas relacionadas con la del fluoroforno, ventaja que incorporamos de este modo a nuestra solución.

La aproximación de orden cero elegida ha sido la de Decker, Meister y Cleveland (32). Sus resultados están obtenidos con datos experimentales menos apropiados, y admitiendo la posibilidad de transferir constantes de la función potencial de una molécula a la de otra parecida aun no siendo isotópicas. Aun cuando no especifican los detalles del procedimiento de cálculo, puede apreciarse que tropiezan con una indeterminación mucho más amplia que la descrita en nuestro caso. En efecto, los datos experimentales de que parten en principio, son las doce frecuencias fundamentales del  $\text{CF}_3\text{H}$  y  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ; y obtienen 24 constantes. Por eso, a pesar de hacer las hipótesis de suponer dos de ellas nulas (las  $f_{\text{H}}$ ) igualar a -2 los coeficientes de otras dos parejas y tomar dos valores más ( $f_{\text{H}}$  y  $f_{\text{C-Cl}}$ ) del  $\text{CF}_3\text{Cl}$  transferidos de otros trabajos, queda todavía una amplia indeterminación del problema. Esto indica que deben haber realizado un tanteo teniendo presentes resultados anteriores, hasta obtener una solución que no está unívocamente determinada por los datos utilizados, pero que es de cierta confianza, como prueba la concordancia de los resultados, cuando transfieren alguna de las constantes calculadas a la función de energía potencial del  $\text{CF}_4$ , y que las frecuencias calculadas para el  $\text{CDF}_3$ , no presentan grandes discrepancias con los valores experimentales (observados posteriormente) como se ve en la Tabla XCVII. Estas consideraciones

prueban que esta función potencial dada por Decker, Meister y Cleveland es muy ventajosa como aproximación de orden cero para basar sobre ella un proceso de aproximaciones sucesivas que conduzcan, como se ha dicho, a una función potencial que, sin diferir grandemente de ella, explique correctamente las frecuencias observadas.

Como hemos visto, para determinar las seis  $F_{ij}$  correspondientes a la especie A, disponemos de las dos ecuaciones lineales (III-42) y (III-45), las dos cuadráticas (III-43) (III-45) y una cúbica (III-44) o (III-45). Para las seis  $F_{ij}$  de la especie E, un sistema de ecuaciones independientes análogo. De las dos ecuaciones lineales (III-42) y (III-45) se obtiene directamente el valor de  $F_{11}$

$$F_{11} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - \bar{\lambda}_1 - \bar{\lambda}_2 - \bar{\lambda}_3}{C_{11} - \bar{C}_1} \quad (III-48)$$

Introduciendo este valor en las restantes ecuaciones queda reducido el problema a un sistema de 4 ecuaciones que contiene cinco incógnitas. El método de las aproximaciones sucesivas tiene la ventaja de convertir estas cuatro ecuaciones de cada sistema en otras tantas lineales en los incrementos respecto a los valores de la solución aproximada de orden cero

$$F_{ij} = \bar{F}_{ij} + \Delta F_{ij} \quad (III-49)$$

donde  $\bar{F}_{ij}$  son las constantes de fuerza dadas por Decker, Meister y Cleveland, y despreciando los términos de grado superior al primero, en los incrementos  $\Delta F_{ij}$ , lo que es posible en el caso de ser éstos pequeños. Se obtiene así el sistema

$$\Delta F_{22}^0 C_{22} + \Delta F_{33}^0 C_{33} + 2\Delta F_{12}^0 C_{12} + 2\Delta F_{13}^0 C_{13} + 2\Delta F_{23}^0 C_{23} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - S_2 \quad (III-50)$$

$$= \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 - S_2$$

$$\Delta F_{22}^0 (F_{11} \bar{y}_{22} + F_{33}^0 \bar{y}_{11} - 2F_{13}^0 \bar{y}_{21}) + \Delta F_{33}^0 (F_{11} \bar{y}_{33} + F_{22}^0 \bar{y}_{11} - 2F_{12}^0 \bar{y}_{31}) + \Delta F_{12}^0 (-2F_{12}^0 \bar{y}_{23} + 2F_{13}^0 \bar{y}_{23} - 2F_{33}^0 \bar{y}_{21} + 2F_{23}^0 \bar{y}_{21}) + \Delta F_{13}^0 (-2F_{13}^0 \bar{y}_{12} + 2F_{12}^0 \bar{y}_{12} + 2F_{23}^0 \bar{y}_{21} - 2F_{22}^0 \bar{y}_{31}) + \Delta F_{23}^0 (-2F_{12}^0 \bar{y}_{23} - 2F_{23}^0 \bar{y}_{11} + 2F_{23}^0 \bar{y}_{11} + 2F_{13}^0 \bar{y}_{21} + 2F_{12}^0 \bar{y}_{31}) = \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3 - S_3 \quad (III-51)$$

$$\Delta F_{22}^0 (F_{11} \bar{y}_{33} + F_{33}^0 \bar{y}_{11} - 2F_{13}^0 \bar{y}_{31}) + \Delta F_{33}^0 (F_{11} \bar{y}_{22} + F_{22}^0 \bar{y}_{11} - 2F_{12}^0 \bar{y}_{21}) + \Delta F_{12}^0 (-2F_{12}^0 \bar{y}_{33} + 2F_{13}^0 \bar{y}_{23} - 2F_{33}^0 \bar{y}_{21} + 2F_{23}^0 \bar{y}_{31}) + \Delta F_{13}^0 (-2F_{13}^0 \bar{y}_{22} + 2F_{12}^0 \bar{y}_{23} + 2F_{23}^0 \bar{y}_{21} - 2F_{22}^0 \bar{y}_{31}) + \Delta F_{23}^0 (-2F_{11} \bar{y}_{23} - 2F_{23}^0 \bar{y}_{11} + 2F_{13}^0 \bar{y}_{21} + 2F_{12}^0 \bar{y}_{31}) = \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \lambda_3 + \lambda_2 \lambda_3 - S_4 \quad (III-52)$$

$$\Delta F_{22}^0 \begin{vmatrix} F_{11} & F_{13}^0 \\ F_{31}^0 & F_{33}^0 \end{vmatrix} + \Delta F_{33}^0 \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12}^0 \\ F_{21}^0 & F_{22}^0 \end{vmatrix} + 2\Delta F_{12}^0 \begin{vmatrix} F_{23}^0 & F_{24}^0 \\ F_{33}^0 & F_{31}^0 \end{vmatrix} + 2\Delta F_{13}^0 \begin{vmatrix} F_{21}^0 & F_{22}^0 \\ F_{31}^0 & F_{32}^0 \end{vmatrix} + 2\Delta F_{23}^0 \begin{vmatrix} F_{12}^0 & F_{13}^0 \\ F_{32}^0 & F_{31}^0 \end{vmatrix} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{|C_A|} - |F_A^0| = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3}{|C_A|} - |F_A^0| \quad (III-53)$$

donde con  $S_1, S_2, S_3, S_4$  se han representado los valores numéricos que adquieren, respectivamente, los primeros términos de las expresiones (III-42) y siguientes al sustituir los  $F_{ij}$  por el valor obtenido en (III-48) para  $F_{11}$  y los valores  $F_{ij}$  para las restantes; y  $F$  es del mismo modo el valor del determinante formado con los elementos de la matriz  $F(A)$  con esos mismos valores para los coeficientes.

Como cada sistema posee un grado de libertad (por contener cinco incógnitas) puede aprovecharse éste para hacer que los incrementos, obtenidos como solución, sean, en conjunto, del menor valor absoluto posible; lo que justifica, a posteriori, la supresión de los términos no lineales y sirve a la vez al propósito de no alejarnos demasiado de la aproximación de orden cero.

El problema de determinar las 6  $F_{ij}$  de la especie E es totalmente equivalente.

La función potencial así obtenida explica el conjunto de frecuencias experimentales con la mayor aproximación posible. Conviene hacer notar que no puede alcanzarse nunca una función potencial con términos cuadráticos solamente (es decir armónica) que explique el conjunto de frecuencias de dos moléculas isotópicas, si estas frecuencias no satisfacen exactamente la regla del producto para cada especie de simetría. Como las frecuencias experimentales de las vibraciones de la especie A del  $\text{CHF}_3$  y  $\text{CDF}_3$  tienen el cociente de sus productos igual a 1.394 mientras que el valor teórico es 1.404 y análogamente para la especie E se obtiene 1.365 frente al valor teórico 1.374, las frecuencias calculadas a partir de la función potencial, que cumplen exactamente con las exigencias técnicas, (con la hipótesis de armonicidad) no pueden ajustarse nunca exactamente a esos resultados experimentales. No obstante, la concordancia es muy satisfactoria, hasta el punto de que las discrepancias caen dentro del error de las medidas experimentales, como puede apreciarse en la Tabla XCVII donde también se consignan los valores calculados a partir de las funciones de energía potencial dadas por otros autores.

La concordancia de nuestros valores calculados con los experimentales hace que podamos considerar la función potencial calculada por nosotros como de mayor garantía para estudiar los modos normales de vibración del  $\text{CHF}_3$ . Los valores de los elementos de la matriz  $F$  (III-38) esto es los de las constantes de fuerza en las coordenadas de simetría elegidas son los siguientes:

Matriz  $F(A)$

$$\begin{aligned} F_{11} &= 5.0240 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm} \\ F_{13} &= -.3141 \cdot 10^{-3} \text{ dinas} \\ F_{23} &= -.4475 \cdot 10^{-3} \text{ dinas} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{12} &= 1.2673 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm.} \\ F_{22} &= 7.4403 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm.} \\ F_{32} &= 1.8736 \cdot 10^{-11} \text{ dinas.cm} \end{aligned}$$

Matriz  $\underline{F}$ (E)

$F_{44} = 5.3154 \cdot 10^5$  dinas/cm  
 $F_{26} = -.5682 \cdot 10^{-3}$  dinas  
 $F_{56} = -.2109 \cdot 10^{-11}$  dinas.cm.

$F_{45} = .6464 \cdot 10^{-3}$  dinas  
 $F_{55} = .7963 \cdot 10^{11}$  dinas.cm.  
 $F_{66} = 1.5562 \cdot 10^{-11}$  dinas.cm.

