

Tesis de Posgrado

Cinética de reacciones fotoquímicas con participación de átomos y radicales libres

González, Mónica Cristina

1981

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

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

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

Cita tipo APA:

González, Mónica Cristina. (1981). Cinética de reacciones fotoquímicas con participación de átomos y radicales libres. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1693_Gonzalez.pdf

Cita tipo Chicago:

González, Mónica Cristina. "Cinética de reacciones fotoquímicas con participación de átomos y radicales libres". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1981. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1693_Gonzalez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

**CINETICA DE REACCIONES FOTOQUIMICAS CON PARTICIPACION
DE ATOMOS Y RADICALES LIBRES**

Tesis presentada para optar al título de Doctor en
Química. Orientación Químico-física

Mónica Cristina González

1981

1693

J 2

A mis PADRES

a mis amigos

Este trabajo fue realizado en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), La Plata, bajo la dirección del Doctor Enrique Castellano.

Deseo expresar mi gratitud

- Al Dr. Enrique Castellano por su constante guía y aliento en la labor realizada
- Al Profesor H. J. Schumacher por sus enseñanzas y consejos
- A la dirección del INIFTA por haberme permitido realizar este trabajo en dicho instituto
- Al CCNICET , que al concederme becas para realizar este estudio hicieron posible mi entera dedicación al mismo
- A todos aquellos , que de una u otra forma me han ayudado en la concreción de este trabajo

INDICE

INTRODUCCION	1
SISTEMA HEXAFLUOROPROPENO - CLORO	
(a) FOTOLISIS CON ILUMINACION CONTINUA.....	4
(a - 1) Aparato utilizado	5
(a - 2) Medición de la Intensidad Luminosa	10
(a - 3) Obtención y Purificación de los Reactivos Utilizados	12
(a - 4) Coeficiente de Extinción del Cloro a 436 nm	13
(a - 5) Desarrollo de una Experiencia	
(a - 5.1) Operaciones Preliminares	16
(a - 5.2) Entrada de reactivos a la cubeta de reacción	16
(a - 5.3) Iniciación y curso de la reacción	16
(a - 5.4) Consideraciones Experimentales	18
(a - 6) Resultados Experimentales	
(a - 6.1) Influencia de la Intensidad Luminosa	21
(a - 6.2) Influencia de la presión de Cloro	25
(a - 6.3) Influencia de la Presión de Hexafluoro propeno	28
(a - 6.4) Influencia de la Presión del Producto de Reacción	30
(a - 6.5) Influencia de la Presión Total	30
(a - 6.6) Influencia del Oxígeno	32
(a - 6.7) Coeficiente de Temperatura y Energía de Activación	32
(a - 6.8) Valores Experimentales de las Constantes	32
(a - 6.9) Eficiencia Cuántica	39
(a - 7) Determinación del Mecanismo de Reacción	40

(b) FOTOLISIS CON ILUMINACION INTERMITENTE

(b - 1) Teoría de Iluminación Intermitente	44
(b - 2) Métodos Experimentales	53
(b - 2.1) Elección del Sector a Utilizar	54
(b - 2.2) Tren Optico y Ubicación del Sector ...	54
(b - 2.3) Motores Empleados y Control de la Velocidad	55
(b - 3) Medición y Estabilidad de la Intensidad de Luz ..	55
(b - 4) Planificación de los Ensayos	56
(b - 5) Desarrollo de los Ensayos	60
(b - 6) Tratamiento de Datos	
(b - 6.1) Cálculo de ρ y de $\log(I_{abs}^{1/2} t_{il})$	61
(b - 6.2) Estimación de los Errores Experimentales	66
(b - 6.3) Cálculo de las Constantes de Velocidad d de las Etapas Parciales	74

SISTEMA PERFLUORO 2-BUTENO - CLORO

(c) Consideraciones Generales	84
(c - 1) Métodos Experimentales	84
(c - 2) Ensayos con Luz Continua	87
(c - 2.1) Influencia del Oxígeno	89
(c - 3) Ensayos con Luz Intermitente	
(c - 3.1) Consideraciones Experimentales	90
(c - 3.2) Cálculo de las Constantes de Reacción de las Etapas Parciales	90
CONCLUSION	94

APENDICE

(Ap.a) Curva de Presión de Vapor del 1,2 Diclorohexafluoro- propano a Bajas Temperaturas	100
---	-----

(Ap.b - 2.3) Circuit de Estabilización y Regulación de la Velocidad de Rotación	104
(Ap.b - 6.2) Error por Penumbra	108
(Ap.b - 6.3) Programa Aproximación a una Recta	143
(Ap.c - 1) Circuito del Sistema Sensor IR - Relais	149
ESPECTROS INFRARROJOS	151
ENSAYOS	
Sistema Hexafluoropropeno - Cloro	
-con iluminación continua	154
-con iluminación intermitente	190
Sistema Perfluoro 2-buteno - Cloro	
-con iluminación continua	283
-con iluminación intermitente	295
BIBLIOGRAFIA	334

MCP-A.

Guilherme

•
•
•

•
•

•
•

INTRODUCCION

Hasta el presente se han publicado un gran número de trabajos sobre estudios cinéticos de halogenaciones fotoquímicas de compuestos orgánicos en fase gaseosa . En la bibliografía (1) se encuentra abundante información sobre fotocloraciones de hidrocarburos saturados , no saturados y sus derivados halogenados sustituidos.

Una gran parte de los estudios sobre fotocloraciones de hidrocarburos no saturados , fueron realizados por el Profesor Schumacher y colaboradores . En particular se ocuparon del estudio sistemático de la fotohalogenación del etileno y sus derivados halogenados (2),(3),(4),(5),(6),(7),(8),(9),(10),(11),(12) .

La mayor parte de las fotocloraciones se estudiaron con iluminación continua , estableciéndose el mecanismo de reacción y determinándose la constante global de velocidad . La introducción del método del sector rotatorio , permitió a partir del año 1950 completar el estudio de algunas de estas reacciones observando su comportamiento bajo condiciones de iluminación intermitente . Esto permitió en la mayor parte de los casos , determinar las constantes de las reacciones parciales entre las que están comprendidas las de recombinación de radicales .

Estas últimas se han estudiado también en forma sistemática , mediante diferentes métodos experimentales . En la tabla VI puede observarse un resumen de los valores numéricos de los parámetros cinéticos mas importantes para las reacciones de recombinación de radicales , obtenidos por diferentes autores usando distintos métodos . No se conocen hasta el momento métodos teóricos aceptables para el cálculo de constantes de recombinación en función de las características estructurales (13),(14),(15) .

Prosiguiendo con el estudio sistemático de la adición de átomos de cloro sobre dobles ligaduras , en el presente trabajo se encaró el estudio de la reacción fotoquímica entre el hexafluoropropeno y cloro , y entre perfluoro 2-buteno y cloro .

De la primera no se encontraron datos en la bibliografía consultada salvo un trabajo (16) realizado por espectroscopía cinética , referente a la recombinación de radicales C_3F_6Cl y en el cual se calcula su constante de velocidad sobre la base de una serie de analogías de comportamiento con sistemas supuestamente semejantes .

De la segunda se conoce el mecanismo de la reacción con iluminación continua establecido por Schumacher y Roselli en 1963 (11).

En consecuencia , en el presente trabajo se estudió :

- El sistema hexafluoropropeno - cloro con iluminación continua . Se estableció su mecanismo , su ecuación de velocidad y la

constante global de velocidad correspondiente .

- El mismo sistema con iluminación intermitente , determinándose las constantes de las reacciones parciales .
- El sistema perfluoro 2-buteno con iluminación intermitente , determinándose las constantes de las reacciones parciales .

En ambos casos , la iluminación intermitente se obtuvo aplicando la técnica del sector rotatorio .

SISTEMA :

Hexafluoropropene (C_3F_6) - Cloro (Cl_2)

(a) FOTOLISIS CON ILUMINACION CONTINUA

En el presente trabajo los ensayos se realizaron a presiones menores a la atmosférica y a temperaturas entre 30 y 80 °C. En ese rango de temperaturas y presiones todas las especies se encuentran en estado gaseoso.

Ensayos preliminares mostraron que a temperaturas inferiores a 100 °C el perfluoropropeno y el cloro no reaccionan térmicamente en forma apreciable. Por el contrario, cuando el sistema se irradia con luz de 436 nm a temperatura y volumen constantes se observa una reacción acompañada de un descenso de la presión total.

Algunos de los ensayos preliminares realizados en exceso de cloro mostraron que la reacción concluye cuando la variación de la presión total coincide con la presión inicial del perfluoropropeno. Al cabo de estas experiencias se obtuvieron espectros infrarrojos entre 700 y 1300 cm^{-1} en un espectrofotómetro Perkin Elmer 221 con prisma de ClNa , a temperatura ambiente y utilizando celdas de vidrio Pyrex de 10 cm de longitud con ventanas de ClNa . Estos espectros mostraron exclusivamente las bandas características del 1,2-diclorohexafluoropropano ($\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2$) (17), cuyo espectro se encuentra en el apéndice (página 150)

Con el objeto de tener mas información sobre la naturaleza y cantidad de los productos de reacción se hicieron análisis cuantitativos por destilación a baja temperatura. La elección de las condiciones óptimas para su ejecución requiere el conocimiento de las curvas de presión de vapor de reactivos y productos.

En la bibliografía consultada se encontraron los datos referentes al Cl_2 y al C_3F_6 (18) pero no los correspondientes al $\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2$. De este compuesto solamente se encontró el punto de ebullición a presión normal (19), razón por la cual fue necesario medir su presión de vapor en función de la temperatura (Apéndice pág. 100). Se obtuvo la relación:

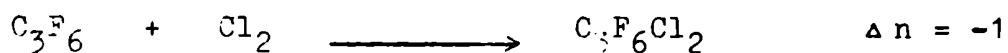
$$\log P = \frac{-1470}{T} + 7.62$$

en la que la presión está dada en torr y la temperatura en °K.

De acuerdo con estos datos y los correspondientes al Cl_2 y C_3F_6 , destilando los productos de reacción a -100 °C debe quedar como residuo el $\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2$ en forma cuantitativa ya que su presión de vapor a esta temperatura resulta de aproximadamente 0.02 torr mientras que las de cloro y las de perfluoropropeno son 13 y 7 torr respectivamente.

Se realizaron entonces algunos ensayos al cabo de los cuales se condensó el contenido del reactor y se lo destiló a -100 °C. El residuo, igual en cantidad a la disminución de la presión total, mostró en el infrarrojo exclusivamente las bandas del $\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2$.

Todas estas observaciones indican que la estequiometría de la reacción está representada por :



con la cual $\sum \Delta p = - \Delta(\text{Cl}_2) = - \Delta(\text{C}_3\text{F}_6) = + \Delta(\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2)$ en donde $\sum \Delta p$ es la disminución de la presión total, $- \Delta(\text{Cl}_2)$ y $- \Delta(\text{C}_3\text{F}_6)$ es la disminución de la presión del cloro y del hexafluoropropeno respectivamente y $+ \Delta(\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2)$ el aumento de la presión del 1,2 diclorohexafluoropropano .

De acuerdo con la estequiometría $\Delta p / \Delta t = + \Delta(\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2) / \Delta t$ es la velocidad de formación del $\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2$.

Como mostraron los ensayos preliminares se trata de una reacción con una elevada eficiencia cuántica , por lo que su velocidad es muy sensible a la presencia de impurezas. Esto obliga a usar una técnica experimental refinada y a proceder a una muy cuidadosa purificación de los reactivos .

(a - 1) APARATO UTILIZADO

Según la estequiometría , la reacción transcurre con una disminución del número total de moles. Para su estudio se eligió el método manométrico a temperatura y volumen constante , a cuyo efecto se construyó el aparato que se esquematiza en la figura I .

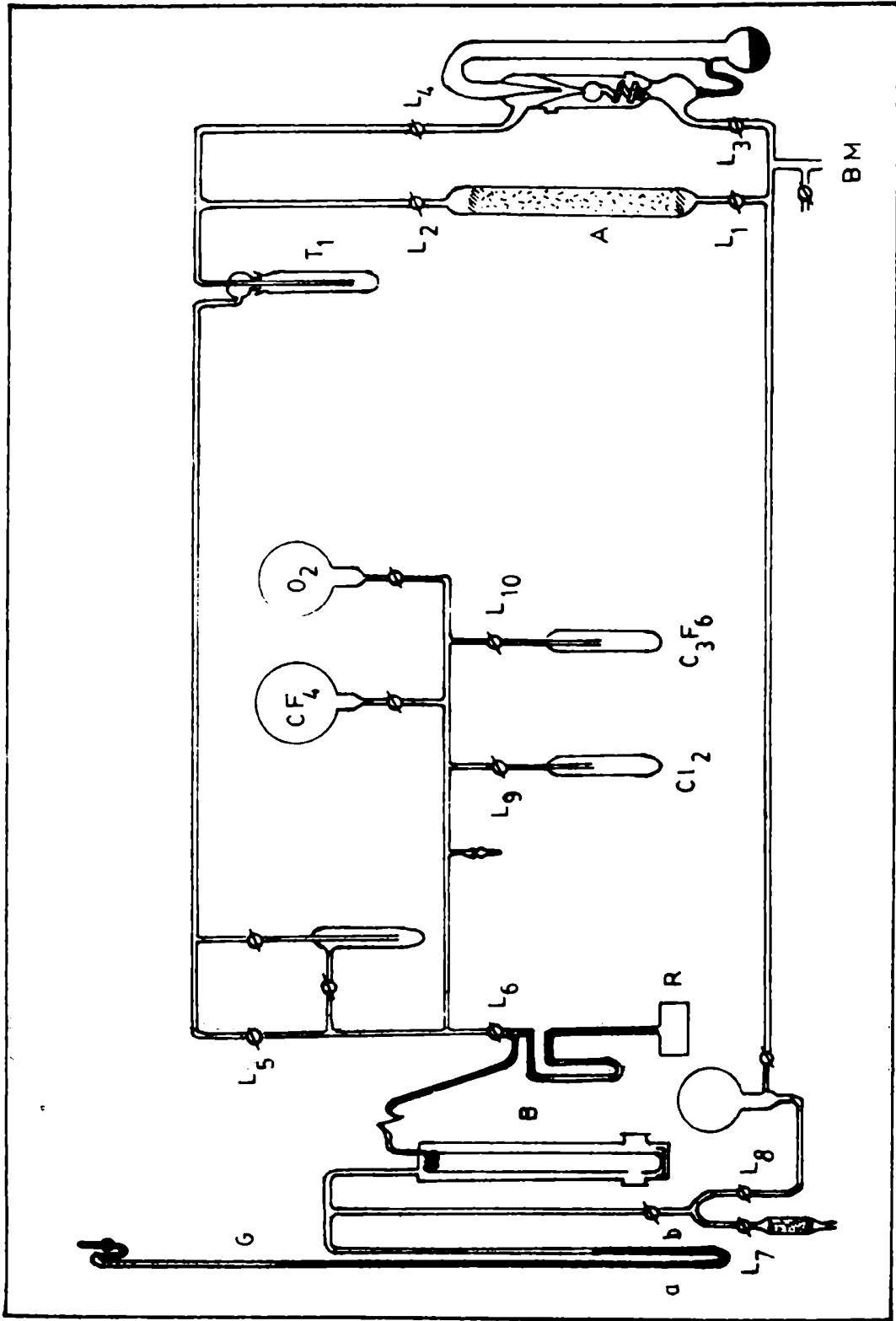
La vasija de reacción (R) es una cubeta cilíndrica de cuarzo de 5 cm de longitud y 5 cm de diámetro con ventanas frontales pulidas planas y paralelas . La cubeta se montó en un termostato de forma rectangular que presenta en sus caras anterior y posterior dos aberturas cilíndricas que coinciden con las caras frontales de la cubeta , la que se mantiene en posición mediante juntas de goma y varillas metálicas roscadas , que se fijan en las paredes del termostato . Mediante este montaje se permite el acceso de luz al sistema sin que el haz atraviese el líquido termostático y se mantiene, además , homogénea la temperatura en toda la cubeta . Esta se mantuvo constante dentro de 0.1°C mediante circulación de agua proveniente de un termostato Haake .

La celda de reacción se comunica , por una parte , por medio de una T de cuarzo a un manómetro espiral de cuarzo de Bodenstein (B) usado como instrumento de cero , complementado para ello con un manómetro de mercurio , y por otra parte , a través de una llave a la línea de reactivos y vacío .

El sistema de evacuación consiste en una bomba mecánica (B. M.) y una a difusión de vapor de mercurio . El conjunto permite obtener un vacío de alrededor de 10^{-3} torr . Las bombas están protegidas de la acción de gases condensables por la trampa T_1 enfriada a la temperatura del aire líquido y por el absorbedor A de cal sodada y cloruro de calcio .

La trampa T_1 y el absorbedor A protegen además al sistema de

FIGURA 1



los vapores de mercurio que puedan provenir de la bomba difusora y de la humedad llevada por el aire introducido al aparato .

Los reactivos perfluoropropeno y cloro se mantuvieron a la temperatura del aire líquido , en trampas de vidrio Pyrex conectadas al sistema por llaves de vidrio L_9 y L_{10} . Los gases oxígeno y tetrafluorometano se conservaron en balones de dos litros de capacidad provistos de llaves de vidrio Pyrex .

Todas las llaves de vidrio (L) se reesmerilaron y luego se lubricaron con grasa Halocarbon inerte a los compuestos halogenados . La U de cuarzo unida a la celda de reacción se utilizó para la eventual separación de productos de reacción por destilación a bajas temperaturas .

Como fuente de luz se usó un arco de mercurio de presión media Q 700 end-on , Hanau , que opera en C.A. a un régimen de 4.8 Amp y 120 Volts .

El espectro de emisión de los arcos de mercurio de presión media consiste en una serie de líneas superpuestas a un continuo de poca intensidad . Esto hace que las lámparas acopladas a un buen sistema de filtros ópticos , permitan obtener radiaciones prácticamente monocromáticas correspondientes a las longitudes de onda de la línea aislada , ya sea en el visible o en el ultravioleta , con valores de intensidad suficientemente altas como para aplicarlas al estudio de reacciones fotoquímicas .

La intensidad de la luz emitida por la lámpara depende de la relación entre la intensidad de la corriente de alimentación y la tensión entre los electrodos . Esta relación a su vez depende , en forma muy marcada , de su temperatura de funcionamiento . Por ese motivo se colocó la lámpara dentro de una caja térmicamente aislada , provista de una abertura para la salida de la luz . Una serie de orificios para ventilación dispuestos en forma conveniente permiten regular la temperatura y hacer funcionar el arco con las características intensidad-tensión recomendadas por el fabricante . La caja impide , además , que la radiación ultravioleta , de efectos perniciosos bien conocidos , pueda salir al exterior y alcanzar al operador .

La intensidad de la corriente de alimentación de la lámpara medida con el amperímetro (A) se reguló mediante un par de resistencias en paralelo (R_1) y (R_2) conectadas en serie con la misma . El voltaje de entrada se ajustó mediante un autotransformador variable Varitrans y por último , con el voltímetro (V) se midió la caída de tensión entre los electrodos de la lámpara .

En la figura II se da un esquema del circuito eléctrico .

Durante los primeros ensayos , la luz emitida por la lámpara se limitó por medio de un diafragma (D_1) de 5 mm de diámetro . Posteriormente se lo redujo a 2.5 mm . La luz que pasa , colimada por una lente (C) y filtrada por dos filtros BG12 y GG15 ambos de 2 mm de espesor (F_1 y F_2) que aislan la región de 4360 Å de

longitud de onda está finalmente limitada por otro diafragma (D_2) provisto de un obturador. Se logró de esta manera un haz de luz paralelo que llena en forma homogénea la celda de reacción.

Con el fin de impedir la entrada de luz desde el exterior a la celda de reacción, la parte del sistema entre los filtros, el obturador y la celda de reacción, se cubrieron con una caja negra.

En la figura III se muestra un esquema del sistema óptico.

Figura II : esquema del circuito eléctrico

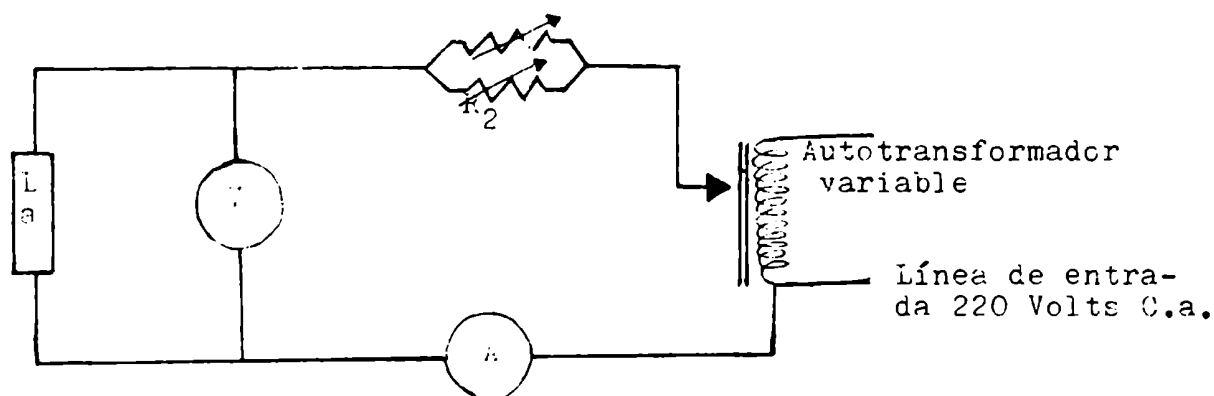
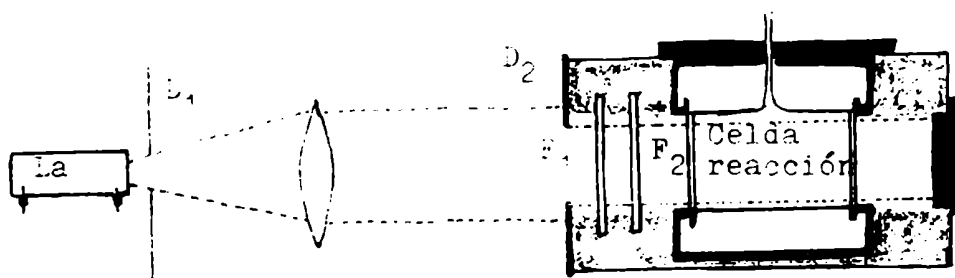
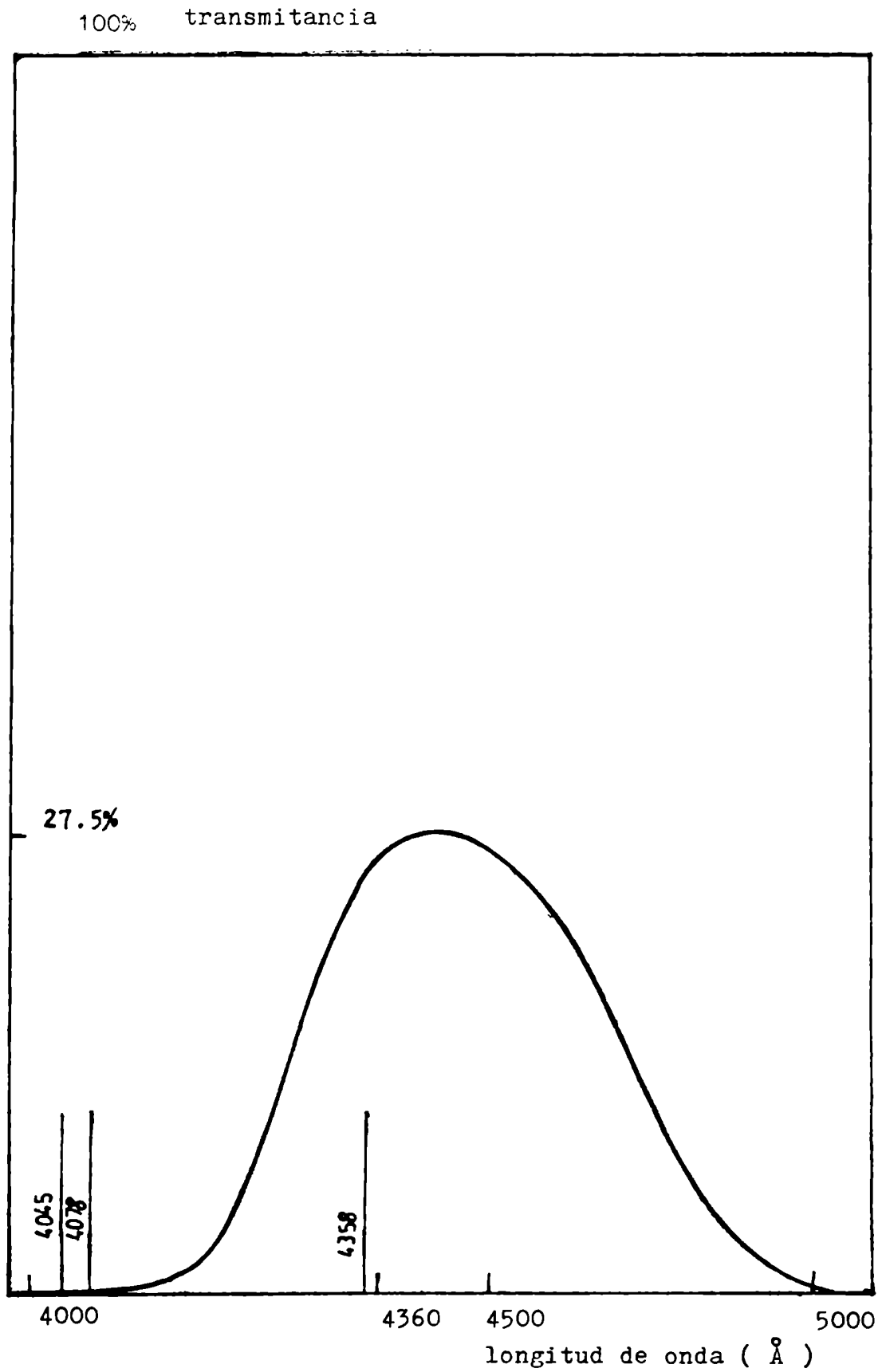


FIGURA III : Sistema óptico



El espectro de la radiación transmitida por el sistema de filtros muestra un paso de banda ancho con un máximo de transmitancia entre 4360 y 4500 \AA (figura IV). Como la única línea de emisión del mercurio en ese rango es la correspondiente a 4360 \AA , la casi totalidad de la energía transmitida corresponde a esa longitud de onda.

FIGURA IV : Espectro de transmisión del sistema de filtros BG12 y GG15 , obtenido con un espectrofómeto Cary 14 , al que se superpuso el espectro de emisión del arco de mercurio de presión media (20).

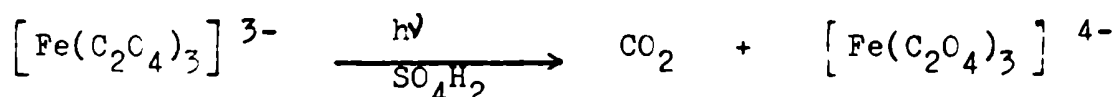


(a - 2) MEDICION DE LA INTENSIDAD LUMINOSA

La medida y control de la intensidad de luz se realizó periódicamente por actinometría química .

Con ese fin se usó el actinómetro de ferrioxalato de potasio desarrollado por Parker y Hatchard (21) .

Cuando se irradian soluciones de ferrioxalato de potasio acidificado con ácido sulfúrico en el rango de 2500 a 5770 Å , ocurren la reducción del ión férrico a ferroso y la oxidación del oxalato a anhídrido carbónico .



Este actinómetro tiene varias ventajas que justifican su utilización : la solución actinométrica tiene una alta absorción de luz en el rango de 4800 a 2537 Å ; los productos de reacción no absorben la radiación incidente ; la eficiencia cuántica varía muy poco con la concentración de reactivos y productos , con la luz incidente y con la temperatura .

El método de medida consiste en irradiar durante un tiempo determinado la solución actinométrica contenida en una celda de cuarzo de caras frontales planas y paralelas de dimensión algo mayor que la sección transversal del haz a medir y luego determinar la concentración del ión ferroso producido . Para ello al término de la fotólisis , los iones Fe^{++} formados se complejan , en presencia de un buffer , con 1-10 o-fenantrolina con quien forman un compuesto de color rojo . La absorbancia de esta solución se midió a 510 nm con un espectrofotómetro Cary 14. El número de iones Fe^{++} formados ($n_{\text{Fe}^{++}}$) se calcula usando la ley de Lambert-Beer :

$$n_{\text{Fe}^{++}} = 6.023 \cdot 10^{20} V_1 V_3 \log(I_0^* / I^*) / l \epsilon V_2 \quad (\text{a - 2.I})$$

donde : V_1 es el volumen en mililitros de la solución irradiada .

V_2 es el volumen de la parte alícuota tomada para el análisis .

V_3 es el volumen final al cual se diluye la parte alícuota .

$\log(I_0^* / I^*)$ es la absorbancia a 510 nm .

l es el camino óptico de la celda espectrofotométrica usada .

ϵ es el coeficiente molar de extinción del complejo Fe^{++} -1,10 o-fenantrolina ($1.11 \cdot 10^4$ lt cm / mol) .

Teniendo en cuenta que el cociente entre el número de iones formados y los cuantos absorbidos en la unidad de tiempo define el rendimiento cuántico ϕ se tiene :

$$I_0' = n_{\text{Fe}^{++}} / \phi t (1 - 10^{-\epsilon(A)/l}) \quad (\text{a - 2.II})$$

donde : I_0' corresponde a la intensidad de radiación incidente después de atravesar la ventana frontal anterior del actinómetro .

(A) es la concentración de la solución de ferrioxalato utilizada .

$\bar{\Phi}$ es la eficiencia cuántica de la reacción a la longitud de onda y a la concentración de ferrioxalato utilizada . Para una longitud de onda de 436 nm y una solución 0.06 M de ferrioxalato es $\bar{\Phi} = 1.11$

En las condiciones de trabajo (Sol. 0.06 M de $K_3Fe(C_2O_4)_3$, $\lambda = 436$ nm , $V_3 = 50$ ml y $V_2 = V_1$) se tiene :

$$I_0' = 5.2 \cdot 10^{18} \frac{\log (I_0^* / I^*)}{t} \quad (a - 2.III)$$

Para calcular la eficiencia cuántica de la reacción de fotocloración debe conocerse el valor de I después de la primera ventana del reactor. Este valor puede calcularse conociendo la fracción de la luz transmitida por la ventana del actinómetro , la transmitida por la ventana del reactor y midiendo con el actinómetro la intensidad delante del reactor . Para conocer la transmisión de la ventana del reactor se realizaron medidas de la intensidad delante y detrás del mismo . Se encontró que ambas ventanas transmiten el 81.9% de la luz incidente . Si se supone que ambas son idénticas , cada una transmite el 90.5% de la luz incidente.

En la ventana del actinómetro la situación es algo diferente ya que se tiene un sistema de interfases aire / cuarzo / solución . Se calcula (27) que en ese caso se transmite alrededor del 95% de la luz incidente .

El valor de I detrás de la primera ventana del reactor se puede medir con el actinómetro delante del reactor y corregir este valor por la transmisión de la ventana del actinómetro y por la del reactor :

$$I_0 = I_{\text{medida}} \frac{0.905}{0.95}$$

El valor de I_0 puede variar principalmente por tres motivos :

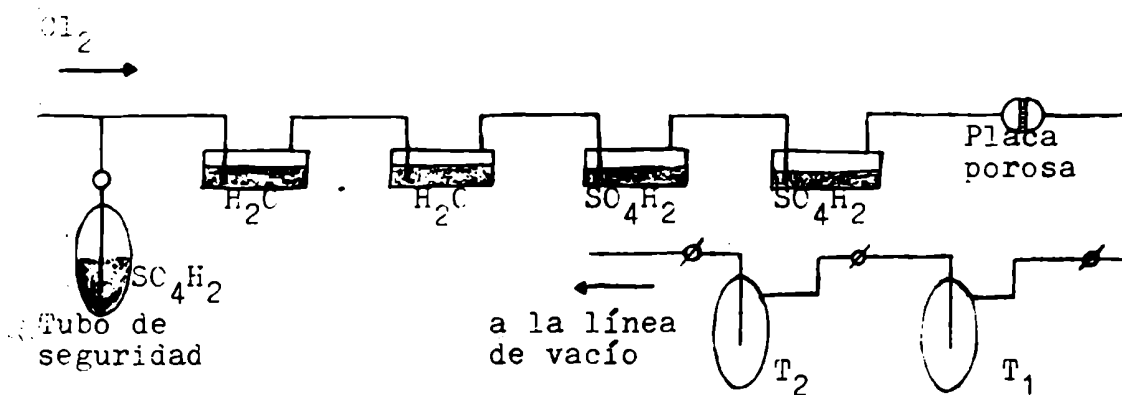
- 1) debido a cambios en la naturaleza o disposición de los elementos componentes del sistema óptico , lo que obliga a realizar actinometrías cada vez que ellos se producen.
- 2) Eventual agotamiento de la lámpara . Las lámparas de mercurio de media presión son de larga vida y , en igualdad de condiciones de funcionamiento , su emisión cambia muy poco con el tiempo . Pese a ello , periódicamente se realizaron actinometrías que se utilizaron para hacer las eventuales correcciones .
- 3) Variaciones en la tensión de alimentación de la lámpara que pueden aminorarse si se mide con frecuencia durante cada ensayo , la intensidad y tensión de alimentación y se la

corrige manual ó automáticamente . En nuestras condiciones un cambio de 0.1 Amp en la intensidad de la corriente producía en la intensidad luminosa medida con una termopila , una variación del 3% .

(a - 3) OBTENCION Y PURIFICACION DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS

CLORO : Al cloro proveniente de un cilindro Matheson 99.5% (Impurezas : N_2 - O_2 - CO_2 - H_2O - HCl) se lo purificó pasando-lo por dos absorbedores con agua a efectos de eliminar el HCl , y por dos absorbedores con ácido sulfúrico concentrado a efectos de absorber el agua arrastrada (figura V) . Se condensó el gas en la trampa T_1 a $-78^\circ C$ y a la presión atmosférica . A continuación se destiló a baja presión de la trampa T_1 enfriada a $-95^\circ C$ a la trampa T_2 a la temperatura del aire líquido ($-186 / -190^\circ C$) recojiéndose solamente la fracción media . Al cabo de las destilaciones se cerró a la llama la salida lateral de T_1 y se soldó la trampa a la línea de reactivos del aparato .

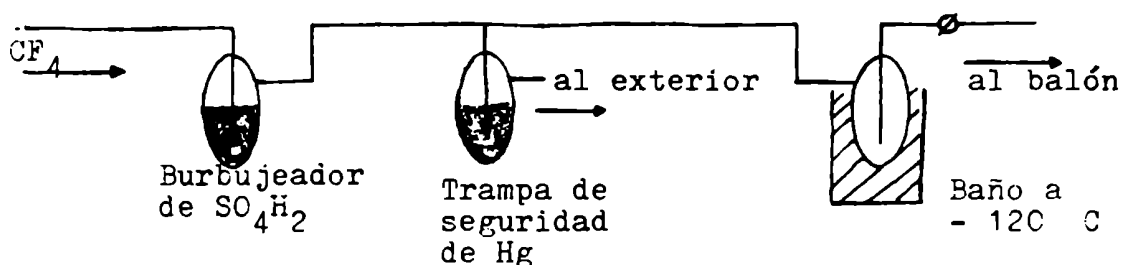
Figura V: Purificación de cloro



PERFLUOROPROPENO : El perfluoropropeno proveniente de un tubo P.C.R. (Peninsular Chemical Research - Florida - U.S.A.) 99.9% (Impurezas : aire - trazas hidrocarbonadas) , se purificó mediante destilaciones a bajas temperaturas ($-110^\circ C$) .

FLUOROMETANO : Se usó el proveniente de un tubo de la firma Matheson de 99.7% (Impurezas : humedad 15 ppm en peso) . Se lo cargó directamente del cilindro a un balón evacuado a través de un burbujeador de ácido sulfúrico , un tubo de seguridad de mercurio y una trampa enfriada a $-120^\circ C$.

Figura VI



OXIGENO : Se utilizó oxígeno proveniente de un tubo comercial de la Oxígena S.A. que se purificó por burbujeo en ácido sulfúrico concentrado y pasaje a través de una trampa enfriada a la temperatura del oxígeno líquido ($-183\text{ }^{\circ}\text{C}$).

(a - 4) COEFICIENTE DE EXTINCIÓN DEL CLORO A 436 NM

Para calcular la eficiencia cuántica de la reacción es necesario conocer el valor de la intensidad de la luz absorbida por el cloro. Esta se calculó en función del camino óptico de la celda de reacción, de la presión de cloro y de su coeficiente de extinción a 436 nm. Este último se tomó de la literatura (22) $\epsilon = 8.69 \cdot 10^{-5} \text{ (cm torr)}^{-1}$ a $29\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se confirmó experimentalmente por medida de la absorbancia del cloro a distintas presiones y a la misma temperatura en un espectrofotómetro Cary 14 usando una celda de cuarzo con un camino óptico de 10 cm.

El coeficiente de extinción se calculó a partir de la pendiente de la recta de absorbancia versus la presión de cloro (gráfico I) obteniéndose el valor $\epsilon = 8.67 \cdot 10^{-5} \text{ (cm torr)}^{-1}$ en muy buena concordancia con el anterior.

Los coeficientes de extinción expresados en (cm torr)^{-1} son dependientes de la temperatura. La relación de estos coeficientes a distintas temperaturas está dado por la ecuación :

$$\epsilon_{T_1} T_1 = \epsilon_{T_2} T_2$$

donde T son temperaturas en grados Kelvin y ϵ son los coeficientes de extinción a las temperaturas correspondientes.

En la tabla I se dan los valores correspondientes de los coeficientes de extinción a las temperaturas a las cuales se trabajó.

TABLA I

<u>T ($^{\circ}\text{C}$)</u>	<u>$\epsilon \text{ (cm torr)}^{-1}$</u>
29	$8.69 \cdot 10^{-5}$
30	$8.64 \cdot 10^{-5}$
60	$7.88 \cdot 10^{-5}$
80	$7.48 \cdot 10^{-5}$

GRAFICO I

Camino óptico = 10 cm
T = 29 °C

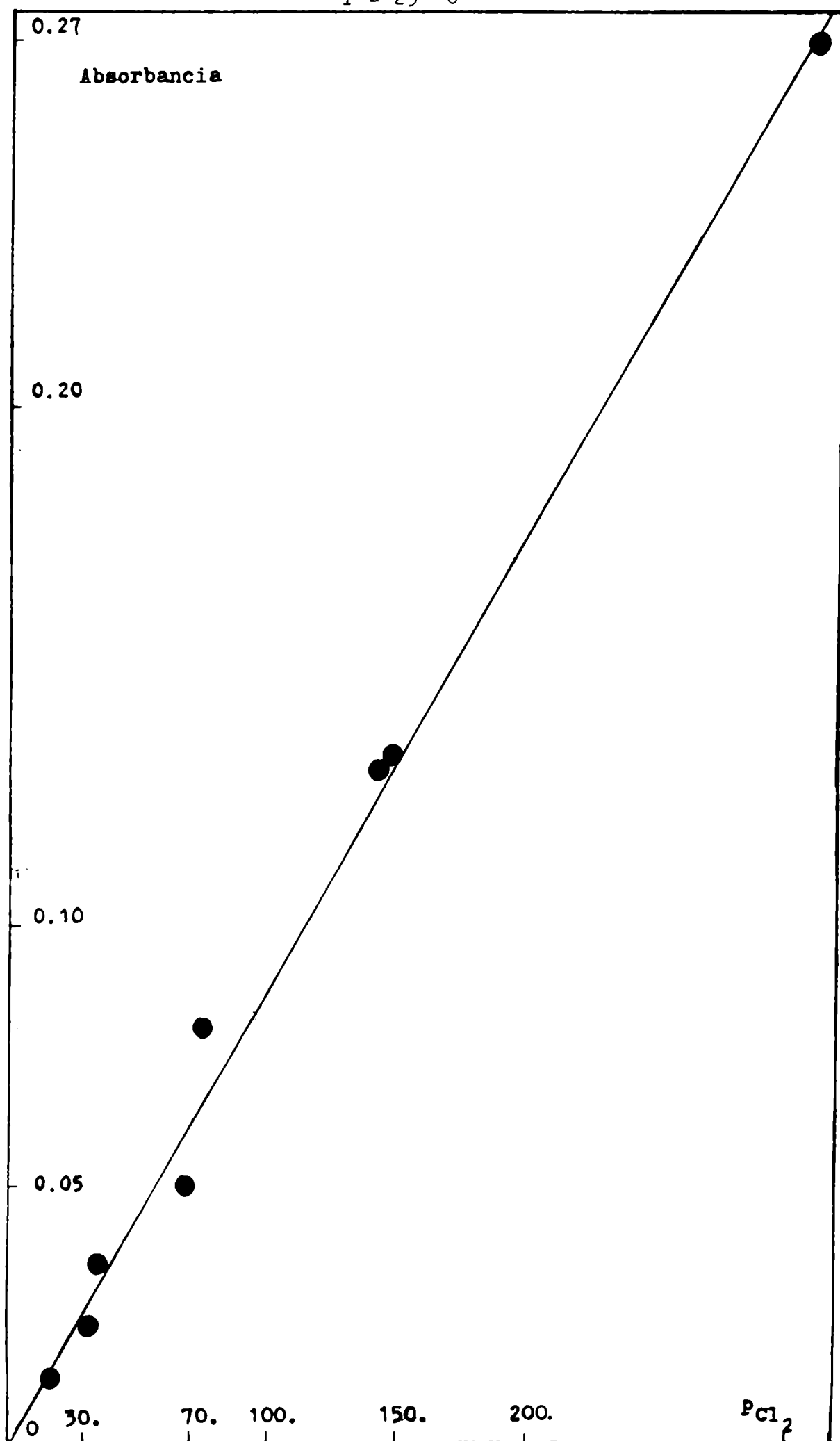
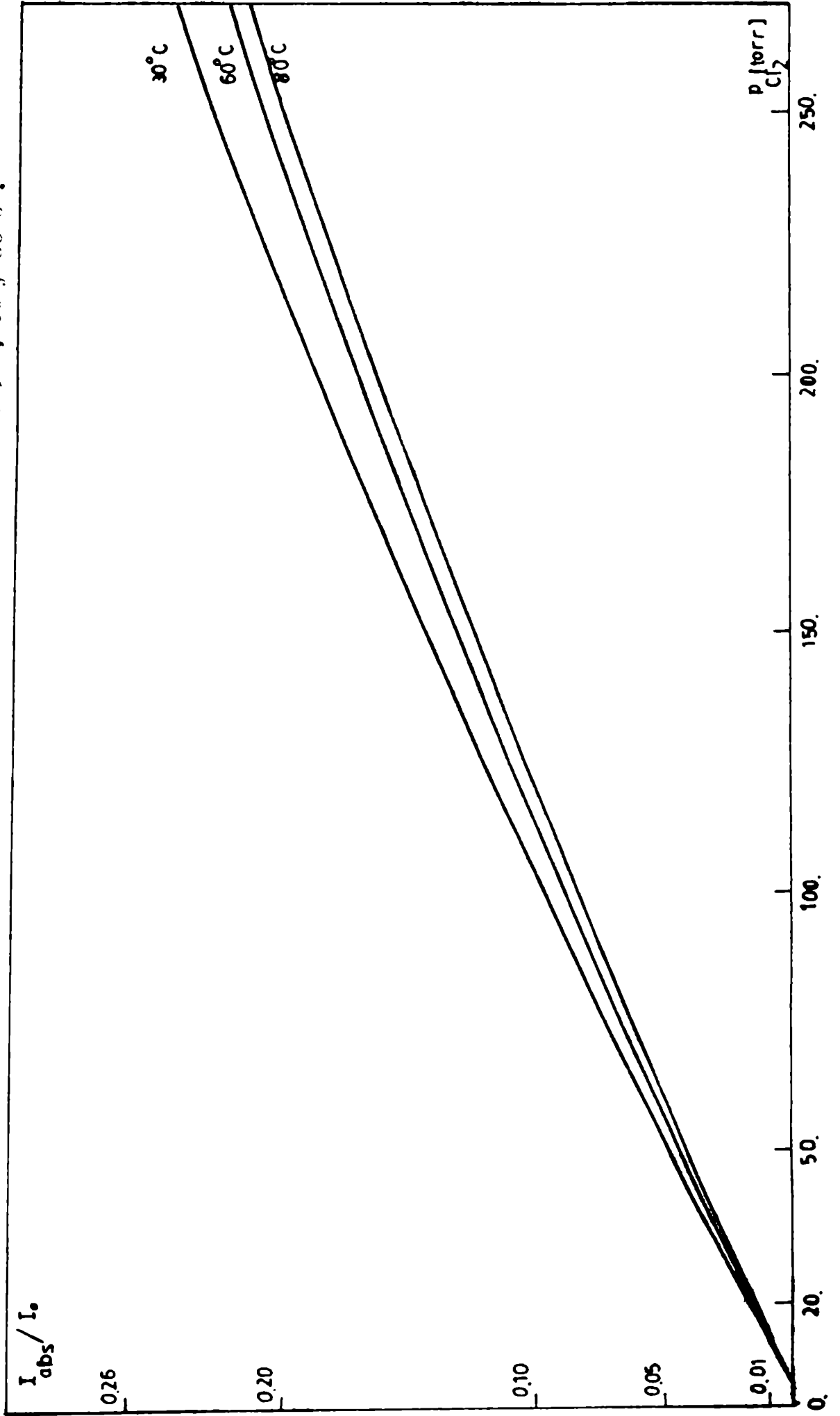


GRAFICO II : Fracción de la luz absorbida en función de la presión de cloro a 30 , 60 y 80°C .



(a - 5) DESARROLLO DE UNA EXPERIENCIA(a - 5.1) OPERACIONES PRELIMINARES

Se ajustaba la temperatura del termostato donde está alojada la celda y se medía con un termómetro graduado al 0.1 °C . Se encendía la lámpara de mercurio para que se hallara en régimen cuando se comenzara la experiencia , lo que requería de 15 a 20 minutos.

Se ajustaba la intensidad y la tensión de alimentación de la lámpara a sus valores propios y se mantenía su constancia a lo largo del ensayo .

Con un termo con aire líquido en la trampa T₁ se ponía en funcionamiento la bomba mecánica , abriendo sucesivamente las llaves L₁ , L₂ , L₅ y L₆. Luego se conectaba la bomba difusora cerrando L₂ y L₁ y abriendo L₃ y L₄ .

Alcanzado el vacío deseado , por medio de las llaves L₇ y L₈ se enfrentaban los punteros del manómetro de Bodenstein y se leía la presión de compensación en el manómetro de mercurio . Esta presión constituye el cero del Bodenstein que debe ser restado a la diferencia de lecturas obtenidas posteriormente en el manómetro de mercurio . Se cerraban entonces las llaves L₆ y L₅ .

(a - 5.2) ENTRADA DE LOS REACTIVOS A LA CUBETA DE REACCION

Los reactivos se introducían en la celda de reacción previamente evacuada y termostatizada . Con el fin disminuir el error debido al espacio muerto se cargaba en primer término el reactivo en defecto . Para ello se reemplazaba el termo en que estaba la trampa que lo contenía , por otro con alcohol enfriado a una temperatura tal que la presión de vapor del reactivo a cargar fuera algo mayor que la presión final de carga deseada . Se abría luego L₁₀ ó L₉ según se tratase de C₃F₆ o Cl₂ y luego lentamente L₆ ; por L₇ se hacía entrar lentamente , aire en el manómetro de mercurio hasta enfrentar los punteros del Bodenstein a la presión deseada . Se cerraban L₆ y L₁₀ o L₉ y se restituía el termo con aire líquido en la trampa que contenía el reactivo .

La presión leída en el manómetro de mercurio se consignaba en una plànilla de datos.

Se evacuaba luego la línea abriendo L₅ y se volvía a cerrar para cargar , con el mismo procedimiento , el reactivo siguiente.

En los ensayos en los que se utilizó oxígeno o CF₄ , estos se cargaron directamente de los balones de almacenamiento .

(a - 5.3) INICIACION Y CURSO DE LA REACCION

Se hacía incidir el haz luminoso sobre la celda de reacción , abriendo el obturador y se ponía simultáneamente en marcha el

cronómetro para medir el tiempo de reacción .

Al cabo de un tiempo de iluminación fijado adecuadamente para obtener una variación de presión de 2 a 4 torr , se cerraba el obturador . Con L_7 y L_8 se enfrentaban los punteros del Bodenstein y se dejaba constancia de las alturas de las ramas "a" y "b" del mercurio y el tiempo de iluminación .

Se repetía la operación en igual forma hasta un consumo de reactivos deseado .

Terminada la experiencia se evacuaba el recipiente de reacción. Para ello se abría lentamente L_6 y simultáneamente abriendo L_8 se evacuaba la camisa del Bodenstein . Después de evacuado el reactor se cerraban L_6 y L_5 . El aparato quedaba así preparado para una nueva experiencia .

Los datos obtenidos se consignaban en una planilla ordenada de acuerdo al siguiente esquema :

Δt	$\Sigma \Delta t$	h_a	Δh_a	h_b	Δh_b	Δp	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	p_{Cl_2}	\bar{p}_{Cl_2}
------------	-------------------	-------	--------------	-------	--------------	------------	-------------------	-----------------------	------------	------------------

en donde:

Δt es el tiempo de exposición a la luz entre una y otra lectura .

$\Sigma \Delta t$ es el tiempo total de iluminación desde el comienzo de la experiencia .

h_a es la altura en milímetros de mercurio leída en la rama "a" del manómetro (G) .

Δh_a es la diferencia de niveles en esa misma rama para cada intervalo de exposición a la luz .

h_b es la altura en milímetros de mercurio en la rama "b" de (G) .

Δh_b es la diferencia de niveles en la misma rama para cada intervalo de exposición a la luz .

Δp es la variación de presión del sistema para cada intervalo de iluminación , dada por la suma de

$$\Delta h_a + \Delta h_b$$

$\Sigma \Delta p$ es la variación de presión total desde el momento en que se inició la experiencia en torr .

$\Delta p / \Delta t$ es la velocidad media para cada intervalo de exposición a la luz dada por la disminución de presión en el tiempo en (torr/min)

p_{Cl_2} presión de cloro al tiempo $\Sigma \Delta t$, en torr .

\bar{p}_{Cl_2} es el valor medio de la presión de cloro en cada intervalo de iluminación .

Con el objeto de simplificar las planillas de datos , en los cuadros que figuran en el texto se consignan solamente :

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	k'
-------------------	-------------------	-----------------------	------

habiéndose agregado el valor de la constante de velocidad (k') en el intervalo correspondiente , calculada a partir de la ecuación de velocidad encontrada experimentalmente (sección a - 6.8).

(a - 5.4) CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES

Al elegir los métodos experimentales y planear las experiencias a realizar se tuvieron en cuenta algunos detalles cuya consideración disminuye la posibilidad de errores sistemáticos en las mediciones .

(1) Efecto Budde (23): Cuando moléculas de Cl_2 absorben radiación de 436 nm se disocian en átomos y si no existe otra vía de consumo , estos se recombinan liberando la energía equivalente a la disociación , que aparece en el sistema como calor . Como consecuencia aumenta la temperatura del sistema y si se mantiene su volumen constante se produce el consiguiente aumento de la presión total . Este aumento puede tener importancia en los métodos manométricos en los que la velocidad de la reacción se mide por variaciones en la presión total , en cuyo caso introduce errores en el cálculo de las constantes de velocidad y por consiguiente en el de las energías de activación (24), (25), (26) . Para eliminarlos , todas las lecturas de la presión deben hacerse cortando previamente la entrada de luz al sistema . En el aparato utilizado se cerraba para ello el obturador D_2 (figura III).

(2) Velocidades de reacción muy altas : Cuando se trata de reacciones exotérmicas , si la velocidad es elevada puede suceder que la energía liberada por unidad de tiempo no alcance a ser disipada por las paredes del reactor , provocando aumentos de temperatura en el sistema que se reflejan en aumentos en la velocidad de reacción debido a efectos puramente térmicos y relacionados con la energía de activación de la reacción total .

En el presente trabajo , las velocidades medidas eran en general menores de 4 mm/ min . Excepcionalmente se midieron velocidades mayores , pero las características de la reacción son tales que aún en esos casos , los valores de las constantes calculadas en esas condiciones no difieren de los valores obtenidos con velocidades menores .

(3) Cuando la intensidad de la luz absorbida aparece en la ecuación de velocidad elevada a un exponente distinto de uno , se generan errores si el haz no llena uniformemente el reactor. Esta falta de uniformidad puede deberse principalmente a dos causas :

(i) La sección transversal del haz es mucho menor que la sección frontal del reactor , en cuyo caso el error se disminuye ajustando en forma conveniente el diámetro del haz .

ii) La absorción de luz por el reactivo es grande . Esta segunda fuente de error puede analizarse teniendo en cuenta que , cuando un rayo de luz pasa a través de un medio absorbente , el

número de cuantos absorbidos por cada elemento de volumen es proporcional al producto de las concentraciones de los cuantos y de las moléculas absorbentes presentes en dicho volumen. Cuando hay una absorción apreciable, el número de cuantos absorbidos por unidad de volumen variará desde un dado valor máximo en la parte anterior de la celda a un valor mínimo en la parte posterior. De este modo, la generación de radicales y productos, sus concentraciones y la velocidad de reacción no será la misma en todo el volumen de la celda. Por ello, la velocidad encontrada experimentalmente no siempre es una medida representativa de la velocidad en cada elemento de volumen.

El problema puede tratarse por el siguiente razonamiento: La velocidad de la reacción en un elemento de volumen cualquiera, a una distancia "l" de la ventana frontal de la celda está dado por la ecuación:

$$\left. \frac{d(C_3F_6Cl_2)}{dt} \right]_{\text{local}} = \beta I_{\text{abs}}^n \quad (\text{a} - 5.4.I)$$

donde "n" = 1/2 para la reacción en estudio según lo observado en ensayos preliminares.

β es una función que incluye las concentraciones de reactivos y términos que dependen de la temperatura.

I_{abs} es la intensidad de luz absorbida, función de la distancia a que se encuentra el elemento de volumen respecto de la ventana frontal de la celda.

Trabajando bajo condiciones experimentales tales que el rayo de luz llene completamente la celda y sea uniforme en una sección perpendicular al eje óptico, la velocidad medida experimentalmente será el promedio de las velocidades locales a lo largo de la celda (27) :

$$\left. \frac{d(C_3F_6Cl_2)}{dt} \right]_{\text{medida}} = \frac{1}{l} \int_0^l \left. \frac{d(C_3F_6Cl_2)}{dt} \right]_{\text{local}} dl \quad (\text{a} - 5.4.II)$$

Si se considera que no hay difusión de radicales de un elemento de volumen a otro, la relación entre la velocidad local en la ventana posterior de la celda y la velocidad medida resultante de integrar las ecuaciones (a - 5.4.I y II) es:

$$\frac{\left. \frac{d(C_3F_6Cl_2)}{dt} \right]_{\text{medida}}}{\left. \frac{d(C_3F_6Cl_2)}{dt} \right]_{\text{local}}} = 2 \left[\frac{1}{1 - e^{-\epsilon(Cl_2)l}} \right]^{1/2} \frac{(1 - e^{-\epsilon(Cl_2)l/2})^{1/2}}{(1 - e^{-\epsilon(Cl_2)l})^{1/2}} \quad (\text{a} - 5.4.III)$$

donde ϵ es el coeficiente de extinción del cloro a la temperatura considerada .

l es la longitud de la celda de reacción .

(Cl_2) es la concentración de cloro .

Si se calcula esta relación para las condiciones experimentales a las cuales se trabajó (ie : una longitud de onda de 436 nm , una longitud de la celda de reacción de 5 cm , a una temperatura de 30 °C , para la cual corresponde un coeficiente de extinción de cloro de $8.7 \cdot 10^{-5} \text{ (torr cm)}^{-1}$ y una presión de cloro de 100 torr) se obtiene :

$$\frac{\left[\frac{d(C_3F_6Cl_2)}{dt} \right]_{\text{medida}}}{\left[\frac{d(C_3F_6Cl_2)}{dt} \right]_{\text{local}}} = 0.9998$$

Es decir que trabajando en condiciones tales que , la fracción de luz absorbida sea del orden del 10% , la velocidad local será prácticamente la misma en todo elemento de volumen , independientemente del lugar que este ocupe en el reactor .

Si se considera que la difusión de radicales dentro de la celda tiende a uniformar su concentración resulta que aún cuando la absorción sea mucho mayor del 10% , aquella igualdad subsistirá si la vida media de los radicales es suficientemente elevada .

(4) Espacio muerto . El volumen de la espiral de cuarzo del manómetro de Bodenstein y de los capilares que unen la celda de reacción con la línea de vacío (figura I) constituyen el espacio muerto , que normalmente no se encuentra a la temperatura de reacción . La pequeña cantidad de reactivos que queda retenida en este espacio produce un error en la determinación de los valores de la presión de reactivos . Este error tiene mayor importancia hacia el final de la reacción cuando la presión del reactivo en defecto es pequeña .

Las presiones iniciales de los reactivos pueden corregirse por este volumen . Para el reactivo cargado en primer término , con una presión igual a p_1 , resulta :

$$p_1^{\text{corr.}} = p_1 \left(1 + V_{e.m.} / V \right)$$

mientras que para el reactivo cargado en segundo término , con una presión $p_2 - p_1$, se tiene :

$$(p_2 - p_1)^{\text{corr.}} = p_2 - p_1 \left(1 + V_{e.m.} / V \right)$$

donde p_2 es la presión final de equilibrio luego de cargar el último reactivo .

$V_{e.m.}$ es el volumen del espacio muerto (de aproximadamente 2 cm^3).

V es el volumen de la celda (de aproximadamente 98.8 cm^3)
Esta corrección se hace innecesaria si :

- Se carga primero el reactivo en defecto , de forma de reducir las correcciones .
- Todas las uniones entre la línea de vacío y la celda , y entre esta y el manómetro de Bodenstein , tienen una longitud y un diámetro pequeño en relación con el volumen del reactor .

Para las condiciones experimentales utilizadas donde la relación $V_{e.m.} / V$ es pequeña , la corrección se hace innecesaria ya que entra dentro del orden del error cometido en la lectura de las presiones ($\Delta p = \pm 0.02 \text{ torr}$) .

(a - 6) RESULTADOS EXPERIMENTALES

Con el objeto de determinar la influencia de los distintos parámetros sobre la velocidad de reacción , establecer la ecuación correspondiente y aclarar su mecanismo , se variaron en forma sistemática :

- La intensidad luminosa en un factor 6 .
- La presión inicial de perfluoropropeno entre 20 y 200 torr.
- La presión inicial de cloro entre 15 y 150 torr .
- La presión inicial del 1,2-dicloroperfluoropropano entre 0 y 200 torr .
- La presión total adicionando CF_4 como gas inerte desde 100 hasta 350 torr .
- La presión de oxígeno , adicionando entre 5 y 10 torr .
- La temperatura entre 30 y 80°C .

(a - 6.1) INFLUENCIA DE LA INTENSIDAD LUMINOSA

Para determinar la influencia de la intensidad de la luz absorbida sobre la velocidad de la reacción , se realizaron ensayos en los que se mantuvieron constantes todos los parámetros del sistema con excepción de la luz incidente , que se varió desde $1.0 \cdot 10^{16}$ cuantos/min. hasta $6.21 \cdot 10^{16}$ cuantos/min.

En estas condiciones se cumple :

$$\frac{v_1}{v_2} = \left[\frac{I_1}{I_2} \right]^x \quad (\text{a - 6.1.I})$$

en donde v_1 y v_2 son las velocidades de reacción cuando las intensidades luminosas son I_1 e I_2 y "x" es el exponente al que aparece elevada la intensidad de la luz absorbida en la respectiva ecuación de velocidad .

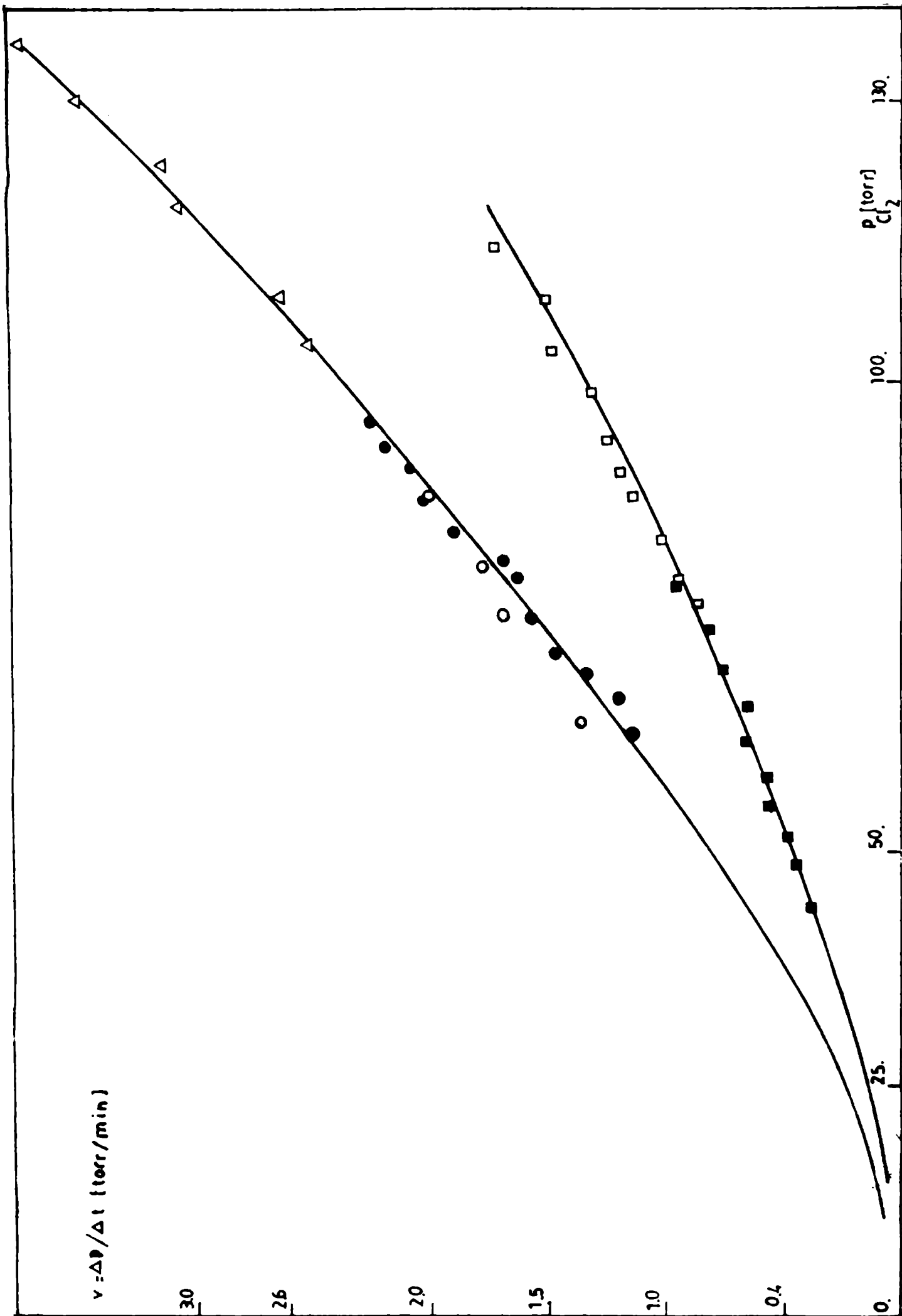
Para determinar "x" se graficó para cada valor de la intensidad de la luz incidente , la velocidad de la reacción en función de la presión de cloro . Cada una de las curvas resultantes permite obtener para una dada presión e intensidad de luz incidente ,

GRAFICO III :

Influencia
de la in-
tensidad
luminosa

Ensayo

- 54
- 55
- 50
- 56
- △ 53



P. L. P. W.

GRAFICO IV :

Influencia de la intensidad de luz ; Ensayo 112

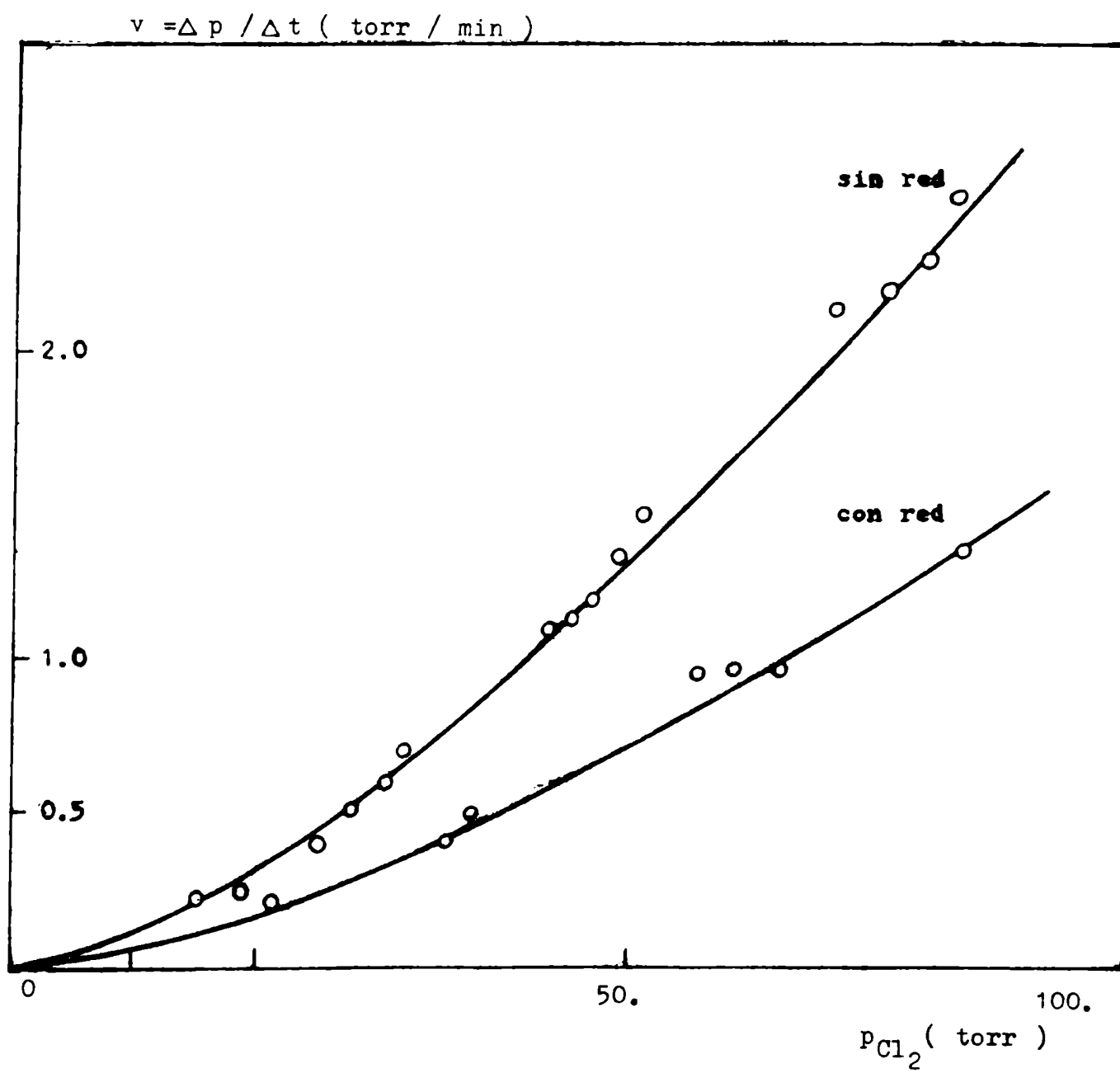
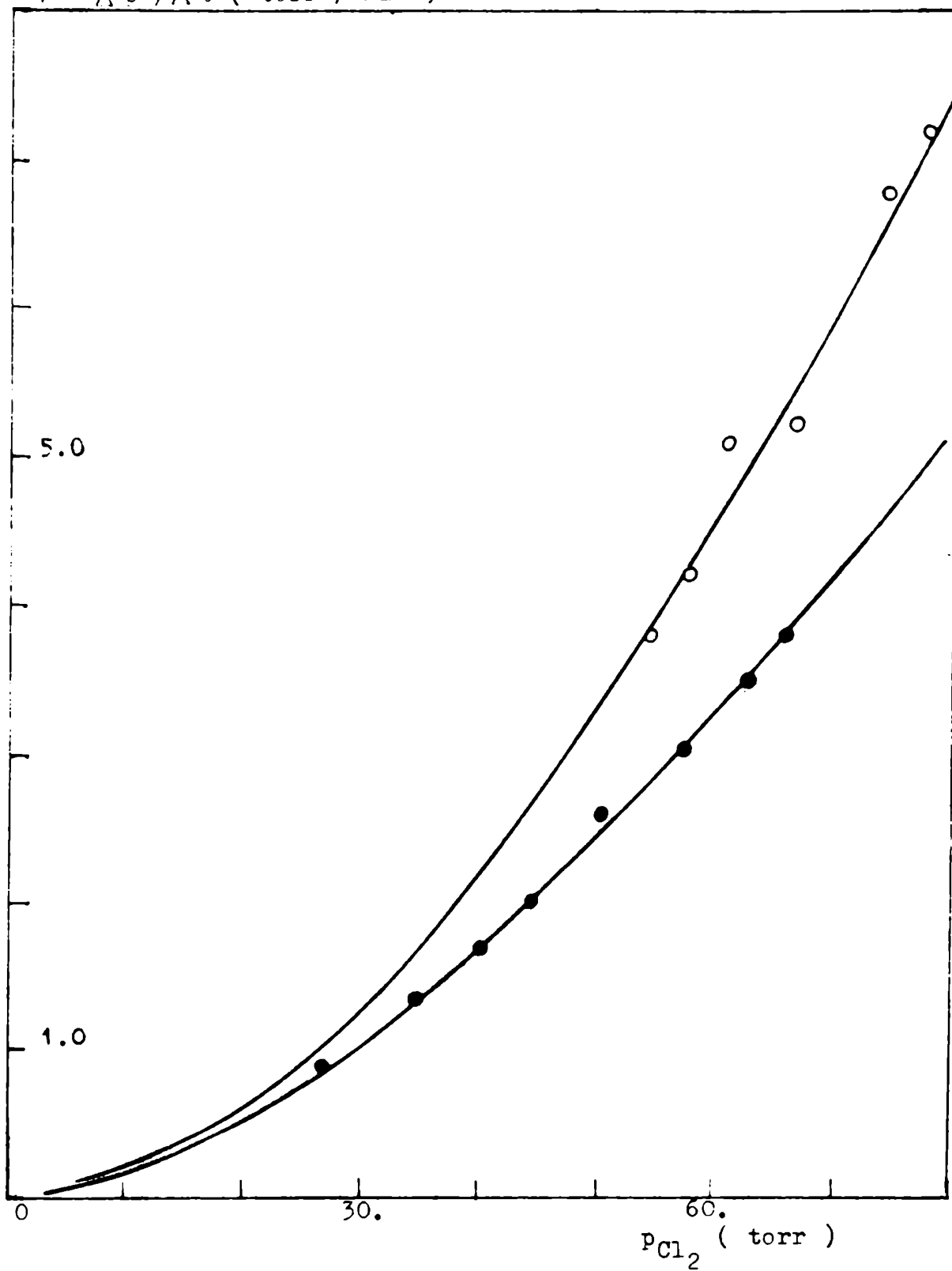


GRAFICO V :

Influencia de la intensidad luminosa

Ensayo 87 ○ $I_0 = 6.21 \cdot 10^{16}$ cuantos/min $T = 60^\circ\text{C}$ Ensayo 91 ● $I_0 = 3.29 \cdot 10^{16}$ cuantos/min $T = 60^\circ\text{C}$ $v = \Delta p / \Delta t$ (torr / min)

la velocidad de reacción correspondiente , libre de fluctuaciones .

