

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL OZONO

CARLOS J. COBOS

AÑO 1981

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL OZONO

CARLOS J. COBOS

AÑO 1981

El presente trabajo, realizado bajo la dirección del Dr. Enrique Castellano en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, constituye la Tesis que para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, elevo a la consideración de las autoridades correspondientes.

Deseo expresar mi agradecimiento

Al Dr. Enrique Castellano por la guía y enseñanzas prodigadas desde mucho tiempo antes de la iniciación de este trabajo.

Al Prof. Dr. Hans J. Schumacher, por sus enseñanzas y consejos.

Al Dr. Alejandro J. Arvía y al Dr. Juan E. Sicre, por el apoyo.

A mis compañeros de la División Fotoquímica y Cinética Química, por su amistad.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, por las becas que me otorgó.

A todas aquellas personas que colaboraron en la tarea realizada.

A la memoria de mi padre,
a mi madre, a mi familia.

I N D I C E

	Página
INTRODUCCION.	5
I. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL	
O_3 A 253,7 nm.	11
PARTE EXPERIMENTAL	11
Contraste de la escala del monocromador	12
Medida de la luz extraña	16
Medida de la intensidad de la luz dentro	
del reactor	17
Método manométrico	21
Descripción del aparato utilizado	21
Reactor y control de la temperatura	22
Línea de vacío	22
Sistema óptico	25
Medida de la relación n	27
Medida de la fracción de luz absorbida por	
el O_3	28
Operaciones preliminares	32
Entrada de los gases al reactor	33
Iniciación y curso de la reacción	34
Obtención y purificación de los gases	35
Ozono	35
Oxígeno	38

	Página
Nitrógeno	38
Cálculo de la eficiencia cuántica	38
Método espectrofotométrico	41
Descripción del aparato utilizado	41
Fundamento y errores del método espectrofotométrico	43
Medida del coeficiente de absorción del O ₃ a 253,7 nm	53
Operaciones preliminares y medidas experimentales	56
Cálculo de la eficiencia cuántica	58
Obtención y purificación de los gases	61
Helio	61
Hexafluoruro de azufre	61
RESULTADOS EXPERIMENTALES A 253,7 nm.	62
Ensayos con O ₃ puro	62
Ensayos con agregados de O ₂	69
Ensayos con agregados de N ₂	73
Ensayos con agregados de He	83
Ensayos con agregados de O ₂ y He	83
Ensayos con agregados de SF ₆	88
DISCUSION DE LOS RESULTADOS A 253,7 nm.	90
Proceso primario	90

	Página
Reacción $O(^1D) + O_3$	95
Reacción $O_2(^1\Delta_g) + O_3$	99
Reacción $O(^1D) + M$	100
Reacción $O(^1D) + O_2$	101
Reacción $O_2(^1\Sigma_g^+) + O_3$	102
Desactivación física de las moléculas $O_2(^1\Delta_g)$ y $O_2(^1\Sigma_g^+)$	103
Reacción $O + O_3$	104
Reacción $O + O_2 + M'$	106
Reacciones de las especies O_2^* y O_3^*	108
Discusión del sistema O_3 puro	121
Discusión del sistema $O_3 - O_2$	122
Discusión del sistema $O_3 - N_2$	144
Discusión del sistema $O_3 - He$	147
Discusión del sistema $O_3 - O_2 - He$	151
Discusión del sistema $O_3 - SF_6$	152
Naturaleza de la especie O_2^*	157
 II. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL	
O_3 A 313 nm.	160
PARTE EXPERIMENTAL	160
RESULTADOS EXPERIMENTALES A 313 nm.	160
DISCUSION DE LOS RESULTADOS A 313 nm.	164
RESUMEN.	175
CONSIDERACION DE LA REACCION (9b)	

	Página
EN EL MECANISMO.	171
APENDICE II. DEDUCCION DE LA EXPRESION DE Φ A 253,7 nm.	182
APENDICE III. ESPECTRO DE ABSORCION DEL O ₃ EN LAS BANDAS DE HARTLEY Y HUGGINS.	189
APENDICE IV. DETALLE DE LOS ENSAYOS MEDIDOS POR EL METODO MANOMETRICO A 253,7 nm.	191
APENDICE V. DETALLE DE LOS ENSAYOS MEDIDOS POR EL METODO ESPECTROFOTOMETRICO A 253,7 nm.	210
APENDICE VI. DETALLE DE LOS ENSAYOS MEDIDOS POR EL METODO MANOMETRICO A 313 nm.	277
REFERENCIAS.	286

INTRODUCCION.

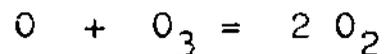
El ozono es una de las moléculas más interesantes de la química inorgánica. Es muy reactivo y participa por eso en numerosas reacciones térmicas y fotoquímicas. Desde el punto de vista fotoquímico tiene un interés especial porque el estado electrónico de los productos de la disociación que sigue a la absorción de un fotón depende de la longitud de onda de la radiación absorbida. Esto permite estudiar el comportamiento químico de especies con distinto grado de excitación puesto que tanto el oxígeno atómico como el molecular poseen estados electrónicos excitados relativamente fáciles de alcanzar.

También presenta un interés especial desde un punto de vista práctico. Se sabe que el ozono es un componente normal de la alta atmósfera que impide que radiaciones de longitudes de onda menores a 310 nm lleguen a la superficie de la Tierra. Estas radiaciones tienen un efecto letal sobre la vida terrestre.

Actualmente se realizan numerosas investigaciones con el fin de conocer y evaluar los efectos que tienen sobre la capa de ozono diversas sustancias químicas que se incorporan a la atmósfera por la actividad del hombre, especialmente compuestos clorados y fluorados (clorofluorometanos) y óxidos de nitrógeno (NO y NO₂)¹. Se sabe además que el ozono formado en la baja atmósfera participa de muchas reacciones que intervienen en la formación de "smog" y en la polución ambiental.

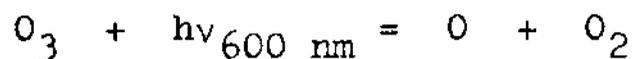
El conocimiento de la cinética de la descomposición del ozono es esencial para conocer la química de éstos procesos.

La descomposición térmica del ozono fue investigada por Glissman y Schumacher⁽²⁾. Con posterioridad Benson y Axworthy⁽³⁾ estudiaron esta reacción y utilizando datos de los anteriores propusieron el mecanismo



siendo M cualquier molécula presente en el sistema.

La descomposición fotoquímica a 600 nm fue estudiada por Kistiakowsky⁽⁴⁾ y los resultados obtenidos con O_3 diluido interpretados por Schumacher⁽⁵⁾ con el mecanismo

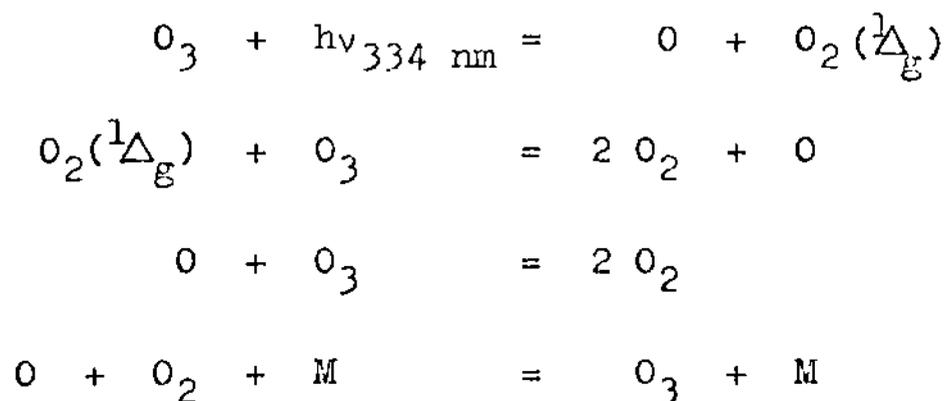


teniendo M el mismo significado que en la reacción térmica.

La fotólisis fue reinvestigada por Castellano y Schumacher⁽⁶⁾ para tratar de dilucidar si en la misma tenían intervención espe-

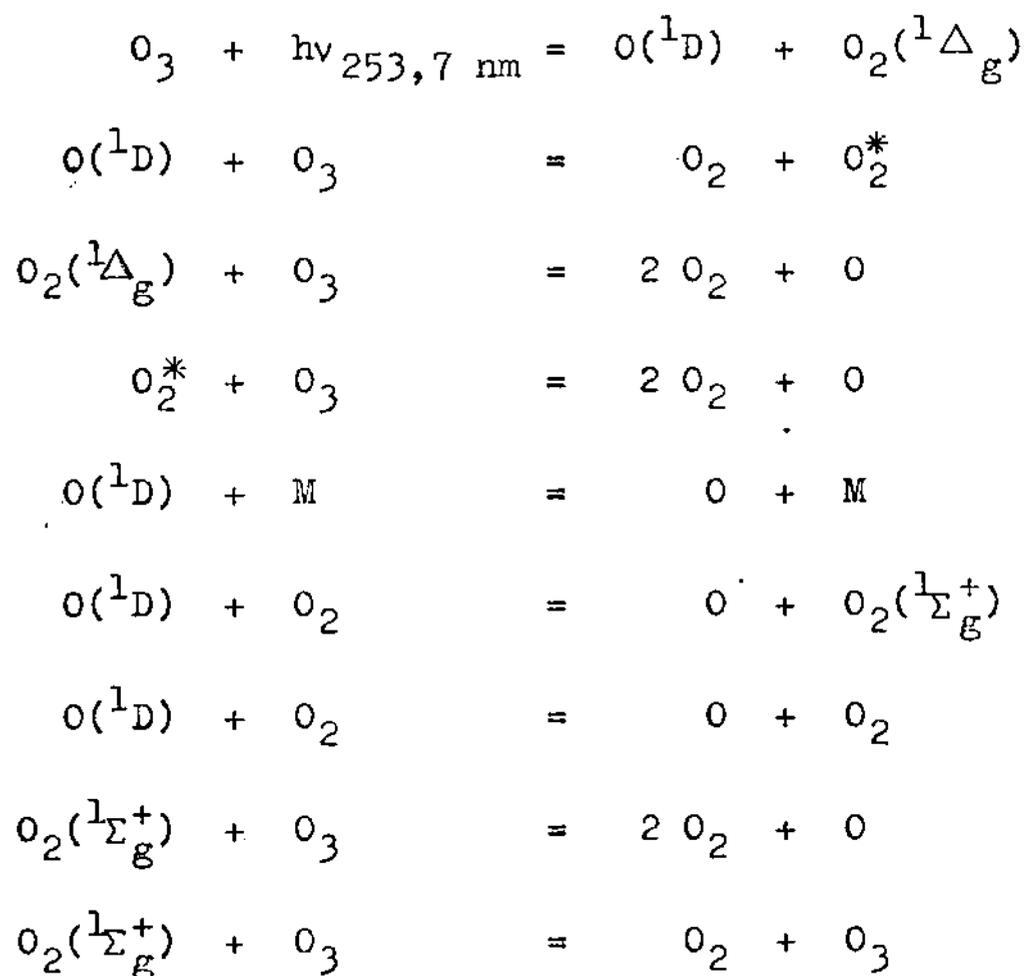
cies excitadas presumiblemente formadas en la reacción de los átomos de O con el O₃. Encontraron que en ausencia de O₂ la eficiencia cuántica es de 2,0 moléc.cuanto⁻¹, siendo esta independiente de la presión de O₃, de la temperatura y de la presión total. El O₂ inhibe fuertemente la reacción, teniendo en su presencia los gases inertes agregados un efecto inhibitorio específico. Esta investigación demostró que no existen cadenas y extendió el rango de aplicación del mecanismo propuesto por Schumacher⁽⁵⁾ a todas las concentraciones estudiadas.

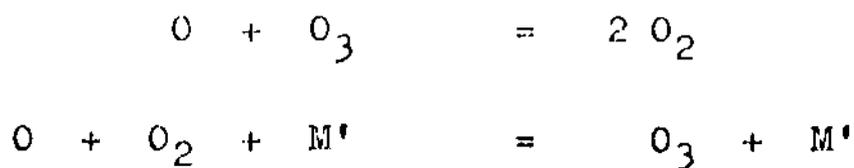
Castellano y Schumacher^(7,8) estudiaron con posterioridad la fotólisis del O₃ a 334 nm. Aquí hallaron que la eficiencia cuántica en ausencia de O₂ es 4,0, no teniendo efecto sobre esta la presión de O₃, la temperatura y los gases inertes. El O₂ inhibe marcadamente la reacción teniendo en su presencia los gases inertes un efecto específico. Los resultados fueron explicados con el mecanismo



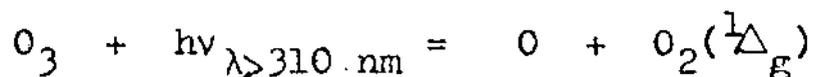
teniendo M el significado conocido.

La fotólisis a 253,7 nm presenta características diferentes a las anteriores. Von Ellenrieder, Castellano y Schumacher^(9,10) estudiaron la descomposición. Encontraron que la eficiencia cuántica máxima es 6,0 , valor que se alcanza en sistemas con O₃ puro y resulta independiente de la presión del mismo y de la temperatura. En presencia de grandes cantidades de gases inertes este valor baja a 4,0 , y como en los anteriores sistemas, el O₂ inhibe fuertemente la reacción y en su presencia los gases inertes tienen un efecto inhibitorio específico. El mecanismo que representa en sus aspectos más importantes los hechos experimentales es





Se acepta que hasta aproximadamente longitudes de onda menores a 310 nm el proceso primario es el mismo que ocurre a 253,7 nm. Para longitudes de onda mayores se produce también la reacción



Castellano y Schumacher^(11,12) estudiaron la descomposición fotoquímica con una banda centrada en 308 nm. Encontraron que en esas condiciones, y dentro del error experimental de sus mediciones, el comportamiento de la reacción es igual al obtenido a 253,7 nm pudiendo interpretarse así los resultados con el mismo mecanismo. Trabajos posteriores^(53,119-127) mostraron que para longitudes de onda mayores a 310 nm la eficiencia de producción del átomo $\text{O}(^1\text{D})$ en el proceso primario disminuye abruptamente, llegando a ser casi cero a 320 nm⁽¹³⁾.

En definitiva puede concluirse que los mecanismos de las descomposiciones térmica y fotoquímicas a 600 y 334 nm están sólidamente establecidas. La fotólisis a 253,7 nm está establecida en sus aspectos fundamentales. No existe un buen acuerdo respecto de la eficiencia cuántica de formación del $\text{O}(^1\text{D})$ en el proceso primario en las proximidades de la longitud de onda umbral (310 nm).

Sin embargo algunos trabajos recientes parecen arrojar ciertas dudas sobre algunas de las reacciones que participan en las descomposiciones fotoquímicas a 253,7 nm y 313 nm. En especial la naturaleza y eficiencia del proceso primario a 253,7 nm⁽⁴⁷⁻⁵⁰⁾, la eficiencia y naturaleza de los productos de la reacción del $O(^1D)$ con el O_3 ^(55-59,61,62), el destino de las moléculas O_2^* ⁽⁶¹⁾, la eficiencia de formación de la especie metaestable $O_2(^1\Sigma_g^+)$ y consumo de la misma a través del canal reactivo^(83,84), participación de especies excitadas en la reacción entre el O y el O_3 ⁽⁹²⁾. En el presente trabajo se trató de aclarar algunos de éstos problemas. Para ello se estudió la descomposición fotoquímica del O_3 a 253,7 y 313 nm a 25°C.

I. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL O₃ A 253,7 nm.

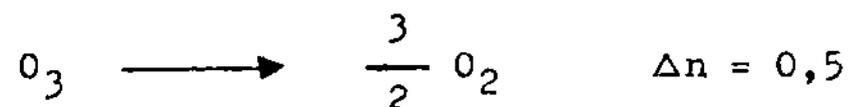
PARTE EXPERIMENTAL

Para calcular la eficiencia cuántica de descomposición del O₃ y relacionarla con parámetros cinéticos de interés, se requiere conocer :

- 1) La presión de O₃ y sus cambios con el tiempo de irradiación.
- 2) La calidad y cantidad de la luz que absorbida por el O₃ provoca esos cambios.

1) Para obtener esta información se utilizaron dos métodos experimentales.

1.a) Debido a que la reacción va acompañada por un aumento del número total de moles de acuerdo a la ecuación estequiométrica :



para seguir su transcurso se usó el método manométrico a volumen y temperatura constantes. Se trabajó a presiones iniciales de O₃ mayores a 20 Torr y a las longitudes de onda 253,7

y 313 nm.

1.b) Se estudió la reacción por un método espectrofotométrico. Siguiendo su transcurso por la variación de la absorción por el O_3 de la línea de 253,7 nm. Se trabajó a presiones iniciales de O_3 menores a 2,3 Torr y a 253,7 nm.