TABLA XCVII

FLUOROFORMO NORMAL Y DEUTERADO: FRECUENCIAS FUNDAMENTALES  
 CALCULADAS Y OBSERVADAS (en  $\text{cm}^{-1}$ )

CHF <sub>3</sub>				CDF <sub>3</sub>			
Plyler	Pace	Decker	Pr. tr.	Obs.(gas)	Decker	Pr.tr.	Obs.(gas)
3047	3047	3062	3037	3035	2288	2254	2257
1139	1116	1117	1142	1140	1180	1110	1111
665	695	696	700.5	700	687	692	693
1369	1376	1376	1377	1377	1210	1208	1210
1140	1353	1160	1158	1157	988	975.5	977
532	508	508	508.5	507.6	496	501	502

Como ya hemos indicado anteriormente, las constantes de fuerza de la función potencial en la forma (III-37) pueden obtenerse a partir de estos valores y las relaciones de la Tabla XCV, dando valores arbitrarios a los  $F_{0i}$ . Cualquier solución, obtenida de esta forma, es equivalente y explica de igual modo la energía potencial del fluoroforno normal y deuterado. Sin embargo, de todas las constantes de fuerza, sólo  $f_{\alpha}$ ,  $f_{\beta}$ ,  $f_{\alpha\beta}$  y  $f_{\alpha\alpha}$  quedan unívocamente determinadas (Tabla XCVIII) mientras que las restantes dependen de los valores adoptados para las  $F_{0i}$ , lo que no ocurre para alguna de sus combinaciones. Para poder comparar los valores de estas últimas constantes con los dados en trabajos anteriores, los hemos calculado dando a las  $F_{0i}$  los valores necesarios para que se cumplan las relaciones  $f_{\alpha\beta} = 2f_{\alpha\alpha}$  y  $f_{\alpha\beta} = 0$  utilizadas por Decker, Meister y Clevehand, y que el valor de  $f_{\alpha\alpha}$  coincida con el dado por dichos autores. Con sólo estas tres relaciones se obtienen las diez restantes constantes indicadas en la Tabla XCVIII; su concordancia con los valores dados por otros autores indica que la hipótesis de transferencia de constantes de fuerza en moléculas análogas es bastante aceptable. Conviene hacer notar, sin embargo, la apreciable diferencia en el valor de  $f_{\alpha\alpha}$ , lo que indica ser injustificado el suponerle nulo, como hacen Pace, Plyler y Benedict.

Coordenadas normales de la molécula  $\text{CHF}_3$

Con las matrices  $\underline{F}$  y  $\underline{G}$  obtenidas en este trabajo se han calculado, las coordenadas normales de vibración de la molécula  $\text{CHF}_3$ , por el procedimiento descrito en el apartado III-B-a. Se obtienen las coordenadas  $Q_1, Q_2, Q_3$  de la especie  $A_1$  y los dos conjuntos  $Q_{4a}, Q_{5a}, Q_{6a}$  y  $Q_{4b}, Q_{5b}, Q_{6b}$  de la especie  $E$ , que hemos designado de forma análoga a las coordenadas de simetría  $S$  (III-33). Reunimos estas ternas de coordenadas en las matrices columnas  $\underline{Q}(A_1), \underline{Q}(Ea), \underline{Q}(Eb)$  y todos ellos en la columna de 9 elementos  $\underline{Q}$ .

Las relaciones de estas coordenadas y las  $S$ , definidas según (III-33) con  $N = .4033$  y  $M = -.4132$  obtenidas de acuerdo con (III-32) y (III-30) y el valor de  $\alpha$  para el  $\text{CHF}_3$  (III-40), los escribiremos, de forma semejante a (III-36)

$$\underline{S} = \underline{L} \underline{Q} \text{ o bien } \underline{Q} = \underline{L}^{-1} \underline{S} \quad (\text{III-36})$$

TABLA. XCVIII

CONSTANTES DE FUERZA DEL FLUOROFORMO (.105 dinas/cm.)

Tipo	Presente trabajo	Becker et al.	Pace	Plyler
$f_0$	5.024	5.0323	5.042	5.04
$f_d$	6.024	6.2460	6.246	6.26
$f_{dd}$	.708	.87900	.967	.96
$f_{dd}$	.731	.25005	.000	.00
$\frac{1}{2}(f_{ac} - f_{ap})(a)$	.193	.19886	.000	.00
$\frac{1}{2}(f_{bc} - f_{bd})$	.427	.48457	.457	.504
$\frac{1}{2}(f_{cb} - f_{cd})$	.485	.48586	.464	.451
$\frac{1}{2}(f_{cp} - f_{cp})$	.119	.17556	.151	.000
$\frac{1}{2}(f_{ca} - f_{ca})$	.449	.43443	.383	.453
$\frac{1}{2}(f_{cb} - f_{cb})$	.877	.91927	.826	.867
$\frac{1}{2} f_{ca}$	1 .176	1.2186	1.0623	.960
$\frac{1}{2} f_{cb}$	.197	.31572		.252
$\frac{1}{2} f_{cd}$	-.229	-.16885		-.252
$\frac{1}{2} f_{cp}$	.299	.29933	.237	.093
$\frac{1}{2} f_{cb}$	.559	.53578	.472	.480
$\frac{1}{2} f_{cd}$	.323	.33057		.296
$\frac{1}{2} f_{cb}$	-.162	-.16529		-.155
$\frac{1}{2} f_{cp}$	.119	.17556		.000
$\frac{1}{2} f_{cb}$	.000	.00000		.000
$\frac{1}{2} f_{cb}$	.114	.1035	.089	.027

(a) Valor calculado, haciendo  $M=N$  (Caso tetraédrico).

En (III-54) designamos con  $\underline{L}$  a la matriz de transformación de coordenadas normales en coordenadas de simetría para diferenciarla de la  $\underline{l}$  que empleamos para la transformación a coordenadas internas  $\underline{R}$ .

Las expresiones (III-54) se desdoblan, como se ha dicho, en la forma:

$$\underline{S}(\underline{A}) = \underline{L}(\underline{A}) \underline{Q}(\underline{A}); \quad \underline{S}(\underline{Ea}) = \underline{L}(\underline{E}) \underline{Q}(\underline{Ea}); \quad \underline{S}(\underline{Eb}) = \underline{L}(\underline{E}) \underline{Q}(\underline{Eb}) \quad (\text{III-55})$$

(siendo la misma matriz  $\underline{L}(\underline{E})$  la que interviene en las dos últimas ecuaciones) o las correspondientes expresiones inversas. El problema está, por tanto, resuelto, cuando se conocen los elementos de las dos matrices cuadradas de tercer orden  $\underline{L}(\underline{A})$ ,  $\underline{L}(\underline{E})$  o de sus inversas  $\underline{L}^{-1}(\underline{A})$ ;  $\underline{L}^{-1}(\underline{E})$ . Los resultados obtenidos están consignados en las Tablas XCIX, C y CI.

Teniendo en cuenta la relación antes establecida (III-26)  $\underline{S} = \underline{U}\underline{R}$ , pueden expresarse los elementos de  $\underline{Q}$  en función de las coordenadas normales  $\underline{R}$  (pág. 154) en la forma  $\underline{Q} = \underline{L}^{-1} \underline{U} \underline{R}$ , interesando, por tanto, la matriz  $\underline{L}^{-1}\underline{U}$  cuyos elementos vienen dados en la Tabla CI

TABLA XCIX

Matriz $\underline{L}^{-1}(\underline{A})$			Matriz $\underline{L}^{-1}(\underline{E})$		
$10^{-11}g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-11}g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-19}g^{\frac{1}{2}}cm.$	$10^{-11}g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-19}g^{\frac{1}{2}}cm.$	$10^{-19}g^{\frac{1}{2}}cm.$
.1233	.0256	-.0142	-.0149	-.1031	.0499
-.0301	-.2802	-.1261	-.3075	-.0407	-.0350
.0197	-.4543	.2481	.2953	-.0194	-.3811

TABLA C

Matriz $\underline{L}(\underline{A})$			Matriz $\underline{L}(\underline{E})$		
$10^{-11}g^{-\frac{1}{2}}$	$10^{11}g^{-\frac{1}{2}}$	$10^{19}g^{-\frac{1}{2}}cm^{-1}$	$10^{11}g^{-\frac{1}{2}}$	$10^{19}g^{-\frac{1}{2}}cm^{-1}$	$10^{19}g^{-\frac{1}{2}}cm^{-1}$
8.0354	-.3164	-1.2160	1.0725	-9.2291	1.2999
-.0076	-1.9566	-3.5815	-2.9129	-.6558	-2.2237
.4573	-1.0122	2.1407	.4077	-1.1404	-2.2497

TABLA CI

Matriz  $L^{-1}U$

$10^{-11} g^{\frac{1}{2}}$

$10^{-19} g^{\frac{1}{2}} \text{ cm.}$

	(D)	(d <sub>1</sub> )	(d <sub>2</sub> )	(d <sub>3</sub> )	(β <sub>1</sub> )	(β <sub>2</sub> )	(β <sub>3</sub> )	(α <sub>1</sub> )	(α <sub>2</sub> )	(α <sub>3</sub> )
Q <sub>1</sub>	.1233	.0148	.0148	.0148	-.0057	-.0057	.0057	.0059	.0059	.0059
Q <sub>2</sub>	.0301	-.1618	-.1618	-.1618	-.0509	-.0509	.0509	.0521	.0521	.0521
Q <sub>3</sub>	.0197	-.2623	-.2623	-.2623	.1001	.1001	.1001	-.1025	-.1025	-.1025
Q <sub>4a</sub>	0	-.0122	.0061	.0061	-.0841	.0421	.0421	.0408	-.0204	-.0204
Q <sub>5a</sub>	0	-.2510	.1255	.1255	-.0332	.0166	.0166	-.0285	.0143	.0143
Q <sub>6a</sub>	0	-.2511	-.1206	-.1206	-.0158	.0079	.0079	-.3112	.1556	.1556
Q <sub>4b</sub>	0	0	.0106	.0106	0	-.0729	.0729	0	.0353	-.0353
Q <sub>5b</sub>	0	0	-.2174	.2174	0	-.0287	.0287	0	-.0247	.0247
Q <sub>6b</sub>	0	0	.2088	-.2088	0	-.0137	.0137	0	-.2695	.2695

d) Coordenadas normales del  $\text{CHCl}_3$

Las coordenadas normales del  $\text{CHCl}_3$  han sido calculadas, recientemente, por Long y Thomas (42). Para ello utilizan la función potencial dada por Decius (43) que, en principio tiene inconvenientes análogos a los que hemos indicado para las funciones potenciales del  $\text{CHF}_3$ ; pero en este caso no nos es posible mejorarla ya que no puede obtenerse el espectro infrarrojo de algunas bandas fundamentales del  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CDCl}_3$ .

A la vista de esto, hemos utilizado directamente las coordenadas normales calculadas por Long y Thomas.

Dichos autores emplean en sus cálculos, como unidad de masa, la unidad de peso atómico, y como unidad de longitud, el Å. Esto es, dan las coordenadas normales, Q, en  $(\text{gr}/N)^{\frac{1}{2}} \text{ Å}$ , siendo N el número de Avogadro. Las coordenadas de simetría que utilizan son las mismas dadas en (III-33) haciendo  $N = -M = -1/\sqrt{6}$  y multiplicando las coordenadas angulares  $S_3, S_{5a}, S_{5b}$  y  $S_{6a}, S_{6b}$  por d (longitud del enlace C-Cl en Å).

Nosotros estamos interesados, para mantener la homogeneidad con el resto del trabajo, en obtener la transformación de las Q en  $\text{gr}^{\frac{1}{2}} \text{ cm}$  a las S dadas en (III-33) haciendo  $N = -M = 1/\sqrt{6}$ .