La intensidad de luz se varió de dos maneras distintas :

(1) Interponiendo en el camino del haz luminoso una malla de alambre ennegrecido calibrada , que transmite un 32,4% de la luz incidente , en cuyo caso :

$$\frac{v_1}{v_2} = \left[\frac{I_1}{I_2} \right]^x = \frac{v_{\text{sin malla}}}{v_{\text{con malla}}} = \left[\frac{1}{0.324} \right]^x$$

En el gráfico III se representan los resultados de los ensayos 54-55 realizados con red y los ensayos 50-53-56 realizados sin red. En el gráfico IV se representan los correspondientes al ensayo 112 .

(2) Cambiando el diafragma D_1 por otro de 2.5 mm de diámetro.

En el gráfico V se representan los resultados correspondientes a los ensayos 87 y 91 tomados como ejemplo del cálculo realizado . Si se elige una presión de 60 torr , se obtiene a partir del gráfico , una velocidad $v_1 = 3.3$ torr / min para una intensidad incidente $I_1 = 3.29 \cdot 10^{16}$ cuantos / min y $v_2 = 4.55$ torr / min para $I_2 = 6.21 \cdot 10^{16}$, del cual resulta $x = 0.505$.

De estas series de ensayos se obtiene $x = 0.50 \pm 0.03$ de lo cual se deduce que la velocidad de la reacción depende de la raíz cuadrada de la luz absorbida .

(a - 6.2) INFLUENCIA DE LA PRESION DE CLORO

La influencia de la presión de cloro se determinó realizando dos series de ensayos , una con $I_0 = 1.08 \cdot 10^{16}$ cuantos / min y otra con $I_0 = 2.52 \cdot 10^{16}$ cuantos / min , en las que se mantuvieron constantes todas las variables del sistema con excepción de la presión inicial del halógeno .

Esas series fueron :

- (i) $I_0 = 1.08 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
- | | | |
|----------|-----|--|
| C_3F_6 | i | = 50 torr |
| Cl_2 | i | = 15 torr (ensayos 50-52) |
| | | 25 torr (ensayos 45-48) |
| | | 50 torr (ensayos 46-47) |
| | | 100 torr (ensayos 49-51-56-59-61-73) |
| | | 150 torr (ensayo 53) |
- (ii) $I_0 = 2.52 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
- | | | |
|----------|-----|---------------------------|
| C_3F_6 | i | = 50 torr |
| Cl_2 | i | = 50 torr (ensayo 103) |
| | | 80 torr (ensayos 98-99) |
| | | 100 torr (ensayo 104) |
| | | 115 torr (ensayo 101) |
| | | 160 torr (ensayo 105) |

GRAFICO VI :

Influencia de la presión de cloro

Ensayos correspondientes a la serie (i)

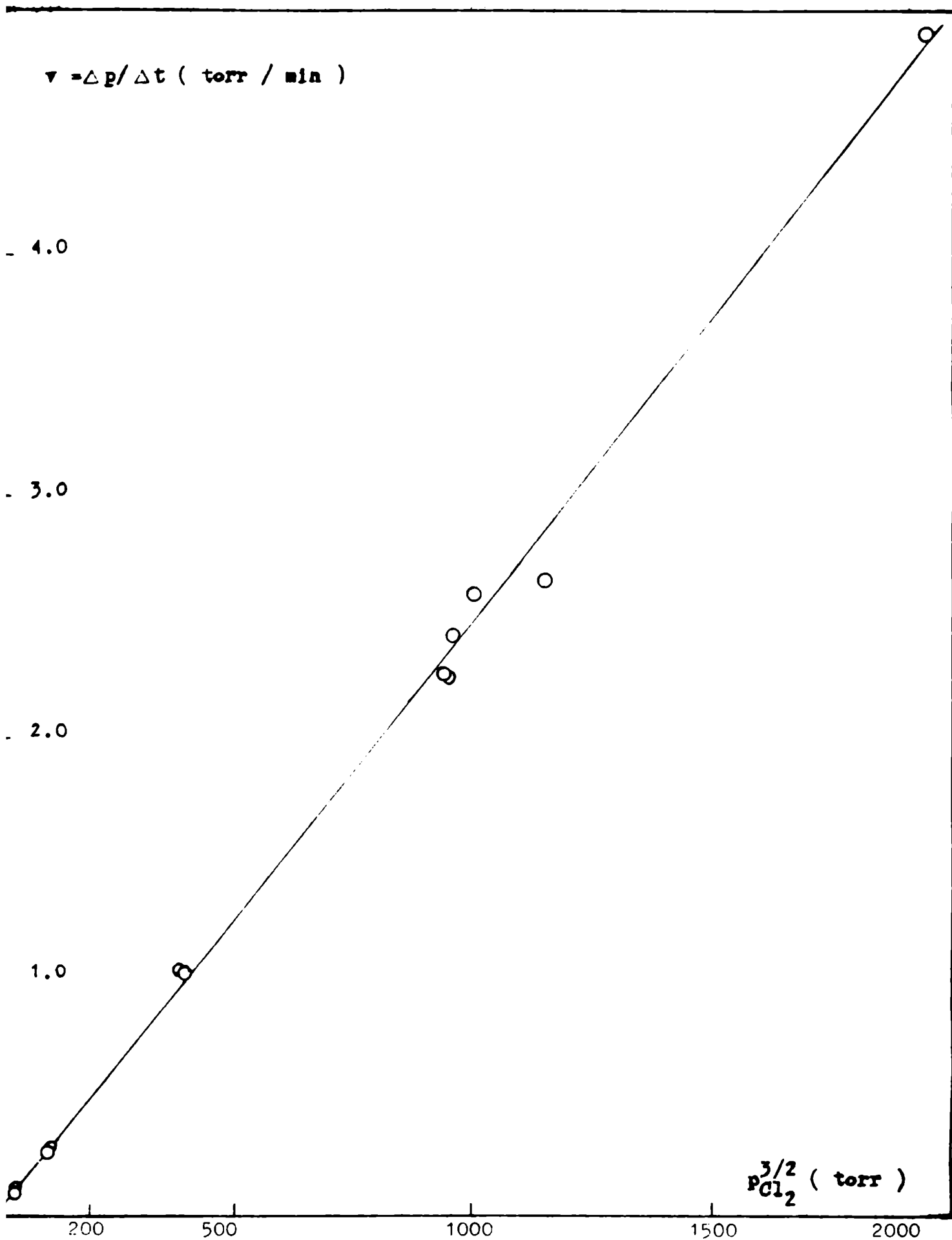
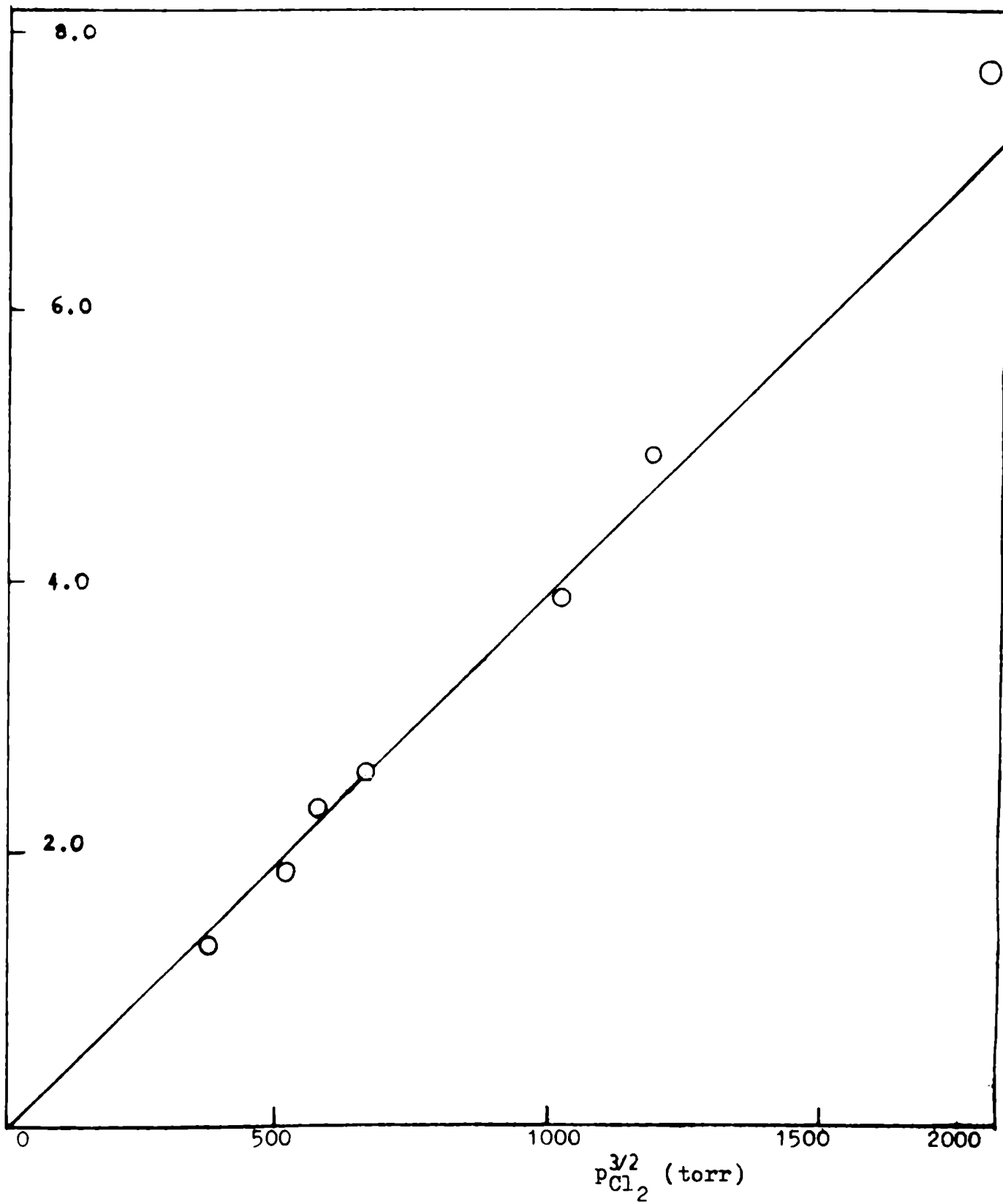


GRAFICO VII :

Influencia de la presión de cloro

Ensayos correspondientes a la serie (ii)

$$v = \Delta p / \Delta t \text{ (torr / min)}$$



No se realizaron ensayos con presiones de cloro mayores de 150 torr porque la reacción se volvía demasiado rápida para hacer medidas correctas .

Puede verse en los gráficos VI y VII correspondientes a las series (i) y (ii) respectivamente que la dependencia de la velocidad de reacción es función lineal de la presión de cloro según :

$$v = f (p_{Cl_2}^{3/2}) \quad (a - 6.2.I)$$

Como el cloro es la única sustancia que absorbe la luz incidente a 436 nm y se encontró en (a - 6.1) que la velocidad de reacción dependía de la raíz cuadrada de la intensidad de luz absorbida , se tiene que la relación $v / j_{abs}^{0.5}$ es función lineal de la presión de cloro .

(a - 6.3) INFLUENCIA DE LA PRESION DE PERFLUCROPROPENO

En la misma forma que para el Cl_2 , se estudió la influencia de la presión del perfluoropropeno . Se realizaron las siguientes series de ensayos :

- (i) $I_0 = 1.1 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 Cl_2 i = 50 torr
 C_3F_6 i = 20 torr (ensayo 57)
 50 torr (ensayos 46-47)
 200 torr (ensayo 58)
- (ii) $I_0 = 2.55 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 Cl_2 i = 100 torr
 C_3F_6 i = 50 torr (ensayo 104)
 200 torr (ensayo 107)

Los resultados de estas mediciones se representan en los gráficos VIII y IX . En ensayos realizados hasta conversión total del C_3F_6 , por ejemplo el ensayo 100 , que se da a continuación , se observa la constancia de k' a lo largo de todo el ensayo :

ENSAYO 100

$T = 30.0 \text{ } ^\circ\text{C}$

$I_0 = 2.61 \cdot 10^{16}$ cuantos/min

C_3F_6 i = 30.5 torr

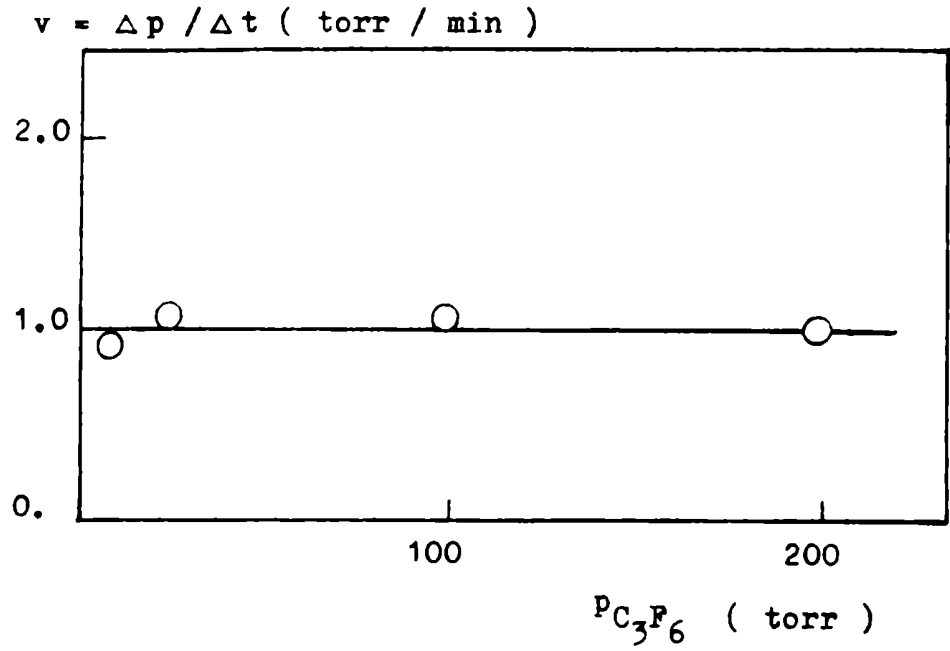
Cl_2 i = 77.9 torr

$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	\bar{p}_{Cl_2}	$\bar{p}_{C_3F_6}$	$k'(\text{min})^{-1}$
1'	2.8	76.5	29.1	0.135
3'	8.1	72.45	25.05	0.138
4'	10.6	68.55	21.15	0.142
5.08'	12.9	66.15	18.75	0.126
7.08'	16.8	63.05	15.65	0.125
8.08'	18.7	60.15	12.75	0.130
10.58'	23.0	57.05	9.65	0.128
12.08'	25.4	53.70	6.3	0.130
13.58'	27.7	51.35	3.95	0.133

GRAFICO VIII :

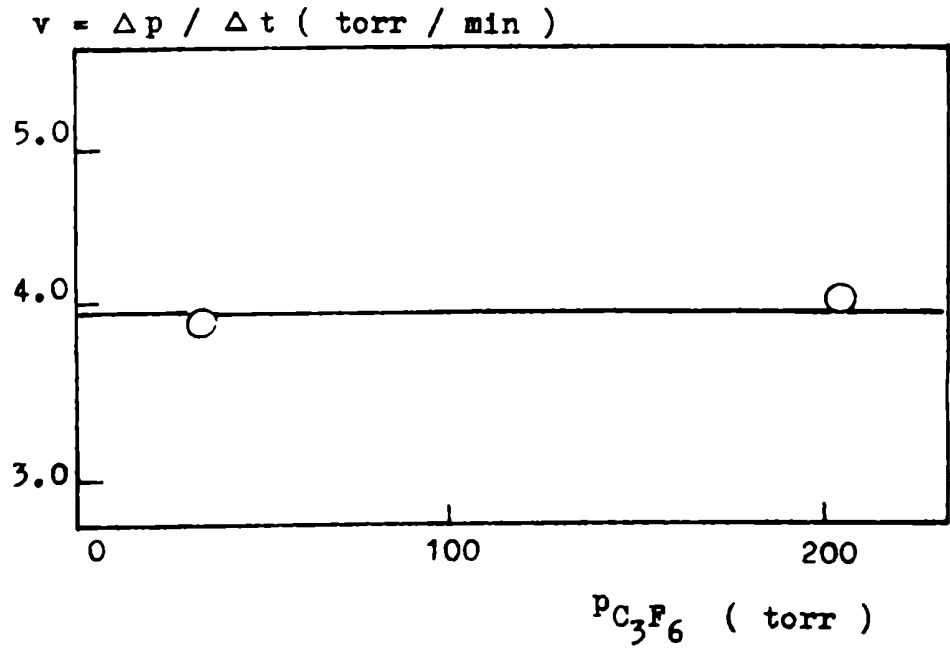
Influencia de la presión de perfluoropropeno

Ensayos correspondientes a la serie (i)

GRAFICO IX :

Influencia de la presión de perfluoropropeno

Ensayos correspondientes a la serie (ii)



De los ensayos realizados se deduce que dentro de las condiciones experimentales ($C_3F_6 \geq 3$ torr), la velocidad de reacción no depende de la presión del C_3F_6 .

(a - 6.4) INFLUENCIA DE LA PRESION DEL PRODUCTO DE REACCION

Para analizar la influencia de la presión del $C_3F_6Cl_2$, se realizaron ensayos en los que no se eliminó de la celda el producto de reacción obtenido en una experiencia anterior. Para ello se realizó un ensayo preliminar en exceso de cloro, el que se sometió a la acción de la luz hasta que todo el C_3F_6 se hubo consumido, eliminándose los reactivos remanentes mediante destilación a $-120^\circ C$, quedando en el reactor el 1,2-diclorohexafluoropropano. Se agregaron luego C_3F_6 y Cl_2 a las presiones deseadas y se realizó un nuevo ensayo.

Se realizaron las siguientes series de ensayos:

- (i) $I_0 = 1.1 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 C_3F_6 $_i = 55$ torr
 Cl_2 $_i = 110$ torr
 $C_3F_6Cl_2$ $_i = 0$ torr (ensayo 61-56)
 112 torr (ensayo 59)
 197 torr (ensayo 60)
- (ii) $I_0 = 2.55 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 C_3F_6 $_i = 110$ torr
 Cl_2 $_i = 80$ torr
 $C_3F_6Cl_2$ $_i = 0$ torr (ensayos 109-112)
 100 torr (ensayo 108)

De estos ensayos y teniendo en cuenta la independencia de la velocidad con la presión total (sección a - 6.5) puede deducirse que la velocidad de la reacción es independiente de la presión del producto 1,2-diclorohexafluoropropano (gráficos X y XI).

(a - 6.5) INFLUENCIA DE LA PRESION TOTAL

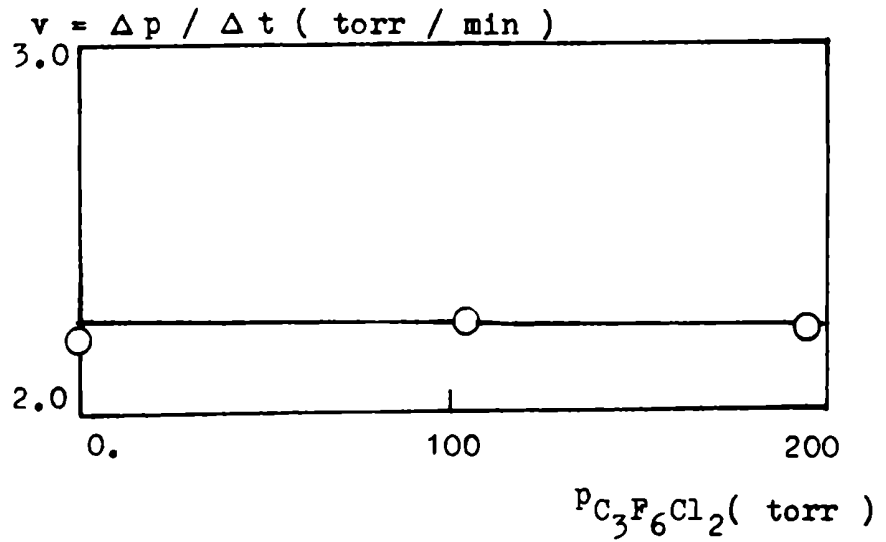
Se determinó la influencia de la presión total realizando una serie de ensayos en los que se mantuvieron constantes todas las variables del sistema con excepción de la presión total, que se varió por agregado de CF_4 como gas inerte. Se usaron hasta 350 torr de CF_4 .

- (i) $I_0 = 1.1 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 C_3F_6 $_i = 50$ torr
 Cl_2 $_i = 50$ torr
 CF_4 $_i = 0$ torr (ensayo 47)
 350 torr (ensayo 78)
- (ii) $I_0 = 1.1 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 C_3F_6 $_i = 45$ torr
 Cl_2 $_i = 90$ torr

GRAFICO X :

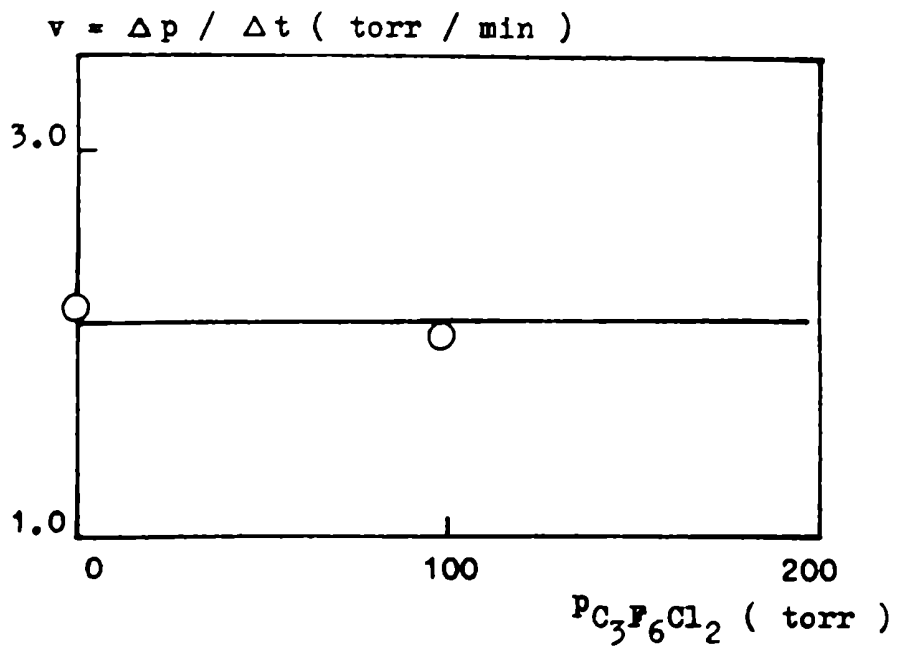
Influencia de la presión del producto de reacción

Ensayos correspondientes a la serie (i)

GRAFICO XI :

Influencia de la presión del producto de reacción

Ensayos correspondientes a la serie (ii)



$$CF_4 \text{ i} = \begin{array}{l} 0 \text{ torr (ensayo 49)} \\ 290 \text{ torr (ensayo 79)} \\ 310 \text{ torr (ensayo 76)} \end{array}$$

Esta serie de ensayos está representada en el gráfico XII .
Puede observarse en estos , que la velocidad de reacción es independiente de la presión total .

(a - 6.6) INFLUENCIA DEL OXIGENO

Para estudiar el efecto del oxígeno se realizó una serie de ensayos a 30 °C en donde se cargaron primero los reactivos perfluoropropeno y cloro y luego diversas presiones de oxígeno . Pudo observarse que en presencia de oxígeno , la reacción de fotocloración del perfluoropropeno se inhibe , produciéndose la reacción de oxidación del perfluoropropeno sensibilizada por cloro . En ensayos preliminares se observó que esta oxidación no se produce en ausencia de luz .

Los espectros infrarrojos obtenidos mostraron como productos de reacción al fluoruro de carbonilo (COF_2) , fluoruro de trifluor acetilo (CF_3COF) y uno o más productos no identificados con bandas de absorción en 1897 cm^{-1} (intensa) , 1315 , 1250 (muy intensa) , 1175 (debil) , 1145 , 1122 , 1095 y 1029 (debil) . La banda a 1897 cm^{-1} indicaría que probablemente este producto es oxigenado y tiene un grupo carbonilo . En la reacción , prácticamente no se consume Cl_2 .

(a - 6.7) COEFICIENTE DE TEMPERATURA Y ENERGIA DE ACTIVACION

Se estudió el efecto de la temperatura realizando ensayos a 30 , 60 y 80 °C .

Con los valores medios de la constante de reacción (\bar{k}) para las distintas temperaturas (cuya interpretación y cálculo se dan en la sección siguiente) , se representaron los valores de $\log k$ versus la inversa de la temperatura (gráfico XIII) . Los puntos , dentro de los errores experimentales , están sobre una recta , con cuya pendiente se calcula para el coeficiente de temperatura el valor $k_{T+10} / k_T = 1.20$. Al coeficiente de temperatura calculado le corresponde una energía de activación aparente de 3.6 kcal / mol .

(a - 6.8) VALORES EXPERIMENTALES DE LAS CONSTANTES

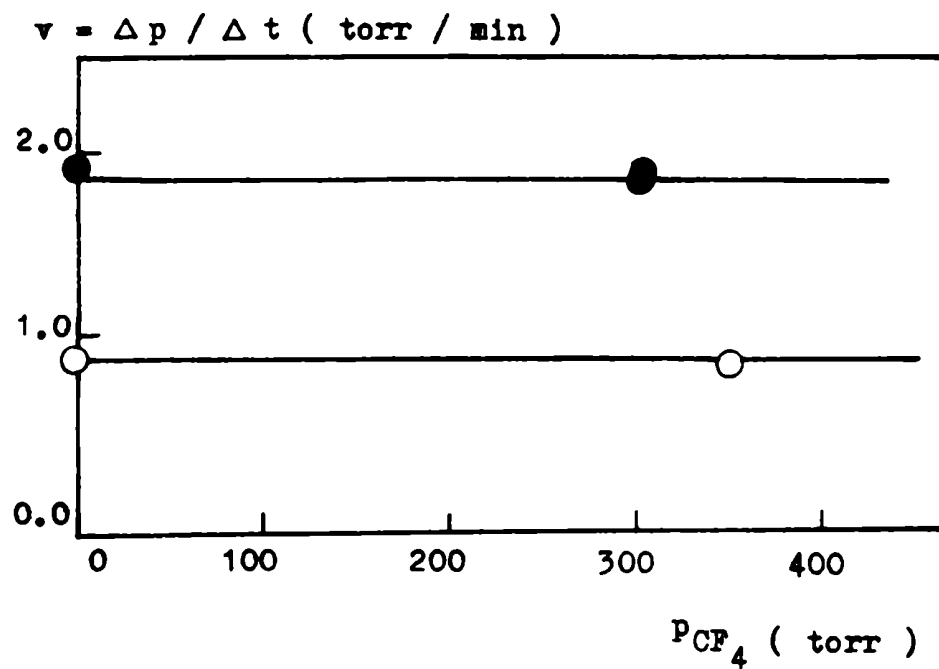
Las observaciones acumuladas en las experiencias anteriormente descritas permiten establecer que la velocidad de reacción está dada por la ecuación :

$$\frac{d p}{d t} = k (Cl_2) I_{abs}^{1/2} = k' (Cl_2) g^{1/2} \quad (a - 6.8.I)$$

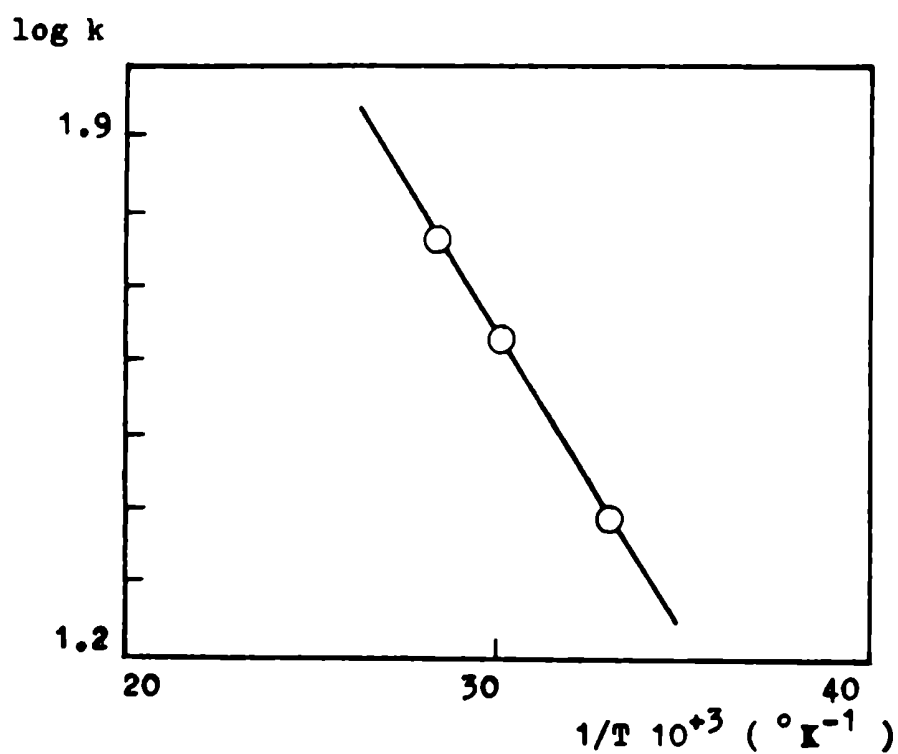
donde $k' = k I_0^{1/2}$ (a - 6.8.II) y "g" es la fracción de la luz

GRAFICO XII :Influencia de la presión de CF_4

Ensayos serie (i) ○ ; Ensayos serie (ii) ●

GRAFICO XIII :

Influencia de la temperatura



incidente absorbida por el cloro . Expresando $\Delta p / \Delta t$ en torr / min y (Cl_2) en torr , resulta $(k') = \text{min}^{-1}$.

Con la ecuación (a - 6.8.I) y utilizando los valores experimentales se calculó la constante de velocidad k' punto por punto a lo largo de los ensayos . Como ejemplo práctico del cálculo de k' , transcribimos el que corresponde al ensayo 102 . En las condiciones del trabajo :

ENSAYO 102

T = 30 ° C		$C_3F_6 \text{ } i = 41.7 \text{ torr}$			
$I_0 = 2.47 \cdot 10^{16} \frac{\text{cuantos}}{\text{min}}$		$Cl_2 \text{ } i = 66.2 \text{ torr}$			
$\Sigma \Delta t$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$	\bar{p}_{Cl_2}	$g^{1/2}$	k'
2'	3.7	1.85	64.35	0.25	0.115
4'	7.3	1.80	60.7	0.243	0.122

En los dos primeros minutos de iluminación se obtuvo una variación total de presión de 3.7 torr y $\Delta p / \Delta t = 1.85 \text{ torr/min}$, se consumieron 3.7 torr de Cl_2 y la presión de cloro bajó a 62.5 torr , su valor medio en el intervalo fue de 64.35 torr . A esta presión la fracción de luz absorbida es de 0.25 . Por lo tanto $k' = 0.115 \text{ min}^{-1}$. Por el mismo procedimiento se calculó el valor 0.122 del intervalo siguiente y así para todos los restantes . Se calculó luego , el valor medio de k' para cada ensayo (k'_m) .

Para un mismo ensayo , las constantes de velocidad k' calculadas punto a punto tienen un apartamiento del valor medio k'_m menor que el 10% . Los valores de k' dependen de la intensidad de la luz incidente y cuando esta se cambia , aquellas lo hacen de acuerdo con la ecuación (a - 6.8.II) .

La tabla II reúne todos los ensayos realizados con luz continua habiendo anotado para cada ensayo las presiones iniciales de los reactivos , la temperatura e intensidad de la luz incidente , los valores de k' en min^{-1} para cada intervalo y la constante media "k" del ensayo en $(l \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1})^{1/2}$. Esta última constante calculada según la relación :

$$k (l \text{ / mol seg})^{1/2} = \frac{k'_m (\text{min}^{-1})}{I_0 (\text{cuantos/min})^{1/2}} \cdot 3.139 \cdot 10^{10}$$

(a - 6.8.III)

donde el factor $3.139 \cdot 10^{10}$ es el resultado del conjunto de transformaciones necesarias para expresar k en unidades de $(l \text{ / mol seg})^{1/2}$.

Puede observarse que para distintas presiones de reactivos , productos y gases inertes , y para distintas intensidades de luz incidente y una misma temperatura , los valores de k se mantienen constantes dentro del error experimental .

En la tabla se han calculado los valores medios de la constan-

TABLA II
ENSAYO

	ENSAYO	T (°C)	C ₃ F ₆ ¹ (torr)	Cl ₂ ¹ (torr)	C ₃ F ₆ Cl ₂ ¹ (torr)	CF ₄ ¹ (torr)	I ₀ · 10 ⁻¹⁶ (cuantos / min)	k ($\frac{\text{lt}}{\text{mol seg}}$) ^{1/2}
Influencia de la intensidad luminosa	73	30.0	50.9	96.0	1.1	24.2
	184		47.8	80.3	1.35	23.8
	99		43.9	78.8	2.63	24.8
	113	30.0	46.6	53.9	3.13	23.15
	103		45.0	53.3	2.45	22.95
47		52.1	54.5	1.1	24.4	
Influencia de la de la presión de cloro	115	30.0	73.5	108.0	3.13	24.3
	101		57.7	115.1	2.47	24.45
	61		53.0	112.0	1.011	25.3
	52	30.0	53.9	15.2	1.03	24.0
50		52.4	15.8	0.93	24.1	
48		49.2	24.7	1.1	23.7	
45		50.5	26.4	1.1	23.95	
47		52.1	54.5	1.1	24.4	
46		50.3	56.2	1.1	25.9	
184		47.8	80.3	1.35	23.8	
73		50.9	96.0	1.1	24.2	
51		49.1	97.7	1.03	23.8	

ENSAYO	T (°C)	C ₃ F ₆ i (torr)	Cl ₂ i (torr)	C ₃ F ₆ Cl ₂ i (torr)	CF ₄ (torr)	I _o · 10 ⁻¹⁶ ($\frac{\text{cuantos}}{\text{min}}$)	k ($\frac{\text{lt}}{\text{mol seg}}$) ^{1/2}
49	30.0	43.4	101.1	• • •	• • •	1.1	24.55
56		45.8	101.9	• • •	• • •	1.1	24.7
61		53.0	112.0	• • •	• • •	1.01	25.3
53		44.6	157.6	• • •	• • •	1.03	24.55
103	30.0	45.0	53.3	• • •	• • •	2.45	22.95
113		46.6	53.9	• • •	• • •	3.13	23.15
97		62.7	63.0	• • •	• • •	2.26	24.6
102		41.7	66.2	• • •	• • •	2.47	23.0
98		43.8	73.3	• • •	• • •	2.63	24.8
99		43.9	78.8	• • •	• • •	2.63	24.8
104		45.7	104.3	• • •	• • •	2.45	24.3
101		57.7	115.1	• • •	• • •	2.47	24.45
105		51.3	157.3	• • •	• • •	2.45	25.9
206	30.0	11.6	82.0	• • •	• • •	1.4	25.5
205		17.6	78.1	• • •	• • •	1.4	25.9
57		23.5	53.9	• • •	• • •	1.1	22.8
46		50.3	56.2	• • •	• • •	1.1	25.9
47		52.1	54.5	• • •	• • •	1.1	24.4
185	30.1	125.8	54.4	• • •	• • •	1.42	23.8
58	30.0	200.5	59.1	• • •	• • •	1.1	23.2

Influencia de la
presión de
perfluoropropeno

ENSAYO	T (°C)	C ₃ F ₆ _i (torr)	C ₁ Cl ₂ _i (torr)	C ₃ F ₆ Cl ₂ _f (torr)	Cl ₄ (torr)	I ₀ × 10 ⁻¹⁶ ($\frac{\text{cuantos}}{\text{min}}$)	k ($\frac{\text{lt}}{\text{mol seg}}$) ^{1/2}
106	30.0	24.5	70.6	•••	•••	2.26	23.4
104		45.7	104.3	•••	•••	2.45	24.3
115		73.5	108.0	•••	•••	3.13	24.3
109		124.2	97.0	•••	•••	2.45	24.7
107		200.8	98.5	•••	•••	2.64	24.7
61	30.1	53.0	112.0	•••	•••	1.01	25.3
186	30.0	73.5	94.6	52.9	•••	1.39	22.9
59		46.3	99.2	112.4	•••	1.1	23.2
60		51.3	115.4	197.3	•••	1.01	23.2
109	30.0	124.2	97.0	•••	•••	2.45	24.7
108		105.6	78.8	99.6	•••	2.64	21.6
110		36.6	130.0	100.7	•••	2.45	21.65
47	30.0	52.1	54.5	•••	•••	1.1	24.4
49		43.4	101.1	•••	•••	1.1	24.55
79	30.1	43.2	98.7	•••	291.2	1.1	24.15
76		42.3	84.4	•••	311.6	1.1	24.2
78		47.9	50.2	•••	349.8	1.1	25.4

ENSAYO	T (°C)	C ₃ F ₆ I (torr)	Cl ₂ I (torr)	C ₃ F ₆ Cl ₂ I (torr)	CF ₄ (torr)	I _o × 10 ⁻¹⁶ ($\frac{\text{cuantos}}{\text{min}}$)	k ($\frac{\text{lt}}{\text{mol seg}}$) ^{1/2}
Influencia de la temperatura							
85	60.05	52.4	45.4	•••	•••	3.4	42.4
86		37.6	86.2	•••	•••	3.4	39.15
87	60.1	31.8	79.8	•••	•••	6.21	43.1
89	60.0	50.5	94.0	•••	•••	3.14	45.9
90		54.8	84.1	•••	•••	3.14	42.85
91		62.5	72.8	•••	•••	3.29	41.1
92		64.9	84.2	•••	•••	3.29	43.1
93		62.4	94.0	•••	•••	3.50	43.9
94		64.1	58.8	•••	•••	3.50	43.4
209		67.8	71.7	•••	•••	1.5	43.2
95	80.0	62.4	73.4	•••	•••	3.28	58.7
96	80.3	57.3	66.6	•••	•••	3.28	59.3
111	80.1	38.8	62.4	•••	•••	2.42	60.1
214	80.0	61.3	81.4	•••	•••	2.06	58.2
215		67.4	82.8	•••	•••	2.06	58.3

te k para cada ensayo . El valor promedio de estas constantes para las distintas temperaturas (30 , 60 y 80 ° C) resulta ser :

$$\bar{k}_{30\text{ }^\circ\text{C}} = 24.047 \text{ (lt/ mol seg)}^{1/2} \quad \sigma_n = 0.96 ; n = 40$$

$$\bar{k}_{60\text{ }^\circ\text{C}} = 42,762 \text{ (lt/ mol seg)}^{1/2} \quad \sigma_n = 1.76 ; n = 9$$

$$\bar{k}_{80\text{ }^\circ\text{C}} = 58.943 \text{ (lt/ mol seg)}^{1/2} \quad \sigma_n = 0.71 ; n = 5$$

donde σ_n es la dispersión media de las constantes respecto del valor medio (\bar{k}).

n es el número de ensayos utilizados para el cálculo de \bar{k} .

(a - 6.9) EFICIENCIA CUANTICA

La eficiencia cuántica de la reacción total (ϕ) se define como el número de moléculas de producto formadas por cada cuanto absorbido .

El número de moléculas que desaparecen en un intervalo de tiempo dado se puede conocer teniendo en cuenta que en el instante inicial la presión total del sistema está dada por la expresión

$$p_{t_0} = C_{Cl_2} + C_{C_3F_6}$$

y al tiempo t , cuando han desaparecido " x " moléculas de reactivos y se han formado " x " moléculas de productos , la presión total está dada por :

$$p_t = (C_{Cl_2} - x) + (C_{C_3F_6} - x) + x$$

de donde la variación de presión producida en la unidad de tiempo y en la unidad de volumen , es igual a :

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = - \frac{x R T}{N_A} \quad \text{y} \quad x = - \frac{N_A}{R T} \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

donde " x " es el número de moléculas que desaparecen en la unidad de tiempo (min) y por unidad de volumen (cm^3) a la temperatura T y N_A es el número de Avogadro .

Por otra parte el número de cuantos absorbidos por cm^3 min , se calcula mediante el conocimiento de la intensidad de la luz incidente determinada por actinometría , la presión del cloro y su coeficiente de extinción , y la longitud de la celda de reacción :

$$I_{\text{abs}} = \frac{I_0}{V} \left(1 - e^{-\epsilon p_{Cl_2} l / R T} \right) = \frac{I_0}{V} \epsilon$$

Para las siguientes condiciones experimentales :

$$\begin{aligned} T &= 30\text{ }^\circ\text{C} & \bar{k} &= 24.047 \text{ (lt / mol seg)}^{1/2} \\ C_{C_3F_6} &= 50 \text{ torr} & C_{Cl_2} &= 100 \text{ torr} \\ I_0 &= 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min} \end{aligned}$$

es $\Delta p / \Delta t = 2.48 \text{ torr min}^{-1}$.

El número de moléculas que han desaparecido por minuto y por cm^3 es igual a $7.915 \cdot 10^6$ moléculas / min cm^3 . La intensidad de luz incidente es $1.12 \cdot 10^{14}$ cuantos / min cm^3 , la fracción de luz absorbida por el sistema para 100 torr de cloro a 30°C y una cubeta de reacción de 5 cm de longitud es $g = 0.0955$. Por lo tanto, la intensidad de luz absorbida por el sistema es de $1.07 \cdot 10^{13}$ cuantos / min cm^3 .

Conocidos el número de moléculas que desaparecen en un minuto y los cuantos absorbidos en el mismo tiempo , se calcula para la eficiencia cuántica $\Phi = 7.4 \cdot 10^3$ moléculas / cuanto absorbido .

(a - 7) DETERMINACION DEL MECANISMO DE REACCION

Los resultados obtenidos pueden ser resumidos de la siguiente manera :

- (1) La formación fotoquímica del 1,2-diclorohexafluoropropano a partir del perfluoropropeno y cloro , se produce en fase gaseosa mediante una reacción homogénea de cadena muy larga .
- (2) La velocidad de reacción es independiente de la presión total , de la presión del C_3F_6 y del $\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2$. Depende de la primera potencia de la presión del cloro y de la raíz cuadrada de la intensidad de la luz absorbida , pudiendo en consecuencia representarse por la siguiente ecuación :

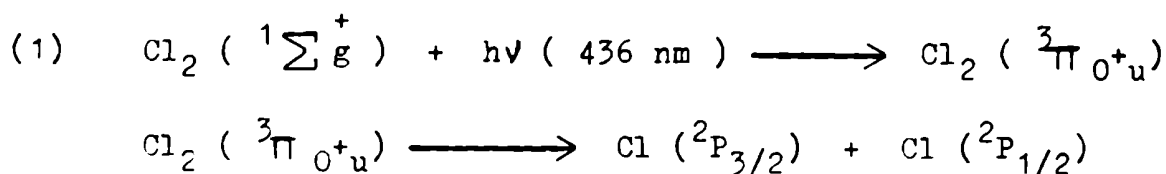
$$\frac{d(\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2)}{dt} = k I_{\text{abs}}^{0.5} (\text{Cl}_2)$$

- (3) El coeficiente de temperatura de la reacción es de 1.20 para un aumento de temperatura de 10°C . La energía de activación aparente es de 3.6 kcal / mol .
- (4) El rendimiento cuántico es de $7.4 \cdot 10^3$ moléculas por $h\nu$ a una temperatura de 30°C , presiones de cloro y perfluoropropeno de 100 y 50 torr respectivamente , y una intensidad de luz absorbida de $1.07 \cdot 10^{13} h\nu$ por cm^3 por minuto .
- (5) La presencia de oxígeno cambia notablemente el curso de la reacción . Se observa entonces una oxidación del C_3F_6 sensibilizada por el cloro .

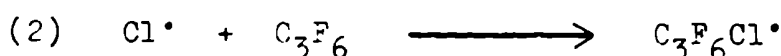
Tratándose de un proceso fotoquímico , la reacción debe iniciarse por una absorción de luz . A la longitud de onda utilizada , 4360 \AA , que suministra una energía de 65.6 kcal / mol , el espectro del cloro molecular muestra una absorción continua (28) . En consecuencia la absorción de 1 cuanto de esta longitud de onda provoca la disociación del cloro . Los productos de la

disociación dan un átomo excitado y uno normal , siendo la diferencia de energía del átomo en ambos niveles muy pequeña .

El proceso primario de la reacción puede representarse por (29)



Los átomos aquí originados al reaccionar con las moléculas del otro reactivo dan origen a la formación de un radical :

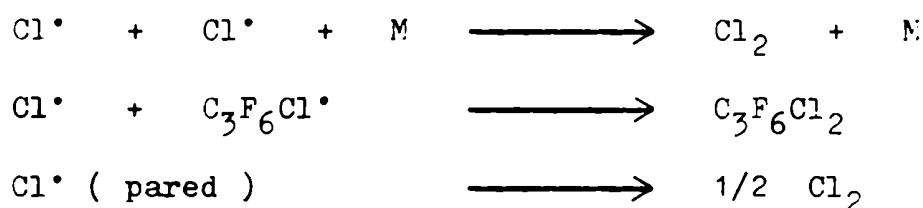


que en una etapa posterior conduce a la formación del producto de reacción :



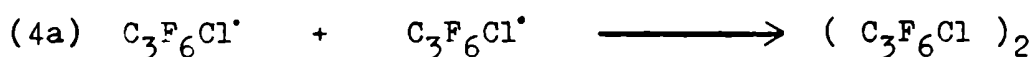
En esta se regeneran átomos de cloro que al ser consumidos nuevamente en la etapa (2) permiten la repetición de las reacciones (2) y (3) generándose una cadena . La ruptura de esta secuencia de reacciones se produce por el consumo de portadores de cadena .

La ruptura por consumo de átomos de cloro queda descartada porque , como lo demuestra la ecuación de velocidad , estos desaparecen solamente por la etapa (2). En efecto , si tuvieran importancia otras reacciones de los átomos de cloro , como por ejemplo :



en competencia con la reacción (2), se tendría otra ley cinética con una distinta dependencia de I_0 y/o aparecería en la ecuación de velocidad la presión del perfluoropropeno. En consecuencia la ruptura de la cadena se origina solamente por consumo de los radicales $\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$. Estos pueden desaparecer por una reacción de primer orden , por ejemplo por difusión a la pared y/o una reacción de segundo orden en fase gaseosa . Como la velocidad de formación del 1,2-diclorohexafluoropropano es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad de luz absorbida , la desaparición de radicales $\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$ se debe producir mediante una reacción de segundo orden con respecto a la concentración de los mismos . Conclusión que justifica la observación experimental de que la presión total no aparece en la ecuación de velocidad .

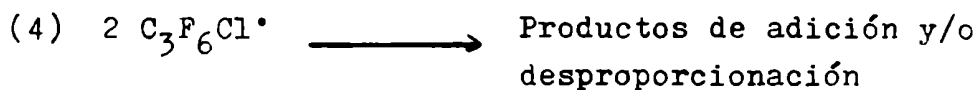
La reacción de ruptura de la cadena puede ser una adición:



o bien una desproporcionación :



Teniendo en cuenta la alta eficiencia cuántica de la reacción los productos de la recombinación de los radicales deben estar en muy bajas concentraciones . Ello explica que aún en el caso en que la reacción fuera la (4a) no pudieron encontrarse evidencias químicas de la formación del eventual producto de adición . Por otra parte si los radicales se recombinan por (4b) , los productos de la desproporcionación (C_3F_6 y $C_3F_6Cl_2$) no pueden identificarse como tales porque existen ya en el sistema en cantidades apreciables . Nos limitamos entonces a representar la etapa de ruptura de la cadena por la expresión :

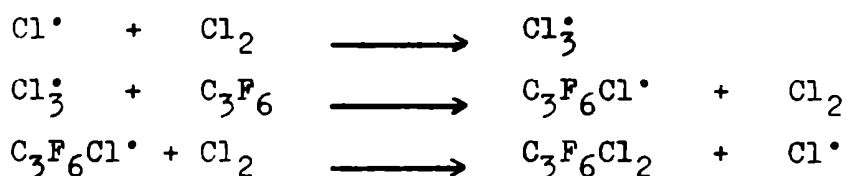


Aplicando al esquema anterior la teoría de las concentraciones estacionarias de Bodenstein se obtiene :

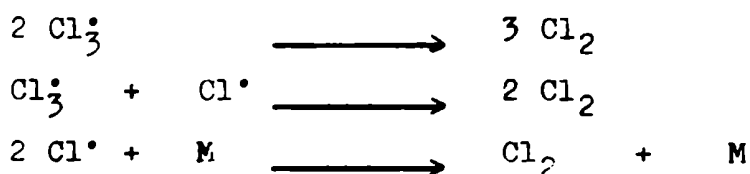
$$\frac{d (C_3F_6Cl_2)}{d t} = \frac{k_3}{k_4^{1/2}} I_{abs}^{0.5} (Cl_2) \quad (a - 7.I)$$

Reemplazando en ella $k_3 / k_4^{1/2} = k$ se obtiene una ecuación que coincide con la encontrada experimentalmente .

Otras alternativas serían los mecanismos que involucran al radical Cl_3^\bullet como portador de cadena . Como la concentración de cloro molecular es comparable a la del perfluoropropeno , los átomos de cloro estarían en equilibrio con Cl_3^\bullet :



Este mecanismo se descarta , porque cualquiera fuese la etapa de terminación :



la velocidad no sería independiente de la concentración de perfluoropropeno , tal como lo observado experimentalmente .

De acuerdo con el mecanismo propuesto es $k = k_3 / k_4^{1/2}$ de lo que resulta para las energías de activación de la reacción total y de sus pasos parciales , la relación $q_{ap.} = q_3 - 1/2 q_4$. Del coeficiente de temperatura $k_T + 10 / k_T = 1.20$ se obtiene $q_{ap.} = 3.6 \text{ kcal / mol}$.

Puesto que las reacciones de recombinación de radicales tie-

nen una energía de activación muy pequeña , $q_4 \approx 0$ (ver tabla VI) . Tomando $q_4 = 0$ resulta $q_3 = 3.6 \pm 0.2$ kcal / mol .

(b) FOTOLISIS CON ILUMINACION INTERMITENTE

Mediante el estudio de la fotocloración del perfluoropropeno con iluminación continua se determinó la ecuación de velocidad (a - 6.8.I) y se postuló un mecanismo de reacción que conduce a dicha ecuación (sección a - 7) y del que resulta $k = k_3 / k_4^{1/2}$. El método de iluminación continua no permite, sin embargo, obtener el valor absoluto de la constante de propagación (k_3) ni el de la constante de terminación (k_4). Estos valores, así como el tiempo de vida media del intermediario activo pueden determinarse estudiando la reacción con iluminación intermitente.

La iluminación intermitente respecto del tiempo puede obtenerse con fuentes de luz discontinuas tales como chispas o descargas en corriente alterna o más simplemente con fuentes continuas o cuasicontinuas mediante el método del sector rotante. En este último, los pulsos de luz de la frecuencia deseada se obtienen por rotación de un disco opaco con una abertura en forma de sector, colocado entre la fuente y el reactor y normal al camino de los rayos.

El método de iluminación intermitente puede aplicarse en general a aquellas reacciones en las que la velocidad depende de la luz absorbida según una potencia "n" tal que $0 < n < 1$. La reacción estudiada con $n = 0.5$ cumple con esa condición por lo cual las constantes k_3 y k_4 pudieron determinarse con esa técnica.

A continuación se da una breve explicación sobre la teoría de dicho método y sus aplicaciones pudiendo recurrirse a la bibliografía (30),(31),(32) para una información detallada.

(b - 1) TEORIA DE ILUMINACION INTERMITENTE

En aquellas reacciones en las que la velocidad de reacción puede expresarse por :

$$\frac{d(A)}{dt} = \beta I_{abs}^n$$

donde β es un parámetro que contiene a la constante de velocidad y las concentraciones de reactivos y/o productos de los que depende la velocidad de reacción.

I_{abs} es la intensidad de la luz absorbida.

"n" es distinta de 1 y de 0.

Si el tiempo entre dos períodos sucesivos de iluminación es grande comparado con el tiempo de vida de los intermediarios activos, el valor medio de la velocidad de reacción con luz intermitente obtenida por rotación lenta del sector es igual a la velocidad media con luz continua multiplicada por la fracción durante la cual el sistema está iluminado.

$$\frac{d(A)}{dt} = \beta I_{\text{abs}}^n \quad \text{con iluminación continua}$$

$$\left. \frac{d(A)}{dt} \right\} \begin{array}{l} \text{sector} \\ \text{lento} \end{array} = I_{\text{abs}}^n \frac{\beta}{r+1} \quad \text{con iluminación intermitente, sector lento}$$

donde "r" es el cociente entre el período de oscuridad y el período de luz .

$1 / (r + 1)$ es la fracción de tiempo en que el sistema está iluminado .

Cuando el tiempo entre dos períodos sucesivos de iluminación es pequeño comparado con el tiempo de vida media de los intermediarios activos , rápida rotación del sector , la intensidad de luz efectiva es $I / (r + 1)$ y la velocidad media de la reacción resulta :

$$\left. \frac{d(A)}{dt} \right\} \begin{array}{l} \text{sector} \\ \text{rápido} \end{array} = \beta \left[\frac{I_{\text{abs}}}{r+1} \right]^n$$

El cociente entre la velocidad con luz intermitente y con luz continua resulta :

$$\frac{\text{velocidad con sector lento}}{\text{velocidad sin sector}} = \frac{1}{r+1}$$

$$\frac{\text{velocidad con sector rápido}}{\text{velocidad sin sector}} = \left[\frac{1}{r+1} \right]^n$$

siendo estas relaciones independientes de la velocidad de rotación del sector .

La concentración de radicales crece durante el período de iluminación y decae durante el de oscuridad .

Cuando la duración de estos períodos es muy grande con respecto a la vida media de los radicales , su concentración oscila entre cero y el valor máximo correspondiente a la concentración estacionaria con iluminación continua . El tiempo que se tarda en alcanzar la concentración estacionaria máxima así como el correspondiente al decaimiento hasta cero son despreciables respecto a los tiempos en que el sistema permanece iluminado ó en oscuridad. La concentración promedio de radicales en un ciclo completo, de la que depende la velocidad de la reacción , cambia entonces con la relación entre estos períodos , pero no con la velocidad de rotación del sector .

Cuando por el contrario la duración de los períodos es muy pequeña con respecto a la vida media de radicales , su concentración no alcanza el valor de la concentración estacionaria con luz continua durante el período de iluminación ni tampoco alcanza el valor cero durante el período de oscuridad . En estas condiciones

la concentración promedio de los radicales no cambia con la velocidad de rotación del sector y por lo tanto tampoco lo hace la velocidad de la reacción química .

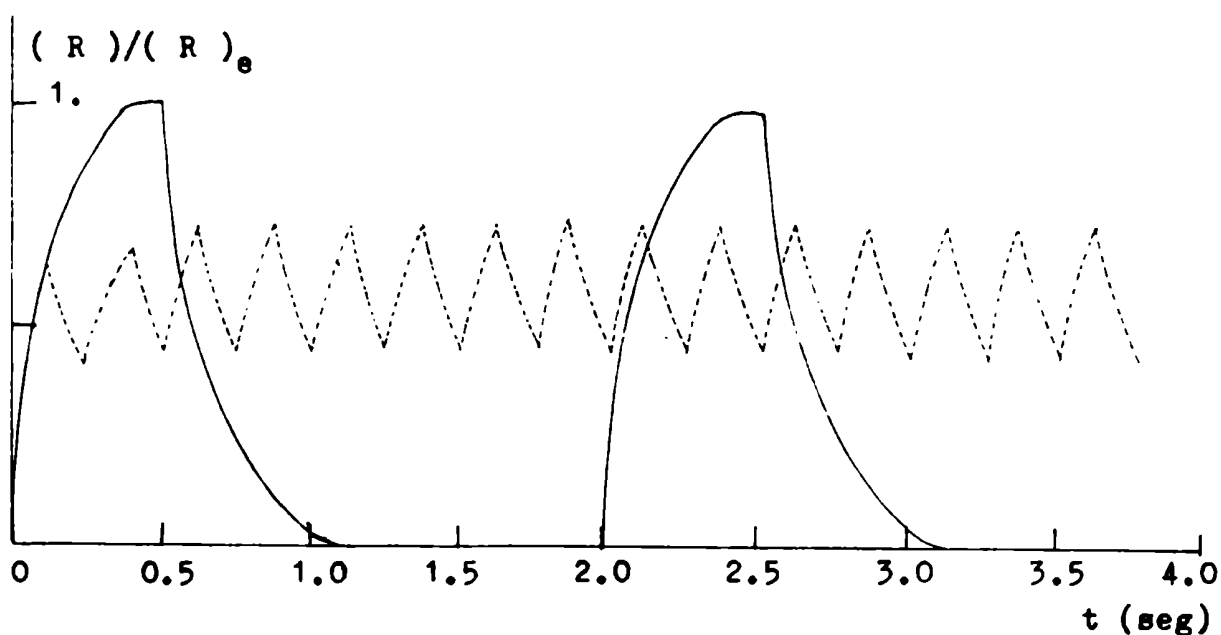
Entre estos dos extremos existe un rango de velocidades de rotación en el que la vida media del intermediario es del orden del tiempo entre dos períodos de iluminación sucesivos . En este caso puede no alcanzarse tampoco la concentración estacionaria de los radicales con iluminación continua , pero en todo caso su concentración no decae a cero en el período de oscuridad . La concentración promedio de los radicales durante un ciclo luz-oscuridad es ahora una función de la velocidad de rotación del sector y por lo tanto la velocidad de la reacción química cambia con esta .

Es a partir de esta dependencia que puede obtenerse información acerca de la vida media de los radicales que intervienen en la reacción .

En todos los casos la concentración de radicales en un ciclo completo alcanza , después de algunos ciclos , un valor promedio estacionario que depende de las condiciones de la experiencia y del cual depende , en definitiva , la velocidad de la reacción química .

En el gráfico siguiente puede observarse el crecimiento y decaimiento de la concentración de radicales durante la iluminación intermitente a dos velocidades distintas de rotación del sector .

GRAFICO XIV : Dependencia de la concentración de radicales con el tiempo .



La línea llena corresponde al caso en que el tiempo entre dos períodos de iluminación es mucho mayor que el tiempo de vida de los intermediarios activos de la reacción y las líneas punteadas al caso en que dicho tiempo es mucho menor que el tiempo de vida de los intermediarios .

$(R)/(R)_e$ es la relación entre las concentraciones de los

intermediarios activos en una experiencia con iluminación intermitente y la concentración de dichos intermediarios cuando se establece el estado estacionario con iluminación continua .

Los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la fotocloración del perfluoropropeno con iluminación continua se explicaron mediante el mecanismo constituido por las reacciones parciales (1) , (2) , (3) y (4) (sección a - 7) . En él se propuso como intermediario activo al radical C_3F_6Cl .

Según este mecanismo , la velocidad con que desaparecen los radicales C_3F_6Cl está dada por :

$$-\frac{d(C_3F_6Cl)}{dt} = 2k_4(C_3F_6Cl)_e^2$$

en donde $-\frac{1}{(C_3F_6Cl)_e} \frac{d(C_3F_6Cl)}{dt} = 2k_4(C_3F_6Cl)_e$

es la fracción de moléculas que desaparece en la unidad de tiempo , Su inversa es el tiempo para que desaparezca un radical :

$$\tau_s = \frac{dt}{\frac{1}{(C_3F_6Cl)_e} d(C_3F_6Cl)} \quad (b - 1.I)$$

donde $(C_3F_6Cl)_e$ es la concentración estacionaria de radicales.

Por el método de Bodenstein se obtiene , para la concentración estacionaria de radicales :

$$(C_3F_6Cl)_e = \left[\frac{I_{abs} \Phi_1}{k_4} \right]^{1/2} = \frac{I_{abs}}{k_4} \quad (b - 1.II)$$

siendo la eficiencia cuántica del proceso primario $\Phi_1 = 1$. Resulta :

$$\tau_s = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{k_4 I_{abs}} \right]^{1/2} \quad (b - 1.III)$$

Suponiendo que la eficiencia cuántica de la reacción total sea elevada , independientemente de que la reacción (4) sea de adición o desproporción , se obtiene del mecanismo :

$$\frac{d(C_3F_6Cl_2)}{dt} = k_3(Cl_2)(C_3F_6Cl)_e = \frac{k_3}{k_4^{1/2}}(Cl_2)I_{abs}^{1/2} = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

y si se puede conocer $(C_3F_6Cl)_e$, con el conocimiento de $k = k_3 / k_4^{1/2}$ se puede calcular k_4 y k_3 .

El método del sector rotatorio permite obtener la información necesaria para determinar estos valores .

Para el desarrollo de la teoría se supone :

- La reacción fotoquímica está libre de reacciones térmicas paralelas .
- La generación de radicales es uniforme en todo el recipiente de reacción (31) , (33) , (34) .
- La intensidad de los pulsos de luz en función del tiempo tienen la forma de una onda cuadrada .

En estas condiciones , cuando incide luz sobre el sistema , la concentración de radicales aumenta según la ecuación :

$$\frac{d (C_3F_6Cl)}{dt} = 2 I_{abs} - 2 k_4 (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 1.IV)$$

y cuando se interrumpe la iluminación decrece según la ecuación :

$$- \frac{d (C_3F_6Cl)}{dt} = 2 k_4 (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 1.V)$$

Integrando las ecuaciones (b - 1.IV) y (b - 1.V) se obtiene la dependencia de la concentración de radicales con el tiempo para los períodos de luz y de oscuridad :

$$(C_3F_6Cl)_{luz} = (C_3F_6Cl)_e \tanh \left[2 (k_4 I_{abs})^{1/2} t_{il} + (C_3F_6Cl)_1 \right] \quad (b - 1.VI)$$

$$(C_3F_6Cl)_{osc}^{-1} = 2 k_4 t_{osc} + (C_3F_6Cl)_2 \quad (b - 1.VII)$$

donde t_{il} y t_{osc} son los tiempos de iluminación y oscuridad respectivamente .

$(C_3F_6Cl)_1$ es la concentración de radicales para $t_{il} = 0$

$(C_3F_6Cl)_2$ es la concentración de radicales para $t_{osc} = 0$

Estas ecuaciones corresponden a curvas como las que se mostraron en el gráfico XIV .

La integración de la ecuación (b - 1.IV) entre los límites $(C_3F_6Cl)_1$ a $t_{il} = 0$ y $(C_3F_6Cl)_2$ para $t_{il} = \lambda_1$ lleva a la igualdad :

$$\frac{\tanh^{-1} (C_3F_6Cl)_2}{(C_3F_6Cl)_e} - \frac{\tanh^{-1} (C_3F_6Cl)_1}{(C_3F_6Cl)_e} = 2 k_4 \lambda_1 (C_3F_6Cl)_e \quad (b - 1.VIII)$$

$$\text{donde } 2 k_4 \lambda_1 (C_3F_6Cl)_e = 2 k_4 \lambda_1 \frac{I_{abs}^{1/2}}{k_4} = \frac{\lambda_1}{\tau} = m \quad (b - 1.IX)$$

es decir que "m" es el número de veces que el tiempo de vida del intermediario activo está comprendido en el tiempo de iluminación .

Puede calcularse ahora la concentración media de los radicales durante el período de luz ($(\overline{C_3F_6Cl})_{luz}$) :

$$\overline{(C_3F_6Cl)}_{luz} = \frac{1}{\lambda_1} \int_0^{\lambda_1} (C_3F_6Cl)_{luz} dt$$

donde $(C_3F_6Cl)_{luz}$ es la concentración instantánea de radicales dada por la ecuación (b - 1.VI) . Se obtiene :

$$\overline{(C_3F_6Cl)}_{luz} = \frac{1}{4 k_4 \lambda_1} \ln \left[\frac{1 - [(C_3F_6Cl)_1 / (C_3F_6Cl)_e]^2}{1 - [(C_3F_6Cl)_2 / (C_3F_6Cl)_e]^2} \right] \quad (b - 1.X)$$

Además teniendo en cuenta las condiciones límites $(C_3F_6Cl)_2$ para $t_{osc} = 0$ y $(C_3F_6Cl)_1$ para $t_{osc} = r \lambda_1$, puede calcularse la concentración media de radicales $(\overline{C_3F_6Cl})_{osc}$ a partir de la ecuación (b - 1.VII) .

$$\overline{(C_3F_6Cl)}_{osc} = \frac{1}{2 k_4 r \lambda_1} \ln \left[(C_3F_6Cl)_2 / (C_3F_6Cl)_1 \right] \quad (b - 1.XI)$$

donde $r \lambda_1$ es la duración del período de oscuridad .

El promedio de la concentración de radicales en un ciclo completo de luz y oscuridad será entonces :

$$\overline{(C_3F_6Cl)} = \frac{1}{r+1} (\overline{C_3F_6Cl})_{luz} + \frac{r}{r+1} (\overline{C_3F_6Cl})_{osc} \quad (b - 1.XII)$$

siendo $1 / (r + 1)$ la fracción de tiempo que el sistema está iluminado y $r / (r + 1)$ la fracción de tiempo que el sistema permanece en oscuridad .

Sustituyendo $(\overline{C_3F_6Cl})_{luz}$ y $(\overline{C_3F_6Cl})_{osc}$ por las ecuaciones (b - 1.X) y (b - 1.XI) respectivamente se obtiene :

$$\overline{(C_3F_6Cl)} = \frac{1}{4(r+1)k_4\lambda_1} \ln \left[\frac{1 - \left[\frac{(C_3F_6Cl)_1}{(C_3F_6Cl)_e} \right]^2}{1 - \left[\frac{(C_3F_6Cl)_2}{(C_3F_6Cl)_e} \right]^2} \right] + \ln \frac{(C_3F_6Cl)_2^2}{(C_3F_6Cl)_1^2} \quad (b - 1.XIII)$$

sustituyendo la ecuación (b - 1.VIII) en (b - 1.XIII) y reordenando se obtiene :

$$\frac{(\overline{C_3F_6Cl})}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{1}{r+1} \left[1 + \frac{1}{m} \ln \left[1 + \frac{m r}{1 + \frac{(C_3F_6Cl)_e}{(C_3F_6Cl)_2}} \right] \right]$$

(b - 1.XIV)

donde la relación $(C_3F_6Cl)_e / (C_3F_6Cl)_2$, obtenida por combinación de las ecuaciones (b - 1.VIII) y la ecuación (b - 1.VII) a $t_{osc} = r \lambda_1$ y $(C_3F_6Cl) = (C_3F_6Cl)_1$ está dada por la ecuación :

$$\frac{(C_3F_6Cl)_2}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{r m \tanh m \left[r^2 m^2 \tanh^2 m + 4(r m + \tanh m) \tanh m \right]^{1/2}}{2(r m + \tanh m)}$$

(b - 1.XV)

Sustituyendo la última ecuación en (b - 1.XIV) se obtiene la relación entre la concentración media de radicales en un ciclo completo de oscuridad-luz y la concentración estacionaria de radicales con la iluminación continua en función de "r" y "m" solamente :

$$\frac{(\overline{C_3F_6Cl})}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{1}{r+1} \left[1 + \frac{1}{m} \ln \left[1 + \frac{m r}{1 + \frac{2(r m + \tanh m)}{r m \tanh m + \left[r^2 m^2 \tanh^2 m + 4(r m + \tanh m) \tanh m \right]^{1/2}}} \right] \right]$$

(b - 1.XVI)

Con la ecuación (b - 1.XVI) pueden construirse las curvas de $(\overline{C_3F_6Cl}) / (C_3F_6Cl)_e$ en función de m para un determinado valor de r. Para distintos valores de r se tendrán distintas curvas, tal como se observa en el gráfico XV.

En el gráfico XVI pueden observarse la variación, con las distintas velocidades de giro del sector, de las relaciones entre la concentración del intermediario al comenzar y al finalizar el período de iluminación y la concentración correspondiente al estado estacionario, para un valor de $r = 3$.

GRAFICO XV : Curvas de $\left(\frac{C_3F_6Cl}{C_3F_6Cl} \right)_e$ versus $\log m$ normalizadas a la unidad , para distintos valores de r .