2) La calidad de la luz comprende el conocimiento de la longitud de onda , el ancho de la banda y de la luz extraña. La cantidad depende de la fracción absorbida por el O_3 que requiere a su vez el conocimiento de la intensidad de la luz después de la primer ventana del reactor.

En ambos métodos se emplearon como fuentes de luz , lámparas de mercurio cuyas características se dan más adelante. Para aislar las líneas de 253,7 y 313 nm se usó un monocromador de la firma Bausch & Lomb , Modelo 2 , de red y de muy alta intensidad que tiene 2700 líneas. mm^{-1} y dispersión lineal de 32 nm. mm^{-1} . Al monocromador se le contrastó la escala de longitudes de onda y se le determinó la intensidad y pureza de la radiación emergente.

Contraste de la escala del monocromador

La escala de longitudes de onda se contrastó utilizando una lámpara espectral de mercurio de la firma Osram con líneas de emisión perfectamente definidas , conectada a la línea de 220 V c.a. en serie con una reactancia Phywe. Para medir la intensidad de la luz a la salida del monocromador se usó un

fotómetro Eldorado , Modelo 201 , provisto de un detector RCA 1P28. Se usó también una lámpara de mercurio de media presión Hanovia SH , HP-100 y como detector una termopila Moll de gran superficie de la firma Kipp & Zonen Delf Holanda , acoplada a un microvoltímetro 150 B Microvolt Ammeter. En las medidas con la lámpara espectral las rendijas de entrada y salida del monocromador se ajustaron de manera que a 253,7 nm el ancho de la banda a mitad de la altura fuera de 0,32 nm. Con la de media presión fue de 3,2 nm con la excepción de la línea de 313 nm en que se ajustaron para dar un ancho de banda de 1,6 nm. Luego , para cada de las líneas espectrales utilizadas como referencia , se varió el ajuste de la escala del monocromador hasta que el sistema de detección acusara una señal máxima. Este máximo se tomó como el correspondiente a la longitud de onda de la línea respectiva. Con las dos lámparas se obtuvieron resultados similares los cuales se muestran en la Tabla 1. En la Fig.1 se representen las divisiones ,M, leídas en la escala del monocromador en función de la longitud de onda para distintas líneas del mercurio. La línea llena corresponde a la trazada por cuadrados mínimos con todos los puntos.

Las longitudes de onda indicadas por la escala del monocromador se corrigieron con la siguiente ecuación

$$\lambda = 0,99 M + 2,53 \quad (\pm 2,0 \text{ nm}) \quad (I)$$

TABLA 1. Contraste de la escala del monocromador.

λ (nm)	Escala del monocromador, M. (div.)	
	Lámp. espectral	Lámp. media presión
253,7	-	254,2
265,2	265,5	266,0
275,3	275,0	-
280,3	281,0	-
289,4	289,5	-
296,7	297,0	-
303,2	302,5	303,0
313,0	313,5	313,5
334,0	335,0	335,0
366,0	367,0	368,0
390,6	392,0	-

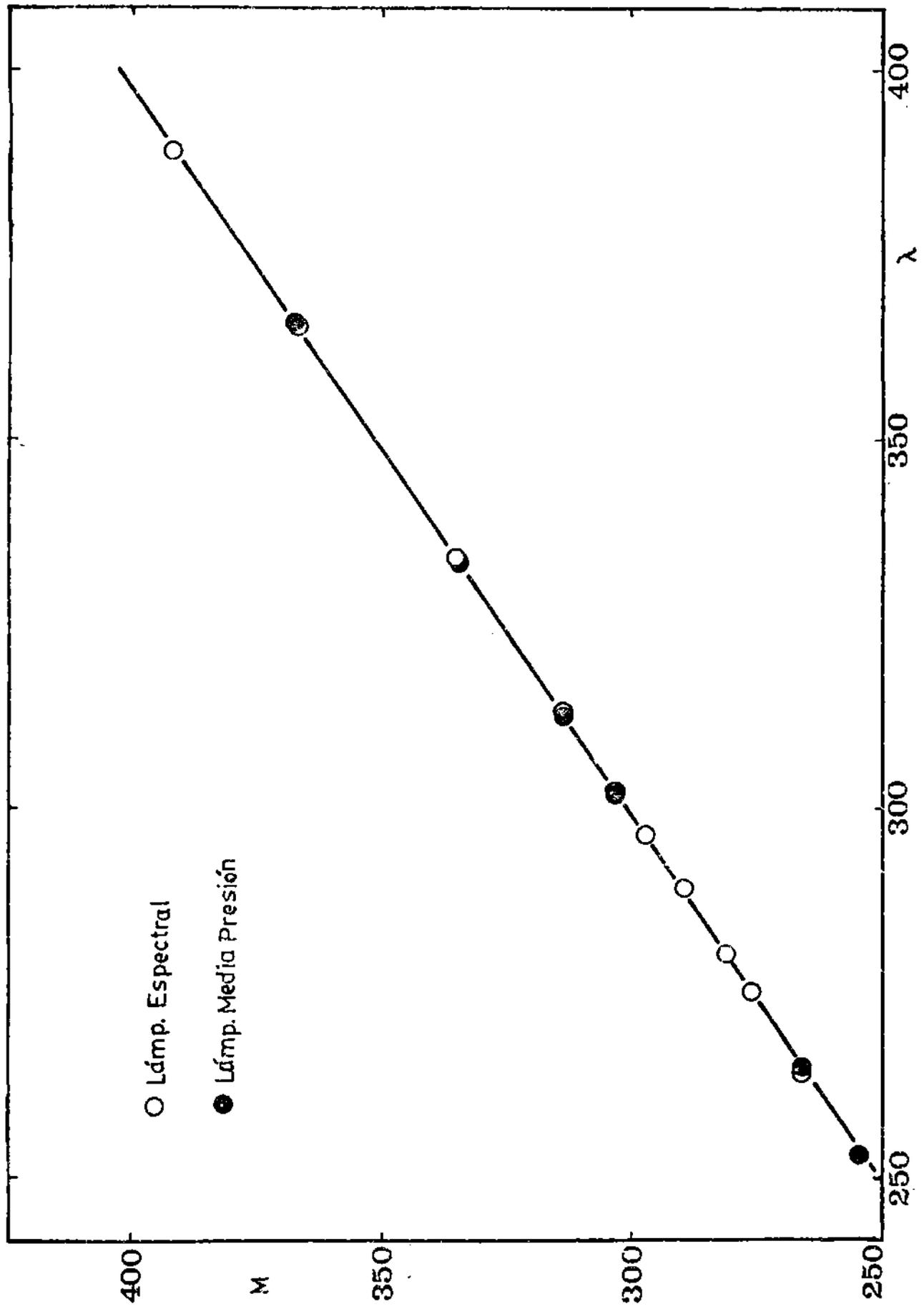


Fig. 1

que resulta del tratamiento anterior. Los límites de error indican un límite de confianza de 99 % según el Test "t" de Student.

Medida de la luz extraña

La radiación extraña o espúrea es cualquier radiación que no corresponde a la región espectral que debió aislar el monocromador. Como veremos más adelante hay varios factores que la originan. Ajustando la escala del monocromador en 253,7 nm se determinó la cantidad de radiación efectiva de esa longitud de onda que emerge de éste, para lo cual se colocó a su salida un filtro de vidrio WG5 de 2 mm. de espesor de la firma schott & Gen. Para 313 nm se usó uno WG2 también de 2 mm. de espesor y de la misma procedencia. Estos filtros absorben completamente las radiaciones de longitudes de onda mayores a las indicadas. La detección se realizó con un medidor de flujo radiante Hewlett Packard , Modelo 833A , complementado para ello con un detector de la misma firma Modelo 8334A.

La fracción de luz efectiva de la longitud de onda deseada se calculó con la ecuación

$$F = 1 - \frac{\Delta\alpha'}{\Delta\alpha} \quad (11)$$

$\Delta\alpha$ es la deflexión sin el filtro y $\Delta\alpha'$ con este en posición. En $\Delta\alpha'$ se tuvo en cuenta que un 7 % de la radiación se refleja

en el filtro.

Para 313 nm se obtuvo un valor medio $F = 0,94$ que no se modificó apreciablemente durante las experiencias. A 253,7 nm, F varió significativamente por lo que fue necesario medirlo periódicamente durante el transcurso del trabajo. Como se verá más adelante cuando se trate el método espectrofotométrico, la distribución espectral de la luz tenía importantes contribuciones de las líneas de 365,8 y 404,7 nm. Estas son casi totalmente absorbidas por la solución actinométrica de ferrioxalato de potasio para el camino óptico de la celda que la contenía⁽¹⁴⁾, siendo inactivas desde el punto de vista fotoquímico ya que el O_3 no tiene bandas de absorción en dichas zonas del espectro.^(15,16) Por lo expuesto, los valores de F fueron utilizados para corregir a la luz.

Medida de la intensidad de la luz dentro del reactor

El conocimiento de la intensidad de la luz absorbida por el O_3 es esencial para el cálculo de la eficiencia cuántica de la descomposición fotoquímica. Su cálculo mediante el producto de la intensidad de la luz absorbida en la unidad de tiempo y el tiempo de irradiación requiere que la intensidad de la luz incidente se mantenga constante durante el curso del ensayo. Son conocidas las dificultades para mantener esa constancia en lámparas de arco de mercurio de muy alta presión. Estas lámparas son sensibles a los cambios en la tensión de alimen-

tación y a la temperatura de su entorno , y muestran bastante inercia para restablecer su régimen de funcionamiento si por alguna causa este hubiera sido perturbado.

No pudiendo mantenerse en forma satisfactoria la constancia de la intensidad de la luz se optó por medirla en forma integrada durante los ensayos medidos por el método manométrico y en forma periódica en el método espectrofotométrico.

En el método manométrico se utilizó un espejo rotatorio interpuesto a 45° en el camino del haz de luz, el que en una fracción de cada vuelta desviaba el haz hacia un actinómetro de ferrioxalato de potasio mientras que en el resto de su giro lo dejaba pasar hacia el reactor, tal como se describe más adelante.

En el método espectrofotométrico se midió la luz periódicamente a lo largo de cada ensayo. Para ello también se usó un espejo giratorio que divide el haz de luz en dos haces que , en este caso , alternativamente llegan a un mismo detector. Uno de los haces lo hace a través del reactor y el otro lo hace en forma directa. Durante el ensayo el espejo se hizo girar solamente para las medidas de la presión de O_3 y de la intensidad luminosa. La señal detectada cuando el haz era desviado por el espejo daba la información acerca de la intensidad de la luz emitida por la fuente y se usó para corregir las medidas de la intensidad de la luz incidente en el reactor. La forma en que se hizo esta corrección se discute más adelante.

El actinómetro de ferrioxalato de potasio se usó de acuerdo al método de Hatchard y Parker⁽¹⁴⁾. Consistió en irradiar 20 ml de una solución ácida de ferrioxalato de potasio 0,006 M en una celda de cuarzo de 5 cm de diámetro y 1 cm de camino óptico por un tiempo conocido. Luego la solución irradiada se transfirió totalmente a un matraz de 50 ml y se le agregaron 5 ml de una solución ácida de acetato de sodio 1 N⁽¹⁷⁾ y a continuación 5 ml de una solución acuosa de 1,10 fenantrolina al 10 %. La solución se dejó en la oscuridad aproximadamente media hora y luego se le midió la absorción a 510 nm en un espectrofotómetro Cary 14, usando como referencia una solución no irradiada. En las condiciones de trabajo la absorción de la radiación por la solución actinométrica a 253,7 y 313 nm es total.

La intensidad de la luz que efectivamente llega a la solución después de atravesar la primer ventana de la celda actinométrica se calculó con la ecuación (en cuantos.min⁻¹)

$$I_0 = r \cdot \frac{A}{t} \quad (\text{III})$$

donde A es la absorbancia de la solución y t el tiempo de irradiación en minutos. Para 253,7 nm la constante r vale $2,19 \times 10^{18}$ cuantos y para 313 nm , $2,17 \times 10^{18}$ cuantos.

Para calcular la eficiencia cuántica de la reacción es necesario conocer la intensidad de la luz inmediatamente después

de la primer ventana del reactor. Para esto es necesario hacer correcciones en I_0 por la absorción y reflexión de las ventanas de la celda actinométrica y del reactor. Para una interfase gas-cuarzo-líquido la fracción de luz reflejada a 253,7 nm es $f_1 = 0,043^{(18)}$, y para radiación de 313 nm es $f_1 = 0,04^{(18)}$. Por consiguiente la intensidad de luz fuera de la celda actinométrica, está relacionada con la medida por la ecuación

$$I'_0 = \frac{I_0}{1 - f_1} \quad (\text{IV})$$

La medida de la fracción reflejada y absorbida por la primer ventana del reactor se hizo midiendo la intensidad de la luz con el actinómetro delante y detrás del reactor evacuado. Para la interfase gas-cuarzo-gas se obtuvieron los valores $f_g = 0,12$ para 253,7 nm y $f_g = 0,09$ para 313 nm. Así la intensidad de luz inmediatamente detrás de la primer ventana del reactor está dada por la ecuación

$$I_{0,r} = I'_0 \cdot (1 - f_g) \quad (\text{V})$$

$$I_{0,r} = I_0 \cdot \frac{1 - f_g}{1 - f_1} \quad (\text{VI})$$

Usando los valores dados para f_1 y f_g a ambas longitudes de onda se tiene

$$I_{o,r} = 0,920 I_o \quad (253,7 \text{ nm}) \quad (\text{VII})$$

$$I_{o,r} = 0,948 I_o \quad (313 \text{ nm}) \quad (\text{VIII})$$

Para calcular la cantidad de luz absorbida por el O_3 durante el tiempo de irradiación Δt , se necesita conocer la fracción de luz absorbida a la presión de O_3 correspondiente, \bar{I}_{abs} . La medida de \bar{I}_{abs} fue distinta para los dos métodos experimentales y se discute más adelante. Luego la intensidad de luz absorbida por el O_3 durante el tiempo de irradiación viene dada por la ecuación

$$J_{abs} = I_o \cdot \frac{1 - f_g}{1 - f_1} \cdot F \cdot \bar{I}_{abs} \cdot \Delta t \quad (\text{IX})$$

Cuando la absorción no es total es necesario hacer correcciones a J_{abs} por reflexiones múltiples en las ventanas del reactor. Estas fueron hechas en los ensayos a 313 nm y a 253,7 nm medidos por el método espectrofotométrico. Tales correcciones se discuten más adelante.

Método manométrico

Descripción del aparato utilizado

El transcurso de la reacción para presiones iniciales de O_3 mayores a 20 Torr se siguió por el método manométrico a volu-

men y temperatura constantes a 253,7 y 313 nm. Con ese fin se construyó un aparato convencional como el que se esquematiza en la Fig. 2.⁽¹⁹⁾

Reactor y control de la temperatura

El reactor R, es una celda cilíndrica de cuarzo provista de ventanas planas y paralelas. Para los ensayos a 253,7 nm se usó una de 3 cm de longitud y 5,7 cm de diámetro, y para los de 313 nm una de 10 cm de longitud y 4,5 cm de diámetro. El reactor se montó en un recipiente metálico T, aislado térmicamente con poliestireno expandido que presentaba en sus caras anterior y posterior dos aberturas cilíndricas coincidentes con las ventanas de la celda. Esta se mantuvo en posición mediante juntas de goma y varillas metálicas ajustables que se fijaban a las paredes del recipiente⁽²⁰⁾. Este montaje permitió mantener homogénea la temperatura en el reactor y al mismo tiempo permitió que el haz de luz llegara al reactor sin atravesar el líquido termostático. La temperatura se mantuvo constante dentro de 0,05° C mediante circulación de agua proveniente de un termostato Haake, y se midió con un termómetro graduado al 0,1° C.