Para conseguir esto, en las transformaciones dadas por Long y Thomas correspondientes a las (III-55)

$$\underline{S}(A) = \underline{L}(A) Q(A) ; \underline{S}(Ea) = \underline{L}(E) Q(Ea) \text{ y } \underline{S}(Eb) = \underline{L}(E) Q(Eb)$$

debemos multiplicar la primera y segunda fila de  $\underline{L}(A)$  y la primera de  $\underline{L}(E)$  por  $\sqrt{N} = 7.7611 \cdot 10^{11}$ ; la segunda y tercera fila de  $\underline{L}(E)$  por  $\sqrt{N}/d(\text{cm}) = 4.4349 \cdot 10^{19}$  y la tercera fila de  $\underline{L}(A)$  por  $-\sqrt{N}/d(\text{cm})$  y las respectivas columnas de las  $\underline{L}^{-1}(A)$  y  $\underline{L}^{-1}(E)$  por los inversos de los anteriores valores. Los resultados obtenidos están consignados en las Tablas CII y CIII.

TABLA CII

Matriz $\underline{L}^{-1}(A)$			Matriz $\underline{L}^{-1}(E)$		
$10^{-11} g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-11} g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-19} g^{\frac{1}{2}} \text{cm.}$	$10^{-11} g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-19} g^{\frac{1}{2}} \text{cm.}$	$10^{-19} g^{\frac{1}{2}} \text{cm.}$
.1238	-.0039	-.0024	.0724	.01130	-.0034
.0325	.3775	.1372	.3392	.0120	.0236
.0143	-.6231	.4109	.4326	.0088	.6650

TABLA CIII

Matriz $\underline{L}(A)$			Matriz $\underline{L}(E)$		
$10^{11} g^{-\frac{1}{2}}$	$10^{11} g^{-\frac{1}{2}}$	$10^{19} g^{-\frac{1}{2}} \text{cm}^{-1}$	$10^{11} g^{-\frac{1}{2}}$	$10^{19} g^{-\frac{1}{2}} \text{cm}^{-1}$	$10^{19} g^{-\frac{1}{2}} \text{cm}^{-1}$
8.0474	-.3811	-.8585	-.2970	9.0316	-.3129
.1048	1.7027	2.5782	2.8787	-1.7875	1.8967
.0126	-0.5710	1.5676	-.1038	.1104	1.4348

e) Coordenadas normales del  $\text{CF}_3\text{Cl}$

Recientemente, Taylor (44) ha obtenido el espectro Raman del  $\text{CF}_3\text{Cl}$  en estado gaseoso, y ha calculado sus constantes de fuerza, utilizando una función potencial del tipo Urey-Bradley, que representa una simplificación respecto a la cuadrática general dada en (III-37).

Este autor basas sus cálculos en el espectro de vibración del  $\text{CF}_3\text{Cl}$  gaseoso, y utiliza la verdadera geometría de la molécula, por lo que sus resultados nos parecen adecuados para emplearlos en el cálculo de las coordenadas normales del  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .

La función potencial de Urey-Bradley empleada es

$$2V = K_0 D_0^2 + K_1 \sum d_i^2 + K_2 d^2 \sum \alpha_i^2 + K_R d^2 \sum \beta_i^2 + K_P d^2 \sum \beta_i^2 + K_b \sum b_i^2 + K_a \sum a_i^2 \quad (\text{III-56})$$

donde  $D_0, d_i, \alpha_i, \beta_i, \dots$  etc., tienen el mismo significado dado anteriormente por nosotros. Empleando una notación semejante,  $b_i$  y  $a_i$  son los incrementos  $b_i = b'_i - b$  y  $a_i = a'_i - a$  siendo  $b'_i$  y  $a'_i$  las distancias entre los núcleos  $Y-X_i$  y  $X_i-X_k$  (fig. 54). En este caso  $Y=Cl, X=F$ .  $b$  y  $a$  son las correspondientes distancias en el equilibrio.

De la geometría de la molécula fácilmente se deducen las expresiones

$$(b'_i)^2 = (d'_i)^2 + (D'_0)^2 - 2d'_i D'_0 \cos \beta'_i$$

$$a'_i = d'_i \sin \alpha'_i + d'_k \sin \alpha'_k \quad (III-57)$$

y tomando incrementos en las mismas, se obtienen las siguientes relaciones entre las coordenadas  $D_0, d_i, \beta_i, \alpha_i, a_i, b_i$ :

$$b_i = \frac{1}{b} [(D-D) \cos \beta] d_i + (D-d \cos \beta) D_0 + d D \sin \beta \beta_i$$

$$a_i = \sin \alpha_i (d_i + d_k) + (d \cos \alpha_i) \alpha_i \quad (III-58)$$

Sustituyendo en (III-56)  $b_i$  y  $a_i$  en función de las restantes coordenadas, de acuerdo con las relaciones (III-58) la función de energía potencial adopta la forma

$$2V = (K_0 + 3K_b A^2) D_0^2 + (K_d + 2K_a \sin^2 \alpha/2 + K_b B^2) \sum d_i^2 +$$

$$+ 2(K_b AB) D_0 \sum d_i + 2(K_a \sin^2 \alpha/2) \sum d_i d_j + d^2 (K_p +$$

$$+ K_b D^2 C^2) \sum \beta_i^2 + 2(K_b AC d D) D_0 \sum \beta_i + 2K_b BC d D \sum$$

$$\sum d_i \beta_i + d^2 (K_\alpha + K_\alpha \cos^2 \alpha/2) \sum \alpha_i^2 + K_\alpha \sin \alpha d \sum d_i \alpha_i$$

(III-59)

donde hemos puesto  $(D-d \cos \beta) b = A, (D-D \cos \beta)/b = B$   
 $\gamma \sin \beta/b = C$

Identificando esta expresión con la (III-37) se obtienen las siguientes relaciones entre las constantes  $k_i$  dadas por Taylor y las  $f_{ij}$  allí definidas:

$f_{D0} = K_0 + 3K_b A^2$	$f_{d\alpha} = \frac{1}{2} K_\alpha \sin \alpha$
$f_{dd} = K_d + 2K_a \sin^2 \alpha/2 + K_b B^2$	$f_{\beta\beta} = d^2 (K_p + K_b D^2 C^2)$
$f_{Dd} = K_b AB$	$f_{\beta\alpha} = 0$
$f_{D\beta} = K_b AC d D$	$f_{\alpha\alpha} = d^2 (K_\alpha + K_\alpha \cos^2 \alpha/2)$
$f_{Da} = 0$	$f_{\alpha\beta} = 0$
$f_{d\beta} = K_b BC d D$	$f_{\alpha B} = 0$
$f_{d\alpha} = 0$	
$f_{d\alpha} = 0$	

de acuerdo con las relaciones dadas en la tabla XCV, los elementos de las matrices  $\underline{F}(A)$  y  $\underline{F}(E)$  (Matrices de las constantes de fuerza en las coordenadas de simetría adoptadas III-33) toman la forma

Matriz  $\underline{F}(A)$

$$F_{11} = K_d + 3K_b A^2$$

$$F_{12} = \sqrt{3} K_b A B$$

$$F_{13} = 3K_b A C d D$$

$$F_{22} = K_d + 4K_a \sec^2 \frac{\alpha}{2} + K_b B^2$$

$$F_{23} = \sqrt{3} N K_b B (d D + \sqrt{3} M K_a \sec \alpha d)$$

$$F_{33} = 3N^2 d^2 (K_b + K_b D^2 C^2 + 3M^2 d^2 (K_a + K_a \cos^2 \frac{\alpha}{2}))$$

Matriz  $\underline{F}(E)$

$$F_{44} = K_d + K_a \sec^2 \frac{\alpha}{2} + K_b B^2$$

$$F_{45} = K_b B C d D$$

$$F_{46} = -\frac{1}{2} \sec \alpha d K_a$$

$$F_{55} = d^2 (K_a + K_b D^2 C^2)$$

$$F_{56} = 0 \quad (\text{III-60})$$

$$F_{66} = d^2 (K_a + K_a \cos^2 \frac{\alpha}{2})$$

Matrices  $\underline{G}$  y  $\underline{E}$

Los valores de los parámetros moleculares empleados en los cálculos numéricos son los siguientes:

$D$  = distancia del enlace C-Cl = 1.753 Å.

$d$  = distancia del enlace C-F = 1.328 Å.

$\alpha$  = ángulo entre los enlaces F-C-F = 108° 42'

$\beta$  = ángulo calculado entre los enlaces F-C-Cl = 110° 14'

$M_C = 12.0039$  gr/atomo

$M_F = 19.0045$  "

$M_{Cl} = 34.9787$  "

(III-61)

Estos valores son los empleados por Taylor (44) en el cálculo de las constantes de la función potencial; los de carácter geométrico son los obtenidos a partir del espectro de microondas del CF<sub>3</sub>Cl (45).

Las coordenadas de simetría empleadas son, como se ha dicho, las dadas en (III-33) dando a N y M los valores, deducidos de (III-32)

$$N = .4026$$

$$M = -.4138$$

(III-62)

Con estos datos, mediante las fórmulas de la Tabla XCIV, se obtienen los siguientes valores para los elementos de la matriz  $\underline{G}$  correspondiente a esta molécula:

Matriz  $\underline{G}(A)$

$$G_{11} = 6.7422 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} \quad G_{12} = -3.0068 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1}$$

$$G_{13} = -8.8445 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \quad G_{22} = 4.9716 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1}$$

$$G_{23} = 5.2980 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \quad G_{33} = 19.1547 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1}$$

Matriz  $\underline{G}$  (E)

$$\begin{aligned} G_{44} &= 9.7993 \cdot 10^{22} g^{-1} & G_{45} &= -5.8699 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-1} g^{-1} \\ G_{46} &= 6.9588 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-1} g^{-1} & G_{55} &= 7.8365 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-2} g^{-1} \\ G_{56} &= -5.2386 \cdot 10^{38} \text{ cm}^2 g^{-1} & G_{66} &= 11.7495 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-2} g^{-1} \end{aligned}$$

(III-63)

Los valores de los elementos de la matriz  $\underline{F}$  los hemos calculado mediante las relaciones (III-60) y los valores de las constantes  $K_i$  obtenidas por Taylor (44) y están dados a continuación:

Matriz  $\underline{F}$  (A)

$$\begin{aligned} F_{11} &= 4.6278 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm.} & F_{12} &= .8371 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm.} \\ F_{13} &= .6592 \cdot 10^{-3} \text{ dinas} & F_{22} &= 8.0374 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm.} \\ F_{23} &= -.7187 \cdot 10^{-3} \text{ dinas} & F_{33} &= 1.3657 \cdot 10^{-11} \text{ dinas.cm.} \end{aligned}$$