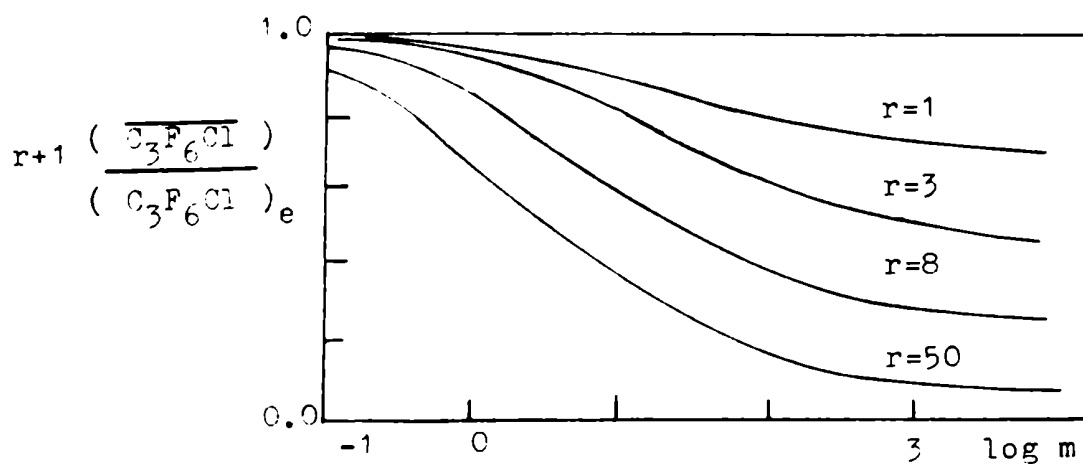
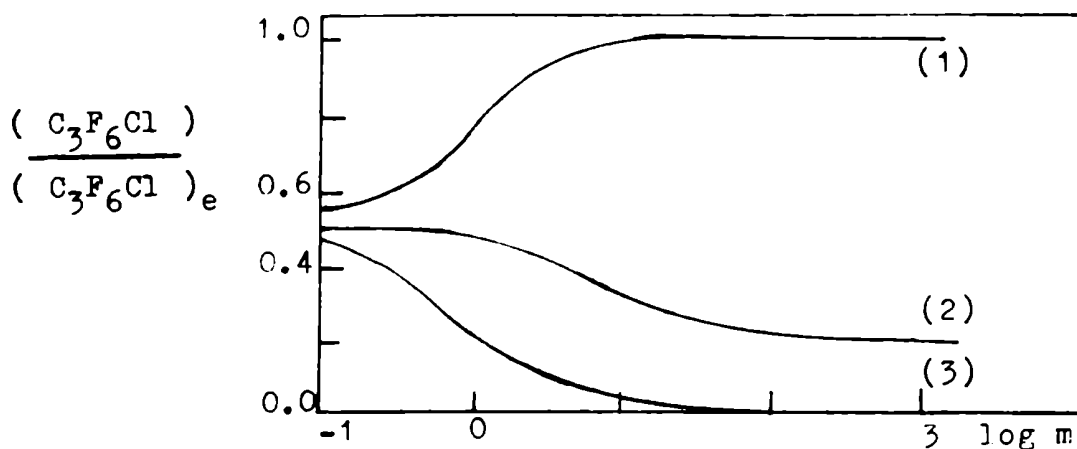


GRAFICO XVI :



donde (1) es la curva $\left(\frac{C_3F_6Cl}{C_3F_6Cl} \right)_1$ versus $\log m$

(2) es la curva $\left(\frac{C_3F_6Cl}{C_3F_6Cl} \right)_e$ versus $\log m$

(3) es la curva $\left(\frac{C_3F_6Cl}{C_3F_6Cl} \right)_2$ versus $\log m$

Como la longitud de la cadena es larga , la velocidad de la reacción está dada por :

$$- \frac{d (C_3F_6)}{d t} = k_3 (C_3F_6Cl) (Cl_2) = \frac{\Delta p}{\Delta t}$$

que será proporcional a la concentración de radicales C_3F_6Cl .

De acuerdo con esto , en experiencias realizadas en las mismas condiciones (igual intensidad de luz , presión inicial de reactivos , temperatura , etc.) una vez con sector y otra con iluminación continua , se puede establecer la siguiente relación:

$$\frac{(C_3F_6Cl)}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{\frac{\Delta p}{\Delta t} \text{ sector}}{\frac{\Delta p}{\Delta t} \text{ iluminación continua}} \quad (b - 1.XVII)$$

que se determina experimentalmente para un amplio rango de velocidades del sector dentro de la zona de transición en donde $(\Delta p / \Delta t)_{\text{sector}}$ varía con la velocidad de rotación y se completa en la zona de bajas y en la de altas velocidades en donde $\Delta p / \Delta t$ es independiente de aquella .

Se puede hacer una estimación de la velocidad de rotación del sector, necesaria para estar dentro de la zona de transición , teniendo en cuenta que en dicha zona el tiempo de iluminación debe ser del orden de la vida media de los radicales dada por la ecuación (b - 1.III) :

$$\tau_s = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{k_4 I_{\text{abs}}} \right]^{1/2}$$

Tomando k_4 del orden de 10^9 moles / lt seg , valor común para una serie de recombinaciones de radicales en fotoclорaciones (1), (61) , (64) y $I_{\text{abs}} = 5 \cdot 10^{11}$ hv / cm³ seg , intensidad del orden de la utilizada en este trabajo , se tiene $\tau_s = 0.55$ seg . Para un sector con $r = 3$ y $\tau_s = \lambda_1$, o sea $m = 1$, resulta una velocidad de rotación del orden de 27 rpm .

Con la ecuación (b - 1.XVI) puede calcularse la curva teórica ó una tabla de valores de la relación $(C_3F_6Cl) / (C_3F_6Cl)_e$ como función de m y r . Con las relaciones (b - 1.XVII) obtenidas experimentalmente para distintos tiempos de iluminación puede representarse la curva $(C_3F_6Cl) / (C_3F_6Cl)_e$ versus $\log (I_{\text{abs}} t_{11})$, que es idéntica a la curva teórica $(C_3F_6Cl) / (C_3F_6Cl)_e$ ver-

sus $\log m$ pero desplazada en el eje de las abscisas en un valor constante e igual a $\log (2 k_4^{1/2})$ característico de la reacción en estudio , tal como puede deducirse de la igualdad :

$$m = \frac{\lambda}{\tau_s} = 2 (k_4 I_{\text{abs}})^{1/2} \quad (\text{b - 1.XVIII})$$

De la superposición de ambas curvas se obtiene el desplazamiento con el cual se calcula el valor de la constante de terminación (k_4) buscado .

Los ensayos deben planificarse de manera que a cada temperatura puedan obtenerse los valores experimentales de las relaciones (C_3F_6Cl) / (C_3F_6Cl)_e y $\log (I_{\text{abs}}^{1/2} t_{11})$ a distintas velocidades de giro del sector y a distintas intensidades de luz absorbida .

Finalmente con la constante de velocidad obtenida en el estudio de la reacción de fotocloración con luz continua y el valor de k_4 puede calcularse la constante de propagación k_3 , mediante la relación :

$$k = \frac{k_3}{k_4^{1/2}}$$

(b - 2) METODOS EXPERIMENTALES

Para el estudio de la reacción con luz intermitente se utilizó el mismo aparato que para el estudio con iluminación continua con las modificaciones necesarias para la ubicación del sector .

Como la reacción en estudio está libre de reacciones térmicas paralelas , no es necesario aplicar correcciones al método (31) , (35) , (36) .

De acuerdo con la teoría , la generación de radicales deberá ser uniforme en todo el recipiente de reacción , situación que se logra ajustando las condiciones experimentales adecuadamente (ver sección a - 5.4) . Por otro lado , los pulsos de luz deberán tener la forma de una onda cuadrada (31) , (33) , (34) . Esta condición puede aproximarse haciendo que el sector corte el haz en una sección muy pequeña . Como esta sección no es puntual la onda luminosa no es exactamente cuadrada pero las consideraciones que se hacen más adelante muestran que la magnitud del error por penumbra se puede reducir hasta hacerlo despreciable frente a los errores provenientes de otras fuentes .

(b - 2.1) ELECCION DEL SECTOR A UTILIZAR

Se dijo anteriormente que para reacciones de recombinación de radicales , el tiempo de vida de la cadena es del orden de 0.5 - 0.6 seg cuando la intensidad absorbida es de aproximadamente $5 \cdot 10^{11} \text{ h}\nu / \text{cm}^3 \text{ seg}$. Para estas condiciones un solo sector rotante es suficiente para obtener el rango de tiempos de iluminación necesarios para un análisis completo de la reacción .

Para el caso en que no exista reacción térmica , la diferenciación de la ecuación (b - 1.XVI) respecto de r , muestra que cuanto mayor es el valor de r más pendiente tiene la parte de la curva correspondiente a la zona de transición , haciendo mas sensibles las medidas . Sin embargo , el aumento de r tiende a disminuir en forma marcada la velocidad de la reacción . Se tiene entonces una relación de compromiso entre la obtención de una velocidad de reacción razonable y una pendiente alta en la zona de transición de la curva .

En general una relación luz-oscuridad de 1 : 3 es suficiente para el cumplimiento de estas condiciones , y ese es el valor de r adoptado en este trabajo .

En total se construyeron tres discos de 20 cm de diámetro , dos de ellos con dos aberturas de 45° ubicadas simétricamente , y otro con una única abertura de 90° .

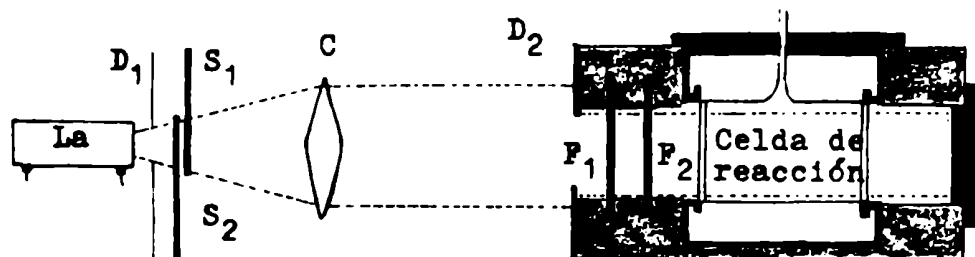
(b - 2.2) TREN OPTICO Y UBICACION DEL SECTOR

El sistema óptico contiene los mismos elementos que en (a - 1) salvo algunas ligeras modificaciones .

El sector va colocado muy cerca del diafragma D_1 .

Un esquema del sistema óptico puede observarse en la figura siguiente :

FIGURA VII



donde S_1 y S_2 son los sectores para rápidas y lentas velocidades de rotación respectivamente .

(b - 2.3) MOTORES EMPLEADOS Y CONTROL DE LA VELOCIDAD

Para obtener bajas velocidades de rotación del sector se montó alternativamente el disco en el eje de una serie de motorcitos sincrónicos Tamyra (Florida , Buenos Aires) de distintas velocidades que van desde 0.1 rpm a 60 rpm .

Para velocidades altas se usó un dinamotor D N 34-C (Western Electric) que consiste esencialmente en un motor eléctrico alimentado por un circuito estabilizado que hace girar el sector a la velocidad deseada comprendida entre 300 y 6000 rpm . El motor está acoplado a un generador cuya tensión de salida , que es función de la velocidad de rotación , se mide con un miliamperímetro y resistencias multiplicadoras convenientes . Para obtener una escala calibrada de velocidad de rotación en función de la tensión de salida del generador , se instaló en el eje del dinamotor un disco de lucite con dos pequeños imanes cerámicos montados en forma diametral y sobre la carcasa , muy próxima a los mismos se dispuso una bobina de núcleo de hierro . Al girar el disco , cada vez que uno de los imanes pasa frente a la bobina , se induce en esta un impulso de tensión que se manda a un osciloscopio de rayos catódicos de doble haz , en forma simultánea con impulsos provistos por un marcador de tiempo conocido . Se ajusta entonces la velocidad del generador a distintos valores para cada uno de los cuales se mide la tensión de salida . Se tiene así una correspondencia que permite conocer la velocidad de rotación en función de la tensión de salida solamente .

En el apéndice (página 104) ó eventualmente en la bibliografía (37) puede encontrarse una explicación detallada de los fundamentos del circuito de regulación y estabilización de la velocidad .

(b - 3) MEDICION Y ESTABILIDAD DE LA INTENSIDAD DE LUZ

La intensidad de la luz se midió durante el curso de los ensayos con el actinómetro químico descrito en (a - 2) . Puesto que se determinó con exactitud la dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de luz en iluminación continua , la reacción misma en esas condiciones puede usarse como actinómetro . Para ello , en cada uno de los ensayos con el sector se hicieron algunas lecturas de velocidad con iluminación continua. Periódicamente se comprobó la buena correspondencia entre ambos métodos de medida .

Es importante que durante el transcurso de un ensayo la intensidad de la luz emitida por la lámpara se mantenga constante. Para tener una idea de sus variaciones se realizaron medidas con una termopila Kipp & Zonen de gran superficie , acoplada a un

galvanómetro Microva Al 4 de la misma firma , colocado en una posición lateral fija con respecto a la lámpara . Se ajustó el funcionamiento de la lámpara a sus condiciones de régimen y con la termopila - galvanómetro se realizaron durante un período de dos horas , medidas periódicas de la intensidad de luz emitida . En ese lapso , la variación observada alcanzó como máximo un 5% de la luz incidente . Este montaje se mantuvo durante los ensayos y siguiendo sus indicaciones pudieron hacerse pequeños ajustes en las condiciones de alimentación de la lámpara , de manera de mantener la constancia de la intensidad luminosa dentro de aquellos límites .

En algunos ensayos se varió la intensidad luminosa mediante vidrios despulidos ubicados entre la lámpara y el diafragma D_1 . De esta forma se cambia la intensidad de luz que incide sobre la celda de reacción , sin variar la homogeneidad y paralelismo del haz luminoso en un amplio rango , lo que en definitiva permite obtener una mayor cantidad de puntos de la curva ρ versus $\log (I_{abs}^{1/2} t_{il})$.

(b - 4) PLANIFICACION DE LOS ENSAYOS

Con el fin de determinar el valor de la relación $(\overline{C_3F_6Cl}) / (C_3F_6Cl)_e$ entre la concentración media de radicales en condiciones de iluminación intermitente y la correspondiente en iluminación continua , se realizaron numerosos ensayos a 30 , 60 y 80 °C con distintos valores de I_{abs} .

A cada temperatura y para cada valor de I_{abs} se realizó una serie de ensayos en la que se midió la velocidad de la reacción con iluminación intermitente a una velocidad determinada de rotación del sector , particular para cada ensayo , y la misma con alta velocidad de rotación del sector .

En otra serie se midió la velocidad de reacción en las mismas condiciones pero con iluminación continua .

Con estos datos se pueden calcular valores de $(\overline{C_3F_6Cl}) / (C_3F_6Cl)_e$ independientemente del mecanismo por el cual ocurre la reacción . Tiene el inconveniente de requerir que ambas series se midan exactamente bajo las mismas condiciones experimentales , lo que provoca cierta dificultad sobre todo para reproducir el mismo valor de I_0 .

Teniendo en cuenta que , de los estudios con iluminación continua , se conoce la ecuación de velocidad , se realizó otra serie de ensayos en cada uno de los cuales se midió alternativamente la velocidad de la reacción con luz intermitente a una velocidad prefijada de rotación del sector , la velocidad de la reacción con iluminación continua y la velocidad de la reacción a alta

velocidad de rotación del sector , hasta consumo grande de reactivos . Este método permitió reducir el efecto de variaciones temporarias de I_0 y obtener para cada ensayo una serie de valores de $(\overline{C_3F_6Cl}) / (C_3F_6Cl)_e$.

La medición de la velocidad de reacción a altas velocidades de rotación del sector se hizo en todos los casos con el fin de verificar el normal desarrollo de la reacción .

En efecto , de la ecuación de velocidad con iluminación continua :

$$\frac{[\Delta p]}{[\Delta t]_{\text{cont.}}} = v_{\text{con iluminación continua}} = \beta I_{\text{abs}}^n$$

y la correspondiente para iluminación intermitente con sector rápido , en igualdad de otras condiciones

$$\frac{[\Delta p]}{[\Delta t]_{\text{sector rápido}}} = v_{\text{sector rápido}} = \beta \left[\frac{I_{\text{abs}}}{r+1} \right]^n$$

se obtiene la relación :

$$\frac{[\Delta p]}{[\Delta t]_{\text{sector rápido}}} = \frac{v_{\text{con sector rápido}}}{v_{\text{con iluminación cont.}}} = \left[\frac{1}{r+1} \right]^n$$

Para un sector con $r = 3$ y una ecuación de velocidad con $n = 0.5$ se obtiene :

$$\frac{v_{\text{con sector rápido}}}{v_{\text{con iluminación cont.}}} = \frac{1 - 0.5}{4} = \frac{1}{2}$$

$$\text{Debe ser entonces } \rho_{\infty} = 2 \frac{v_{\text{con sector rápido}}}{v_{\text{con iluminación cont.}}} = 1$$

Se consideran " altas velocidades de rotación " o " sector rápido " , aquellas para las cuales el tiempo de iluminación es aproximadamente 100 veces menor que la vida media de los intermediarios activos (τ_s) . La zona de altas velocidades de rotación se caracteriza porque en ella la velocidad de la reacción química no depende de la velocidad de rotación del sector y además es

$$\rho_{\infty} = 1.$$

Suponiendo una vida media $\tau_s = 0.5$ segs y un sector cortado a

90°, con $r = 3$, resulta que aquella condición se cumple para velocidades de rotación del orden de 3000 rpm o mayores. Comparando los ensayos 115, 116 y 125 se observa que con velocidades de rotación de 120 rpm el valor de

$$\rho = 2 \frac{v_{\text{con sector}}}{v_{\text{con iluminación cont.}}}$$

es aproximadamente 0.99 y a 667 rpm es 1; vale decir que experimentalmente se comprueba que a velocidades del orden de 670 rpm, la velocidad de reacción se hace independiente de la velocidad de rotación del sector ($\rho = 1$). Para asegurar esta condición, los valores de ρ_{∞} se determinaron utilizando una velocidad de rotación del orden de 3000 rpm.

Parte del ensayo 136 que se detalla en la siguiente tabla, muestra la determinación de ρ_{∞} . Durante su transcurso se hicieron varias medidas de la velocidad con el sector rápido, intercaladas con otras realizadas con iluminación continua. Por medio de las ecuaciones:

$$v_{\text{con sector rápido}} = k'_{\text{sector rápido}} g^{1/2} (\text{Cl}_2)$$

$$v_{\text{con iluminación continua}} = k' g^{1/2} (\text{Cl}_2)$$

Se calcularon los valores medios de las constantes $k'_{\text{sec.ráp.}}$ y k' resultando $k'_{\text{sec.ráp.}} = 0.1109 \text{ min}^{-1}$ y $k' = 0.2222 \text{ min}^{-1}$ con una dispersión (σ_n) de 0.002 y 0.009 respectivamente. Se obtuvo así:

$$\rho_{\infty} = 2 \frac{0.1109}{0.2222} = 1.00$$

ENSAYO 136

$T = 30.0 \pm 0.1^{\circ} \text{C}$

Sector : con 2 aberturas

velocidad de rotación = 5220 rpm (sector rápido)

velocidad de rotación = . . . (sector lento)

Δt	Δp (torr)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	p_{Cl_2} (torr)	k' (min^{-1})	k'_{sector} (min^{-1})
30"	3.8	3.8	7.6	106.6	0.227	
30"	3.8	7.6	7.6	102.8	0.237	
1' 00"	3.3	10.9	3.3	99.25		0.1085
36"	3.8	14.7	6.51	95.7	0.2255	
1' 00"	3.1	17.8	3.1	92.5		0.1135
36"	3.3	21.1	5.66	89.05	0.219	
1' 00"	2.7	23.8	2.7	86.05		0.1096
30"	2.6	26.4	5.2	83.4	0.220	
30"	2.6	29.0	5.2	80.8	0.222	
1' 00"	2.4	31.4	2.4	78.3		0.112
30"	2.1	33.5	4.2	76.05	0.205	
.
.

A partir de este momento se reguló la velocidad del sector al valor deseado y se continuaron las mediciones con esa velocidad constante .

Esta forma de medida atenúa los efectos provocados por pequeñas variaciones producidas en la intensidad de luz .

Naturalmente que en la determinación de ϕ_{∞} se cometen ciertos errores experimentales que inciden sobre su valor numérico . El análisis de ellos , que se da mas adelante , permite acotar las variaciones de ϕ_{∞} , considerándose aceptables los límites $\phi_{\infty} = 1.00 \pm 0.03$.

Este valor se usa como criterio de pureza de los reactivos . Un valor de $\phi_{\infty} < 1$ indicaría que no todos los radicales se consumen por una reacción de segundo orden , sugiriendo , que por lo menos una parte de ellos lo hace por una reacción de primer orden o pseudo primer orden .

Cuando el valor de ϕ excedía los límites establecidos , los ensayos respectivos se descartaron . En los casos en que se obtuvieron valores de $\phi_{\infty} \neq 1$ no atribuibles a defectos en el equipo , bastó con una purificación cuidadosa de los reactivos para volver al valor normal $\phi_{\infty} = 1.00 \pm 0.03$.

En total se realizaron cincuenta ensayos utilizables que permiten conocer la relación $(\overline{C_3F_6Cl}) / (C_3F_6Cl)_e$ invariable en la zona de alta y baja velocidad de rotación del sector y su cambio con la velocidad de giro del sector y con I_{abs} en la zona de transición . Con esta información se puede construir la curva ϕ versus $\log (I_0 g)^{1/2} t_{il}$.

(b - 5) DESARROLLO DE LOS ENSAYOS

Las operaciones preliminares y la entrada de reactivos a la cubeta de reacción se realizaron de manera similar a las indicadas en las secciones (a - 5.1) y (a - 5.2) en el estudio de la reacción con luz continua .

Para medir la velocidad de reacción con luz intermitente se hacía girar el sector a una velocidad predeterminada que se mantenía constante para un ensayo dado . Se hacía incidir el haz sobre la celda de reacción abriendo el obturador y se ponía simultáneamente en marcha el cronómetro . Al cabo de un tiempo de iluminación elegido adecuadamente para que , sin cambiar en forma notable la composición del sistema , permitiera lecturas precisas del cambio de presión , se cerraba el obturador , se enfrentaban los punteros del Bodenstein y se dejaba constancia de las alturas de las ramas del manómetro de mercurio y del tiempo de iluminación .

En todos los ensayos se determinó además la relación entre la velocidad de reacción con luz intermitente a muy altas velocidades de giro del sector y la velocidad con luz continua .

Los datos experimentales se consignaban en una planilla ordenada según el esquema :

ENSAYO N°

T (° C) =

vel. rot =

P_{Cl₂} =

sector :

P_{C₃F₆} = ρ_{∞} =I₀ =

t	h _a	Δ h _a	h _b	Δ h _b	Δ p	Σ Δ p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$	P _{Cl₂}	\bar{P}_{Cl_2}	k' obs.
---	----------------	------------------	----------------	------------------	-----	-------	-----------------------------	-----------------------------	------------------	---------

donde el significado de cada una de las cantidades es :

T : temperatura a la cual se realizó el ensayo en C .

P_{Cl₂} y P_{C₃F₆} son las presiones iniciales de los reactivos dadas en torr .

vel. de rot. : es la velocidad de giro del sector en rpm .

sector : indica si se trabajó con el disco con una única abertura de 90° ó con el disco con dos aberturas opuestas de 45° cada una .

ρ_{∞} : es el valor de la relación velocidad de reacción con luz intermitente (sector rápido) : velocidad de reacción con luz continua , medida al comenzar ó al terminar el ensayo .

Δ t : es el tiempo de exposición a la luz entre una y otra lectura .

h_a y h_b : son las alturas en torr , leídas en cada una de las ramas del manómetro de mercurio .

Δh_a y Δh_b : son las diferencias de niveles en cada una de las ramas para cada intervalo de exposición a la luz .

Δp : es la variación de presión del sistema para cada intervalo de exposición a la luz , dado en torr .

$\Sigma \Delta p$: es la variación de presión total desde el momento en que inició la experiencia, en torr .

$\Delta p / \Delta t$: es la velocidad de reacción para cada intervalo de iluminación en torr / min .

p_{Cl_2} : es la cantidad de cloro que queda sin reaccionar al tiempo $\Sigma \Delta t$.

\bar{p}_{Cl_2} : es el valor medio de la presión de cloro en cada intervalo de iluminación, en torr .

k' : es el valor de la constante de reacción en el intervalo correspondiente , en min^{-1} , calculada con la ecuación

$$v = k' \bar{p}_{Cl_2}^{1/2} \quad , \quad \text{donde } k' = k I_0^{1/2}$$

solamente en los casos en que la medición de la velocidad en ese intervalo se haya realizado con iluminación continua .

En el lugar correspondiente a " observaciones " se especifica para cada intervalo de exposición a la luz , si la velocidad fue medida con luz intermitente o continua .

(b - 6) TRATAMIENTO DE DATOS

(b - 6.1) CALCULO DE ρ Y $\text{Log} (I_{abs}^{1/2} t_{il})$

Los datos experimentales necesarios para construir la curva ρ versus $\text{log} (I_{abs}^{1/2} t_{il})$ se consignan en una planilla de la forma :

ENSAYO N°

T (° C) =

E' =

vel. sector =

σ_n =

sector :

ρ_∞ =

I_0 (cuantos / min) =

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	v_{ss} (calc.) ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	v_{sr} ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	v_{cs} ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	ρ	$\log(\log)^{1/2} t_{il}$
:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:

donde :

T : es la temperatura a la cual se realizó el ensayo , en $^{\circ}C$.

vel.sector : es la velocidad de giro dada en revoluciones por minuto (rpm) .

\bar{k}' : es el valor medio de la constante de reacción medida con iluminación continua en el ensayo en cuestión .

σ_n : es el valor de la dispersión respecto del valor medio, calculado para el ensayo, de dicha constante .

ρ_{∞} : es el valor de la relación $\frac{2v_{cs}}{v_{ss}}$ con sector rápido con iluminación continua

\bar{p}_{Cl_2} : es la presión media de cloro .

v_{ss} : es la velocidad media en condiciones de iluminación continua , en torr / min .

v_{ss} (calc.) : es la velocidad media calculada en condiciones de iluminación continua con \bar{k}' y una presión de cloro igual a \bar{p}_{Cl_2} .

v_{cs} : es la velocidad medida en condiciones de iluminación intermitente (sector lento) para una presión de cloro \bar{p}_{Cl_2} , en torr / min .

v_{sr} : es la velocidad medida en condiciones de iluminación intermitente con sector rápido , para una presión \bar{p}_{Cl_2} .

ρ : es el cociente $2 \frac{v_{cs}}{v_{ss}}$

$\log(\log)^{1/2} t_{il}$: es el logaritmo decimal del producto de la raíz de la intensidad de luz absorbida y el tiempo de iluminación t_{il} .

El método de cálculo de la relación $2 v_{cs} / v_{ss}$ varía según los distintos procedimientos empleados en las medidas experimentales .

- En la serie de ensayos en los que se midió la velocidad en condiciones iguales , pero una vez con iluminación intermitente y

otra con iluminación continua , el cálculo de la relación es directamente el cociente de las dos velocidades .

Se da como ejemplo de este tipo de cálculo al par de ensayos 197 / 195 :

$T(^\circ C) = 30.0 \pm 0.1$
 vel. sector = 2 rpm
 sector : con 2 aberturas

$\bar{r}_x = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 3. \cdot 10^{16} \frac{\text{cuantos}}{\text{min}}$

\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	v_{cs} ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	ρ
62.2	2.0	. . .	0.713
62.15	. . .	0.713	
56.6	1.73	. . .	0.723
55.25	. . .	0.625	
.

Los valores 2.0 y 1.73 corresponden a las velocidades medidas en el ensayo 195 en condiciones de iluminación continua para las presiones \bar{p}_{Cl_2} de 62.2 y 56.6 respectivamente .

Las velocidades 0.713 y 0.625 son los valores medidos para una presión media de cloro de 62.15 y 55.25 respectivamente en condiciones de iluminación intermitente (ensayo 197) .

Pueden calcularse para cada caso , los valores de $\rho = 2v_{cs} / v_{ss}$ como $2 \times 0.713 / 2.0$ y $2 \times 0.625 / 1.73$.

Los pares de ensayos 196/195 , 197/195 , 198/199 , 200/199 y 201/199 se calcularon mediante este método .

- En la serie de ensayos en los que se midió la velocidad de reacción con iluminación intermitente y continua durante el transcurso de un mismo ensayo , se calculó la relación $2 v_{cs} / v_{ss}$ haciendo uso de la ecuación de velocidad experimental encontrada .

El ensayo 133 servirá como ejemplo del cálculo realizado :

ENSAYO 133

$T = 30.0 \pm 0.1 ^\circ C$
 vel. sector = 6 rpm
 sector : con 2 aberturas
 $I_0 = . . .$

$\bar{r}' = 0.2184$
 $\sigma_n = 0.012$
 $\rho_\infty = 0.99 \pm 0.03$

\bar{p}_{Cl_2} (cont) (torr)	g	v_{ss} $(\frac{\text{torr}}{\text{min}})$	k' $(\frac{1}{\text{min}})$	\bar{p}_{Cl_2} (int) (torr)	g	v_{cs} $(\frac{\text{torr}}{\text{min}})$	$v_{ss}^{(calc)}$ $(\frac{\text{torr}}{\text{min}})$	ρ
65.25	0.0628	3.84	0.231
.	.	.	.	60.95	0.0588	1.30	3.23	0.805
.	.	.	.	56.70	0.0548	1.15	2.90	0.793
.	.	.	.	53.3	0.0516	1.10	2.645	0.832
.	.	.	.	50.2	0.0487	1.0	2.42	0.827
46.1	0.0448	2.10	0.215
43.1	0.0419	1.8	0.201
41.35	0.0403	1.7	0.203

En la columna \bar{p}_{Cl_2} se anotan los valores de las presiones de cloro a los cuales se midió la velocidad de reacción con iluminación intermitente. Dichos valores de velocidad se especifican en la columna correspondiente (v_{cs}).

Para cada valor de \bar{p}_{Cl_2} se calcula la fracción de luz absorbida mediante la ley de Beer-Lambert. Esta se consigna en la columna correspondiente (g).

Mediante la ecuación de velocidad $v = k' g^{1/2} \bar{p}_{Cl_2}$ puede calcularse la velocidad de reacción en condiciones de iluminación continua para cada presión media de cloro \bar{p}_{Cl_2} y en las condiciones experimentales particulares del ensayo. Esto se logra tomando para k' el valor medio hallado (\bar{k}') durante el transcurso del ensayo. De esta forma se evita la dispersión en los valores de la velocidad v_{ss} causada por variaciones accidentales en las condiciones experimentales.

La relación $2 v_{cs} / v_{ss}$ se calcula como el cociente de las velocidades v_{cs} y $v_{ss}^{(calc)}$ consignadas en las columnas correspondientes.

Calcularemos como ejemplo, la relación $2 v_{cs} / v_{ss}$ para una presión de cloro de 60.95 torr:

$\bar{p}_{Cl_2} = 60.95$, $v_{cs} = 1.3$ torr / min son los valores experimentales medidos experimentalmente; $g = 0.0588$ y $v_{ss}^{(calc)} = 0.2184$
 $(0.05881)^{1/2} 60.95 = 3.23$ torr / min, son los valores calculados, luego $2 v_{cs} / v_{ss} = 2 \cdot 1.30 / 3.23 = 0.805$

El cálculo de la relación $\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$ en donde:

I_0 es la intensidad de luz.

g es la fracción de luz absorbida

t_{11} es el tiempo de iluminación

es independiente del procedimiento empleado para la obtención de los datos experimentales. Para su cálculo deben elegirse las unidades apropiadas para I_0 y para t_{11} .

Recordamos que el factor adimensional "m" es la relación

entre el tiempo de iluminación y la vida media de los radicales $m = t_{11} / \tau_s$ y que $\tau_s = 1 / 2 (k_4 I_0 g)^{1/2}$. Por lo tanto la expresión $2 t_{11} (k_4 I_0 g)^{1/2}$ debe ser adimensional. Si se expresa la constante k_4 de segundo orden en $lt \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, I_0 debe expresarse en $\text{mol } lt^{-1} \text{ seg}^{-1}$ y t_{11} en seg .

Utilizando como ejemplo del cálculo realizado, nuevamente al ensayo 133:

ENSAYO 133

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$	$\bar{k}' = 0.2184$
vel. sector = 6 rpm	$\sigma_n = 0.012$
sector = con 2 aberturas	$\rho_\infty = 0.99 \pm 0.03$
$I_0 = 8.16 \cdot 10^{16}$ cuantos / min	

\bar{P}_{Cl_2} (torr)	g	v_{ss} ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	v_{cs} ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	ρ	$(I_0 g)^{1/2} t_{11}$	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
60.95	0.0588	$4.59 \cdot 10^{-3}$	-4.34
56.70	0.0548	$4.43 \cdot 10^{-3}$	-4.35
53.3	0.0516	$4.30 \cdot 10^{-3}$	-4.37
50.20	0.0487	$4.17 \cdot 10^{-3}$	-4.38

La intensidad de luz incidente se midió utilizando como actinómetro la misma reacción química en condiciones de iluminación continua. Este método ofrece la ventaja de permitir la medición de la intensidad durante el transcurso del ensayo.

Como se tenía $k' = k I_0^{1/2}$ (a - 7.8.II), y el valor de la constante k se conoce con exactitud (sección a - 7.8) puede calcularse I_0 mediante la relación:

$$I_0 \left(\frac{\text{cuantos}}{\text{min}} \right) = \left[\frac{\bar{k}' \left(\text{min}^{-1} \right) 3.139 \cdot 10^{10}}{k \left(\text{lt/mol seg} \right)^{1/2}} \right]^2 \quad (\text{b} - 6.1.I)$$

donde: $k \left(\text{lt/mol seg} \right)^{1/2}$ tiene el valor 24.0 a 30°C
 42.7 a 60°C
 58.9 a 80°C

$3.139 \cdot 10^{10}$ es un factor de conversión de unidades (sección a - 7.8)

$$\text{Para el ensayo 133, } I_0 = \left[\frac{0.2184 \times 3.139 \cdot 10^{10}}{24.0} \right]^2 = 8.16 \cdot 10^{16} \text{ cuantos/min}$$

En la expresión $(I_0 g)^{1/2} t_{11}$ se necesita I_0 en unidades de $\text{mol} / \text{lt seg}$, por lo que deberá multiplicarse el valor obtenido

en (b - 6.1.I) por un factor de conversión de unidades :

$$I_0 \left(\frac{\text{mol}}{\text{lt seg}} \right) = I_0 \left(\frac{\text{cuantos}}{\text{min}} \right) 2.819 \cdot 10^{-25} \quad (\text{b - 6.1.II})$$

Ambos factores de corrección se calcularon utilizando el valor 98.175 cm^3 para el volumen de la celda .

El tiempo de iluminación deberá expresarse en segundos , y se calcula a partir de la velocidad de rotación del sector .

El sector gira a una velocidad de X rpm , o lo que es lo mismo a X/60 revoluciones por segundo . El sector tarda 60/X segundos en dar una vuelta completa , de los cuales solo 1/4 del tiempo corresponde al período de iluminación , en consecuencia el tiempo de iluminación estará dado por la expresión :

$$t_{il} = \frac{60}{X} \cdot \frac{1}{4}$$

en el caso de utilizar un disco con una abertura de 90° , debiendo multiplicar la expresión anterior por 1/2 en el caso de utilizar un disco con dos aberturas de 45° cada una y ambas con $r = 3$.

Finalmente , calculados I_0 , g y t_{il} puede hallarse el valor de la expresión $\log (I_0 g)^{1/2} t_{il}$, para cada presión de cloro .

Para el ensayo 133 , se tiene :

$$t_{il} = \frac{1}{2} \cdot \frac{60}{6} \cdot \frac{1}{4} = 1.25 \text{ seg}$$

$$I_0 = 8.16 \cdot 10^{16} \times 2.819 \cdot 10^{-25} = 2.30 \cdot 10^{-8} \left(\frac{\text{mol}}{\text{lt seg}} \right)$$

Si se realiza el cálculo para una presión de cloro de 60.95 torr , se tiene :

$$(I_0 g)^{1/2} t_{il} = (2.30 \cdot 10^{-8} \times 0.0588)^{1/2} \times 1.25 = 0.4597 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{y } \log (I_0 g)^{1/2} t_{il} = -4.34$$

(b - 6.2) ESTIMACION DE LOS ERRORES EXPERIMENTALES

Para estimar la magnitud del error en los valores de ϕ y $\log (I_0 g)^{1/2} t_{il}$ hay que tener en cuenta el error cometido en las medidas de velocidad por errores en la medida de presiones y el tiempo , la dispersión totalmente aleatoria en las medidas de velocidad inherentes al sistema provocadas por variaciones no controlables de las condiciones experimentales , variaciones en la intensidad de luz , variaciones en la velocidad de giro del sector , y el error por penumbra que por ser un error sistemático y de poca importancia para la mayor parte de las mediciones , se lo tratará en forma independiente .

La velocidad de reacción se obtiene a partir de medidas de variación de presión en un intervalo de tiempo . Por ello , el error estará dado por la aproximación en las lecturas de la presión y variaciones en el tiempo . El error en el tiempo se considerará prácticamente despreciable .

La aproximación en la lectura de la presión es de ± 0.1 torr, luego :

$$E_{p_f - p_i} = \frac{\Delta(p_f - p_i)}{p_f - p_i} = \frac{2\Delta p}{p_f - p_i} = \frac{0.2}{4} = 0.05$$

como las variaciones de presión son desde 3 a 5 torr , tomamos como valor medio 4 , resultando $E_{p_f - p_i} = 5\%$

La constancia en la velocidad de giro del sector es del 1% , por lo que no se lo considera en el cálculo del error de las medidas de velocidad en condiciones de luz intermitente .

Considerando para la intensidad de luz una dispersión del 3% , el error en las velocidades medidas en condiciones de iluminación intermitente y continua será del orden del 6% .

En los casos en que a partir de la ecuación de velocidad experimental se calculó la velocidad en condiciones de iluminación continua , utilizando el valor medio \bar{k}' propio del ensayo , el error en el cálculo de estas velocidades estará dado por la dispersión en el valor de \bar{k}' .

El error en los valores experimentales de ρ estará dado por :

$$E_{\rho} = E_{v_{cs}} + E_{v_{ss}}$$

con las consideraciones anteriores se obtiene para la dispersión en ρ un valor máximo del 9% .

En el gráfico XXI puede observarse que , efectivamente , este cálculo es un valor por exceso ya que dicha desviación solo ocurre en muy pocos casos , y que en general , el valor observado para la dispersión en los valores de ρ es del orden del 3% .

El error en los datos de $\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$ estará dado fundamentalmente por la dispersión en la intensidad de luz y en la constancia en la velocidad de giro del sector , resultando :

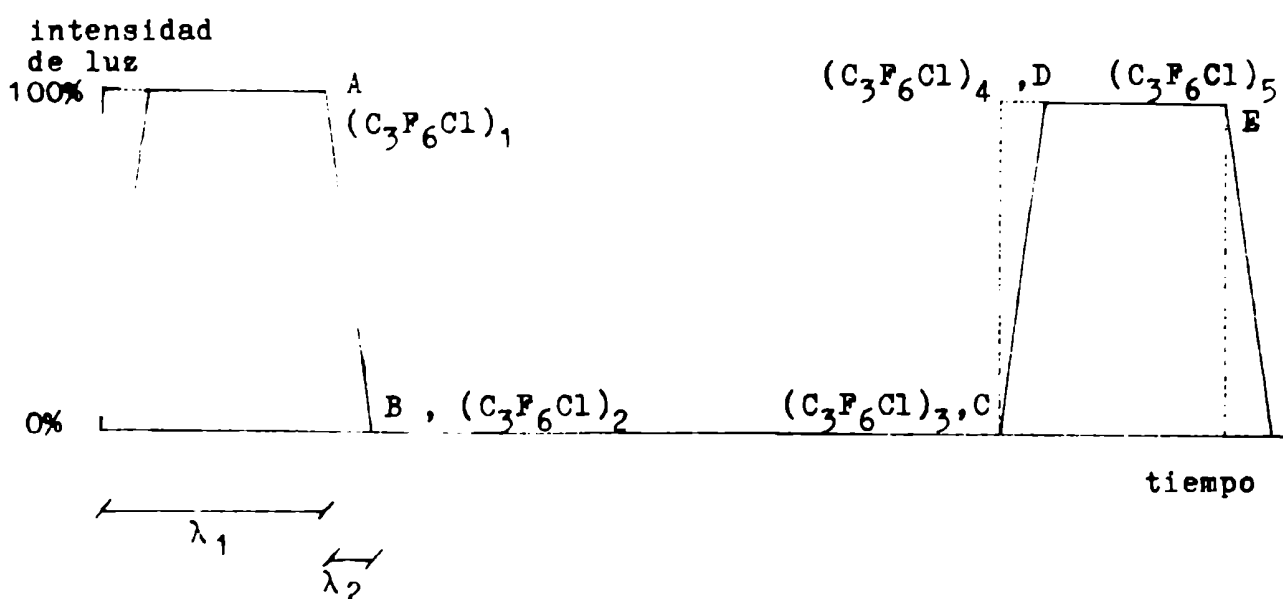
$$\log (I_0 g)^{1/2} t_{il} = 1/2 E_{I_0} + E_{t_{il}} = 0.03$$

ERROR POR PENUMBRA

En la teoría del sector rotatorio se supuso en primera aproximación , que los pulsos de luz tenían la forma de una onda cuadrada , es decir que las transiciones luz-oscuridad y oscuridad-luz eran instantáneas . Como el haz de luz tiene una cierta extensión

transversal que el sector tarda un tiempo en atravesar , los cortes no son instantáneos y durante ellos existe un régimen de intensidad de iluminación variable con el tiempo . Este efecto provoca una cierta modificación en la concentración promedio de radicales y por lo tanto en la velocidad de la reacción química, que se conoce como " error por penumbra " . El error de penumbra será tanto mayor , cuanto mayor sea la sección transversal del haz cortada por el sector . Burns & Dainton (34) lo calcularon suponiendo un pulso de luz en forma de onda trapezoidal , que para un sector con $r = 3$ tiene la forma de la figura :

GRAFICO XVII



donde la línea llena corresponde a la onda trapezoidal , y la línea punteada a la onda cuadrada .

λ_1 es el tiempo de iluminación en condiciones ideales (onda cuadrada) .

λ_2 representa el tiempo que dura la penumbra (es decir el tiempo que tarda el sector en atravesar el haz de luz) .

Las ecuaciones de velocidad para un ciclo completo resultan entonces :

$$(A - B) \quad \frac{d(C_3F_6Cl)}{dt} = 2I_0g (1 - t/\lambda_2) - 2k_t (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.I)$$

$$(B - C) \quad \frac{d(C_3F_6Cl)}{dt} = - 2 k_t (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.II)$$

$$(C - D) \quad \frac{d(C_3F_6Cl)}{dt} = \frac{2I_0g t}{\lambda_2} - 2 k_t (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.III)$$

$$(D - E) \quad \frac{d(C_3F_6Cl)}{dt} = 2I_0g - 2k_t(C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.IV)$$

La integración de estas ecuaciones (Apéndice página 108) permite calcular la concentración de radicales en función del tiempo (gráficos XVIII y XIX) para un ciclo completo de rotación , así como su valor promedio .

En la tabla III se dan las cantidades correspondientes a las áreas bajo las distintas partes de la curva (C_3F_6Cl) versus t , y la suma total de estas áreas considerando el efecto de la penumbra . El error porcentual cometido se calculó respecto de la concentración media de radicales en condiciones ideales para el haz usado en los ensayos , que en la zona cortada por el sector tenía una sección de 0.2 cm^2 .

En la tabla puede observarse que para valores de " m " del orden de uno ó mayor , el error cometido al no considerar el efecto de la penumbra es en general pequeño y positivo , superando el 1% solamente para valores de m mayores que 50 , y para una relación λ_1 / λ_2 de 12 , correspondientes a los ensayos en que se utilizaron velocidades de rotación del sector de 0.1 y 0.2 rpm con sectores con dos aberturas de 45° . Como el error cometido en estas condiciones es menor que la dispersión en la determinación experimental de ρ , se lo consideró despreciable frente a los errores experimentales .

Los gráficos XVIII y XIX muestran como cambia la curva (C_3F_6Cl) versus t para condiciones ideales , cuando se considera el efecto de la penumbra .

TABLA III

m	$f(\lambda_1/\lambda_2)$	A (=m/f)	Area zona A-B	Area zona B-C	Area zona C-D	Area zona D-E	Σ Area	Area Ideal	Error % por penumbra
0.2	12.6	0.01587	0.009114	0.2892	0.006844	0.09302	0.3982	0.3985	-0.07705
	25.13	0.00796	0.004580	0.2932	0.003421	0.09700	0.3982	0.3985	-0.07792
0.5	12.6	0.03968	0.02724	0.6924	0.01375	0.2454	0.9788	0.9787	0.00206
	25.13	0.01990	0.01372	0.7025	0.006827	0.2557	0.9787	0.9787	-0.00129
1.0	12.6	0.07937	0.06616	0.1222	0.02002	0.5575	1.865	1.865	0.01513
	25.13	0.03979	0.03343	0.1243	0.00978	0.5794	1.865	1.865	0.00372
2.0	12.6	0.1587	0.1505	1.838	0.02674	1.362	3.377	3.376	0.04456
	25.13	0.07959	0.00764	1.879	0.01237	1.408	3.376	3.376	0.01141
3.0	12.6	0.2381	0.2287	2.179	0.03312	2.266	4.707	4.703	0.07791
	25.13	0.1194	0.1167	2.236	0.01429	2.337	4.704	4.703	0.02012
4.0	12.6	0.3175	0.3028	2.411	0.04095	3.197	5.952	5.946	0.1131
	25.13	0.1592	0.1552	2.484	0.01644	3.292	5.947	5.946	0.02942
5.0	12.6	0.3968	0.3749	2.589	0.05055	4.136	7.151	7.140	0.1492
	25.13	0.1990	0.1929	2.674	0.01898	4.257	7.143	7.140	0.0391
7.0	12.6	0.5556	0.5153	2.851	0.07533	6.021	9.463	9.442	0.2219
	25.13	0.2786	0.2672	2.960	0.02547	6.196	9.448	9.442	0.0590
9.0	12.6	0.7143	0.6517	3.042	0.1075	7.907	11.71	11.67	0.2935
	25.13	0.3581	0.3400	3.169	0.0339	8.140	11.68	11.67	0.0792
12.0	12.6	0.9524	0.8501	3.254	0.1688	10.73	15.00	14.94	0.3967
	25.13	0.4775	0.4468	3.405	0.05025	11.06	14.96	14.94	0.1094

m	$f(\lambda_1/\lambda_2)$	$A(=m/f)$	Area zona A-B	Area zona B-C	Area zona C-D	Area zona D-E	Σ Area	Area Ideal	Error % por penumbra
17.0	12.6	1.349	1.168	3.500	0.3022	15.42	20.39	20.28	0.5547
	25.13	0.6765	0.6195	3.679	0.08714	15.92	20.31	20.28	0.1582
23.0	12.6	1.825	1.536	3.707	0.5035	21.01	26.76	26.57	0.7207
	25.13	0.9152	0.8196	3.908	0.1464	21.75	26.63	26.57	0.2134
28.0	12.6	2.222	1.835	3.839	0.6967	25.66	32.03	31.76	0.8412
	25.13	1.114	0.9815	4.052	0.2072	26.60	31.84	31.76	0.2563
34.0	12.6	2.698	2.186	3.968	0.9499	31.21	38.32	37.95	0.9676
	25.13	1.353	1.171	4.191	0.2923	32.41	38.07	37.95	0.3042
55.0	12.6	4.365	3.380	4.286	1.932	50.60	60.19	59.42	1.295
	25.13	2.189	1.810	4.522	0.6698	52.69	59.69	59.42	0.4443
75.0	12.6	5.952	4.491	4.490	2.924	69.02	80.93	79.73	1.500
	25.13	2.984	2.394	4.730	1.102	71.94	80.17	79.73	0.5465
85.0	12.6	6.746	5.043	4.572	3.428	78.23	91.28	89.86	1.580
	25.13	3.382	2.681	4.813	1.332	81.56	90.39	89.86	0.5888

donde: f es el número de veces que está contenido el tiempo que dura la penumbra, en el tiempo de iluminación total.

A es la relación m / f .

6
2
4

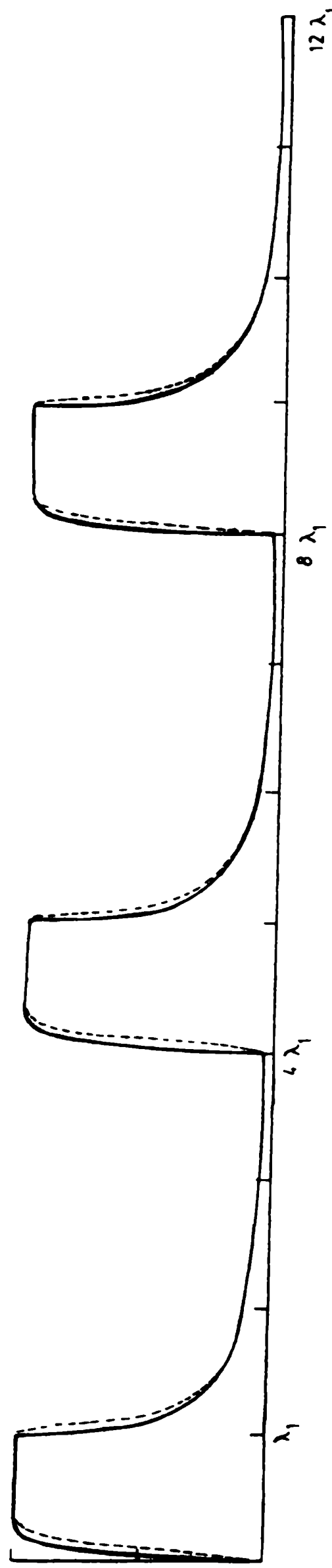
1
2

3
2

GRAFICO XIX

$m = 10,0$
 $f = 10,0$

$$\frac{[R]}{[R_0]}$$



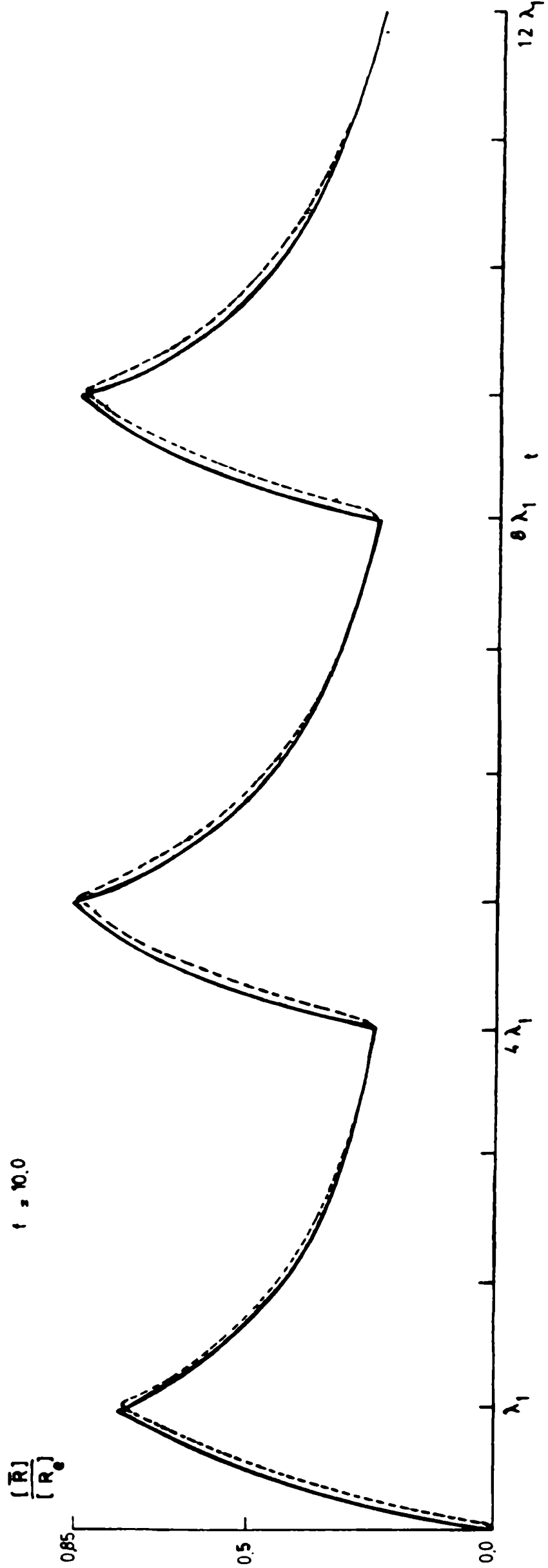
•
•
•
•

•
•

•
•

GRAFICO XIX

$m = 1.0$
 $f = 10.0$



•
,
•

•
,

•

(b - 6.3) CALCULO DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE LAS ETAPASPARCIALES

En el gráfico XXI se representa $\phi = 2 v_{cs} / v_{ss}$ en función de $\log (L_0 g)^{1/2} t_{il}$.

En el gráfico XX se representa ϕ en función de $\log m$ (ecuación b - 1.XVI) para un sector con $r = 3$.

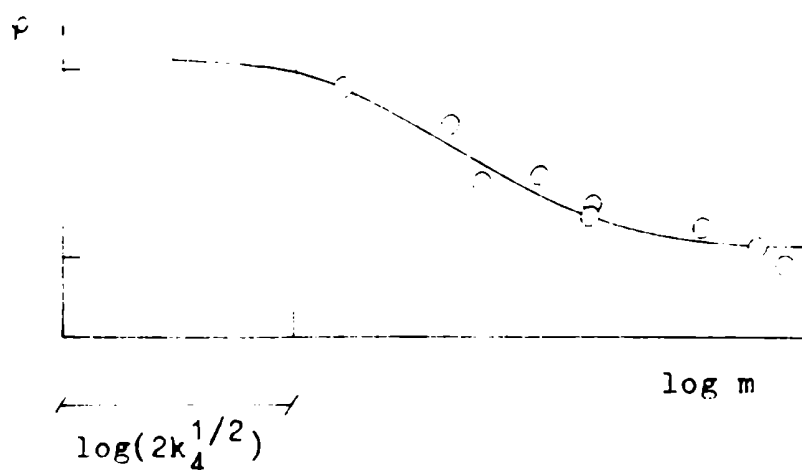
Por comparación puede observarse que los puntos experimentales se disponen sobre una curva semejante a la teórica pero desplazada en el eje de las abcisas.

Teniendo en cuenta que :

$$m = 2 (L_0 g k_4)^{1/2} t_{il}$$

$$\text{es } \log m = \log (L_0 g)^{1/2} t_{il} + \log 2 k_4^{1/2} \quad (\text{b - 6.3.I})$$

Superponiendo el gráfico de los puntos experimentales sobre la curva teórica y buscando la mejor disposición de ellos sobre esta, la distancia entre los orígenes de abcisas de ambos gráficos da el valor $\log (2 k_4^{1/2})$.



Sin embargo, dicho método es poco preciso razón por la cual conviene reemplazarlo por otro que permita la consideración matemática de la mejor posición de la curva media.

La observación de la curva teórica muestra que esta tiene un punto de inflexión y una zona en donde ϕ varía en forma considerable con $\log m$. En esta zona ϕ se comporta como una función lineal de $\log m$. Puede elegirse dentro de ella el intervalo de $\log m$ tal que los puntos de la recta no se aparten de la curva teórica en más de una cantidad prefijada. Siendo que $\log m$ varía más rápidamente que ϕ , fijando un límite para $\Delta \log m / \log m$, resulta

$$\frac{\Delta \phi}{\phi} < \frac{\Delta \log m}{\log m}$$

•
•
•

•
•

•
•

Tomando por ejemplo :

$$\frac{\log m \cdot 100}{\log m} \leq 1$$

y expresando la ecuación de la recta como :

$$\varphi = 2 \frac{v_{CS}}{v_{SS}} = A \log m + B \quad (b - 6.3.II)$$

y agregando además la condición de que el intervalo de variación de $\log m$ sea máximo, se calcularon los valores de A y B por computadora con un programa cuyo bloque se da a continuación y cuyo detalle aparece en el Apéndice página 143. Resulta así :

$$\begin{aligned} A &= -0.3338 & \sigma_A &= 0.187 \cdot 10^{-4} \\ B &= 0.944 & \sigma_B &= 0.828 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

con un intervalo para $\log m$ entre 0.19 y 0.67 y uno para φ entre 0.72 y 0.88, y donde σ son las dispersiones correspondientes.

Estos valores son similares a los encontrados en la literatura (1) $A = -0.331$ y $B = 0.944$.

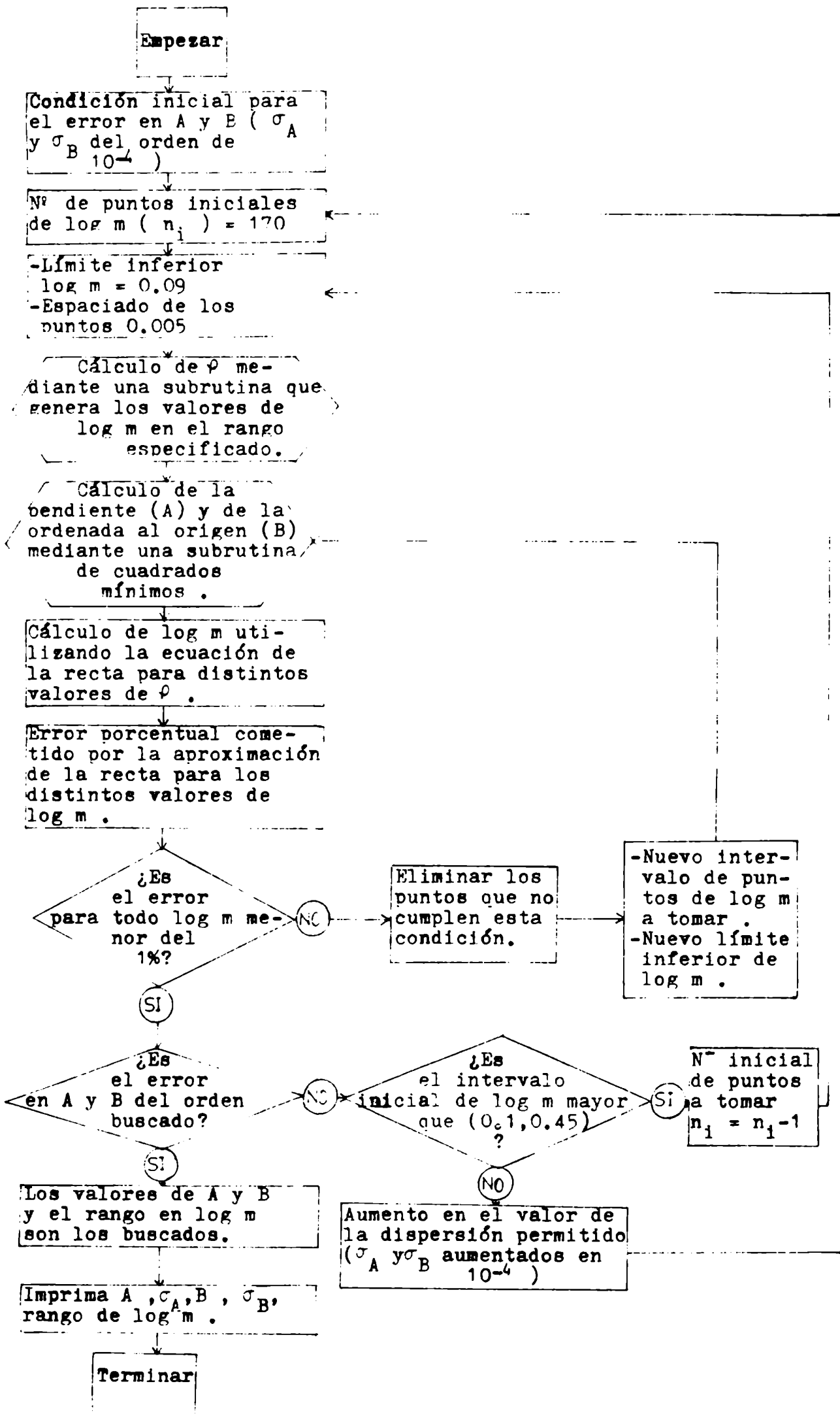
Los datos experimentales de φ se representarían entonces en función de $\log(L.g)^{1/2} t_{11}$ y se ajustaría la recta por cuadrados mínimos para valores de φ comprendidos entre 0.72 y 0.88. La constante k_4 podría calcularse por dos métodos equivalentes, uno analítico y otro gráfico.

El método analítico permite calcular $A \log(2k_4^{1/2})$ a partir de la diferencia de las ordenadas al origen de las rectas teórica y experimental. El método gráfico consiste en superponer ambas rectas obteniendo el valor $\log(2k_4^{1/2})$ en la forma antes indicada, midiendo la distancia entre los orígenes de abscisas.

La aproximación a una recta ofrece dos ventajas fundamentales :

- (1) Permite calcular inmediatamente la incidencia del error experimental en el valor obtenido de k_4 .
- (2) Aplicada a los datos experimentales, eligiendo el intervalo de φ de manera que el error cometido por la aproximación sea pequeño y menor que el error experimental, permite obtener la mejor recta por el método de cuadrados mínimos.

La desviación media observada en los valores experimentales de φ obtenidos en iguales condiciones alcanza aproximadamente a un 3%. Esto permitió extender el intervalo de variación de φ hasta que la diferencia entre los valores de la curva teórica y su recta respectiva fuera del orden de la desviación experimental observada. Se representaron entonces los valores experimentales de $\log(L.g)^{1/2} t_{11}$ en función de los valores de φ comprendidos entre 0.90 y 0.65. La



mejor recta se determinó con los puntos a 30 ° C por cuadrados mínimos . Se obtuvieron los valores :

$$\begin{aligned} A &= - 0.332 & \sigma_A &= 0.011 \\ B &= - 0.640 & \sigma_B &= 0.046 \end{aligned}$$

con un coeficiente de relación de 0.93 .

Con estos valores se calcula analíticamente k_4 a partir de la relación :

$$\log(2 k_4^{1/2}) = \frac{B_{\text{exp}} - B_{\text{teor}}}{A_{\text{teor}}} + \log(I_0 g)^{1/2} t_{11} \left[\frac{A_{\text{exp}} - A_{\text{teor}}}{A_{\text{teor}}} \right] \quad (\text{b} - 6.3.III)$$

donde se tiene en cuenta la pequeña diferencia entre las pendientes teórica y experimental . Tomando para $\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$ el valor - 4.0 , al cual puede aplicarse la aproximación de la recta con un error menor del 1% , resulta $k_4 = 8.5 \cdot 10^8$ lt / mol seg .

Por otro lado , a partir del gráfico XXI , se halla el valor de $\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$ para el cual $\log m$ vale cero . En estas condiciones , se tiene :

$$\log(2 k_4^{1/2}) = - \log(I_0 g)^{1/2} t_{11} = - 4.765$$

de donde resulta $k_4 = 8.4 \cdot 10^8$ lt / mol seg , coincidente con el anterior .

La incidencia del error experimental en k_4 puede calcularse directamente a partir de la aproximación :

$$\varphi = (r + 1)^{1/2} \frac{v_{CS}}{v_{SS}} = A \log m + B$$

Por propagación de errores se llega a la siguiente expresión :

$$\Delta \varphi = \frac{A}{2.303} \frac{\Delta m}{m} \quad (\text{b} - 6.3.IV)$$

Esta ecuación da una estimación del error cometido en los valores de m al superponer las curvas teórica y experimental . Considerando para φ una desviación media del 3% (sección b - 6. 2) resulta , para $m = 1$, $\varphi = 0.933$, $A = 0.3338$:

$$\Delta \log m = \frac{\Delta m}{m} = \frac{2.3}{A} \Delta \varphi = 0.19$$

Como $\log(2 k_4^{1/2}) = \log m - \log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$, resulta :

$$\frac{\Delta k_4}{k_4} = 2 \Delta \log m + 2 \Delta \log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$$

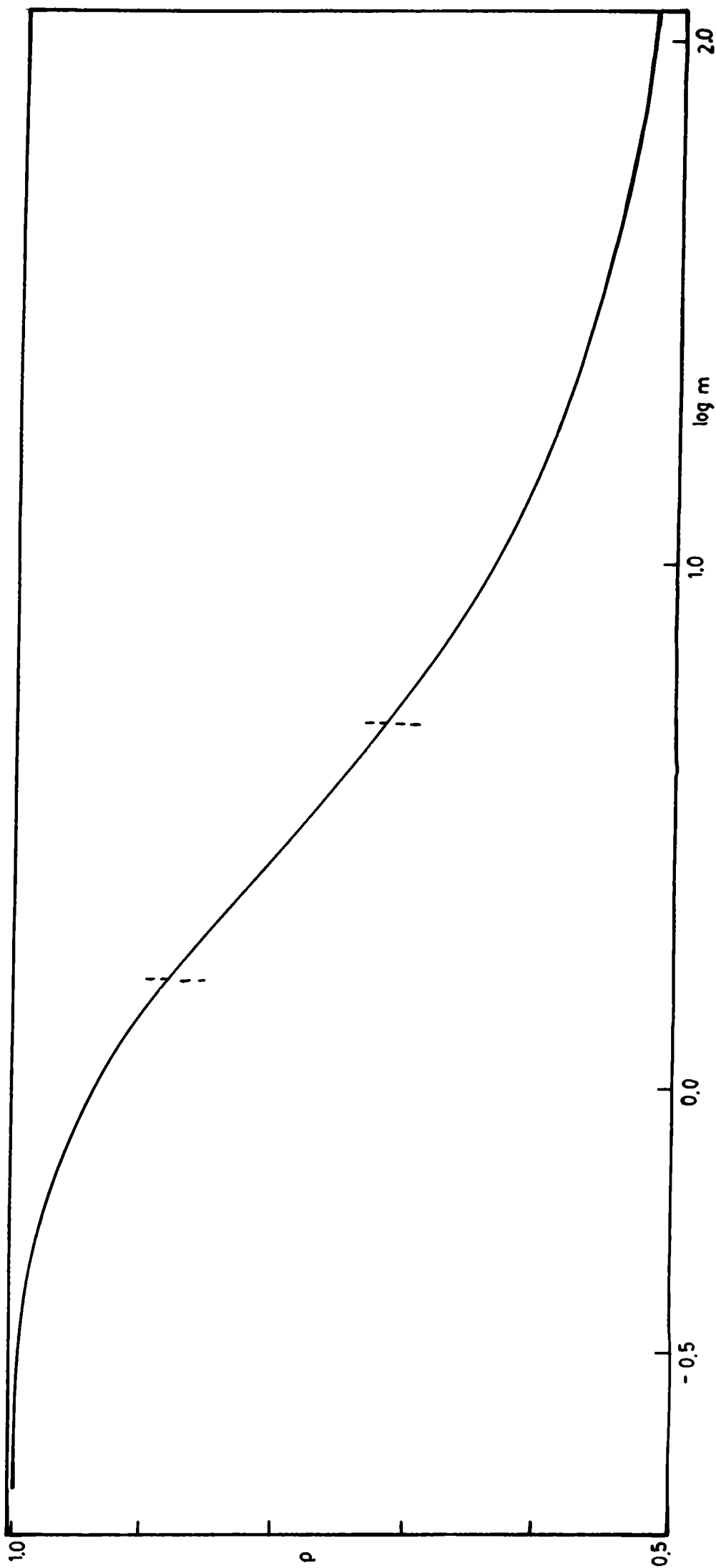
donde $\Delta \log(I_0 g)^{1/2} t_{11} = 0.03$ (sección b - 6.2) .