Línea de vacío

El reactor se comunica por medio de una T de capilar de cuarzo, por una parte, a un manómetro de espiral de cuarzo de Bodenstein B, usado como instrumento de cero, complementado

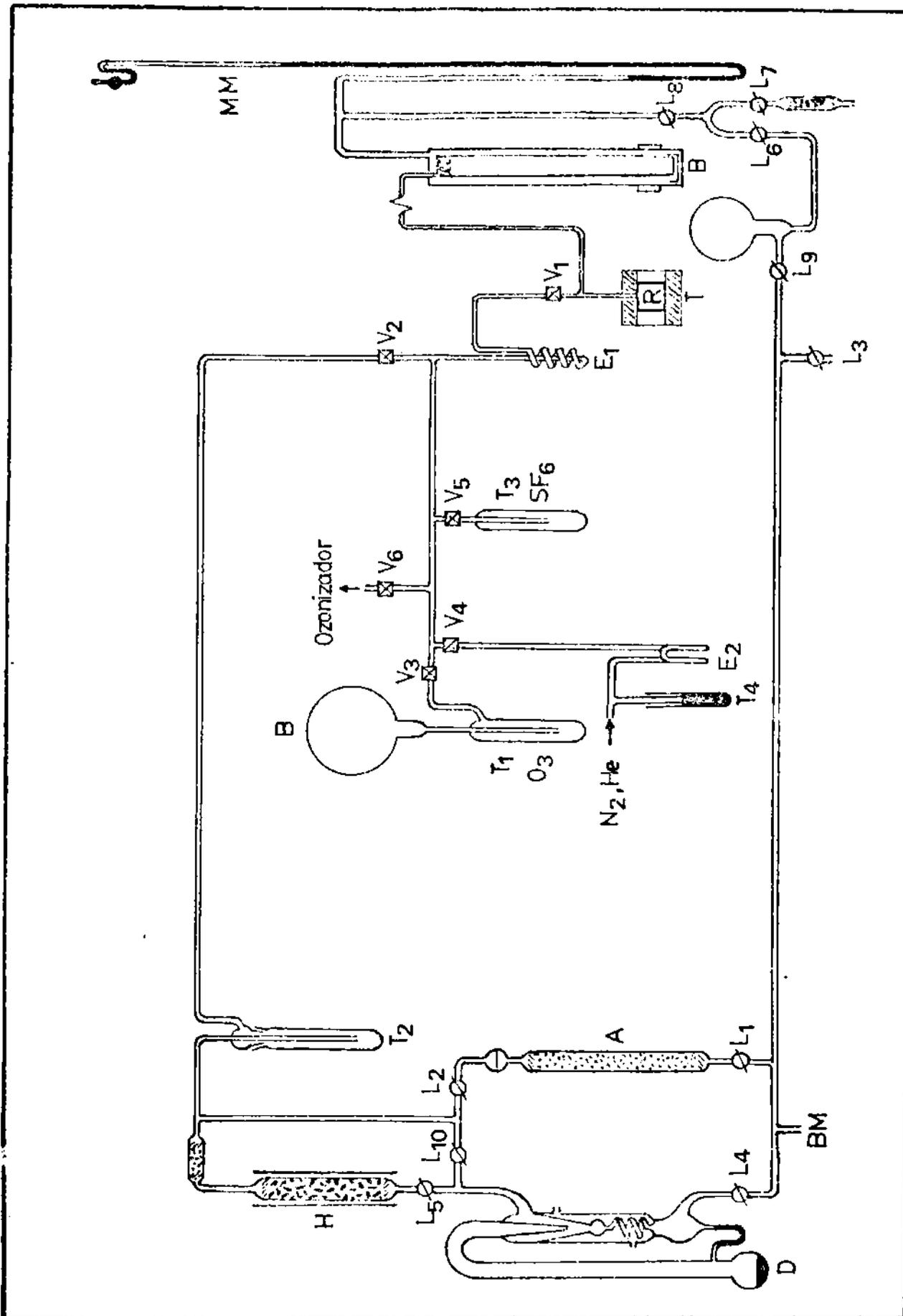


Fig. 2

para ello con un manómetro de mercurio MM, por otra parte, mediante una válvula metálica V_1 y una espiral de vidrio Pyrex E_1 a la línea de almacenaje de reactivos y por último con el sistema de evacuación a través de otra válvula metálica V_2 . Al sistema de entrada de los reactivos concurre el ozonizador y el aparato de preparación de O_2 electrolítico (Fig. 5), entrada de gases agregados y trampa de almacenaje del O_3 .

El sistema de evacuación consiste en una bomba mecánica BM, y una de difusión de vapor de mercurio D, protegidas de los gases por una trampa T_2 , enfriada a la temperatura del aire líquido y por un absorbedor A, de cal sodada y cloruro de calcio. La trampa T_2 y el absorbedor protegen además al sistema de la eventual entrada de vapores de mercurio de la bomba difusora y de la humedad llevada por el aire introducido al aparato. El horno eléctrico H, relleno de piedra pómez y calentado a unos $300^\circ C$ tenía la finalidad de descomponer el O_3 arrastrado durante la evacuación para evitar que este pasara por las bombas. Su temperatura se midió con una termocupla de Chromel P - Alumel y se mantuvo aproximadamente constante ajustando la tensión de alimentación con un variac.

Las llaves de vidrio L, estaban esmeriladas y lubricadas con grasa Halocarbon. Debido a que el O_3 ataca algo a la grasa, todas las válvulas que pudieran estar en su contacto fueron metálicas⁽²¹⁾. Estaban construidas con un cuerpo de aluminio, vastago de níquel, empaquetaduras y asientos de Teflon.

El O_3 se conservó en la trampa T_1 y el SF_6 en la T_2 , ambas enfriadas con aire líquido.

Sistema óptico

El sistema de iluminación se esquematiza en la Fig. 3. Estaba formado por el monocromador M, ya descrito, provisto de una lámpara de mercurio de muy alta presión Osram HBO de 200 W La, alimentada con corriente alterna a través de una reactancia adecuada. El régimen de trabajo fue de 3,5 A y 60 V y la potencia se ajustó con un variac. El haz de luz era colimado antes de su entrada al reactor por una lente de cuarzo L, de 6 cm de diámetro. Este era aproximadamente paralelo, homogéneo y monocromático y llenaba bien el volumen del reactor. El obturador O, de aluminio permitía controlar el tiempo de iluminación. A las dos longitudes de onda de trabajo, el ajuste de las rendijas del monocromador permitió obtener con una buena intensidad una banda que en su máximo tenía un ancho a mitad de su altura de 10 nm, así el 75 % de la energía estaba comprendida entre $253,7 \pm 5$ nm y 313 ± 5 nm respectivamente.

La cantidad de luz incidente entre dos medidas consecutivas de la presión total se determinó por un método de integración que reduce a un mínimo los efectos de las fluctuaciones del flujo luminoso de la lámpara. El método consistió en desviar periódicamente el haz luminoso que producía la fotólisis haciéndolo incidir en un actinómetro químico. Para ello se cons-

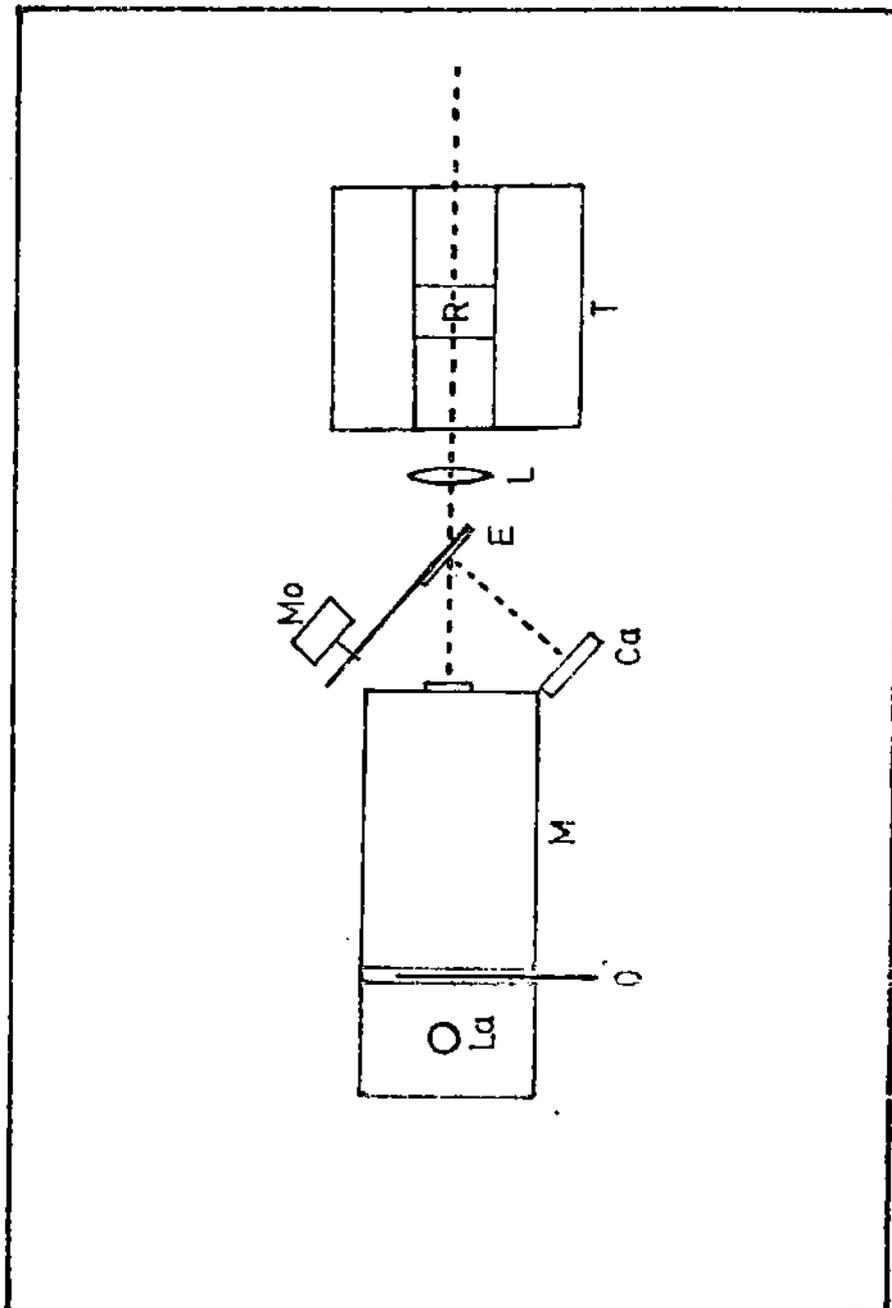


FIG. 3

truyó el sistema óptico que se muestra en la Fig. 2. El espejo E, es de acero inoxidable pulido de 4 x 5 cm y reflectancia 25 %. El mismo estaba montado en un eje y se hacía girar por un motor eléctrico Mo, a 78 rpm. Así el haz emergente del monocromador era desviado alternativamente al reactor y a la celda actinométrica Ca, ya descripta. Esta se mantuvo en posición con un soporte metálico solidario con el tren óptico y se protegió de reflexiones de la luz en la lente colimadora L con una pantalla pintada de negro mate. También se pintaron todas las superficies que reflejaban luz hacia la celda actinométrica.

Medida de la relación n

Para hacer las medidas integradas de la intensidad de la luz es necesario conocer la fracción del haz que es desviado por el espejo giratorio. Esta se midió colocando una celda actinométrica inmediatamente delante del reactor y otra al costado del tren óptico en el soporte ya indicado. Se hacía girar el espejo y se irradiaba un tiempo apropiado. El cociente de las intensidades de luz es

$$\frac{I_o}{I_e} = \frac{A_o}{A_e} \cdot \frac{t_e}{t_o} \quad (X)$$

donde A_o es la absorbancia de la solución ubicada delante del reactor y A_e es la absorbancia de la que estaba al costado del tren óptico, ambas corregidas con los blancos correspondientes,

t_o el tiempo de irradiación de la celda ubicada delante del reactor y t_e el de la que está al costado del tren óptico. Se define a la relación n por la fórmula

$$n = \frac{I_o}{I_e} \cdot \frac{t_o}{t_e} = \frac{A_o}{A_e} \quad (XI)$$

Los valores medidos para n son; a 253,7 nm, $n = 15,2$ y a 313 nm $n = 13,3$. La relación n es mayor a 253,7 nm que a 313 nm porque la reflectancia del espejo de acero inoxidable es menor a 253,7 nm que a 313 nm⁽²²⁾. Estos valores de n serán luego usados en el cálculo de la eficiencia cuántica.

Medida de la fracción de luz absorbida por el O_3

La absorción por el O_3 a 253,7 nm es total en las condiciones experimentales de trabajo. La absorción a 313 nm se midió, en el reactor de cuarzo usado en los ensayos, con una termopila Moll anteriormente mencionada, complementada con un galvanómetro Microva AL4 de la firma Kipp & Zonen Delf Holanda. Se medía para ello la luz incidente en el reactor y la transmitida con el reactor evacuado. Luego se introducía el O_3 al reactor y se medía la luz nuevamente delante y detrás de éste. Se irradiaba hasta que se descompusiera una cantidad apropiada de O_3 , y se repetían las medidas delante y detrás del reactor, este procedimiento se siguió hasta un consumo de O_3 del 40 %. La fracción de luz absorbida por el O_3 a 313 nm se calculó con la expresión

$$I_{\text{abs}} = 1 - \frac{\Delta\alpha_0}{\Delta\alpha_{O_3=0}} \cdot \frac{\Delta\alpha_{O_3}}{\Delta\alpha'_0} \quad (\text{XII})$$

siendo $\Delta\alpha_0$ la deflexión acusada por la termopila cuando esta se ubicó delante del reactor evacuado, $\Delta\alpha_{O_3=0}$ la deflexión con ésta detrás del reactor evacuado, $\Delta\alpha'_0$ la deflexión con la termopila delante del reactor cargado con O_3 y $\Delta\alpha_{O_3}$ la deflexión detrás del reactor con O_3 . Con este método de medida se redujeron los errores debidos a fluctuaciones de la luz.

Cuando el flujo luminoso se mantiene constante se tiene $\Delta\alpha_0 = \Delta\alpha'_0$ y la ecuación (XII) se reduce a $1 - \frac{\Delta\alpha_{O_3}}{\Delta\alpha_0}$.

En la Fig. 4 se representaron los valores de \bar{I}_{abs} en función de \bar{O}_3 para los ensayos 9, 10, 11 y 12, la curva llena se calculó con la ecuación (XIII), las constantes numéricas usadas son las que mejor ajustan la ecuación a los valores experimentales

$$\bar{I}_{\text{abs}} = 1 - 10^{-8,45 \times 10^{-3}} \cdot (1,007)^{(\bar{O}_3)} (\bar{O}_3) \quad (\text{XIII})$$

La I_{abs} para todos los ensayos se calculó con la ecuación (XIII).

En la Tabla 2 se muestran las I_{abs} calculadas con las ecuaciones (XII) y (XIII) para los ensayos 9, 10, 11 y 12

TABLA 2. Medida de I_{abs} .

N°	\bar{O}_3	I_{abs}	
		Ec. (XII)	Ec. (XIII)
9	25,3	0,455	0,447
	20,1	0,372	0,364
	14,9	0,289	0,276
	10,1	0,206	0,191
10	23,6	0,420	0,420
	18,8	0,326	0,343
	14,0	0,243	0,264
	9,2	0,172	0,174
11	25,2	0,453	0,445
	19,6	0,349	0,356
	14,8	0,269	0,274
12	23,9	0,431	0,425
	18,5	0,316	0,338
	14,5	0,260	0,271
	9,7	0,174	0,183