Matriz  $\underline{F}$  (E)

$$\begin{aligned} F_{44} &= 5.7237 \cdot 10^5 \text{ dinas/cm.} & F_{45} &= .4794 \cdot 10^{-3} \text{ dinas} \\ F_{46} &= -.7346 \cdot 10^{-3} \text{ dinas} & F_{55} &= 1.0792 \cdot 10^{-11} \text{ dinas.cm.} \\ F_{56} &= .0000 & F_{66} &= 1.6362 \cdot 10^{-11} \text{ dinas.cm.} \end{aligned}$$

A partir de estos valores, se han calculado las matrices  $\underline{L}$ ,  $\underline{L}^{-1}$ , y  $\underline{L}^{-1} \underline{U}$  para el  $CF_3Cl$ , definidas de acuerdo con (III-55). Las matrices  $\underline{R}$  y  $\underline{S}$  como anteriormente hemos dicho, son las dadas por (III-33) y (III-62). Los resultados obtenidos están consignados en las Tablas CIV y CV

TABLE CIV

Matriz  $\underline{L}^{-1}$  (A)

Matriz  $\underline{L}^{-1}$  (E)

$10^{-11} g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-11} g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-19} g^{\frac{1}{2}} \text{ cm.}$	$10^{-11} g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-19} g^{\frac{1}{2}} \text{ cm.}$	$10^{-19} g^{\frac{1}{2}} \text{ cm.}$
-.1366	.2731	.0451	.2830	-.0117	.0327
-.2541	-.4683	.1125	-.3273	-.0590	.3695
.5532	-.0351	.3566	.2083	.4871	.1233

Matriz $L(A)$			Matriz $L(E)$		
$10^{11} g^{-1/2}$	$10^{11} g^{-1/2}$	$10^{19} g^{-1/2} cm^{-1}$	$10^{11} g^{-1/2}$	$10^{19} g^{-1/2} cm^{-1}$	$10^{19} g^{-1/2} cm^{-1}$
-2.1423	2.0086	3.5212	3.1142	-1.9510	2.4465
-1.3003	-.9678	1.9219	-.2892	-.4773	2.3739
.6813	.0514	1.7522	.0399	1.9484	.3464

TABLA CV

MATRIZ  $L^{-1}U$

	$10^{-11} g^{1/2}$			$10^{-19} g^{1/2} cm.$						
Q <sub>1</sub>	.1366	.1577	.1577	.1577	.0182	.0182	.0182	-.0187	-.0187	-.0187
Q <sub>2</sub>	-.254	-.2704	-.2704	-.2704	.0453	.0453	.0453	-.0465	-.0465	-.0465
Q <sub>3</sub>	.5532	-.2027	-.2027	-.2027	.1438	.1436	.1436	-.1476	-.1476	-.1476
Q <sub>4a</sub>	0	.2352	-.1176	-.1176	-.0096	.0047	.0047	.0267	-.0134	-.0134
Q <sub>5a</sub>	0	-.2673	.1366	.1366	-.0482	.0241	.0241	.3017	-.1509	-.1509
Q <sub>6a</sub>	0	.1701	-.0850	-.0850	.3977	-.1988	-.1988	.1007	-.0503	-.0503
Q <sub>4b</sub>	0	0	.2037	-.2037	0	-.0083	.0083	0	.0232	-.0232
Q <sub>5b</sub>	0	0	-.2314	.2314	0	-.0417	.0417	0	.2613	-.2613
Q <sub>6b</sub>	0	0	.1473	-.1473	0	.3440	-.3440	0	.0872	-.0872

F) Coordenadas normales del  $CFC1_3$

Para calcular las coordenadas normales del  $CFC1_3$  hemos empleado los valores de las constantes de fuerza de la función potencial empleada por Zietlow et al. (46). Esta tiene las mismas ventajas que señalamos al comentar las funciones potenciales del  $CHF_3$ ; pero por razones idénticas a las que apuntábamos en el caso del  $CHCl_3$ , no es posible, en la actualidad, obtener una función potencial más adecuada.

Matriz  $G$  y  $F$

Los valores de los parámetros moleculares empleados en los cálculos numéricos son los siguientes:

- D = distancia del enlace C-F = 1.40 Å
- d = distancia del enlace C-Cl = 1.77 Å.
- $\alpha$  = ángulo entre los enlaces Cl-C-Cl =  $\beta$  (ángulo entre los enlaces F-C-Cl) =  $109^\circ 28'$
- $\mu_c = 5.0152 \cdot 10^{22} g^{-1}$
- $\mu_F = 3.1702 \cdot 10^{22} g^{-1}$
- $\mu_d = 1.6988 \cdot 10^{22} g^{-1}$

(III-64)

Estos valores son los empleados por Zietlow et al.

en sus cálculos de la función potencial del  $\text{CFCl}_3$  y los hemos utilizado también nosotros para que el cálculo fuera consistente en conjunto. Los valores de las distancias ineratómicas fueron obtenidos por difracción electrónica por Maxwell (47)

Las coordenadas de simetría empleadas son las indicadas en (III-33) dando a  $N$  y  $M$ , de acuerdo con (III-32) los valores siguientes:

$$N = \sqrt{6} \quad M = -\sqrt{6} \quad (\text{III-65})$$

Con estos datos, mediante las fórmulas de la Tabla XCIV, se obtienen los siguientes valores para los elementos de la matriz  $\underline{G}$  correspondiente a la molécula  $\text{CFCl}_3$ :

Matriz  $\underline{G}(\text{A})$

$$\begin{aligned} G_{11} &= 8.1855 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} & G_{12} &= -2.8956 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} \\ G_{13} &= -6.5436 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} & G_{22} &= 3.3705 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} \\ G_{23} &= 3.7780 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} & G_{33} &= 9.6223 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1} \end{aligned}$$

Matriz  $\underline{G}(\text{E})$

$$\begin{aligned} G_{44} &= 8.3859 \cdot 10^{22} \text{ g}^{-1} & G_{45} &= -6.4020 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \\ G_{46} &= 5.3428 \cdot 10^{30} \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} & G_{55} &= 9.0974 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1} \\ G_{56} &= -4.8440 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1} & G_{66} &= 5.6245 \cdot 10^{38} \text{ cm}^{-2} \text{ g}^{-1} \end{aligned}$$

Los elementos de la matriz  $\underline{F}$  correspondientes a las coordenadas de simetría  $\underline{S}$  elegidas, se han calculado mediante las relaciones dadas en la tabla XCV tomando los valores de las constantes  $f_{ij}$ , como se ha dicho, del trabajo de Zietlow et al. Los resultados obtenidos se dan a continuación.

Matriz  $\underline{F}(\text{A})$

$$\begin{aligned} F_{11} &= 4.9447 \cdot 10^5 & F_{12} &= 1.5712 \cdot 10^5 \\ F_{13} &= .1682 \cdot 10^{-3} & F_{22} &= 4.0732 \cdot 10^5 \\ F_{23} &= -.4223 \cdot 10^{-3} & F_{33} &= 1.5911 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

Matriz  $\underline{F}(\text{E})$

$$\begin{aligned} F_{44} &= 3.1504 \cdot 10^5 & F_{45} &= .5351 \cdot 10^{-3} \\ F_{46} &= -.6372 \cdot 10^{-3} & F_{55} &= 1.4373 \cdot 10^{-11} \\ F_{56} &= -.06236 \cdot 10^{-11} & F_{66} &= 1.0771 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

A partir de estos valores de los elementos de las matrices  $\underline{G}$  y  $\underline{F}$  hemos calculado, como en casos anteriores, las matrices  $\underline{L}$ ,  $\underline{L}^{-1}$  y  $\underline{L}^{-1}\underline{U}$ . Los resultados obtenidos están consignados en las Tablas CVI, CVII y CVIII

TABLA CVI

Matriz $\underline{L}^{-1}$ (A)			Matriz $\underline{L}^{-1}$ (E)		
$10^{-11} g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-11} g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-19} g^{\frac{1}{2}} \text{cm.}$	$10^{-11} g^{\frac{1}{2}}$	$10^{-19} g^{\frac{1}{2}} \text{cm.}$	$10^{-19} g^{-\frac{1}{2}} \text{cm.}$
.2947	.0319	-.0779	.2568	-.0929	.0169
-.3272	-.5388	-.1428	-.4918	-.4448	.1317
.2792	-.4967	.5109	-.2631	.2167	.6803

TABLA CVII

Matriz $\underline{L}$ (A)			Matriz $\underline{L}$ (E)		
$10^{11} g^{-\frac{1}{2}}$	$10^{11} g^{-\frac{1}{2}} \text{cm}^{-1}$	$10^{19} g^{-\frac{1}{2}} \text{cm}^{-1}$	$10^{11} g^{-\frac{1}{2}}$	$10^{19} g^{-\frac{1}{2}} \text{cm}^{-1}$	$10^{19} g^{-\frac{1}{2}} \text{cm}^{-1}$
2.8296	-1.0401	-2.5575	2.8382	-2.5708	1.9168
-.1832	-1.4083	-1.2691	-.5732	-1.5355	.2674
.3804	-.5523	1.2125	.0405	.3609	1.3707

TABLA CVIII

Matriz  $\underline{L}^{-1}\underline{U}$

Q <sub>1</sub>	0.2947	.0184	.0184	.0184	-.0318	-.0318	-.0318	.0318	.0318	.0318
Q <sub>2</sub>	-.3272	-.3108	-.3108	-.3108	-.0583	-.0583	-.0583	.0583	.0583	.0583
Q <sub>3</sub>	.2792	-.2868	-.2868	-.2868	.2086	.2086	.2086	-.2086	-.2086	.2086
Q <sub>4a</sub>	0	.2097	-.1048	.1048	.0759	.0379	.0379	.0138	-.0069	.0069
Q <sub>5a</sub>	0	-.4015	.2008	.2008	-.3631	.1816	11816	.1075	-.0538	.054
Q <sub>6a</sub>	0	-.2149	.1074	.1074	.1770	-.0885	-.0885	.5555	-.2777	.2777
Q <sub>4b</sub>	0	0	.1816	-.1816	0	-.0657	.0657	0	.0119	-.0119
Q <sub>5b</sub>	0	0	-.3473	.3477	0	-.3145	.3145	0	.0931	-.0931
Q <sub>6b</sub>	0	0	-.1861	11861	0	-.1533	.1533	0	.4811	-.4811

g) Variación del momento dipolar en las distorsiones moleculares

Como hemos visto anteriormente, las medidas de intensidades absolutas de las bandas de vibración-rotación, permiten determinar módulos de los vectores  $\vec{\mu}/\partial x$ . No hay, en cambio, procedimientos aplicables a toda clase de moléculas que permitan determinar la dirección de los mismos, aunque en el caso de moléculas del tipo  $CX_3Y$  puede resolverse ese problema por consideraciones relativas al grupo de simetrías  $C_{3v}$  a