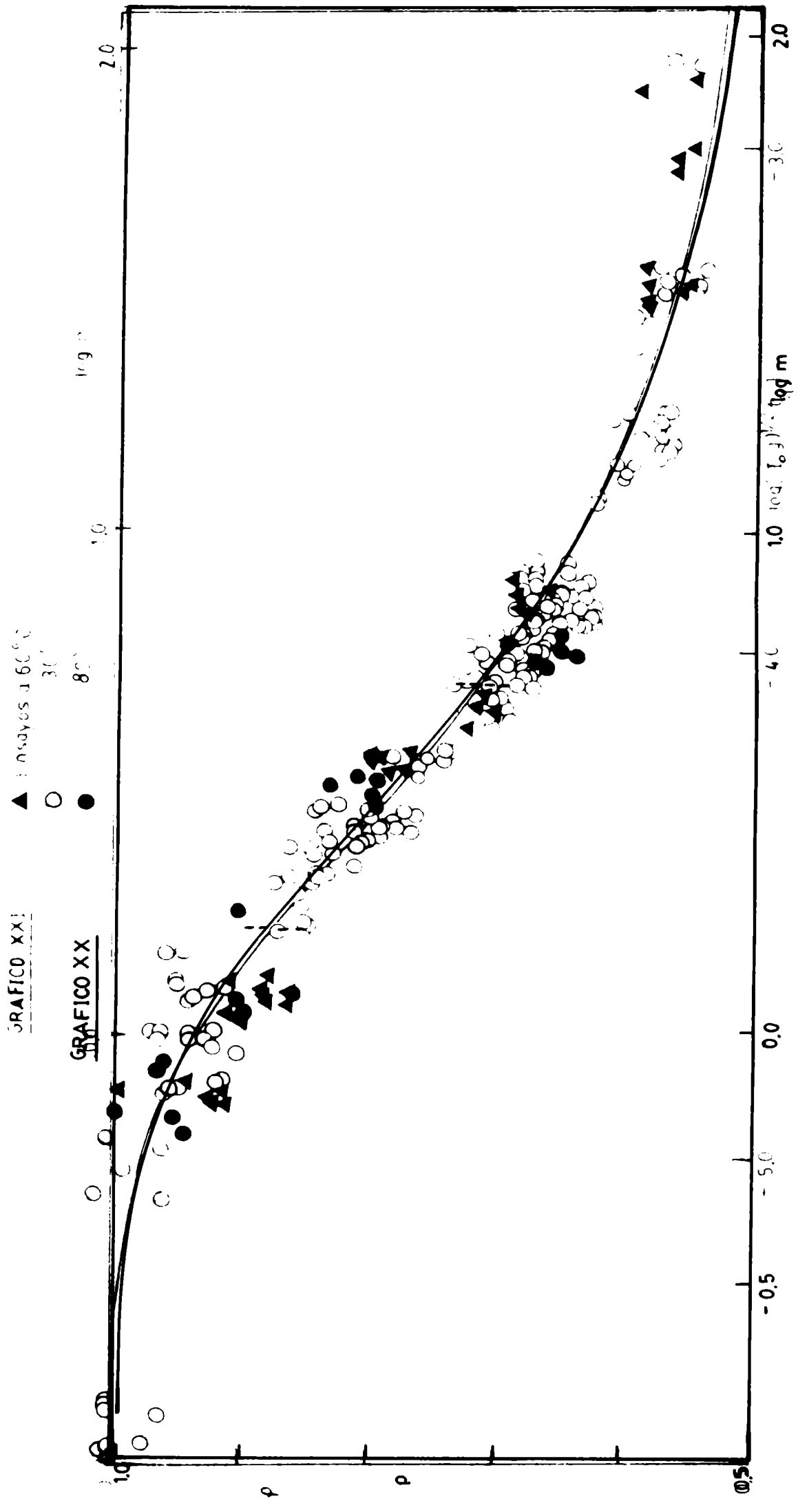
•
•
•
•

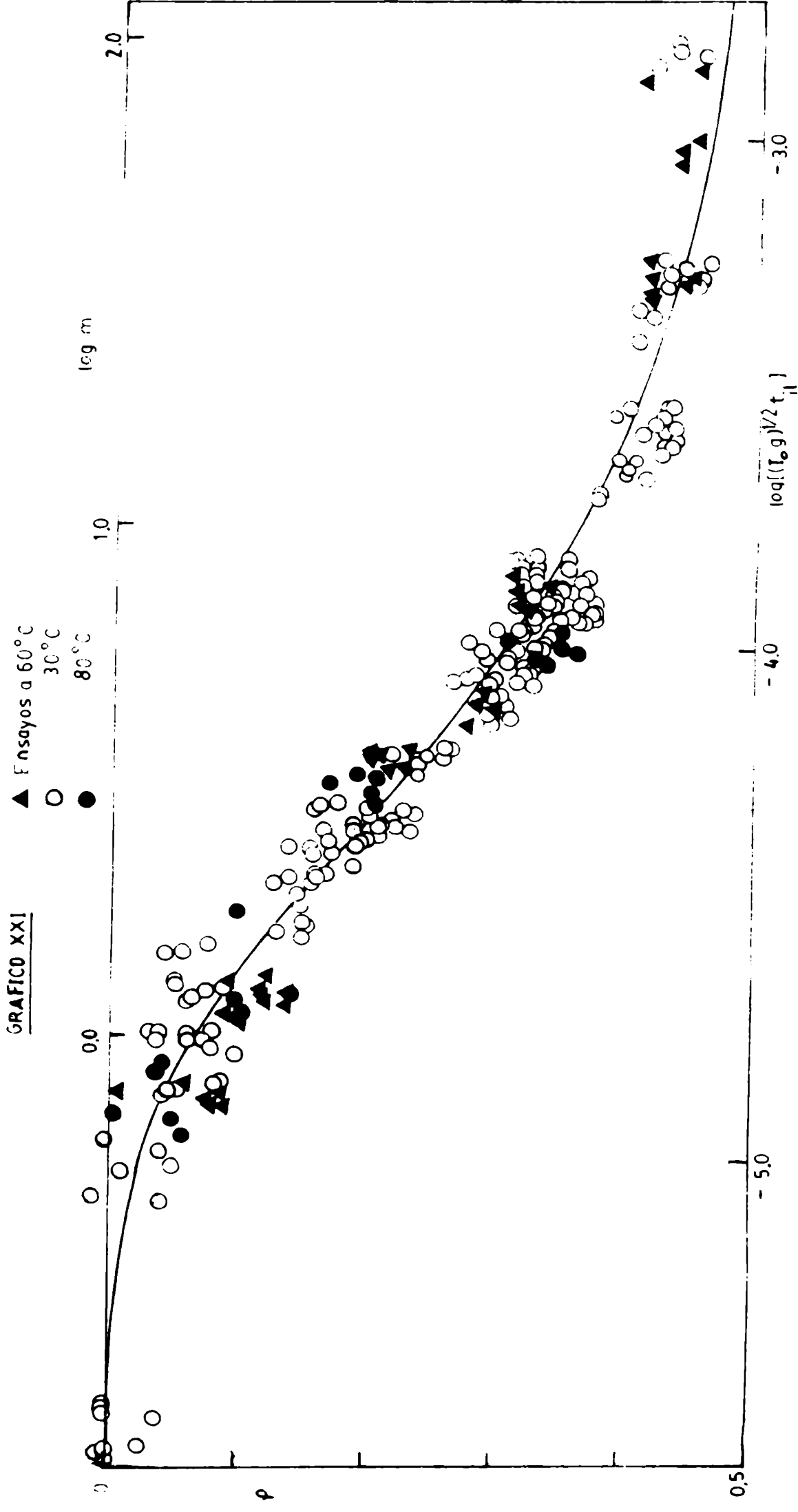
•
•

•
•

GRAFICO XX







•
•
•
•

•
•

•
•

El error máximo estimado para k_4 sería del orden del 45 % .

Quando se representan los valores de ρ a 60 y 80 °C en función de $\log (I_0 g)^{1/2} t_{il}$ junto con los datos de los ensayos realizados a 30 °C , se observa que la distribución de los puntos correspondientes es independiente de la temperatura . Esto significa que dentro de los errores experimentales k_4 no depende de ésta .

$$\log k_4 \text{ (lt / mol seg)} = 8.93 \pm 0.21$$

Con este valor de k_4 y la relación $k = k_3 / k_4^{1/2}$ puede calcularse la constante de propagación k_3 . Para 30 °C es $k = 24$ (lt / mol seg)^{1/2} , de donde resulta :

$$k_3 = 7.0 \cdot 10^5 \text{ lt / mol seg}$$

De acuerdo con el mecanismo propuesto , la energía de la reacción global es $q = q_3 - 1/2 q_4$. Como dentro de los errores experimentales k_4 es independiente de la temperatura ($q_4 \approx 0$) y por lo tanto :

$$q = q_3 = 3.6 \pm 0.2 \text{ kcal / mol}$$

queda entonces :

$$k_3 = A_3 \exp(-q_3/R T) = 2.82 \cdot 10^8 \exp \left[\frac{-3600 \pm 200}{R T} \right] \left(\frac{\text{lt}}{\text{mol seg}} \right)$$

o lo que es lo mismo :

$$\log k_3 \text{ (lt/ mol seg)} = 8.45 - \frac{3600 \pm 200}{4.57 R T}$$

El tiempo de vida media del intermediario activo está relacionado con la constante de terminación por la ecuación :

$$\tau = 1/2 (I g k_4)^{-1/2}$$

Para una intensidad absorbida de $1.78 \cdot 10^{11}$ cuantos / cm³ seg resulta $\tau = 0.99$ seg .

No se conoce el coeficiente de difusión de los radicales C_3F_6Cl en mezclas de C_3F_6 y Cl_2 . Puede estimarse a partir del coeficiente de difusión del C_3H_7Br en aire (38) , que corregido para las condiciones experimentales ($p_t = 0.230$ atm) es de aproximadamente 0.370 cm² / seg . Utilizando la ecuación de Einstein Smoluchowsky ($\langle x^2 \rangle = 2 D t$) se calcula para la distancia media que se desplazó una molécula de C_3F_6Cl durante su tiempo de vida ($\tau = 0.99$ seg para las condiciones experimentales a las cuales se trabajó) de 8.5 mm . Si bien este cálculo es una estimación muy grosera, el valor obtenido hace que se considere innecesario corregir las curvas del sector por una distribución no uniforme de los radicales reaccionantes .

•
•
•
•

•
•

•
•

Tomando un diámetro de colisión de 6.5 Å para el intermediario activo C_3F_6Cl y de 3.6 Å para la molécula de cloro (18) y utilizando la teoría cinética de los gases para esferas rígidas , se calculó una frecuencia de colisión específica a 30 °C para la etapa de propagación :

$$Z_3 = \sigma_{Cl_2 - C_3F_6Cl}^2 \left(\frac{8 \pi R T}{M} \right)^{1/2}$$

donde : $\sigma_{Cl_2 - C_3F_6Cl}$ es el diámetro de colisión en cm , del sistema $Cl_2 - C_3F_6Cl$ calculado como el valor medio de los diámetros de colisión de la molécula de cloro y del intermediario activo C_3F_6Cl . Este último valor estimado a partir de los datos de viscosidad de moléculas semejantes .

R es la constante de los gases (= $8.137 \cdot 10^7$ erg / mol°K)

T es la temperatura en °K (= 303.15)

M es la masa reducida (= 51.3493 gr / mol)

Resulta así para la frecuencia de colisiones $Z_3 = 1.7 \cdot 10^{11}$ lt / mol seg . Con este valor y el factor preexponencial $A_3 = 2.82 \cdot 10^8$ lt / mol seg puede calcularse la probabilidad de reacción en un choque entre moléculas energéticamente aptas :

$$\alpha_3 = \frac{A_3}{Z_3} = 1.7 \cdot 10^{-3}$$

Este valor es semejante al obtenido para la reacción $C_2Cl_4H + Cl_2 \longrightarrow C_2Cl_5H + Cl$ (40) . Su orden es común para una serie de reacciones de intercambio atómico entre radicales y moléculas (39) .

Para la etapa de terminación , la frecuencia de colisión se calcula con la ecuación :

$$Z_4 = \frac{\sigma_{C_3F_6Cl}^2}{\sqrt{2}} \left(\frac{8 \pi R T}{M} \right)^{1/2}$$

donde M es la masa del intermediario activo (= 185.53 gr / mol)

$\sigma_{C_3F_6Cl}$ es el diámetro de colisión del C_3F_6Cl en cm .

$\frac{1}{\sqrt{2}}$ es el factor que aparece al tener en cuenta que se trata de colisiones entre moléculas iguales .

Resulta $Z_4 = 1.05 \cdot 10^{11}$ lt / mol seg . Con este valor y el factor preexponencial $A_4 = 8.5 \cdot 10^8$ lt / mol seg se obtiene para el factor de probabilidad de la etapa de terminación :

$$\alpha_4 = \frac{A_4}{Z_4} = 8.1 \cdot 10^{-3}$$

valor que es semejante al obtenido en otras re combinaciones de radicales iguales ($2 \text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}$ (40) , $2 \text{C}_2\text{H}_5$ (41) , 2CH_3 (42) , 2CF_3 (43)) .

Los valores obtenidos para el hexafluoropropeno son semejantes a los correspondientes a una serie de etilenos sustituidos (tablas V y VI) . Cuando se comparan dos reacciones con valores semejantes para k_4 , las eficiencias cuánticas son tanto mayores cuanto menor es q_3 .

SISTEMA :

Perfluoro 2-buteno (C_4F_8) - Cloro (Cl_2)

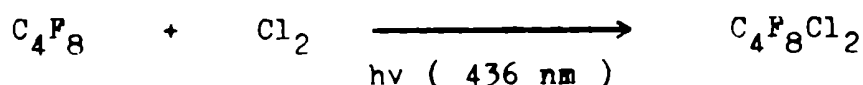
(c) CONSIDERACIONES GENERALES

La fotocloraación del perfluoro 2-buteno a 436 nm en condiciones de iluminación continúa fue estudiado por Schumacher y Roselli (11) . Este estudio permitió establecer la ecuación de velocidad y el mecanismo de reacción , pero no determinar los valores absolutos de cada una de las reacciones parciales .

Como la velocidad de reacción depende de la raíz cuadrada de la intensidad de luz absorbida puede aplicarse la técnica del sector rotatorio para la determinación del tiempo de vida medio de los intermediarios activos de reacción y de las constantes de las reacciones parciales .

Previamente al estudio de la reacción con luz intermitente , se realizaron una serie de ensayos con iluminación continua que permitieron comprobar el mecanismo de reacción y hallar el valor de la constante de la reacción total .

El único producto detectable de la reacción es el 2,3-dicloroperfluorobutano que se forma de acuerdo a :



En las condiciones empleadas en el trabajo , la reacción no se produce en ausencia de luz .

La reacción a volumen y temperatura constante transcurre con una disminución de presión , lo que permite seguirla manométricamente .

La eficiencia cuántica a 25 °C , medida por Roselli y Schumacher , resultó ser de 285 moléculas / cuanto para una presión de cloro de 100 torr y una intensidad absorbida de $1.37 \cdot 10^{12}$ cuantos / $\text{cm}^3 \text{ seg}$.

(c - 1) METODOS EXPERIMENTALES

El aparato empleado para su estudio es semejante al descrito en la sección (a - 1). La única diferencia con aquel reside en la lámpara utilizada y en la disposición del sistema óptico.

Como fuente puntual de luz se usó una lámpara de mercurio de alta presión Osram H B O 200 de 200 Watts , que opera a un régimen de 3.4 Amperes con corriente alterna y a un voltage de 60 Volts, conectada a través de una reactancia , a un estabilizador de corriente F. Guntche . La luz limitada por el diafragma D_1 pasa por una lente condensadora (L_1) , por otra lente colimadora (L_2) , por un diafragma (D) provisto de un obturador y finalmente , antes de incidir en la celda de reacción , por los filtros BG12 y GG15 (Schotts & Gen) ambos de 2 mm de espesor (F_1 y F_2) que aíslan la región de 436 nm . Los sectores (S_1 y S_2) se ubicaron en la sección más estrecha del haz de luz . El esquema del siste-

ta óptico es el siguiente :

FIGURA VIII

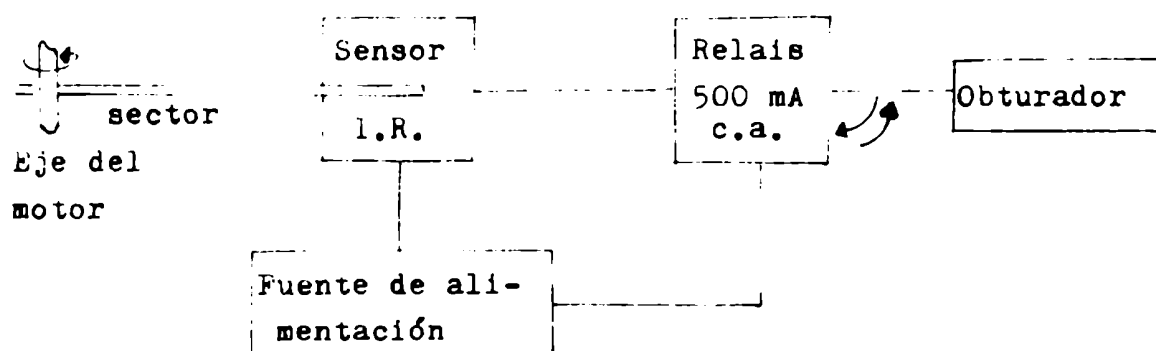


El perfluoro 2-buteno proveniente de un tubo Matheson , 99.9% (impurezas : trazas hidrocarbonadas) , se purificó mediante destilaciones a bajas temperaturas (- 50 °C) y se conservó en trampas de vidrio Pyrex a la temperatura del aire líquido . Los restantes reactivos se obtuvieron y purificaron en la forma anteriormente descrita .

Los sectores a utilizar y los motores empleados son los descritos en las secciones (b - 2.1) y (b - 2.3) .

Para disminuir el error por penumbra que , según se mostró en la sección (b - 6.2) se hace más importante al utilizar velocidades de rotación muy bajas , se construyó un sistema electrónico que permite una transición luz - oscuridad rápida . En la figura siguiente se da un diagrama en bloque y la descripción detallada del circuito puede encontrarse en el Apéndice página 148 .

FIGURA IX

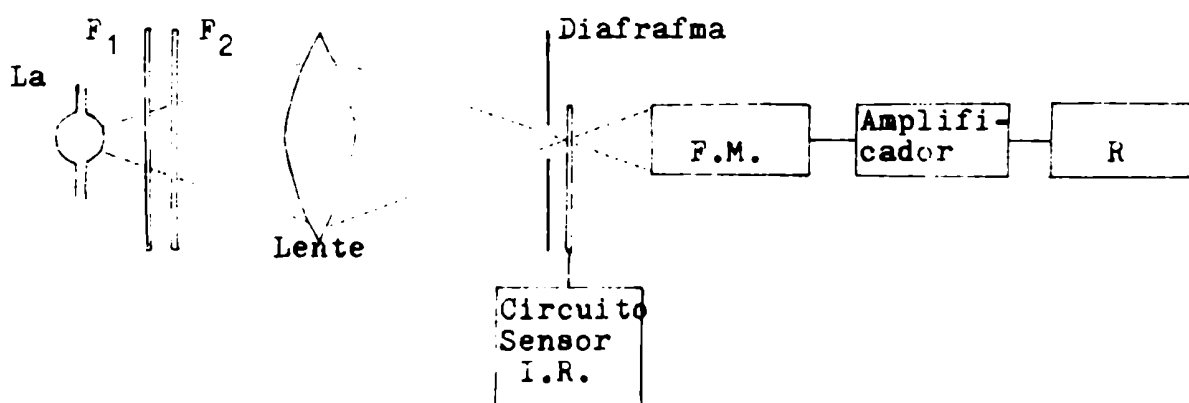


Entre los extremos de un sensor infrarrojo OPB 810 se emite una señal que se interrumpe cuando se interpone el sector que es accionado por motorcitos Tamyra de bajas velocidades de rotación . En ese momento se activa un relés que mueve el obturador de

forma tal que corte al haz de luz en su sección más estrecha . Cuando las aberturas del sector pasan por el detector del sensor infrarrojo , se desactiva el relais moviendo el obturador a su posición de abierto que permite la entrada de luz a la celda .

La correspondencia de la relación luz - oscuridad 1 : 3 del sensor se verificó detectando los pulsos de luz y los períodos de oscuridad mediante un sistema fotomultiplicador - registrador acoplado al circuito anterior :

FIGURA X



Donde :

La es la lámpara de mercurio de presión media Hanovia SH, HP - 100 .

F_1 y F_2 son filtros de Sulfato de Cobalto - Niquel y Cloro , que aislan luz de 253.7 nm (se trabajó a esta longitud de onda , ya que corresponde a una de las líneas de emisión del mercurio mas sensible a la detección del fotomultiplicador) .

F.M. es un fotómetro " El Dorado " , modelo 201 , provisto de un detector RCA1P28 .

R es un registrador Sargent MR ajustado para avance del papel a una velocidad de 1 pulgada / minuto .

La relación en la duración de los registros para ambos períodos , demostró que se mantiene una correspondencia exacta en la relación luz - oscuridad 1 : 3 .

La ventaja de este sistema consiste en que la detección del sensor infrarrojo es constante , la respuesta del relais muy rápida y por consiguiente también lo es el corte de luz por el obturador . El sistema equivale a tener un foco de luz puntual , en el que el error por efecto de la penumbra es muy reducido , es decir

con una alta relación λ_1 / λ_2 (= f) .

(c - 2) ENSAYOS CON LUZ CONTINUA

Se repitieron una serie de los ensayos realizados por Schumacher y Roselli con iluminación continua , en los que se variaron en forma sistemática los distintos parámetros .

La influencia de la intensidad luminosa se investigó , variándola aproximadamente en un factor 100 . Los ensayos 8 , 11 y 31 muestran que efectivamente la velocidad de reacción depende de la raíz cuadrada de la intensidad de luz .

La influencia de la presión de cloro se analizó realizando una serie de ensayos en los que se mantuvieron constantes todas las variables del sistema con excepción de la presión inicial del halógeno que se varió entre 15 y 150 torr . Las series de ensayos 23 , 18 , 36 , 31 y 14 , 12 , muestran que la velocidad de la reacción depende de la presión de cloro según $p_{Cl_2}^{3/2}$, ó lo que es igual , la relación velocidad de reacción / raíz cuadrada de la fracción de luz absorbida es función lineal de la presión de cloro.

Para estudiar la influencia de la presión del perfluoro 2-buteno se variaron las presiones iniciales de perfluoro 2-buteno entre 10 y 90 torr . Considerando un factor de conversión del 80% , la presión mínima de perfluoro 2-buteno estudiada es de aproximadamente 2 torr . Las series de ensayos 21 - 22 - 28 - 26 y 23 - 27 muestran que la velocidad de reacción no depende de la presión de C_4F_8 .

La tabla IV permite visualizar rápidamente la influencia de los distintos parámetros . Los valores de k , calculados según la ecuación experimental encontrada por Roselli y Schumacher :

$$-\frac{\Delta P}{\Delta t} = k (I_0 g)^{1/2} p_{Cl_2}$$

permanecen constantes dentro del error experimental , aún cuando se varían en forma muy apreciable los distintos parámetros .

El efecto de la temperatura se determinó realizando ensayos a 30 y 80 ° C . Se obtuvieron los siguientes valores medios para la constante de velocidad :

T (° C)	k (lt / mol seg) ^{1/2}	
30.8	4.56	$\sigma_n = 0.3$
80.5	17.5	$\sigma_n = 0.07$

El coeficiente de temperatura para un aumento de 10 ° C , resulta $\alpha = 1.31 \pm 0.04$, valor que coincide con el encontrado por Roselli ($\alpha = 1.36 \pm 0.04$) . A partir del coeficiente de

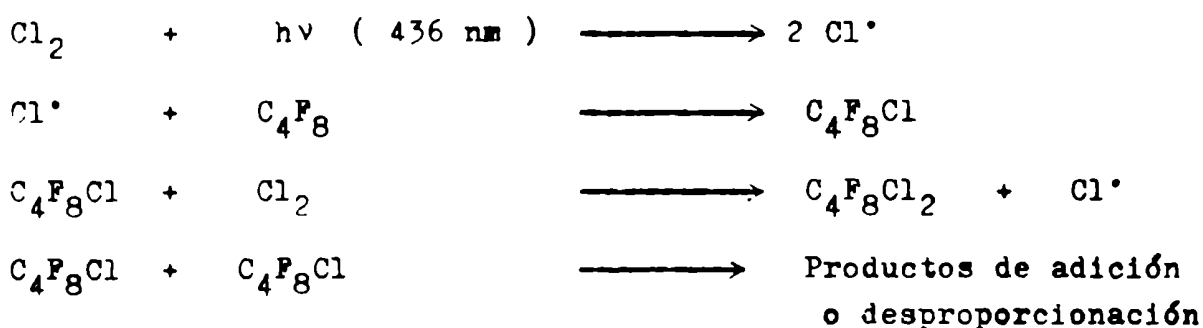
TABLA IV

	Ensayo	T (°C)	P _{Cl₂i} (torr)	P _{C₄F₈i} (torr)	I ₀ · 10 ¹⁷ ($\frac{\text{cuantos}}{\text{min}}$)	k ($\frac{\text{lt}}{\text{mol seg}}$) ^{1/2}
Influencia de la intensidad luminosa	8	30.8	82.6	43.8	0.97	4.4
	11		82.6	41.1	0.51	4.39
	31		76.8	38.6	13.0	4.73
Influencia de la presión de cloro	23	30.8	14.4	26.9	13.3	4.78
	18		40.5	24.4	12.6	4.55
	36		59.1	35.8	12.7	4.68
	31		76.8	38.6	13.0	4.73
	12	30.8	88.0	25.9	0.5	4.4
	14		129.4	23.3	0.55	4.1
Influencia de la presión del perfluoro 2-buteno	21	30.8	52.9	10.5	12.8	4.5
	22		52.0	13.5	13.3	4.6
	28		45.6	30.8	12.4	4.8
	26		30.3	86.1	12.5	4.5
	23	30.8	14.4	26.9	13.3	4.8
	27		15.7	52.7	12.4	4.5
Influencia de la temperatura	42	80.5	61.8	40.4	11.4	17.5
	43	80.5	36.0	33.8	11.6	17.35

temperatura se calcula para la energía de activación de la reacción total el valor $q = 5.77 \pm 0.3$ kcal / mol .

La eficiencia cuántica a 25°C , calculada según las consideraciones hechas en la sección (a - 6.9) y con una constante , estimada utilizando el coeficiente de temperatura , de 3.9 (lt / mol seg)^{1/2} , resulta igual a 440 moléculas / cuanto para una presión de cloro de 100 torr y una intensidad de luz absorbida de $1.37 \cdot 10^{12}$ cuantos / cm³ seg . Este valor resulta ser mayor al calculado por Roselli para las mismas condiciones experimentales . Probablemente esta diferencia se deba a que en dicho trabajo se empleó una fuente de luz de distintas características a la utilizada en el presente estudio , con una diferente distribución de energías en función de la frecuencia . Teniendo en cuenta además los errores experimentales , puede considerarse que la diferencia no es exagerada .

Se confirma así , la ecuación de velocidad y el mecanismo de reacción encontrados por Schumacher y Roselli :



Aplicando a este esquema el método de las concentraciones estacionarias de Bodenstein se llega a la expresión :

$$v = \frac{k_3}{k_4^{1/2}} (\text{Cl}_2) (I_0 g)^{1/2}$$

que coincide con la ecuación de velocidad encontrada experimentalmente cuando se hace :

$$k = k_3 / k_4^{1/2}$$

(c - 2.1) INFLUENCIA DEL OXIGENO

Con el fin de estudiar el efecto del oxígeno en la fotoclora- ción del perfluoro 2-buteno se realizaron una serie de ensayos en los que se cargaron primero los reactivos Cl_2 y C_4F_8 y luego di- versas presiones de oxígeno . Se observó que en estas condiciones la reacción de fotoclora- ción del perfluoro 2-buteno se inhibe , produciéndose su oxidación sensibilizada por cloro . Se encontra- ron como productos de reacción el fluoruro de trifluor acetilo

(CF_3COF) y el perfluorometil formiato ($CFOOCF_3$) , los que fueron identificados por espectroscopía infrarroja (Apendice página 150) . La reacción no se produce en ausencia de luz .

(c - 3) ENSAYOS CON LUZ INTERMITENTE

(c - 3.1) CONSIDERACIONES EXPERIMENTALES

Los ensayos se realizaron a temperaturas de 30 y 80 °C , midiéndose la relación velocidad con luz intermitente : velocidad con luz continua durante el transcurso de un mismo ensayo hasta consumo grande de reactivos . Los ensayos se desarrollaron de manera similar a las indicadas en el estudio de la fotoclорación del perfluoropropeno .

La intensidad luminosa se midió durante el transcurso del ensayo utilizando como actinómetro la misma reacción química medida en condiciones de iluminación continua . Periódicamente se controló la intensidad así calculada , midiéndola por el método de actinometría química . La variación máxima permitida en la intensidad luminosa a lo largo de un ensayo fue del 5 % .

En la estimación de los errores experimentales para los valores de ρ y $\log (I_0 g)^{1/2} t_{11}$ se tuvo en cuenta el error cometido en las medidas de velocidad , en la intensidad de luz , y en la velocidad de giro del sector . Se descartó el error cometido por efecto de la penumbra , ya que , como se demostró anteriormente , este efecto es de importancia solamente en las medidas en que se utilizan velocidades de giro del sector muy bajas . En estos casos se dispuso de un circuito electrónico que permitió realizar aperturas y cierres muy rápidos del obturador con lo que , el error por penumbra se hizo despreciable .

En estas condiciones se calculó para ρ una dispersión máxima del 9 % y para $\log (I_0 g)^{1/2} t_{11}$ un error en valor absoluto de 0.03 . Siendo nuevamente , la dispersión media observada en los valores de ρ del orden del 3 % a lo largo de toda la curva ρ versus $\log (I_0 g)^{1/2} t_{11}$.

(c - 3.2) CALCULO DE LAS CONSTANTES DE REACCION DE LAS ETAPAS PARCIALES

El gráfico XXII es el resultado de representar $\log (I_0 g)^{1/2} t_{11}$ en función de $\rho = 2 v_{cs} / v_{ss}$.

El cálculo de la recta por cuadrados mínimos en el rango de ρ entre 0.9 y 0.65 , a partir de los puntos experimentales a 30 °C , dió como resultado :

$$A = - 0.326$$

$$\sigma_A = 0.014$$

$$R = - 0.357$$

$$\sigma_B = 0.051$$

con un coeficiente de correlación de 0.93 .

Luego de trazada la recta experimental y de haber superpuesto la curva teórica , se ubicaron sobre el gráfico los puntos experimentales a 80 ° C . La dispersión de estos puntos respecto de la curva teórica es semejante a la de los puntos a 30 ° C , no observándose ningún efecto de la temperatura dentro del orden de los errores experimentales .

La constante de terminación calculada analíticamente y gráficamente a partir del gráfico XXII , resulta :

$$k_4 = 2.2 \cdot 10^7 \text{ lt / mol seg}$$

siendo el error calculado para k_4 (sección b - 6.2) del orden del 45 % . Como los resultados obtenidos no demostraron efecto de la temperatura dentro del error experimental , debe ser q_4 muy pequeña o cero . Puede escribirse entonces :

$$\log k_4 \text{ (lt / mol seg)} = 7.34 \pm 0.21$$

La constante de propagación calculada a partir de la ecuación $k_3 = k k_4^{1/2}$, para $k = 4.56 \text{ (lt / mol seg)}^{1/2}$ a 30.8 ° C , resulta $k_3 = 2.14 \cdot 10^4 \text{ lt / mol seg}$.

De acuerdo con el mecanismo , la energía de activación de la reacción global es $q = q_3 - 1/2 q_4$, y como $q_4 \cong 0$ resulta $q_3 = q = 5.77 \pm 0.3 \text{ kcal / mol}$. Luego k_3 puede expresarse según :

$$\log k_3 \text{ (lt / mol seg)} = 8.48 - \frac{5770 \pm 300}{4.57 T}$$

El tiempo de vida medio del intermediario activo calculado para una intensidad absorbida de $2.1 \cdot 10^{13}$ cuantos / $\text{cm}^3 \text{ seg}$, mediante la ecuación

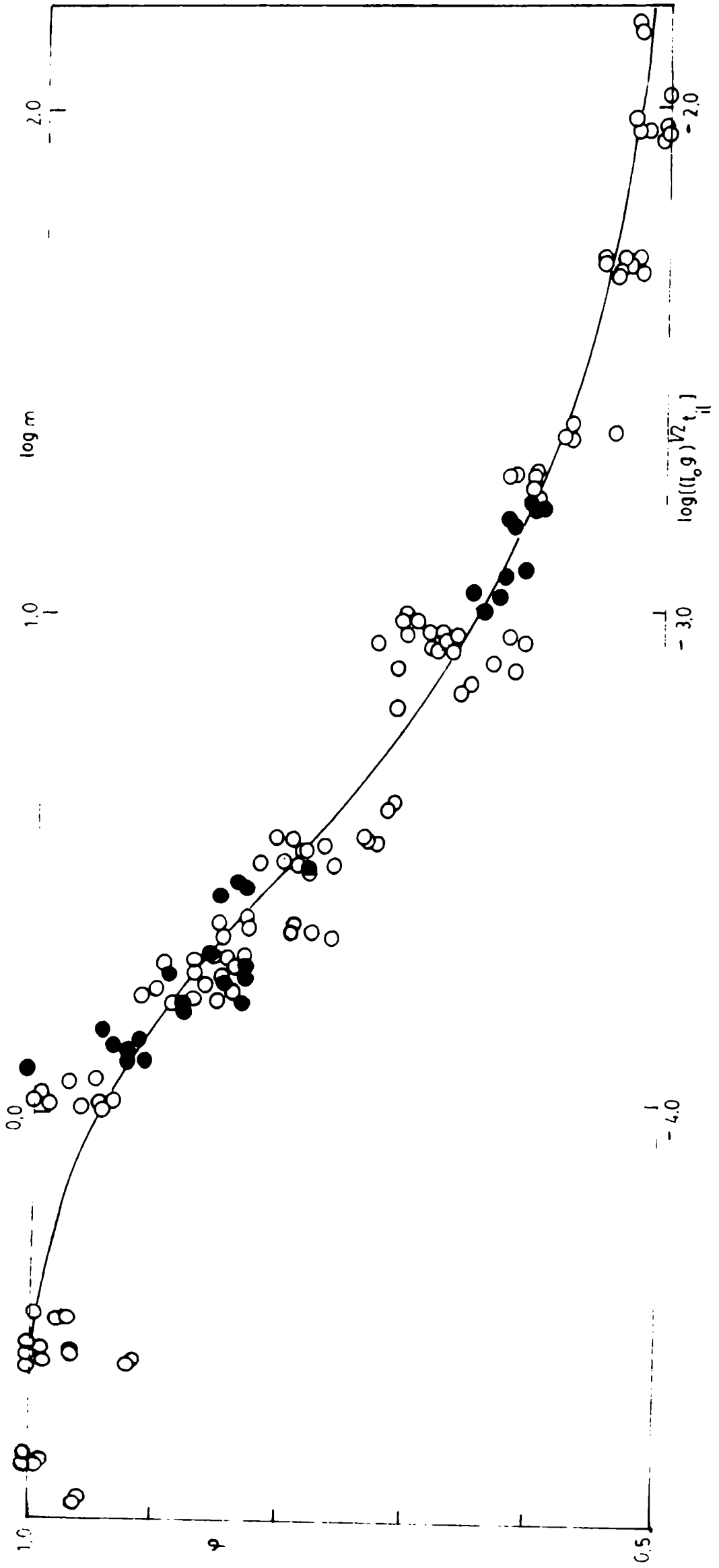
$$\tau_s = 1/2 (I_0 k_4)^{-1/2}$$

resulta ser de 0.57 seg .

El coeficiente de difusión de los radicales $\text{C}_4\text{F}_8\text{Cl}$ en mezclas de C_4F_8 y Cl_2 puede estimarse a partir del coeficiente de difusión del n - $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (alcohol n-butílico) en aire (38) que corregido para las condiciones experimentales ($p_t = 0.130 \text{ atm}$) es de aproximadamente $0.54 \text{ cm}^2 / \text{seg}$. Mediante la ecuación de Einstein Smoluchowsky se calculó la distancia media que se desplaza una molécula de $\text{C}_4\text{F}_8\text{Cl}$ durante su tiempo de vida (= 0.57 seg para las condiciones experimentales a las cuales se trabajó) . Esta distancia resulta ser de 7.8 mm por lo que no es necesario corregir las curvas del sector por una distribución no uniforme de los radicales reaccionantes .

GRAFICO XXII

● Ensayos a 80,5 °C
○ Ensayos a 30,8 °C



Tomando un diámetro de colisión de 3.6 \AA para el cloro y de 6.5 \AA para el intermediario activo C_4F_8Cl estimados a partir de datos de viscosidad de compuestos semejantes (18), utilizando la teoría cinética de los gases para esferas rígidas , se calcula para la frecuencia de colisión específica a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondiente a la etapa de propagación $Z_3 = 1.70 \cdot 10^{11} \text{ lt / mol seg}$. Con este valor y $A_3 = 3.02 \cdot 10^8 \text{ lt / mol seg}$, se calculó el factor de probabilidad :

$$\alpha_3 = \frac{A_3}{Z_3} = 1.8 \cdot 10^{-3}$$

Este valor está de acuerdo con lo esperado para factores de probabilidad de reacciones de intercambio atómico entre radicales y moléculas (61) .

La frecuencia de colisión específica a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ para la etapa de terminación Z_4 , resulta $9.3 \cdot 10^{10}$. Con este valor y $A_4 = 2.2 \cdot 10^7$ se calcula para el factor de probabilidad de la etapa de terminación :

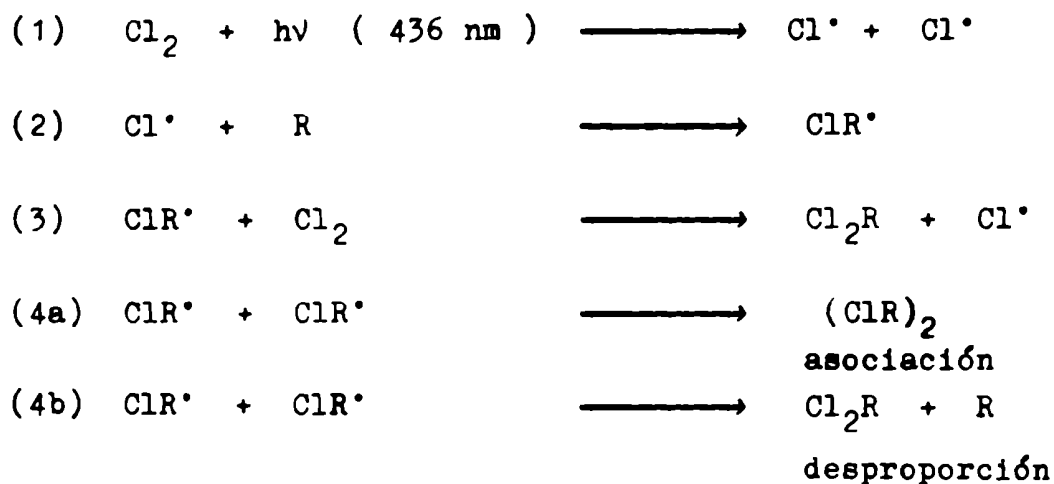
$$\alpha_4 = \frac{A_4}{Z_4} = 2.4 \cdot 10^{-4}$$

Admitiendo que $q_4 = 0$, el valor de α_4 es mas bajo que los correspondientes a la recombinación de otros radicales semejantes con excepción del ciclo- C_5F_8Cl (60) que tiene un valor similar y da cuenta de las considerables dificultades estéricas para la reacción (4) .

El valor de k_4 obtenido para el perfluoro 2-buteno es el más bajo conocido hasta la fecha , para olefinas sustituidas . La alta eficiencia cuántica para la fotoclорación del C_4F_8 (= 440 moléculas / cuanto para una presión de cloro de 100 torr y una intensidad de luz absorbida de $1.37 \cdot 10^{12}$ cuantos / $\text{cm}^3 \text{ seg}$) pese al alto valor de su energía de activación ($q_3 = 5.77 \pm 0.3 \text{ kcal / mol}$) se explica por el bajo valor de su constante de recombinación k_4 .

CONCLUSION

Las reacciones de fotocloración del hexafluoropropeno y del perfluoro 2-buteno en fase gaseosa transcurren por un mecanismo en cadena con una alta eficiencia cuántica, que puede representarse por :



donde R representa al C_3F_6 y al C_4F_8 .

Este mecanismo es semejante al encontrado para fotocloraciones de una serie de olefinas.

La ecuación de velocidad en ambos casos es :

$$\frac{d(\text{RCl}_2)}{dt} = \frac{k_3}{k_4^{1/2}} I_{\text{abs}}^{0.5} (\text{Cl}_2)$$

Debido al alto valor de las eficiencias cuánticas no pudo obtenerse evidencia química con respecto a la naturaleza de los productos formados en la etapa de terminación.

Los datos cinéticos obtenidos fueron :

- Para el C_3F_6 :

$$\log k_3 \text{ (lt/mol seg)} = 8.45 - \frac{3600 \pm 200}{4.57 \text{ T}}$$

$$\log k_4 \text{ (lt/mol seg)} = 8.93 \pm 0.21$$

$\Phi = 7400$ moléculas /cuanto, a 30°C , una presión de cloro de 100 torr y una intensidad de luz absorbida de $1.07 \cdot 10^{13}$ cuantos / $\text{cm}^3 \text{ min}$.

- Para el C_4F_8 :

$$\log k_3 \text{ (lt/mol seg)} = 8.48 - \frac{5770 \pm 300}{4.57 \text{ T}}$$

$$\log k_4 \text{ (lt / mol seg)} = 7.34 \pm 0.21$$

$$\Phi = 440 \text{ moléculas / cuanto , a } 25^\circ \text{C para una presión de cloro de 100 torr y una intensidad de luz absorbida de } 1.37 \cdot 10^{12} \text{ cuantos / cm}^3 \text{ seg .}$$

Los valores obtenidos para el C_3F_6 son semejantes a los correspondientes a una serie de etilenos sustituidos . Cuando se comparan dos reacciones que transcurren por el mismo mecanismo con valores semejantes de k_4 , las eficiencias cuánticas son tanto mayores cuanto menor es q_3 (tabla V) .

El valor de k_4 obtenido para el $\text{C}_4\text{F}_8\text{Cl}$ es el más bajo conocido hasta la fecha para olefinas sustituidas . La alta eficiencia cuántica para la fotoclорación del C_4F_8 (= 440 moléculas / cuanto , a 25°C y una presión de cloro de 100 torr y una intensidad de luz absorbida de $1.37 \cdot 10^{12}$ cuantos / $\text{cm}^3 \text{ seg}$) , pese al alto valor de su energía de activación ($q_3 = 5.77 \text{ kcal / mol}$) se explica por el bajo valor de la constante de recombinación k_4 .

TABLA V

RCl [•]	log A ₃ (lt/mol seg)	q ₃ (kcal / mol)	REFERENCIAS
CH ₃	9.9	2.3	(1)
CH ₂ Cl	9.6	3.0	(1)
CHCl ₂	9.0	4.0	(1)
CCl ₃	8.7	6.0	(1),(46)
C ₂ H ₅	10.1	1.0	(1),(45),(47)
C ₂ H ₄ Cl	9.4	1.0	(1)
C ₂ H ₃ Cl ₂	8.75	0.92	(48),(49)
C ₂ H ₂ Cl ₃ (cis)	8.7	2.74	(50)
C ₂ HCl ₄	8.48	5.1 ; 5.3	(40),(6)
C ₂ Cl ₅	8.31	5.41	(52)
C ₂ F ₂ Cl ₃		5.35	(8)
C ₂ F ₃ Cl ₂		2.3	(9),(62)
C ₂ F ₄ Cl		0.8	(10)
C ₄ F ₆ Cl (ciclo)	8.46	4.64	(59)
C ₅ F ₈ Cl (ciclo)	8.08	6.43	(60)
C ₆ F ₁₀ Cl (ciclo)	8.5	5.1	(63),(61)

TABLA VI

RECOMBINACION DE RADICALES

RADICAL	$\log A_4$ (lt/mol seg)	q_4 (kcal / mol)	REFERENCIAS
CH ₃	10.5	0 ± 0.7	(1)
CD ₃	10.6		(45)
CH ₂ Cl	9.6		(1)
CHCl ₂	9.4		(1)
CCl ₃	8.8 ; 9.7		(1),(46)
CF ₃	10.4		(43)
C ₂ H ₅	10.4 (asoc.) 9.5 (dismut.)	0.65 0.8	(1),(45) (47)
C ₂ H ₄ Cl	10.1		(1)
C ₂ H ₃ Cl ₂	9.8		(48),(49)
(CCl ₂ CH ₂)Cl	9.2		(48),(49)
C ₂ H ₂ Cl ₃ (cis)	10.2		(50)
C ₂ HCl ₄	9.56		(40),(6)
C ₂ Cl ₅	8.66		(52)
(CH ₃) ₂ CH	8.78 ; 9.4		(53),(54)
n-C ₃ H ₇	8.0		(55)

RADICAL	log A ₄ (lt/mol seg) (kcal / mol)	REFERENCIAS
(CH ₃) ₃ C	10.1	(56), (57), (58)
C ₄ F ₆ Cl (ciclo)	8.86	(59)
C ₅ F ₈ Cl (ciclo)	7.27	(60)
C ₆ F ₁₀ Cl (ciclo)	8.4	(61)

•
•
•
•

APENDICE

•

•
•

(Ap. - a) CURVA DE PRESION DE VAPOR DEL 1,2 DICLOROHXAFUORO-
PROPANO A BAJAS TEMPERATURAS

Para medir la presión de vapor del $C_3F_6Cl_2$ en función de la temperatura se preparó en el reactor, una cierta cantidad de $C_3F_6Cl_2$ por fotólisis de mezclas de C_3F_6 y Cl_2 en exceso, hasta consumo total del primero. El producto resultante se destiló a $-115^\circ C$ para eliminar el exceso de cloro. El residuo se destiló a $-40^\circ C$ recogiendo el $C_3F_6Cl_2$ en aire líquido.

Al producto puro se lo condensó en la U del reactor y mediante el manómetro de Bodenstein se midió la presión a distintas temperaturas comprendidas entre -20 y $-65^\circ C$. Se usaron al efecto baños de etanol enfriado con hielo seco. La temperatura se midió con un termómetro calibrado de baja temperatura. En todos los casos la temperatura del baño frío se mantuvo homogénea por agitación continua. Se realizaron varias series de medidas con temperaturas iniciales diferentes. Los resultados se observan en la tabla VII. En el gráfico XXIII se da una representación de $\log P$ versus $1/T$.

Dentro del rango de temperatura usado, los puntos se disponen sobre una recta cuya pendiente y ordenada al origen se calcularon por cuadrados mínimos.

En la ecuación correspondiente:

$$\log P = -\frac{A}{T} + B$$

tomando P en torr y T en $^\circ K$, resulta:

$$A = 1471 \quad \text{y} \quad B = 7.62$$

Con estas constantes se obtiene para la temperatura de ebullición a presión normal el valor $T_e = 37^\circ C$ algo diferente al de $34.7^\circ C$ encontrado en la bibliografía (19). Resulta además para la entalpía de vaporización el valor $\Delta H_v = 6.7$ kcal/mol.

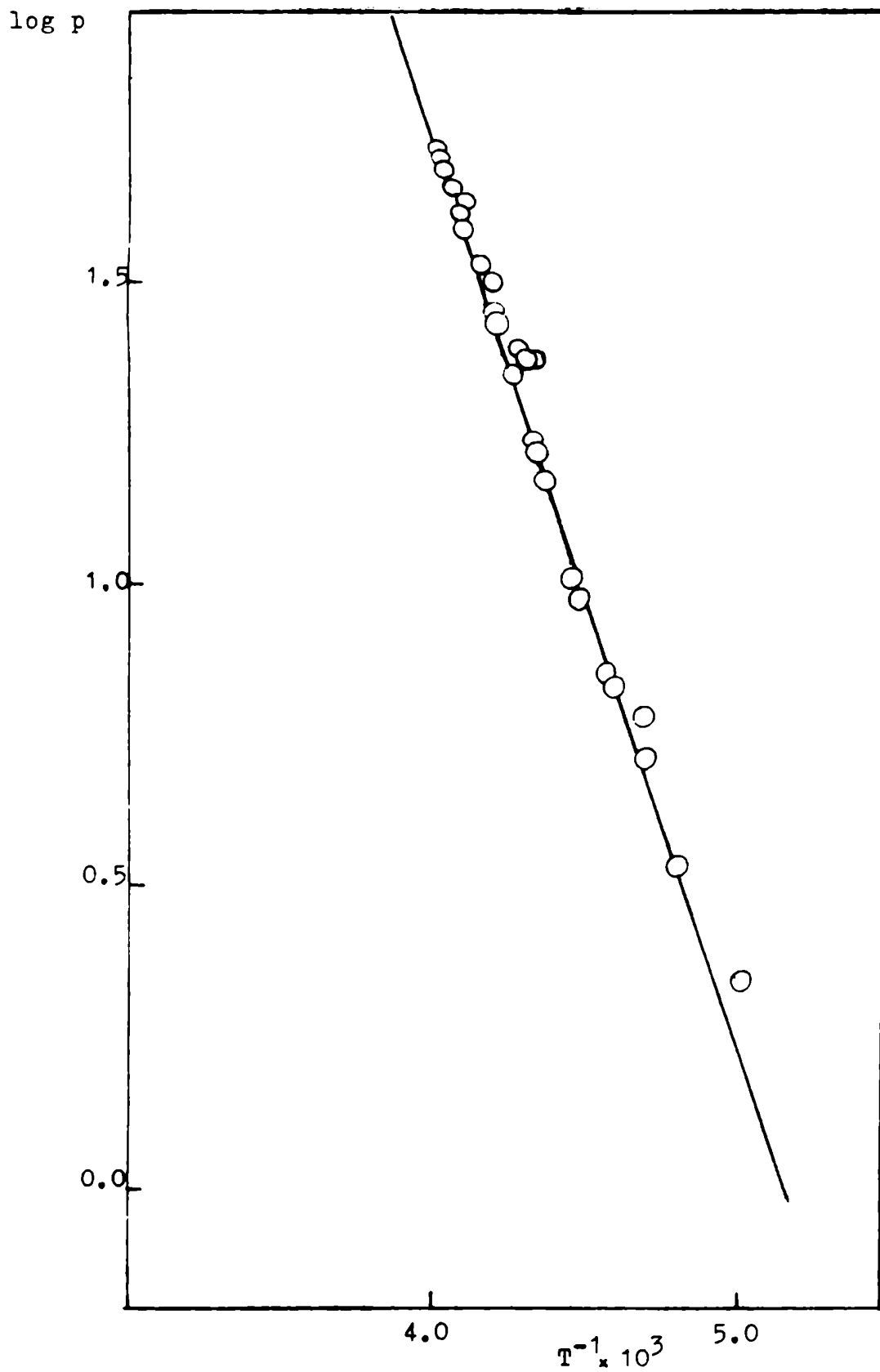
En el gráfico XXIV se representa P (torr) versus T ($^\circ C$) para el $C_3F_6Cl_2$, junto con las curvas correspondientes para el C_3F_6 y el Cl_2 .

TABLA VII

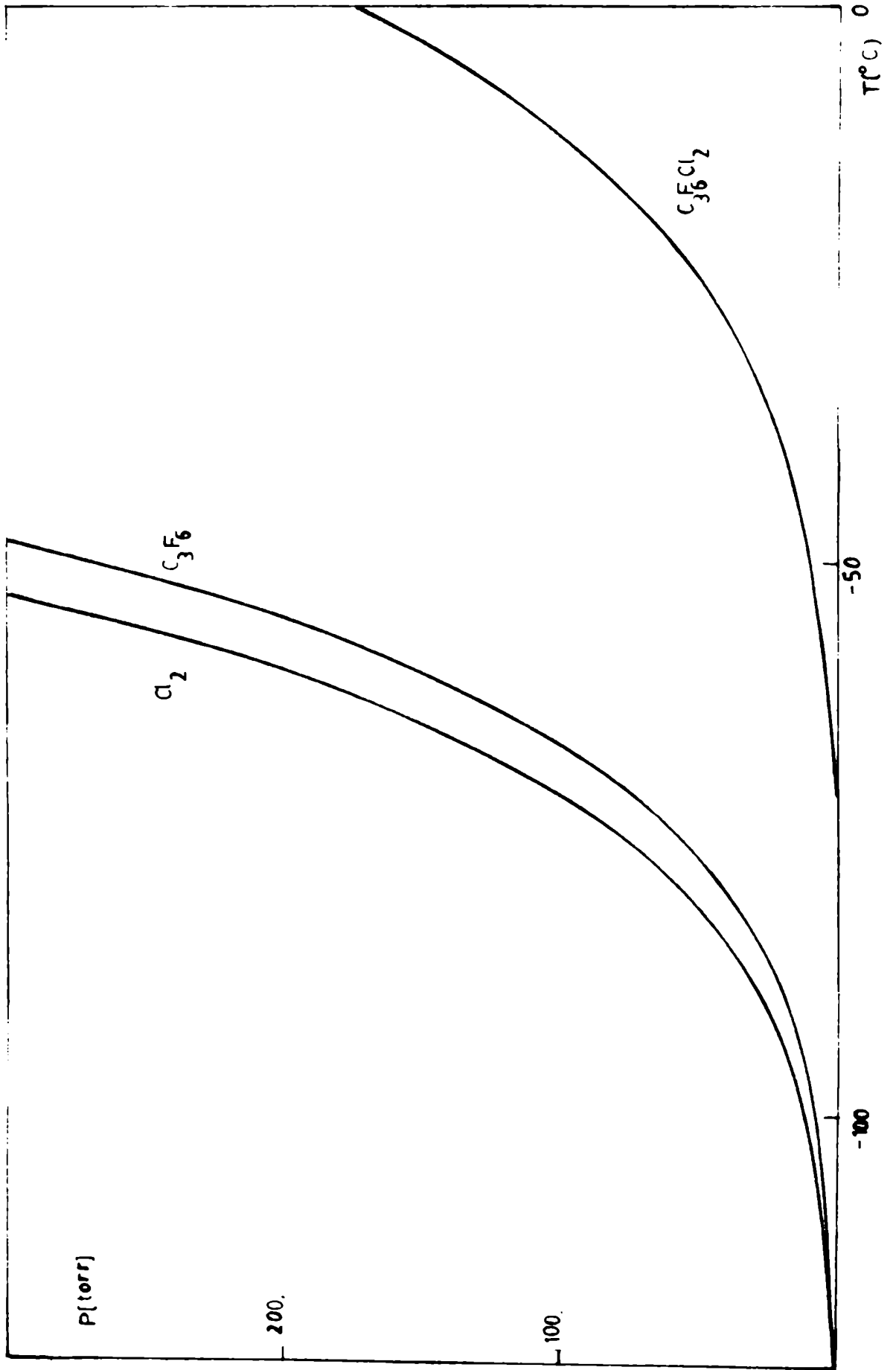
	T (°C)	T (°K)	$1/T(^{\circ}K^{-1})$ $\times 10^{-3}$	P(torr)	log P
Serie I	-29.0	244.15	4.096	38.0	1.579
	-27.75	245.4	4.075	40.0	1.602
	-27.25	245.9	4.067	42.9	1.632
	-25.75	247.4	4.042	44.8	1.651
	-24.75	248.4	4.026	47.6	1.678
	-24.0	249.15	4.014	49.1	1.691
	-24.0	249.15	4.014	49.1	1.691
	-22.75	250.4	3.994	50.2	1.700
Serie II	-29.25	243.9	4.100	42.3	1.626
	-26.5	246.65	4.054	44.4	1.647
Serie III	-60.0	213.15	4.691	6.0	0.778
	-55.0	218.15	4.584	7.1	0.851
	-50.0	223.15	4.481	9.4	0.973
	-49.0	224.15	4.461	10.6	1.025
	-44.5	228.65	4.373	14.6	1.164
	-42.5	230.65	4.336	16.3	1.212
	-42.25	230.9	4.331	16.9	1.228
	-38.0	235.15	4.253	21.9	1.340
	-35.0	238.15	4.199	26.7	1.426
	-32.0	241.15	4.147	31.8	1.502
Serie IV	-65.0	208.15	4.804	3.4	0.531
	-60.0	213.15	4.691	5.1	0.708
	-55.5	217.65	4.595	6.7	0.826
	-50.0	223.15	4.481	9.4	0.973
Serie V	-34.5	238.65	4.190	31.3	1.496
	-32.25	240.9	4.151	32.9	1.517
Serie VI	-42.0	231.15	4.326	23.0	1.362
	-41.0	232.15	4.308	23.5	1.371
	-39.25	233.9	4.275	24.0	1.380

GRAFICO XXIII: Curva de presión de vapor del $C_3F_6Cl_2$

$\log p = - \frac{A}{T} + B$; donde $A = 1471$ y $B = 7.62$, p en torr y T en $^{\circ}C$



GRAFICOXXIV : Curvas de presión de vapor del Cl_2 , C_3F_6 y $\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}_2$



(Ap.b - 2.3) CIRCUITO DE ESTABILIZACION Y REGULACION DE LA VELOCIDAD DE ROTACION

Las máquinas dinamoeléctricas son reversibles , es decir que actúan como generadores cuando se hacen girar acopladas a un motor, y adquieren un movimiento de rotación y pueden utilizarse como motores cuando son recorridas por una corriente suministrada por un generador cualquiera . La fuerza contraelectromotriz (E) desarrollada por un motor es proporcional a la velocidad de giro del motor (v) , al flujo magnético del campo aplicado ($\bar{\Phi}$) y a una constante C_1 de diseño del motor (que es función del número total de espiras en la armadura)

$$E = C_1 v \bar{\Phi}$$

La tensión aplicada en los bornes del motor (V_a) debe ser igual a la suma de la f.e.m. inducida y la caída de tensión en la resistencia de la armadura , debida a la corriente de la armadura (I_a) :

$$V_a = E + I_a R_a$$

de donde la velocidad de giro resulta :

$$v = \frac{V_a - I_a R_a}{\bar{\Phi}}$$

Si T es el valor del par desarrollado en la polea de un motor, cuando ésta gire un ángulo α , el trabajo producido será $T\alpha$ y para una vuelta completa será $2\pi T$. La potencia será $2\pi T = E I_a$. El par motor o cupla resulta :

$$T = C_2 I_a \bar{\Phi}$$

donde C_2 es otra constante del diseño del motor que también es función del número de espiras en la armadura .

Un dinamotor es esencialmente un motor de corriente continua al que se le ha agregado un segundo inducido ó armadura , que normalmente suministra una tensión inducida (E_2) mayor que V_a . La tensión inducida es función de la velocidad e independiente de la cupla del sistema :

$$E_2 = C_3 v \bar{\Phi}$$

donde C_3 es una constante del diseño del motor , función del número de espiras de este segundo inducido .

Esta tensión inducida se toma como magnitud de referencia para efectuar la estabilización de velocidad . Para mantener constan-

te la velocidad es necesario que una variación de cupla sea compensada por una modificación de la tensión de armadura, manteniendo además constante el flujo magnético. Esto último se consiguió alimentando el campo mediante una fuente de corriente estabilizada.

El circuito (Figura XI) consta de una fuente de tensión para alimentación de la armadura (Zona A en la figura) y de una fuente de corriente constante para la alimentación del campo del dinamotor (Zona B en la figura).

La fuente de alimentación de la armadura está formada por los transistores Tr_1 a Tr_6 y componentes asociados. Tr_1 y Tr_2 forman un amplificador diferencial cuya salida se amplifica en corriente mediante los transistores Tr_4 a Tr_6 , suministrando este último la potencia necesaria a la armadura motriz del dinamotor. La base de Tr_1 está conectada a masa, mientras que la base de Tr_2 está conectada a un divisor de tensión alimentado en un extremo por la tensión de referencia de + 5 V y en el otro extremo, por la tensión inducida en la armadura de alta tensión del dinamotor, convenientemente filtrada por un circuito C-L-C. Cualquier variación de velocidad modifica la tensión de base de Tr_2 que se manifiesta en una modificación de la tensión del colector del mismo y, a través de Tr_4 , Tr_5 y Tr_6 , se modificará la tensión de armadura, corrigiendo la variación original de velocidad.

La velocidad del dinamotor puede variarse por pasos mediante la llave selectora de cuatro posiciones S_1 , cuyo piso B modifica la cadena divisoria de base Tr_2 .

Tr_3 , D_1 y D_2 sirven de protección al circuito ante la polarización de la juntura colector - base que podría producirse al reducir la velocidad del dinamotor mediante un paso de S_1 .

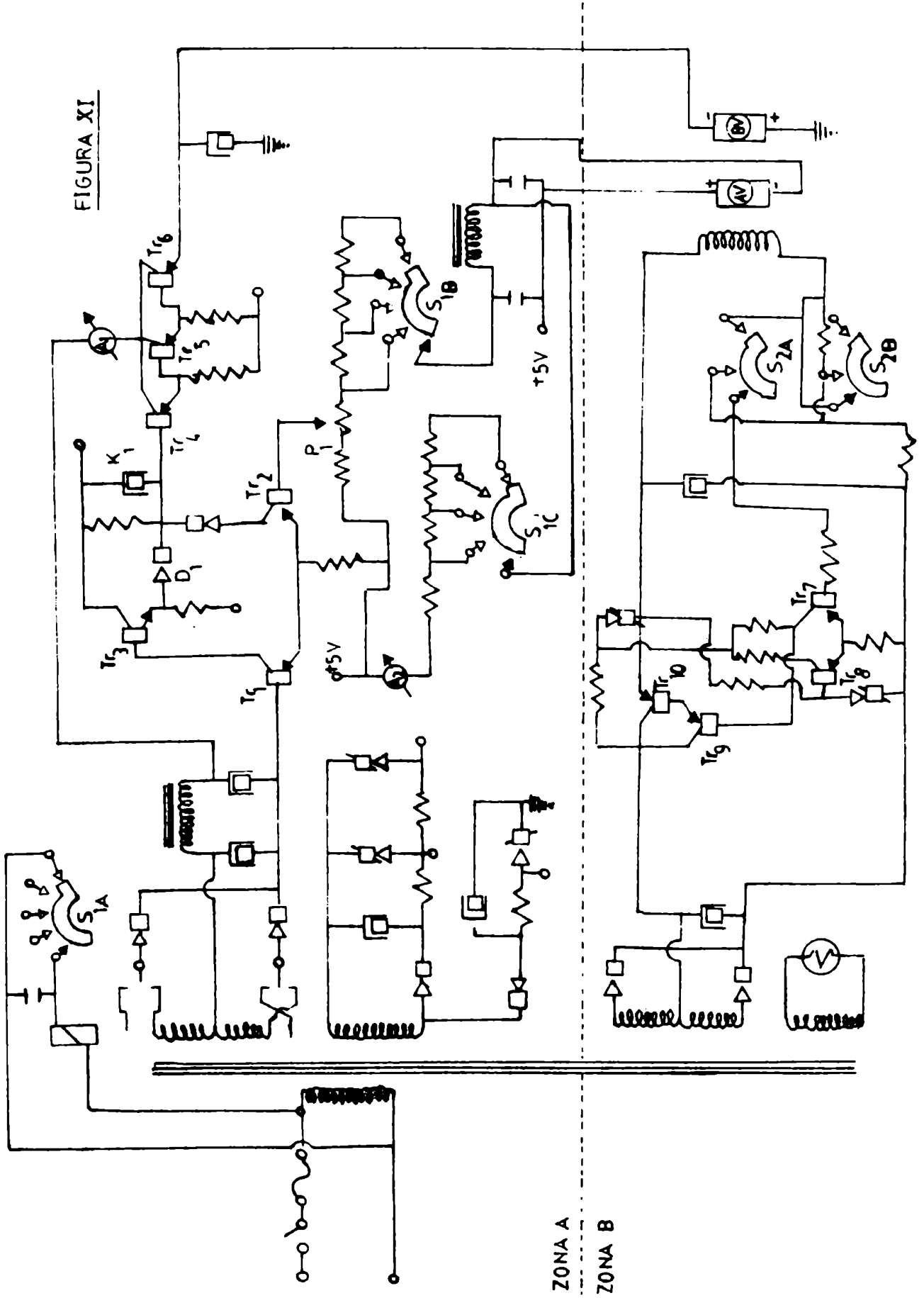
El capacitor K_1 tiene por objeto reducir la banda pasante del amplificador diferencial, para evitar oscilaciones del sistema. A_1 es un amperímetro que registra la corriente de armadura, lo que es proporcional a la cupla. La indicación de este instrumento permite conocer las condiciones de fricción y centrado del sistema mecánico. A_2 es un miliamperímetro que permite medir la tensión E_2 con distintos rangos de sensibilidad, mediante la selección de la resistencia multiplicadora en el piso C de la llave S_1 .

El piso A de la llave S_1 permite la modificación de la alimentación a Tr_6 de acuerdo al rango de velocidad elegido, para evitar la excesiva disipación de éste.

La fuente de corriente constante para alimentación del campo del dinamotor está formada por los transistores Tr_7 a Tr_{10} y componentes asociados. Tr_7 y Tr_8 forman un amplificador diferencial cuya salida es amplificada en corriente por medio de los transistores Tr_9 y Tr_{10} , suministrando Tr_{10} la corriente de excitación del campo del dinamotor. Esta corriente puede variarse mediante la llave de dos posiciones S_2 . La máxima corriente cubre el ran-

go de bajas velocidades , mientras que la mínima permite alcanzar las máximas velocidades .

FIGURA XI



(Ap.b - 6.2) ERROR POR PENUMBRA

Con el fin de simplificar el tratamiento , Burns & Dainton calcularon el error por penumbra suponiendo un pulso de luz de forma de onda trapezoidal (gráfico XVII en el texto) . Con esta consideración , la intensidad de luz variará según :

-Zona (A - B) para la transición luz - oscuridad :

$$I = I_0 (1 - t / \lambda_2)$$

-Zona (B - C) , período de oscuridad total : $I = 0$

-Zona (C - D) correspondiente a la transición oscuridad - luz:

$$I = I_0 t / \lambda_2$$

-Zona (D - E) período de iluminación plena : $I = I_0$

Las correspondientes ecuaciones de velocidad de formación del intermediario activo de reacción son :

Zona (A - B)

$$\frac{d (C_3F_6Cl)}{dt} = 2 I_0 \log \left(1 - \frac{t}{\lambda_2} \right) - 2k_4 (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.I)$$

Zona (B - C)

$$\frac{d (C_3F_6Cl)}{dt} = - 2k_4 (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.II)$$

Zona (C - D)

$$\frac{d (C_3F_6Cl)}{dt} = 2 I_0 \log \frac{t}{\lambda_2} - 2k_4 (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.III)$$

Zona (D - E)

$$\frac{d (C_3F_6Cl)}{dt} = 2 I_0 - 2k_4 (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.IV)$$

La resolución de estas ecuaciones diferenciales requiere el conocimiento de las condiciones límites físicas para cada una de ellas , las que para un ciclo completo de rotación de sector , se resumen en el siguiente cuadro :

Zona	Tiempo inicial	(C ₃ F ₆ Cl) _i	Tiempo inicial	(C ₃ F ₆ Cl) _f
A - B	0	(C ₃ F ₆ Cl) ₁	λ ₂	(C ₃ F ₆ Cl) ₂
B - C	0	(C ₃ F ₆ Cl) ₂	r λ ₁ - λ ₂	(C ₃ F ₆ Cl) ₃
C - D	0	(C ₃ F ₆ Cl) ₃	λ ₂	(C ₃ F ₆ Cl) ₄
D - E	0	(C ₃ F ₆ Cl) ₄	λ ₁ - λ ₂	(C ₃ F ₆ Cl) ₅

Luego de algunos ciclos de rotación se alcanza la condición estacionaria y los valores límites de la concentración del intermediario activo se mantienen constantes .

De la resolución de las ecuaciones diferenciales se obtienen expresiones para el cálculo de la concentración de radicales en los límites .

A continuación se da la resolución de las ecuaciones diferenciales y el área bajo la curva para las distintas zonas , que permitirán calcular la concentración media de radicales y compararla con la correspondiente en el sistema libre de penumbra .

Zona A - B

$$\frac{d (C_3F_6Cl)}{dt} = 2 g I_0 (\lambda_2 - t) / \lambda_2 - 2 k_4 (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.I)$$

Si se hace el cambio de variable $2 k_4 (C_3F_6Cl) = \frac{1}{y} \frac{dy}{dt}$

se tiene una ecuación diferencial de segundo grado :

$$\frac{d^2 y}{dt^2} + A y t - A y \lambda_2 = 0$$

donde $A = 4 k_4 \frac{I_0}{\lambda_2} g$

haciendo :

$$z = \lambda_2 - t$$

$$dz = - dt$$

$$y(t) = X(z) J(z, t)$$

donde J es el Jacobiano de la transformación .

$$\frac{d^2 X}{dz^2} - A X z = 0 \quad (b - 6.2.V)$$

Esta ecuación puede resolverse mediante un desarrollo en serie de potencias (44) :

$$X(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n \quad (b - 6.2.VI)$$

derivando esta serie formalmente término a término :

$$X'(z) = \sum_{n=0}^{\infty} n a_n z^{n-1}$$

$$X''(z) = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n z^{n-2}$$

Sustituyendo en la ecuación (b - 6.2.V) :

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n z^{n-2} - A X \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n = 0$$

Igualando los coeficientes de la misma potencia en X en ambos miembros de la identidad , obtenemos :

$$a_2 = a_5 = a_8 = \dots = a_{3n+2} = 0$$

$$a_{3n} = \frac{A^n a_1}{2.3.5.6\dots(3n-1)3n}$$

para $n = 1, 2, \dots$

$$a_{3n+1} = \frac{A^n a_2}{3.4.6.7\dots 3n(3n+1)}$$

La serie resultante tiene la forma :

$$X(z) = a_1 \left[1 + \frac{Az^3}{2.3} + \frac{A^2 z^6}{2.3.5.6} + \dots + \frac{A^n z^{3n}}{2.3.5.6\dots(3n-1)3n} \right] +$$

$$+ a_2 \left[z + \frac{Az^4}{3.4} + \frac{A^2 z^7}{3.4.6.7} + \dots + \frac{A^n z^{3n+1}}{3.4.6.7\dots 3n(3n+1)} \right]$$

(b - 6.2.VII)

El radio de convergencia de esta serie de potencias es infinito ,

por consecuencia la serie (b - 6.2.VII) es solución de la ecuación considerada .

La serie $X(z)$ puede a su vez dividirse en dos series independientes :

$$X(z) = a_0 S_1 + a_1 S_2$$

donde :

$$S_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n \frac{1}{(3k+1)} \frac{(Az^3)^n}{(3n+1)!}$$

$$S_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n \frac{1}{(3k+2)} \frac{A^n z^{3n+1}}{(3n+2)!}$$

La primera derivada ($X'(z)$) también puede dividirse en dos términos independientes :

$$X'(z) = a_0 S_3 + a_1 S_4$$

donde:

$$S_3 = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n \frac{1}{(3k+1)} \frac{A^{n+1} z^{3n+2}}{(3n+2)!}$$

$$S_4 = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{(3k+2)} \frac{(Az^3)^n}{3n!}$$

La concentración de radicales , solución de la ecuación (b -6.2.I) tiene la expresión :

$$(C_3 F_6 Cl) = \frac{-S_1(z) - \frac{a_1}{a} S_2(z)}{S_3(z) + \frac{a_1}{a} S_4(z)}$$

a_1 y a_0 permanecen arbitrarios , por lo que deben evaluarse mediante las condiciones límites físicas para las cuales es válida la ecuación diferencial .