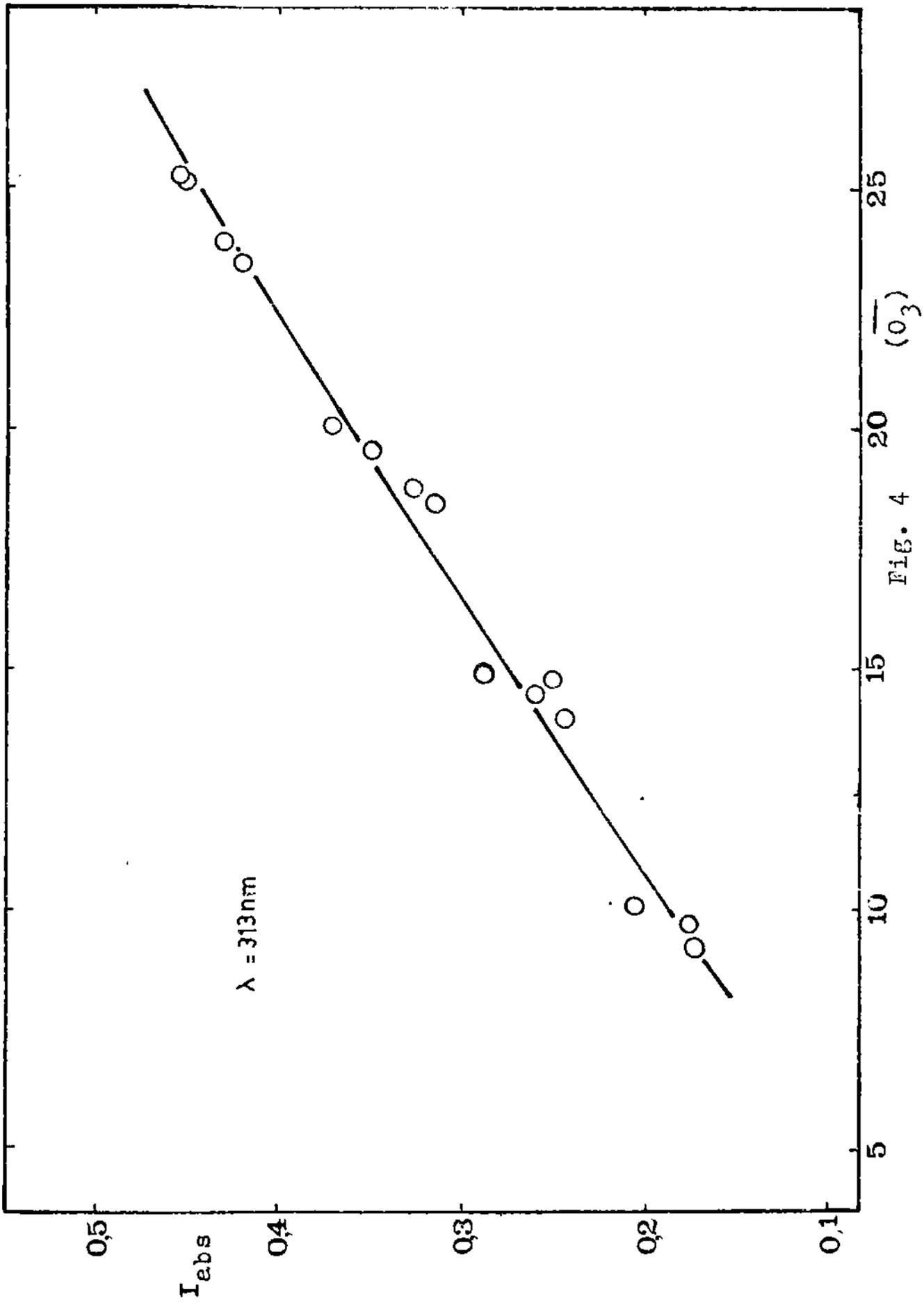


FIG. 4

Operaciones preliminares

Se ponía un termo con aire líquido en la trampa T_2 , se conectaba el horno H , se cerraba la llave L_3 y se ponía en funcionamiento la bomba mecánica. Luego se abrían en sucesión las llaves L_1 y L_2 y la válvula V_2 . Se calentaba la línea de vacío para eliminar la eventual humedad que pudiera estar en ella. Se cerraban después L_2 y L_1 , se apagaba la bomba mecánica y se abría inmediatamente la L_3 y luego lentamente la L_1 y L_2 . Se repetía el procedimiento por dos o tres veces. Luego se colocaba en la espiral E_1 un termo con aire líquido y se evacuaba el reactor abriéndose la válvula V_1 , y se calentaba a este con cuidado. Se cerraba después la válvula V_1 , se retiraba el termo de la espiral E_1 y se la calentaba. Luego nuevamente se ponía el termo en E_1 . Se abría la válvula del reactor V_1 y se hacía entrar aire a la línea muy lentamente de la manera anteriormente indicada. Esta operación se repetía por dos o tres veces. A continuación se evacuaba nuevamente el reactor y una vez alcanzado un vacío apropiado, se conectaba la bomba difusora D . Se cerraban las llaves L_1 y L_2 y se abría la L_4 y después la L_5 . Alcanzado el vacío deseado, se abría la L_8 y luego se enfrentaban los punteros del manómetro de Bodenstein por medio de L_6 y L_7 y se leía la presión de compensación en el manómetro de mercurio. Esta presión es el denominado cero del Bodenstein que se restó a las medidas de presión. Se cerraba entonces V_1 , se sacaba el termo de E_1 y se calentaba nuevamente la línea (no el reactor).

Después se prendía la lámpara de mercurio y se ajustaba la temperatura del termostato. Se abría luego la válvula V_3 y se evacuaba por 30 minutos la trampa de almacenamiento del O_3 , mantenido éste a la temperatura del aire líquido. Esta operación tenía como fin eliminar pequeñas cantidades de O_2 que pudieran haberse producido por descomposición térmica del O_3 durante la evaporación del ensayo previo.

Entrada de los gases al reactor

Con el sistema bien evacuado se colocaba en la espiral E_1 un termo con un baño de alcohol etílico enfriado con nieve carbónica y aire líquido a -120° C. Mediante las llaves L_6 y L_7 se fijaba la presión de carga de O_3 deseada. Se retiraba después el termo de la trampa de almacenamiento del O_3 , y una vez evaporado se cerraba la válvula V_2 y se abría muy lentamente la V_3 y luego la V_1 . Cuando los punteros se enfrentaban se cerraban las válvulas V_1 y V_3 y se colocaba nuevamente el termo con aire líquido el T_1 . El O_3 que quedaba en la línea se lo eliminaba haciéndolo pasar por el horno H. Mediante las llaves L_6 y L_7 se enfrentaban perfectamente los punteros del manómetro de Bodenstein y se medían las alturas de las ramas del manómetro de mercurio consignándose estos datos en una planilla.

Las cargas de N_2 se realizaron directamente desde el cilindro mediante el dispositivo mostrado en la Fig. 2. En las espirales

E_1 y E_2 se colocaron termos con aire líquido. El N_2 se introdujo en el sistema evacuado cerrando la válvula V_2 y abriendo muy lentamente la V_4 procurando que no se produjera burbujeo en la trampa con mercurio T_4 que operaba de trampa de seguridad y evitaba sobrepresiones en el sistema. Una vez que la línea se llenaba de N_2 , se cerraba la válvula V_4 y se abría la V_2 . Esta operación se repetía por tres o cuatro veces y luego se cargaba el N_2 en forma semejante al O_3 .

El O_2 se cargó desde el electrolizador que estaba conectado a la línea de vacío mediante la válvula V_6 . La forma en que esto se hizo fue semejante a los anteriores gases.

Iniciación y curso de la reacción

Una vez introducidos los gases al reactor se oscurecía el laboratorio y se medía la fracción de luz efectiva F como se indicó anteriormente. Luego se colocaba la celda actinométrica en posición, se ponía en funcionamiento el motor que hacía girar el espejo y se abría el obturador al mismo tiempo que se ponía en marcha el cronómetro. Transcurrido un tiempo de irradiación predeterminado se cerraba el obturador y se detenía el cronómetro. Se procedía a analizar la solución de ferrioxalato de potasio como se indicó anteriormente y se repetía la medida de F . Se medía después la presión total del sistema nuevamente. Esta operación se repetía hasta un consumo de O_3 deseado.

Obtención y purificación de los gases

Ozono-

El O_3 se preparó haciendo pasar un flujo de O_2 electrolítico por una descarga eléctrica silenciosa^(23,24). Se usó O_2 electrolítico porque este debía estar libre de N_2 , ya que en su presencia la descarga eléctrica produce pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno que aceleran la descomposición del O_3 ⁽²⁵⁾.

El dispositivo experimental se muestra en la Fig. 5. El O_2 se preparó electrolizando una solución acuosa de KOH al 30 % con electrodos de monel. La solución ocupaba aproximadamente 2/3 del volumen de un recipiente de vidrio Pyrex de 50 cm de altura y 15 cm de diámetro Pr_1 . El cátodo C, es un cilindro de monel sujeto a una tpa de madera parafinada apoyada en la parte superior del recipiente. El ánodo A, está encerrado en una campana de vidrio V. Un filtro de lana de vidrio F, retiene las gotas de álcali que pudieran arrastrarse por la corriente de O_2 . Le sigue un tubo de amianto paladiado calentado por un horno eléctrico Ho. Este se mantiene durante la preparación del O_3 a aproximadamente $200^\circ C$ y tiene el fin de transformar el H_2 que eventualmente puede contener la corriente gaseosa en H_2O . El O_2 húmedo atraviesa luego una trampa T_2 mantenida a $-78^\circ C$, una placa porosa P_1 , un frasco lavador con SO_4H_2 concentrado, una segunda placa porosa P_2 y una espiral de Pyrex Es, también a $-78^\circ C$. A continuación se dispuso el

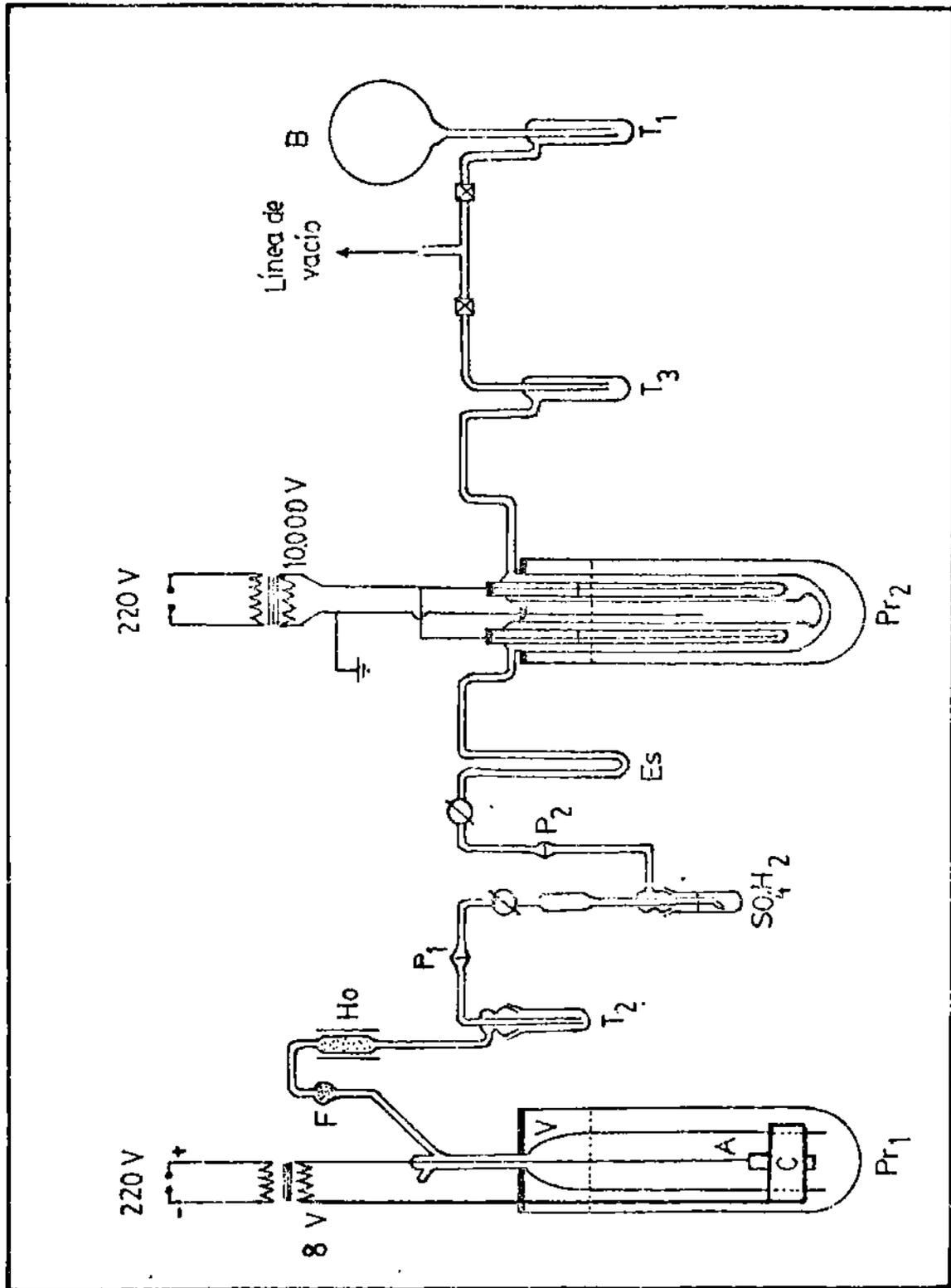


Fig. 5

ozonizador de Siemens y Berthelot. Este consta de dos tubos de paredes dobles de 1 cm de diámetro ubicados concéntricamente con el tubo exterior. La distancia entre las paredes de ambos tubos es de aproximadamente de 1 mm. Los tubos interiores tienen una solución diluída de NaCl. Estos se encuentran en un recipiente Pr₂, similar al Pr₁. Los conductores situados en los tubos internos son alambres delgados de Nicron y están unidos entre si. Se trabajó con una corriente alterna de 50 ciclos y una tensión en el secundario de 10.000 V. El otro polo del transformador se conectó a un alambre sumergido en la solución del recipiente Pr₂. La trampa T₃ se mantenía a -120°C, esta tenía la misión de retener óxidos de nitrógeno que se pudieran haber producido en la descarga con el N₂ del aire que pudiera estar disuelto en la solución de KOH. La mezcla O₃-O₂ tenía una concentración de 7 % de O₃. Esta se condensó en la trampa de almacenamiento T₁ a la temperatura del aire líquido. Al término de la preparación se concentró el O₃ bombeando el O₂ con la bomba mecánica y finalmente con la difusora, estando la trampa T₁ enfriada con aire líquido. La concentración final del O₃ fue de 99,5 %. La experiencia muestra que es conveniente dotar a la trampa de almacenamiento T₁ de un volumen amortiguador, un balón de 2 litros en nuestro caso, B, para impedir con él que por evaporación rápida pueda llegar a producirse la descomposición explosiva del O₃.

Oxígeno

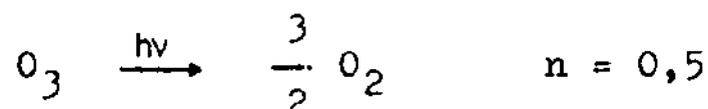
Se lo preparó como se indicó en la preparación del O_3 . Se lo introdujo directamente al reactor a través de la espiral E_2 enfriada a $-120^\circ C$.

Nitrógeno

Se cargó de un tubo de 4 bandas provisto por "La Oxígeno" de 99,995 % de pureza. Se lo pasó por las espirales E_1 y E_2 enfriadas con aire líquido.

Cálculo de la eficiencia cuántica.

La eficiencia cuántica Φ , es una de las magnitudes más útiles en el estudio del mecanismo de una reacción fotoquímica. Su valor, y la influencia que tienen sobre ella las variables experimentales del sistema da importante información de la naturaleza de la reacción. La eficiencia cuántica de una reacción de descomposición es el cociente entre el número de moléculas descompuestas del reactivo y el número de cuantos de luz absorbidos en igual período de tiempo. Para el caso particular de la descomposición fotoquímica del O_3



la relación que vincula la velocidad de consumo del O_3 con el cambio temporal en la presión total es

$$-\frac{d(O_3)}{dt} = 2 \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (\text{XIV})$$

El número de moléculas de O_3 descompuestas para una variación en la presión total de 1 Torr se obtiene multiplicando la ecuación (XIV) por el número de moléculas que hay en 1 Torr, m . En los ensayos realizados a 253,7 nm se usó un reactor de 76,5 cm³ de volumen y a 313 nm de 159,0 cm³. Teniendo en cuenta que las experiencias se hicieron a 25°C, usando la ley de los gases ideales se tiene para 253,7 nm el valor $m = 2,48 \times 10^{18}$ moléc.Torr⁻¹ y para 313 nm se tiene $m = 5,15 \times 10^{19}$ moléc.Torr⁻¹. Luego la ecuación (XIV) se transforma en la siguiente

$$-\frac{d(O_3)}{dt} = 2 \cdot m \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (\text{XV})$$

La intensidad de luz absorbida en la unidad de tiempo está dada por

$$J_{\text{abs}} = I_0 \cdot \frac{1-f_g}{1-f_l} \cdot F \cdot \bar{I}_{\text{abs}} \quad (\text{XVI})$$

teniendo los símbolos los significados conocidos. En la ecuación (XI) t_0 es el tiempo en que el haz de luz llega al reactor, o sea $t_0 = \Delta t$, por lo tanto

$$I_0 = n \cdot \frac{I_e \cdot t_e}{\Delta t} \quad (\text{XVII})$$

reemplazando esta en la ecuación (XVI) se tiene

$$J_{\text{abs}} = n \cdot \frac{I_e \cdot t_e}{\Delta t} \cdot \frac{1-f_g}{1-f_1} \cdot F \cdot \bar{I}_{\text{abs}} \quad (\text{XVIII})$$

y si aquí sustituimos $I_e \cdot t_e$ por la expresión que resulta de la ecuación (III) (haciendo $A=A_0$) se obtiene la fórmula para el número de cuantos absorbidos por el O_3 en el tiempo de irradiación Δt

$$J_{\text{abs}} = r \cdot n \cdot \frac{1-f_g}{1-f_1} \cdot F \cdot \bar{I}_{\text{abs}} \cdot \frac{A_e}{\Delta t} \quad (\text{XIX})$$

usando las ecuaciones (XV) y (XIX) se obtiene la expresión para la eficiencia cuántica de descomposición del O_3

$$\Phi = - \frac{1}{J_{\text{abs}}} \cdot \frac{d(O_3)}{dt} = \frac{2 m}{r \cdot n \cdot \frac{1-f_g}{1-f_1} \cdot F \cdot \bar{I}_{\text{abs}} \cdot A_e} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (\text{XX})$$

En las condiciones experimentales a 253,7 nm la absorción fue total, por consiguiente $I_{\text{abs}} = 1$. La contribución a J_{abs} debida a reflexiones internas en las ventanas del reactor I, (ver método espectrofotométrico) a 313 nm es 1,065⁽³⁷⁾.

Con la ecuación (XX) se calcularon todos los ensayos a 253,7 y 313 nm.