que pertenecen. En este caso, como veremos, se llegará a la determinación de los valores absolutos de los tres componentes  $\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_i}$ ,  $\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_i}$ ,  $\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_i}$  de cada uno de los vectores  $\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}$  respecto a un sistema de referencia cartesiano rectangular directo OXYZ, ligado a la molécula por las condiciones de que la posición del centro de gravedad de la misma sea inalterable y que los momentos angulares de los movimientos de vibración relativos a esos ejes sean nulos. Para simplificar, tomaremos este sistema de tal modo que, cuando la molécula está sin vibrar, el origen coincida con el centro del núcleo de carbono, el eje OZ con la dirección del enlace C-Y y el plano XOZ pase por el núcleo X<sub>1</sub>. Referidos a estos ejes, los vectores que unen el núcleo C con los restantes y con el centro de gravedad G., adoptan, en el equilibrio, las expresiones,

$$\begin{aligned} \vec{CX}_1 &= \vec{i} d \sin \beta + \vec{k} d \cos \beta & \vec{CX}^2 &= -\vec{i} \frac{d \sin \beta}{2} + \vec{j} \frac{d \sin \beta}{2} + \vec{j} \frac{\sqrt{3}}{2} d \cos \beta + \\ &+ \vec{k} d \cos \beta \\ \vec{CX}_3 &= -\vec{i} \frac{d}{2} \sin \beta - \vec{j} \frac{\sqrt{3}}{2} d \cos \beta + \vec{k} d \cos \beta \\ \vec{CG} &= \sum \vec{r} = \left( 2 \frac{m_y}{m_T} \frac{d}{2} \sin \beta + 3 d \cos \beta \frac{m_x}{m_T} \right) \vec{k} \quad (m_T = m_y + m_c + 3m_x) \end{aligned} \quad \text{(III-66)}$$

y los momentos de inercia respecto de los ejes coordenados quedan expresados por

$$I_x = I_y = d^2 m_y + \frac{3}{2} (1 + \cos^2 \beta) d^2 m_x \quad I_z = 3 d^2 \sin^2 \beta m_x \quad \text{(III-67)}$$

mientras que las relaciones a sus paralelas por G son  $A=B=I_x - \frac{A^2}{m_T} \quad C=I_z$  (III-68).

Por la simetría de la molécula, su momento dipolar permanente (en equilibrio) es un vector de la dirección de  $\vec{k}$  que escribiremos  $\vec{\mu} = \mu \cdot \vec{k}$  donde el signo de  $\mu$ , depende, naturalmente, del sentido del momento dipolar.

Las vibraciones de la especie A, como ya se ha dicho, afectan tan sólo a la componente  $\mu_z$  del momento dipolar, por lo que puede escribirse directamente

$$\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_i} = 0; \quad \frac{\partial \mu_y}{\partial Q_i} = 0; \quad \frac{\partial \mu_z}{\partial Q_i} = \epsilon_i \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right| \quad (i=1,2,3) \quad \text{(III-69)}$$

donde se ha puesto  $\epsilon_i = \pm 1$  ya que no es posible obtener el signo ni por consideraciones de simetría ni por la medida de la intensidad de la banda correspondiente.

Análogamente, las vibraciones de la especie degenerada E afectan tan sólo a las componentes normales al eje OZ del momento dipolar, y elegidos los ejes como se ha dicho y las coordenadas como en los capítulos anteriores, se tiene que

$$\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_{ia}} = \frac{\partial \mu_x}{\partial Q_{ib}} = \epsilon_i \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q_{ia}} \right| = \epsilon_i \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q_{ib}} \right|; \quad \frac{\partial \mu_x}{\partial Q_{ib}} = \frac{\partial \mu_y}{\partial Q_{ia}} = \frac{\partial \mu_z}{\partial Q_{ia}} = \frac{\partial \mu_z}{\partial Q_{ib}} = 0 \quad \text{(III-70)}$$

Por otra parte, designando por  $\left( \frac{\partial \mu_x}{\partial Q} \right) \left( \frac{\partial \mu_y}{\partial Q} \right)$  las matrices columnas de las derivadas de  $\mu$  respecto a los elementos de  $\underline{Q}$  y  $\underline{S}$  a partir de la relación  $\underline{S} = \underline{L} \underline{Q}$  se obtiene inmediatamente:

$$\left(\frac{\partial \mu_{1q}}{\partial s_i}\right) = L^+ \left(\frac{\partial \mu_{1q}}{\partial s_i}\right) \quad (q=1,2) \quad \left(\frac{\partial \mu_{12}}{\partial s_i}\right) = L^+ \left(\frac{\partial \mu_{12}}{\partial s_i}\right) \quad (i=1,2,3)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{1q}}{\partial s_i}\right) = L^+ \left(\frac{\partial \mu_{1q}}{\partial s_i}\right) \quad (i=4,5,6) \quad \left(\frac{\partial \mu_{12}}{\partial s_i}\right) = L^+ \left(\frac{\partial \mu_{12}}{\partial s_i}\right) \quad (III-71)$$

Si ahora suponemos que se ha fijado el sistema de referencia a la configuración de equilibrio de la molécula en la forma antedicha, y le damos a ésta una distorsión infinitésima, que pertenezca a la especie de simetría A, elegida de tal modo que una de las coordenadas de dicha especie sufra un incremento  $\Delta s_i$ , mientras que las restantes (de una y otra especie) permanezcan nulas, y llamamos  $\Delta \mu_{12}$  al incremento obtenido para  $\mu_{12}$ , causa de esa distorsión, se tendrá, sencillamente, que

$$\frac{\partial \mu_{12}}{\partial s_i} = \frac{\Delta \mu_{12}}{\Delta s_i} \quad (i=1,2,3) \quad (III-72)$$

ya que las componentes de una rotación no pertenecen a la especie A y en una distorsión de esa especie se conserva, por tanto, la condición de momento angular nulo respecto al sistema de referencia. En cambio, si la distorsión infinitésima imaginada pertenece a la especie de simetría B y está elegida de manera que una de las coordenadas de simetría de esta especie, por ejemplo  $s_{ia}$  ( $i=4,5,6$ ) sufre un incremento  $\Delta s_{ia}$  mientras las restantes (de A o E) permanezcan nulas, y llamamos  $\Delta \mu_{12}$  a la componente según i del momento dipolar que aparece, debido a esa distorsión, el valor de  $\frac{\partial \mu_{12}}{\partial s_{ia}}$  no coincide con  $\frac{\Delta \mu_{12}}{\Delta s_{ia}}$  pues dicha distorsión no satisface en general la condición de anulación del momento angular; sino que, por el contrario, los vectores desplazamientos de los distintos núcleos, multiplicados por las masas de éstos, tendrán un momento respecto al centro de gravedad  $\Delta \vec{m}$ , que puede compensarse con un giro infinitésimo de conjunto de la molécula, definido por el vector  $\Delta \vec{\omega}$ , que satisface a

$$\int \Delta \vec{\omega} = -\Delta \vec{m} \quad (III-73)$$

do donde  $\int$  es el tensor de inercia de la molécula. Ahora bien, el giro infinitésimo  $\Delta \vec{\omega}$  produce una variación en las componentes del momento dipolar de la molécula, dada por

$$\Delta \vec{\mu} = \Delta \vec{\omega} \wedge \vec{\mu}_0 = \left( \vec{i} (\Delta \omega)_y - \vec{j} (\Delta \omega)_x \right) \mu_0 = \frac{\mu_0}{A} \left( -\vec{i} (\Delta m)_y + \vec{j} (\Delta m)_x \right) \quad (III-74)$$

con lo cual se tendrá

$$\frac{\partial \mu_{12}}{\partial s_{ia}} = \frac{1}{\Delta s_{ia}} \left( \Delta \mu_{12} - \frac{\mu_0}{A} (\Delta m)_y \right) \quad (III-75)$$

$$\frac{\partial \mu_{12}}{\partial s_{ib}} = \frac{1}{\Delta s_{ib}} \left( \Delta \mu_{12} + \frac{\mu_0}{A} (\Delta m)_x \right) \quad (i=4,5,6)$$

El cálculo de los incrementos  $\Delta\mu_2, \Delta\mu_1, \Delta\mu_0$  que corresponden a una distorsión infinitésima dada, es un problema muy complejo de teoría de enlaces, que suele tratarse de una manera aproximada aceptando ciertas hipótesis que lo simplifican y que se cumplen con bastante exactitud para algunas moléculas.

Entre esas hipótesis, las más usadas consisten en suponer que el momento dipolar total de la molécula, distorsionada o no, es la suma vectorial de unos momentos dipolares asignados a cada uno de los enlaces químicos (llamados momentos efectivos de enlace) con las siguientes propiedades, válidas tanto en el equilibrio como en una distorsión infinitésima:

- 1ª. Estos momentos efectivos de enlace son vectores dirigidos exactamente en la dirección del enlace.
- 2ª. El módulo de estos momentos de enlace es función lineal de la distancia entre los módulos enlazados exclusivamente (no dependiendo de la variación que sufren las restantes distorsiones y ángulos de enlace con la distorsión).

Estas hipótesis se satisfacen bastante exactamente cuando en el momento dipolar de la molécula no intervienen de modo fundamental orbitales correspondientes a pares solitarios de electrones, como ocurre con el carbono de las moléculas estudiadas.

En estas condiciones, el momento dipolar de la molécula, para una distorsión dada, se expresa en función de los momentos dipolares propios de cada tipo de enlace en el equilibrio, y de las derivadas de éstos respecto a la única variable de que dependen.

En el caso particular de la molécula  $CX_3Y$ , que estamos considerando, si llamamos  $u$  y  $v_i$  a los vectores unitarios  $CX/KX, CY/KY, CX/KX, CY/KY$ , los momentos de enlace serán  $\mu_0, \mu$  y  $\mu_d, \mu_d$  donde  $\mu_0$  es función lineal de  $D_0$ , que escribiremos  $\mu_0 = \mu_0 + \frac{d\mu_0}{dD_0} D_0$  y las  $\mu_d$  son funciones lineales de las  $d_i$  con iguales coeficientes para las tres que escribiremos

$$\mu_{di} = \mu_d + \frac{d\mu_d}{dD_0} d_i \quad (III-76)$$

El momento dipolar de una molécula en el equilibrio vendrá dado por

$$\vec{\mu}_0 = \mu \cdot \vec{K} = (\mu_0 + 3 \cos \beta \mu_d) \vec{K} \quad (III-77)$$

y se puede deducir el momento dipolar de la molécula cuando sufre una distorsión determinada, en función de las cuatro únicas constantes  $\mu_0, \mu_d, \frac{d\mu_0}{dD_0}, \frac{d\mu_d}{dD_0}$ . Interesa especialmente relacionar los valores de estas constantes con las  $\frac{d\mu_i}{dD_0}$  o en definitiva con las  $\frac{d\mu_i}{dD_0}$ , lo que conseguiremos aplicando las fórmulas (III-72) y (III-75) juntamente con las hipótesis señaladas.