Las condiciones límites para la región (A - B) son :

$$(a) t = \lambda_2 \quad , \quad (C_3 F_6 Cl) = (C_3 F_6 Cl)_2$$

$$(b) \ t = 0 \ , \ (C_3 F_6 Cl) = (C_3 F_6 Cl)_1$$

(a) Para un tiempo igual a λ_2 se tiene $z = 0$, luego :

$$(C_3 F_6 Cl)_2 = \frac{1}{2k_4 y(\lambda_2)} \left(\frac{d y(t)}{d t} \right)_{\lambda_2} = \frac{1}{2k_4 X(0)} \left(\frac{d X(z)}{d z} \right)_0$$

como $X(0) = a$ y $X'(0) = a_1$, se tiene :

$$(C_3 F_6 Cl)_2 = \frac{-1}{2k_4} \frac{a_0}{a_1}$$

dividiendo ambos miembros por $(C_3 F_6 Cl)_e = (I_0 g / k_4)^{1/2}$, y haciendo $B = 2 \lambda_2 \sqrt{I_0 g k_4}$ (b - 6.2.VIII) , se tiene :

$$\frac{(C_3 F_6 Cl)_2}{(C_3 F_6 Cl)_e} = \frac{-\lambda_2}{B} \frac{a_1}{a_0} \quad (b - 6.2.IX)$$

Finalmente reordenando las series $S_{1,2,3,4}$ y reemplazando por la ecuación (b - 6.2.VIII) se obtiene :

$$\frac{(C_3 F_6 Cl)}{(C_3 F_6 Cl)_e} = \frac{-S_3 + \frac{(C_3 F_6 Cl)_2}{(C_3 F_6 Cl)_e} S_4}{S_1 - \frac{(C_3 F_6 Cl)_2}{(C_3 F_6 Cl)_e} S_2} \quad (b - 6.2.X)$$

con :

$$S_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{n}{k=0} (3k+1) \right] \frac{(B^2 N^3)^n}{(3n+1)!}$$

$$S_2 = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{n}{k=0} (3k+2) \right] \frac{B^{2n+1} N^{3n+1}}{(3n+2)!}$$

$$S_3 = \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{n}{k=0} (3k+1) \right] \frac{B^{2n+1} N^{3n+2}}{(3n+2)!}$$

$$S_4 = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{n}{k=0} (3k+2) \right] \frac{(B^2 N^3)^n}{(3n)!}$$

donde : $N = z / \lambda_2 = 1 - t / \lambda_2$

$$B = m / f ; f = \lambda_1 / \lambda_2$$

Resolviendo para la otra condición límite puede calcularse la relación $(C_3F_6Cl)_2 / (C_3F_6Cl)_e$:

$$(b) t = 0, z = \lambda_2$$

$$(C_3F_6Cl)_1 = \frac{1}{2k_4 y(0)} \left. \frac{d y(t)}{d t} \right|_0 = \frac{-1}{2k_4 X(\lambda_2)} \left. \frac{d X(z)}{d z} \right|_{\lambda_2}$$

como :

$$X(\lambda_2) = a_0 \left[1 + \frac{A \lambda_2^3}{2.3} + \frac{A^2 \lambda_2^6}{2.3.5.6} + \dots + \frac{A^n \lambda_2^{3n}}{2.3.5 \dots (3n-1)3n} \right]$$

$$+ a_1 \left[\lambda_2 + \frac{A \lambda_2^4}{3.4} + \frac{A \lambda_2^7}{3.4.6.7} + \dots + \frac{A^n \lambda_2^{3n+1}}{3.4.6.7 \dots 3n(3n+1)} \right]$$

$$\left. \frac{d X(z)}{d z} \right|_{\lambda_2} = a_0 \left[\frac{A \lambda_2^2}{2} + \frac{A^2 \lambda_2^5}{2.3.5} + \dots + \frac{A^n \lambda_2^{3n-1}}{2.3.5.6 \dots (3n-1)} \right] +$$

$$+ a_1 \left[1 + \frac{A \lambda_2^3}{3} + \frac{A^2 \lambda_2^6}{3.4.6} + \dots + \frac{A^n \lambda_2^{3n}}{3.4.6.7 \dots 3n} \right]$$

Si llamamos :

$$\Xi_1 = \frac{B}{2} + \frac{B^3}{2.3.5} + \dots + \frac{B^{2n+1}}{2.3.5.6 \dots (3n-1)}$$

$$\Xi_2 = 1 + \frac{B^2}{3} + \frac{B^4}{3.4.6} + \dots + \frac{B^{2n}}{3.4.6 \dots 3n}$$

$$\Xi_3 = 1 + \frac{B^2}{2.3} + \frac{B^4}{2.3.5.6} + \dots + \frac{B^{2n}}{2.3.5.6 \dots (3n-1)3n}$$

$$\Xi_4 = B + \frac{B^3}{3.4} + \frac{B^5}{3.4.6.7} + \dots + \frac{B^{2n+1}}{3.4.6.7 \dots 3n(3n+1)}$$

se tiene :

$$(C_3F_6Cl)_1 = \frac{a_0 B \Xi_1 + a_1 \Xi_2}{2k_4 \left[a_0 \Xi_3 + \frac{a_1 \lambda_2 \Xi_4}{B} \right]}$$

Utilizando la ecuación (b - 6.2.IX) y $(C_3F_6Cl)_e = (I g / k_4)^{1/2}$, se llega a :

$$\frac{(C_3F_6Cl)_1}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{-\Xi_1 + \frac{(C_3F_6Cl)_2}{(C_3F_6Cl)_e} \Xi_2}{\Xi_3 - \frac{(C_3F_6Cl)_2}{(C_3F_6Cl)_e} \Xi_4}$$

Reordenando se obtiene finalmente :

$$\frac{(C_3F_6Cl)_2}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{\Xi_1 + \frac{(C_3F_6Cl)_1}{(C_3F_6Cl)_e} \Xi_3}{\Xi_2 + \frac{(C_3F_6Cl)_1}{(C_3F_6Cl)_e} \Xi_4} \quad (b - 6.2.XI)$$

El cálculo del área en esta zona requiere la integración de la ecuación :

$$(C_3F_6Cl) = \frac{1}{2k_4} \frac{1}{y(t)} \frac{d y(t)}{d t}$$

respecto del tiempo, en el intervalo $t = 0$, $t = \lambda_2$, cuyo resultado es :

$$\int_0^{\lambda_2} (C_3F_6Cl) dt = \frac{1}{2k_4} \int_{y(0)}^{y(\lambda_2)} \frac{1}{y(t)} d y(t)$$

De la resolución de la ecuación diferencial (b - 6.2.I), se conoce la expresión de la función $X(\lambda_2 - t)$ que es la función $y(t)$ corrida una magnitud λ_2 en el eje de las coordenadas y luego rotada 180° en el mismo eje. Luego, la integral anterior será idéntica a la integral :

$$\int_0^{\lambda_2} (C_3F_6Cl) dt = \frac{1}{2k_4} \int_{X(\lambda_2)}^{X(0)} \frac{1}{X(z)} d X(z) = \frac{1}{2k_4} \ln \left[\frac{X(0)}{X(\lambda_2)} \right]$$

$$= \frac{1}{2k_4} \ln \left(\frac{a_0}{\left(a \Xi_3 + \frac{a_1 \lambda_2 \Xi_4}{B} \right)} \right)$$

Reemplazando por la ecuación (b - 6.2.IX) se tiene :

$$\int_0^{\lambda_2} (C_3F_6Cl) dt = \frac{1}{2k_4} \ln \left(\frac{1}{\frac{\equiv_3}{\equiv_4} + \frac{(C_3F_6Cl)_2}{(C_3F_6Cl)_e}} \right)$$

(b - 6.2.XII)

ZONA B - C

$$\frac{d(C_3F_6Cl)}{dt} = -2k_4(C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.II)$$

La solución de esta ecuación se obtiene por integración directa entre los límites :

$$(a) \quad t = 0 \quad , \quad (C_3F_6Cl) = (C_3F_6Cl)_2$$

$$(b) \quad t = r\lambda_1 - \lambda_2 \quad , \quad (C_3F_6Cl) = (C_3F_6Cl)_3$$

Utilizando las ecuaciones (b - 1.II) , (b - 1.VIII) y (b - 6.2.II) se obtiene finalmente :

$$\frac{(C_3F_6Cl)_3}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{1}{r\lambda_1 - \lambda_2 + \frac{(C_3F_6Cl)_e}{(C_3F_6Cl)_2}} \quad (b - 6.2.XIII)$$

La concentración de radicales en función del tiempo está dada por la relación :

$$\frac{(C_3F_6Cl)}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{1}{B \frac{t}{\lambda_2} + \frac{(C_3F_6Cl)_e}{(C_3F_6Cl)_2}} \quad (b - 6.2.XIV)$$

El área bajo la curva se obtiene por integración de esta ecuación en el intervalo $t = 0$ y $t = r\lambda_1 - \lambda_2$:

$$\int_0^{r\lambda_1 - \lambda_2} (C_3F_6Cl) dt = (C_3F_6Cl)_e \int_0^{r\lambda_1 - \lambda_2} \frac{dt}{B \frac{t}{\lambda_2} + \frac{(C_3F_6Cl)_e}{(C_3F_6Cl)_2}}$$

$$\int_0^{r^{\lambda_1 - \lambda_2}} (C_3F_6Cl)_2 dt = (C_3F_6Cl)_e \frac{\lambda_2}{B} \ln \left[\frac{B \frac{(r^{\lambda_1 - \lambda_2})}{\lambda_2} + \frac{(C_3F_6Cl)_e}{(C_3F_6Cl)_2}}{\frac{(C_3F_6Cl)_e}{(C_3F_6Cl)_2}} \right]$$

Con las ecuaciones (b - 6.2 .VIII) , B = m / f y reemplazando por la ecuación (b - 6.2.XIII) :

$$\int_0^{r^{\lambda_1 - \lambda_2}} (C_3F_6Cl)_2 dt = \frac{1}{2k_4} \ln \frac{(C_3F_6Cl)_2}{(C_3F_6Cl)_3} \quad (b - 6.2.XV)$$

ZONA C - D

$$\frac{d(C_3F_6Cl)}{dt} = \frac{2I_0 g t}{\lambda_2} - 2k_4 (C_3F_6Cl)^2 \quad (b 6.2.III)$$

Esta ecuación diferencial es del mismo tipo que la ecuación (b - 6.2.I) , por lo que su resolución es similar .

Haciendo el cambio de variable $2k_4 (C_3F_6Cl) = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$ se tiene la ecuación diferencial de segundo orden :

$$\frac{d^2X}{dt^2} - A t X = 0$$

cuya solución es una serie de potencias de la forma :

$$X(t) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n t^n$$

Derivando la serie , sustituyendo en la ecuación diferencial e igualando los coeficientes de la misma potencia en X , se obtiene una relación de coeficientes idéntico al de la ecuación (b - 6.2.I).

La serie resultante y su primera derivada podrán separarse en dos términos equivalentes a S₁ , S₂ , S₃ y S₄ , donde en lugar de la variable z deberá colocarse la variable t .

La expresión de la concentración de radicales en función del tiempo , solución de la ecuación (b - 6.2.III) es :

$$(C_3F_6Cl) = \frac{S_1(t) + \frac{a_1'}{a_0'} S_2(t)}{S_3(t) + \frac{a_1'}{a_0'} S_4(t)}$$

Aquí, nuevamente los coeficientes a_0' y a_1' deben evaluarse mediante las condiciones límites para la región (C - D).

$$(a) \quad t = 0, \quad (C_3F_6Cl) = (C_3F_6Cl)_3$$

$$(C_3F_6Cl)_3 = \frac{1}{2k_4} \frac{1}{X(0)} \left. \frac{dX(t)}{dt} \right|_0$$

donde $X(0) = a_0'$, $\left. \frac{dX(t)}{dt} \right|_0 = a_1'$

Luego $(C_3F_6Cl)_3 = \frac{1}{2k_4} \frac{a_1'}{a_0'}$, dividiendo por (b - 1.II) y con

(b - 6.2.VIII) se tiene:

$$\frac{(C_3F_6Cl)_3}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{\lambda_2}{B} \frac{a_1'}{a_0'} \quad (b - 6.2.XVI)$$

Reordenando las series S_1 , S_2 , S_3 y S_4 , y utilizando la ecuación (b - 6.2.XVI) se llega a:

$$\frac{(C_3F_6Cl)}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{S_3 + \frac{(C_3F_6Cl)_3}{(C_3F_6Cl)_e} S_4}{S_1 + \frac{(C_3F_6Cl)_3}{(C_3F_6Cl)_e} S_2} \quad (b - 6.2.XVII)$$

Donde S_1 , S_2 , S_3 y S_4 tienen la misma expresión que para la región A - B, pero aquí $N = \frac{t}{\lambda_2}$.

Mediante la otra ecuación límite, puede evaluarse $(C_3F_6Cl)_4$:

$$(b) \quad t = \lambda_2, \quad (C_3F_6Cl) = (C_3F_6Cl)_4$$

$$(C_3F_6Cl)_4 = \frac{1}{2k_4} \frac{1}{X(\lambda_2)} \left. \frac{dX(t)}{dt} \right|_{\lambda_2}$$

Esto puede escribirse como:

$$(C_3F_6Cl)_4 = \frac{1}{2k_4} \frac{\frac{a_0 B}{\lambda_2} \Xi_1 + a_1 \Xi_2}{a_0 \Xi_3 + \frac{a_1 \lambda_2}{B} \Xi_4}$$

Donde Ξ_1 , Ξ_2 , Ξ_3 y Ξ_4 , tienen exactamente el mismo significado que para la región A - B.

Dividiendo ambos miembros por (b - 1.II) y reemplazando por (b - 6.2.XVI) se obtiene :

$$\frac{(C_3F_6Cl)_4}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{\Xi_1 + \frac{(C_3F_6Cl)_3}{(C_3F_6Cl)_e} \Xi_2}{\Xi_3 + \frac{(C_3F_6Cl)_3}{(C_3F_6Cl)_e} \Xi_4} \quad (b - 6.2.XVIII)$$

Para calcular el área bajo la curva, se integró la ecuación

$$(C_3F_6Cl) = \frac{1}{2k_4} \frac{1}{X(t)} \frac{dX(t)}{dt}$$

en el intervalo $t = 0$ y $t = \lambda_2$, resultando ;

$$\int_0^{\lambda_2} (C_3F_6Cl) dt = \frac{1}{2k_4} \int_{X(0)}^{X(\lambda_2)} \frac{dX(t)}{X(t)} = \frac{1}{2k_4} \ln \frac{X(\lambda_2)}{X(0)}$$

Donde $X(0) = a_0$ y $X(\lambda_2) = \Xi_3 + a_1 \frac{\lambda_2}{B} \Xi_4$, reemplazando por la ecuación (b - 6.2.XVI) se obtiene :

$$\int_0^{\lambda_2} (C_3F_6Cl) dt = \frac{1}{2k_4} \ln \left[\Xi_3 + \frac{(C_3F_6Cl)_3}{(C_3F_6Cl)_e} \Xi_4 \right] \quad (b - 6.2.XIX)$$

ZONA D - E

$$\frac{d(C_3F_6Cl)}{dt} = 2 I_0 g - 2 k_4 (C_3F_6Cl)^2 \quad (b - 6.2.IV)$$

Esta ecuación puede resolverse por integración directa entre los límites :

$$(a) \quad t = 0, \quad (C_3F_6Cl) = (C_3F_6Cl)_4$$

$$(b) \quad t = \lambda_1 - \lambda_2, \quad (C_3F_6Cl) = (C_3F_6Cl)_5$$

Se tiene como solución :

$$\left[\frac{k_4}{I_0 g} \tanh^{-1} \left[\frac{(C_3F_6Cl)_5 \cdot k_4}{I_0 g} \right] - \frac{(C_3F_6Cl)_5}{(C_3F_6Cl)_4} \right] = 2k_4 t \Big|_0^{\lambda_1 - \lambda_2}$$

Mediante las ecuaciones (b - 1.II) , (b - 1.VIII), (b - 6.2.VIII) y reordenando se obtiene :

$$\frac{(C_3F_6Cl)_5}{(C_3F_6Cl)_e} = \tanh \left[(m - E) + \tanh^{-1} \left(\frac{(C_3F_6Cl)_4}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \right] \quad (b - 6.2.XX)$$

La concentración de radicales en función del tiempo está dada por la expresión :

$$\frac{(C_3F_6Cl)}{(C_3F_6Cl)_e} = \tanh \left[\frac{B t}{\lambda_2} + \tanh^{-1} \left(\frac{(C_3F_6Cl)_4}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \right] \quad (b - 6.2.XXI)$$

$$\text{con } B = 2 \lambda_2 \sqrt{I_0 g k_4}$$

Integrando esta última ecuación en el intervalo $t = 0$ y $t = \lambda_1 - \lambda_2$, se obtiene el área correspondiente a la región D - E :

$$\int_0^{\lambda_1 - \lambda_2} (C_3F_6Cl) dt = (C_3F_6Cl)_e \int_0^{\lambda_1 - \lambda_2} \tanh \left[\frac{B t}{\lambda_2} + \tanh^{-1} \left(\frac{(C_3F_6Cl)_4}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \right] dt$$

$$= (C_3F_6Cl)_e \frac{\lambda_2}{B} \ln \left[\cosh \left(\frac{B}{\lambda_2} t + \tanh^{-1} \left(\frac{(C_3F_6Cl)_4}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \right) \right]^{\lambda_1 - \lambda_2} \quad 0$$

Reordenando , y con las propiedades de las funciones hiperbólicas :

$$\begin{aligned} \cosh (\alpha + \beta) &= \cosh \alpha \cosh \beta + \sinh \alpha \sinh \beta \\ \tanh (\tanh^{-1} \delta) &= \delta \end{aligned} \quad (b - 6.2.XXI')$$

Se obtiene finalmente :

$$\int_0^{\lambda_1 - \lambda_2} (C_3F_6Cl) dt = \frac{1}{2k_4} \ln \left(\cosh (m-B) + \frac{(C_3F_6Cl)_4 \sinh(m-B)}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \quad (b - 6.2.XXII)$$

La concentración media de radicales en condiciones ideales se calcula hallando la suma de las áreas bajo la curva .

Para el período de iluminación debe resolverse la ecuación diferencial :

$$\frac{d (C_3F_6Cl)_{id}}{dt} = 2 I_0 g - 2k_4 (C_3F_6Cl)_{id}^2 \quad (b - 1.IV)$$

cuya solución se obtiene por integración directa entre los límites $t = 0$, $(C_3F_6Cl)_{id} = (C_3F_6Cl)_{id}$ y $t = t$, dando como resultado

$$\sqrt{\frac{k_4}{I_0 g}} \left(\tanh^{-1} (C_3F_6Cl)_{id} \sqrt{\frac{k_4}{I_0 g}} - \tanh^{-1} (C_3F_6Cl)_{id} \sqrt{\frac{k_4}{I_0 g}} \right) = 2k_4 t$$

Como $(C_3F_6Cl)_e = \sqrt{I_0 g / k_4}$, $m = 2 \lambda_1 \sqrt{I_0 g k_4}$ y utilizando las propiedades de las funciones hiperbólicas inversas:

$$\frac{(C_3F_6Cl)_{id}}{(C_3F_6Cl)_e} = \tanh \left(m \frac{t}{\lambda_1} + \tanh^{-1} \left(\frac{(C_3F_6Cl)_{id}}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \right)$$

(b - 6.2.XXIII)

Para la otra condición límite de la ecuación diferencial ,
 $t = \lambda_1$, $(C_3F_6Cl) = (C_3F_6Cl)_{2id}$ se tiene :

$$\frac{(C_3F_6Cl)_{2id}}{(C_3F_6Cl)_e} = \tanh m + \tanh^{-1} \left(\frac{(C_3F_6Cl)_{1id}}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \quad (b - 6.2.XXIV)$$

La concentración media de radicales durante este periodo se calcula por integración de la ecuación (b - 6.2.XXIII) para el intervalo $t = 0$, $t = \lambda_1$:

$$\int_0^{\lambda_1} \frac{(C_3F_6Cl)_{id}}{(C_3F_6Cl)_e} dt = \int_0^{\lambda_1} \tanh \left(m \frac{t}{\lambda_1} + \tanh^{-1} \left(\frac{(C_3F_6Cl)_{1id}}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \right) dt$$

$$= \frac{\lambda_1}{m} \ln \left[\cosh \left(m \frac{t}{\lambda_1} + \tanh^{-1} \left(\frac{(C_3F_6Cl)_{1id}}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \right) \right]_0^{\lambda_1}$$

Reordenando y por las propiedades de las funciones hiperbólicas (b - 6.2.XXI') se llega a :

$$\int_0^{\lambda_1} (C_3F_6Cl)_{id} dt = \frac{\lambda_1}{2k_4} \ln \left(\cosh m + \frac{(C_3F_6Cl)_{1id} \sinh m}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \quad (b - 6.2.XXV)$$

Para el período de oscuridad , la ecuación diferencial correspondiente es :

$$d \frac{(C_3F_6Cl)_{id}}{dt} = - 2 k_4 (C_3F_6Cl)_{id}^2$$

cuya resolución se realiza mediante integración entre los límites $t = 0$, $(C_3F_6Cl)_{id} = (C_3F_6Cl)_{2id}$ y t , dando como resultado:

$$\left(C_3F_6Cl \right)_{id} = \frac{1}{2 k_4 t + \frac{1}{\left(C_3F_6Cl \right)_{2id}}}$$

Reemplazando por $\left(C_3F_6Cl \right)_e = \sqrt{I_0 g / k_4}$ y $m = 2 \lambda_1 \sqrt{I_0 g k_4}$, se llega a la ecuación final :

$$\frac{\left(C_3F_6Cl \right)_{id}}{\left(C_3F_6Cl \right)_e} = \frac{1}{\frac{m}{\lambda_1} t + \frac{\left(C_3F_6Cl \right)_e}{\left(C_3F_6Cl \right)_{2id}}} \quad (b - 6.2.XXVI)$$

Para la condición límite $t = r \lambda_1$, $\left(C_3F_6Cl \right) = \left(C_3F_6Cl \right)_{2id}$ se obtiene :

$$\frac{\left(C_3F_6Cl \right)_{1id}}{\left(C_3F_6Cl \right)_e} = \frac{1}{m r + \frac{\left(C_3F_6Cl \right)_e}{\left(C_3F_6Cl \right)_{2id}}} \quad (b - 6.2.XXVII)$$

El área bajo la curva se obtiene por integración de la ecuación (b - 6.2.XXVI) en el intervalo $t = 0$ y $t = r \lambda_1$:

$$\int_0^{r \lambda_1} \frac{\left(C_3F_6Cl \right)_{id}}{\left(C_3F_6Cl \right)_e} dt = \int_0^{r \lambda_1} \frac{dt}{\frac{m}{\lambda_1} t + \frac{\left(C_3F_6Cl \right)_e}{\left(C_3F_6Cl \right)_{2id}}}$$

$$= \frac{\lambda_1}{m} \ln \left(\frac{m}{\lambda_1} t + \frac{\left(C_3F_6Cl \right)_e}{\left(C_3F_6Cl \right)_{2id}} \right) \Bigg|_0^{r \lambda_1}$$

Reordenando y reemplazando por la ecuación (b - 6.2.XXVII) se obtiene que la concentración media de radicales en el período de oscuridad está dada por la relación :

$$\int_0^{f\lambda_1} (C_3F_6Cl)_{1d} dt = \frac{1}{2k_4} \ln \left(\frac{(C_3F_6Cl)_{21d}}{(C_3F_6Cl)_{11d}} \right)$$

(b - 6.2.XXVIII)

La estimación del error por penumbra se obtiene a partir de la diferencia de la concentración media de radicales calculada considerando el efecto penumbra y la calculada en condiciones ideales (i.e. pulso de luz con forma de onda cuadrada).

Para hallar el área bajo las curvas para las condiciones de idealidad y considerando el efecto penumbra deberán evaluarse :

$$f = \lambda_1 / \lambda_2 \quad \text{y} \quad A = m / f$$

en donde : λ_1 es el tiempo de iluminación en condiciones ideales que se calcula directamente a partir de la velocidad de rotación del sector X rpm . Para un disco con una única abertura de 90° se tiene :

$$\lambda_1(\text{seg}) = \frac{60}{X} \frac{1}{4} \quad (\text{b - 6.2.XXIX})$$

para un disco con dos aberturas de 45° deberá multiplicarse la ecuación anterior por (1/2).

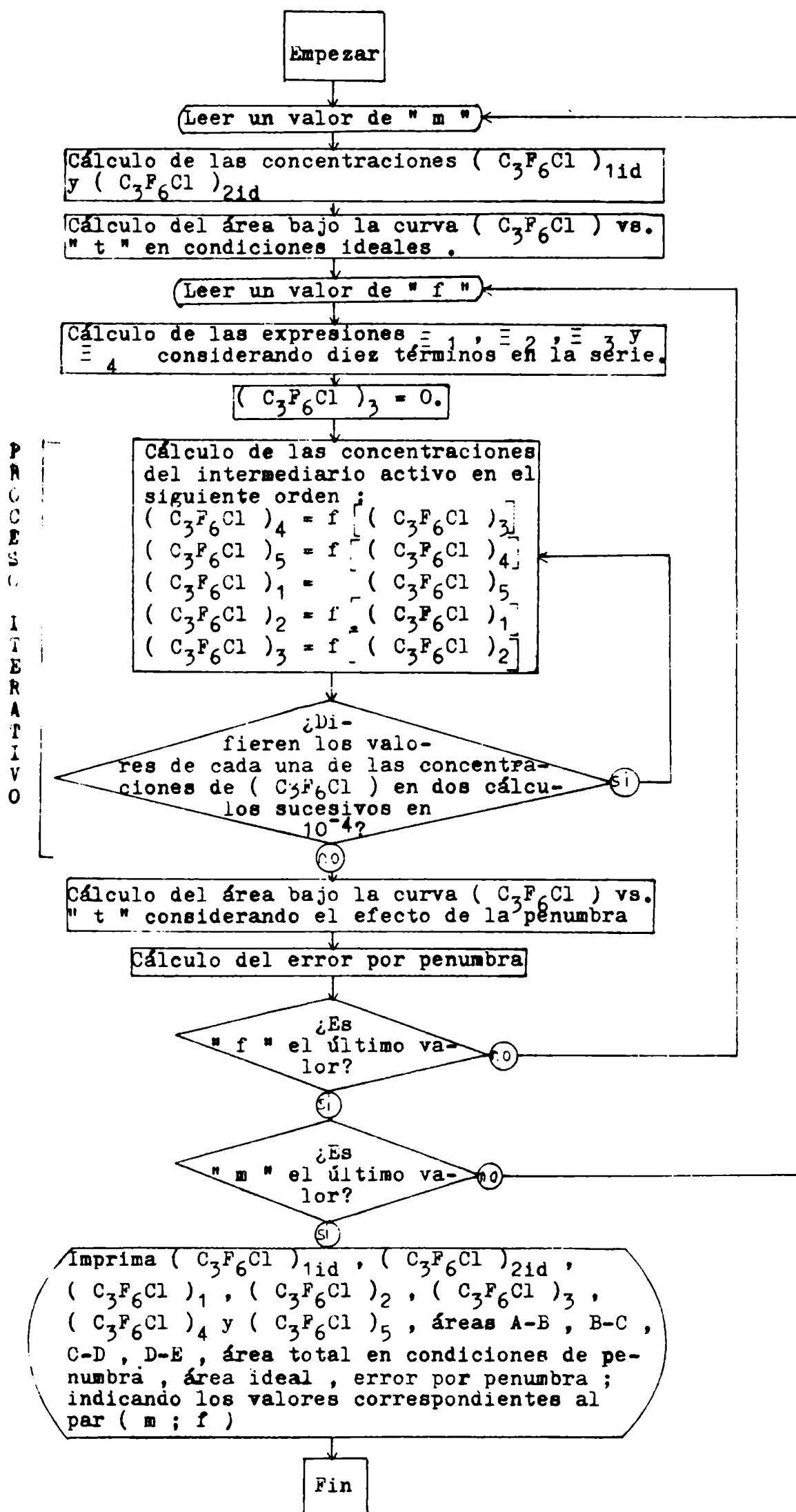
λ_2 es el tiempo real que tarda el sector en atravesar el haz de luz . Está dado por la ecuación :

$$\lambda_2(\text{seg}) = \frac{60}{2\pi} \frac{d}{r_d X} \quad (\text{b - 6.2.XXX})$$

donde " d " es el diámetro del haz en la posición en que el sector lo corta (= 5 mm) y " r_d " es el diámetro del disco hasta el centro del haz (= 80 mm).

■ El valor del parámetro adimensional m se calcula a partir de la ecuación (b - 1. IX) considerando el tiempo de vida media de los intermediarios activos para las condiciones experimentales en las que se trabajó.

Habiéndose fijado estos parámetros se procedió a calcular el área bajo las curvas . Este cálculo se realizó por computadora , con el programa cuyo esquema se detalla a continuación :



Mediante el proceso iterativo empleado en el programa se calcula la concentración de radicales $(C_3F_6Cl)_2$, $(C_3F_6Cl)_3$, $(C_3F_6Cl)_4$ y $(C_3F_6Cl)_5 = 1$, comenzando el cálculo con la condición inicial $(C_3F_6Cl)_3 = 0$, que es la condición física real del sistema al comienzo del ensayo. Con este valor se calculan en orden las concentraciones $(C_3F_6Cl)_4$, $(C_3F_6Cl)_5 = (C_3F_6Cl)_1$, $(C_3F_6Cl)_2$ y con esta última concentración el nuevo valor de $(C_3F_6Cl)_3$. Puede observarse en la tabla VIII para diversos valores de "m" y "f", que en pocos ciclos se alcanza la condición de que los valores de $(C_3F_6Cl)_1$, $(C_3F_6Cl)_2$, $(C_3F_6Cl)_3$, $(C_3F_6Cl)_4$ y $(C_3F_6Cl)_5$ no difieran en más de 10^{-4} en dos cálculos sucesivos.

El sentido físico de este proceso iterativo no es más que el cálculo de la variación de la concentración de radicales con el tiempo desde $t = 0$, es decir desde el momento en que comienza el ensayo, hasta que se alcanza la condición estacionaria.

Burns & Dainton calcularon las mismas concentraciones tomando el valor $(C_3F_6Cl)_1 = (C_3F_6Cl)_e$ para valores de "m" mayores que 4 y para $m = 1$ el valor $(C_3F_6Cl)_1 = 0.846 (C_3F_6Cl)_e$, que es el valor que tendría la concentración del intermediario activo al finalizar el período de iluminación en condiciones ideales. Es decir, que en los casos en que el tiempo de iluminación es mayor que el tiempo de vida del intermediario activo ($m > 1$) supusieron que al cabo de un período de luz, la concentración de radicales alcanza el valor de la concentración de radicales en el estado estacionario. Esta suposición se obtiene como resultado del proceso iterativo para valores de "m" mayores que 1. Para valores de m del orden de 1, el método iterativo demuestra que la suposición hecha por Burns & Dainton no es correcta, ya que la concentración de radicales al finalizar el período de iluminación es del orden, pero no alcanza el mismo valor, que en condiciones ideales. Por ello los resultados obtenidos por Burns difieren ligeramente de los nuestros.

El error cometido por efecto de la penumbra se calculó para los valores de "m" y "f" empleados en las distintas experiencias.

Para completar el análisis de la consideración de la penumbra, se estudió como afecta ésta a la curva de (C_3F_6Cl) versus "t" para distintos valores de "m" y "f". Este análisis requiere la solución de las ecuaciones (b - 6.2.I, II, III y IV).

ZONA A - B

$$\frac{(C_3F_6Cl)}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{-S_3(1-\frac{t}{\lambda_2}) + \frac{(C_3F_6Cl)_2}{(C_3F_6Cl)_e} S_4(1-\frac{t}{\lambda_2})}{S_1(1-\frac{t}{\lambda_2}) - \frac{(C_3F_6Cl)_2}{(C_3F_6Cl)_e} S_2(1-\frac{t}{\lambda_2})}$$

(b - 6.2.X)

TABLA VIII

m	f	A	$(C_3F_6Cl)_1$ $(C_3F_6Cl)_e$	$(C_3F_6Cl)_2$ $(C_3F_6Cl)_e$	$(C_3F_6Cl)_3$ $(C_3F_6Cl)_e$	$(C_3F_6Cl)_4$ $(C_3F_6Cl)_e$	$(C_3F_6Cl)_5$ $(C_3F_6Cl)_e$
1.0	40.0	0.025	0.7563 0.8407 0.8429 0.8430	0.7545 0.8356 0.8377 0.8377	0.2325 0.2397 0.2399 0.2399	0.01250 0.2436 0.2507 0.2509	0.7563 0.8407 0.8429 0.8430
1.0	20.0	0.05	0.7509 0.8370 0.8393 0.8393	0.7475 0.8271 0.8291 0.8292	0.2332 0.2404 0.2406 0.2406	0.02499 0.2553 0.2624 0.2625	0.7509 0.8370 0.8393 0.8393
1.0	10.0	0.10	0.7398 0.8293 0.8317	0.7342 0.8108 0.8127	0.2346 0.2419 0.2421	0.04995 0.2719 0.2854	0.7398 0.2784 0.8317
1.0	1.0	1.0	0.4555 0.6120 0.6161 0.6161	0.5799 0.6221 0.6231 0.6231	0.2685 0.2772 0.2774 0.2774	0.4555 0.6120 0.6161 0.6162	0.4555 0.6120 0.6161 0.6162
5.0	40.0	0.125	0.9999 0.9999 0.9999	0.9422 0.9422 0.9422	0.06275 0.06275 0.06275	0.06240 0.1243 0.1243	0.9999 0.9999 0.9999
5.0	20.0	0.250	0.9999 0.9999 0.9999	0.8928 0.8929 0.8929	0.06301 0.06301 0.06301	0.1242 0.1850 0.1850	0.9999 0.9999 0.9999
5.0	10.0	0.50	0.9999 0.9999 0.9999	0.8128 0.8128 0.8128	0.06357 0.06357 0.06357	0.2439 0.3007 0.3007	0.9999 0.9999 0.9999
5.0	1.0	5.0	0.9381 0.9387	0.4263 0.4263	0.08100 0.008100	0.9381 0.9387	0.9381 0.9387
10.0	40.0	0.25	1.000 1.000 1.000	0.8929 0.8929 0.8929	0.03239 0.03239 0.03239	0.1242 0.1557 0.1557	1.000 1.000 1.000

m	f	A	$(C_3F_6Cl)_1$ $(C_3F_6Cl)_e$	$(C_3F_6Cl)_2$ $(C_3F_6Cl)_e$	$(C_3F_6Cl)_3$ $(C_3F_6Cl)_e$	$(C_3F_6Cl)_4$ $(C_3F_6Cl)_e$	$(C_3F_6Cl)_5$ $(C_3F_6Cl)_e$
10.0	20.0	0.50	1.000	0.8128	0.03254	0.2439	1.000
			1.000	0.8128	0.03254	0.2734	1.000
			1.000	0.8128	0.03254	0.2734	1.000
10.0	10.0	1.0	1.000	0.7014	0.03287	0.4555	1.000
			1.000	0.7014	0.03287	0.4788	1.000
			1.000	0.7014	0.03287	0.4788	1.000
50.0	40.0	1.25	1.000	0.6611	0.006655	0.5433	1.000
			1.000	0.6611	0.006655	0.5473	1.000
			1.000	0.6611	0.006655	0.5473	1.000
50.0	20.0	2.5	1.000	0.5358	0.006695	0.8089	1.000
			1.000	0.5358	0.006695	0.8102	1.000
			1.000	0.5358	0.006695	0.8102	1.000
50.0	10.0	5.0	1.000	0.4263	0.006787	0.9381	1.000
			1.000	0.4263	0.006787	0.9381	1.000

ZONA B - C

$$\frac{(C_3F_6Cl)}{(C_3F_6Cl)_6} = \frac{1}{B \frac{t}{\lambda_2} + \frac{(C_3F_6Cl)_e}{(C_3F_6Cl)_2}} \quad (b - 6.2.XIV)$$

ZONA C - D

$$\frac{(C_3F_6Cl)}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{s_3(t) + \frac{(C_3F_6Cl)_3}{(C_3F_6Cl)_e} s_4(t)}{s_1(t) + \frac{(C_3F_6Cl)_3}{(C_3F_6Cl)_e} s_2(t)} \quad (b - 6.2.XVII)$$

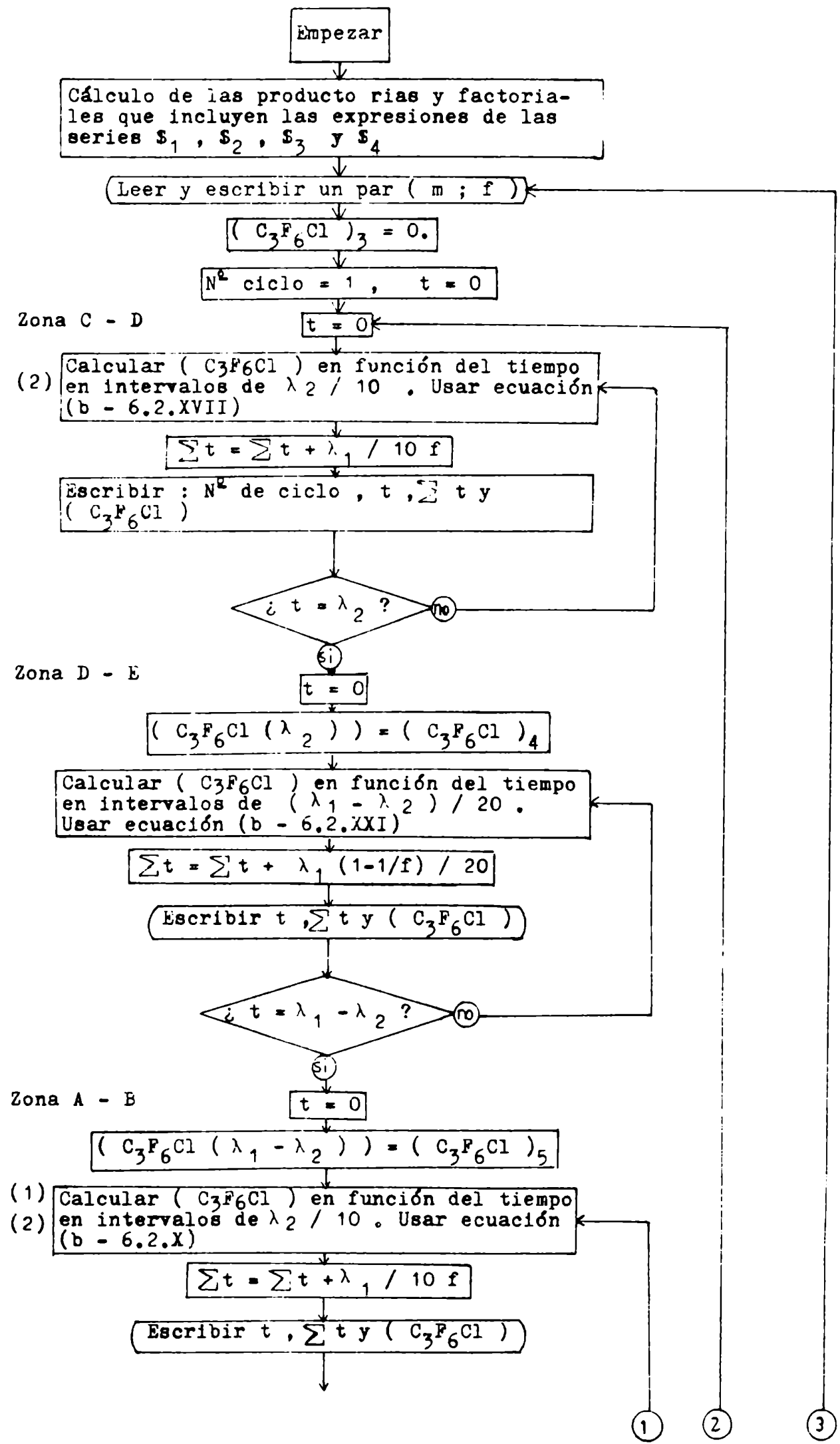
ZONA D - E

$$\frac{(C_3F_6Cl)}{(C_3F_6Cl)_e} = \tanh B \frac{t}{\lambda_2} + \tanh^{-1} \left(\frac{(C_3F_6Cl)_4}{(C_3F_6Cl)_e} \right) \quad (b - 6.2.XXI)$$

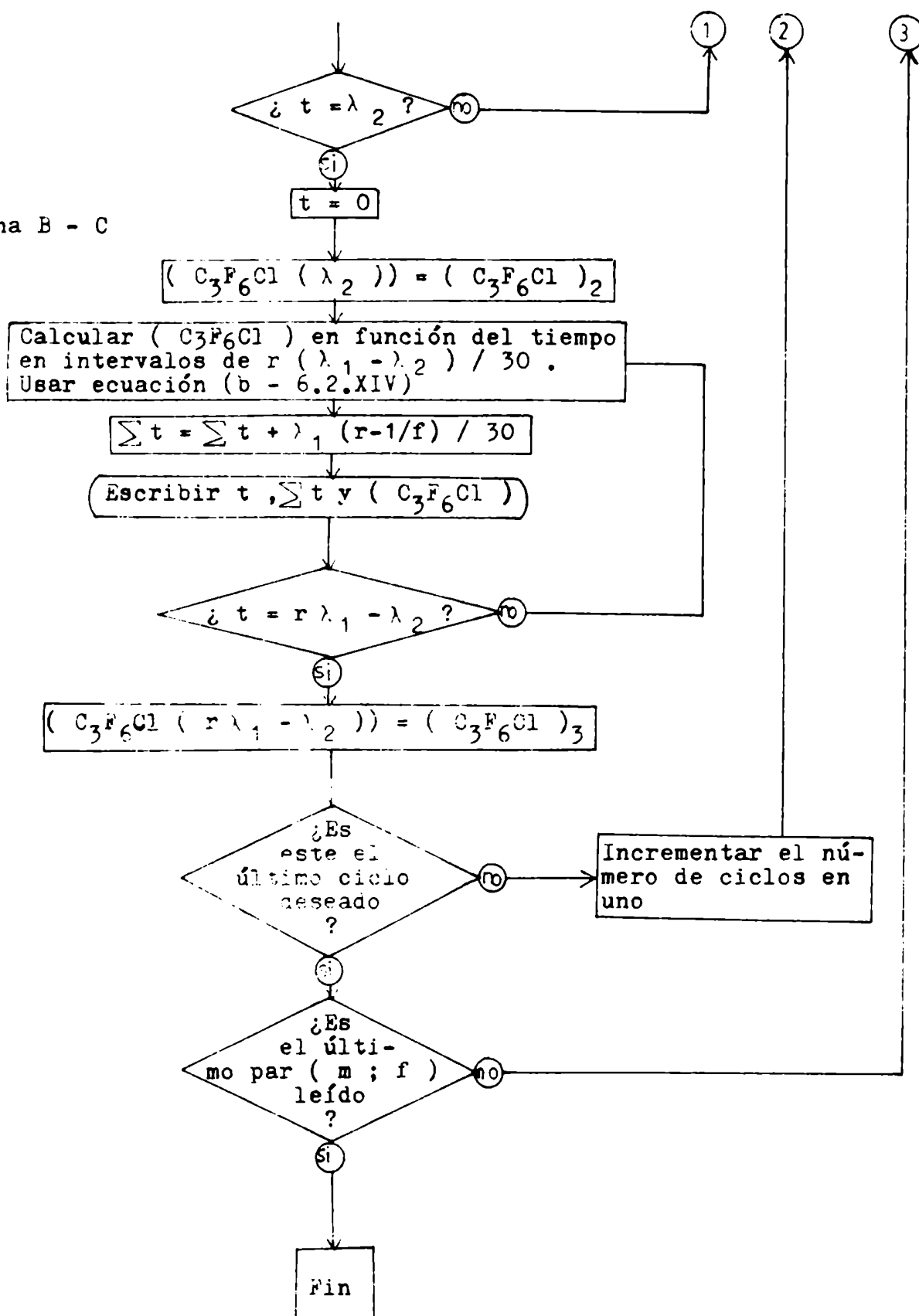
El cálculo se inicia con la condición $(C_3F_6Cl)_3 = 0$, calculándose la concentración de radicales desde $t = 0$ hasta $t = \lambda_2$ mediante la ecuación (b - 6.2.XVII), luego con el valor de (C_3F_6Cl) para un tiempo igual a λ_2 , se tiene que esta última concentración corresponde a $(C_3F_6Cl)_4$. Cuando t varía entre λ_2 y λ_1 se utiliza la ecuación (b - 6.2.XXI), siendo la concentración de radicales a $t = \lambda_1$ igual a $(C_3F_6Cl)_5 = (C_3F_6Cl)_1$. Para t variando entre λ_1 y $\lambda_1 + \lambda_2$, se utiliza la ecuación (b - 6.2.X) Finalmente se completa el ciclo mediante la ecuación (b - 6.2.XIV) para valores de t desde $\lambda_1 + \lambda_2$ hasta $4\lambda_1$. La concentración a $t = 4\lambda_1$ corresponde a $(C_3F_6Cl)_3$. Con este último valor comienza el cálculo para un nuevo ciclo.

El cálculo descrito se realizó por computadora para cuatro ciclos de rotación del sector, ya que es el número mínimo de ciclos necesarios para que se alcance la condición estacionaria.

El diagrama en bloque del programa empleado se da a continuación. En él, los períodos de penumbra (zonas A - B y C - D) se dividieron en 10 intervalos de $\lambda_2 / 10$ ($= \lambda_1 / 10 f$) seg; el período de iluminación total (zona D - E) en 20 intervalos de $(\lambda_1 - \lambda_2) / 20$ ($= \lambda_1 (1 - 1/f) / 20$) seg; y el período de oscuridad total (zona B - C) en 30 intervalos de $r (\lambda_1 - \lambda_2) / 30$ ($= \lambda_1 (r - 1/f) / 30$) segundos.



Zona B - C



(1) Como el cálculo de la concentración (C_3F_6Cl) en la zona A - B requiere el conocimiento de la concentración $(C_3F_6Cl)_2$, esta se calcula mediante una subrutina empleando la ecuación (b - 6.2.XI).

(2) Las series S_1 , S_2 , S_3 y S_4 en función del tiempo, necesarias para el cálculo de las concentraciones, se calculan mediante una subrutina.

Para el cálculo de la concentración de radicales en función del tiempo , en condiciones ideales , se utilizan las ecuaciones :

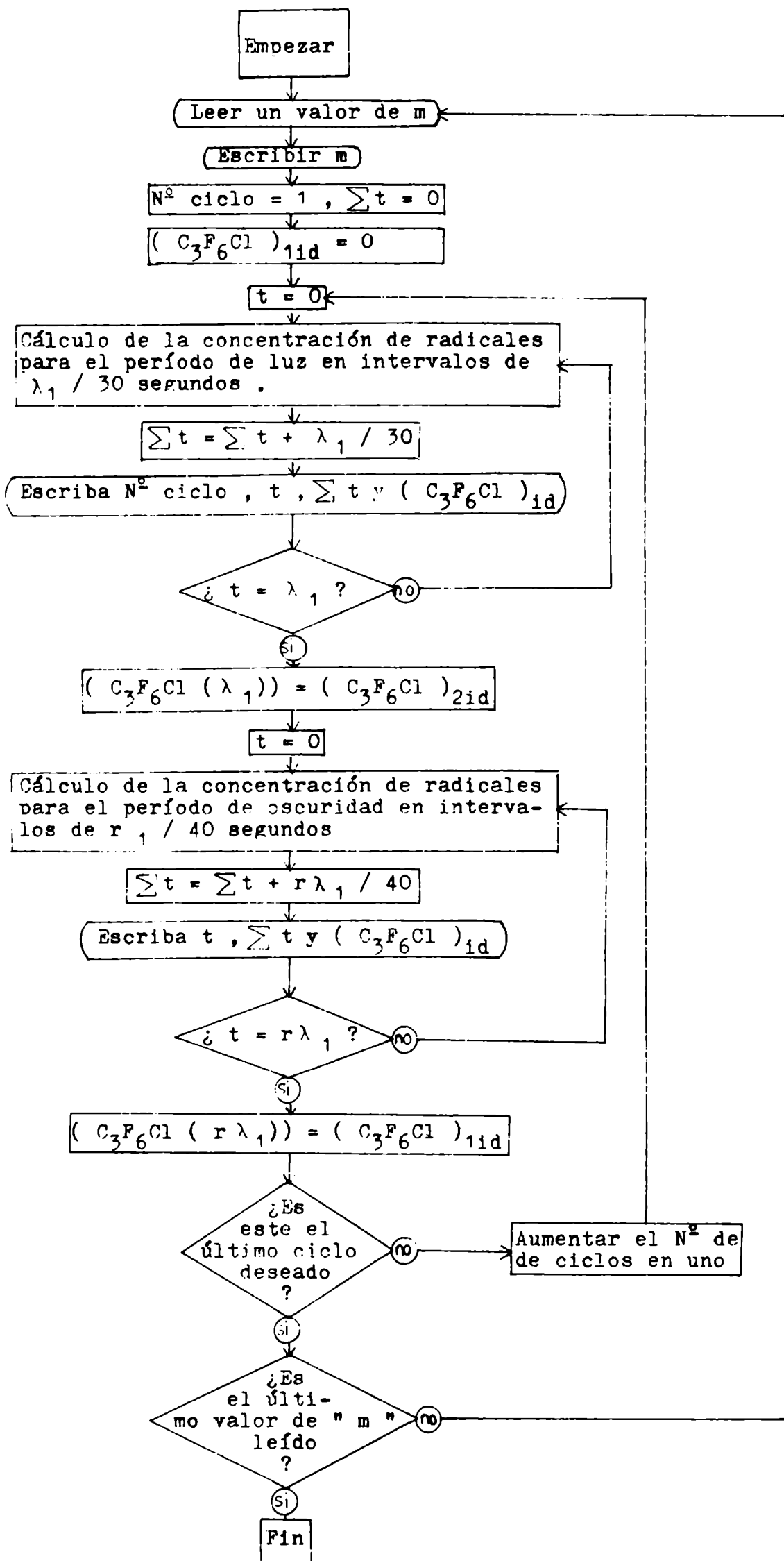
$$\frac{(C_3F_6Cl)_{id}}{(C_3F_6Cl)_e} = \frac{1}{\exp\left(\frac{t}{\lambda_1}\right) + \frac{(C_3F_6Cl)_e}{(C_3F_6Cl)_{2id}}} \quad (b - 6.2.XXVI)$$

$$\frac{(C_3F_6Cl)_{id}}{(C_3F_6Cl)_e} = \tanh\left(\frac{t}{\lambda_1}\right) + \tanh^{-1}\left(\frac{(C_3F_6Cl)_{1id}}{(C_3F_6Cl)_e}\right) \quad (b - 6.2.XXIII)$$

Debe notarse que estas ecuaciones requieren para su empleo el conocimiento de la concentración inicial de radicales al comienzo de cada ciclo luz oscuridad . Se calcula , para cada ciclo , la concentración de radicales $(C_3F_6Cl)_{id}$ entre $t = 0$ y $t = \lambda_1$ para los períodos de luz (ecuación b - 6.2.XXIII) y entre $t = \lambda_1$ y $t = r\lambda_1$ para los períodos de oscuridad (ecuación b - 6.2.XXVI) .

El cálculo se inicia con $(C_3F_6Cl)_{id} = 0$, es decir con las condiciones físicas reales con que comienza un ensayo . Se realiza para un máximo de cuatro ciclos , ya que , en ese tiempo la concentración media de radicales para las distintas condiciones experimentales alcanza el mismo valor en cada ciclo .

El diagrama en bloque del programa empleado puede observarse a continuación . En él , el período de luz se dividió en 30 intervalos de $\lambda_1 / 30$ segundos , mientras que el período de oscuridad se dividió en 40 intervalos de $r\lambda_1 / 40$ segundos .



El significado de cada variable empleada en el listado del programa es el siguiente :

VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE REAL	VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE REAL
A	$B (=m / f)$	P4	$\sum_{k=0}^{n-1} (3k + 2)$
AM	m	R	r (relación oscuridad-luz del sector)
F	$f (=\lambda_1 / \lambda_2)$	RA	$(C_3 F_6 C_1)$
F1	$(2n)!$		$(C_3 F_6 C_1)_e$
F2	$(3n + 2)!$	R1	$(C_3 F_6 C_1)_1$
G1	Ξ_1		$(C_3 F_6 C_1)_e$
G2	Ξ_2	R2	$(C_3 F_6 C_1)_2$
G3	Ξ_3		$(C_3 F_6 C_1)_e$
G4	Ξ_4	R3	$(C_3 F_6 C_1)_3$
IA	Cuenta el número de puntos toma- dos para cada zona de la cur- va $(C_3 F_6 C_1)$ versus t	R4	$(C_3 F_6 C_1)_4$
IT	Cuenta el número de ciclo	ST	$\sum t$
M	Número de términos a tomar en las series	S1	\$1
		S2	\$2
		S3	\$3
NJ	Número de pares de $(m ; f)$ a entrar	S4	\$4
P1	$\sum_{k=0}^{n-1} (3k + 1)$	TN	Es la variable emplea- da en cada ecuación de $(C_3 F_6 C_1)$, en general es t / λ_2
P2	$\sum_{k=0}^n (3k + 2)$		
P3	$\sum_{k=0}^n (3k + 1)$	T2	$\lambda_2 (=\lambda_1 / f)$

Al hacer $T2 = 10. / F(J) (= 10 / f = 10 \lambda_2 / \lambda_1)$ el programa toma a λ_1 como unidad de tiempo .

PROGRAMA PARA EL CALCULO DEL ERROR POR PENUMBRA

```

001 FTN4,L
002     PRØGRAM RXRX
003 C     CALCULO DEL ERROR CØMETIDO PØR LA PENUMBRA
004     DIMENSION AM(5),A(5,5),R3(5,5),R4(5,5),R5(5,5),R1(5,5),
005     1R2(5,5),R1I(5),R2I(5) , F1(10),F2(10),P1(10),P2(10),P3(10)
006     1,P4(10),ARI(5),SUAB(5,5),SUBC(5,5),SUCD(5,5),SUDE(5,5),
007     1ARR(5,5),ER(5,5),S1(5,5),S2(5,5),S3(5,5),S4(5,5)
008     CØMMØN A,P1,P2,P3,P4,F1,F2
009     SINH(W)=1./2.+(EXP(W)-EXP(-W))
010     CØSH(W)=1./2.+(EXP(W)+EXP(-W))
011     READ(1,2)N,M,NJ,NL,(AM(J),J=1,NJ),(F(L),L=1,NL)
012     2 FORMAT(4I3,10F7.3)
013 C     HALLAR LAS EXPRESIONES DE LAS PRØDUCTØRIAS Y FACTØRIALES
014 C     DE CADA UNØ DE LØS TERMINØS DE LAS SERIES XI
015     DØ 30 I=1,N
016     P1(I)=1.
017     P2(I)=1.
018     P3(I)=1.
019     P4(I)=2.
020     DØ 10 K=1,I
021     AK=K
022     P1(I)=(3.*AK+1.)*P1(I)
023     10 P4(I)=(3.*AK+2.)*P4(I)
024     DØ 15 K=1,I
025     AK=K-1
026     P2(I)=(3.*AK+2.)*P2(I)
027     15 P3(I)=(3.*AK+1.)*P3(I)
028     F1(I)=1.
029     F2(I)=1.
030     LL=3*I+2
031     DØ 20 IL=1,LL
032     AL=IL
033     20 F1(I)=AL*F1(I)
034     LL=3*I
035     DØ 30 IL=1,LL
036     AL=IL
037     30 F2(I)=AL*F2(I)
038 C     CALCULO DE LA CØNCENTRACION DE RADICALES EN CØNDICIONES
039 C     IDEALES
040     DØ 100 J=1,NJ
041     R=3.
042     TA=(R*AM(J)+TANH(AM(J)))*2.
043     TB=SQRT((R*AM(J)*TANH(AM(J)))*2+2.*TA*TANH(AM(J)))
044     R1I(J)=(R*AM(J)*TANH(AM(J))+TB)/TA
045     R2I(J)=1./(R*AM(J)+1./R1I(J))

```

```

046 C   CALCULO DE LAS SERIES XI
047     DO 100 L=1,NL
048     A(J,L)=AM(J)/F(L)
049     S1(J,L)=A(J,L)/2.
050     S2(J,L)=1.
051     S3(J,L)=1.
052     S4(J,L)=A(J,L)
053     DO 60 I=1,N
054     S1(J,L)=S1(J,L)+P1(I)*A(J,L)**(2*I+1)/F1(I)
055     S2(J,L)=S2(J,L)+P2(I)*A(J,L)**(2*I)/F2(I)
056     S3(J,L)=S3(J,L)+P3(I)*A(J,L)**(2*I)/F2(I)
057     60 S4(J,L)=S4(J,L)+P4(I)*A(J,L)**(2*I+1)/F1(I)
058 C   CALCULO DE LA CONCENTRACION DE RADICALES EN CONDICIONES
059 C   DE PENUMBRA
060     R3(J,L)=0.
061     R4(J,L)=0.
062     R5(J,L)=0.
063     R2(J,L)=0.
064     DO 70 II=1,M
065     R41=R4(J,L)
066     R4(J,L)=(S1(J,L)+R3(J,L)*S2(J,L))/(S3(J,L)+R3(J,L)*
067     1S4(J,L))
068     R51=R5(J,L)
069     X51=1./2.*ALOG((1.+R4(J,L))/(1.-R4(J,L)))
070     X5=AM(J)-A(J,L)+X51
071     R5(J,L)=TANH(X5)
072     R1(J,L)=R5(J,L)
073     R21=R2(J,L)
074     R2(J,L)=(S1(J,L)+R1(J,L)*S3(J,L))/(S2(J,L)+R1(J,L)*
075     1S4(J,L))
076     R31=R3(J,L)
077     R3(J,L)=1./(R*AM(J)-A(J,L)+1./R2(J,L))
078     D4=ABS(R4(J,L)-R41)
079     D5=ABS(R5(J,L)-R51)
080     D2=ABS(R2(J,L)-R21)
081     D3=ABS(R3(J,L)-R31)
082     IF(D5.LE.10.E-4.AND.D3.LE.10.E-4.AND.D4.LE.10.E-4.AND.
083     1D2.LE.10.E-4) GO TO 100
084     70 CONTINUE
085     100 CONTINUE
086 C   CALCULO DEL AREA IDEAL A MENOS DE UNA CONSTANTE 1/2K
087     DO 500 J=1,NJ
088     SUFG=ALOG(R1I(J)/R2I(J))
089     XGH=COSH(AM(J))+R2I(J)*SINH(AM(J))
090     SUGH=ALOG(XGH)
091     ARI(J)=SUGF+SUGH
092 C   CALCULO DE LAS AREAS BAJO LAS DISTINTAS ZONAS DE LA CURVA

```



```

093 C   EN CONDICIONES DE PENUMBRA A MENOS DE UNA CONSTANTE
094 C   1/2K
095     DØ 500  L=1,NL
096     SUBC(J,L)=ALØG(R2(J,L)/R3(J,L))
097     XCD=S3(J,L)+R3(J,L)*S4(J,L)
098     SUCD(J,L)=ALØG(XCD)
099     XDE=CØSH(AM(J)-A(J,L))+R4(J,L)*SINH(AM(J)-A(J,L))
100     SUDE(J,L)=ALØG(XDE)
101     SUAB(J,L)=-ALØG(S3(J,L)+R2(J,L)*S4(J,L))
102     ARR(J,L)=SUAB(J,L)+SUBC(J,L)+SUCD(J,L)+SUDE(J,L)
103     500 ER(J,L)=(ARR(J,L)-ARI(J))+100./ARI(J)
104     WRITE(6,110)
105     110 FØRMAT(1X,3H AM,9X,4H R1I,8X,4H R2I,8X,2H F,10X,2H A,
106           110X,3H R1,9X,3H R2,9X,3H R3,9X,3H R4,9X,3H R5)
107     WRITE(6,115)((AM(J),R1I(J),R2I(J),F(L),A(J,L),R1(J,L),
108           1R2(J,L),R3(J,L),R4(J,L),R5(J,L),L=1,NL),J=1,NJ)
109     115 FØRMAT(1X,10(L10.4,2X))
110     WRITE(6,550)
111     550 FØRMAT(1X,3H AM,9X,4H ARI,8X,2H F,10X,2H A,10X,5H SUAB,
112           17X,5H SUBC,7X,5H SUCD,7X,5H SUDE,7X,3HARR,9X,5HERRØR)
113     WRITE(6,115)((AM(J),ARI(J),F(L),A(J,L),SUAB(J,L),SUBC
114           1(J,L),SUCD(J,L),SUDE(J,L),ARR(J,L),ER(J,L),L=1,NL),
115           1J=1,NJ)
116     ENDS

```

Para facilitar la comprensión del programa , se dá a continuación el significado de cada variable empleada en el programa .

VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE REAL	VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE REAL
A	$B (= m/f)$	R1	$(C_3F_6Cl)_1$
AM	m		$(C_3F_6Cl)_e$
ARI	Concentración media total de radicales en condiciones ideales	R2	$(C_3F_6Cl)_2$
			$(C_3F_6Cl)_e$
ARR	Concentración media total de radicales en condiciones de penumbra	R3	$(C_3F_6Cl)_3$
			$(C_3F_6Cl)_e$
EP	Error porcentual en la concentración media de radicales por efecto de la penumbra	R4	$(C_3F_6Cl)_4$
			$(C_3F_6Cl)_e$
F	$f (\lambda_1 / \lambda_2)$	R5	$(C_3F_6Cl)_5$
F1	$(3n + 2)!$		$(C_3F_6Cl)_e$
F2	$(3n)!$		$(C_3F_6Cl)_e$
M	Número total de veces a iterar	R1I	$(C_3F_6Cl)_{1id}$
			$(C_3F_6Cl)_e$
N	Número de términos a considerar en las series	R2I	$(C_3F_6Cl)_{2id}$
			$(C_3F_6Cl)_e$
NJ	Número de valores de " m " a entrar	S1	Ξ_1
		S2	Ξ_2
NL	Número de valores de " f " a entrar	S3	Ξ_3
		S4	Ξ_4
P1	$\sum_{k=0}^n (3k + 1)$	SUAB	Area en la zona A-B
P2	$\sum_{k=0}^{n-1} (3k + 2)$	SUBC	Area en la zona B-C
P3	$\sum_{k=0}^{n-1} (3k + 1)$	SUCD	Area en la zona C-D
P4	$\sum_{k=0}^n (3k + 2)$	SUDE	Area en la zona D-E
		SUFG	Concentración de radicales en condiciones ideales para el período de oscuridad
R	r (relación oscuridad-luz del sector)	SUGH	Concentración media de radicales para el período de luz en condiciones ideales

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA CONCENTRACION DE RADICALES EN
CONDICIONES DE PENUMBRA

```

001 FTN4,L
002     PRØGRAM RADI
003 C     CALCULO DE LA CURVA ( C3 F6 CL ) VERSUS T EN CONDICIO
004 C     NES DE PENUMBRA
005     DIMENSION P1(10),P2(10),P3(10),P4(10),F1(10),F2(10),
006     1AM(10),F(10),A(10)
007     COMMON A,P1,P2,P3,P4,F1,F2,M
008     READ(1,1) M,NJ,(AM(J),F(J),J=1,NJ)
009     1 FORMAT(2I3,10(F7.3))
010 C     CALCULO DE LAS EXPRESIONES DE LAS PRODUCTORIAS Y FACTO
011 C     RIALES PARA CADA TERMINO DE LAS SERIES S1,S2,S3,S4
012     DO 30 I=1,M
013     P1(I)=1.
014     P2(I)=2.
015     P3(I)=1.
016     P4(I)=1.
017     DO 10 K=1,I
018     AK=K
019     P2(I)=(3.*AK+2.)*P2(I)
020     10 P3(I)=(3.*AK+1.)*P3(I)
021     DO 15 K=1,I
022     AK=K-1
023     P1(I)=(3.*AK+1.)*P1(I)
024     15 P4(I)=(3.*AK+2.)*P4(I)
025     F1(I)=1.
026     F2(I)=1.
027     LL=3*I
028     DO 20 IL=1,LL
029     AL=IL
030     20 F1(I)=AL*F1(I)
031     LL=3*I+2
032     DO 30 IL=1,LL
033     AL=IL
034     30 F2(I)=AL*F2(I)
035 C     CALCULO DE CONCENTRACIONES
036     R=3.
037     DO 300 J=1,NJ
038     A(J)=AM(J)/F(J)
039     R3=0.
040     ST=0.
041     IT=1
042     T2=10./F(J)
043     WRITE(6,112) AM(J),F(J)

```

```

044      112 FORMAT(1H1,3HAN=F7.3,3X,2HF=F7.3)
045      35 WRITE(6,115) IT
046      115 FORMAT(1X,3H11=13,2X,3H1A,3X,3HST ,9X,2HTN,9X,3H RA)
047      ZZ=F(J)-1.
048      TF=R*F(J)-1.
049      C      CALCULO DE LA CONCENTRACION DE RADICALES EN FUNCION
050      C      DEL TIEMPO EN INTERVALOS DE 1/10 PARTE DEL TIEMPO DE
051      C      PENUMBRA PARA LA TRANSICION OSCURIDAD-LUZ
052      DQ 40 IA=1,10
053      ZA=IA
054      TN=ZA/10.
055      CALL SUM(J,TN,S1,S2,S3,S4)
056      RA=(S3+R3*S4)/(S1+R5*S2)
057      ST=ST+T2/10.
058      40 WRITE(6,110) IA,ST,TN,RA
059      IA=0
060      R4=RA
061      TN=0.
062      C      CALCULO DE LA CONCENTRACION DE RADICALES EN FUNCION
063      C      DEL TIEMPO EN INTERVALOS DE 1/20 PARTES DEL TIEMPO DE
064      C      ILUMINACION REAL
065      IA=IA+1
066      X=1./2.*ALOG((1.+R4)/(1.-R4))
067      RA=TANH(A(J)*TN+X)
068      ST=ST+ZZ*T2/20.
069      WRITE(6,110) IA,ST,TN,RA
070      IF(IA.EQ.20) GO TO 50
071      GO TO 45
072      50 R1=RA
073      CALL R2RS(J,R1,R2)
074      C      CALCULO DE LA CONCENTRACION DE RADICALES EN FUNCION
075      C      DEL TIEMPO EN INTERVALOS DE 1/10 PARTE DEL TIEMPO DE
076      C      PENUMBRA PARA LA TRANSICION OSCURIDAD-LUZ
077      DQ 60 IA=1,10
078      ZA=IA
079      TN=(10.-ZA)/10.
080      CALL SUM(J,TN,S1,S2,S3,S4)
081      RA=(-S3+R2*S4)/(S1-R2*S2)
082      ST=ST+T2/10.
083      60 WRITE(6,110) IA,ST,TN,RA
084      TN=0.
085      IA=0
086      C      CALCULO DE LA CONCENTRACION DE RADICALES EN FUNCION
087      C      DEL TIEMPO EN INTERVALOS DE 1/30 PARTES DEL TIEMPO DE
088      C      OSCURIDAD REAL
089      65 TN=TN+TF/30.
090      IA=IA+1
091      RA=1./(A(J)+TN+1./R2)

```

```

092      ST=ST+TF*T2/30.
093      WRITE(6,110) IA,ST,TN,RA
094      IF(IA.EQ.30) GO TO 70
095      GO TO 65
096  70 R3=RA
097  110 FORMAT(9X,14,2X,3(E10.4,2X))
098      IT=IT+1
099      IF(IT.LE.4) GO TO 35
100  300 CONTINUE
101      END
102      SUBROUTINE SUM(J,TN,S1,S2,S3,S4)
103      DIMENSION A(10),P1(10),P2(10),P3(10),P4(10),F1(10),
104  1F2(10)
105      COMMON A,P1,P2,P3,P4,F1,F2,M
106      S1=1.
107      S3=A(J)/2.*TN**2
108      S2=A(J)*TN
109      S4=1.
110      DO 400 I=1,M
111      S1=S1+P1(I)*A(J)**(2*I)*TN**(3*I)/F1(I)
112      S2=S2+P2(I)*A(J)**(2*I+1)*TN**(3*I+1)/F2(I)
113      S3=S3+P3(I)*A(J)**(2*I+1)*TN**(3*I+2)/F2(I)
114  400 S4=S4+P4(I)*A(J)**(2*I)*TN**(3*I)/F1(I)
115      RETURN
116      END
117      SUBROUTINE R2RS(J,R1,R2)
118      DIMENSION A(10),P1(10),P2(10),P3(10),P4(10),F1(10),
119  1F2(10)
120      COMMON A,P1,P2,P3,P4,F1,F2,M
121      G1=A(J)/2.
122      G2=1.
123      G3=1.
123      G4=A(J)
125      DO 500 I=1,M
126      G1=G1+P3(I)*A(J)**(2*I+1)/F2(I)
127      G2=G2+P4(I)*A(J)**(2*I)/F1(I)
128      G3=G3+P1(I)*A(J)**(2*I)/F1(I)
129  500 G4=G4+P2(I)*A(J)**(2*I+1)/F2(I)
130      R2=(G1+R1*G3)/(G2+R1*G4)
131      RETURN
132      END
133      ENDS

```

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA CONCENTRACION DE RADICALES EN
CONDICIONES IDEALES

```

001 FTN4,L
002     PROGRAM IDEA
003 C     CALCULO DE LA CONCENTRACION DE RADICALES EN CONDICIONES
004 C     IDEALES
005     DIMENSION AM(10)
006     READ(1,3) NJ,(AM(J),J=1,NJ)
007     3 FORMAT (I3,(F7.3))
008     R=3.
009     DO 100 J=1,NJ
010     R1=0.
011     ST=0.
012     IT=1
013     10 WRITE(6,11) IT,AM(J)
014     11 FORMAT(1H1,3HIT=I3,2X,3HAM=F7.3,2X,2HIA,3X,2HST,10X,
015     11HT,11X,2HRA)
016 C     CALCULO DE LA CONCENTRACION DE RADICALES PARA EL PERIODO
017 C     DE LUZ EN INTERVALOS DE 1/30 PARTES DEL TIEMPO DE
018 C     ILUMINACION TOTAL
019     X=1./2.*ALOG((1.+R1)/(1.-R1))
020     DO 20 IA=1,30
021     ZA=IA
022     T=ZA/30.
023     X1=AM(J)*T+X
024     RA=TANH(X1)
025     ST=ST+1./30.
026     20 WRITE(6,115) IA,ST,T,RA
027     R2=RA
028     T=0.
029 C     CALCULO DE LA CONCENTRACION DE RADICALES PARA EL PERIODO
030 C     DE OSCURIDAD EN INTERVALOS DE 1/40 PARTES DEL TIEMPO
031 C     DE OSCURIDAD TOTAL
032     IA=0
033     30 T=T+3./40.
034     RA=1./((AM(J)*T+1./R2)
035     ST=ST+3./40.
036     IA=IA+1
037     WRITE(6,115) IA,ST,T,RA
038     IF(IA.EQ.40) GO TO 40
039     GO TO 30
040     40 R1=RA
041     IT=IT+1
042     IF(IT.LE.4) GO TO 10
043     100 CONTINUE
044     115 FORMAT(20X,I3,2X,3(E10.4,2X))
045     END
046     ENDS

```

El significado de cada variable empleada en el listado del programa es el siguiente :

VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE REAL	VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE REAL
AM	m	R2	$(C_3F_6Cl)_{2id}$
IA	Cuenta el número de puntos tomados para cada período	ST	$(C_3F_6Cl)_e$ $\sum t$
IT	Cuenta el número de ciclos	T	Variable involucrada en cada ecuación de (C_3F_6Cl) , en general vale t / λ_1
NJ	Número de valores de " m " a entrar		
R	r (relación oscuridad-luz del sector)		
RA	(C_3F_6Cl) $(C_3F_6Cl)_e$		
R1	$(C_3F_6Cl)_{1id}$ $(C_3F_6Cl)_e$		

Al escribir la proposición $ST = ST + 1 / 30$ y $ST = ST + 3. / 40$, se está tomando a λ_1 como unidad de tiempo .

(Ap.b - 6.3) PROGRAMA APROXIMACION A UNA RECTA

El requerimiento de " mejor recta " se exigió mediante la condición inicial para la dispersión en los valores calculados de la pendiente (SA) y de la ordenada al origen (SE) . Se tomó como condición inicial una dispersión de 10^{-4} para ambos valores.

El intervalo de puntos tomados inicialmente , es aquel en que φ varía considerablemente con $\log m$. Es decir el intervalo $\log m (0.1 , 1.0)$, correspondiente a $m (1.3 , 1.0)$. En el programa esto se fija mediante las proposiciones que especifican el número inicial de puntos de los x a tomar , el límite inferior de $\log m$ y el espaciado de puntos .