Método espectrofotométrico

Descripción del aparato utilizado

Difería solamente del anteriormente descrito en el sistema óptico. En la Fig. 6 se muestra el tren óptico utilizado que es esencialmente un espectrofotómetro de doble haz. La, es la lámpara de mercurio de media presión, M el monocromador y O el obturador ya descritos. S es un sector de 6 x 25 cm de vidrio pintado de negro mate. En uno de cuyos extremos se colocó un espejo E_1 de 6 x 6 cm, el que se construyó depositando una película de aluminio sobre un soporte de vidrio. Esta se cubrió con otra de fluoruro de magnesio para evitar la formación del óxido de aluminio. Además este recubrimiento aumenta la reflectividad del espejo por interferencia⁽²⁶⁾. La reflectancia medida a 253,7 nm es de 85 %, valor similar al obtenido por Madden y colaboradores⁽²⁷⁾ para estos espejos. El sector podía hacerse girar a 2 rpm mediante un motor eléctrico Mo, de la firma Tamyr. Los espejos E_2 y E_3 , de iguales características que el E_1 , estaban montados sobre un soporte de aluminio. Estos se podían mover mediante tres tornillos que los mantenían sujetos al soporte. A su vez los soportes se fijaron a una base metálica solidaria con el tren óptico. C es una lámina de cuarzo de 6 cm de diámetro y 3 mm de espesor. El reactor de cuarzo R, tiene 3 cm de longitud y 5,7 cm de diámetro, y estaba ubicado dentro del recipiente metálico T. Las lentes L_1 y L_2

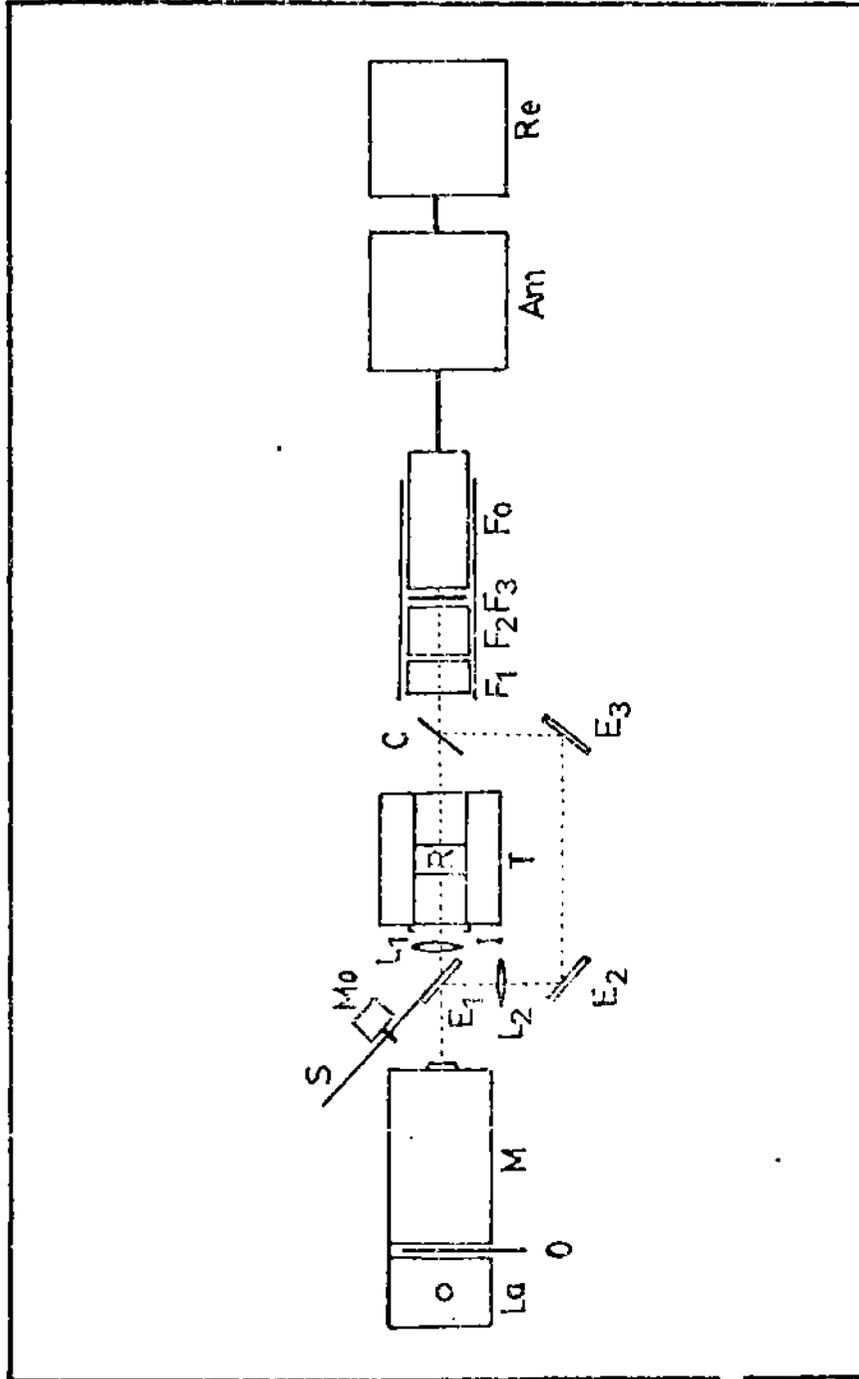


FIG. 6

son de cuarzo y tienen 6 y 5 cm de diámetro respectivamente. F_1 es un filtro de $\text{CoSO}_4\text{-NiSO}_4$ de 3 cm de camino óptico, F_2 es un filtro de Cl_2 gaseoso de 5 cm de espesor y 4,2 atmósferas de presión de la firma Heraeus y F_3 es un filtro de vidrio UG5 de 2 mm de espesor de Schott & Gen. usado para homogeneizar y atenuar la radiación que llega al sistema detector. Este estaba formado por un fotomultiplicador RCA 1P28 de Eldorado Fo. La señal amplificada por un amplificador Am, también de Eldorado, Modelo 201, se registraba en un registrador Sargent Modelo MR, Re. Los filtros F_1 , F_2 , F_3 y el fotomultiplicador se protegieron de luz extraña por un cilindro Ci, pintado de negro mate. El soporte I, sujetaba la celda actinométrica y un filtro de vidrio WG7 de 2 mm de espesor de Schott & Gen. Este último usado para atenuar el haz luminoso solamente durante las medidas de absorción. Su transmitancia para la línea de 253,7 nm es de 1,5 %.

Fundamento y errores del método espectrofotométrico

La absorción de un haz de luz paralelo y monocromático por un sistema absorbente homogéneo es descripta por la conocida ley de Lambert-Beer.

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon lc} \quad (\text{XXI})$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación que llega al medio

absorbente, I la emergente luego de atravesar un espesor l de sustancia a la concentración c y ϵ el coeficiente de absorción. Para un sistema gaseoso se tiene

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\left(\alpha \cdot l \cdot \frac{273,2}{T} \cdot \frac{p}{760}\right)} \quad (\text{XXII})$$

siendo T la temperatura en $^{\circ}\text{K}$, p la presión en Torr, l el camino óptico en cm y α el coeficiente de absorción en cm^{-1} .

El apartamiento de las condiciones en que es válida la ley de Lambert-Beer trae aparejado errores en las medidas de absorción.

En la práctica el haz de luz no es exactamente paralelo ya que la fuente no es puntual y por consiguiente este tiene un tamaño angular finito. Como consecuencia de esto el camino óptico del haz luminoso es mayor a la distancia entre las ventanas de la celda que contiene el medio absorbente. Si θ_i es el ángulo de incidencia sobre la ventana de la celda y θ_r el de refracción, la absorbancia observada A_{obs} , y la real A , están relacionadas por la fórmula siguiente⁽²⁸⁾

$$A_{\text{obs}} = \frac{A}{\theta_{r\text{máx.}}} \int_0^{\theta_{r\text{máx.}}} \frac{d\theta_r}{\cos \theta_r} \quad (\text{XXIII})$$

siendo esta válida para un haz de luz perfectamente homogéneo. La evaluación de esta integral para $\theta_{r\text{máx}}$, entre 2 y 10° y $\theta_{i\text{máx}}$, entre $2,7$ y $13,4^\circ$ da errores en A entre $0,02$ y $0,51$ %. Como la divergencia del haz de luz en nuestro sistema era menor a 10° , no fue necesario hacer correcciones por falta de paralelismo.

En el análisis espectrofotométrico son comunes los errores debidos a radiación espúrea. Esta es cualquier otra radiación que fuera de la región espectral deseada, alcanza a llegar al detector. Hay varios factores que la producen. Algunos de estos son : reflexiones múltiples en algunas partes del monocromador que pueden desviar los rayos por un camino completamente diferente al de la radiación normal; imperfecciones, rayaduras, suciedad o ataques producidos por medios externos de lentes, espejos, prismas o redes de difracción del monocromador; incompleta dispersión del espectro; fluorescencia de elementos internos del monocromador; órdenes de difracción indeseados en instrumentos con red de difracción, etc. La radiación espúrea está siempre presente, en cantidades variables, en los monocromadores y produce desviaciones de la ley de Lambert-Beer. En general esta produce desviaciones negativas que se acentúan con el aumento de la absorbancia de la sustancia absorbente. Si la radiación espúrea no es absorbida, la absorbancia observada es menor a la real en una magnitud⁽²⁸⁾

$$A = \log (1 + r_e + 10^{A_{\text{obs}}} \cdot r_e) \quad (\text{XXIV})$$

siendo r_e la fracción de radiación espúrea presente. Se observa que para una absorbancia de 0,4 , un 1 % de radiación espúrea disminuye un 1,6 % la absorbancia real de la sustancia. La radiación espúrea es en general más crítica en el ultravioleta y varía con la longitud de onda y transmisión del monocromador. Para tenerla en cuenta se midió la distribución espectral de la radiación emergente del monocromador Bausch & Lomb provisto de la lámpara de mercurio de muy alta presión ya descripta. Para esto se colocó a la salida de él un monocromador Carl Zeiss, Modelo MM12 con prismas de cuarzo, ubicando las rendijas de este perpendiculares a las del monocromador analizado. Se utilizó como detector el fotomultiplicador RCA 1P28 ya descripto. La rendija de entrada del Bausch & Lomb se ajustó en 2,7 mm y la de salida en 1,5 mm, siendo así el ancho de banda a la mitad de la altura de 4,8 nm. Para el monocromador analizado se usó un ancho de banda de 0,4 nm. Se analizó la distribución espectral entre 230 y 580 nm. Las mayores contribuciones a la línea de 253,7 nm fueron las siguientes, 313, , 334,1 , 365,8 , 404,7 , 435,8 y 546,1 nm. Para eliminarlas se filtró el haz de luz colocando entre ambos monocromadores un filtro de $\text{CoSO}_4\text{-NiSO}_4$, uno de Cl_2 gaseoso y uno de vidrio UG5, todos ya descriptos anteriormente. Se obtuvo así una banda centrada en

253,7 nm con un ancho a mitad de su altura de aproximadamente 3 nm. Interponiendo en el haz de luz un filtro de vidrio WG5, que elimina totalmente la radiación de 253,7 nm la señal se eliminó por completo indicando que la cantidad de radiación espúrea no era detectada usando el nivel de sensibilidad óptima para nuestras medidas.

Se observó que la red del monocromador Bausch & Lomb tenía centros de ataque localizados en diversas partes de su superficie activa. A esto se debe la alta radiación espúrea observada en las experiencias realizadas por el método manométrico a 253,7 nm. Para mejorar la calidad de la radiación se cambió la red de difracción por una nueva. Además debido a que no era necesaria una intensidad muy alta en la fotólisis, se cambió la lámpara de mercurio de muy alta presión por una de media presión. Esta lámpara tiene menores fluctuaciones y es por lo tanto más apropiada para las medidas espectrofotométricas. La radiación espúrea del monocromador se redujo al 3 %, valor que se mantuvo durante todos los ensayos.

En todo monocromador hay siempre una banda finita de longitudes de onda distribuida alrededor de la seleccionada por esta. El ancho y forma de esta banda está determinado por el ancho de la rendija de salida del monocromador, por las características de la fuente luminosa y por la transmitancia de la óptica. Cuando las medidas se realizan en un máximo abrupto de la

absorción, el ancho de banda finito hace que los valores de absorbancia medidos sean menores a los verdaderos, efecto que aumenta a altas absorbancias. La teoría de las correcciones por errores debidos al ancho espectral de la banda ha sido desarrollada por Hardy y Young⁽²⁹⁾, Eberhardt⁽³⁰⁾ y Brodersen⁽³¹⁾. Esta supone una función de la rendija triangular con un ancho de banda a la mitad de su altura de $\Delta\lambda_m$ y una banda de absorción gaussiana con un ancho de banda a la mitad de su altura de $\Delta\lambda_{abs}$. Para cada cociente $\frac{\Delta\lambda_m}{\Delta\lambda_{abs}}$ se tiene un factor de corrección. Como se dijo, usando la lámpara de muy alta presión se tenía $\Delta\lambda_m = 3$ nm, la banda de Hartley tiene un perfil casi gaussiano (Apéndice III) y $\Delta\lambda_{abs} = 42$ nm. Por consiguiente para $\frac{\Delta\lambda_m}{\Delta\lambda_{abs}} = 0,07$ la teoría da un factor de corrección $\frac{A_{obs}}{A} = 0,9977$ de acuerdo a Burke y colaboradores⁽³²⁾. Además para $\frac{\Delta\lambda_m}{\Delta\lambda_{abs}} < 0,4$ la dependencia de la absorbancia con la concentración es pequeña. No se midió el ancho de la banda usando la lámpara de media presión pero este debe ser aún menor que el de la lámpara de muy alta presión. Por consiguiente en nuestras condiciones experimentales no fue necesario hacer estas correcciones.

Hay una serie de factores instrumentales que afectan las medidas espectrofotométricas. Uno de ellos es la falta de linealidad en la respuesta del fotodetector. Está dada por la proporcionalidad entre la intensidad de la luz que llega al fotomultiplicador y la intensidad de la corriente fotoeléc-

trica generada por esta⁽³³³⁴⁾. Con el fin de estudiar la linealidad de la respuesta se midieron soluciones de $K_2Cr_2O_7$ en medio ácido. Este es un standard apropiado en el ultravioleta⁽³⁵³⁶⁾. Las absorbancias fueron medidas a 253,7 nm en el aparato construido (Fig. 6) y en un espectrofotómetro Cary 14. Se preparó una solución S_0 con 30 mg de la sal disuelto en 250 ml de H_2SO_4 0,01 N, las demás soluciones, S_i , se prepararon por dilución de esta. Las medidas se hicieron en una celda de cuarzo de 1 cm de camino óptico que se ubicó en el lugar del reactor. Se hizo girar el espejo y se midió la respuesta a través de la solución y por el camino óptico externo (espejos E_1 , E_2 , E_3 , lámina de cuarzo C y detector). El cociente de estas señales corregido por la línea de base (cuando la zona del sector ennegrecida interrumpía el haz luminoso), R_i , con solución y con la celda con agua, R_{H_2O} , permite calcular la absorbancia

$$A = \log \frac{R_i}{R_{H_2O}} \quad (XXV)$$

Las medidas se hicieron con una velocidad del registro de 1 pulg.min⁻¹ y el fotomultiplicador se alimentó con una tensión de 0,9 KV. En la Tabla 3 se muestran los resultados

Se observa que las diferencias entre ambas medidas es en promedio del 1 %. Por lo tanto no se consideró necesario hacer las correcciones por falta de linealidad de la respuesta del sistema detector.

Si la respuesta del fotodetector no es uniforme en todas las zonas de la superficie sensible, pueden producirse errores al moverse el haz luminoso y variar así la zona irradiada. También pueden aparecer errores por falta de homogeneidad del haz de luz. El filtro de vidrio UG5 colocado a la entrada del fotomultiplicador tenía el objeto de homogeneizar el haz. El haz que llegaba al cátodo se redujo con un diafragma, no produciéndose así modificaciones en la zona irradiada, esta tenía aproximadamente 2 cm^2 de superficie.

Con el objeto de estudiar el posible efecto del cambio de voltaje del fotomultiplicador sobre R_1 , se midió esta variando la tensión de las placas entre 0,75 y 1,3 KV. Se usó una velocidad de registro de 1 pulg. min^{-1} . Los resultados se muestran en la Tabla 4 . Se observa que la relación R_1 es prácticamente independiente del voltaje de alimentación del fotomultiplicador, y de la corriente oscura.

Para tener en cuenta posibles efectos de inercia mecánica en el registrador se midió R_1 a distintas velocidades de registro. Se utilizó un voltaje de 0,9 KV. En la Tabla 5 se consignan los resultados (en pulg. min^{-1})

TABLA 3. Linealidad de respuesta del fotomultiplicador.

Solución	R_i	A	A(Cary 14)
-	1,68	-	-
-	1,67	-	-
-	1,67	-	-
H ₂ O	1,96	0,070	0,068
S ₀	15,11	0,887	0,877
S ₁	11,04	0,751	0,758
S ₂	9,17	0,670	0,662
S ₃	9,01	0,662	0,594
S ₄	7,14	0,561	0,558
S ₅	5,71	0,464	0,472
S ₆	4,91	0,399	0,401
S ₇	4,30	0,341	0,348
S ₈	3,70	0,276	0,273

TABLA 4. Efecto del voltaje del fotomultiplicador sobre R_i .