La distorsión consistente en dar a  $D_0$  el valor  $\delta$  es de la especie A y hace  $\Delta D_0 = \delta, \Delta \mu_0 = \frac{d\mu_0}{dD_0} \delta$  a la vez que  $\Delta \mu_d = \frac{d\mu_d}{dD_0} \delta$

Entonces (III-72) da

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial S_1} = \frac{\partial \mu_0}{\partial D} \quad (\text{III-78})$$

Análogamente, la distorsión de la especie A consistente en dar valores iguales a  $\delta$  a las tres  $d_i$ , conservando la dirección del enlace, hace  $\Delta S_2 = \sqrt{3} \delta$ ,  $\Delta \mu_2 = 3 \cos \beta \frac{\partial \mu_0}{\partial d} \delta$  con lo que (III-72) da, en este caso

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial S_2} = \sqrt{3} \cos \beta \frac{\partial \mu_0}{\partial d} \quad (\text{III-79})$$

Si la distorsión de la especie A consiste en dar a los tres incrementos  $\beta_i$  valores iguales a  $\beta$ , conservando las distancias y los diedros de  $120^\circ$  de arista C-Y, los ángulos  $\alpha_i$  varían también (supuesto que  $S_0$  permanezca nulo) y, en definitiva,  $S_2$  sufre un incremento  $\Delta S_2 = \frac{\partial S_2}{\partial \beta} \delta$ . El incremento de  $\mu_2$  es en virtud de las hipótesis antedichas  $\Delta \mu_2 = \frac{\partial \mu_2}{\partial \beta} \delta$  con lo que de (III-72) se obtiene

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial S_2} = -3 \mu \sin \beta \cdot \mu \delta \quad (\text{III-80})$$

En cuanto a las distorsiones de la especie B, la más sencilla consiste en dar el valor  $\delta$  a  $d_2$  y el  $-\delta$  a  $d_3$ , dejando inalteradas las restantes distancias y las direcciones de los enlaces. Con ello,  $S_{4b}$  sufre un incremento  $\sqrt{2} \delta$ , mientras las restantes coordenadas de simetría permanecen nulas. Evidentemente, en este caso  $\Delta \mu_y = \frac{\partial \mu_y}{\partial S_{4b}} \sqrt{2} \sin \beta \delta$  y como los vectores desplazamientos multiplicados por los nuevos son

$$m_x \delta \left( -i \frac{\sin \beta}{2} + j \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \beta + k \cos \beta \right) - m_x \delta \left( -i \frac{\sin \beta}{2} - j \frac{\sqrt{3}}{2} \cos \beta + k \cos \beta \right) \quad (\text{III-81})$$

la componente  $(\Delta m)_x$  del momento resultante respecto a G., es  $\sqrt{2} m_x \delta \sqrt{3} \cos \beta$ , con lo que de (III-75), teniendo en cuenta (III-70) y (III-71), tenemos

$$\frac{\partial \mu_x}{\partial S_{4a}} = \frac{\partial \mu_y}{\partial S_{4b}} = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \beta \frac{\partial \mu_0}{\partial d} + \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{m_x}{A} \cos \beta \quad (\text{III-82})$$

Utilizando la distorsión consistente en dar al núcleo Y el desplazamiento (también de la especie E)  $\Delta S_{5b} = -\frac{\sqrt{6}}{2} \delta$  mientras que las restantes coordenadas de simetría permanecen nulas, es fácil ver que en este caso  $\Delta \mu_y = \frac{\partial \mu_y}{\partial S_{5b}} \delta$  que

$$(\Delta m)_x = -(\Delta S_{5b}) \frac{\partial \mu_y}{\partial S_{5b}} \quad \text{con lo que (III-75) da}$$

$$\frac{\partial \mu_x}{\partial S_{5a}} = \frac{\partial \mu_y}{\partial S_{5b}} = -\frac{\sqrt{6}}{2} \mu_0 + \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{m_y}{A} \delta \left( \frac{\sqrt{6}}{2} \right) \mu_0 \quad (\text{III-83})$$

Por último, la distorsión consistente en dar a X un desplazamiento infinitésimo  $\delta$  hace  $\Delta S_{6b} = \frac{\sqrt{6}}{2} \delta$  mientras que  $\Delta \mu_x = \frac{\partial \mu_x}{\partial S_{6b}} \delta$  y por otra parte  $(\Delta m)_x = -\delta m_x \left( \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \beta - \frac{\sqrt{6}}{2} \right)$  con lo que (III-75) da

$$\frac{\partial \mu_x}{\partial S_{6a}} = \frac{\partial \mu_x}{\partial S_{6b}} = \mu_0 \sqrt{2} \cos \frac{\alpha}{2} - \frac{m_x}{A} \sqrt{2} d \cos \frac{\alpha}{2} \left( d \cos \beta - \frac{\sqrt{6}}{2} \right) \mu_0 \quad (\text{III-84}).$$

h) Discusión de los resultados obtenidos

Los resultados experimentales procedentes de la determinación de intensidades junto con las fórmulas (III-11) nos permiten obtener los valores de los módulos de los vectores  $(\partial \mu / \partial Q_i)$  y teniendo en cuenta las expresiones (III-79) y (III-70), en definitiva  $\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_i}$ ,  $\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_i}$ ,  $\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_i}$  salvo la indeterminación, allí expresada, del signo. La fórmula (III-81) numéricamente toma la forma

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right) = 1.0654 \cdot 10^{-9} \frac{U_k}{L_k} A \quad (\text{III-85})$$

donde  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)$  viene dada en UEE si A se expresa en las unidades que hemos venido utilizando, c/s.cm.

Una vez efectuadas las sustituciones numéricas, los resultados están resumidos en la Tabla CIX.

TABLA CIX

VARIACION DEL MOMENTO DIPOLAR CON LAS COORDENADAS NORMALES

Coordenada normal	$A_{10^2}$	$\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_i}\right)^2$	$\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_i}$	$\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_i}$	$A_i$	$\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_i}\right)^2$	$\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_i}$	$\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_i}$	$A_i$	$\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_i}\right)^2$	$\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_i}$	$\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_i}$	$A_i$	$\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_i}\right)^2$	$\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_i}$	$\frac{\partial \mu_z}{\partial Q_i}$	
Exp. A																	
1	4.7	4.99	70.65	.06	63.98	7.99	75	79.1	261	23.4	25.1	158.5					
2				.80	842.7	29.0	4.7	4952	70.4	.15	162	12.7					
3	2.	2.03	45.04														
Exp. E																	
4a	13.	6991	83.08	5.6	2953	54.3	90	47961	219	50	26798	164					
5b																	
5				36	19182	139	.41	217.9	14.8								
6	.69	303,5	21.5														
	$A_1 + A_5$	$\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial Q_i}\right)^2 + 2\left(\frac{\partial \mu_y}{\partial Q_i}\right)^2$															
	115	122500															

\* g=z para i= 1,2,3.  
 g=y para i= 4b, 5b, 6b.  
 g=x para i= 4a  
 se ha tomado  $\frac{1}{L_k} = 1$

Para calcular la variación del momento dipolar con las coordenadas de simetría, podemos utilizar las relaciones (III-71) que tomarán la forma

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} \right| \varepsilon_1 &= \frac{\partial \mu_z}{\partial s_1} L_{11} + \frac{\partial \mu_z}{\partial s_2} L_{21} + \frac{\partial \mu_z}{\partial s_3} L_{31} \\
 \left| \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} \right| \varepsilon_2 &= \frac{\partial \mu_z}{\partial s_1} L_{12} + \frac{\partial \mu_z}{\partial s_2} L_{22} + \frac{\partial \mu_z}{\partial s_3} L_{32} \\
 \left| \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} \right| \varepsilon_3 &= \frac{\partial \mu_z}{\partial s_1} L_{13} + \frac{\partial \mu_z}{\partial s_2} L_{23} + \frac{\partial \mu_z}{\partial s_3} L_{33} \\
 \left| \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} \right| \varepsilon_4 &= \frac{\partial \mu_y}{\partial s_{4b}} L_{44} + \frac{\partial \mu_y}{\partial s_{5b}} L_{54} + \frac{\partial \mu_y}{\partial s_{6b}} L_{64} \\
 \left| \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} \right| \varepsilon_5 &= \frac{\partial \mu_y}{\partial s_{4b}} L_{45} + \frac{\partial \mu_y}{\partial s_{5b}} L_{55} + \frac{\partial \mu_y}{\partial s_{6b}} L_{65} \\
 \left| \frac{\partial \mu}{\partial \alpha} \right| \varepsilon_6 &= \frac{\partial \mu_y}{\partial s_{4b}} L_{46} + \frac{\partial \mu_y}{\partial s_{5b}} L_{56} + \frac{\partial \mu_y}{\partial s_{6b}} L_{66}
 \end{aligned}
 \tag{III-86}$$

Estas relaciones nos permitirían calcular los valores de las derivadas  $\partial \mu_y / \partial s_i$  si se conociesen los valores de todas las  $\mu_i$ , o sea si hubiese sido posible medir las intensidades de las seis bandas fundamentales de cada compuesto. Como algunas de estas intensidades no se han podido medir, por las causas señaladas, para determinar las  $\partial \mu_y / \partial s_i$  debemos hacer uso de las hipótesis señaladas (pág 154) que reducen el número de incógnitas a 4 para cada compuesto.  $\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3$  y permiten hacer uso de una ecuación más (III-77) cuando se conoce el valor del momento dipolar permanente de la molécula.

En la tabla CX se dan las relaciones numéricas entre los valores de las  $\partial \mu_y / \partial s_i$  y los de  $\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3$  obtenidos para cada compuesto mediante las fórmulas del capítulo precedente, y en la Tabla CXI las expresiones que resultan para las  $\partial \mu / \partial \alpha$  en función de esas mismas variables, obtenidas por sustitución de los de la Tabla anterior en (III-86).