El siguiente paso en el programa es la generación de los valores de $\log m$ y el cálculo de φ mediante una subrutina . Una vez entrados los puntos a tomar , se calcula mediante una subrutina de cuadrados mínimos la pendiente (A) , la ordenada al origen (B) y las dispersiones correspondientes (σ_A y σ_B) . Con estos valores de pendiente y ordenada al origen se calcula el error porcentual cometido por la aproximación de la recta para cada valor de $\log m$. Se toma como condición el error cometido en los valores de $\log m$, debido a que estas cantidades son más sensibles a la aproximación que los correspondientes valores de φ (en la tabla IX pueden observarse los errores cometidos en $\log m$ y en φ al aproximar la ecuación (1 - 1.XVI) a una recta)

Si el error en los puntos correspondientes a los extremos del intervalo superan el 1% , se eliminan reduciendo el intervalo . Se calculan entonces , para el nuevo intervalo la nueva pendiente y ordenada al origen . Se realizan las proposiciones correspondientes al cálculo de la pendiente , ordenada al origen , error porcentual cometido por aproximación a la recta y reducción del intervalo , tantas veces como se quiera hasta que todos los puntos del intervalo cumplan con la condición de error en $\log m$ menor ó igual al 1% .

Una vez halladas A y B se verifica que sus desviaciones (σ_A y σ_B) cumplan con el requerimiento de " mejor recta " (es decir que su dispersión debe ser del orden buscado) . En el caso de que no lo cumplan , se toma un nuevo intervalo inicial con menos puntos en el extremo superior , es decir se toma un intervalo $\log m (0.1 ; < 1.0)$. Se adoptó el criterio de disminuir el intervalo inicial eliminando puntos del extremo superior , ya que la mejor recta debe ser próxima al punto de inflexión (alrededor de $\log m (0.2 ; 0.4)$) .

Se realiza todo el cálculo anterior tantas veces como se requiera hasta encontrar los valores de A y B que cumplan con el requerimiento de " mejor recta " . En caso de que no se encuentre esta recta antes de que el intervalo inicial tome un valor próxi-

TABLA IX

A = - 0.334

B = 0.944

log m	Error % log m	ρ	Error % ρ
0.0545	35.41	0.919	0.701
0.059	30.97	0.918	0.664
0.068	23.97	0.916	0.594
0.077	18.77	0.9135	0.528
0.086	14.79	0.911	0.466
0.095	11.69	0.909	0.408
0.104	9.22	0.906	0.353
0.122	5.67	0.901	0.256
0.140	3.32	0.896	0.173
0.158	1.76	0.890	0.104
0.176	0.728	0.885	0.048
0.194	0.064	0.879	0.005
0.203	-0.165	0.876	-0.013
0.221	-0.469	0.871	-0.040
0.266	-0.639	0.856	-0.066
0.293	-0.517	0.847	-0.060
0.331	-0.171	0.831	-0.023
0.374	0.119	0.819	0.018
0.428	0.447	0.800	0.080
0.482	0.558	0.782	0.115
0.500	0.540	0.776	0.116
0.554	0.317	0.758	0.077
0.597	0.032	0.747	0.008
0.599	-0.056	0.744	-0.015
0.653	-0.710	0.728	-0.213
0.671	-0.973	0.722	-0.302
0.680	-1.11	0.719	-0.351
0.734	-2.05	0.704	-0.714
0.788	-3.15	0.689	-1.20
0.824	-3.95	0.680	-1.60
0.878	-5.24	0.666	-2.31
0.914	-6.18	0.658	-2.86
0.932	-6.65	0.654	-3.17
0.968	-7.63	0.645	-3.82
1.004	-8.63	0.638	-4.53
1.04	-9.66	0.630	-5.32

mo al punto de inflexión , se modifica el requerimiento de " mejor recta " permitiéndoles a la pendiente y a la ordenada al origen una dispersión mayor en 10^{-4} . En este punto se recomienza el cálculo tomando el mayor intervalo inicial , es decir $\log m$ (0.1 ; 1.0) .

De esta forma se encuentra el mayor " intervalo " compatible con el cálculo de la " mejor recta " posible .

Para facilitar la comprensión del listado del programa , se da a continuación una lista donde se especifica el significado de cada variable empleada .

VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE REAL	VARIABLE PROGRAMA	VARIABLE REAL
	Pendiente de la recta	N1	Número inicial de puntos a tomar
AI	$\log \pi$	R	r (relación oscuridad - luz del sector)
ALR	Valor de $\log m$ calculado mediante la ecuación de la recta	RC	$\rho(2 \frac{v_{con\ sector}}{v_{sin\ sector}})$
AM	m	SA1	Dispersión en el valor de la pendiente calculada por cuadrados mínimos
B	Ordenada al origen		
EM	Límite inferior con el cual se comenzó a calcular la recta	SB1	Dispersión en el valor de la ordenada al origen calculada por cuadrados mínimos
D	Espacio entre los valores de $\log m$ para calcular la recta		
EAL	Error porcentual cometido al aproximar la curva a una recta		

PROGRAMA DE APROXIMACION A LA RECTA

```

001 FTN4,L
002     PROGRAM RECTA
003 C   CALCULO DE LA MEJOR RECTA APLICABLE AL MAYOR INTERVALO
004 C   POSIBLE
005     DIMENSION AL(180),R(180),AM(180)
006     COMMON AL,R,AM,BN,D,N
007 C   FIJACION DEL ESPACIADO DE LOS PUNTOS
008     D=0.005
009 C   CONDICION INICIAL PARA LA DISPERSION EN A Y B ( REQUE
010 C   RIMIENTO DE MEJOR RECTA )
011     SA1=0.10
012     SB1=0.10
013 C   FIJACION DEL NUMERO DE PUNTOS INICIALES
014     1 N1=150
015     2 N=N1
016 C   FIJACION DEL LIMITE INFERIOR DE LOG M
017     BN=0.09
018 C   CALCULO DE LA RECTA POR CUADRADOS MINIMOS
019     5 CALL VALR
020     CALL CUMIN(A,B,SA,SB)
021 C   CALCULO DEL ERROR COMETIDO POR LA APROXIMACION A LA
022 C   RECTA EN LOS VALORES DE LOG M PARA CADA PUNTO
023     J=0
024     K=0
025     DO 50 I=1,N
026     ALR=(R(I)-B)/A
027     EAL=ABS((ALR-AL(I))*100./AL(I))
028 C   ELIMINAR LOS PUNTOS QUE NO CUMPLEN CON LA CONDICION DE
029 C   QUE EL ERROR EN LOG M POR APROXIMACION A LA RECTA NO
030 C   ES MENOR DEL 1% . SE HACE LA SUPOSICION DE QUE LOS
031 C   PUNTOS MEDIOS DEL INTERVALO NO ALCANZAN NUNCA A TENER
032 C   UN ERROR MAYOR DEL LIMITE FIJADO, POR LO QUE SE ELIMINAN
033 C   SOLAMENTE LOS PUNTOS CORRESPONDIENTES A LOS CUARTOS
034 C   EXTREMOS .
035     IF(EAL.LE.1.) GO TO 50
036     II=I*100
037     NN=N*100/4
038     IF(II.GE.NN) GO TO 40
039     J=J+1
040     P=J
041     GO TO 50
042     40 N2=3*NN
043     IF(II.GT.N2) K=K+1
044     50 CONTINUE
045     L=J+K

```

```

046      IF(L.EQ.0) GØ TØ 80
047      BN=BN+P*D
048      N=N-L
049      GØ TØ 5
050 C    PRØPØSICIONES DE CØNTRØL PARA HALLAR LA MEJØR RECTA
051      80 SA2=SA*10.**4
052      SB2=SB*10.**4
053      IF(SA2.LE.SA1.AND.SB2.LE.SB1) GØ TØ 85
054 C    DISMINUCIØN DEL INTERVALØ DE APRØXIMACIØN , ELIMINANDØ
055 C    PUNTØS DEL EXTREMØ SUPERIØR DE LOG M
056      N1=N1-1
057 C    FIJACION DEL MINIMO INTERVALC ACEPTABLE
058      IF(N1.EQ.90) GØ TØ 82
059      GØ TØ 2
060      WRITE(1,83) SA1,SB1
061      83 FØRMAT(1H1,4HSA1=E10.4,1X,4HSB1=E10.4,1X,16HNØ HAY TAL
062      1RECTA)
063 C    PRØPØSICIONES QUE MØDIFICAN LAS CØNDICIONES DE " MEJØR
064 C    RECTA "
065      SA1=SA1+0.01
066      SB1=SB1+0.01
067      GØ TØ 1
068      85 WRITE(1,90)A,SA,B,SB,N,N1,BN
069      90 FØRMAT(1X,2HA=E10.4,1X,3HSA=E10.4/1X,2HB=E10.4,1X,3HSB=
070      1E10.4/1X,2HN=I4,1X,3HN1=I4,1X,3HBN=F6.3)
071      END
072      SUBRØUTINE VALRØ
073      DIMENSIØN AL(180),RØ(180),AM(180)
074      CØMMØN AL,RØ,AM,BN,D,N
075      R=3.
076      DØ 100 I=1,N
077      W=I
078      AL(I)=BN+D*W
079      AM(I)=10.**AL(I)
080      TA=(R*AM(I)+TANH(AM(I)))*2.
081      TB=SQRT((R*AM(I)*TANH(AM(I)))*2+TANH(AM(I))*2.*TA)
082      TL=R*AM(I)/(1.+TA/(R*AM(I)*TANH(AM(I))+TB))+1.
083      100 RØ(I)=(1.+ALØC(TL)/AM(I))/(R+1.)*2
084      RETURN
085      END
086      SUBRØUTINE CUMIN (A,B,SA,SB)
087      DIMENSIØN X(180),Y(180),AMF(180)
089      CØMMØN X,Y,AMF,BNF,DF,N
090      SX=0.
091      SY=0.
092      SX2=0.

```

```
093     SXY=0.
094     S3=0.
095     DØ 15  I=1,N
096     SX=SX+X(I)
097     SY=SY+Y(I)
098     SX2=SX2+X(I)**2
099     15 SXY=SXY+X(I)*Y(I)
100     C=N
101     DD=C*SX2-SX**2
102     A=(C*SXY-SX*SY)/DD
103     B=(SX2*SY-SX*SXY)/DD
104     DC 2Ø  JJ=1,N
105     20 S3=S3+(Y(I)-A*X(I)-B)**2
106     SY=SQRT(S3)/(C-2.)
107     CD=ABS(C/DD)
108     SA=SQRT(CD)*SY
109     X2D=ABS(SX2/DD)
110     SB=SQRT(X2D)*SY
111     RETURN
112     END
113     END$
```

(Ap.c - 1) CIRCUITO DEL SISTEMA SENSOR INFRARROJO - RELAIS

El sistema consiste en un sensor Infrarrojo (optoacoplador C P B 810) conectado a una fuente de alimentación de corriente rectificada y un voltage $+ V_1$. El optoacoplador consta de un fotodiodo (L.E.D.) que emite una señal I.R. que es captada por un fototransmisor . Cuando la señal llega al fototransmisor (ie: el sector se encuentra en una posición tal que no interrumpe la señal I.R.) , este actúa como una pequeña resistencia conectando el sistema a tierra . En el caso de que la señal no llega al fototransmisor (ie : el sector interrumpe la señal I.R.) , este actúa como una alta resistencia , permitiendo el paso de la corriente al circuito Darlington , cuya función es la de amplificar la corriente de forma tal que se active el relais (de 500 mA , alimentado con corriente alterna y un voltage de $+ 5 V$) . Al activarse, el relais mueve un obturador que interrumpe el paso de luz a la celda de reacción .

En la figura XII puede observarse el esquema del circuito.

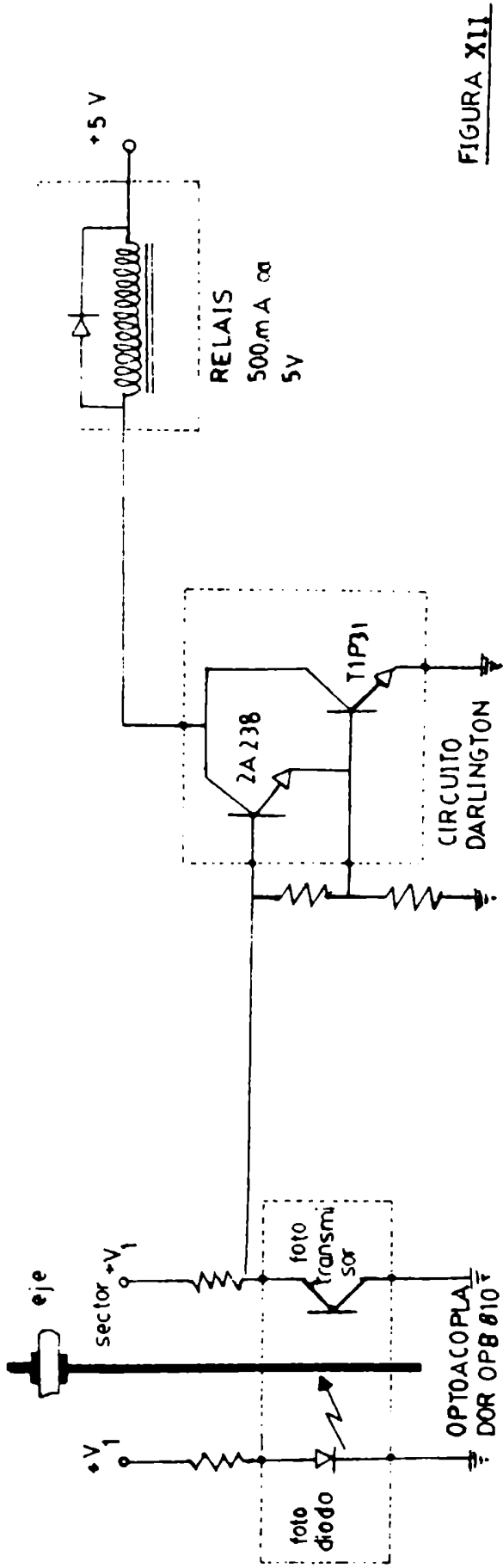
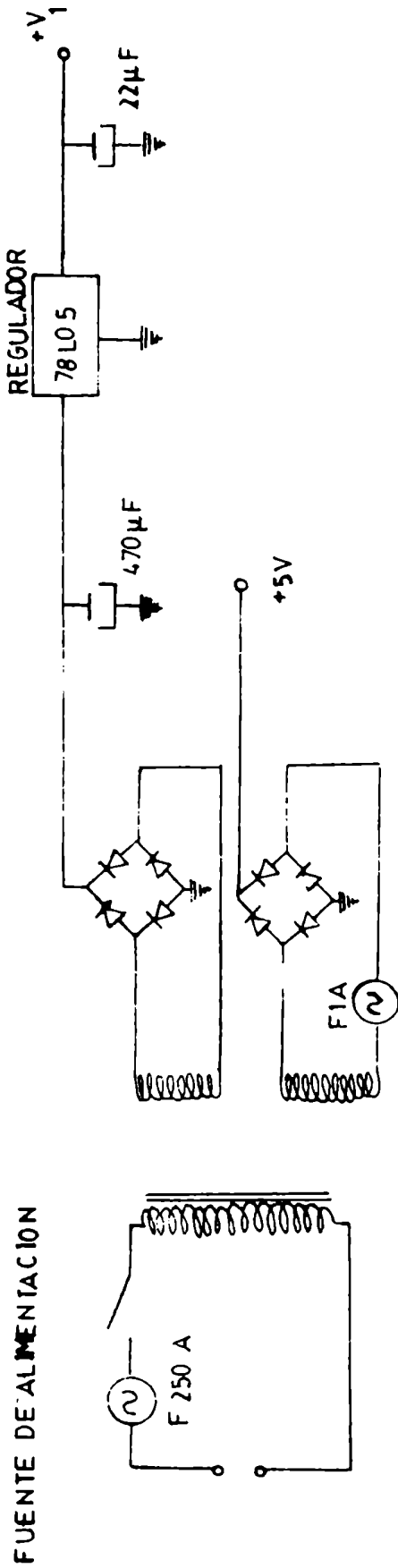
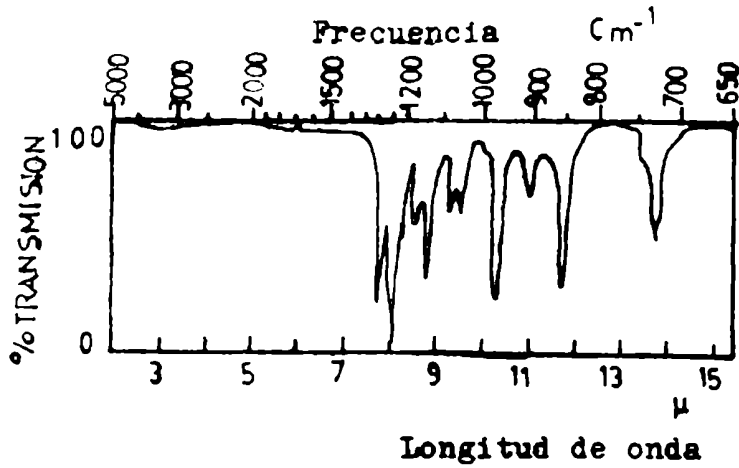


FIGURA XII



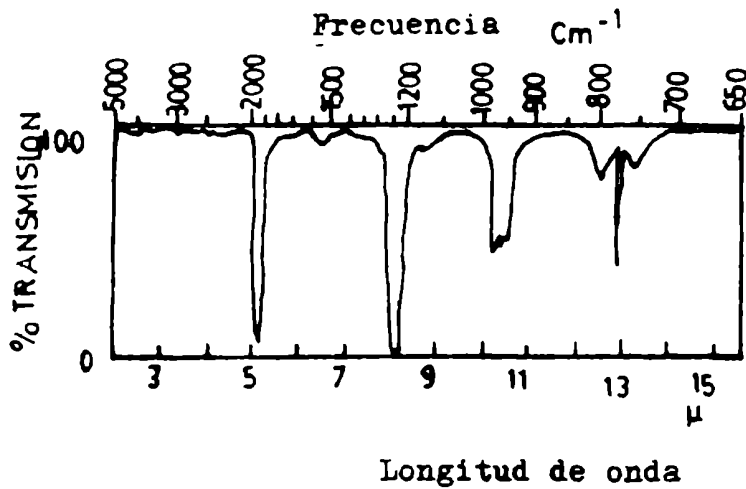
ESPECTROS INFRARROJOS

(1) Espectro del $C_3F_6Cl_2$ (17):



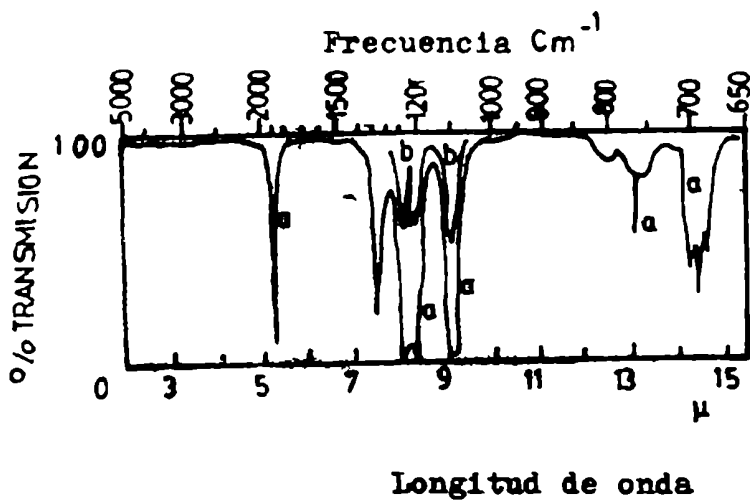
$P_{C_3F_6Cl_2} = 50$ torr

(2) Espectro del CF_2O (17):



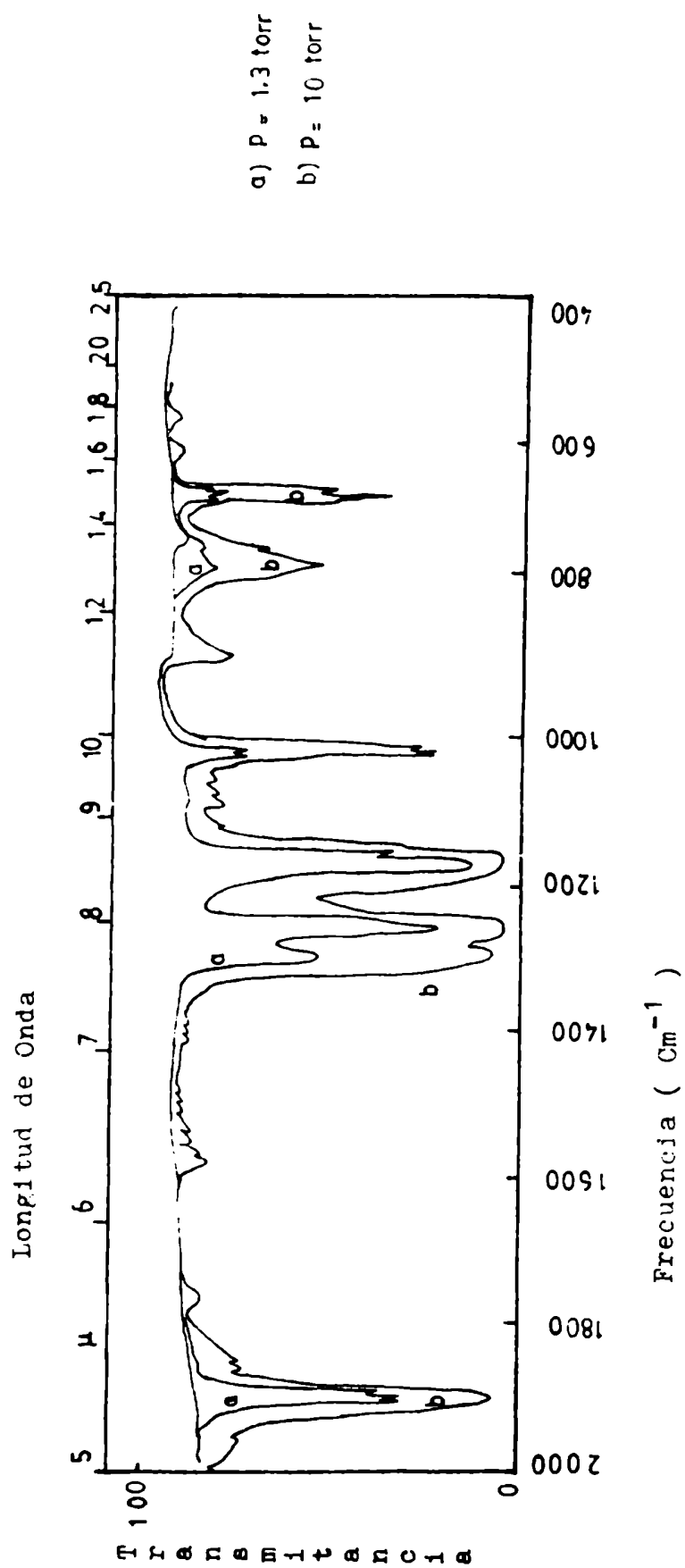
$P_{CF_2O} = 50$ torr

(3) Espectro de CF_3COF (17):



a) $P_{CF_3COF} = 50$ torr

b) $P_{CF_3COF} = 5$ torr

(4) Espectro del CF_3COCF (68) :

(5) Espectro del $C_4F_8Cl_2$:

(a) $p = 6.7$ torr

(b) $p = 2.5$ torr

(c) $p = 0.9$ torr



Los espectros (1) , (2) y (3) encontrados en la bibliografía (17) , (65) , (66) , (67) , se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer 12C con prismas de ClNa , a temperatura ambiente y utilizando celdas de vidrio de 25 mm de longitud .

El espectro (4) encontrado en la bibliografía (68) , se obtuvo mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer 125 con prismas de ClNa , a temperatura ambiente y utilizando celdas de vidrio de 10 cm de longitud .

Como no se encontraron datos en la bibliografía , el espectro infrarrojo del 2,3 dicloro perfluorobutano ($C_4F_8Cl_2$) (5) , se obtuvo mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer 221 con prismas de ClNa , a temperatura ambiente y utilizando celdas de vidrio Pyrex de 10 cm de longitud . El $C_4F_8Cl_2$ empleado se obtuvo a partir del residuo de la destilación a $- 90^\circ C$ en ensayos realizados en exceso de cloro .

ENSAYOS

Los paréntesis en algunos intervalos de tiempo indican que la lectura respectiva y la consiguiente medida de la velocidad , se anularon debido a variaciones momentáneas de la intensidad de luz incidente o por errores casuales cometidos durante la medida .

SISTEMA :

Hexafluoropropeno (C_3F_6) - Cloro (Cl_2)

ENSAYO 45

$C_3F_6i = 50.5 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 26.4 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 1.1 \cdot 10^{16} \frac{\text{cuantos}}{\text{min}}$

$k' = 0.080 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	k' (min^{-1})
11.0	3.2	0.291	0.076
23.0	6.3	0.258	0.081
50.0	11.2	0.181	0.079
70.0	14.0	0.140	0.086
91.0	16.0	0.095	0.078
116.0	17.8	0.072	0.078

ENSAYO 46

$C_3F_6i = 50.3 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 56.2 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 1.1 \cdot 10^{16} \frac{\text{cuantos}}{\text{min}}$

$k' = 0.088 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ ($\frac{\text{torr}}{\text{min}}$)	k' (min^{-1})
4.0	4.1	1.025	0.083
8.07	8.2	1.01	0.091
12.57	11.7	0.778	0.082
17.07	14.8	0.689	0.081
25.07	20.0	0.650	0.090
31.07	23.1	0.517	0.086
38.57	26.7	0.480	0.092
46.57	29.8	0.387	0.089
57.07	32.9	0.295	0.082
69.57	36.3	0.272	0.093
84.07	39.1	0.193	0.086
100.57	41.8	0.164	0.094
121.07	44.2	0.117	0.089
157.07	47.1	0.081	0.089

ENSAYO 47

$$P_{6i} = 52.1 \text{ torr}$$

$$P_{2i} = 54.5 \text{ torr}$$

$$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$I_0 = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.082 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	2.1	1.05	0.085
4.5	4.4	0.92	0.079
7.0	6.5	0.84	0.077
13.0	11.1	0.767	0.078
19.0	15.2	0.683	0.083
25.5	19.0	0.585	0.087
29.0	20.8	0.514	0.081
33.5	23.0	0.489	0.085
37.5	24.7	0.425	0.081
47.0	28.3	0.379	0.084
52.0	29.9	0.320	0.081
70.0	34.4	0.250	0.078
77.0	35.9	0.214	0.082
95.0	38.9	0.167	0.079
105.0	40.3	0.140	0.080
132.0	43.1	0.104	0.078
171.0	46.0	0.074	0.083
231.0	48.7	0.045	0.086

ENSAYO 48

$C_3F_6i = 49.2 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 24.7 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.079 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
5.0	1.4	0.280	0.075
13.0	3.6	0.275	0.083
31.0	7.5	0.217	0.084
50.0	10.3	0.147	0.076
72.0	12.9	0.118	0.082
102.0	15.5	0.087	0.083
144.0	17.7	0.052	0.075
216.0	20.0	0.032	0.075
355.0	22.2	0.016	0.080

ENSAYO 49

$C_3F_6i = 43.4 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 101.1 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.082 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	2.6	2.6	0.084
3.0	7.1	2.25	0.077
5.0	11.5	2.20	0.081
7.0	15.8	2.15	0.084
9.0	19.7	1.95	0.084
11.0	23.2	1.75	0.080
12.0	24.9	1.70	0.082
15.05	29.9	1.64	0.084
17.55	33.6	1.48	0.083
20.55	37.4	1.27	0.078
23.55	41.1	1.23	0.082

ENSAYO 50

$C_3F_6i = 52.4 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 15.8 \text{ torr}$

$I_0 = 1.08 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.074 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
10.0	1.3	0.130	0.069
20.0	2.5	0.120	0.072
32.0	3.9	0.116	0.081
66.0	6.5	0.077	0.072
116.0	9.2	0.054	0.074
205.0	11.5	0.026	0.068
343.0	13.4	0.014	0.075

ENSAYO 51

$C_3F_6i = 49.1 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 97.7 \text{ torr}$

$I_0 = 1.03 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.077 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	3.4	2.27	0.078
2.5	5.6	2.20	0.080
3.5	7.7	2.10	0.078
5.5	11.8	2.05	0.080
7.5	15.6	1.90	0.079
10.5	20.5	1.63	0.074
13.5	25.2	1.57	0.078
15.0	27.4	1.47	0.078
16.5	29.4	1.33	0.074
19.5	33.0	1.20	0.071
23.0	37.0	1.14	0.074
25.0	39.2	1.10	0.077

ENSAYO 52

$C_3F_6i = 53.9 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 15.2 \text{ torr}$

$I_0 = 1.03 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.078 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
20.0	2.4	0.120	0.075
52.0	5.6	0.100	0.087
70.0	6.8	0.067	0.078
140.0	9.8	0.043	0.079
218.0	11.6	0.023	0.076
300.0	12.6	0.012	0.071

ENSAYO 53

$C_3F_6i = 44.6 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 157.6 \text{ torr}$

$I_0 = 1.03 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.0795 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	4.9	4.9	0.083
2.0	9.4	4.5	0.079
3.52	16.1	4.42	0.083
4.02	18.2	4.20	0.083
5.52	23.9	3.80	0.077
7.52	31.0	3.55	0.078
9.52	37.3	3.15	0.075
10.52	40.4	3.10	0.078

ENSAYO 54

$C_3F_6i = 55.7 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 92.4 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 1.03 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

% Transmisión de la red = 32.4%

$k' = 0.041$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min ⁻¹)
4.0	4.1	1.025	0.0385
8.0	7.8	0.925	0.037
12.0	11.4	0.900	0.038
18.0	16.5	0.850	0.039
23.0	20.6	0.820	0.041
29.0	25.2	0.767	0.042
33.0	27.8	0.650	0.040
41.0	33.1	0.663	0.044
45.0	35.4	0.575	0.041
52.0	39.4	0.571	0.045
57.0	41.8	0.480	0.041
66.0	45.8	0.444	0.042
77.0	50.0	0.382	0.041

ENSAYO 55

$C_3F_6i = 43.6 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 113.8 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 1.03 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

% Transmisión de la red = 32.4%

$k' = 0.0446 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min ⁻¹)
2.0	3.5	1.75	0.046
7.0	11.2	1.54	0.044
9.0	14.2	1.50	0.046
13.0	19.5	1.325	0.043
17.0	24.6	1.275	0.045
19.0	27.0	1.20	0.045
21.0	29.3	1.15	0.045
28.0	36.5	1.03	0.043
30.0	38.4	0.95	0.044

ENSAYO 56

$C_3F_6i = 45.8$ torr
 $Cl_{2i} = 101.9$ torr

$T = 30.0 \pm 0.1$ °C
 $I_0 = 1.1 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 $k' = 0.0825$ min⁻¹

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min ⁻¹)
4.0	9.7	2.43	0.082
8.0	17.8	2.025	0.079
12.08	25.1	1.79	0.080
14.08	28.5	1.70	0.084
18.08	34.7	1.55	0.084
23.08	41.5	1.36	0.085

ENSAYO 57

$C_3F_6i = 23.5$ torr
 $Cl_{2i} = 53.9$ torr

$T = 30.0 \pm 0.1$ °C
 $I_0 = 1.1 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 $k' = 0.076$ min⁻¹

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min ⁻¹)
5.5	5.1	0.927	0.081
14.0	11.1	0.706	0.073
21.0	15.4	0.614	0.076
29.0	19.4	0.500	0.073

ENSAYO 58

$C_3F_6i = 200.5 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1^\circ C$

$Cl_{2i} = 59.1 \text{ torr}$

$I_0 = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.077 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
6.0	6.0	1.0	0.076
11.0	10.7	0.94	0.083
17.0	15.5	0.80	0.082
23.0	19.5	0.667	0.080
28.0	21.8	0.567	0.075
33.0	25.9	0.522	0.079
40.0	28.1	0.440	0.077
48.0	30.1	0.400	0.078
52.0	32.5	0.343	0.075
73.0	37.6	0.252	0.069
103.0	43.6	0.193	0.077

ENSAYO 59

$C_3F_6i = 46.3 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1^\circ C$

$Cl_{2i} = 99.2 \text{ torr}$

$I_0 = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$C_3F_6Cl_{2i} = 112.4 \text{ torr}$

$k' = 0.075 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	4.5	2.25	0.076
5.0	10.5	2.10	0.077
6.0	12.8	2.0	0.079
9.0	18.0	1.73	0.072
11.0	21.3	1.65	0.075
13.0	24.4	1.55	0.075
15.0	27.2	1.40	0.072

ENSAYO 60

$C_3F_6i = 51.3 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 115.4 \text{ torr}$

$I_0 = 1.01 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$C_3F_6Cl_{2i} = 197.3 \text{ torr}$

$k' = 0.074 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	5.7	2.85	0.077
4.5	11.8	2.44	0.072
6.5	16.3	2.25	0.071
9.0	21.8	2.20	0.075
12.0	27.9	2.03	0.076
15.0	33.3	1.80	0.074

ENSAYO 61

$C_3F_6i = 53.0 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 112.0 \text{ torr}$

$I_0 = 1.01 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.081 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	5.3	2.65	0.078
4.0	10.4	2.55	0.078
6.0	15.5	2.55	0.084
9.0	22.2	2.23	0.080
10.5	25.4	2.13	0.083
12.0	28.4	2.0	0.083
15.0	33.7	1.77	0.078
19.0	40.3	1.65	0.082
21.0	43.3	1.50	0.082
23.0	46.1	1.40	0.082

ENSAYO 73

$C_3F_6i = 50.9 \text{ torr}$

$T = 30.1 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 96.0 \text{ torr}$

$I_o = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.081 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	4.4	2.2	0.078
6.25	12.1	1.81	0.071
10.25	19.3	1.80	0.080
14.25	25.7	1.60	0.082
18.25	31.6	1.475	0.084
20.25	34.4	1.40	0.085
24.25	39.3	1.225	0.082
26.25	41.5	1.10	0.080
28.25	43.6	1.05	0.085
31.25	46.6	1.0	0.082

ENSAYO 76

$C_3F_6i = 42.3 \text{ torr}$

$T = 30.1 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 84.4 \text{ torr}$

$I_o = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$CF_4 = 311.6 \text{ torr}$

$k' = 0.081 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	3.5	1.75	0.075
4.0	6.9	1.70	0.078
6.0	10.0	1.55	0.075
10.0	15.9	1.475	0.079
14.5	22.3	1.42	0.087
20.0	28.9	1.20	0.085
23.0	32.0	1.03	0.083
26.25	35.0	0.920	0.080
31.0	40.9	0.87	0.083
34.5	43.7	0.80	0.083

ENSAYO 78

$C_3F_6i = 47.9$ torr
 $Cl_{2i} = 50.2$ torr
 $CF_4 = 349.8$ torr

$T = 30.1 \pm 0.1$ °C
 $I_0 = 1.1 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 $k' = 0.085$ min⁻¹

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min ⁻¹)
3.0	2.7	0.90	0.083
9.0	7.3	0.767	0.081
17.0	12.8	0.688	0.087
25.0	17.8	0.625	(0.097)
29.0	19.8	0.500	0.089
34.0	22.0	0.440	0.088
45.0	26.0	0.364	0.088
50.0	27.5	0.300	0.084
62.0	30.8	0.275	(0.093)
68.0	32.1	0.217	0.085
90.0	35.8	0.168	0.083
108.0	38.0	0.122	0.080

ENSAYO 79

$C_3F_6i = 43.2$ torr
 $Cl_{2i} = 98.7$ torr
 $CF_4 = 291.2$ torr

$T = 30.1 \pm 0.1$ °C
 $I_0 = 1.1 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 $k' = 0.081$ min⁻¹

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min ⁻¹)
4.0	7.5	1.875	0.077
6.0	11.2	1.85	0.085
8.0	14.5	1.65	0.080
12.0	20.3	1.45	0.078
14.0	23.0	1.35	0.081
18.0	28.0	1.25	0.083

ENSAYO 80

$C_3F_6i = 45.4 \text{ torr}$

$T = 30.1 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 114.1 \text{ torr}$

$I_0 = 1.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$C_3F_6Cl_{2i} = 50.3 \text{ torr}$

$k' = 0.081 \text{ min}^{-1}$

$CH_4 = 291.2 \text{ torr}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	6.2	3.1	0.086
4.0	11.9	2.85	0.086
6.0	16.6	2.35	0.076
8.0	21.1	2.25	0.079
10.0	25.4	2.15	0.081
12.0	29.3	1.95	0.078
14.0	33.2	1.95	0.083

ENSAYO 85

$C_3F_6i = 52.2 \text{ torr}$

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 45.4 \text{ torr}$

$I_0 = 3.4 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.249 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	3.9	1.95	0.274
4.0	7.3	1.70	0.256
6.0	10.2	1.45	0.251
8.0	12.6	1.20	0.236
10.0	14.7	1.05	0.229
17.0	20.9	0.886	0.246
22.0	24.2	0.660	0.251

ENSAYO 86

$C_3F_6i = 37.6 \text{ torr}$

$T = 60.05 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 86.2 \text{ torr}$

$I_0 = 3.4 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.230 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	4.8	4.8	0.213
2.0	9.4	4.6	0.223
3.0	13.8	4.4	0.233
4.0	17.8	4.0	0.231
6.25	25.5	3.42	0.224
8.25	32.0	3.25	0.256

ENSAYO 87

$C_3F_6i = 31.8 \text{ torr}$

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 79.8 \text{ torr}$

$I_0 = 6.21 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.3425 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
0.5	3.6	7.2	0.355
1.0	7.0	6.8	0.359
1.5	10.2	6.4	0.362
2.5	15.4	5.2	0.321
3.5	20.5	5.1	0.358
4.0	22.6	4.2	0.323
5.0	26.4	3.8	0.319

ENSAYO 89

$$C_3F_6i = 50.5 \text{ torr}$$

$$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Cl_{2i} = 94.0 \text{ torr}$$

$$I_0 = 3.14 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.259 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
0.5	7.5	7.0	0.268
1.0	14.9	6.8	0.260
1.5	22.7	6.5	0.264
2.5	36.4	5.7	0.262
3.0	44.0	5.2	0.265
4.0	53.6	4.6	0.252
5.0	64.0	4.4	0.265
5.5	70.0	4.0	0.259
6.0	71.9	3.8	0.258
7.0	75.4	3.5	0.247
8.0	71.6	3.1	0.253

ENSAYO 90

$$C_3F_6i = 54.8 \text{ torr}$$

$$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Cl_{2i} = 84.1 \text{ torr}$$

$$I_0 = 3.14 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.242 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	7.5	5.2	0.243
2.5	12.4	4.6	0.246
4.0	18.9	4.3	0.259
5.0	22.9	4.0	0.270
6.0	26.1	3.2	0.236
7.0	29.2	3.1	0.247
8.0	31.8	2.6	0.224
10.0	36.8	2.5	0.240
12.0	41.0	2.1	0.232
15.0	46.1	1.70	0.222

ENSAYO 91

$$C_3F_6i = 62.5 \text{ torr}$$

$$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Cl_2i = 72.8 \text{ torr}$$

$$I_0 = 3.29 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.237 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	4.5	4.5	0.258
2.0	8.3	3.8	0.238
3.0	11.8	3.5	0.239
5.0	17.9	3.05	0.234
6.0	20.8	2.9	0.251
7.0	23.4	2.6	0.243
8.0	25.7	2.3	0.231
10.0	29.8	2.05	0.228
13.0	35.0	1.73	0.227
17.0	40.5	1.375	0.224

ENSAYO 92

$$C_3F_6i = 64.9 \text{ torr}$$

$$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Cl_2i = 84.2 \text{ torr}$$

$$I_0 = 3.29 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.249 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	5.5	5.5	0.254
2.0	10.8	5.3	0.272
3.0	15.3	4.5	0.255
3.5	17.4	4.2	0.255
5.0	23.1	3.8	0.252
6.0	26.5	3.4	0.251
8.0	32.1	2.8	0.234
9.0	34.8	2.7	0.251
10.0	37.2	2.4	0.242
11.0	39.4	2.2	0.238
12.0	41.4	2.0	0.233

ENSAYO 93

$$C_3F_6i = 62.4 \text{ torr}$$

$$Cl_{2i} = 94.0 \text{ torr}$$

$$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$I_0 = 3.5 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.2615 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	6.2	6.2	0.244
2.08	12.7	6.0	0.2625
3.08	18.5	5.8	0.284
4.08	23.4	4.9	0.267
4.66	26.1	4.6	0.273
6.16	32.1	4.0	0.259
7.16	35.9	3.8	0.276
8.16	39.2	3.3	0.263
10.16	44.8	2.8	0.252
11.16	47.3	2.5	0.256
12.16	49.6	2.3	0.252
13.16	51.7	2.1	0.249

ENSAYO 94

$$C_3F_6i = 64.1 \text{ torr}$$

$$Cl_{2i} = 58.8 \text{ torr}$$

$$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$I_0 = 3.5 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.258 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	3.1	3.1	0.242
3.0	9.0	2.95	0.260
4.0	11.8	2.8	0.281
5.0	14.3	2.5	0.272
6.0	16.5	2.2	0.259
7.5	19.4	1.93	0.249
9.0	22.0	1.73	0.249
12.0	26.9	1.63	0.273
16.0	31.8	1.23	0.261
18.0	33.8	1.0	0.255
20.5	36.0	0.88	0.257
26.0	40.1	0.745	0.268

ENSAYO 95

$C_3F_{6i} = 62.4 \text{ torr}$

$T = 80.0 \pm 0.1^\circ \text{C}$

$Cl_{2i} = 73.4 \text{ torr}$

$I_0 = 3.28 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.3385 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
0.58	3.7	6.3	0.363
1.08	6.5	5.6	0.343
2.08	11.9	5.4	0.363
2.58	14.4	5.0	0.369
3.08	16.7	4.6	0.361
3.58	18.9	4.4	0.365
4.08	20.8	3.8	0.335
5.08	24.1	3.3	0.313
6.08	27.2	3.1	0.324
7.08	30.0	2.8	0.323
9.08	35.0	2.5	0.329
10.08	37.1	2.1	0.317
11.08	39.0	1.9	0.311
12.08	40.8	1.8	0.323

ENSAYO 96

$C_3F_{6i} = 57.3 \text{ torr}$

$T = 80.3 \pm 0.1^\circ \text{C}$

$Cl_{2i} = 66.6 \text{ torr}$

$I_0 = 3.28 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.342 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
0.5	2.9	5.8	0.381
1.5	8.0	5.1	0.369
2.5	12.5	4.5	0.367
4.0	17.9	3.6	0.337
5.0	21.0	3.1	0.330
6.0	23.9	2.9	0.341
7.0	26.5	2.6	0.336
8.0	28.9	2.4	0.341
10.5	33.9	2.0	0.329
12.0	36.6	1.8	0.353
13.5	38.9	1.45	0.323
15.0	40.8	1.27	0.316

ENSAYO 97

$C_3F_6i = 62.7 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 63.0 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 2.26 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.118 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	3.4	1.70	0.113
4.0	6.7	1.65	0.119
6.0	9.9	1.60	0.126
7.0	11.3	1.40	0.117
10.0	15.3	1.33	0.122
12.0	17.7	1.20	0.120
16.0	21.9	1.05	0.119
20.0	25.7	0.95	0.124
24.0	29.1	0.85	0.128
26.0	30.5	0.70	0.116
29.0	32.5	0.67	0.120
35.0	35.9	0.567	0.118
43.0	39.5	0.450	0.114
53.0	42.9	0.34	0.108
15.0	46.7	0.253	0.106

ENSAYO 98

$C_3F_6i = 43.8 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 73.3 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 2.63 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.128 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	4.7	2.35	0.132
4.0	9.0	2.15	0.133
5.0	11.0	2.0	0.133
7.0	14.7	1.85	0.131
9.5	18.7	1.60	0.126
11.0	21.0	1.48	0.129
12.5	23.0	1.33	0.123
14.0	24.9	1.27	0.124
17.0	28.3	1.13	0.120
22.0	33.3	1.0	0.127
28.0	38.3	0.833	0.129

ENSAYO 99

$C_3F_6i = 43.9 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 78.8 \text{ torr}$

$I_0 = 2.63 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.126 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	5.2	2.6	0.126
4.0	9.9	2.35	0.126
5.0	12.2	2.3	0.132
6.0	14.3	2.1	0.127
8.0	18.3	2.0	0.130
9.5	20.9	1.73	0.122
13.0	26.5	1.60	0.125
15.0	29.2	1.35	0.119

ENSAYO 100

$C_3F_6i = 30.5 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 77.9 \text{ torr}$

$I_0 = 2.61 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.132 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	2.8	2.8	0.135
2.0	8.1	2.65	0.138
4.0	10.6	2.5	0.142
5.08	12.9	2.12	0.126
7.08	16.8	1.95	0.125
8.08	18.7	1.90	0.130
10.58	23.0	1.72	0.128
12.08	25.4	1.60	0.130
13.58	27.7	1.53	0.133

ENSAYO 101

$C_3F_6i = 57.7 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 115.1 \text{ torr}$

$I_0 = 2.47 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.1225 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	4.9	4.9	0.133
2.0	9.0	4.1	0.119
4.0	16.7	3.85	0.120
5.0	20.5	3.8	0.129
7.0	26.8	3.15	0.116
9.0	32.7	2.95	0.120
10.0	35.6	2.9	0.130
11.0	38.3	2.7	0.127
12.0	40.7	2.4	0.119
13.0	43.0	2.3	0.119
15.0	47.3	2.15	0.119
17.0	51.2	1.95	0.118

ENSAYO 102

$C_3F_6i = 41.7 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 66.2 \text{ torr}$

$I_0 = 2.47 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.115 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	3.7	1.85	0.115
4.0	7.3	1.80	0.122
6.0	10.4	1.55	0.114
8.0	13.4	1.50	0.119
12.0	18.4	1.25	0.112
16.0	22.6	1.05	0.109
19.0	25.7	1.03	0.120
25.08	30.8	0.839	0.115
31.08	34.8	0.667	0.110
38.08	38.9	0.586	0.118

ENSAYO 103

$C_3F_6i = 45.0 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 53.3 \text{ torr}$

$I_0 = 2.45 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.1145 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	2.0	1.33	0.112
3.0	3.9	1.27	0.108
5.0	6.4	1.25	0.119
7.0	8.7	1.15	0.117
9.0	10.7	1.0	0.110
14.0	15.5	0.96	0.121
17.0	17.8	0.767	0.110
23.0	22.1	0.717	0.120
26.0	24.0	0.633	0.121
30.0	26.1	0.525	0.113
34.0	28.0	0.475	0.112
39.0	30.3	0.460	0.124
44.0	32.1	0.360	0.110
52.0	34.5	0.300	0.106

ENSAYO 104

$C_3F_6i = 45.7 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 104.3 \text{ torr}$

$I_0 = 2.45 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.121 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	5.4	3.87	0.127
3.5	12.3	3.45	0.119
5.0	17.2	3.27	0.124
6.05	20.2	2.86	0.116
8.05	25.8	2.8	0.123
9.05	28.5	2.7	0.129
10.05	31.0	2.5	0.125
11.05	33.2	2.2	0.115
13.05	37.5	2.15	0.121
14.55	40.6	2.07	0.125
16.05	43.2	1.73	0.113

ENSAYO 105

$$C_3F_6i = 51.3 \text{ torr}$$

$$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Cl_{2i} = 157.3 \text{ torr}$$

$$I_0 = 2.45 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.130 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	7.7	7.7	0.133
2.0	14.5	6.8	0.125
3.0	21.2	6.7	0.132
3.5	24.2	6.0	0.127
4.58	30.5	5.83	0.128
5.08	33.3	5.6	0.129
6.08	38.6	5.3	0.129
7.08	43.7	5.1	0.132
7.58	46.2	5.0	0.137
8.08	48.4	4.4	0.124

ENSAYO 106

$$C_3F_6i = 24.5 \text{ torr}$$

$$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Cl_{2i} = 70.6 \text{ torr}$$

$$I_0 = 2.64 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.121 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	4.0	2.0	0.113
5.0	5.7	1.90	0.120
7.5	14.2	1.80	0.128
9.0	16.6	1.60	0.124
10.5	18.8	1.47	0.121
13.5	22.8	1.33	0.122

ENSAYO 107

$$C_3F_6i = 200.8 \text{ torr}$$

$$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Cl_{2i} = 98.5 \text{ torr}$$

$$I_0 = 2.64 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.128 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	4.0	4.0	0.137
2.08	8.3	3.97	0.145
4.08	15.0	3.35	0.133
5.08	17.9	2.9	0.126
7.08	23.4	2.75	0.129
8.08	26.1	2.7	0.137
9.08	28.6	2.5	0.134
11.08	33.3	2.35	0.136
14.08	39.0	1.90	0.124
16.08	42.6	1.80	0.131
18.08	46.1	1.75	0.139
20.08	49.0	1.45	0.126
24.08	53.9	1.22	0.122
26.08	56.3	1.20	0.133
30.08	60.5	1.05	0.133
32.08	62.4	0.95	0.133
38.08	67.0	0.766	0.126
42.08	69.3	0.575	0.111
48.08	72.7	0.567	0.126
54.08	75.3	0.433	0.114
63.08	78.5	0.356	0.112
80.08	83.4	0.288	0.126
102.08	87.2	0.173	0.115
132.08	90.6	0.113	0.121

ENSAYO 108

$$C_3F_6i = 105.6 \text{ torr}$$

$$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Cl_{2i} = 78.8 \text{ torr}$$

$$I_0 = 2.64 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$C_3F_6Cl_{2i} = 99.6 \text{ torr}$$

$$k' = 0.112 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	3.8	2.53	0.121
3.5	8.1	2.15	0.111
4.5	10.2	2.1	0.116
6.0	13.2	2.0	0.117
7.5	15.7	1.67	0.104
9.5	18.9	1.60	0.106
13.5	25.0	1.53	0.114
15.5	27.6	1.30	0.109
20.5	33.4	1.16	0.111
23.5	36.4	1.0	0.109

ENSAYO 109 $C_3F_6i = 124.2 \text{ torr}$ $T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ $Cl_{2i} = 97.0 \text{ torr}$ $I_0 = 2.45 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$ $k' = 0.123 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	3.5	3.5	0.125
3.0	10.1	3.3	0.124
5.0	16.2	3.05	0.128
6.0	19.1	2.9	0.133
7.0	21.7	2.6	0.125
9.0	26.4	2.35	0.121
11.5	32.2	2.32	0.134
13.0	35.4	2.13	0.136
14.5	38.3	1.93	0.132
17.5	43.2	1.63	0.126
19.0	45.4	1.47	0.122
23.0	50.5	1.275	0.119
26.0	53.8	1.10	0.116
32.0	59.6	0.967	0.121
41.0	65.7	0.678	0.109
48.0	69.8	0.586	0.119
57.0	73.9	0.456	0.115
66.0	77.0	0.344	0.110
78.0	80.4	0.283	0.115

ENSAYO 110

$C_3F_6i = 36.6 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 130.0 \text{ torr}$

$I_0 = 2.45 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$C_3F_6Cl_{2i} = 100.7 \text{ torr}$

$k' = 0.108 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	7.2	4.8	0.110
2.0	9.5	4.6	0.111
3.0	13.6	4.1	0.095
5.0	21.2	3.8	0.103
6.0	25.1	3.9	0.115
7.0	28.7	3.6	0.115

ENSAYO 111

$C_3F_6i = 38.8 \text{ torr}$

$T = 80.1 \pm 0.15 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 62.4 \text{ torr}$

$I_0 = 2.42 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.298 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	4.0	4.0	0.286
2.0	7.5	3.5	0.285
4.0	14.1	3.3	0.307
6.0	19.4	2.65	0.296
7.0	22.0	2.6	0.333
8.0	24.1	2.1	0.294
9.0	26.1	2.0	0.303
10.0	28.0	1.9	0.312
11.5	30.4	1.6	0.288
13.0	32.5	1.4	0.280
14.5	34.5	1.33	0.296

ENSAYO 112

C₃F₆i = 67.3 torr

Cl₂ = 78.0 torr

T = 30.0 ± 0.1 °C

I₀ = 2.42 10¹⁶ cuantos / min

k'(con red) = 0.066 min⁻¹

% Transmisión de la red = 32.4%

k'(sin red) = 0.119 min⁻¹

Σ Δ t (sin red) (min)	Σ Δ t (con red) (min)	Σ Δ p (torr)	Δ p / Δ t (sin red) (torr/min)	Δ p / Δ t (con red) (torr/min)	k' (sin red) (min ⁻¹)	k' (con red) (min ⁻¹)
1.0	...	2.5	2.5	...	0.120	...
2.0	...	4.8	2.3	...	0.115	...
4.0	...	9.2	2.2	...	0.118	...
6.0	...	13.5	2.15	...	0.127	...
...	4.0	17.4	...	0.975	...	0.063
...	8.0	21.3	...	0.975	...	0.070
...	10.0	23.2	...	0.950	...	0.076
...	13.0	25.6	...	0.800	...	0.065
1.5	...	27.8	1.47	...	0.127	...
3.0	...	29.8	1.33	...	0.122	...
4.5	...	31.6	1.2	...	0.117	...
6.0	...	33.3	1.13	...	0.116	...
8.0	...	35.5	1.10	...	0.121	...
...	8.0	39.6	...	0.513	...	0.064
...	12.0	41.6	...	0.500	...	0.070
...	16.0	43.2	...	0.400	...	0.060
...	21.0	45.1	...	0.380	...	0.061
2.0	...	46.5	0.70	...	0.122	...

CONTINUACION ENSAYO 112

$\Sigma \Delta t$ (sin red) (min)	$\Sigma \Delta t$ (con red) (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (sin red) (torr/min)	$\Delta p / \Delta t$ (con red) (torr/min)	k' (sin red) (min ⁻¹)	k' (con red) (min ⁻¹)
5.0	• • •	48.3	0.60	• • •	0.113	• • •
12.0	• • •	51.9	0.514	• • •	0.110	• • •
17.0	• • •	53.9	0.400	• • •	(0.101)	• • •
• • •	21.0	58.4	• • •	0.214	• • •	0.068

ENSAYO 113

$C_3F_6i = 46.6 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 53.9 \text{ torr}$

$I_0 = 3.13 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.1305 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	2.5	1.67	0.139
3.0	4.9	1.60	0.143
6.0	8.8	1.30	0.129
9.0	12.6	1.27	0.143
12.0	15.6	1.0	0.128
14.0	17.3	0.85	0.118
18.0	20.6	0.825	0.128
21.0	22.9	0.767	0.133
24.0	24.9	0.667	0.130
27.0	26.6	0.567	0.121
31.0	28.7	0.525	0.124
36.0	31.1	0.480	0.130

ENSAYO 115

$C_3F_6i = 73.5 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 108.0 \text{ torr}$

$I_0 = 3.13 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.137 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	4.8	4.8	0.144
2.0	9.2	4.4	0.140
3.0	13.2	4.0	0.135
4.0	16.7	3.5	0.127

ENSAYO 184

$C_3F_6i = 47.8 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 80.3 \text{ torr}$

$I_0 = 1.35 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.088 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	2.2	2.2	0.101
3.0	5.8	1.80	0.087
5.58	10.4	1.78	0.093
7.08	12.9	1.67	0.094
10.08	17.2	1.43	0.087
11.58	19.2	1.33	0.087
14.66	23.0	1.23	0.086
18.16	27.0	1.14	0.089
22.16	31.1	1.025	0.089
24.16	33.0	0.95	0.090
28.16	36.3	0.825	0.087
31.16	38.5	0.733	0.083
34.16	40.5	0.667	0.081
37.16	42.4	0.633	0.083

ENSAYO 185

$C_3F_6i = 125.8 \text{ torr}$

$T = 30.1 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 54.4 \text{ torr}$

$I_0 = 1.42 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.0905 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	1.9	1.27	0.103
5.5	5.9	1.0	0.089
10.25	10.6	0.989	0.101
12.5	12.5	0.844	0.095
17.5	16.4	0.780	0.099
20.25	18.0	0.582	0.082
23.5	19.8	0.554	0.083
27.0	21.7	0.543	0.089
36.25	26.3	0.497	0.095
41.5	28.5	0.419	0.094
48.0	30.6	0.323	0.083
55.5	32.9	0.307	0.091
74.0	37.1	0.227	0.086

ENSAYO 186

$C_3F_6i = 73.5 \text{ torr}$

$T = 30.0 \pm 0.1^\circ \text{C}$

$Cl_{2i} = 94.6 \text{ torr}$

$I_0 = 1.39 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$C_3F_6Cl_{2i} = 48.5 \text{ torr}$

$k' = 0.086 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	2.7	2.7	0.097
2.08	5.5	2.6	0.098
4.08	9.7	2.1	0.083
6.08	13.7	2.0	0.085
8.08	17.5	1.9	0.087
9.58	20.3	1.87	0.091
11.08	22.7	1.60	0.082
14.16	27.5	1.56	0.086
17.16	31.5	1.33	0.081
19.16	34.0	1.25	0.082
23.16	38.7	1.175	0.085
25.16	40.9	1.1	0.086
29.24	44.7	0.931	0.080
31.24	46.5	0.90	0.083

ENSAYO 205

$$P_{3}^{6i} = 17.6 \text{ torr}$$

$$P_{2}^{6i} = 79.1 \text{ torr}$$

$$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$I_0 = 1.4 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.098 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	3.1	2.07	0.099
3.0	6.0	1.93	0.098
4.5	8.8	1.87	0.101
6.0	11.3	1.67	0.097
7.5	13.6	1.53	0.092

ENSAYO 206

$$P_{3}^{6i} = 11.6 \text{ torr}$$

$$P_{2}^{6i} = 82.0 \text{ torr}$$

$$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$I_0 = 1.4 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$$

$$k' = 0.096 \text{ min}^{-1}$$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	2.2	2.2	0.097
2.5	5.3	2.07	0.096
4.0	8.2	1.93	0.095

ENSAYO 209

$C_3F_6i = 67.8 \text{ torr}$

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_2i = 71.7 \text{ torr}$

$I_0 = 1.505 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.169 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	4.8	3.2	0.188
2.5	7.6	2.8	0.179
3.5	10.0	2.4	0.163
4.5	12.4	2.4	0.173
5.5	14.6	2.2	0.168
7.0	17.4	1.87	0.152
9.0	21.3	1.95	0.174
10.5	23.9	1.73	0.170
12.0	26.2	1.53	0.162
13.5	28.4	1.47	0.167
15.0	30.4	1.33	0.163

ENSAYO 214

$C_3F_6i = 61.3 \text{ torr}$

$T = 80.0 \pm 0.1^\circ C$

$Cl_{2i} = 81.4 \text{ torr}$

$I_0 = 2.06 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.266 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	5.6	5.6	0.278
2.0	10.6	5.0	0.276
3.0	15.3	4.7	0.287
4.0	19.3	4.0	0.269
5.0	22.8	3.5	0.256
6.0	26.1	3.3	0.265
8.0	32.1	3.0	0.254
9.0	34.7	2.6	0.270
10.0	37.0	2.3	0.258
11.5	40.2	2.13	0.263
13.0	43.0	1.87	0.257
15.0	46.2	1.60	0.248
17.0	49.3	1.55	0.274

ENSAYO 215

$C_3F_6 = 67.4 \text{ torr}$

$T = 80.0 \pm 0.1^\circ C$

$Cl_{2i} = 82.8 \text{ torr}$

$I_0 = 2.06 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.2665 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	5.6	5.6	0.271
2.0	11.0	5.4	0.291
3.0	15.4	4.4	0.262
4.0	19.6	4.2	0.275
6.0	27.1	3.75	0.262
7.5	31.2	2.73	0.240
9.0	35.2	2.67	0.264
10.5	38.9	2.47	0.270
12.0	42.3	2.27	0.285
13.5	44.9	1.73	0.268
15.5	47.7	1.40	0.243

ENSAYO 113

T = 30.0 ± 0.1 °C
 vel.sector = . . .
 I_o = 3.11 10¹⁶ cuantos / min
 k' = 0.130 min⁻¹
 sector : . . .
 pCl_{2i} = 53.9 torr

σ_n = 0.004
 ρ_∞ =
 pC_{3i} = 46.6 torr

Δ t (min)	Σ Δ p (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs}	φ	log(I _o G) ^{1/2} t _{il}
1.5	2.5	52.65	1.67
1.5	4.9	50.2	1.60
1.5	7.0	47.95	1.40
3.0	10.6	45.1	1.20
4.5	15.6	40.8	1.11
2.0	17.3	37.45	0.85
4.0	20.6	34.95	0.825
3.0	22.9	32.15	0.767
3.0	24.9	30.0	0.667
3.0	26.6	28.15	0.567
4.0	28.7	26.25	0.525
5.0	31.1	24.0	0.480

ENSAYO 114

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\text{vel. sector} = 5220 \text{ rpm}$
 $I_0 = 3.11 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$
 $P_{Cl_2 1} = 50.6 \text{ torr}$
 $k' \text{ (con sector rapido)} = 0.066 \text{ min}^{-1}$
 $\text{sector : con dos aberturas}$
 $P_{C_3F_6 i} = 30.4 \text{ torr}$
 $\rho_n = 0.003$
 $\rho_\infty = 1.02 \pm 0.03$
 (calculado con el valor
 $k' = 0.130 \text{ min}^{-1}$ correspon-
 diente al ensayo 113)

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss} \text{ (calc.)}$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
3.0	2.3	49.45	•••	•••	0.767	•••	•••	•••
3.5	4.2	47.05	•••	•••	0.714	•••	•••	•••
4.0	7.2	44.6	•••	•••	0.600	•••	•••	•••
5.0	10.1	41.95	•••	•••	0.580	•••	•••	•••
5.0	12.5	39.3	•••	•••	0.480	•••	•••	•••
5.0	14.7	36.7	•••	•••	0.440	•••	•••	•••
6.0	17.2	34.3 ^s	•••	•••	0.417	•••	•••	•••
12.0	21.4	31.0	•••	•••	0.350	•••	•••	•••

ENSAYO 115

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $\bar{K}' = 0.137 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.005$
 vel.sector = 60 rpm sector : con dos aberturas
 $I_0 = 3.2 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2 I} = 108.0 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6 I} = 73.5 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ϕ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{II}$
1.0	4.8	105.6	4.8
1.0	9.2	101.0	4.4
1.0	13.2	96.8	4.0
2.0	20.6	91.1	3.7
1.5	23.2	86.1	...	3.37	...	1.73	1.03	-5.47
3.0	27.9	82.45	...	3.16	...	1.57	0.99	-5.48
3.5	32.7	77.7	...	2.90	...	1.37	0.95	-5.49
4.5	38.4	72.45	...	2.61	...	1.27	0.97	-5.51
2.0	40.8	68.4	...	2.40	...	1.20	1.00	-5.52
1.0	43.1	66.05	2.3
2.5	48.4	62.25	2.12
3.0	53.5	57.05	1.7
1.5	55.9	53.3	1.6

ENSAYO 116

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.128 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.004$
 vel.sector = 60 rpm sector : con dos aberturas
 $I_0 = 2.79 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $p_{Cl_2i} = 65.4 \text{ torr}$ $p_{C_3F_6i} = 28.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
4.5	4.5	63.15		1.99	...	1.0	1.00	-5.56
5.5	9.7	58.3	...	1.77	...	0.946	1.06	-5.58
1.5	12.2	54.15	1.67
1.5	14.4	51.8	1.47
1.5	16.5	49.65	1.40
10.0	22.6	45.55	...	1.23	...	0.691	0.97	-5.59

ENSAYO 118

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.143 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.003$
 vel.sector = 2 rpm sector : con dos aberturas
 $I_o = 3.07 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2i} = 95.7 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6i} = 49.0 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o E)^{1/2} t_{il}$
2.5	3.4	94.0	..	3.77	..	1.36	0.72	-3.98
4.0	5.5	89.55	..	3.51	..	1.325	0.755	-3.99
2.5	11.8	85.35	..	3.27	..	1.16	0.71	-4.00
1.0	15.0	82.30	3.2
2.0	20.7	77.85	2.85
2.0	25.7	72.50	2.5
5.0	29.9	67.90	..	2.33	..	0.84	0.72	-4.05
5.0	33.8	63.85	..	2.13	..	0.78	0.73	-4.06

ENSAYO 119

T = 30.0 ± 0.1 °C

k' = 0.130 min⁻¹ $\sigma_n = 0.003$

vel.sector = 10 rpm

sector : con dos aberturas

I_o = 2.85 10¹⁶ cuantos / minP_{Cl₂i} = 121.2 torrP_{C₃F₆i} = 85.4 torr

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ϕ	$\log(I_{og})^{1/2} t_{il}$
2.0	4.8	118.8	• • •	5.15	• • •	2.4	0.93	-4.65
1.5	8.3	114.65	• • •	4.89	• • •	2.33	0.95	-4.65
1.5	11.5	111.3	• • •	4.68	• • •	2.13	0.91	-4.66
3.0	17.6	106.65	• • •	4.4	• • •	2.03	0.925	-4.67
1.5	20.5	102.15	• • •	4.13	• • •	1.93	0.935	-4.68
1.5	23.1	99.4	• • •	3.96	• • •	(1.73)	(0.873)	-4.68
1.0	26.2	96.55	(3.1)	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	29.9	93.15	3.7	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	33.4	89.55	3.5	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	36.6	86.20	3.2	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	39.6	83.1	3.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.08	42.6	80.1	2.77	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.5	44.4	75.4	• • •	2.61	• • •	1.20	0.92	-4.74
4.0	49.0	72.2	• • •	2.45	• • •	1.15	0.94	-4.75
4.5	53.7	67.55	• • •	2.22	• • •	1.04	0.94	-4.77
1.0	55.9	62.8	2.2	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

CONTINUACION ENSAYO 119

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(\log)^{1/2} t_{11}$
2.0	59.8	58.75	1.95
2.5	63.8	55.8	1.6
1.5	66.0	52.7	1.47
2.17	69.1	50.05	1.43
4.0	73.9	46.1	1.20
3.0	75.5	42.9	...	1.13	...	0.533	0.94	-4.86

ENSAYO 121

T = 30.0 ± 0.1 °C

vel.sector = 5220 rpm

PCl₂I = 47.6 torr

k' = 0.125 min⁻¹

sector : con dos aberturas

PC₃F₆I = 42.5 torr

σ_r = 0.006

k' (con sector rápido) = 0.062

φ_∞ = 0.99 ± 0.03

Δt (min)	Σ Δ p (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	φ	log(I ₀ G) ^{1/2} t _{il}
2.0	2.6	46.3	1.3	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.0	4.7	43.95	1.05	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
4.0	8.6	40.95	0.975	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
5.0	13.0	36.9	0.88	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
3.0	15.5	33.35	0.83	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
6.0	17.5	31.1	• • •	• • •	0.333	• • •	• • •	• • •
10.0	20.5	28.6	• • •	• • •	0.30	• • •	• • •	• • •

ENSAYO 123

T = 30.0 ± 0.1 °C

vel.sector = 5220 rpm

P_{Cl₂i} = 88.4 torr

k' = 0.129 min⁻¹

sector : con dos aberturas

P_{C₃F₆i} = 42.7 torr

σ_n = 0.007

k' (con sector rápido) = 0.065 min⁻¹

ρ₀ = 1.01 ± 0.03

Δt (min)	Σ Δ P (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I ₀ g) ^{1/2} t _{il}
1.0	3.5	86.65	3.5	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	6.7	83.3	3.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	9.5	80.3	2.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.17	12.4	77.45	2.49	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	14.9	74.75	•••	•••	1.67	•••	•••	•••
1.5	16.7	72.6	•••	•••	1.2	•••	•••	•••
1.5	18.3	70.9	•••	•••	1.07	•••	•••	•••
2.0	22.7	67.4	2.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	24.8	64.15	2.1	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	27.8	61.6	•••	•••	1.0	•••	•••	•••
1.5	29.0	59.5	•••	•••	0.80	•••	•••	•••
2.0	32.3	57.25	1.65	•••	•••	•••	•••	•••
4.0	35.5	54.0	•••	•••	0.80	•••	•••	•••
3.0	37.7	51.3	•••	•••	0.73	•••	•••	•••

ENSAYO 125

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.197 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.014$
 vel.sector = 333.3 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.01 \pm 0.03$
 $I_0 = 7.11 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $p_{Cl_2} = 97.6 \text{ torr}$ $p_{C_3F_6} = 56.4 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs}	ϕ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{i1}$
1.0	6.1	94.55	6.1	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	8.9	90.1	5.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	11.2	87.55	4.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	13.6	85.2	•••	•••	3.2	•••	•••	•••
0.75	15.4	83.1	•••	•••	2.4	•••	•••	•••
0.75	17.0	81.4	•••	•••	2.13	•••	•••	•••
0.75	18.4	79.9	•••	•••	1.87	•••	•••	•••
1.0	22.8	77.0	4.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.75	29.4	71.5	3.77	•••	•••	•••	•••	•••
1.75	32.5	66.65	•••	3.45	•••	1.77	1.03	-6.09
1.75	35.3	63.7	•••	3.22	•••	1.6	0.99	-6.10
0.75	37.6	61.15	3.07	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	39.6	59.0	2.67	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	41.5	57.05	2.53	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	43.2	55.25	2.27	•••	•••	•••	•••	•••
3.5	47.4	52.3	•••	2.405	•••	1.2	1.0	-6.14
1.5	49.0	49.4	•••	2.21	•••	1.07	0.97	-6.16

ENSAYO 126

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.191 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.01$
 vel.sector = sector : $\rho_\infty =$
 $I_0 = 6.2 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_{2i}} = 75.3 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6i} = 63.7 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 E)^{1/2} t_{i1}$
1.0	3.8	73.4	3.8
1.0	7.6	69.6	3.8
1.0	10.8	66.1	3.2
1.0	13.8	63.0	3.0
1.0	16.9	59.95	3.1
1.0	19.6	57.05	2.7
1.0	21.9	54.55	2.3
2.12	26.5	51.1	2.17
1.0	28.5	47.8	2.0
1.0	30.4	45.85	1.9
2.0	33.6	43.3	1.6
3.0	38.0	39.5	1.47
2.0	40.4	36.1	1.2
4.0	44.7	32.75	1.08
6.0	49.6	28.15	0.817