Voltaje	R_i
0,75	1,65
0,90	1,64
0,90	1,64 ^a
0,90	1,66 ^b
1,3	1,66

a- Con el control de corriente oscura del fotómetro en mínimo.

b- Con el control de corriente oscura del fotómetro en máximo.

TABLA 5. Efecto de la velocidad de registro sobre R_i .

Velocidad de registro	R_i
0,017	1,65
0,5	1,65
1	1,64
2	1,64
4	1,65

Se observa que R_i no es apreciablemente afectada por la inercia del registro. Además como el sector giraba a velocidad constante los efectos de memoria del fotomultiplicador que pudieran estar presentes se mantenían constantes durante las medidas.

Medida del coeficiente de absorción del O_3 a 253,7 nm

Para realizar medidas espectrofotométricas de presión es necesario conocer el coeficiente de absorción de la sustancia a la longitud de onda de trabajo. Debido a la gran absorción por el O_3 a 253,7 nm, se debió trabajar a bajas presiones. El método usado fue el siguiente. Se midió la relación R_0 con el reactor evacuado, luego se cargó el O_3 (aproximadamente 30 Torr) y se midió la presión. Después se cargó N_2 a una presión bastante mayor (aproximadamente 600 Torr) y se midió la presión total del sistema. Se dejó homogeneizar la mezcla durante un tiempo apropiado y luego se evacuó lentamente el reactor abriendo la válvula V_1 hasta una presión tal que la absorción fuera medible. Se medían entonces la presión y R_i , se evacuaba nuevamente el reactor hasta una nueva presión y se repetían las medidas. Esta operación se repitió hasta una absorbancia mínima de 0,1. La presión de O_3 se encuentra eliminando de las ecuaciones (XXVI) y (XXVII) la concentración (N_2)

$$\xi = \frac{(N_2)}{(O_3)} \quad (XXVI)$$

$$P_T = (O_3) + (N_2) \quad (\text{XXVII})$$

$$(O_3) = \frac{P_T}{1 + \xi} \quad (\text{XXVIII})$$

En las Tablas 6 y 7 se muestran los resultados.

TABLA 6. Medida del coeficiente de absorción del O_3 a 253,7 nm.

$(O_3) = 29,3$ Torr $(N_2) = 601,0$ Torr $R_0 = 0,81$

P_T	O_3	R_i	A
45,3	2,1	7,77	0,98
33,7	1,6	4,46	0,74
25,6	1,2	3,07	0,58
21,0	1,0	2,49	0,48
14,7	0,70	1,82	0,35
10,1	0,47	1,48	0,26
7,0	0,33	1,24	0,18
5,6	0,26	1,18	0,16
3,5	0,16	1,04	0,11

TABLA 7. Medida del coeficiente de absorción del O_3 a 253,7 nm. $(O_3) = 28,5$ Torr $(N_2) = 613,3$ Torr $R_0 = 0,87$

P_T	O_3	R_i	A
54,1	2,4	11,44	1,12
42,4	1,9	6,69	0,89
34,2	1,5	4,72	0,73
31,1	1,4	4,09	0,67
27,8	1,2	3,57	0,61
23,5	1,0	2,86	0,52
20,5	0,90	2,45	0,45
15,5	0,69	1,95	0,35
12,5	0,56	1,73	0,30
9,4	0,42	1,48	0,23
7,0	0,31	1,36	0,19
4,2	0,19	1,15	0,12

En la Fig. 7 se representó la absorbancia en función de O_3 . De la misma se obtuvo para presiones menores a 2 Torr la pendiente $0,438 \text{ Torr}^{-1}$, así la ecuación de Lambert-Beer para nuestro caso es

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-0,438(O_3)} \quad (\text{XXIX})$$

Operaciones preliminares y medidas experimentales

Con excepción de las propias medidas espectrofotométricas el procedimiento seguido fue similar al ya descrito en el método manométrico.

Aproximadamente una hora antes de comenzar el ensayo se encendía el sistema de detección para que entrara en régimen. Se evacuaba el reactor y con el laboratorio oscurecido se colocaba el filtro atenuador WG7 para reducir la descomposición del O_3 durante las medidas. Se medía luego la relación R_0 .

$$R_0 = \frac{S_0}{S} \quad (\text{XXX})$$

siendo S_0 la señal registrada cuando el haz luminoso era desviado por el espejo del sector, y S la señal registrada cuando el haz pasaba por el reactor evacuado. Ambas señales tenían el valor de referencia cuando la zona oscurecida del sector cortaba el haz de luz. Se hacía luego la actinometría.

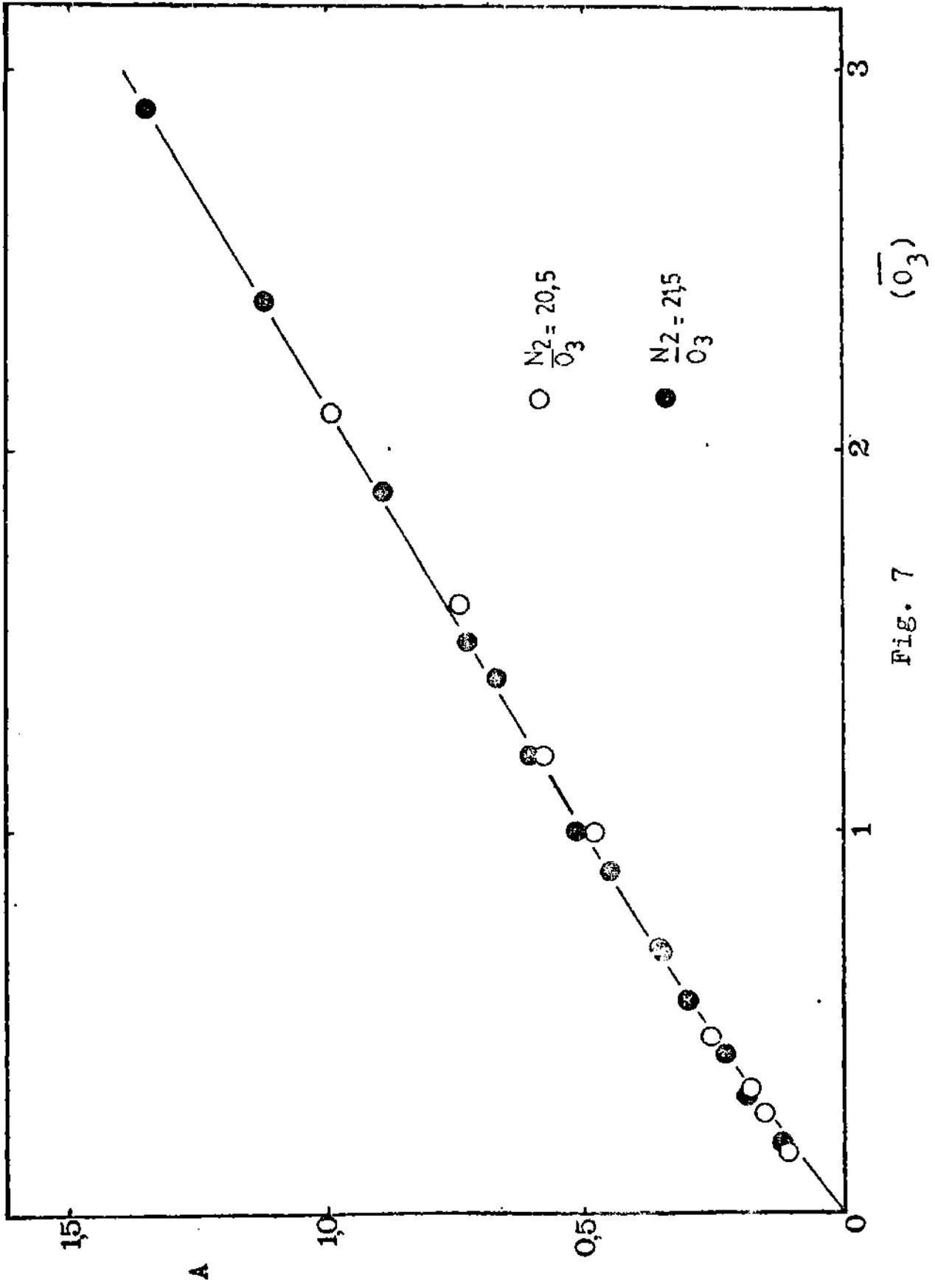


Fig. 7

Para cargar pequeñas presiones de O_3 (aproximadamente 1-2 Torr) se hacía pasar el haz de luz atenuado por el reactor evacuado y se llevaba la absorbancia a cero en el fotómetro. Se hacía luego entrar el O_3 al reactor muy lentamente hasta que la absorbancia deseada se alcanzaba, A_{O_3} . La presión de O_3 cargada se calculó con la fórmula siguiente

$$(O_3) = \frac{A_{O_3}}{0,438} \quad (XXXI)$$

Se medía después la relación $R_i = \frac{S'_0}{S_{O_3}}$ y se procedía a cargar eventualmente otros gases repitiéndose a continuación la medida de R_i . El valor medio de S_0 se usó como factor de corrección de la intensidad de la luz (ver próxima sección). Luego se abría el obturador y se ponía en funcionamiento el cronómetro. Se fotolizaba hasta que la absorbancia disminuyera aproximadamente un 10 % (aproximadamente se consumía 0,10 torr de O_3). Luego se interrumpía la irradiación y se medía R_i . Esta operación se repetía hasta un consumo deseado de O_3 .

Cálculo de la eficiencia cuántica

En este método la presión de O_3 se midió por absorción. Usando la ecuación (XXIX) se encuentra la expresión para el O_3 consumido después de la iluminación

$$(O_3) = \frac{1}{0,438} \log \frac{(S'_0/SO_3)_i}{(S'_0/SO_3)_j} \quad (\text{XXXII})$$

$$(O_3) = \frac{1}{0,438} \log \frac{R_i}{R_j} \quad (\text{XXXIII})$$

siendo S'_0 y S_{O_3} las señales registradas cuando el haz de luz pasa por el camino óptico externo (haz de referencia) y por el reactor respectivamente; R_i y R_j los cocientes de las señales antes y después de la irradiación.

Para calcular la intensidad de luz absorbida durante el tiempo de fotólisis es necesario conocer la fracción de luz absorbida I_{abs} , en ese período. Esta se calculó con las señales S_0 , S (ecuación (XXX)) y las anteriormente dadas, S'_0 y S_{O_3} ,

$$\bar{I}_{abs} = \frac{1}{2} \left[\left(1 - \frac{S_0/S}{(S'_0/SO_3)_i} \right) + \left(1 - \frac{S_0/S}{(S'_0/SO_3)_j} \right) \right] \quad (\text{XXXIV})$$

usando la ecuación (XXV) se tiene

$$\bar{I}_{abs} = 1 - \frac{R_0}{2} \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \right) \quad (\text{XXXV})$$

Debido a las bajas presiones de O_3 usadas, la luz no es completamente absorbida. La fracción de esta que llega a la ventana posterior del reactor es reflejada en parte, haciendo el haz luminoso un nuevo pasaje por el reactor, siendo esta nuevamente

absorbida. Este proceso continúa hasta que la radiación se extingue. En consecuencia la intensidad de luz absorbida es mayor a la que resulta de un solo pasaje por el reactor. La contribución media debida a reflexiones múltiples a 253,7 nm es⁽³⁷⁾

$$\bar{I} = 1,096 - 0,096 I_{\text{abs}} \quad (\text{XXXVI})$$

en nuestras condiciones de trabajo, \bar{I} varió entre 1,04 y 1,08.

Las medidas de I_0 se corrigieron en cada punto experimental con la fórmula (XXXVII), la misma tiene en cuenta las fluctuaciones de la intensidad de la luz durante el tiempo de fotólisis.

$$S_e = \frac{S'_{0,i} + S'_{0,j}}{2 S_0} \quad (\text{XXXVII})$$

siendo S_0 la señal que se registró inmediatamente antes de realizar la actinometría (ecuación (XXX)). Finalmente la intensidad de luz absorbida por el O_3 durante el tiempo de irradiación Δt es (ecuación (IX))

$$J_{\text{abs}} = I_0 \cdot \frac{1-f_1}{1-f_g} \cdot F \cdot \bar{I}_{\text{abs}} \cdot \bar{I} \cdot S_e \cdot \Delta t \quad (\text{XXXVIII})$$

Multiplicando la ecuación (XXXVIII) por $m = 2,48 \times 10^{18}$ moléc.Torr⁻¹ y reemplazando en la (XXXVIII) f_g , f_1 y F por sus valores (0,12, 0,043 y 0,97) se obtiene la expresión para la eficiencia cuántica

dividiendo ambas ecuaciones

$$\phi = 6,344 \times 10^{18} \frac{\log(R_1/R_2)}{I_0 \cdot \bar{I}_{abs} \cdot \bar{I} \cdot S_e \cdot \Delta t} \quad (\text{XXXIX})$$

Con esta ecuación se calcularon todos los ensayos.

Obtención y purificación de los gases

helio

Se cargó directamente de un cilindro de Matheson al reactor haciéndolo pasar por las espirales E_1 y E_2 enfriadas con aire líquido (Fig. 1).

Hexafluoruro de azufre

Se cargó de un cilindro de la firma Matheson a una trampa enfriada a la temperatura del aire líquido. Se purificó por destilación a -120°C y se guardó condensado en la trampa T_3 a la temperatura del aire líquido.

RESULTADOS EXPERIMENTALES A 253,7 nm

Con el objeto de determinar la eficiencia cuántica de la descomposición del O_3 a 253,7 nm y estudiar la influencia que sobre la misma tienen gases agregados (O_2 , N_2 , He y SF_6) se realizaron numerosas experiencias a 25°C usando los métodos manométrico y espectrofotométrico antes descriptos.

Ensayos con O_3 puro

En los ensayos medidos con el método manométrico que se detallan en el Apéndice IV (pág. 192 a 197) se usó una presión inicial de O_3 de 50 Torr y se prosiguieron hasta un consumo de aproximadamente 30 % del reactivo inicial. En la Fig. 8 se representan todos los valores de Φ en función del \bar{O}_2 entre aproximadamente 3,5 y 30 Torr. Se observa que Φ disminuye con el aumento de la presión del O_2 en forma casi proporcional, haciendo posible la extrapolación lineal para $(O_2) = 0$. La línea llena representa la recta trazada por cuadrados mínimos que permite calcular $\Phi_{O_2=0} = 5,66 \pm 0,08$ moléc.cuanto⁻¹. Los límites de error corresponden a un límite de confianza de 99 %, según el test "t" de Student. En la Fig. 9 se representa a título de ejemplo el ensayo N° 120, y en la Tabla 8 se detallan los resultados de los ensayos individuales medidos por el método manométrico.