En el caso, concreto del  $\text{CHF}_3$ , disponemos de seis datos experimentales (4 intensidades, la suma de las dos restantes y el momento dipolar permanente) por lo que las incógnitas,  $\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3$  y  $\partial \mu / \partial \alpha$  quedan ligadas por seis relaciones. De las 16 elecciones de signos para las  $\varepsilon_i$ , la mayor parte dan lugar a sistemas claramente incompatibles quedando unas pocas elecciones para las que es posible intentar un ajuste, aun cuando se mantiene la incompatibilidad. Esa incompatibilidad puede provenir, desde luego, de que las hipótesis en que se basan las teorías utilizadas no estén justificadas, pero debe señalarse que en nuestro caso puede expli-

TABLA CX

	CH <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> Cl	CFCI <sub>3</sub>
$\frac{\partial \mu_z}{\partial S_1}$	$\partial \mu_0 / \partial D$	$\partial \mu_0 / \partial D$	$\partial \mu_0 / \partial D$	$\partial \mu_0 / \partial D$
$\frac{\partial \mu_z}{\partial S_2}$	$-0.596189 \frac{\partial \mu_d}{\partial r}$	$-0.57735 \frac{\partial \mu_d}{\partial r}$	$-0.598374 \frac{\partial \mu_d}{\partial r}$	$-0.57735 \frac{\partial \mu_d}{\partial r}$
$\frac{\partial \mu_z}{\partial S_3}$	$-1.148214 \mu_d$	$-1.154697 \mu_d$	$-1.138323 \mu_d$	$-1.1547 \mu_d$
$\frac{\partial \mu_y}{\partial S_{4b}}$	$1.149902 \frac{\partial \mu_d}{\partial r} -$ $-0.159445 \cdot 10^8 \mu_D +$ $+0.165164 \cdot 10^8 \mu_d$	$1.154697 \frac{\partial \mu_d}{\partial r} -$ $-0.13854 \cdot 10^8 \mu_D +$ $+0.138354 \cdot 10^8 \mu_d$	$1.14916 \frac{\partial \mu_d}{\partial r} +$ $+0.04851 \cdot 10^8 \mu_D -$ $-0.05033 \cdot 10^8 \mu_d$	$1.15470 \frac{\partial \mu_d}{\partial r} -$ $-0.05062 \cdot 10^8 \mu_D +$ $+0.05062 \cdot 10^8 \mu_d$
$\frac{\partial \mu_y}{\partial S_{5b}}$	$-2.789562 \mu_D -$ $-0.027814 \mu_d$	$-0.806946 \mu_D -$ $-0.009518 \mu_d$	$-0.3502 \mu_D -$ $-0.48397 \mu_d$	$-0.64628 \mu_D -$ $-0.17021 \mu_d$
$\frac{\partial \mu_y}{\partial S_{6b}}$	$0.042971 \mu_D +$ $0.176053 \mu_d$	$0.0261125 \mu_D +$ $0.1792069 \mu_d$	$0.10909 \mu_D +$ $+0.110644 \mu_d$	$0.07867 \mu_D +$ $+0.173782 \mu_d$

TABLA CXI

INTENSIDADES EN FUNCION DE LAS PROPIEDADES POLARES DE LOS ENLACES

$\text{CHF}_2$	$\mu_{\text{C-H}}$	$\mu_{\text{C-F}}$	$\mu_{\text{C-Cl}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{C-H}}}{\partial \epsilon_{\text{C-H}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{C-F}}}{\partial \epsilon_{\text{C-F}}}$	$\frac{\partial \mu_{\text{C-Cl}}}{\partial \epsilon_{\text{C-Cl}}}$
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_1} = \epsilon_1 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_1} \right $		13.961		80.354	1'886	
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_2} = \epsilon_2 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_2} \right $		+40'10		-0'076	+11'66	
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_3} = \epsilon_3 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_3} \right $		-24'58		4'573	6'034	
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_4} = \epsilon_4 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_4} \right $	+71.710	+14'43			12'83	
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_5} = \epsilon_5 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_5} \right $	+8.88	-21'92			-33'5	
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_6} = \epsilon_6 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_6} \right $	+7.456	-16'47			4'690	
<b>CHCl<sub>3</sub></b>						
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_1} = \epsilon_1 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_1} \right $			-9'91	80'47		2'200
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_2} = \epsilon_2 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_2} \right $			29'77	1'05		-9'83
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_4} = \epsilon_4 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_4} \right $	-72.566		-3'75			-3'48
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_5} = \epsilon_5 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_5} \right $	+10.905		+18'18			+33'26
<b>CF<sub>3</sub>Cl</b>						
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_1} = \epsilon_1 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_1} \right $		-39'89			-12'81	-22'76
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_2} = \epsilon_2 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_2} \right $		-24'77			5'79	-15'00
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_4} = \epsilon_4 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_4} \right $		+25'27	+8'01		35'79	
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_5} = \epsilon_5 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_5} \right $		+14'34	+4'12		-3'32	
<b>CFCl<sub>3</sub></b>						
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_1} = \epsilon_1 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_1} \right $			24'53		28'29	6'01
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_2} = \epsilon_2 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_2} \right $			+14'65		-1'83	8'13
$\frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_4} = \epsilon_4 \left  \frac{\partial \mu}{\partial \epsilon_4} \right $		16'69	14'96			32'72

TABLA CXII

COMPARACION DE INTENSIDADES CALCULADAS Y OBSERVADAS

Compuesto	Banda	Int.calculada	Int.observada
CHF <sub>3</sub>	V <sub>1</sub>	-63,836	70,65
	V <sub>3</sub>	36,708	45,04
	V <sub>4</sub>	99,42	83,08
	V <sub>6</sub>	21,44	21,46
CHCl <sub>3</sub>	V <sub>1</sub>	11,19	7,999
	V <sub>2</sub>	28,79	29,03
	V <sub>4</sub>	42,65	54,34
	V <sub>5</sub>	137,61	138,50
CF <sub>3</sub> Cl	V <sub>1</sub>	204,01	281,2
	V <sub>2</sub>	70,84	70,37
	V <sub>4</sub>	200,2	219,0
	V <sub>5</sub>	43,46	14,76
CFCl <sub>3</sub>	V <sub>1</sub>	168,38	158,5
	V <sub>2</sub>	46,02	12,72
	V <sub>4</sub>	174	163,7

TABLA CXIII

PROPIEDADES POLARES DE ENLACE (RESUMEN DE (48))

Compto.	$\mu_{CH}$ D	$\mu_{CF}$ D	$\mu_{C-Cl}$ D	$\frac{\partial \mu_{CH}}{\partial \Delta C^H}$ D/A	$\frac{\partial \mu_{CF}}{\partial \Delta C^F}$ D/A	$\frac{\partial \mu_{C-Cl}}{\partial \Delta C-Cl}$ D/A
CH <sub>4</sub> (54)	0.3			0.6		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.3(52) 0.2 0.0			1.7		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.7 0.7 0.3 0.3			0.5 0.8		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (56)	1.0			1.0 0.6		
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-0.2			0.5		
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-0.4					
CH <sub>3</sub> F		1.5			-6.3	
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		1.5			4.8 3.4	
CF <sub>4</sub>		2.4				
CH <sub>3</sub> Cl			1.5			
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			1.0			-4.3 -4.4
ClCN			-1.4			

TABLA CXIV

PROPIEDADES POLARES DE ENLACE (DATOS MAS RECIENTES)

Compto.	$\mu_{CH}$ D	$\mu_{CF}$ D	$\mu_{C-Cl}$ D	$\frac{\partial \mu_{CH}}{\partial \Delta C^H}$ D/A	$\frac{\partial \mu_{CF}}{\partial \Delta C^F}$ D/A	$\frac{\partial \mu_{C-Cl}}{\partial \Delta C-Cl}$ D/A
ClCH <sub>3</sub> <sup>(54)</sup>	-0.154			-0.996		
	+0.408			-0.243		
C <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (52)	+0.374				2.25 2.14	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (54)	+0.445		-0.95	+0.3 -0.2		+3.7
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (54)	+0.55			+0.7 -0.10		
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (51)	+0.5			+0.2 -0.2		

carce perfectamente por los errores de que vienen afectados los valores de las intensidades y de las  $L_{ij}$  obtenidos a partir de la función potencial, pues aun tratándose de errores relativos pequeños, pueden afectar grandemente a los valores obtenidos para las incógnitas, por venir dados como diferencias pequeñas de números grandes. La incompatibilidad obtenida en el caso del CHF, en el que se dispone de seis datos experimentales, prueba el peligro de obtener conclusiones cuantitativas utilizando menor número de datos, como resulta obligado en los otros compuestos. No obstante, pueden obtenerse valores de las incógnitas  $\mu_C, \mu_D, \mu_{C-D}, \mu_{D-C}$  que sustituidos en las ecuaciones de la Tabla CXI dan para las intensidades y para el momento dipolar valores cuyas diferencias con los experimentales sean atribuibles a las causas de error antes mencionadas. Claro está que los valores así obtenidos para un único compuesto serían de muy poca confianza, pero es notable que este resultado se puede conseguir mediante la adopción de un valor para el momento dipolar parcial de enlace y otro para la correspondiente derivada, para cada uno de los tres tipos de enlace que aparecen en las moléculas estudiadas: C-H, C-F, C-Cl lo que reduce el número total de incógnitas de 16 a 6 a pesar de lo cual se obtiene una concordancia bastante buena como puede apreciarse en la Tabla CXII confeccionada adaptando los valores

$$\begin{aligned} \mu_{C-H} &= -0,35 D & \mu_{C-F} &= -2,40 D & \mu_{C-Cl} &= -1,95 D \\ \frac{\partial \mu_{C-H}}{\partial r_{C-H}} &= -0,30 D/\text{Å} & \frac{\partial \mu_{C-F}}{\partial r_{C-F}} &= -3,30 D/\text{Å} & \frac{\partial \mu_{C-Cl}}{\partial r_{C-Cl}} &= -2,90 D/\text{Å} \end{aligned}$$

Debe señalarse que se obtendría un resultado igualmente concordante cambiando simultáneamente todos los signos de estos valores adaptados, aun cuando la electronegatividad del F hace suponer que los signos - escritos son los correctos.

Estos valores no difieren mucho de los dados por otros autores para moléculas semejantes y recopilados por Hornig y McKean (48) como resumimos en la Tabla CXIII; y están también de acuerdo con otros más recientes dados en la Tabla CXIV.

En la debatida cuestión sobre el signo relativo de la variación del momento dipolar con un enlace y el momento parcial de dicho enlace, en especial en el caso del enlace C-H (una discusión puede verse en (53)) nuestros resultados indican que para los tres enlaces considerados dichas derivadas tienen igual signo que el momento dipolar correspondiente, es decir que en alargamiento del enlace aumenta en los tres casos el valor absoluto del momento dipolar del mismo. El estudio de otros compuestos que contengan los mismos enlaces podrá aclarar definitivamente estas cuestiones.