ENSAYO 127

T = 30.0 ± 0.1 °C

vel.sector = 10 rpm

I₀ = 6.2 10¹⁶ cuantos / min

k' (ensayo 126) = 0.171 min⁻¹

sector : con dos aberturas

P_{Cl₂i} = 76.6 torr

σ_n = 0.01

ρ_{C₃F₆i} = 44.2 torr

Δt (min)	Σ Δ p (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I ₀ ε) ^{1/2} t _{il}
1.08	2.1	74.35	•••	3.785	•••	1.94	1.03	-4.58
1.0	3.9	72.4	•••	3.64	•••	1.8	0.99	-4.58
2.5	8.0	69.45	•••	3.42	•••	1.64	0.96	-4.59
3.0	12.6	65.1	•••	3.11	•••	1.53	0.99	-4.605
3.0	16.8	60.7	•••	2.80	•••	1.40	1.00	-4.62
3.08	20.5	56.75	•••	2.53	•••	1.20	0.95	-4.63
3.5	24.4	52.95	•••	2.29	•••	1.11	0.97	-4.65
2.0	26.4	50.0	•••	2.10	•••	1.0	0.95	-4.66
4.0	30.3	47.05	•••	1.92	•••	0.975	1.02	-4.67
4.0	33.7	43.4	•••	1.70	•••	0.85	1.00	-4.69
2.0	35.3	40.9	•••	1.56	•••	0.80	1.03	-4.70

ENSAYO 132

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.221 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.01$
 vel.sector = 6 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.03 \pm 0.03$
 $I_0 = 8.33 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2 i} = 102.8 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6 i} = 84.3 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs}	ρ	$\log(I_0 \rho)^{1/2} t_{il}$
1.0	3.6	101.0	•••	•••	3.6	•••	•••	•••
0.5	7.3	97.35	7.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	10.3	94.0	•••	•••	3.0	•••	•••	•••
()	15.5	89.9	•••	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	18.7	85.7	•••	•••	3.2	•••	•••	•••
0.5	21.1	82.9	4.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	23.7	80.4	•••	•••	2.6	•••	•••	•••
0.5	26.2	77.85	5.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	28.5	75.45	•••	•••	2.3	•••	•••	•••
0.58	31.1	73.0	4.46	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	33.1	70.7	4.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	35.8	68.35	•••	3.87	•••	1.8	0.93	-4.31
1.5	37.9	65.95	•••	3.67	•••	1.4	0.76	-4.32
3.0	41.9	62.90	•••	3.42	•••	1.33	0.78	-4.33
2.0	44.4	59.65	•••	3.165	•••	1.25	0.79	-4.34
2.0	46.8	57.2	•••	2.97	•••	1.20	0.81	-4.35
4.0	51.1	53.85	•••	2.72	•••	1.075	0.79	-4.36
2.0	53.1	50.7	•••	2.49	•••	1.0	0.805	-4.37
2.0	55.0	48.75	•••	2.35	•••	0.95	0.81	-4.38

ENSAYC 133

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $k' = 0.2184 \text{ min}^{-1}$
 $\sigma_n = 0.012$
 $\text{vel. sector} = 6 \text{ rpm}$
 $\text{sector : con dos aberturas}$
 $\rho_\infty = 0.99 \pm 0.03$
 $I_0 = 8.16 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$
 $P_{Cl_2i} = 83.5 \text{ torr}$
 $P_{C_3F_6i} = 87.4 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{og})^{1/2} t_{il}$
1.0	2.7	84.85	2.7
0.5	5.3	82.2	5.2
1.0	7.6	79.75	2.3
0.5	10.1	77.35	5.0
1.0	12.3	75.0	2.2
1.08	16.7	71.7	4.06
1.0	18.6	68.55	1.9
1.25	23.3	65.25	3.84
3.0	27.2	60.95	...	3.23	...	1.30	0.805	-4.34
4.0	31.8	56.70	...	2.90	...	1.15	0.79	-4.35
2.0	34.0	53.3	...	2.645	...	1.10	0.83	-4.37
4.0	38.0	50.2	...	2.42	...	1.0	0.83	-4.38
2.0	42.2	46.1	2.1
1.0	44.0	43.1	1.8
1.0	45.7	41.35	1.7

ENSAYO 134

T = 30.0 ± 0.1 °C

vel.sector = 6 rpm

I₀ = 6.48 10¹⁶ cuantos / min

k' = 0.232 min⁻¹

sector : con dos aberturas

P_{Cl₂i} = 99.5 torr

σ_n = 0.01

ρ_∞ = 0.97 ± 0.03

P_{C₃F₆i} = 88.3 torr

Δt (min)	Σ Δ P (torr)	P _{Cl₂} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	φ	log(I ₀ E) ^{1/2} t _{il}
0.5	3.4	97.8	6.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	6.7	94.45	6.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	9.7	91.3	•••	•••	3.0	•••	•••	•••
0.5	12.9	88.2	6.4	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	15.5	85.3	5.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	18.1	82.7	•••	•••	2.6	•••	•••	•••
0.5	20.8	80.05	5.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	23.0	77.6	•••	•••	2.2	•••	•••	•••
0.5	25.4	75.3	4.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	27.6	73.0	4.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	29.8	70.8	•••	•••	2.2	•••	•••	•••
0.5	31.9	68.65	4.2	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	33.8	66.65	3.8	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	38.0	63.6	•••	3.47	•••	1.4	0.81	-4.325
4.0	42.8	59.1	•••	3.11	•••	1.2	0.77	-4.34
4.0	47.2	54.5	•••	2.76	•••	1.1	0.80	-4.36
4.0	51.0	50.4	•••	2.46	•••	0.95	0.77	-4.37

Continuación ENSAYO 134

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{of})^{1/2} t_{il}$
2.0	52.7	47.65	...	2.00	...	0.85	0.85	-4.44
6.0	57.4	44.45	...	1.80	...	0.783	0.87	-4.45
2.0	60.6	40.5	1.60
1.5	62.8	37.8	1.47
2.0	65.3	35.45	1.25
2.0	67.6	33.05	1.15

ENSA ENSAYC 135

T = 30.0 ± 0.1 °C

vel.sector = 2 rpm

I_o = 7.84 10¹⁶ cuantos / min

k' = 0.2145 min⁻¹

sector : con dos aberturas

P(Cl₂)_i = 105.1 torr

σ_n = 0.015

ρ_∞ = 1.00 ± 0.03

P(C₃F₆)_i = 99.6 torr

Δt (min)	Σ Δ p (torr)	P̄(Cl ₂) (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	φ	log(L _o g) ^{1/2} t _{il}
0.5	3.5	103.35	7.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	6.8	99.95	6.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	10.0	96.7	•••	•••	3.2	•••	•••	•••
1.0	13.1	93.55	•••	•••	3.1	•••	•••	•••
0.5	16.5	90.3	(6.8)	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	19.4	87.15	5.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	22.0	84.4	•••	•••	2.6	•••	•••	•••
()	22.4	82.9	•••	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	26.9	80.45	4.5	•••	•••	•••	•••	•••
0.67	29.5	76.9	3.9	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	31.8	74.45	•••	•••	2.3	•••	•••	•••
0.67	34.5	71.95	4.05	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	36.2	69.75	•••	•••	1.7	•••	•••	•••
1.33	40.9	66.55	3.525	•••	•••	•••	•••	•••
0.67	43.5	62.9	3.9	•••	•••	•••	•••	•••
0.67	45.6	60.55	3.15	•••	•••	•••	•••	•••
0.67	47.6	58.5	3.0	•••	•••	•••	•••	•••

Continuación ENSAYO 135

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{0g})^{1/2} t_{i1}$
0.67	47.6	58.5	3.0	•••	•••	•••	•••	•••
5.0	52.2	55.2	•••	2.74	•••	0.92	0.67	-3.89
6.0	57.1	50.45	•••	2.39	•••	0.817	0.68	-3.91
3.0	59.1	47.0	•••	2.15	•••	0.67	0.62	-3.92
3.0	61.0	45.05	•••	2.02	•••	0.63	0.62	-3.93
3.0	62.8	43.2	•••	1.90	•••	0.60	0.63	-3.94
8.0	67.4	40.0	•••	1.69	•••	0.575	0.68	-3.96
8.0	71.0	35.9	•••	1.44	•••	0.45	0.625	-3.98
4.3	72.9	33.15	•••	1.28	•••	0.422	0.66	-4.00
5.0	74.8	31.25	•••	1.17	•••	0.38	0.65	-4.01
12.5	79.0	28.20	•••	1.01	•••	0.336	0.67	-4.03

ENSAYO 136

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.222 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.009$
 vel.sector = 2 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 8.4 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2i} = 108.5 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6i} = 84.2 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ϕ	$\log(\log)^{1/2} t_{11}$
0.5	3.8	106.6	7.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	7.6	102.8	7.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	10.9	99.25	•••	•••	3.3	•••	•••	•••
0.6	14.7	95.7	6.5	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	17.8	92.25	•••	•••	3.1	•••	•••	•••
0.6	21.1	89.05	5.7	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	23.8	86.05	•••	•••	2.7	•••	•••	•••
0.5	26.4	83.4	5.2	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	29.0	80.8	5.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	31.4	78.3	•••	•••	2.4	•••	•••	•••
0.5	33.5	76.05	4.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	35.6	70.15	•••	4.05	•••	1.4	0.69	-3.825
3.0	39.4	67.2	•••	3.80	•••	1.27	0.67	-3.83
1.5	41.2	64.4	•••	3.56	•••	1.2	0.67	-3.84
4.0	45.4	61.25	•••	3.31	•••	1.05	0.635	-3.85

Continuación ENSAYO 136

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(\log) 1/2 t_{il}$
4.0	49.2	57.4	. . .	3.0	. . .	0.95	0.63	-3.87
2.0	51.0	54.6	. . .	2.79	. . .	0.90	0.645	-3.88
2.0	52.7	52.85	. . .	2.66	. . .	0.85	0.64	-3.88
3.0	55.0	48.65	. . .	2.35	. . .	0.767	0.65	-3.90

ENSAYO 137

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.227 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.009$
 vel.sector = 2 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.02 \pm 0.03$
 $I_o = 8.76 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $p_{Cl_2,i} = 95.9 \text{ torr}$ $p_{C_3F_6,i} = 66.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ϕ	$\log(I_o g)^{1/2 t_{il}}$
0.5	3.5	94.15	7.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	7.3	90.5	7.6	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	12.7	85.9	•••	•••	2.7	•••	•••	•••
0.5	14.6	82.25	3.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	16.1	80.55	3.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.08	18.8	78.45	•••	•••	2.49	•••	•••	•••
0.5	21.3	75.85	5.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	23.6	73.45	4.6	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	27.8	70.2	•••	4.13	•••	1.4	0.68	-3.815
1.3	29.8	67.1	•••	3.87	•••	1.33	0.69	-3.825
3.0	33.5	64.25	•••	3.63	•••	1.23	0.68	-3.83
2.0	35.8	61.25	•••	3.38	•••	1.15	0.68	-3.84
4.0	40.0	58.0	•••	3.11	•••	1.05	0.67	-3.855
4.0	43.8	54.0	•••	2.80	•••	0.95	0.68	-3.87
2.0	45.5	51.25	•••	2.59	•••	0.85	0.656	-3.88
1.0	47.9	49.2	2.4	•••	•••	•••	•••	•••

Continuación ENSAYO 137

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(\log)^{1/2} t_{j1}$
1.0	50.2	46.85	2.3	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	52.3	44.65	2.1	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	54.2	42.65	1.9	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
5.5	57.5	40.05	• • •	1.80	• • •	0.6	0.67	-3.93
9.0	62.2	36.05	• • •	1.53	• • •	0.52	0.68	-3.96

ENSAYO 138

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.231 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.04$
 vel.sector = 2 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.02 \pm 0.03$
 $I_0 = 9.12 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 62.3$ torr $P_{C_3F_6} = 44.4$ torr

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 G)^{1/2} t_{il}$
0.67	2.3	61.15	3.45	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	4.0	59.15	•••	•••	1.7	•••	•••	•••
0.58	5.9	57.35	3.26	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	7.4	55.65	•••	•••	1.5	•••	•••	•••
1.33	11.1	53.05	2.77	•••	•••	•••	•••	•••
0.67	12.8	50.35	2.55	•••	•••	•••	•••	•••
2.5	14.7	46.25	•••	2.27	•••	0.76	0.67	-3.895
3.0	16.8	44.25	•••	2.12	•••	0.70	0.66	-3.90
4.0	19.4	41.9	•••	1.96	•••	0.65	0.665	-3.92
8.0	23.8	38.4	•••	1.72	•••	0.55	0.64	-3.93

ENSAYO 139

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.230 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_p = 0.01$
 $\text{vel. sector} = 2 \text{ rpm}$ $\text{sector : con dos aberturas}$ $\rho_{\infty} = 0.98 \pm 0.03$
 $I_0 = 9.05 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$ $P_{Cj_2} = 104.1 \text{ torr}$ $P_{Cj_1} = 86.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cj_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 t)^{1/2} t_{11}$
0.5	3.8	102.2	7.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	7.2	98.6	6.8	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	10.3	95.35	• • •	• • •	3.1	• • •	• • •	• • •
1.0	13.5	92.2	• • •	• • •	3.2	• • •	• • •	• • •
0.5	16.6	89.05	6.2	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	19.6	86.05	5.8	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	22.2	83.25	• • •	• • •	2.7	• • •	• • •	• • •
1.0	24.8	80.6	• • •	• • •	2.6	• • •	• • •	• • •
0.5	27.3	78.05	5.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	29.6	75.65	4.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	31.7	72.4	• • •	• • •	2.1	• • •	• • •	• • •
1.0	35.7	70.4	4.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	39.8	66.35	4.1	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.516	41.6	63.4	3.48	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	44.8	60.9	3.20	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.5	46.3	58.55	• • •	3.21	• • •	1.0	0.62	-3.85

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{C_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(\log)^{1/2} t_{ij}$
1.5	47.7	57.1	. . .	3.09	. . .	0.93	0.60	-3.85
5.0	52.2	54.15	. . .	2.86	. . .	0.90	0.63	-3.86
6.0	56.9	49.55	. . .	2.50	. . .	0.78	0.63	-3.88
3.0	59.0	46.15	. . .	2.25	. . .	0.70	0.62	-3.90
3.0	61.0	44.1	. . .	2.105	. . .	0.667	0.63	-3.91
4.0	63.3	40.35	. . .	1.84	. . .	0.575	0.625	-3.925
8.25	67.5	37.1	. . .	1.63	. . .	0.509	0.63	-3.94
8.0	71.1	33.2	. . .	1.38	. . .	0.45	0.65	-3.97
5.0	73.1	30.4	. . .	1.21	. . .	0.40	0.66	-3.99

ENSAYO 140

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.237 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.01$
 vel.sector = 2 rpm sector : con una abertura $\rho_{\infty} = 0.98 \pm 0.03$
 $I_0 = 9.55 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 101.2 \text{ torr}$ $P_{C_3H_6} = 86.3 \text{ torr}$

Δt	$\Sigma \Delta P$	\bar{P}_{Cl_2}	v_{ss}	$v_{ss}(\text{calc.})$	v_{sr}	v_{es}	ρ	$\log(I_0 E)^{1/2} t_{i1}$
0.5	3.6	105.4	7.2	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	7.6	101.6	8.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.33	12.1	97.35	•••	•••	3.37	•••	•••	•••
0.5	15.3	93.5	6.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	21.4	88.85	6.1	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	24.2	84.4	5.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	27.4	81.4	•••	•••	3.2	•••	•••	•••
1.0	29.8	78.6	•••	•••	2.4	•••	•••	•••
1.0	32.1	76.25	•••	•••	2.3	•••	•••	•••
1.0	36.6	72.85	4.5	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	38.4	69.7	•••	•••	1.8	•••	•••	•••
0.583	40.9	67.55	4.29	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	44.9	64.3	4.0	•••	•••	•••	•••	•••
4.0	48.8	60.35	•••	3.45	•••	0.975	0.565	-3.53
4.0	52.4	56.6	•••	3.14	•••	0.90	0.57	-3.54
2.0	54.1	53.95	•••	2.92	•••	0.85	0.58	-3.55
4.0	57.2	51.55	•••	2.73	•••	0.775	0.57	-3.56

Continuación ENSAYO 140

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{0R})^{1/2} t_{11}$
4.0	60.1	48.55	• • •	2.50	• • •	0.725	0.58	-3.57
4.0	62.5	45.9	• • •	2.30	• • •	(0.60)	(0.52)	-3.585
8.0	67.1	42.4	• • •	2.04	• • •	0.575	0.565	-3.60
8.0	70.9	38.2	• • •	1.75	• • •	0.475	0.545	-3.62
8.0	74.5	34.5	• • •	1.50	• • •	0.450	0.600	-3.65
5.0	76.4	31.75	• • •	1.325	• • •	0.380	0.57	-3.66
1.0	77.6	30.2	1.2	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

ESSAYC 141

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.230 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.009$
 vel.sector = 2 rpm sector : con una abertura $\rho_\infty = 0.98 \pm 0.3$
 $I_0 = 9.0 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $p_{Cl_2} = 100.2 \text{ torr}$ $p_{C_3F_6} = 75.6 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 \rho)$ $^{1/2} t_{i1}$
0.5	3.3	98.55	6.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	6.4	95.35	•••	•••	3.1	•••	•••	•••
0.5	9.6	92.2	6.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	12.7	89.05	•••	•••	3.1	•••	•••	•••
0.5	15.5	86.1	5.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	17.9	83.5	•••	•••	(2.4)	•••	•••	•••
0.5	20.6	80.95	5.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	23.0	78.4	•••	•••	2.4	•••	•••	•••
0.5	25.4	76.0	4.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	27.6	73.7	•••	•••	2.2	•••	•••	•••
0.5	29.9	71.45	4.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	31.9	69.3	4.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	33.8	67.35	3.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	35.4	65.6	•••	3.80	•••	1.07	0.565	-3.52
2.0	37.6	63.7	•••	3.63	•••	1.1	0.605	-3.53

Continuación ENSAYO 141

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{0R})^{1/2} t_{j1}$
2.0	39.7	61.55	. . .	3.45	. . .	1.05	0.61	-3.535
5.0	44.1	58.3	. . .	3.19	. . .	0.88	0.55	-3.55
5.0	48.1	54.1	. . .	2.85	. . .	0.80	0.56	-3.56
2.5	50.1	51.1	. . .	2.62	. . .	0.80	0.61	-3.57
5.0	53.5	48.4	. . .	2.42	. . .	0.68	0.56	-3.59
3.0	55.4	45.75	. . .	2.22	. . .	0.63	0.57	-3.60
3.0	57.2	43.9	. . .	2.09	. . .	0.60	0.575	-3.61
7.0	61.2	41.0	. . .	1.89	. . .	0.571	0.605	-3.62

ENSAYO 142

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.220 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_r = .015$
 vel. sector = ? rpm sector : con una abertura $\rho_{\infty} = 1.01 \pm 0.03$
 $I_0 = 0.3 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 0.9 \text{ torr}$ $P_{1/2} P_i = 0.1 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{es} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 r)^{1/2} t_{i1}$
0.5	2.8	89.5	5.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.017	6.1	86.45	6.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	8.5	83.6	• • •	• • •	2.4	• • •	• • •	• • •
0.5	11.1	81.1	5.2	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	13.6	78.55	• • •	• • •	2.5	• • •	• • •	• • •
1.0	16.0	76.1	• • •	• • •	2.4	• • •	• • •	• • •
0.5	18.0	73.9	4.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	20.5	71.65	• • •	• • •	(2.5)	• • •	• • •	• • •
0.5	22.4	69.45	3.8	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	24.0	67.7	(3.2)	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	25.9	65.95	• • •	• • •	1.9	• • •	• • •	• • •
1.0	27.6	64.15	• • •	• • •	1.7	• • •	• • •	• • •
1.50	32.5	60.85	3.27	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.75	34.7	57.3	2.93	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.5	38.8	54.15	2.23	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.75	40.6	51.2	2.40	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

Continuación ENSAYO 142

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o F.)^{1/2} t_{il}$
5.0	44.2	48.5	. . .	2.32	. . .	0.72	0.62	-3.605
3.0	46.1	45.75	. . .	2.125	. . .	0.63	0.59	-3.62
3.0	47.9	43.9	. . .	2.00	. . .	0.60	0.60	-3.63
8.0	52.2	40.85	. . .	1.80	. . .	0.538	0.60	-3.64
8.0	55.8	36.9	. . .	1.54	. . .	0.450	0.585	-3.66
4.0	57.4	34.3	. . .	1.38	. . .	0.40	0.58	-3.68
10.0	61.2	31.6	. . .	1.22	. . .	0.38	0.62	-3.70

ENSAYO 143

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $k' = 0.226 \text{ min}^{-1}$
 $\sigma_n = 0.013$
 $\text{vel. sector} = 6 \text{ rpm}$
 $\rho = 1.01 \pm 0.03$
 $I_0 = 8.67 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$
 $\text{sector : con una abertura}$
 $\rho_{3.6i} = 0.6 \text{ torr}$
 $\text{PCl}_2 = 107.9 \text{ torr}$

Δt	$\Sigma \Delta p$	\bar{p}_{Cl_2}	v_{ss}	$v_{ss}(\text{calc.})$	v_{sr}	v_{cs}	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
0.5	3.7	106.05	7.4	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	7.5	102.3	7.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.517	11.0	98.65	6.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	14.5	95.15	•••	•••	3.5	•••	•••	•••
1.0	17.4	91.95	•••	•••	2.9	•••	•••	•••
0.5	20.2	89.1	5.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	23.3	86.15	•••	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	26.3	83.1	•••	•••	3.1	•••	•••	•••
1.017	31.3	79.1	4.9	•••	3.0	•••	•••	•••
2.0	35.2	74.65	•••	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	37.6	71.5	4.4	•••	1.95	•••	•••	•••
1.0	39.6	69.3	•••	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	43.7	66.25	4.1	•••	2.0	•••	•••	•••
0.5	45.3	63.4	3.2	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	48.7	60.9	•••	3.33	•••	1.13	0.68	-4.02
2.0	50.8	58.15	•••	3.11	•••	1.05	0.675	-4.03
2.0	52.8	56.1	•••	2.95	•••	1.0	0.68	-4.04

Continuación ERSAYC 143

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{OP})^{1/2} t_{11}$
2.0	54.9	54.05	•••	2.79	•••	(1.05)	(0.75)	-4.05
2.0	56.7	52.1	•••	2.64	•••	0.90	0.68	-4.06
2.5	58.8	50.15	•••	2.50	•••	0.84	0.67	-4.06
7.5	64.6	46.2	•••	2.21	•••	0.773	0.70	-4.08
3.0	66.6	42.3	•••	1.94	•••	0.67	0.69	-4.10
3.0	68.5	40.35	•••	1.81	•••	0.633	0.70	-4.11
()	70.1	38.6	•••	•••	•••	()	•••	•••
3.5	72.0	36.85	•••	1.58	•••	0.543	0.69	-4.13
3.5	73.8	35.0	•••	1.46	•••	0.514	0.705	-4.14

• • • • •

ENSAYO 144

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.216 \text{ min}^{-1}$ $n = 0.02$
 vel.sector = 6 rpm sector : con dos aberturas $\rho_{c_0} = 1.02 \pm 0.03$
 $I_0 = 7.9 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 95.2 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 72.1 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
0.5	3.0	93.7	6.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.517	6.2	90.6	6.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	9.3	87.45	•••	•••	3.1	•••	•••	•••
1.0	11.7	76.0	•••	•••	2.4	•••	•••	•••
1.0	13.5	73.9	•••	•••	1.8	•••	•••	•••
0.5	15.9	70.6	4.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	17.9	68.6	4.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	19.8	67.65	•••	•••	1.9	•••	•••	•••
0.5	21.7	65.75	3.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	23.3	64.0	3.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	25.0	60.45	•••	3.15	•••	1.13	0.72	-4.04
2.0	27.1	58.55	•••	3.005	•••	1.05	0.70	-4.05
4.0	31.0	55.55	•••	2.78	•••	0.975	0.70	-4.06
2.0	32.8	52.7	•••	2.57	•••	0.90	0.70	-4.07
5.0	36.9	49.75	•••	2.36	•••	0.82	0.695	-4.085
6.0	41.3	45.5	•••	2.06	•••	0.733	0.7105	-4.105

Continuación ENSAYO 144

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{og})^{1/2} t_{11}$
6.0	45.1	41.4	...	1.79	...	0.633	0.71	-4.12
7.0	49.1	37.5	...	1.55	...	0.571	0.74	-4.145
8.0	53.0	33.55	...	1.31	...	0.4875	0.74	-4.17
4.0	54.7	30.75	...	1.15	...	0.425	0.74	-4.19
2.0	56.5	29.0	0.90
2.5	58.6	27.05	0.84

ENSAYO 145

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.232 \text{ min}^{-1}$ $c_n = 0.016$
 vel.sector = 10 rpm sector : con una abertura $\rho_w = 1.01 \pm 0.03$
 $I_o = 9.2 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_{21}} = 136.6 \text{ torr}$ $P_{C_3F_61} = 85.7 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{es} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{ce} (torr/min)	ρ	$\log(I_o G)^{1/2} t_{il}$
0.5	5.8	133.7	11.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	8.8	129.3	•••	•••	6.0	•••	•••	•••
0.5	14.1	125.2	10.6	•••	•••	•••	•••	•••
()	16.0	121.6	•••	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	20.3	118.45	8.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	25.0	113.95	•••	•••	4.7	•••	•••	•••
0.5	29.2	109.5	8.4	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	33.4	105.3	8.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	36.6	101.6	•••	•••	3.2	•••	•••	•••
0.5	40.0	98.3	6.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	42.8	95.2	5.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	54.6	83.5	6.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	57.2	80.7	5.2	•••	•••	•••	•••	•••
0.517	59.7	78.15	4.84	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	64.8	74.35	•••	4.61	•••	1.70	0.74	-4.19
1.5	67.2	70.6	•••	4.27	•••	1.60	0.75	-4.20

Continuación ENSAYO 145

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{SS} (torr/min)	v_{SS} (calc.) (torr/min)	v_{SR} (torr/min)	v_{CS} (torr/min)	ρ	$\log(I_{OG})^{1/2} t_{il}$
3.0	71.6	67.2	. . .	3.97	. . .	1.47	0.74	-4.21
1.5	73.7	63.95	. . .	3.69	. . .	1.40	0.76	-4.22
2.0	75.9	59.9	. . .	3.35	. . .	(1.1)
2.0	78.3	57.6	. . .	3.16	. . .	1.20	0.76	-4.24

ENSAYO 147

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.222 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.02$
 vel.sector = 10 rpm sector : con una abertura $\rho_x = 1.02 \pm 0.03$
 $I_0 = 7.35 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 101.6 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 90.6 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
0.5	3.6	99.8	7.2	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	6.9	96.35	6.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	10.2	93.05	•••	•••	3.3	•••	•••	•••
1.0	13.0	90.0	•••	•••	2.8	•••	•••	•••
1.0	18.5	85.85	5.5	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	21.0	81.85	•••	•••	2.5	•••	•••	•••
1.0	23.6	79.3	•••	•••	2.6	•••	•••	•••
0.5	25.9	76.85	4.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.617	28.3	74.5	3.89	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	30.5	72.2	•••	•••	2.2	•••	•••	•••
1.0	32.5	70.1	•••	•••	2.0	•••	•••	•••
0.5	34.5	68.1	4.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.25	39.0	64.85	3.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	41.5	61.35	3.33	•••	•••	•••	•••	•••
3.567	45.5	56.2	•••	2.72	•••	1.12	0.82	-4.30
2.0	47.5	53.2	•••	2.51	•••	1.0	0.80	-4.31

Continuación ENSAYO 147

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{es} (torr/min)	v_{es} (calc.) (torr/min)	v_{er} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{09})^{1/2} t_{11}$
6.5 ()	53.3	49.3	. . .	2.24	. . .	0.892	0.80	-4.33
3.5	54.8	45.65
3.5	57.3	43.65	. . .	1.87	. . .	0.714	0.765	-4.35
3.5	59.7	41.2	. . .	1.71	. . .	0.686	0.80	-4.36
3.5	61.8	38.95	. . .	1.58	. . .	0.60	0.76	-4.38
4.0	64.2	36.7	. . .	1.44	. . .	0.60	0.83	-4.39
4.0	66.4	34.4	. . .	1.31	. . .	0.55	0.84	-4.40
()	72.3	30.35
2.0	74.2	26.45	0.95
2.5	75.9	24.65	0.68
3.083	77.9	22.8	0.645
4.0	80.2	20.65	0.575

ENSAYO 151

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.213 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.009$
 vel.sector = 60 rpm sector : con una abertura $\rho_\infty = 1.02 \pm 0.03$
 $I_0 = 7.7 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2i} = 113.2 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6i} = 81.3 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
0.5	3.9	111.25	7.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	7.8	107.35	7.8	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	14.3	102.15	•••	•••	3.25	•••	•••	•••
0.5	17.5	97.3	6.4	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	20.3	94.3	5.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	23.0	91.55	•••	•••	2.7	•••	•••	•••
0.5	25.8	88.8	5.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	28.3	86.15	5.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	31.2	83.45	•••	•••	2.9	•••	•••	•••
1.0	33.7	80.75	•••	•••	2.5	•••	•••	•••
0.5	35.9	78.4	4.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.08	40.6	74.95	4.34	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	42.5	71.65	•••	3.99	•••	1.9	0.95	-5.015
1.0	44.4	69.75	•••	3.84	•••	1.9	0.99	-5.02
2.0	48.1	66.95	•••	3.61	•••	1.85	1.02	-5.03

ENSAYO 152

$T = 30.0 \pm 0.1^\circ C$ $k' = 0.198 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.004$
 vel.sector = 60 rpm sector : con una abertura $\rho_\infty = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 6.7 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 103.7$ torr $P_{C_3F_6} = 90.2$ torr

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cb} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
0.5	3.1	102.15	6.2
1.0	9.1	97.6	6.0
1.0	11.9	93.2	2.8
1.0	14.7	90.4	2.8
()	16.9	87.9
0.5	19.4	85.55	5.0
1.0	21.8	83.1	2.4
1.0	23.7	80.95	1.9
0.5	25.9	78.9	4.4
0.5	28.0	76.75	4.2
1.0	30.1	74.65	2.1
1.0	32.0	72.65	1.9
1.08	35.8	69.8	3.51
0.583	38.0	66.95	3.26
2.5	42.0	64.0	...	3.15	...	1.60	1.016	-5.07
1.5	44.1	60.95	...	2.93	...	1.40	0.97	-5.08

ENSAYO 153

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.141 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.01$
 vel.sector = 2 rpm sector : con una abertura $\rho_\omega = 1.02 \pm 0.03$
 $I_o = 3.37 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $PCl_{21} = 109.4 \text{ torr}$ $PC_{3F_6i} = 97.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{cont.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o g)^{1/2} t_{11}$
1.4	7.6	105.6	5.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	11.8	99.7	4.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.083	17.0	95.0	4.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	20.9	90.45	3.9	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	22.8	87.55	3.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.083	26.8	84.6	3.7	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	30.1	80.95	•••	•••	1.65	•••	•••	•••
1.5	34.6	77.25	3.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.25	36.5	74.05	•••	•••	1.52	•••	•••	•••
1.25	38.3	72.2	•••	•••	1.44	•••	•••	•••
1.683	42.5	69.2	2.5	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	44.3	66.2	•••	•••	1.2	•••	•••	•••
1.5	46.1	64.4	•••	•••	1.2	•••	•••	•••
1.0	48.0	62.55	1.9	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	51.7	59.75	1.85	•••	•••	•••	•••	•••
()	60.9	53.3	•••	•••	•••	•••	•••	•••

Continuación ENSAYO 153

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
4.0	63.0	47.65	•••	1.44	•••	(0.525)	(0.73)	-3.80
9.5	67.0	44.6	•••	1.31	•••	0.421	0.64	-3.82
11.5	71.2	40.5	•••	1.13	•••	0.365	0.645	-3.84
13.0	75.4	36.3	•••	0.961	•••	0.323	0.67	-3.86
15.0	79.3	32.25	•••	0.806	•••	0.260	0.65	-3.89
8.25	81.2	29.35	•••	0.700	•••	0.230	0.66	-3.91

ENSAYO 156

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.160 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.004$
 vel.sector = 2 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\alpha = 0.975 \pm 0.03$
 $I_o = 4.36 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 133.7 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 86.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o \cdot g)^{1/2} t_{11}$
0.5	3.6	131.9	7.2	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	7.2	128.3	7.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	10.3	124.95	•••	•••	3.1	•••	•••	•••
1.0	13.5	121.8	•••	•••	3.2	•••	•••	•••
0.5	16.8	118.55	6.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	19.8	115.4	6.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	22.7	112.45	•••	•••	2.9	•••	•••	•••
1.0	25.2	109.75	•••	•••	2.5	•••	•••	•••
0.5	27.9	107.15	5.4	•••	•••	•••	•••	•••
0.55	30.9	104.3	5.45	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	33.3	101.6	•••	•••	2.4	•••	•••	•••
1.0	36.0	99.05	•••	•••	2.7	•••	•••	•••
0.5	38.4	96.5	4.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	40.7	94.15	4.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	42.9	91.9	4.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	45.3	89.6	•••	4.19	•••	(1.6)	(0.765)	-3.92

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{BR} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
3.5	49.6	86.25	• • •	3.96	• • •	1.22	0.62	-3.92
4.167	54.5	81.65	• • •	3.65	• • •	1.18	0.65	-3.935
2.0	56.8	78.05	• • •	3.41	• • •	1.15	0.675	-3.94
4.0	61.0	74.8	• • •	3.20	• • •	1.05	0.655	-3.95
5.0	65.8	70.3	• • •	2.92	• • •	0.96	0.66	-3.97
5.0	70.1	65.75	• • •	2.65	• • •	0.86	0.65	-3.98
5.0	74.1	61.6	• • •	2.40	• • •	0.80	0.67	-3.99
5.75	78.4	57.45	• • •	2.17	• • •	0.748	0.69	-4.01

ENSAYO 157

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $k' = 0.160 \text{ min}^{-1}$
 $\sigma_n = 0.006$
 $\text{vel. sector} = 2 \text{ rpm}$
 $\text{sector : con dos aberturas}$
 $\rho_\omega = 1.01 \pm 0.03$
 $I_0 = 4.36 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$
 $P_{Cl_2} = 105.9 \text{ torr}$
 $P_{C_3F_6} = 79.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{er} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 \cdot g)^{1/2} t_{il}$
0.5	2.7	104.55	5.4	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	5.2	101.95	5.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	7.7	99.45	5.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	10.1	97.0	•••	•••	2.4	•••	•••	•••
1.0	14.6	93.55	4.5	•••	•••	•••	•••	•••
1.08	17.0	90.1	•••	•••	2.2	•••	•••	•••
0.5	19.1	87.85	4.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	21.0	85.85	•••	•••	1.9	•••	•••	•••
1.25	25.3	82.75	3.44	•••	•••	•••	•••	•••
2.5	28.8	78.85	•••	3.46	•••	(1.6)	(0.765)	-3.92
2.0	31.1	75.95	•••	3.28	•••	1.15	0.70	-3.95
4.0	35.3	72.7	•••	3.07	•••	1.05	0.685	-3.96
4.0	39.1	68.7	•••	2.82	•••	0.95	0.67	-3.97
5.0	43.5	64.6	•••	2.58	•••	0.88	0.68	-3.98
2.5	45.5	61.4	•••	2.39	•••	0.80	0.67	-3.995
5.5	49.8	58.25	•••	2.21	•••	0.782	0.71	-4.01
3.0	51.9	55.05	•••	2.03	•••	0.70	0.69	-4.02
6.0	55.7	52.10	•••	1.87	•••	0.633	0.68	-4.03

ENSAYO 158

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.1575 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.008$
 vel.sector = 6 rpm sector : con dos aberturas
 $I_o = 4.22 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2 1} = 150.8 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6 1} = 51.3 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{es} (torr/min)	v_{es} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	f	$\log(I_o G)^{1/2} t_{11}$
1.75	6.3	147.65	. . .	8.59	. . .	3.6	0.84	-4.30
0.75	8.9	143.2	. . .	8.21	. . .	3.47	0.845	-4.30
1.5	14.1	139.3	. . .	7.89	. . .	(3.49)	(0.885)	-4.31
0.75	16.3	135.6	. . .	7.58	. . .	2.93	0.77	-4.315
1.5	20.7	132.3	. . .	7.31	. . .	2.93	0.80	-4.32
()	25.6	126.65
1.5	29.6	123.2	. . .	6.59	. . .	2.67	0.81	-4.33
1.5	33.4	119.3	. . .	6.27	. . .	2.53	0.81	-4.34
0.75	35.3	116.45	. . .	6.06	. . .	2.53	0.835	-4.35
0.833	37.8	114.25	. . .	5.89	. . .	(3.0)	(1.02)	-4.35
0.5	40.7	111.55	5.8
1.0	45.7	107.6	5.0
0.5	48.4	103.75	5.4

ENSAYO 159

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.152 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.008$
 $\text{vel. sector} = 6 \text{ rpm}$ sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 0.98 \pm 0.03$
 $I_0 = 3.93 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$ $P_{Cl_2} = 90.5 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 65.4 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 \cdot g)^{1/2} t_{i1}$
0.667	2.9	89.05	4.35
0.583	5.5	86.3	4.46
2.16	8.9	83.3	...	1.57
1.0	12.8	79.65	3.9
1.0	14.6	76.8	...	1.8
2.016	17.5	74.45	...	1.44
1.023	20.6	71.45	3.0
0.75	22.7	68.85	2.80
0.75	24.5	66.9	2.40
1.25	26.4	65.05	...	1.52
1.50	29.8	62.4	2.27
()	30.2	60.5
4.0	33.8	58.5	...	2.11	...	0.90	0.853	-4.505
2.25	35.9	55.65	...	1.96	...	(0.93)	(0.95)	-4.52
4.0	39.0	53.05	...	1.825	...	0.775	0.85	-4.53
2.5	40.8	50.6	...	1.70	...	0.72	0.85	-4.54
5.75	44.7	47.75	...	1.56	...	0.678	0.87	-4.55

ENSAYO 160

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.155 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.002$
 vel.sector = 6 rpm sector : con una abertura $\rho_\infty = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 4.09 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_{21}} = 84.3 \text{ torr}$ $P_{C_3F_61} = 69.8 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
0.5	1.8	83.4	3.6
2.0	5.3	80.75	1.75
0.58	7.2	78.05	3.26
0.5	8.8	76.3	3.2
1.0	10.5	74.65	1.7
1.0	11.8	73.15	1.3
0.75	14.0	71.4	2.93
0.75	16.1	69.25	2.8
0.75	18.1	67.2	2.67
3.0	21.9	64.3	1.27
0.75	23.6	61.55	2.27
()	27.0	59.0
2.0	28.6	56.5	...	2.05	...	0.80	0.78	-4.20
6.0	32.9	53.55	...	1.89	...	0.717	0.76	-4.215

ENSAYO 161

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.1235 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.006$
 vel.sector = 6 rpm sector : con dos aberturas
 $I_0 = 2.6 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $p_{Cl_2} = 51.0$ torr $p_{C_3F_6} = 19.6$ torr

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(L_0 g)^{1/2} t_{11}$
2.75	3.6	49.2	1.27	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.5	5.6	46.4	1.33	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.5	7.3	44.55	1.13	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.0	9.3	42.7	1.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
11.66	14.0	39.35	0.403	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

ENSAYO 163

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.146 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.007$
 $\text{vel. sector} = 10 \text{ rpm}$ $\text{sector : con dos aberturas}$ $\rho_\infty = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 3.63 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$ $P_{Cl_2} = 108.9 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 67.6 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 \rho)^{1/2} t_{11}$
0.5	2.5	107.65	5.0
0.5	5.0	105.15	5.0
0.5	7.6	102.6	5.2
1.0	10.0	100.1	2.4
1.0	12.2	97.8	2.2
0.5	14.3	95.65	4.2
1.08	18.7	92.4	4.06
1.0	20.5	89.3	1.8
1.0	22.3	87.5	1.8
0.5	24.1	85.7	3.6
0.75	26.6	83.55	3.33
0.67	28.8	81.2	3.30
1.5	31.2	78.9	...	3.16	...	1.6	1.01	-4.68
3.0	35.4	75.6	...	2.97	...	1.4	0.94	-4.69
1.5	37.3	72.65	...	2.80	...	1.27	0.91	-4.70
1.5	39.1	70.7	...	2.69	...	1.20	0.89	-4.705
()	44.9	63.80
1.0	47.2	62.85	2.3
1.0	49.2	60.7	2.0

ENSAYO 164

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.140 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.008$
 vel.sector = 10 rpm sector : con dos aberturas $\rho_{\infty} = 1.02 \pm 0.03$
 $I_0 = 3.0 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2 i} = 101.6 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6 i} = 74.5 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{i1}$
1.0	4.6	99.3	4.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	6.7	95.95	4.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	8.8	93.85	•••	•••	2.1	•••	•••	•••
2.08	12.6	90.9	•••	•••	1.9	•••	•••	•••
0.5	14.5	88.05	3.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	18.1	85.3	3.6	•••	•••	•••	•••	•••
2.25	21.7	81.7	•••	•••	1.6	•••	•••	•••
1.25	23.6	78.95	•••	•••	1.52	•••	•••	•••
1.5	27.9	75.85	2.87	•••	•••	•••	•••	•••
0.83	30.1	72.6	2.64	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	33.6	69.75	•••	2.41	•••	•••	•••	•••
4.6	38.3	65.65	•••	2.20	•••	1.17	0.97	-4.75
2.25	40.5	62.2	•••	2.03	•••	1.02	0.93	-4.76
2.25	42.5	60.1	•••	1.93	•••	0.978	0.96	-4.77
2.5	46.9	56.9	1.76	•••	•••	0.889	0.92	-4.78
1.25	48.9	53.7	1.60	•••	•••	•••	•••	•••

Continuación ENSAYO 164

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{SS} (torr/min)	v_{SS} (calc.) (torr/min)	v_{SR} (torr/min)	v_{CS} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{f1}$
2.75	52.9	50.7	1.45
5.5	56.2	47.05	...	1.31	...	0.60	0.92	-4.84
3.5	58.2	44.4	...	1.20	...	0.571	0.95	-4.85
3.75	60.2	42.4	...	1.12	...	0.533	0.95	-4.86
7.75	64.0	39.5	...	1.01	...	0.490	0.97	-4.88

ENSAYO 165

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.147 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.016$
 vel.sector = 10 rpm sector : con una abertura $\rho_r = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 3.7 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 95.2 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 76.8 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
0.5	2.2	94.1	4.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	6.7	90.75	4.5	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.0	10.4	86.65	• • •	• • •	1.85	• • •	• • •	• • •
1.0	12.4	83.8	• • •	• • •	2.0	• • •	• • •	• • •
0.5	14.3	81.85	3.8	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	16.0	80.05	3.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	17.9	78.15	• • •	• • •	1.9	• • •	• • •	• • •
1.0	19.4	76.55	• • •	• • •	1.5	• • •	• • •	• • •
0.5	21.1	74.95	3.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	24.4	72.45	3.3	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.75	26.4	69.8	2.67	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.83	28.4	67.8	2.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
3.08	31.4	65.3	• • •	2.405	• • •	0.97	0.81	-4.42
()	34.2	62.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.5	36.4	59.9	• • •	2.12	• • •	0.88	0.83	-4.435
5.0	40.5	56.75	• • •	1.95	• • •	0.820	0.84	-4.45

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{es} (torr/min)	v_{es} (calc.) (torr/min)	v_{er} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
()	43.9	53.0
5.58	47.7	49.4	...	1.59	...	0.681	0.86	-4.48
7.0	51.8	45.45	...	1.40	...	0.586	0.835	-4.49
3.5	53.8	42.4	...	1.27	...	0.571	0.90	-4.51
1.75	55.7	40.45	1.09
1.75	57.5	38.6	1.03
4.5	61.5	35.7	0.889

• • • • •

ENSAYO 167

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.269 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.013$
 vel.sector = 2 rpm sector : con dos aberturas $\rho_s = 0.98 \pm 0.03$
 $I_0 = 4.05 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $p_{Cl_2} = 79.2 \text{ torr}$ $p_{C_3F_6} = 70.3 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{SB} (torr/min)	$v_{SS}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{SR} (torr/min)	v_{CS} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 \cdot g)^{1/2} \cdot t_{11}$
0.58	3.4	77.5	5.83	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	8.6	73.2	5.2	•••	•••	•••	•••	•••
0.50	11.0	69.4	4.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.75	14.8	66.3	•••	•••	2.17	•••	•••	•••
0.5	16.8	63.4	4.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	18.6	61.5	3.6	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	22.2	58.8	•••	•••	1.8	•••	•••	•••
0.5	24.0	56.1	3.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	25.6	54.4	3.2	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	27.8	52.5	2.93	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	32.0	49.3	2.80	•••	•••	•••	•••	•••
5.0	36.4	45.0	•••	2.46	•••	0.88	0.71	-4.10
3.0	38.7	41.65	•••	2.20	•••	0.767	0.70	-4.11
6.0	42.5	38.6	•••	1.96	•••	0.633	0.65	-4.13
3.0	44.4	35.75	•••	1.75	•••	0.633	0.72	-4.145

ENSAYO 169

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $k' = 0.292 \text{ min}^{-1}$
 $\sigma_n = 0.011$
 $\text{vel. sector} = 10 \text{ rpm}$
 $\text{sector : con dos aberturas}$
 $\rho_\omega = 0.98 \pm 0.03$
 $I_o = 4.6 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$
 $P_{Cl_2} = 94.7 \text{ torr}$
 $P_{C_3F_6} = 44.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{os} (torr/min)	ρ	$\log(I_o g)^{1/2} t_{11}$
0.5	3.9	92.75	7.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.33	6.5	89.5	7.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.67	10.8	86.05	6.45	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	13.3	82.65	•••	•••	3.33	•••	•••	•••
1.33	17.1	79.5	•••	•••	2.85	•••	•••	•••
0.716	21.1	75.6	5.58	•••	•••	•••	•••	•••
0.83	25.5	71.4	5.28	•••	•••	•••	•••	•••
0.417	27.5	68.2	4.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	29.5	66.0	•••	4.64	•••	2.0	0.86	-4.69
2.0	33.2	63.15	•••	4.35	•••	1.85	0.85	-4.70
2.0	36.8	59.5	•••	3.98	•••	1.80	0.90	-4.71

ENSAYO 172

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.266 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.013$
 vel.sector = 10 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 3.3 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 68.9$ torr $P_{C_3F_6} = 57.3$ torr

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
0.5	2.3	67.75	4.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	4.6	65.45	4.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	6.9	63.15	• • •	• • •	2.3	• • •	• • •	• • •
2.0	10.3	60.3	• • •	• • •	1.7	• • •	• • •	• • •
1.0	13.8	56.85	3.5	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.66	16.2	53.9	3.20	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.33	18.1	51.75	• • •	• • •	1.425	• • •	• • •	• • •
1.33	19.9	49.9	• • •	• • •	1.35	• • •	• • •	• • •
0.67	21.6	48.15	2.27	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.5	25.1	45.55	2.33	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.67	28.6	42.05	2.10	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.17	30.4	39.4	• • •	1.824	• • •	0.831	0.91	-4.87
4.5	34.1	36.65	• • •	1.64	• • •	0.822	1.00	-4.88
2.25	35.8	33.95	• • •	1.46	• • •	0.756	1.03	-4.90

ENSAYO 173

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $k' = 0.276 \text{ min}^{-1}$
 $\rho_\infty = 1.00 \pm 0.03$
 $\rho_{C_3F_6} = 80.4 \text{ torr}$
 $\text{vel. sector} = 6 \text{ rpm}$
 $\text{sector : con dos aberturas}$
 $I_0 = 4.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$
 $P_{Cl_2} = 75.4 \text{ torr}$
 $P_{Cl_2} = 75.4 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{sb} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
0.5	2.9	73.95	5.8	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	8.0	69.95	5.1	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.83	10.0	66.4	• • •	• • •	2.4	• • •	• • •	• • •
1.75	13.8	63.5	• • •	• • •	2.17	• • •	• • •	• • •
0.5	16.0	60.5	4.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.53	18.1	58.35	3.94	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.53	20.0	56.35	3.56	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.53	21.9	54.45	3.56	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.83	23.2	52.85	• • •	• • •	1.56	• • •	• • •	• • •
1.0	24.7	51.45	• • •	• • •	1.5	• • •	• • •	• • •
1.0	26.2	49.95	• • •	• • •	1.5	• • •	• • •	• • •
0.67	28.2	48.2	3.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.40	31.8	45.4	2.57	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.58	35.3	41.85	2.21	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.83	37.1	39.2	2.16	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.83	38.7	37.5	1.92	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

Continuación ENSAYO 173

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
0.83	39.9	36.1	1.44	•••	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	41.5	34.7	1.6	•••	•••	•••	•••	•••	•••
()	42.2	33.55	•••	•••	•••	•••	•••	•••	•••
2.5	43.8	32.4	•••	1.52	•••	•••	0.64	0.84	-4.64
3.5	45.9	30.55	•••	1.39	•••	•••	0.60	0.86	-4.65
4.0	48.1	28.4	•••	1.25	•••	•••	0.55	0.88	-4.67
4.08	50.1	26.3	•••	1.11	•••	•••	0.490	0.88	-4.685
9.0	53.9	23.4	•••	0.935	•••	•••	0.422	0.90	-4.71

ENSAYO 174

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.265 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.016$
 vel.sector = 2 rpm sector : con una abertura $\rho_{cr} = 1.02 \pm 0.03$
 $I_o = 3.4 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 83.8 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 66.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o g)^{1/2} t_{11}$
1.05	6.1	80.95	5.81
1.0	11.6	74.95	5.5
0.75	13.5	71.25	2.53
0.75	15.3	69.4	2.40
0.917	17.3	67.5	2.18
1.0	21.2	64.55	3.9
1.08	25.4	60.5	3.88
2.0	28.7	56.75	1.65
2.25	32.2	53.35	1.56
1.25	35.7	49.85	2.80
1.53	39.1	46.4	2.22
0.783	41.0	43.75	2.425
2.0	42.4	41.8	...	2.02	...	0.70	0.69	-3.85
7.0	46.6	39.0	...	1.82	...	0.60	0.66	-3.86
4.0	48.8	35.8	...	1.605	...	0.55	0.685	-3.88
4.0	50.8	33.7	...	1.47	...	0.50	0.68	-3.895
8.0	54.3	30.95	...	1.29	...	0.437	0.68	-3.91

ENSAYO 176

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $k' = 0.2695 \text{ min}^{-1}$
 $\text{vel. sector} = 6 \text{ rpm}$
 $I_0 = 3.9 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$
 $\text{sector : con una abertura}$
 $P_{Cl_2 i} = 42.1 \text{ torr}$
 $\sigma_n = 0.01$
 $\rho_\infty = 1.01 \pm 0.03$
 $P_{C_3F_6 i} = 95.2 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 \cdot g)^{1/2} t_{11}$
1.5	3.6	41.8	2.4	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	5.0	39.3	1.87	•••	•••	•••	•••	•••
()	6.2	38.0	•••	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	8.0	36.5	•••	•••	0.90	•••	•••	•••
2.83	10.3	34.45	•••	•••	0.812	•••	•••	•••
3.08	12.7	32.1	•••	•••	0.778	•••	•••	•••
1.0	14.0	30.25	1.30	•••	•••	•••	•••	•••
2.08	16.4	28.4	1.15	•••	•••	•••	•••	•••
2.08	18.6	26.1	1.06	•••	•••	•••	•••	•••
4.0	22.4	23.1	0.95	•••	•••	•••	•••	•••
19.0	27.4	18.70	•••	0.654	•••	0.278	0.85	-4.47

ENSAYO 177

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.246 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.014$
 vel.sector = 6 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.01 \pm 0.03$
 $I_0 = 3.55 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 76.5 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 78.0 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(L_0 g)^{1/2} t_{11}$
0.5	2.7	75.15	5.4	•••	•••	•••	•••	•••
2.08	7.7	71.3	•••	•••	2.4	•••	•••	•••
1.0	9.7	67.8	•••	•••	2.0	•••	•••	•••
0.5	11.9	65.7	4.4	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	13.9	63.6	4.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	17.8	60.65	3.9	•••	•••	•••	•••	•••
0.55	19.6	57.8	3.27	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	21.3	56.05	•••	•••	1.7	•••	•••	•••
2.0	24.5	53.6	•••	•••	1.6	•••	•••	•••
1.0	25.8	51.35	•••	•••	1.3	•••	•••	•••
0.583	27.6	49.8	3.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.583	29.1	48.15	2.57	•••	•••	•••	•••	•••
1.33	32.4	45.75	2.475	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	34.0	43.3	2.13	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	35.5	41.75	2.0	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	37.2	40.05	•••	1.94	•••	0.85	0.88	-4.63

Continuación ENSAYO 177

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{BR} (torr/min)	v_{CS} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 G)^{1/2} t_{11}$
5.5	41.5	37.05	•••	1.73	•••	0.782	0.91	-4.63
3.0	43.5	33.9	•••	1.51	•••	0.667	0.88	-4.66
6.0	47.0	31.15	•••	1.33	•••	0.583	0.875	-4.68
7.5	50.6	27.6	•••	1.11	•••	0.48	0.86	-4.71
1.5	52.0	25.1	0.933	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	53.6	23.6	0.80	•••	•••	•••	•••	•••

ENSAYO 179

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.205 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.01$
 vel.sector = 1 rp 10 m sector : con dos aberturas
 $I_0 = 2.28 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 88.1 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 72.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	φ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
1.5	6.6	84.8	4.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	8.8	80.4	4.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	12.9	77.25	4.1	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	17.0	73.15	4.1	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	18.8	71.2	3.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
()	24.1	66.65	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
9.5	31.2	58.45	• • •	2.73	• • •	0.747	0.55	-2.86
5.0	34.7	53.25	• • •	2.375	• • •	0.70	0.59	-2.88
13.0	41.2	48.15	• • •	2.045	• • •	0.50	0.49	-2.91

ENSAYO 180

$T = 60.0 \pm 0.1^\circ C$ $k' = 0.224 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.007$
 vel.sector = 1 rp 10 m sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 2.64 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2 1} = 56.5 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6 1} = 56.1 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{se} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
1.5	4.3	54.35	2.87	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	6.4	51.15	•••	•••	1.4	•••	•••	•••
1.5	8.1	49.25	•••	•••	1.13	•••	•••	•••
1.0	10.2	47.35	2.1	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	12.3	45.25	2.1	•••	•••	•••	•••	•••
2.08	14.1	43.3	•••	•••	0.864	•••	•••	•••
2.08	15.9	41.5	•••	•••	0.864	•••	•••	•••
4.17	21.1	36.3	1.44	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	24.8	33.55	1.23	•••	•••	•••	•••	•••
3.33	28.4	29.9	1.08	•••	•••	•••	•••	•••
5.0	29.7	27.45	•••	0.951	•••	0.260	0.55	-2.99
10.0	32.1	25.6	•••	0.857	•••	0.240	0.56	-3.01
25.0	36.9	22.0	•••	0.6835	•••	0.192	0.56	-3.04

ENSAYO 181

T = 60.0 ± 0.1 °C

k' = 0.214 min⁻¹

σ_n = 0.006

vel.sector = 1 rp 5 m

sector : con dos aberturas

I_o = 2.48 10¹⁶ cuantos / min

P_{Cl₂1} = 46.3 torr

P_{C₃F₆i} = 38.5 torr

Δt (min)	Σ Δp (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr/min)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I _o g) ^{1/2} t _{il}
1.0	1.9	45.35	1.9
1.0	3.7	43.5	1.8
1.0	5.4	41.75	1.7
1.25	7.5	39.85	1.68
5.0	9.6	37.55	...	1.47	...	0.420	0.57	-3.24
10.0	13.4	34.6	...	1.30	...	0.380	0.58	-3.26
5.0	15.0	31.9	...	1.155	...	0.32	0.55	-3.28
7.5	17.3	29.95	...	1.05	...	0.307	0.58	-3.29
10.0	20.0	27.45	...	0.923	...	0.270	0.585	-3.31

ENSAYO 182

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.2375 \text{ min}^{-1}$ $\rho_n = 0.018$
 vel.sector = 1 rp 5 m sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 2.76 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 70.1 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 50.4 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
1.0	4.3	67.95	4.3	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	6.4	64.75	4.2	•••	•••	•••	•••	•••
2.1	10.0	61.9	•••	•••	1.71	•••	•••	•••
2.0	13.3	58.45	•••	•••	1.65	•••	•••	•••
1.5	17.8	54.55	3.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	19.7	51.35	2.53	•••	•••	•••	•••	•••
1.583	23.3	48.6	2.27	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	24.9	46.0	•••	•••	1.07	•••	•••	•••
1.5	26.5	44.4	•••	•••	1.07	•••	•••	•••
1.0	28.4	42.65	1.9	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	29.9	40.95	1.5	•••	•••	•••	•••	•••
()	32.6	38.85	•••	•••	•••	•••	•••	•••
12.5	37.7	34.95	•••	1.40	•••	0.408	0.585	-3.23
12.5	41.6	30.45	•••	1.14	•••	0.312	0.55	-3.26
15.0	45.2	26.70	•••	0.934	•••	0.240	0.	

ENSAYO 187

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.094 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.004$
 vel.sector = 1 rp 5 m sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.03 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.5 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_{2i}} = 98.8 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6i} = 75.6 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
1.0	2.9	96.35	2.9
1.0	5.7	94.5	2.8
1.0	8.3	91.8	2.6
()	12.0	88.65
3.0	15.4	85.1	1.13
2.0	17.7	82.25	1.15
2.0	21.5	79.2	1.90
1.0	23.4	76.35	1.90
1.0	25.2	74.5	1.8
4.08	29.0	71.7	0.931
2.0	30.7	68.95	0.850
2.5	34.6	66.15	1.56
1.5	36.7	63.15	1.40
1.5	38.7	61.1	1.33
5.0	40.6	59.15	...	1.33	...	0.38	0.57	-3.23
5.0	42.3	57.35	...	1.27	...	0.34	0.54	-3.24

Continuación ENSAYO 187

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{SB} (torr/min)	$v_{SS}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{SR} (torr/min)	v_{CS} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g) t_{11}^{1/2}$
10.0	45.6	54.85	. . .	1.19	. . .	0.33	0.56	-3.25
10.0	48.7	51.65	. . .	1.08	. . .	0.31	0.57	-3.26
10.0	51.4	48.75	. . .	0.995	. . .	0.27	0.545	-3.28
10.0	53.9	46.15	. . .	0.917	. . .	0.25	0.545	-3.29

ENSAYO 188

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.0905 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.004$
 vel.sector = 1 rp 5 m sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 0.98 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.4 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 88.1 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 69.2 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
2.0	4.5	85.85	2.25
2.0	9.0	81.35	2.25
4.0	13.0	77.1	1.0
2.0	14.8	74.2	0.9
2.0	18.1	71.65	1.65
2.0	19.8	69.15	0.85
2.0	21.3	67.55	0.75
3.0	23.2	65.85	0.63
1.5	25.3	63.85	1.4
1.5	27.4	61.75	1.4
1.5	29.4	59.7	1.33
1.5	31.2	57.8	1.20
1.5	32.9	56.05	1.13
()	35.0	54.15
15.0	39.4	50.9	...	1.02	...	0.293	0.57	-3.28
()	41.7	47.55

Continuación ENSAYO 188

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{0g})^{1/2} t_{11}$
15.0	45.5	44.5	• • •	0.839	• • •	0.253	0.60	-3.31
17.5	49.3	40.7	• • •	0.734	• • •	0.217	0.59	-3.33
20.0	53.0	36.95	• • •	0.635	• • •	0.185	0.58	-3.35
25.0	56.8	33.2	• • •	0.5415	• • •	0.152	0.56	-3.37
15.0	58.9	30.25	• • •	0.471	• • •	0.140	0.59	-3.39

ENSAYO 207

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.150 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.0013$
 vel.sector = 6 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\omega = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.2 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 73.2 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 62.8 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 \rho)^{1/2} t_{11}$
1.5	4.2	71.1	2.80	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	6.8	67.7	2.60	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	9.4	65.1	2.60	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	11.7	62.65	2.30	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.0	14.0	60.35	• • •	• • •	1.15	• • •	• • •	• • •
2.0	16.7	58.15	• • •	• • •	1.05	• • •	• • •	• • •
3.0	19.4	55.75	• • •	• • •	0.90	• • •	• • •	• • •
1.5	22.0	53.1	1.73	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.5	24.4	50.6	1.60	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.5	26.6	48.3	1.47	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.0	28.1	46.45	• • •	1.413	• • •	0.75	1.06	-4.83
8.0	32.9	43.3	• • •	1.27	• • •	0.60	0.94	-4.845
8.0	36.9	38.9	• • •	1.08	• • •	0.50	0.92	-4.87
5.0	39.1	35.8	• • •	0.958	• • •	0.44	0.92	-4.88
6.0	41.5	33.5	• • •	0.868	• • •	0.40	0.92	-4.90

ENSAYO 208

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.155 \text{ min}^{-1}$ $J_n = 0.0056$
 vel.sector = 6 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.3 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 73.3 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 69.3 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
1.0	3.1	71.75	3.1	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	5.7	68.9	2.6	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	10.8	65.05	2.55	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	13.2	61.3	2.4	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	15.4	59.0	•••	•••	1.1	•••	•••	•••
2.0	17.4	56.9	•••	•••	1.0	•••	•••	•••
3.0	20.3	54.45	•••	•••	0.967	•••	•••	•••
3.0	23.0	51.65	•••	•••	0.90	•••	•••	•••
1.5	25.4	49.1	1.60	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	29.8	45.7	1.47	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	32.2	42.3	1.20	•••	•••	•••	•••	•••
11.0	38.2	38.1	•••	1.09	•••	0.546	1.00	-4.86
6.0	40.7	33.85	•••	0.911	•••	0.417	0.92	-4.88
7.0	43.3	31.3	•••	0.810	•••	0.371	0.92	-4.90

ENSAYO 211

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.1655 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.004$
 vel.sector = 2 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.5 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 111.1 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 69.0 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
1.0	3.0	109.6	3.0
1.0	5.6	106.8	2.6
1.0	8.2	104.2	2.6
1.0	10.6	101.7	2.4
0.75	14.1	98.75	4.67
0.75	17.6	95.25	4.67
0.75	20.7	91.95	4.13
0.75	23.8	88.85	4.13
0.75	26.7	85.85	3.87
0.75	29.5	83.0	3.73
2.75	33.2	79.75	...	3.49	...	1.35	0.775	-4.19
4.25	38.6	75.2	...	3.20	...	1.27	0.795	-4.21

ENSAYO 212

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.180 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.013$
 vel. sector = 2 rpm sector : con dos aberturas $f_{\omega} = 1.01 \pm 0.03$
 $I_o = 1.75 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2 i} = 113.6 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6 i} = 92.2 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{SS} (torr/min)	$v_{SS}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{SR} (torr/min)	v_{CS} (torr/min)	ρ	$\log(I_o \cdot g)^{1/2} t_{i1}$
0.5	3.5	111.85	7.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	6.9	108.4	6.8	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	10.2	105.05	6.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	13.2	101.9	6.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	15.8	99.1	• • •	• • •	2.6	• • •	• • •	• • •
1.0	18.5	96.45	• • •	• • •	2.7	• • •	• • •	• • •
1.08	21.3	93.7	• • •	• • •	2.59	• • •	• • •	• • •
1.0	23.7	91.1	• • •	• • •	2.4	• • •	• • •	• • •
1.0	26.1	88.7	• • •	• • •	2.4	• • •	• • •	• • •
0.5	28.4	86.35	4.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.25	33.9	82.45	4.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.75	36.7	78.3	3.73	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.75	39.3	75.6	3.47	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
()	41.6	73.15	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
4.5	46.9	69.35	• • •	3.08	• • •	1.18	0.77	-4.19

Continuación ENSAYO 212

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{SB} (torr/min)	$v_{SB}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{SR} (torr/min)	v_{CS} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
5.0	52.3	64.0	. . .	2.735	. . .	1.08	0.79	-4.205
2.5	54.7	60.1	. . .	2.49	. . .	0.96	0.77	-4.22
2.5	57.0	57.75	. . .	2.35	. . .	0.92	0.785	-4.23
()	59.6	55.3
3.0	65.1	51.25	1.83
4.0	71.3	45.4	1.55
2.0	74.2	40.85	1.45
2.0	76.4	38.3	1.1

ENSAYO 212

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.180 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.013$
 vel.sector = 2 rpm sector : con dos aberturas $p_{cs} = 1.01 \pm 0.03$
 $I_o = 1.75 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $p_{Cl_2} = 113.6 \text{ torr}$ $p_{C_3F_6} = 92.2 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o g)^{1/2} t_{11}$
0.5	3.5	111.85	7.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	6.9	108.4	6.8	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	10.2	105.05	6.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	13.2	101.9	6.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	15.8	99.1	• • •	• • •	2.6	• • •	• • •	• • •
1.0	18.5	96.45	• • •	• • •	2.7	• • •	• • •	• • •
1.08	21.3	93.7	• • •	• • •	2.59	• • •	• • •	• • •
1.0	23.7	91.1	• • •	• • •	2.4	• • •	• • •	• • •
1.0	26.1	88.7	• • •	• • •	2.4	• • •	• • •	• • •
0.5	28.4	86.35	4.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.25	33.9	82.45	4.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.75	36.7	78.3	3.73	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.75	39.3	75.6	3.47	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
()	41.6	73.15	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
4.5	46.9	69.35	• • •	3.08	• • •	1.18	0.77	-4.19

Continuación ENSAYO 212

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{SS} (torr/min)	$v_{SS}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{SR} (torr/min)	v_{CS} (torr/min)	ρ	$\log(I_{0.8})^{1/2} t_{11}$
5.0	52.3	64.0	. . .	2.735	. . .	1.08	0.79	-4.205
2.5	54.7	60.1	. . .	2.49	. . .	0.96	0.77	-4.22
2.5	57.0	57.75	. . .	2.35	. . .	0.92	0.785	-4.23
()	59.6	55.3
3.0	65.1	51.25	1.83
4.0	71.3	45.4	1.55
2.0	74.2	40.85	1.45
2.0	76.4	38.3	1.1

ENSAYO 213

$T = 60.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.193 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.006$
 vel.sector = 6 rpm sector : con dos aberturas $\rho_{\infty} = 1.00 \pm 0.03$
 $I_0 = 2.0 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2 i} = 101.8 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6 i} = 86.7 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
0.5	3.1	100.25	6.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.08	9.0	95.75	5.45	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	12.1	91.25	5.31	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	14.8	88.35	4.63	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	17.2	85.8	•••	•••	2.4	•••	•••	•••
1.0	19.5	83.45	•••	•••	2.3	•••	•••	•••
2.58	24.6	79.75	•••	•••	1.97	•••	•••	•••
1.5	27.4	75.8	•••	•••	1.87	•••	•••	•••
0.83	30.4	72.9	3.60	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	32.8	70.2	3.20	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	35.2	67.8	3.20	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	37.5	65.45	3.07	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	39.7	63.2	2.93	•••	•••	•••	•••	•••
3.5	43.8	60.05	•••	2.67	•••	1.17	0.88	-4.665
2.5	46.5	56.65	•••	2.45	•••	1.08	0.88	-4.68

Continuación ENSAYO 213

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(L_0 g)^{1/2} t_{11}$
5.0	51.4	52.85	...	2.21	...	0.98	0.89	-4.69
5.5	56.2	48.0	...	1.91	...	0.873	0.91	-4.71
1.5	58.8	44.3	1.73
1.5	61.0	41.9	1.47

ENSAYO 216

$T = 80.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.283 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.024$
 vel.sector = 6 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 0.97 \pm 0.03$
 $I_o = 2.3 \cdot 10^{17}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 99.6 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 87.7 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o g)^{1/2} t_{11}$
0.66	5.0	97.1	7.5	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	8.8	92.7	7.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	12.5	88.95	7.40	•••	•••	•••	•••	•••
0.58	16.6	85.05	7.03	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	18.7	81.95	•••	•••	2.80	•••	•••	•••
1.0	21.5	79.5	•••	•••	2.80	•••	•••	•••
2.0	26.9	75.4	•••	•••	2.70	•••	•••	•••
1.0	29.5	71.4	•••	•••	2.60	•••	•••	•••
0.5	32.0	68.85	5.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	34.4	66.4	4.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	36.5	64.15	4.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	42.2	60.25	3.8	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	44.4	56.3	2.93	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	46.5	54.15	•••	3.27	•••	1.40	0.86	-4.67
3.5	51.2	50.75	•••	2.97	•••	1.34	0.90	-4.685
4.0	55.8	46.1	•••	2.57	•••	1.15	0.895	-4.705

ENSAYO 217

$T = 80.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.2775 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.014$
 vel.sector = 2 rpm sector : con dos aberturas $\rho_{\infty} = 0.97 \pm 0.03$
 $I_0 = 2.2 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2i} = 100.0 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6i} = 101.7 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{i1}$
0.583	4.6	97.7	7.89	•••	•••	•••	•••	•••
0.50	8.4	93.5	7.60	•••	•••	•••	•••	•••
()	12.3	89.15	•••	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	19.1	84.3	6.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	21.9	79.5	•••	•••	2.8	•••	•••	•••
2.0	27.5	75.3	•••	•••	2.8	•••	•••	•••
1.0	30.0	71.25	•••	•••	2.5	•••	•••	•••
1.0	32.0	69.0	•••	•••	2.0	•••	•••	•••
0.75	35.5	66.25	4.67	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	38.5	63.0	4.0	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	43.7	58.9	3.47	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	47.0	54.65	3.30	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	49.8	51.6	2.80	•••	•••	•••	•••	•••
4.0	54.1	48.05	•••	2.68	•••	1.075	0.80	-4.23
3.0	57.0	44.45	•••	2.39	•••	0.967	0.81	-4.24

Continuación ENSAYO 217

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{gr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 I)^{1/2} t_{il}$
3.0	59.7	41.65	• • •	2.17	• • •	0.90	0.83	-4.26
()	61.6	39.35	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
3.0	63.8	37.3	• • •	1.84	• • •	0.733	0.80	-4.28
3.0	65.8	35.2	• • •	1.69	• • •	0.667	0.79	-4.295

ENSAYO 218

$T = 80.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.279 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.015$
 $\text{vel. sector} = 10 \text{ rpm}$ $\text{sector : con dos aberturas}$ $\rho_\infty = 1.03 \pm 0.03$
 $I_o = 2.2 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$ $P_{Cl_2} = 86.7 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6} = 77.6 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o g)^{1/2} t_{il}$
0.75	5.1	98.65	6.80
0.75	10.5	93.4	7.20
1.0	17.7	87.1	7.20
1.0	21.0	81.85	...	3.3
1.0	24.0	78.7	...	3.0
1.0	26.7	75.95	...	2.7
1.0	29.1	73.3	...	2.4
1.30	35.9	68.7	4.53
0.75	39.3	63.6	4.53
0.75	42.2	60.45	3.87
0.75	44.7	57.75	3.33
0.75	47.1	55.3	3.20
2.5	50.9	52.2	...	3.05	...	1.52	1.00	-4.91
1.5	52.9	49.3	...	2.80	...	1.33	0.95	-4.92
2.0	55.2	47.15	...	2.62	...	1.15	0.88	-4.93
6.0	61.6	42.8	...	2.27	...	1.07	0.94	-4.95

ENSAYO 219

$T = 80.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.225 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.013$
 vel.sector = 2 rpm sector : con una abertura $\rho_\omega = 0.98 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.43 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2i} = 100.8 \text{ torr}$ $P_{C_3F_6i} = 81.6 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 \cdot g)^{1/2} t_{il}$
1.0	6.4	97.6	6.4	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	8.7	93.25	•••	•••	3.07	•••	•••	•••
1.0	11.4	90.75	•••	•••	2.7	•••	•••	•••
1.0	14.1	88.05	•••	•••	2.7	•••	•••	•••
1.0	16.7	85.4	•••	•••	2.6	•••	•••	•••
1.0	18.7	83.1	•••	•••	2.0	•••	•••	•••
0.75	22.6	80.15	5.2	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	25.7	76.65	4.13	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	31.5	72.2	3.87	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	34.1	68.0	3.47	•••	•••	•••	•••	•••
0.83	36.9	65.3	3.36	•••	•••	•••	•••	•••
4.0	41.0	61.85	•••	3.17	•••	•••	•••	•••
3.0	44.0	58.3	•••	2.90	•••	1.025	0.65	-3.96
3.0	46.7	55.45	•••	2.69	•••	1.0	0.69	-3.98
3.0	49.1	52.9	•••	2.51	•••	0.90	0.67	-3.99
4.0	52.2	50.15	•••	2.32	•••	0.80	0.64	-4.00
4.0	55.0	47.2	•••	2.12	•••	0.775	0.67	-4.01
						0.700	0.66	-4.02

ENSAYO 195

$C_3F_{6i} = 40.9 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 63.7 \text{ torr}$

$k' = 0.1305 \text{ min}^{-1}$

$T = 30.1 \pm 0.1^\circ \text{C}$

$I_0 = 2.9 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$\sigma_n = 0.0009$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)
1.5	3.0	62.2	2.0
3.0	5.8	59.3	1.87
4.5	8.4	56.6	1.73
6.0	10.8	54.1	1.60

ENSAYO 196

$C_3F_{6i} = 43.5 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 67.0$

$\text{vel. sector} = 6 \text{ rpm}$

$T = 30.1^\circ \text{C}$

$I_0 = 2.9 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

sector : con dos aberturas

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{cs} (torr/min)
3.0	2.8	65.6	0.933
9.0	7.9	61.65	0.850
12.0	10.3	57.9	0.800
15.0	12.4	55.65	0.700
19.0	15.2	53.2	0.700

ENSAYO 197 $C_3F_6i = 46.7$ torr $T = 30.1 \pm 0.1$ °C $Cl_{2i} = 67.3$ torr $I_0 = 2.9 \cdot 10^{16}$ cuantos / min

vel.sector = 2 rpm

sector : con dos aberturas

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{cs} (torr/min)
3.0	2.3	66.15	0.767
11.0	8.0	62.15	0.7125
15.0	10.8	57.9	0.700
19.0	13.3	55.25	0.625
27.0	17.9	51.7	0.575

ENSAYOS 195 / 196

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 vel.sector = 6 rpm

$I_0 = 2.9 \cdot 10^{16}$ cuantos/min
 sector : con dos aberturas

\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
62.2	2.0	. . .	0.85	-4.56
61.65	. . .	0.85		
57.9	. . .	0.80	0.925	-4.575
56.6	1.73	. . .		