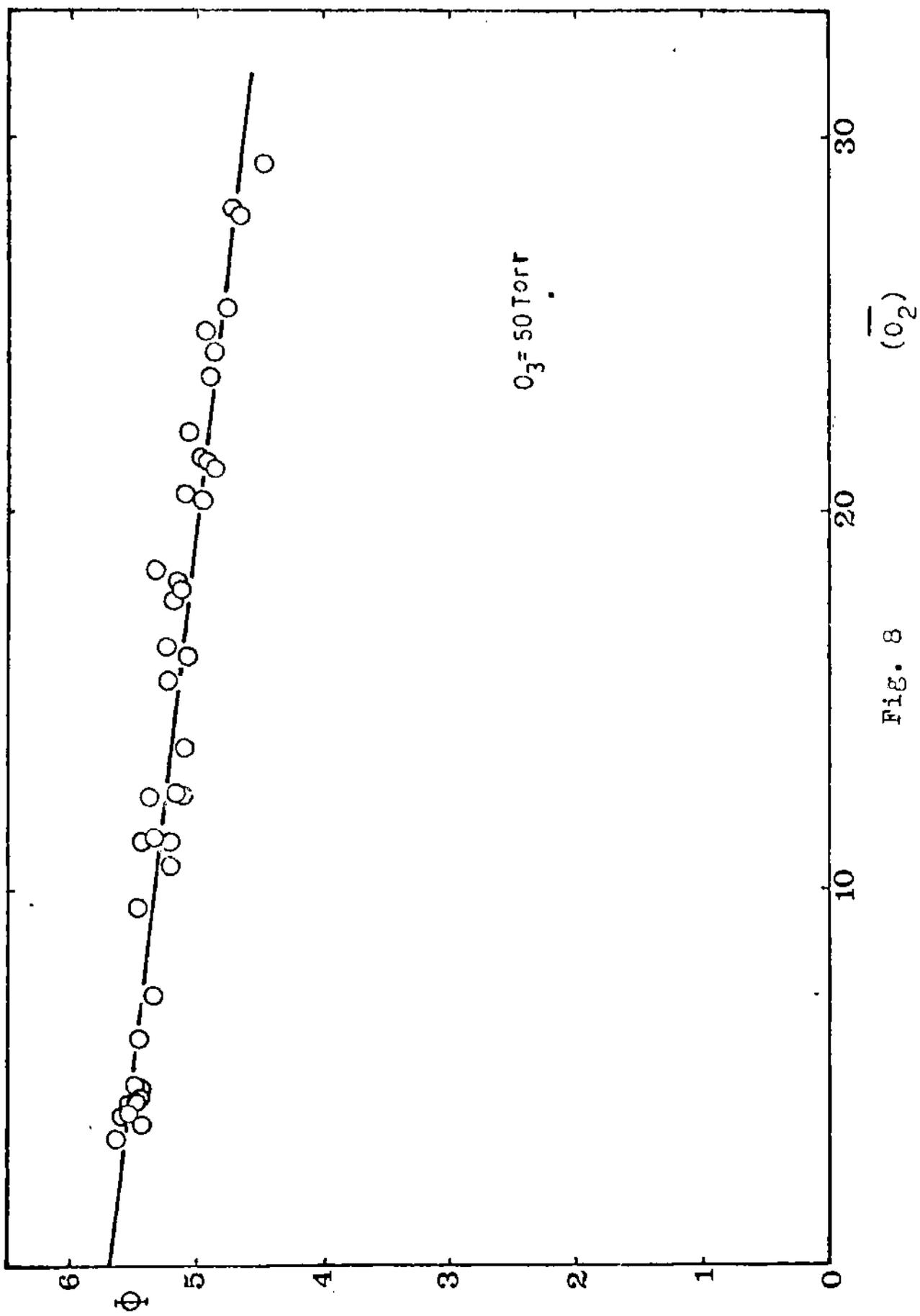


Fig. 8

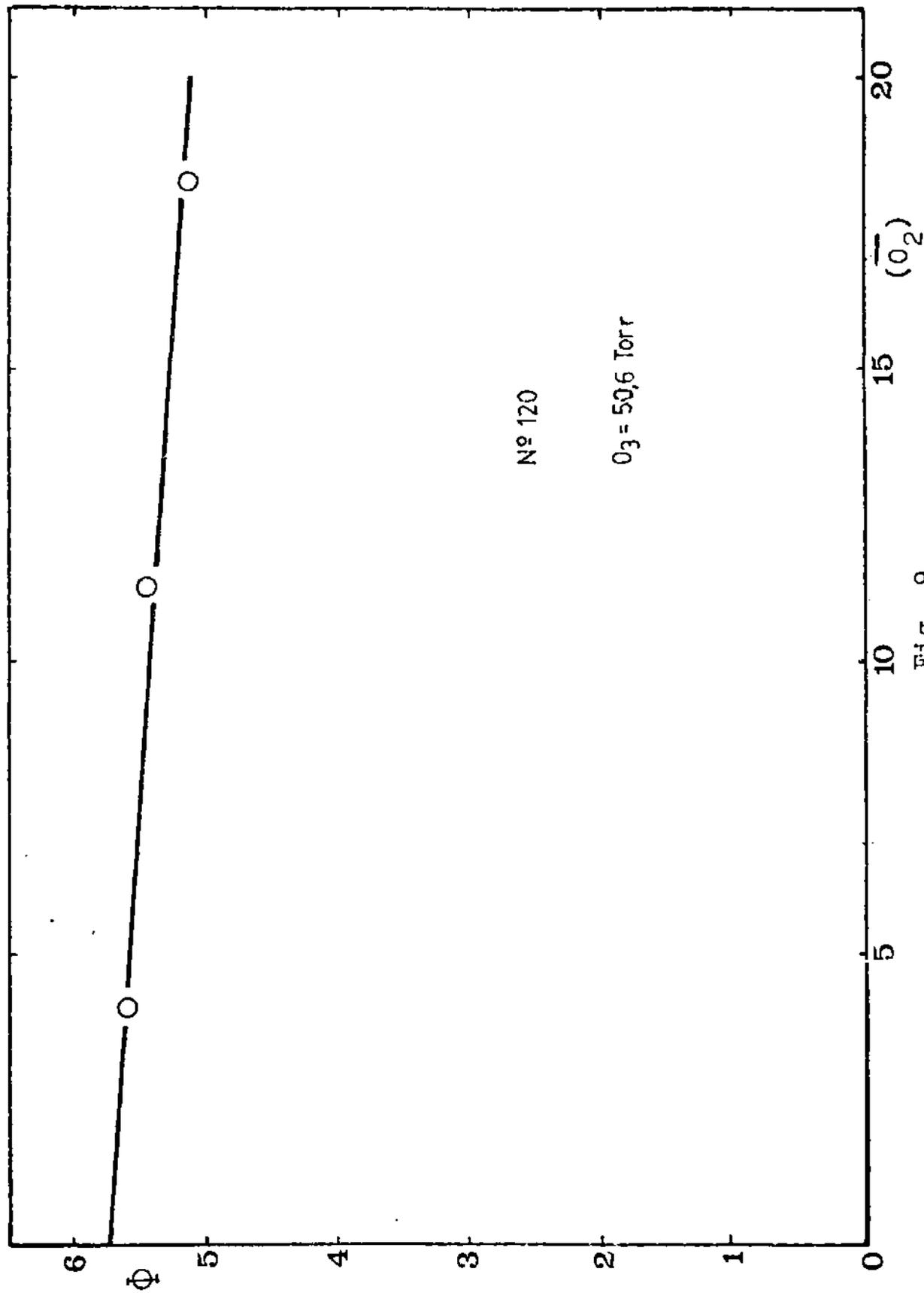


Fig. 9

TABLA 8. Valores de $\Phi_{O_2=0}$ para los ensayos medidos por el método manométrico.

Nº	$\Phi_{O_2=0}$
91	5,71
92	5,72
116	5,50
117	5,57
118	5,82
119	5,53
120	5,77
126	5,65
148	5,56
149	5,66
150	5,63
153	5,78

En los ensayos seguidos por el método espectrofotométrico detallados en el Apéndice V (pag. 211 a 222) se usaron presiones de O_3 comprendidas entre 1 y 2,3 Torr, y se llevaron hasta un consumo de O_3 de alrededor del 60 %. En la Fig. 10 se representan todos los valores de Φ entre aproximadamente 0,1 y 2 Torr de O_2 .

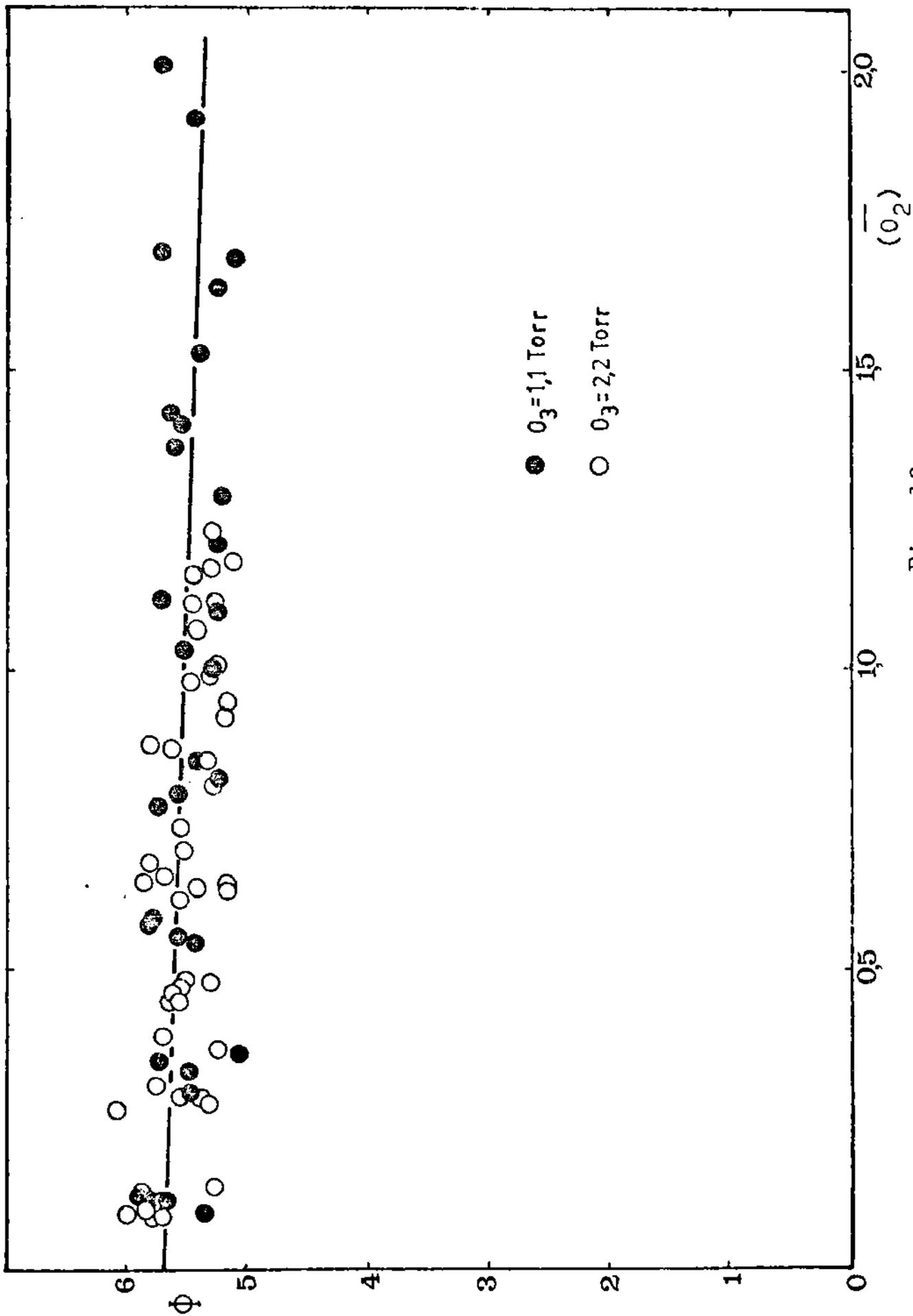


Fig. 10

Como antes la línea llena corresponde a la recta trazada por cuadrados mínimos la cual permite calcular $\Phi_{0_2=0}$. El valor resultante es $\Phi_{0_2=0} = 5,70 \pm 0,13$ moléc.cuento⁻¹. En la Fig 11 se representa el ensayo N° 136, y en la Tabla 9 se consignan los resultados de cada ensayo.

TABLA 9. Valores de $\Phi_{0_2=0}$ para los ensayos medidos por el método espectrofotométrico.

N°	$\Phi_{0_2=0}$
29	5,66
32	5,77
53	5,42
57	5,66
65	5,85
75	5,81
83	5,78
102	5,41
103	5,60
133	5,78
135	5,92
136	5,74

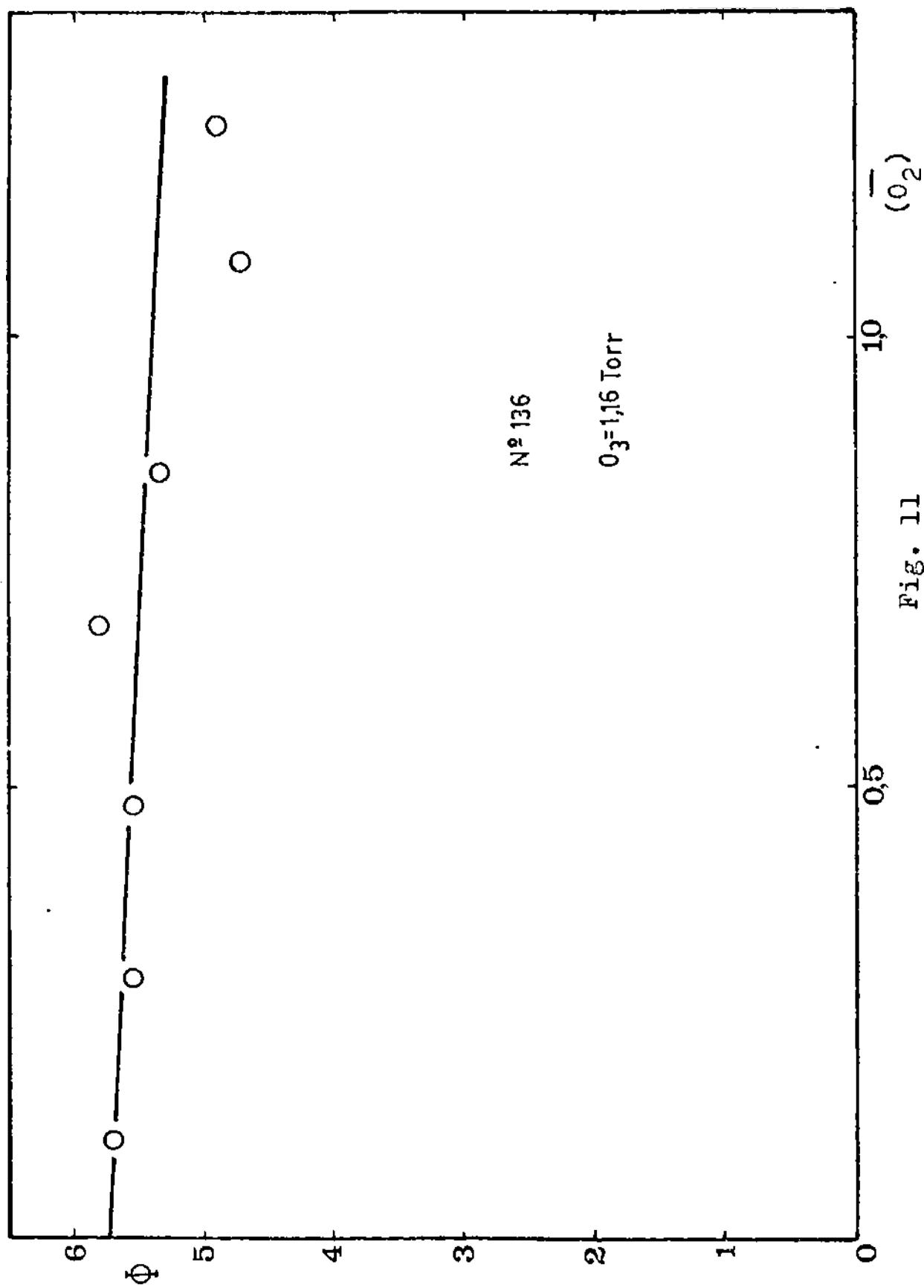


Fig. 11

Los valores de $\dot{\Phi}_{O_2=0}$ obtenidos por ambos métodos experimentales concuerdan bien. Además muestran que dentro de las condiciones experimentales $\dot{\Phi}_{O_2=0}$ es independiente de la presión de O_3 , resultado que está de acuerdo al encontrado en otros trabajos.^(9,10) Considerando los resultados obtenidos por ambos métodos de medida se tiene $\dot{\Phi}_{O_2=0} = 5,68 \pm 0,15$ moléc.cuanto⁻¹.

Ensayos con agregados de O_2

Se realizaron numerosos ensayos con agregados de O_2 . En los que se usó el método manométrico y que se detallan en el Apéndice IV (pag. 198 a 205), la presión inicial de O_3 fue de 50 Torr y la del O_2 estuvo comprendida entre 25 y 600 Torr. La reacción se siguió hasta un consumo de O_3 que varió entre 2 y 30 %. En la Fig. 12 se representa el ensayo N°94, en este la presión de O_3 varió entre aproximadamente 46 y 36 Torr y la del O_2 entre 54 y 69 Torr. Se observa que en esas condiciones también la dependencia de $\dot{\Phi}$ con \bar{O}_2 es lineal. La recta corresponde a un tratamiento por cuadrados mínimos, cuya intersección al valor de O_2 inicial da $\dot{\Phi}_{O_2}$. La Fig. 13 se muestran los valores de $\dot{\Phi}$ en función de la relación de presiones iniciales O_2/O_3 para todos los ensayos, la línea llena corresponde a los valores calculados $\dot{\Phi}_{calc.}$ con la ecuación (XC). En la Tabla 10 se presentan los resultados.