CONCLUSIONES

1ª.- Se han medido, mediante el método de extrapolación que se discute, las bandas fundamentales; situadas por encima de  $400 \text{ cm}^{-1}$ , del fluoruro de carbono, cloruro de carbono, trifluoruro de carbono y fluorotricloruro de carbono, obteniéndose los siguientes resultados: (en  $\text{c/s.cm. NTP y } \cdot 10^{-12}$ )

Fluoruro de carbono:	$A_1 = 4.7 \pm 0.2$
	$A_2 + A_5 = 115 \pm 3$
	$A_3 = 2.0 \pm 0.2$
	$A_4 = 13.0 \pm 0.4$
	$A_6 = 0.69 \pm 0.04$
Cloruro de carbono:	$A_1 = 0.060 \pm 0.004$
	$A_2 = 0.80 \pm 0.04$
	$A_4 = 5.6 \pm 0.2$
	$A_5 = 36 \pm 1$
Trifluoruro de carbono:	$A_1 = 75 \pm 2$
	$A_2 = 4.7 \pm 0.2$
	$A_4 = 9.0 \pm 3$
	$A_5 = 0.41 \pm 0.03$
Fluorotricloruro de carbono:	$A_1 = 23.4 \pm 0.05$
	$A_2 = 0.15 \pm 0.1$
	$A_4 = 5.0 \pm 1$

2ª., A partir de los valores absolutos obtenidos para las intensidades absolutas de las bandas fundamentales consignadas, se han calculado las variaciones del momento dipolar total de las moléculas respecto a las coordenadas normales correspondientes, resultando los siguientes valores:

Fluoroformo:  $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_1} \right|_0 = 70.65$   $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_4} \right|_0 = 83.02$   
 $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_2} \right|_0 = 45.04$   $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_6} \right|_0 = 21.46$

Cloroformo:  $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_1} \right|_0 = 7.99$   $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_4} \right|_0 = 54.34$   
 $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_2} \right|_0 = 29.03$   $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_5} \right|_0 = 138.50$

Trifluorclorometano:  
 $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_1} \right|_0 = 281.2$   $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_4} \right|_0 = 219.0$   
 $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_2} \right|_0 = 70.37$   $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_5} \right|_0 = 14.76$

Fluortriclorometano:  
 $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_1} \right|_0 = 158.5$   $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_4} \right|_0 = 163.7$   
 $\left| \frac{\partial M}{\partial Q_2} \right|_0 = 12.72$

3ª.- Se ha realizado una discusión del tratamiento mecanocuántico riguroso de las intensidades absolutas, con el que se obtiene la expresión:

$$A_k = N\pi/3c \bar{\nu}_k/\nu_k \left( \frac{\partial \bar{M}}{\partial Q_k} \right)^2$$

que difiere de la relación aproximada, utilizada en trabajos anteriores, en el factor de corrección  $\bar{\nu}_k/\nu_k$ ; siendo  $\bar{\nu}_k$  la frecuencia de transición de la vibración pura, es decir la frecuencia del centro de la banda, y  $\nu_k$  la frecuencia del centro de gravedad de la banda en la representación de  $\alpha/\nu$  frente a  $\nu$ .

4ª.- Con objeto de apreciar el grado de exactitud de los resultados obtenidos en trabajos anteriores, se ha calculado el valor de este factor de corrección, para las bandas fundamentales del fluoroformo y cloroformo, obteniéndose los siguientes resultados:

Fluoroformo:

$$\text{Banda } \nu_1 \frac{\bar{\nu}_1}{\nu_1} = 1,003$$

$$\text{Banda } \nu_2 \frac{\bar{\nu}_2}{\nu_2} = 1,05$$

$$\text{Banda } \nu_4 \frac{\bar{\nu}_4}{\nu_4} = 1,002$$

$$\text{Banda } \nu_5 \frac{\bar{\nu}_5}{\nu_5} = 1,041$$

Cloroformo:

$$\text{Banda } \nu_1 \frac{\bar{\nu}_1}{\nu_1} = 0,999$$

$$\text{Banda } \nu_2 \frac{\bar{\nu}_2}{\nu_2} = 1,01$$

$$\text{Banda } \nu_6 \frac{\bar{\nu}_6}{\nu_6} = 1,01$$

$$\text{Banda } \nu_5 \frac{\bar{\nu}_5}{\nu_5} = 0,998$$

5<sup>o</sup>.-- Siguiendo el método de las matrices F y G de Wilson, se ha realizado un estudio general de las vibraciones normales en moléculas del tipo CX<sub>3</sub>Y, del grupo de simetría C<sub>3v</sub>, para el caso general de ángulos no tetraédricos.

6<sup>o</sup>.-- Se ha hecho un estudio crítico de las funciones potenciales de las moléculas investigadas. Como consecuencia de dicho estudio se ha llevado a cabo el cálculo de una nueva función potencial para la molécula del fluoroformo. La función potencial calculada reproduce las frecuencias experimentales con una concordancia superior a su propio error de medida.

7<sup>o</sup>.-- Se ha efectuado un cálculo de las coordenadas normales de las moléculas CHF<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>Cl y CFCF<sub>3</sub>, tomando las coordenadas normales dadas por D.A. Logg y K.G. Thomas para el cloroformo.

8<sup>o</sup> Se ha realizado un tratamiento general, en moléculas del tipo CX<sub>3</sub>Y, para obtener las relaciones existentes entre la variación del momento dipolar total respecto a las coordenadas de simetría, y las propiedades parciales polares de los enlaces correspondientes, calculando los valores numéricos correspondientes a las moléculas estudiadas.

9<sup>o</sup>.-- Se ha efectuado una interpretación general de todas las intensidades absolutas, asignando a los enlaces

C-H., C-F., y C-Cl las siguientes propiedades polares:

$$\mu_{C-H} = -0,35 D \quad \mu_{C-F} = -2,40 D \quad \mu_{C-Cl} = -1,95 D$$
$$\frac{\partial \mu_{C-H}}{\partial d_{C-H}} = -0,35 D/\text{\AA} \quad \frac{\partial \mu_{C-F}}{\partial d_{C-F}} = -2,40 D/\text{\AA} \quad \frac{\partial \mu_{C-Cl}}{\partial d_{C-Cl}} = -1,95 D/\text{\AA}$$

valores que están de acuerdo con los encontrados para otras moléculas y que deciden de forma satisfactoria el debatido problema de los signos.

-----

BIBLIOGRAFIA

- (1) E.B. Wilson, Jr. y A.G. Wells: *J. Chem. Phys.*, 14, 578 (1946)
- (2) J. Fernandez Biarge, J. Morcillo y J. Herranz: *Anales Real Soc. Esp. Fís. Quím.* 52A, 181 (1956)
- (3) D.F. Hornig y D.C. McKean: *J. Phys. Chem.*, 59, 1133 (1955).
- (4) J. Morcillo y J. Herranz: *Anales Real Soc. Esp. Fís. Quím.*, 52A 217 (1956)
- (5) J. Morcillo, J. Fernandez Biarge y J. Herranz: *Anales Real Soc. Esp. Fís. Quím.*, 52A, 193, (1956)
- (6) J. Herranz: *Intensidades absolutas en infrarrojo de las bandas fundamentales del anhídrido sulfuroso.* (Tesis doctoral) Madrid, 1956.
- (7) G. Herzberg: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, 1ª ed. D. Van Nostrand Co., New York (1945).
- (8) T.Y. Wu: *Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules*, J.W. Edwards, Michigan (1946).
- (9) E.B. Wilson, Jr. J.C. Decius y P.C. Cross: *Molecular Vibrations*, Mc.Graw Hill Book Co. New York (1955).
- (10) W. Brügel: *Einführung in die Ultrarotspektroskopie*, Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt (1954).
- (11) Perkin-Elmer Corp. *Catalogos de los aparatos de su fabricación.*
- (12) D.G. Bourgin: *Phys. Rev.* 29, 794 (1927).
- (13) P.N. Schatz y D.F. Hornig: *J. Chem. Phys.*, 21, 1516 (1953).
- (14) E. Bartholome: *Z.f. Physik. Chem.* B23, 131 (1933).
- (15) J. Morcillo y J. Herranz: *Anales Real Soc. Esp. Fís. Quím.* 52A 207, (1956).
- (16) S. Kyropoulos: *Disc. Far. Soc.* 1, 306, (1949).
- (17) A. Magnus y E. Schmid: *Z. anorg. Chem.*, 120, 239 (1934).
- (18) H. Eyring: *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2401 (1928).
- (19) C.D. Hodgman: *Handbook of Chemistry and Physics*, Rubber, New York (1955).
- (20) H.G. Venemann: *Refrigeration theory and applications*, Nickelson & Collins, Chicago (1948).
- (21) M. Bäckström: *Kaltetechnik*, Braun, Karlsruhe, (1953).
- (22) "Kinetic" *Technical Bulletin B-2*, Wilmington, Delaware (1954) (E.I. du Pont de Nemours Co.).
- (23) A. Henne: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1200 (1937).
- (24) O. Ruff, *Chem. Ber.* 69, 299 (1936).
- (25) D.F. Eggers Jr y B.L. Crawford Jr: *J. Chem. Phys.*, 19, 1554 (1951).
- (26) S.S. Penner y D. Weber: *J. Chem. Phys.*, 19, 807 (1951).
- (27) J. Mayhood: *Spectroscopia Molecular*, 6, 40 (1957).
- (28) A. Einstein: *Phys. Z.*, 18, 121 (1917).
- (29) B.L. Crawford Jr. y H.L. Dinsmore: *J. Chem. Phys.* 18, 1682 (1950)

- (30) R.C. Golike, I.M. Mills, W.B. Person y B.Crawford Jr: J.Chem.Phys. 26, 1266 (1956).
- (31) E.L. Pace: J.Chem. Phys. 18, 881 (1950).
- (32) C.E. Decker, A.G. Meister y F.F. Cleveland: J.Chem. Phys., 19, 784, (1951).
- (33) E.K. Plyler y W.S. Benedict: J. Res. Natl. Bur. Stand., 47, 202 (1951).
- (34) S.N. Ghosh, R. Trambarulo y W. Gordy: J. Chem. Phys., 20, 605, (1952).
- (35) S.R. Polo y M.K. Wilson: J.Chem. Phys., 21, 1119 (1953).
- (36) H.J. Bernstein y G. Herzberg: J. Chem. Phys., 16, 30, (1948).
- (37) H.D. Rix: J.Chem. Phys., 21, 1075 (1953).
- (38) H. Claassen y J. R. Nielsen: J. Opt. Soc. Am. 43, 352, (1953).
- (39) Cat. American Petroleum Institute (API) spec. 714.
- (40) W.F. Edgell y C. May: J. Chem. Phys. 21, 1901, (1953).
- (41) D.H. Rank, E.R. Shull y El L. Pace: J.Chem. Phys. 18, 885 (1950).
- (42) D.A. Long y A.G. Thomas: Proc. Roy. Soc. London, 222, 130 (1954).
- (43) J.C. Decius: J.Chem.Phys., 16, 214, (1948).
- (44) R.C. Taylor: J.Chem.Phys., 22, 714 (1954).
- (45) L.S. Bartell y L.O. Brockway: J.Chem.Phys., 23, 1860 (1955).
- (46) J.P. Zietlow, F.F. Cleveland y A.G. Meister: J. Chem.Phys. 18, 1076 (1950).
- (47) L.R. Maxwell: J.Opt.Soc. Am., 30, 374 (1940).
- (48) Cfr. ref. (3).
- (49) A.D. Dickson, I.M. Mills y B. Crawford Jr., J.Chem. Phys. 27, 445 (1957).
- (50) J.W. Straley: J. Chem. Phys. 23, 2183 (1955).
- (51) N.L. Singh y J.W. Straley: J. Chem. Phys. 25, 490 (1956).
- (52) F.G. Williams, W.B. Person y B. Crawford Jr: J. Chem. Phys., 23, 179 (1956).
- (53) C.P. Smyth: Dielectric Behavior and Structure. Mc GrawHill New York 1955.
- (54) R. Rollefson y R. Havens; Phys. Rev. 57, 710 (1940).
- (55) A.M. Thorndike, J.Chem. Phys. 15, 868 (1947).
- (56) R.L. Kelly, R. Rollefson y B.S. Schurin, J. Chem. Phys., 19, 1595 (1951).