ENSAYOS 195/197

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 vel.sector = 2 rpm

$I_0 = 2.9 \cdot 10^{16}$ cuantos/min
 sector : con dos aberturas

\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
62.2	2.0	. . .	0.71	-4.08
62.15	. . .	0.7125		
57.9	. . .	0.70		
56.6	1.73	. . .	0.72	-4.105
55.25	. . .	0.625		

ENSAYO 198

$C_3F_6i = 46.3 \text{ torr}$

$T = 30.1 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 66.0 \text{ torr}$

$I_0 = 2.7 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

vel.sector = 10 rpm

sector : con dos aberturas

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{cs} (torr/min)
2.0	1.9	65.05	0.95
5.0	4.7	62.7	0.933
8.0	7.1	60.1	0.80
11.0	9.6	57.65	0.833
17.0	14.0	54.4	0.733

ENSAYO 199

$C_3F_6i = 47.8 \text{ torr}$

$T = 30.1 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 63.9 \text{ torr}$

$I_0 = 2.7 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.126 \text{ min}^{-1}$

$\sigma_n = 0.005$

$\rho_\infty = 0.98 \pm 0.03$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{sr} (torr/min)
1.5	3.1	62.35	2.07	. . .
3.0	8.1	58.3	1.67	. . .
1.5	10.4	54.65	1.53	. . .
1.5	12.6	52.4	1.47	. . .
3.5	17.4	48.9	1.37	. . .
7.0	21.5	44.45	. . .	0.59
4.24	23.7	41.3	. . .	0.518
4.0	25.6	39.25	. . .	0.475
5.0	27.7	37.25	. . .	0.420

ENSAYO 200 $C_3F_6i = 45.5$ torr $T = 30.1 \pm 0.1$ °C $Cl_{2i} = 63.4$ torr $I_0 = 2.7 \cdot 10^{16}$ cuantos / min

vel.sector = 1 rp 5 m

sector : con una abertura

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{cs} (torr/min)
7.5	3.8	61.5	0.507
15.0	7.4	57.8	0.480
22.5	10.7	54.35	0.440
32.5	14.7	50.7	0.400

ENSAYOS 198 / 199

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 vel.sector = 10 rpm
 $\rho_\infty = 0.98 \pm 0.03$

$I_0 = 2.7 \cdot 10^{16}$ cuantos/min
 sector : con dos aberturas

\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{i1}$
62.7	. . .	0.933	0.90	-4.79
62.35	2.07	. . .		
60.1	. . .	0.80	0.96	-4.805
58.3	1.67	. . .	0.99	-4.81
57.65	. . .	0.833		
54.65	1.53	. . .	0.96	-4.82
54.4	. . .	0.733		

ENSAYOS 200 / 199

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 vel.sector = 1 rp 5 m
 $\rho_\infty = 0.98 \pm 0.03$

$I_0 = 2.7 \cdot 10^{16}$ cuantos/min
 sector : con una abertura

\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{i1}$
62.35	2.07	. . .	0.49	-2.80
61.5	. . .	0.507		
58.3	1.67	. . .	0.57	-2.81
57.8	. . .	0.48		
54.65	1.53	. . .	0.57	-2.82
54.35	. . .	0.44		
52.4	1.47	. . .	0.545	-2.83
50.7	. . .	0.40	0.58	-2.84
48.9	1.37	. . .		

ENSAYO 201

$C_3F_6i = 48.6$ torr
 $Cl_{2i} = 65.1$ torr
 vel.sector = 10 rpm

$T = 30.0 \pm 0.1$ °C
 $I_0 = 1.4 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 sector : con dos aberturas

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{cs} (torr/min)
5.0	3.2	63.5	0.64
10.0	6.3	60.35	0.62
15.0	9.4	57.25	0.62
20.0	12.1	54.35	0.54

ENSAYO 202

$C_3F_6i = 49.4$ torr
 $Cl_{2i} = 68.7$ torr
 $k' = 0.0905$ min⁻¹

$T = 30.0 \pm 0.1$ °C
 $I_0 = 1.4 \cdot 10^{16}$ cuantos / min
 $\sigma_n = 0.0023$
 $\rho = 1.02 \pm 0.03$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{sr} (torr/min)
2.0	3.1	67.15	1.55	. . .
4.0	8.6	62.85	1.375	. . .
4.0	13.4	57.7	1.20	. . .
4.0	17.9	53.05	1.125	. . .
4.0	20.0	49.75	. . .	0.525
4.0	21.9	47.75	. . .	0.475
5.0	24.0	45.75	. . .	0.420
5.0	26.0	41.7	. . .	0.400
6.0	28.3	40.55	. . .	0.383

ENSAYOS 201 / 202

$T = 30.0 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$

vel.sector = 10 rpm

$\rho_\infty = 1.02 \pm 0.03$

$I_0 = 1.4 \cdot 10^{16} \text{ cuantos/min}$

sector : con dos aberturas

\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
63.5	. . .	0.64	0.93	-4.935
62.85	1.375	. . .		
60.35	. . .	0.62		
57.7	1.20	. . .	1.03	-4.955
57.25	. . .	0.62		
54.35	. . .	0.54	0.96	-4.97
53.05	1.125	. . .		

SISTEMA :

Perfluoro 2-buteno (C_4F_8) - Cloro (Cl_2)

ENSAYO 5

$C_4F_8I = 37.9 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2I} = 110.3 \text{ torr}$

$I_0 = 9.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.040 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
4.0	5.2	1.30	0.038
8.0	10.5	1.325	0.042
12.0	15.3	1.20	0.041
16.0	19.9	1.15	0.042
18.0	22.1	1.10	0.042
22.0	25.9	0.95	0.038
24.5	28.2	0.92	0.039
27.0	30.3	0.84	0.037
33.0	35.3	0.833	0.039

ENSAYO 6

$C_4F_8I = 36.7 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2I} = 110.8 \text{ torr}$

$I_0 = 9.9 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.043 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	3.4	1.70	0.049
6.0	8.9	1.375	0.042
10.0	14.2	1.325	0.044
14.0	19.2	1.25	0.044
18.0	24.0	1.20	0.046
20.0	25.9	0.95	0.039
25.0	30.1	0.84	0.036

ENSAYO 7

$C_4F_8i = 40.7 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 108.9 \text{ torr}$

$I_0 = 9.7 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.044 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.75	2.8	1.60	0.047
5.25	8.1	1.514	0.047
7.25	10.7	1.30	0.043
11.25	15.7	1.25	0.043
15.25	20.3	1.15	0.043
21.25	26.9	1.10	0.045
25.75	31.0	0.911	0.041
31.25	35.7	0.855	0.042

ENSAYO 8

$C_4F_8i = 43.8 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 82.6 \text{ torr}$

$I_0 = 9.7 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.044 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
4.5	4.6	1.02	0.046
8.0	7.7	0.886	0.043
10.5	9.9	0.880	0.045
13.5	12.4	0.833	0.044
20.0	17.4	0.769	0.044
23.5	19.8	0.686	0.043
27.0	22.0	0.629	0.042
31.0	24.5	0.625	0.044
39.0	29.2	0.5875	0.045
43.5	31.4	0.489	0.041
53.0	35.7	0.453	0.042
59.0	38.2	0.417	0.043

ENSAYO 9

$C_4F_8i = 46.0 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 109.7 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 7.6 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.039 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	2.7	1.35	0.039
5.0	6.6	1.30	0.039
7.0	9.1	1.25	0.040
11.0	13.8	1.175	0.039
13.0	16.1	1.15	0.040
17.5	20.8	1.04	0.039
22.5	25.9	1.02	0.041
28.0	30.6	0.855	0.038
34.0	35.3	0.783	0.038
37.0	37.4	0.700	0.036
43.0	41.6	0.690	0.038

ENSAYO 10

$C_4F_8i = 44.8 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 121.4 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 7.7 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.037 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	1.6	1.60	0.039
4.0	6.2	1.53	0.039
7.0	10.4	1.40	0.038
9.0	13.1	1.35	0.038
13.0	18.0	1.225	0.037
17.0	22.8	1.20	0.038
21.0	27.1	1.075	0.037
26.0	32.0	0.98	0.036
31.0	36.7	0.94	0.037

ENSAYO 11

$C_4F_8i = 41.1 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 82.6 \text{ torr}$

$I_0 = 5.1 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.0315 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
4.0	2.7	0.672	0.030
10.0	6.8	0.683	0.032
17.0	11.5	0.6714	0.034
24.25	15.8	0.593	0.033
31.75	19.9	0.547	0.034
35.75	21.9	0.500	0.033
44.0	25.5	0.436	0.031
48.5	27.3	0.400	0.030
59.5	31.6	0.391	0.032
73.5	35.9	0.307	0.029
81.0	37.8	0.253	0.026

ENSAYO 12

$C_4F_8i = 25.9 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 88.0 \text{ torr}$

$I_0 = 5.0 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.031 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	1.6	0.80	0.032
7.0	5.4	0.76	0.032
10.0	7.6	0.733	0.032
13.0	9.7	0.700	0.032
19.0	13.7	0.667	0.032
25.5	18.0	0.6615	0.035
29.0	19.9	0.543	0.030
32.5	21.6	0.486	0.028
36.0	23.2	0.457	0.028

ENSAYO 13

$C_4F_8i = 27.1 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 118.1 \text{ torr}$

$I_0 = 5.2 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.030 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
4.5	5.2	1.155	0.030
7.5	8.4	1.067	0.030
11.0	12.2	1.086	0.032
15.5	16.6	0.978	0.030
18.0	19.0	0.960	0.031
23.0	23.0	0.800	0.027

ENSAYO 14

$C_4F_8i = 23.3 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 129.4 \text{ torr}$

$I_0 = 5.5 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.0305 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	2.0	1.33	0.030
4.5	5.9	1.30	0.030
8.0	10.6	1.34	0.033
10.0	12.9	1.15	0.029
14.0	17.4	1.125	0.030

ENSAYO 17

$C_4F_8i = 45.6 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 153.8 \text{ torr}$

$I_0 = 7.0 \cdot 10^{16} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.031 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
3.0	5.4	1.80	0.032
4.5	8.0	1.714	0.032
7.5	13.1	1.70	0.033
9.0	15.3	1.47	0.029
13.0	21.2	1.475	0.031
15.0	24.4	1.60	0.035
()	24.7	()	()
19.0	30.0	1.325	0.030
21.0	32.5	1.25	0.030
25.0	37.1	1.15	0.029
29.5	42.1	1.11	0.030

ENSAYO 18

$C_4F_8i = 24.4 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 40.5 \text{ torr}$

$I_0 = 1.26 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.163 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	1.9	1.267	0.163
3.5	4.3	1.20	0.168
5.5	6.4	1.05	0.161
9.5	10.2	0.95	0.166
14.0	13.8	0.80	0.168
20.08	17.8	0.6575	0.171
23.08	19.3	0.500	0.155
27.83	21.3	0.421	0.148
33.08	23.4	0.400	0.165

ENSAYO 19

$C_4F_8i = 19.5 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 69.0 \text{ torr}$

$I_0 = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.171 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	2.9	2.9	0.168
3.0	8.5	2.8	0.179
4.0	11.0	2.5	0.176
5.0	13.2	2.20	0.165
7.0	17.3	2.05	0.167

ENSAYO 20

$C_4F_8i = 15.4 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 50.6 \text{ torr}$

$I_0 = 1.28 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.169 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	3.4	1.70	0.160
3.0	5.1	1.70	0.173
5.0	8.2	1.55	0.170
7.5	11.7	1.40	0.173

ENSAYO 21

$C_4F_8i = 10.5 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 52.9 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 1.28 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.162 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.0	2.0	2.0	0.172
2.0	3.9	1.90	0.173
3.0	5.6	1.70	0.163
4.0	7.1	1.50	0.151
6.0	9.9	1.40	0.152

ENSAYO 22

$C_4F_8i = 13.5 \text{ torr}$

$Cl_{2i} = 52.0 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$I_0 = 1.33 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.170 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
2.0	3.7	1.85	0.167
3.0	5.5	1.80	0.177
4.0	7.1	1.60	0.166
6.0	10.1	1.50	0.168
7.0	11.5	1.40	0.170

ENSAYO 23

$C_4F_8i = 26.9 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 14.4 \text{ torr}$

$I_0 = 1.33 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.1755 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
9.0	2.3	0.255	0.169
16.0	3.8	0.214	0.178
35.0	6.8	0.158	0.183
45.0	7.8	0.100	0.168
76.0	10.2	0.0774	0.196
112.0	11.4	0.033	0.159

ENSAYO 24

$C_4F_8i = 20.4 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 14.2 \text{ torr}$

$I_0 = 1.28 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.1845 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
4.0	1.1	0.275	0.1735
10.0	2.7	0.267	0.197
17.0	4.1	0.200	0.179
24.0	5.2	0.157	0.169
34.0	6.6	0.140	0.186
44.0	7.8	0.120	0.206
58.0	8.9	0.0786	0.176
73.0	9.9	0.0667	0.201
95.0	10.8	0.041	0.172

ENSAYO 25

$C_4F_8i = 29.6 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 13.3 \text{ torr}$

$I_0 = 1.1 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.1185 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
5.0	1.0	0.200	0.139
11.0	1.8	0.133	0.103
31.0	4.2	0.120	0.115
43.0	5.3	0.0917	0.117

ENSAYO 26

$C_4F_8i = 86.1 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 30.3 \text{ torr}$

$I_0 = 1.25 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.160 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
6.0	4.4	0.733	0.157
8.0	5.8	0.700	0.177
14.0	9.0	0.533	0.155
17.0	10.5	0.500	0.171
20.0	11.8	0.433	0.165
24.0	13.2	0.350	0.149
33.0	15.9	0.300	0.153
38.0	17.2	0.260	0.162
50.0	19.5	0.192	0.148
66.0	21.8	0.144	0.152
81.0	23.5	0.113	0.170

ENSAYO 27

$C_4F_8i = 52.7 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1^\circ \text{C}$

$Cl_{2i} = 15.7 \text{ torr}$

$I_0 = 1.24 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.161 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
4.08	1.2	0.294	0.159
9.08	2.6	0.280	0.174
24.08	5.6	0.200	0.161
34.08	7.1	0.150	0.167
44.08	8.1	0.100	0.138
56.08	9.2	0.092	0.156
71.08	10.2	0.087	0.195
156.08	13.3	0.033	0.141

ENSAYO 30

$C_4F_8i = 25.2 \text{ torr}$

$T = 30.8 \pm 0.1^\circ \text{C}$

$Cl_{2i} = 48.8 \text{ torr}$

$I_0 = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.163 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
1.5	2.4	1.60	0.156
3.0	4.8	1.60	0.169
4.5	7.0	1.467	0.167
5.25	8.0	1.33	0.161

ENSAYO 42

$C_4F_8i = 40.4 \text{ torr}$

$T = 80.5 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 61.8 \text{ torr}$

$I_0 = 1.14 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.597 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
0.5	4.5	9.0	0.678
1.0	8.3	7.6	0.638
2.0	14.7	6.4	0.620
3.0	19.9	5.2	0.605
3.5	22.1	4.4	0.583
4.5	25.9	3.8	0.564
5.5	29.5	3.6	0.623
6.5	32.5	3.0	0.604
7.5	34.9	2.4	0.554
8.0	36.0	2.2	0.560
8.5	37.0	2.0	0.540

ENSAYO 43

$C_4F_8i = 33.8 \text{ torr}$

$T = 80.5 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

$Cl_{2i} = 36.0 \text{ torr}$

$I_0 = 1.16 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$

$k' = 0.587 \text{ min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$ (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\Delta p / \Delta t$ (torr/min)	k' (min^{-1})
0.5	1.8	3.6	0.597
1.5	5.1	3.3	0.612
2.5	8.1	3.0	0.648
3.0	9.3	2.4	0.579
4.5	12.8	2.33	0.644
5.0	13.7	1.80	0.570
6.0	15.4	1.70	0.588
7.5	17.7	1.53	0.614
9.0	19.5	1.20	0.568
10.0	20.6	1.10	0.593
12.5	22.9	0.92	0.587
14.5	24.2	0.65	0.507

ENSAYO 15

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.0335 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.0017$
 vel.sector = 10 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 0.98 \pm 0.03$
 $I_0 = 5.3 \cdot 10^{16}$ cuantos / min $P_{Cl_2 i} = 143.3 \text{ torr}$ $P_{C_4F_8 i} = 44.1 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{es} (torr/min)	$v_{es}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{ar} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{og})^{1/2} t_{il}$
2.0	1.9	142.35	0.95
2.0	3.5	140.6	0.80
2.0	5.0	139.05	0.75
1.0	6.8	137.4	1.80
2.0	9.9	134.95	1.55
1.0	11.4	132.65	1.50
3.0	16.0	129.6	1.53
4.0	21.5	124.55	1.375
5.0	24.6	120.25	...	1.353	...	0.62	0.92	-4.51
3.0	26.4	117.8	...	1.313	...	0.60	0.915	-4.515
6.0	29.9	115.15	...	1.27	...	0.583	0.92	-4.52
7.0	33.8	111.45	...	1.21	...	0.557	0.92	-4.53

ENSAYO 28

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.171 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.009$
 vel.sector = 1 rpm sector : con dos aberturas $\text{PC}_{4\text{F}_8\text{I}} = 31.0 \text{ torr}$
 $I_0 = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$ $\text{PCl}_{2\text{I}} = 45.6 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{SS} (torr/min)	$v_{\text{SS}}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{SR} (torr/min)	v_{CS} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{\text{fl}}$
2.0	3.1	44.05	1.55
2.0	6.1	41.0	1.50
2.0	8.4	38.35	1.15
6.0	10.8	36.0	...	1.157	...	0.40	0.69	-3.055
8.0	13.6	33.4	...	1.035	...	0.35	0.68	-3.07
4.0	14.9	31.35	...	0.941	...	0.325	0.69	-3.08
()	15.8	30.25
3.0	18.3	28.55	0.833
3.0	20.5	26.2	0.733
15.0	23.1	23.8	...	0.624	...	0.173	0.56	-3.14
15.0	25.7	21.2	...	0.525	...	0.173	0.66	-3.17
19.0	28.6	18.45	...	0.426	...	0.1523	0.715	-3.20

ENSAYO 29

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $k' = 0.157 \text{ min}^{-1}$
 $\sigma_n = 0.01$
 vel.sector = 1 rpm
 sector : con dos aberturas
 $I_o = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$
 $PCl_{2i} = 61.8 \text{ torr}$
 $PCl_{2i} = 34.7 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o g)^{1/2} t_{il}$
1.5	3.5	60.05	2.33
1.5	6.5	56.8	2.0
0.75	7.9	54.6	1.87
6.0	11.8	51.95	...	1.831	...	0.65	0.71	-3.01
6.0	15.3	48.25	...	1.64	...	0.583	0.71	-3.03
3.0	16.9	45.7	...	1.513	...	0.533	0.705	-3.04
3.0	18.2	44.25	...	1.442	...	0.433	0.60	-3.05
1.0	19.8	42.8	1.60
1.0	21.1	41.35	1.30
2.0	23.6	39.45	1.25
2.25	26.0	37.0	1.07
2.75	28.5	34.55	0.909
13.0	32.5	31.3	...	0.861	...	0.308	0.72	-3.12

ENSAYO 31

T = 30.8 ± 0.1 °C

vel.sector = 6 rpm

I_o = 1.4 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.172 min⁻¹

sector : con dos aberturas

P_{Cl₂1} = 76.8 torr

σ_n = 0.002

ρ_∞ = 1.02 ± 0.03

P_{C₄F₈1} = 38.6 torr

Δt (min)	Σ Δ p (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{sb} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I _o g) ^{1/2} t ₁₁
0.5	1.8	75.9	3.6	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	3.5	74.15	3.4	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	6.7	71.7	3.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	8.4	69.25	•••	•••	1.7	•••	•••	•••
1.0	9.9	67.65	•••	•••	1.5	•••	•••	•••
2.0	12.6	65.55	•••	•••	1.35	•••	•••	•••
1.0	15.3	62.85	2.7	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	17.8	60.25	2.5	•••	•••	•••	•••	•••
1.08	20.3	57.75	2.31	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	21.4	55.95	2.2	•••	•••	•••	•••	•••
4.5	25.4	53.4	•••	2.086	•••	•••	•••	•••
3.0	27.8	50.20	•••	1.903	•••	0.889	0.85	-3.75
4.5	31.1	47.35	•••	1.745	•••	0.800	0.84	-3.76
4.0	33.8	44.35	•••	1.583	•••	0.733	0.84	-3.77
						0.675	0.85	-3.79

ENSAYO 32

T = 30.8 ± 0.1 °C

vel.sector = 10 rpm

I_o = 1.3 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.160 min⁻¹

sector : con dos aberturas

P_{Cl₂i} = 64.4 torr

σ_n = 0.012

ρ_{cs} = 0.975 ± 0.03

P_{C₄F₈i} = 36.8 torr

Δt (min)	Σ Δ p (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I _o g) ^{1/2} t _{fl}
1.0	2.7	63.05	2.7	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	5.2	60.45	2.5	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	7.7	57.95	2.5	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	8.8	56.15	2.2	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	12.0	54.0	•••	2.040	•••	1.07	1.05	-3.985
2.0	13.9	51.45	•••	1.898	•••	0.95	1.00	-3.995
2.5	16.1	49.4	•••	1.787	•••	0.88	0.985	-4.00
3.0	18.5	47.1	•••	1.664	•••	0.80	0.96	-4.01
()	20.4	44.95	•••	•••	•••	•••	•••	•••
2.25	23.5	42.45	1.378	•••	•••	•••	•••	•••
0.75	24.5	40.4	1.33	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	25.7	39.3	1.2	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	26.8	38.15	1.1	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	28.0	37.0	•••	•••	0.60	•••	•••	•••

Continuación ENSAYO 32

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{CB} (torr/min)	ρ	$\log(I_{0E})^{1/2} t_{11}$
2.0	29.1	35.85	0.55
2.0	30.0	34.85	0.45
1.0	31.1	33.85	1.1
1.0	32.1	32.8	1.0
1.0	32.9	31.9	0.8
4.0	34.5	30.7	0.4

ENSAYO 33

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.160 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.012$
 $\text{vel.sector} = 10 \text{ rpm}$ **sector : con dos aberturas** $\rho_\infty = 1.01 \pm 0.03$
 $I_o = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$ $P_{Cl_2i} = 67.3$ $P_{C_4F_8i} = 38.3 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o g)^{1/2} t_{il}$
1.0	3.0	65.8	3.0
0.5	4.4	63.6	2.8
0.5	5.7	62.25	2.6
0.5	6.8	61.05	2.2
2.0	9.1	59.35	...	2.425	...	1.15	0.95	-3.95
3.0	12.4	56.55	...	2.257	...	1.10	0.975	-3.96
1.5	15.8	53.2	2.27
1.017	17.8	50.5	1.967
3.0	20.3	48.25	...	1.783	...	0.833	0.935	-3.995
1.25	21.3	46.5	...	1.687	...	0.80	0.995	-4.00
3.75	24.1	44.6	...	1.586	...	0.747	0.94	-4.01
1.5	26.2	42.15	1.40
1.5	28.3	40.05	1.40
2.5	30.0	38.15	...	0.68
2.5	31.4	36.6	...	0.56
2.0	33.5	34.85	1.05
2.0	35.4	32.85	0.95

ENSAYO 34

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.170 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.015$
 vel. motor = 60 rpm sector : con una abertura
 $I_o = 1.37 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2 1} = 71.9$ torr $P_{Cl_2 1} = 37.3$ torr

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{SS} (torr/min)	v_{SS} (calc.) (torr/min)	v_{SR} (torr/min)	v_{CS} (torr/min)	ρ	$\log(I_o g)^{1/2} t_{11}$
1.5	4.8	69.5	3.2
1.0	7.4	65.8	2.6
3.0	11.3	62.55	...	2.614	...	1.3	0.995	-4.42
1.0	12.5	60.0	...	2.458	...	1.2	0.98	-4.43
()	13.5	58.9
1.0	16.0	57.15	2.5
1.0	18.3	54.75	2.3
0.5	19.4	53.05	2.2
()	20.0	52.2
1.0	20.9	51.45	...	1.821	...	0.90	0.99	-4.49
3.75	24.1	49.4	...	1.714	...	0.853	1.00	-4.50
5.0	28.0	45.85	...	1.534	...	0.780	1.02	-4.515
1.5	30.3	42.75	1.53
1.5	32.2	40.65	1.27
2.25	34.6	38.5	1.07

ENSAYO 35

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.1694 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.012$
 vel.sector = 60 rpm sector : con una abertura
 $I_0 = 1.36 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 66.0$ torr $P_{C_4F_8} = 36.5$ torr

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
0.5	1.4	65.3	2.8	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	2.7	63.25	2.7	•••	•••	•••	•••	•••
1.08	6.8	60.55	2.49	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	7.9	58.65	2.2	•••	•••	•••	•••	•••
2.0	10.1	57.0	•••	2.267	•••	•••	•••	•••
4.0	14.0	53.95	•••	2.089	•••	1.1	0.97	-4.44
1.017	15.9	51.05	1.87	•••	•••	0.975	0.935	-4.45
0.5	16.8	49.65	1.80	•••	•••	•••	•••	•••
2.5	21.2	47.0	1.76	•••	•••	•••	•••	•••
3.25	23.7	43.55	•••	•••	•••	•••	•••	•••
2.5	25.4	41.45	•••	1.519	•••	0.769	1.01	-4.50
2.5	27.0	39.8	•••	1.411	•••	0.680	0.965	-4.51
()	27.5	38.75	•••	1.328	•••	0.640	0.965	-4.52
0.83	28.7	37.9	1.44	•••	•••	•••	•••	•••
1.66	30.7	36.3	1.20	•••	•••	•••	•••	•••
0.83	31.6	34.85	1.08	•••	•••	•••	•••	•••
1.83	33.2	33.6	0.873	•••	•••	•••	•••	•••

ENSAYO 36

T = 30.8 ± 0.1 °C

vel.sector = 6 rpm

I_o = 1.3 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.168 min⁻¹

sector : con una abertura

PCl₂ = 59.1 torr

σ_n = 0.013

PC₄F₈ = 38.8 torr

Δ t (min)	Δ p (torr)	\bar{p}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	p	log(I _o g) ^{1/2} t _{il}
1.5	4.0	57.1	2.67	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	6.0	54.1	2.0	•••	•••	•••	•••	•••
0.5	7.0	52.6	2.0	•••	•••	•••	•••	•••
6.0	11.4	49.9	•••	1.843	•••	0.733	0.80	-3.47
4.0	14.0	46.4	•••	1.654	•••	0.65	0.79	-3.49
4.0	16.4	43.9	•••	1.523	•••	0.60	0.79	-3.50
8.0	20.8	40.3	•••	1.341	•••	0.55	0.82	-3.52
2.0	23.1	37.15	1.15	•••	•••	•••	•••	•••
1.0	24.2	35.45	1.1	•••	•••	•••	•••	•••
4.0	27.9	33.05	0.925	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	30.5	29.9	0.867	•••	•••	•••	•••	•••
3.5	33.0	27.35	0.714	•••	•••	•••	•••	•••

ENSAYO 37

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.169 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.005$
 vel. sector = 6 rpm sector : con una abertura $\rho_\infty = 1.01 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.35 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 72.0$ torr $P_{C_4F_8} = 61.3$ torr

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	v_{ss} (calc.) (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 \cdot g)^{1/2} t_{11}$
3.0	3.3	70.35	...	3.092	...	1.1	0.71	-3.40
2.0	5.4	67.65	...	2.918	...	1.05	0.72	-3.405
1.0	6.3	66.15	...	2.822	...	0.9	0.64	-3.41
1.583	10.5	63.6	2.66
0.5	11.8	60.85	2.60
1.5	15.5	58.35	2.47
0.5	16.6	55.95	2.2
5.0	20.4	53.5	...	2.059	...	0.760	0.74	-3.45
3.0	22.7	50.45	...	1.887	...	0.767	0.81	-3.47
4.583	25.6	47.85	...	1.744	...	0.633	0.73	-3.48
0.75	26.8	45.8	1.60
1.5	29.1	44.05	1.53
0.75	30.2	42.35	1.47
1.5	32.2	40.8	1.33

Continuación ENSAYO 37

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{og})^{1/2} t_{il}$
1.5	34.1	38.85	1.27	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
3.08	36.0	36.95	• • •	• • •	0.616	• • •	• • •	• • •
()	37.4	35.3	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.0	38.5	34.05	• • •	• • •	0.55	• • •	• • •	• • •
1.0	39.0	33.25	• • •	• • •	0.50	• • •	• • •	• • •
1.0	40.0	32.5	1.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
3.0	42.9	30.55	0.967	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

ENSAYO 38

$T = 30.8 \pm 0.1^\circ\text{C}$ $k' = 0.167 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.0045$
 vel.sector = 10 rpm sector : con una abertura
 $I_0 = 1.3 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 67.0 \text{ torr}$ $P_{C_4F_8} = 41.0 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
1.0	1.2	66.4	...	2.808	...	1.2	0.855	-3.635
3.17	4.7	64.05	...	2.662	...	1.105	0.83	-3.64
5.0	9.8	59.75	...	2.401	...	1.02	0.85	-3.66
1.0	12.0	56.1	2.2
0.5	13.1	54.45	2.2
1.0	15.1	52.9	2.0
1.583	18.1	50.4	1.90
4.0	21.0	47.45	...	1.704	...	0.725	0.85	-3.71
6.0	25.1	43.95	...	1.520	...	0.683	0.90	-3.72
1.5	26.1	41.4	...	1.391	...	0.667	0.96	-3.735
1.5	28.0	39.95	1.27
1.5	29.8	38.1	1.20
2.0	32.1	36.05	1.15
2.0	34.1	33.9	1.0
2.0	36.0	31.95	0.95

ENSAYO 39

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.176 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.0045$
 vel.sector = 10 rpm sector : con una abertura
 $I_o = 1.5 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 62.9$ torr $P_{C_4F_8} = 37.1$ torr

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o G)^{1/2} t_{il}$
2.0	2.2	61.8	...	2.650	...	1.1	0.83	-3.63
2.0	4.2	59.7	...	2.518	...	1.0	0.795	-3.64
2.0	6.1	57.75	...	2.396	...	0.95	0.79	-3.64
1.0	7.0	56.35	...	2.310	...	0.90	0.78	-3.65
2.0	8.7	55.05	...	2.232	...	0.85	0.76	-3.65
()	9.3	53.9
1.0	11.4	52.55	2.1
1.583	14.6	49.9	2.02
1.0	16.4	47.4	1.80
1.0	18.1	45.65	1.70
0.5	18.9	44.4	1.60
4.5	21.6	42.65	...	1.527	...	0.60	0.79	-3.71
6.0	25.0	39.6	...	1.367	...	0.567	0.83	-3.72
1.5	26.8	37.0	1.20
2.417	29.4	34.8	1.08
0.917	30.2	33.1	1.07
1.0	31.2	32.2	1.0

ENSAYO 40

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.1725 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.009$
 vel.sector = 60 rpm sector : con dos aberturas
 $I_0 = 1.4 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2 i} = 64.8 \text{ torr}$ $P_{C_4F_8 i} = 42.6 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
2.0	2.8	63.4	. . .	2.702	. . .	1.4	1.04	-4.71
2.0	5.3	60.75	. . .	2.536	. . .	1.25	0.99	-4.72
1.0	6.5	58.9	. . .	2.422	. . .	1.20	0.99	-4.73
3.017	10.0	56.55	. . .	2.280	. . .	1.16	1.01	-4.735
0.5	11.1	54.25	2.2
1.0	13.2	52.65	2.1
1.0	15.0	50.7	1.80
1.0	16.9	48.85	1.90
1.5	19.6	46.55	1.80
2.0	21.1	44.45	. . .	1.566	. . .	0.75	0.96	-4.79
3.0	23.3	42.6	. . .	1.470	. . .	0.733	1.00	-4.80
4.5	26.2	40.05	. . .	1.341	. . .	0.644	0.96	-4.815
()	26.9	38.25
0.75	27.8	37.45	1.20
2.25	30.5	35.65	1.20
5.0	34.9	32.1	0.88
1.5	36.2	29.25	0.867

ENSAYO 41

$T = 80.5 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.590 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.018$
 vel.sector = 6 rpm sector : con dos aberturas $P_{C_4F_8i} = 45.0 \text{ torr}$
 $I_o = 1.1 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$ $P_{Cl_2i} = 49.7 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	p	$\log(I_o \cdot g)^{1/2} t_{il}$
1.5	4.0	47.7	. . .	5.624	. . .	2.67	0.95	-3.85
0.75	6.0	44.7	. . .	5.105	. . .	2.67	1.04	-3.87
2.25	10.8	41.3	. . .	4.537	. . .	2.13	0.94	-3.88
2.25	14.8	36.9	. . .	3.835	. . .	1.78	0.93	-3.91
()	17.2	33.7
1.0	20.1	31.05	2.9
1.0	22.7	28.3	2.6
0.5	23.9	26.4	2.4
0.5	25.0	25.25	2.2
1.0	26.9	23.75	1.9
1.0	28.6	21.95	1.7
0.75	29.8	20.5	1.6
1.5	32.0	18.8	1.47

ENSAYO 44

$T = 80.5 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.631 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.035$
 vel. sector = 6 rpm sector : con dos aberturas
 $I_0 = 1.3 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 40.4 \text{ torr}$ $P_{CF_4} = 36.7 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
2.0	4.0	38.4	•••	4.351	•••	2.0	0.92	-3.87
1.0	5.8	35.5	•••	3.870	•••	1.8	0.93	-3.89
3.0	10.4	32.3	•••	3.361	•••	1.53	0.91	-3.91
2.0	13.4	28.5	•••	2.788	•••	1.50	(1.08)	-3.935
1.0	14.7	26.35	•••	2.480	•••	1.30	(1.05)	-3.95
0.5	15.9	25.1	2.4	•••	•••	•••	•••	•••
()	16.7	24.1	•••	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	19.8	22.15	2.07	•••	•••	•••	•••	•••
1.917	22.7	19.15	1.51	•••	•••	•••	•••	•••
1.5	24.6	16.75	1.27	•••	•••	•••	•••	•••
2.25	26.9	14.65	1.02	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	29.3	12.3	0.80	•••	•••	•••	•••	•••
8.33	33.1	9.2	0.456	•••	•••	•••	•••	•••

ENSAYO 45

T = 80.5 ± 0.1 °C

vel.sector = 6 rpm

I₀ = 1.2 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.603 min⁻¹

sector : con una abertura

PCl₂ = 52.7 torr

σ_n = 0.028

PCl₂F₈ = 36.0 torr

Δt (min)	Σ ΔP (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I ₀ g) ^{1/2} t ₁₁
2.0	4.9	50.25	• • •	6.21	• • •	2.45	0.79	-3.53
2.0	9.4	45.55	• • •	5.365	• • •	2.25	0.84	-3.55
1.0	11.4	42.3	• • •	4.805	• • •	2.0	0.83	-3.57
2.0	15.1	39.45	• • •	4.330	• • •	1.85	0.855	-3.58
1.0	17.0	36.65	• • •	3.879	• • •	(1.9)	(0.98)	-3.60
0.5	18.8	34.80	3.6	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	21.9	32.35	3.1	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	23.4	30.05	3.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	26.1	27.95	2.7	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	27.3	26.0	2.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	28.3	24.9	2.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

ENSAYO 46

T = 80.5 ± 0.1 °C

vel.sector = 10 rpm

I_o = 1.4 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.658 min⁻¹

sector : con una abertura

P_{Cl₂i} = 54.3 torr

σ_n = 0.043

P_{C₄F₈i} = 38.0 torr

Δt (min)	Σ Δp (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I _o g) ^{1/2} t ₁₁
1.0	3.1	52.75	• • •	7.285	• • •	3.1	0.85	-3.71
2.0	8.7	48.4	• • •	6.409	• • •	2.8	0.87	-3.72
1.0	11.2	44.35	• • •	5.626	• • •	2.5	0.89	-3.74
3.0	17.4	40.0	• • •	4.824	• • •	2.07	0.86	-3.765
1.0	19.2	36.0	• • •	4.122	• • •	1.80	0.87	-3.79
1.0	20.8	34.3	• • •	3.835	• • •	1.60	0.835	-3.80
1.0	24.0	31.9	3.2	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	27.1	28.75	3.1	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	28.5	26.5	2.8	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	30.9	24.6	2.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
()	31.6	23.05	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.25	33.8	21.6	1.76	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

ENSAYO 47

T = 80.5 ± 0.1 °C

k' = 0.621 min⁻¹

σ_n = 0.016

vel.sector = 10 rpm

sector : con una abertura

I₀ = 1.2 10¹⁸ cuantos / min

P_{Cl₂1} = 52.1 torr

P_{C₄F₈1} = 36.0 torr

Δ t (min)	Σ Δ p (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I ₀ g) ^{1/2} t ₁₁
3.0	7.5	48.35	. . .	6.019	. . .	2.5	0.83	-3.75
2.0	12.3	42.10	. . .	4.912	. . .	(2.4)	(0.98)	-3.78
2.0	16.0	37.85	. . .	4.191	. . .	1.85	0.88	-3.80
2.0	19.2	34.4	. . .	3.634	. . .	1.60	0.88	-3.82
0.5	20.9	31.95	3.4
0.58	22.6	30.25	2.91
0.58	24.2	28.60	2.74
0.58	25.4	27.2	(2.06)
0.58	26.8	25.9	2.40
0.75	28.4	24.4	2.13

ENSAYO 48

$T = 80.5 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.597 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.042$
 vel.sector = 1 rpm sector : con una abertura
 $I_0 = 1.14 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$ $P_{Cl_2} = 41.8 \text{ torr}$ $P_{C_4F_8} = 38.1 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
2.0	2.7	40.45	. . .	4.452	. . .	1.35	0.61	-2.80
1.0	4.0	38.45	. . .	4.128	. . .	1.3	0.63	-2.815
3.0	7.5	36.05	. . .	3.749	. . .	1.17	0.62	-2.83
0.55	9.4	33.35	3.45
0.50	11.0	31.60	3.2
0.50	12.5	30.05	3.0
1.08	15.5	27.8	2.77
0.5	16.6	25.75	2.2
1.25	19.1	23.95	2.0
0.75	20.2	22.15	1.47
15.0	26.7	18.35	. . .	1.367	. . .	0.433	0.63	-2.97
1.0	27.7	14.6	1.0
1.0	28.6	13.65	0.9
1.5	29.4	12.80	(0.53)
3.5	31.6	11.3	0.629
5.0	34.0	9.0	0.480

ENSAYO 49

$T = 80.5 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.610 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.046$
 vel.sector = 1 rpm sector : con una abertura
 $I_0 = 1.2 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2 1} = 43.30 \text{ torr}$ $P_{C_4F_8 1} = 41.6 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
1.0	1.5	42.55	. . .	4.902	. . .	1.5	0.61	-2.78
1.0	2.9	41.10	. . .	4.655	. . .	1.4	0.60	-2.79
3.0	6.5	38.60	. . .	4.239	. . .	1.20	0.57	-2.805
1.0	10.4	34.85	3.9
0.5	12.1	32.05	3.4
0.583	13.9	30.3	3.09
0.5	15.4	28.65	3.0
0.5	16.7	27.25	2.6
1.0	19.1	25.4	2.4
4.0	21.5	23.0	. . .	1.956	. . .	0.60	0.61	-2.92
2.0	22.6	21.25	. . .	1.783	. . .	0.55	0.63	-2.93
8.0	26.4	18.8	. . .	1.447	. . .	0.475	0.66	-2.96
10.0	29.8	15.2	. . .	1.053	. . .	0.340	0.65	-3.01
2.0	31.3	12.75	0.75
1.0	32.0	11.65	0.70
1.5	32.9	10.85	0.60
4.0	34.7	9.5	0.45
3.0	35.8	8.05	0.367

ENSAYO 50

T = 30.8 ± 0.1°C

vel.sector = 1 rpm

I_o = 1.2 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.159 min⁻¹

sector : con una abertura

P_{Cl₂i} = 76.8 torr

σ_n = 0.012

P_{C₄F₈i} = 43.6 torr

Δt (min)	Σ Δ p (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I _o g) ^{1/2} t _{il}
3.0	2.8	75.4	• • •	3.227	• • •	0.933	0.58	-2.63
4.0	6.1	72.35	• • •	3.036	• • •	0.825	0.545	-2.64
4.0	9.4	69.05	• • •	2.833	• • •	0.825	0.58	-2.65
6.0	13.9	65.15	• • •	2.599	• • •	0.750	0.58	-2.66
1.0	16.3	61.7	2.4	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	18.6	59.35	2.3	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.55	22.0	56.5	2.19	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.5	25.2	53.2	2.13	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
0.5	26.2	51.1	2.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
4.0	28.3	49.55	• • •	1.73	• • •	0.525	0.61	-2.72
10.0	33.2	46.05	• • •	1.551	• • •	0.490	0.63	-2.73
2.0	35.6	42.4	1.20	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
3.0	39.1	39.45	1.17	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.0	41.1	36.7	1.0	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.0	42.0	35.25	0.9	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

ENSAYO 51

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $k' = 0.160 \text{ min}^{-1}$
 $\sigma_n = 0.007$
 $\text{vel. sector} = 1 \text{ rpm}$
 $\rho_\infty = 0.97 \pm 0.03$
 $I_o = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$
 $\text{sector : con una abertura}$
 $\rho_{Cl_2} = 57.5 \text{ torr}$
 $\rho_{C_4F_8} = 45.8 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_o g)^{1/2} t_{11}$
5.0	3.0	56.0	...	2.087	...	0.60	0.575	-2.99
8.0	7.3	52.35	...	1.888	...	0.5375	0.57	-3.005
1.75	10.4	48.65	1.77
1.5	12.6	46.0	1.47
1.5	14.8	43.8	1.47
6.0	17.3	41.45	...	1.334	...	0.417	0.625	-3.055
9.0	20.6	38.55	...	1.197	...	0.367	0.61	-3.07
6.0	22.3	36.05	...	1.083	...	(0.283)	(0.525)	-3.08
2.0	24.4	34.15	1.05
1.0	25.3	32.65	0.9
2.0	27.0	31.35	0.85
2.5	29.1	29.45	0.84
1.25	30.0	27.95	0.720
2.5	30.8	27.1	0.320
8.5	33.4	25.4	0.306
4.0	35.3	23.15	0.475
5.0	37.7	21.0	0.480

ENSAYO 52

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.160 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.005$
 vel.sector = 1 rpm sector : con dos aberturas
 $I_0 = 1.2 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 34.1$ torr $P_{C_4F_8i} = 21.9$ torr

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{er} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
11.0	3.2	32.5	. . .	0.9255	. . .	0.291	0.63	-3.11
10.0	5.7	29.65	. . .	0.8071	. . .	0.250	0.62	-3.13
20.0	10.1	26.2	. . .	0.671	. . .	0.220	0.656	-3.154
1.5	11.5	23.3	(0.933)
1.5	12.3	22.2	0.533
3.25	13.9	21.0	0.492
2.0	14.8	19.75	0.450
2.25	15.7	18.85	0.400
5.25	17.5	17.5	0.343
3.0	18.5	16.1	0.333

ENSAYO 53

T = 30.8 ± 0.1 °C

vel.sector = 1 rpm

I_o = 1.2 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.157 min⁻¹

sector : con dos aberturas

PCl₂1 = 41.5 torr

σ_n = 0.002

PC₄F₈1 = 22.2 torr

Δt (min)	Σ Δ p (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I _o g) ^{1/2} t ₁₁
11.0	4.5	39.25	. . .	1.208	. . .	0.409	0.68	-3.07
8.0	7.3	35.6	. . .	1.044	. . .	0.350	0.67	-3.095
8.0	10.1	32.8	. . .	0.924	. . .	(0.350)	(0.75)	-3.11
4.0	13.3	29.8	0.80
1.67	14.5	27.6	0.720
1.5	15.5	26.5	0.667
3.83	17.8	24.85	0.600
4.08	20.0	22.6	0.539

ENSAYO 54

T = 30.8 ± 0.1 °C

vel.sector = 0.2 rpm

I_o = 1.2 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.1575 min⁻¹

sector : con una abertura

P_{Cl₂1} = 50.0 torr

σ_n = 0.006

P_{C₄F₈i} = 27.8 torr

Δt (min)	Σ Δp (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I _o g) ^{1/2} t ₁₁
10.0	4.1	47.95	. . .	1.629	. . .	0.410	0.505	-2.03
10.0	7.7	44.1	. . .	1.438	. . .	0.360	0.50	-2.05
10.0	10.9	40.7	. . .	1.276	. . .	0.320	0.50	-2.07
15.0	15.3	36.9	. . .	1.102	. . .	0.293	0.53	-2.09
2.5	17.6	33.55	0.920
4.0	20.9	30.75	0.825
5.0	24.6	27.25	0.740

ENSAYO 55

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.1475 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.002$
 vel.sector = 0.2 rpm sector : con dos aberturas $\rho_{\infty} = 0.97 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.0 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 70.9 \text{ torr}$ $PC_{4F_8} = 41.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 E)^{1/2} t_{11}$
2.5	1.8	70.0	• • •	2.679	• • •	0.72	0.54	-2.28
5.0	5.3	67.35	• • •	2.530	• • •	0.70	0.55	-2.29
()	6.2	65.15	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
5.0	9.2	63.2	• • •	2.302	• • •	0.60	0.52	-2.30
12.0	15.0	58.8	• • •	2.068	• • •	0.483	0.47	-2.32
10.0	19.7	53.55	• • •	1.800	• • •	0.470	0.52	-2.34
5.0	21.9	50.1	• • •	1.630	• • •	0.440	0.54	-2.35
()	22.4	48.75	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.83	26.5	46.45	1.45	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
3.0	30.4	42.45	1.30	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
3.0	33.7	38.85	1.1	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
5.0	36.0	36.05	• • •	• • •	0.460	• • •	• • •	• • •
6.17	38.8	33.5	• • •	• • •	0.454	• • •	• • •	• • •

ENSAYO 56

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $k' = 0.1525 \text{ min}^{-1}$
 $\sigma_n = 0.009$
 vel. sector = 1 rpm
 sector : con una abertura
 $I_0 = 1.1 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$
 $\bar{P}_{Cl_2} = 55.4 \text{ torr}$
 $P_{C_4F_8} = 42.5 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cb} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{11}$
6.0	3.5	53.65	. . .	1.865	. . .	0.583	0.63	-2.72
6.0	6.6	50.35	. . .	1.697	. . .	0.517	0.61	-2.73
11.0	11.6	46.3	. . .	1.498	. . .	0.454	0.61	-2.75
12.0	16.2	41.5	. . .	1.272	. . .	0.383	0.605	-2.77
1.0	17.5	38.55	1.3
2.5	20.1	36.6	1.04
3.0	22.9	33.9	0.933
3.5	25.8	31.05	0.829
4.0	28.7	28.15	0.725
4.5	31.4	25.35	0.60
5.0	34.0	22.7	0.52
6.0	36.4	20.2	0.40
8.0	39.1	17.65	0.3375

ENSAYO 57

T = 30.8 ± 0.1 °C

vel.sector = 1 rpm

I₀ = 1.14 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.155 min⁻¹

sector : con dos aberturas

P_{Cl₂1} = 53.3 torr

σ_n = 0.003

P_{C₄F₈1} = 35.6 torr

Δt (min)	Γ Δp (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{SB} (torr/min)	v _{SB} (calc.) (torr/min)	v _{SR} (torr/min)	v _{CS} (torr/min)	ρ	log(I ₀ g) ^{1/2} t ₁₁
7.0	4.3	51.15	. . .	1.763	. . .	0.614	0.70	-3.025
5.0	7.0	47.65	. . .	1.587	. . .	0.540	0.68	-3.04
8.5	11.0	44.3	. . .	1.424	. . .	0.470	0.66	-3.055
6.5	14.0	40.8	. . .	1.259	. . .	0.4615	0.73	-3.07
7.0	16.7	37.95	. . .	1.130	. . .	0.386	0.68	-3.09
2.5	19.3	35.3	1.04
3.5	22.4	32.45	0.886
4.0	25.4	29.4	0.750
2.0	26.8	27.2	0.70
4.5	29.6	25.1	0.622
5.0	32.2	22.4	0.520
5.5	34.5	19.95	0.418

ENSAYO 58

T = 30.8 ± 0.1 °C

vel.sector = 6 rpm

I_o = 1.1 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.154 min⁻¹

sector : con una abertura

P_{Cl₂} = 62.2 torr

σ_n = 0.008

P_{C₄F₈} = 36.2 torr

Δt (min)	ΔP (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	p	log(I _o g) ^{1/2} t ₁₁
5.0	4.1	60.15	. . .	2.230	. . .	0.82	0.735	-3.47
2.0	5.7	57.3	. . .	2.075	. . .	0.80	0.77	-3.48
6.0	10.2	54.25	. . .	1.913	. . .	0.75	0.785	-3.49
1.0	11.9	51.15	1.7
2.0	15.1	48.7	1.6
2.0	18.3	45.5	1.6
2.0	21.0	42.55	1.35
3.0	24.3	39.55	1.1
3.0	27.4	36.35	1.03
1.5	28.9	34.05	1.0
16.0	33.9	30.8	. . .	0.823	. . .	0.3125	0.76	-3.61

ENSAYO 59

T = 30.8 ± 0.1 °C

vel.sector = 6 rpm

I_o = 1.1 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.151 min⁻¹

sector : con dos aberturas

PCl₂ = 66.1 torr

σ_n = 0.007

PC₄F₈ = 36.7 torr

Δt (min)	Σ Δp (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{gs} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I _o g) ^{1/2} t ₁₁
4.25	4.6	63.8	. . .	2.393	. . .	1.082	0.905	-3.77
3.0	7.6	60.0	. . .	2.185	. . .	1.0	0.915	-3.78
5.5	12.4	56.1	. . .	1.977	. . .	0.873	0.88	-3.79
1.5	15.0	52.4	1.73
0.75	16.3	50.45	1.733
1.0	18.0	48.95	1.70
2.0	21.0	46.6	1.50
2.0	23.6	43.8	1.30
1.0	24.8	41.9	1.20
3.0	28.3	39.55	1.17
1.5	30.0	36.95	1.13

ENSAYO 60

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$

vel.sector = 10 rpm

$I_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$ cuantos / min

$k' = 0.152 \text{ min}^{-1}$

sector : con una abertura

$P_{Cl_2} = 59.1 \text{ torr}$

$\sigma_n = 0.005$

$P_{C_4F_8} = 40.9 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{fl}$
5.0	4.3	56.95	. . .	2.035	. . .	0.860	0.845	-3.71
6.0	9.0	52.45	. . .	1.801	. . .	0.783	0.87	-3.725
8.0	14.4	47.4	. . .	1.549	. . .	0.675	0.87	-3.75
2.0	15.6	44.10	. . .	1.391	. . .	0.600	0.86	-3.76
2.0	18.2	42.2	1.30
2.5	21.3	39.35	1.24
3.0	24.4	36.25	1.03
3.0	27.2	33.3	0.933
5.0	30.9	30.05	0.740
2.0	32.3	27.5	0.70
4.0	34.7	25.6	0.60

ENSAYO 61

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.1505 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.006$
 vel.sector = 0.2 rpm sector : con dos aberturas $\rho_\infty = 1.03 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $PCl_{2i} = 66.9 \text{ torr}$ $PC_{4F_8i} = 40.4 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	$\bar{P}Cl_2$ (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{i1}$
10.0	6.4	63.7	. . .	2.375	. . .	0.64	0.54	-2.29
7.5	10.7	58.35	. . .	2.085	. . .	0.573	0.55	-2.31
2.5	12.0	55.55	. . .	1.938	. . .	0.520	0.54	-2.32
10.0	16.8	52.50	. . .	1.782	. . .	0.480	0.54	-2.33
1.0	18.4	49.3	1.6
1.0	19.9	47.75	1.5
2.0	22.9	45.5	1.5
2.0	25.6	42.65	1.35
3.0	28.9	39.65	1.1
3.0	32.1	36.4	1.07
()	33.3	34.2
3.0	34.7	32.9	0.467
3.5	36.2	31.45	0.429
3.5	37.6	30.0	0.40

ENSAYO 62

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$
 $\sigma_n = 0.006$
 $k' = 0.152 \text{ min}^{-1}$
 $\text{vel. sector} = 0.2 \text{ rpm}$
 $\text{sector : con una abertura}$
 $I_0 = 1.1 \cdot 10^{18} \text{ cuantos / min}$
 $P_{Cl_2} = 69.6 \text{ torr}$
 $P_{C_4F_8} = 40.0 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{er} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 g)^{1/2} t_{il}$
10.0	6.4	66.4	. . .	2.553	. . .	0.640	0.50	-1.98
10.0	11.9	60.45	. . .	2.221	. . .	0.55	0.495	-2.00
15.0	19.4	53.95	. . .	1.875	. . .	0.50	0.53	-2.02
5.0	21.5	49.15	. . .	1.633	. . .	0.420	0.515	-2.04
2.5	25.3	46.2	1.52
3.0	29.0	42.45	1.23
3.0	32.6	38.8	1.20
3.0	35.6	35.5	1.0

ENSAYO 63

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.154 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.01$
 vel.sector = 0.1 rpm sector : con una abertura $\rho_\infty = 0.96 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.1 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 51.40 \text{ torr}$ $P_{C_4F_8} = 43.5 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_0 \cdot g)^{1/2} t_{il}$
2.5	3.9	49.45	1.56	•••	•••	•••	•••	•••
2.5	7.7	45.6	1.52	•••	•••	•••	•••	•••
1.25	9.5	42.8	1.44	•••	•••	•••	•••	•••
1.25	11.2	41.05	1.36	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	14.6	38.5	1.13	•••	•••	•••	•••	•••
3.0	17.3	35.45	0.90	•••	•••	•••	•••	•••
20.0	21.9	31.8	•••	0.865	•••	0.230	0.53	-1.83
20.0	25.6	27.65	•••	0.702	•••	0.185	0.53	-1.86
8.5	28.1	24.55	•••	•••	0.294	•••	•••	•••
5.0	29.3	22.7	•••	•••	0.240	•••	•••	•••
6.0	32.1	20.7	0.467	•••	•••	•••	•••	•••

ENSAYO 65

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$

$P_{C_4F_8,1} = 57.8 \text{ torr}$

$k' = 0.150 \text{ min}^{-1}$

$P_{Cl_2,1} = 52.8 \text{ torr}$

$\sigma_n = 0.005$

$\rho_{\infty} = 0.97 \pm 0.03$

Δt (min)	$\Sigma \Delta P$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{ss} (torr/min)	$v_{ss}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(I_{0g})^{1/2} t_{11}$
3.0	5.2	50.2	1.73	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
2.0	8.1	46.15	1.45	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
4.0	13.0	42.25	1.225	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
4.5	18.0	37.3	1.11	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
1.5	19.6	34.0	1.07	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
3.0	20.9	32.55	• • •	• • •	0.433	• • •	• • •	• • •
8.0	24.0	30.35	• • •	• • •	0.387	• • •	• • •	• • •
11.0	27.4	27.1	• • •	• • •	0.309	• • •	• • •	• • •
5.0	30.1	24.05	0.540	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •
6.0	32.9	21.3	0.467	• • •	• • •	• • •	• • •	• • •

ENSAYO 66

T = 30.8 ± 0.1 °C

vel. sector = 6 rpm

I₀ = 1.05 10¹⁸ cuantos / min

k' = 0.149 min⁻¹

sector : con una abertura

P_{Cl₂} = 55.0 torr

σ_n = 0.004

P_{C₄F₈} = 45.1 torr

Δt (min)	Σ Δp (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v _{ss} (torr/min)	v _{ss} (calc.) (torr/min)	v _{sr} (torr/min)	v _{cs} (torr/min)	ρ	log(I ₀ g) ^{1/2} t ₁₁
3.0	2.2	53.9	...	1.835	...	0.733	0.80	-3.51
4.0	4.9	51.45	...	1.712	...	0.675	0.79	-3.52
7.5	9.4	47.85	...	1.537	...	0.60	0.78	-3.53
6.0	12.8	43.9	...	1.352	...	0.567	0.84	-3.55
3.0	16.4	39.8	1.20
3.0	19.5	37.05	1.03
3.5	22.7	33.9	0.914
4.0	25.9	30.7	0.80
2.0	27.4	28.35	0.75
2.5	29.0	26.8	0.64
5.0	31.8	24.6	0.56
13.0	34.4	21.9	...	0.479	...	0.20	0.835	-3.70
8.0	35.8	19.9	...	0.415	...	0.175	0.84	-3.72
()	37.5	18.35
9.0	40.2	16.15	0.300
5.0	41.4	14.2	0.240

ENSAYO 67

$T = 30.8 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ $k' = 0.150 \text{ min}^{-1}$ $\sigma_n = 0.007$
 vel. sector = 60 rpm sector : con una abertura $\rho_\omega = 0.97 \pm 0.03$
 $I_0 = 1.05 \cdot 10^{18}$ cuantos / min $P_{Cl_2} = 60.5 \text{ torr}$ $P_{CF_8} = 48.7 \text{ torr}$

Δt (min)	$\Sigma \Delta p$ (torr)	\bar{P}_{Cl_2} (torr)	v_{es} (torr/min)	$v_{es}(\text{calc.})$ (torr/min)	v_{sr} (torr/min)	v_{cs} (torr/min)	ρ	$\log(L_0 g)^{1/2} t_{11}$
3.75	4.1	58.45	. . .	2.082	. . .	1.09	1.05	-4.49
4.0	7.8	54.55	. . .	1.879	. . .	0.925	0.985	-4.50
4.75	11.9	50.65	. . .	1.683	. . .	0.863	1.03	-4.52
3.75	14.8	47.15	. . .	1.513	. . .	0.773	1.02	-4.53
4.0	17.6	44.3	. . .	1.379	. . .	0.700	1.02	-4.55
2.0	20.3	41.55	1.35
2.75	23.4	38.65	1.13
3.0	26.4	35.6	1.0
1.58	27.7	33.45	0.821
3.75	30.7	31.3	0.800
4.0	33.5	28.4	0.700
4.5	36.4	25.55	0.644
4.5	37.5	23.55	0.244
12.0	40.4	21.55	0.242
12.5	44.8	17.9	0.352
5.5	46.3	14.95	0.273

[Handwritten signature]

[Handwritten signature]

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. Chiltz , P. Goldfinger , G. Huybrechts , G. Martens y G. Verbeke ; Chem. Rev. 63 (1963) 355 - 72
- (2) H. Schmitz , H. J. Schumacher y A. Jager ; Z Phys. Chem. 51 B (1942) 281
- (3) H. Schmitz y H. J. Schumacher ; ibid 52 B (1942) 72
- (4) K. L. Müller y H. J. Schumacher ; ibid 35 B (1937) 285
- (5) H. J. Schumacher ; Angew. Chem. 53 (1940) 501
- (6) K. L. Müller y H. J. Schumacher ; Z Phys. Chem. 35 B (1937) 455
- (7) C. Schott y H. J. Schumacher ; Z Phys. Chem. 35 B (1937) 455
- (8) C. Vallana , E. Castellano y H. J. Schumacher ; Z Phys. Chem. 46 , 5/6 , (1955)
- (9) N. R. Bergamin , E. Castellano y H. J. Schumacher ; Z Phys. Chem. 27 , 1/2 (1961)
- (10) E. Castellano y H. J. Schumacher ; Z Phys. Chem. 27 , 1/2 , (1961)
- (11) E. E. Roselli y H. J. Schumacher ; Z Phys. Chem. N. F. 28 (1963) 326
- (12) H. J. Schumacher ; Ang. Chem. 49 (1935) 613
- (13) H. S. Johnston y P. Goldfinger ; J. Chem. Phys. 37 (1962) 700
- (14) A. D. Stepuklovich y V. A. Utiliskii ; Russ. Chem. Rev. 35 (1966) 204
- (15) J. Troe ; Ann. Rev. Phys. Chem. 29 (1978) 223 - 50
- (16) Yu A. Kiryushin , V. A. Poluéktov , S. A. Kukib y V. G. Vereskunov ; Doklady Phys. Chem. Vol.246 , part 3 , (1979) 444 - 7
- (17) "Fluorine Chemistry" (vol. II) por Dr. J. H. Simon , 1954
- (18) Landot Börnstein , Physikalische Chemische Tabellen , 1935
- (19) Henne y Himkamp ; J. Am. Chem. Soc. 67 , (1945) 1194
- (20) J. G. Calvert , J. N. Pitts Jr. ; "Photochemistry" , Ed. por John Wiley & Sons , Inc.

- (21) a) C. A. Parker ; Proc. Roy. Soc. (London) A 220 (1953)
104
- b) C. G. Hatchard y C. A. Parker ; Proc. Roy. Soc.
(London) A 235 (1956) 518
- (22) H. V. Halban y K. Siedentopf ; Z Phys. Chem. , 103
(1922) 71
- (23) E. J. Budde ; J. Prakt. Chem. , 7 (1873) 376
- (24) F. Welgert y Kellerman ; Z Phys. Chem . , 107 (1924) 1
- (25) S. Benson ; J. Chem. Phys. , 22 (1954) 46
- (26) Goldfinger , Huybrechts , Mahieu Van der Awera y Van der
Awera ; J. Phys. Chem. , 64 (1960) 468
- (27) W. A. Noyes Jr. y P. A. Leighton ; "The Photochemistry of
Gases" ; Reinhold Publishing Corp ; New York , 1941 , p 200
- (28) G. E. Gibson y N. S. Boyliss ; Phys. Rev. 44 (1933) 188
- (29) R. S. Mulliken ; Phys. Rev. , 57 (1940) 500
- (30) R. G. Dickinson , W. A. Noyes y P. A. Leighton ; "The
Photochemistry of Gases" ; Reinhold Publishing Corp , New
York , 1941 , pp 202 - 209
- (31) G. M. Burnett y H. W. Melville ; Técnica de Química Or-
gánica , Vol VIII , parte II , 2^{da} edición . Investigación
de Velocidades y Mecanismos de reacción . Ed. por S. L.
Friess , E. S. Lewis y A. Weissberg . Publicaciones Inters-
ciencia , división de John Wiley & Sons , New York , 1963 ,
p 1107
- (32) O. K. Rice ; J. Chem. Phys. 10 (1942) 440
- (33) Burnett , Valentine y Melville ; Trans Faraday Soc. 45
(1949) 960
- (34) Burns y Dainton ; Trans Faraday Soc. , 46 (1950) 411
- (35) L. Bateman y G. Gee ; Proc. Roy. Soc. (London) A 195
(1948) 391
- (36) M. S. Matheson ; J. Am. Soc. , 71 (1949) 497
- (37) M. E. Martins , G. Paus , A. J. Calandra y A. J. Arvia
Anales de La Asoc. Quim. Argentina , 57 (1969) 91 - 106
- (38) International Critical Tables ; Mac Graw Hill Book Company
- (39) Trotman Dickenson ; Quart Rev. , 7 (1953) 198
- (40) Dainton , Lomax y Weston ; Trans Faraday Soc. , 53
(1957) 460

- (41) R. Gomer y G. B. Kitiakowsky ; J. Chem. Phys. , 19
(1957) 85
- (42) K. J. Ivin y W. R. Steacie ; Proc. Roy. Soc. , London ,
208 (1951) 25
- (43) P. B. Ayscough ; J. Chem. Phys. , 24 (1956) 944
- (44) L. Elsgoltz ; " Ecuaciones Diferenciales y Cálculo Varia-
cional " , Ed. Mir , Moscú
- (45) A. Shipp y K. O. Kutshke ; J. Chem. Phys. , 26 (1957)
1020
- (46) G. R. De Maré , G. H. Huybrechts ; Trans. Faraday Soc. ,
64 (1968) 1311
- (47) K. J. Ivin y M. H. J. Wynen ; J. Phys. Chem. , 56 (1952)
967
- (48) Dainton , Lomax y Weston ; Trans. Faraday Soc. , 58
(1962) 308
- (49) P. B. Ayscough , F. S. Dainton y B. E. Fleischfresser ;
Trans. Faraday Soc. , 62 (1966) 1038
- (50) P. B. Ayscough , A. J. Cacker , F. S. Dainton y S. Herts ;
Trans. Faraday Soc. , 58 (1962) 295
- (51) G. M. Burnett y W. Wright ; Proc. Roy. Soc. A 221 (1954)
37 (parte II)
- (52) S. Dusoleil , P. Goldfinger , A. M. Mahieu Van der Awera ,
G. Martens y D. Van der Awera ; Trans. Faraday Soc. , 57
(1961) 2197 - 2209
- (53) E. L. Metcalfe y A. F. Trotman Dickenson ; J. Chem. Soc. ,
(1962) 4620
- (54) D. A. Parkes y C. P. Quinn ; Chem. Phys. Lett. , 33
(1975) 483
- (55) K. D. Bartle , C. J. Butcher y D. R. Roberts ; J. Chem.
Ed. , 55 (11) , (1978) 742
- (56) E. L. Metcalfe ; J. Chem. Soc. (1963) 3560
- (57) F. Mc Millen , D. M. Golden y S. W. Benson ; J. Am. Chem.
Soc. , vol.94 , 13 (1972) 4403
- (58) D. A. Parkes y C. P. Quinn ; Chem. Phys. Lett. , vol 33 ,
3 (1975) 483
- (59) Z. R. Alberto , J. J. Cosa , C. A. Vallana y E. H. Starico ;
Can. J. Chem. , vol 49 , 8 (1971)

- (60) Z. R. Alberto , J. J. Cosa y E. H. Staricco ; Int. J. Chem. Kin. , vol.V , (1973) 321 - 328
- (61) L. Bertrand , G. R. De Maré , G. Huybrechts , J. Olbregts y M. Toth ; Chem. Phys. Lett. 5 (1970) 183
- (62) Bundury , Lacher y Park ; J. Am. Soc. , 80 (1958) 5104
- (63) J. J. Cosa , C. A. Vallana y E. H. Staricco ; Can. J. Chem. , 47 (1969) 1067
- (64) S. W. Benson ; " The Foundations of Chemical Kinetics " , Mc Graw Hill , Series in Advanced Chemistry , Ed. Board , 1960
- (65) M. Hauptschein , C. S. Stokes y A. V. Grosse ; J. Chem. Soc. , 74 (1951) 848
E. G. Young y W. S. Murray ; J. Am. Chem. Soc. , 70 (1948) 2814
- (66) A. H. Nielsen , T. G. Burke , P. J. H. Woltz y E. A. Jones ; J. Chem. Phys. , 20 (1952) 596
A. H. Nielsen ; J. Chem. Phys. , 19 (1951) 98
- (67) P. H. Woltz y E. A. Jones ; J. Chem. Phys. , 17 (1949) 502
- (68) E. L. Varetta y P. J. Aymonino ; J. Mol. Struct. , 1 (1) (1968) 39 - 54

•
•
•

•
•

•
•