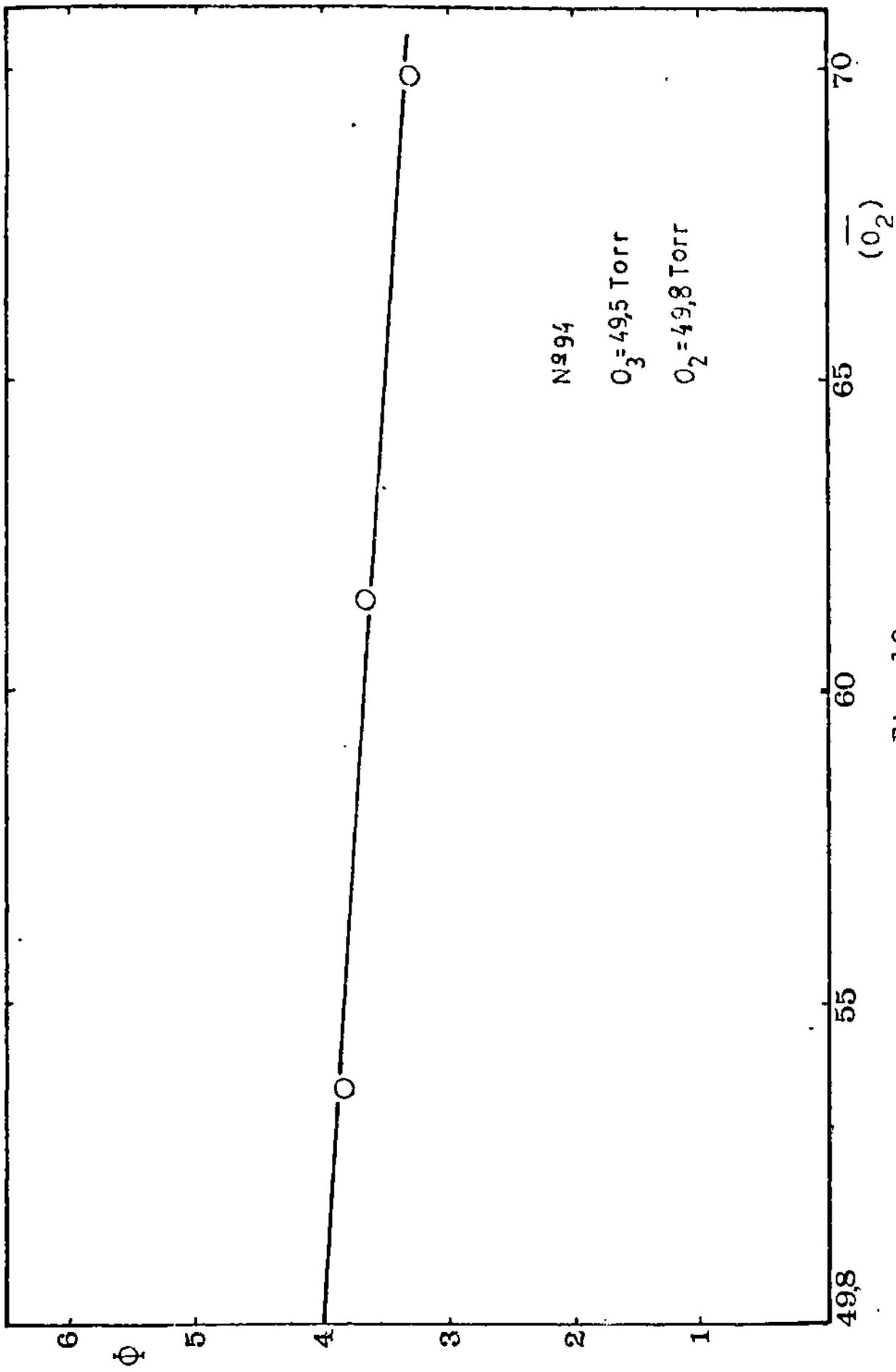


Fig. 12

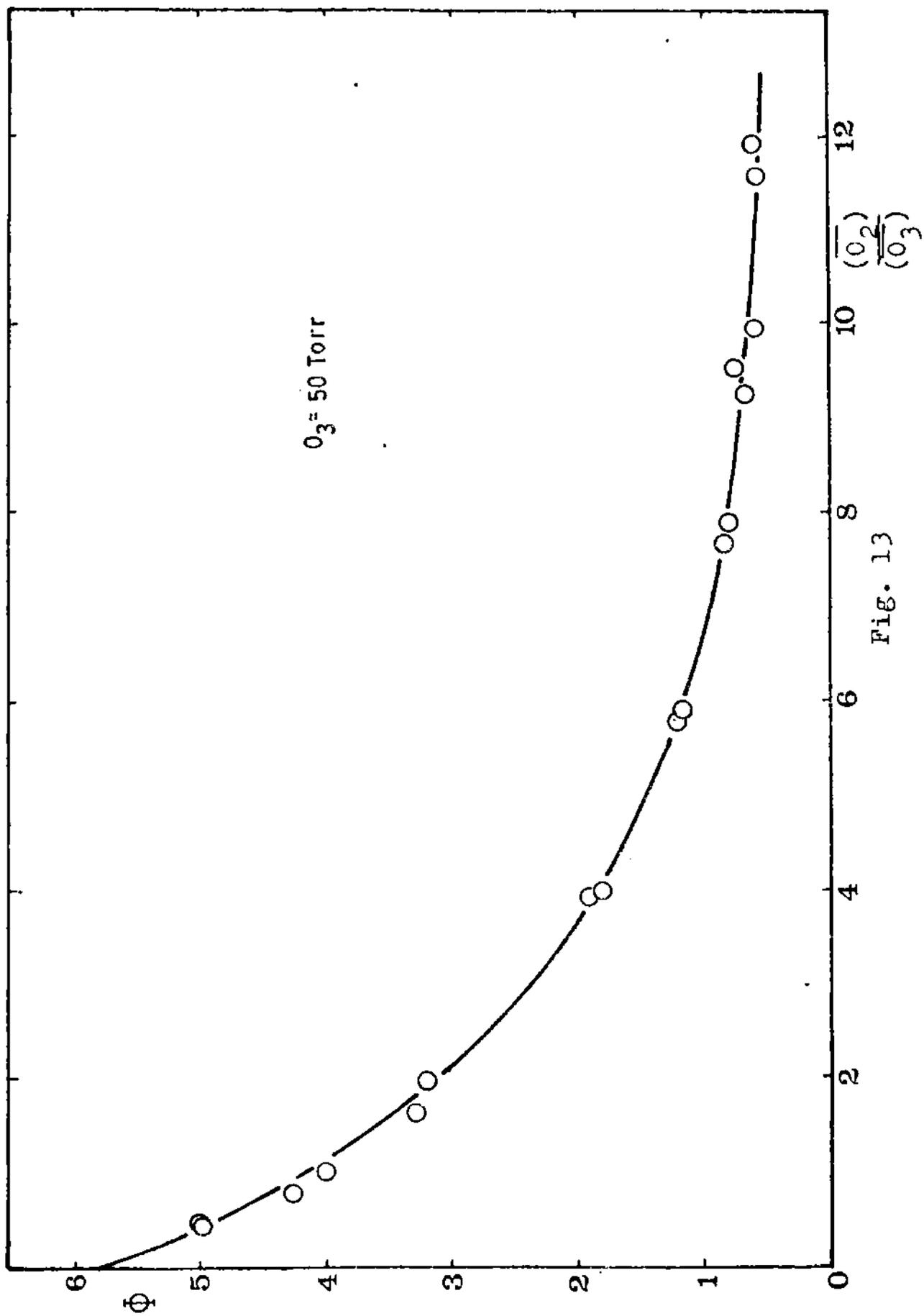


Fig. 13

TABLA 10. Valores de Φ_{O_2} para los ensayos con agregados de O_2 medidos por el método manométrico.

Nº	O_3	O_2	Φ_{O_2}
104	51,4	24,5	5,00
100	50,4	25,3	5,01
93	52,4	40,3	4,27
94	49,5	49,8	4,00
95	60,8	98,8	3,28
102	50,1	99,2	3,20
103	50,5	198,1	1,91
98	50,1	200,0	1,81
109	51,1	296,1	1,14
97	50,5	298,7	1,17
108	51,6	396,4	0,84
96	50,4	398,0	0,80
101	51,9	494,7	0,76
107	49,9	495,3	0,67
106	50,7	502,8	0,58
105	51,5	597,6	0,51
99	50,2	598,7	0,60

En las experiencias seguidas por el método espectrofotométrico se usó una presión inicial de O_3 de 1 Torr y el O_2 se varió entre 5 y 60 Torr. Los ensayos se prosiguieron hasta un consumo del O_3 inicial de aproximadamente 50 %. El detalle de los mismos se encuentran en el Apéndice V (pag. 223 a 236). En la Fig. 14 se muestra la representación del ensayo N° 107. Como antes la dependencia lineal se cumple, por consiguiente se utilizó también aquí la extrapolación lineal para calcular Φ a la presión de carga de O_2 . En la Fig. 15 están representados todos los ensayos, el trazo lleno se calculó con la ecuación (XC). En la Tabla 11 se consignan los resultados.

Se observa que el O_2 tiene un fuerte efecto inhibitorio sobre la reacción. Además para relaciones O_2/O_3 similares, las Φ correspondientes a los ensayos con altas presiones de O_3 son menores a las obtenidas a bajas presiones de este.

Ensayos con agregados de N_2

Se estudió también el efecto del N_2 sobre la fotólisis utilizando ambos métodos experimentales. En el método manométrico se usó una presión inicial de O_3 de 50 Torr y la del N_2 se varió entre 100 y 600 Torr. Se siguió el curso de la reacción hasta un consumo de O_3 de alrededor del 35 %. Los ensayos se muestran en detalle en el Apéndice IV (pag. 206 a 209). En la Fig. 16 se representan los resultados del ensayo N° 159. La de-

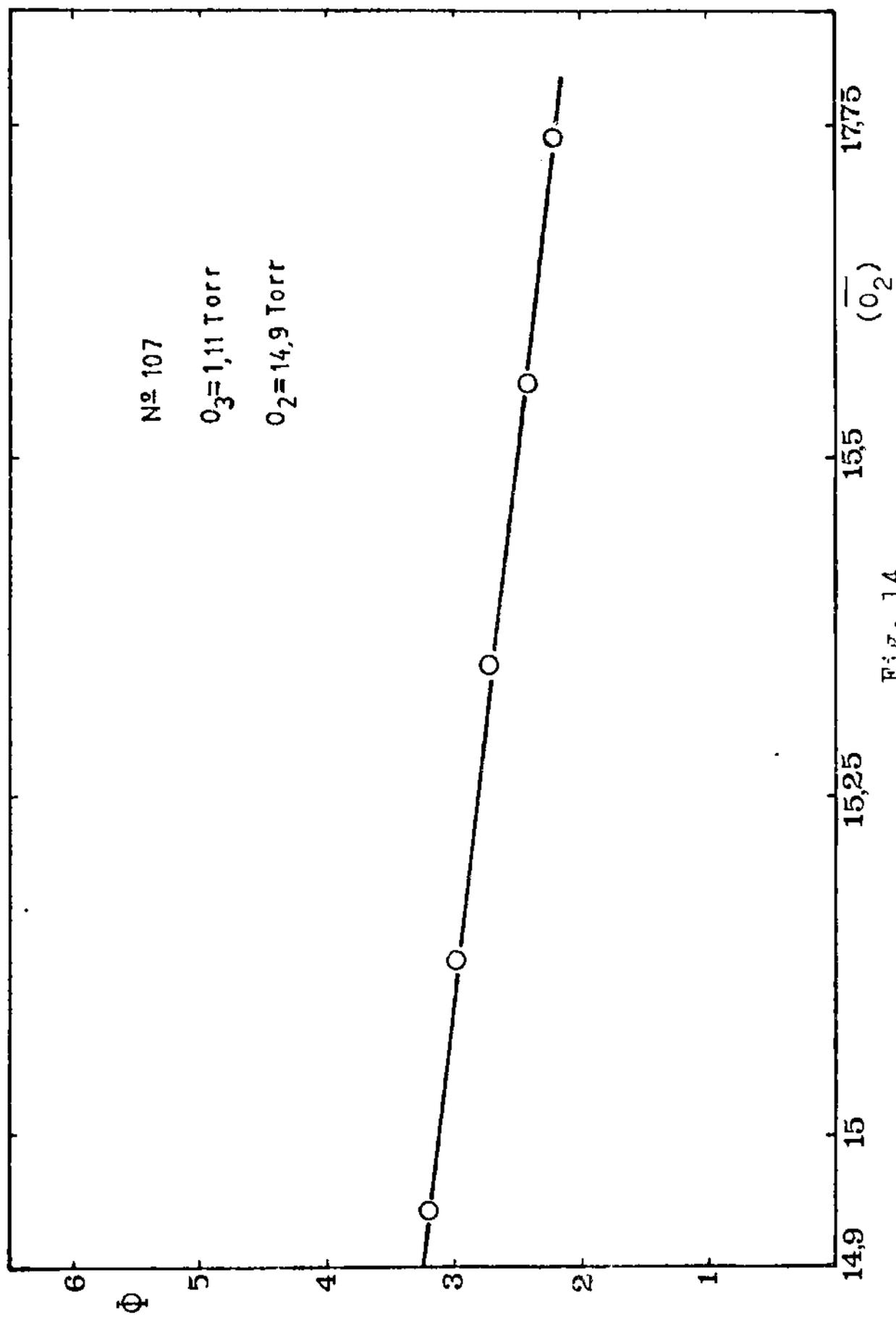


Fig. 14

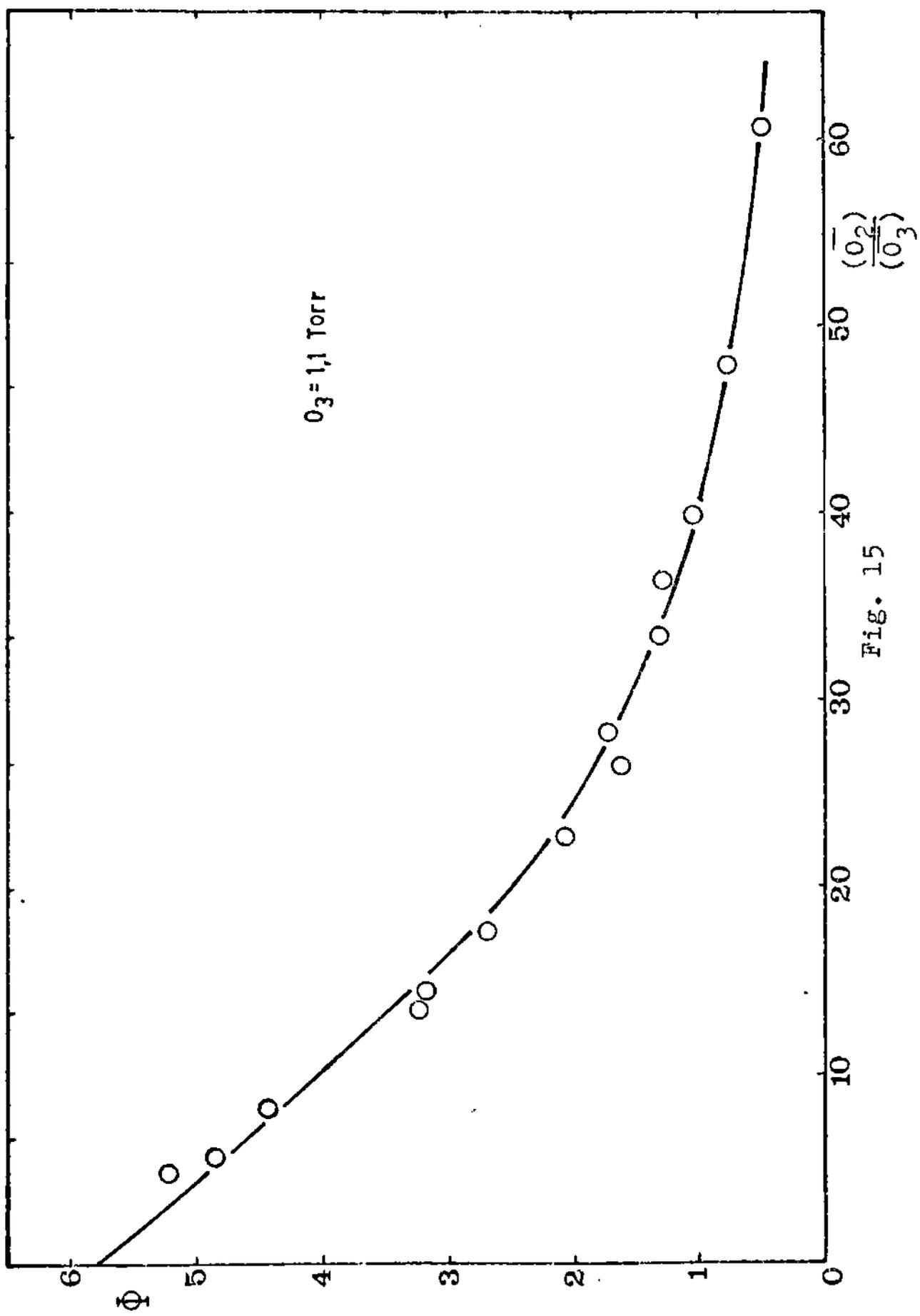


Fig. 15

TABLA 11. Valores de Φ_{O_2} para los ensayos con agregados de O_2 medidos por el método espectrofotométrico.

Nº	O_3	O_2	Φ_{O_2}
114	1,11	5,5	5,24
113	1,09	6,2	4,87
109	1,09	9,1	4,45
107	1,11	14,9	3,23
125	1,10	15,9	3,22
127	1,15	20,2	2,68
112	1,15	26,1	2,07
126	1,11	29,4	1,62
106	1,06	30,1	1,73
129	1,03	34,5	1,31
110	1,10	40,1	1,13
128	1,12	44,6	1,06
111	1,07	51,2	0,78
105	1,05	62,5	0,51

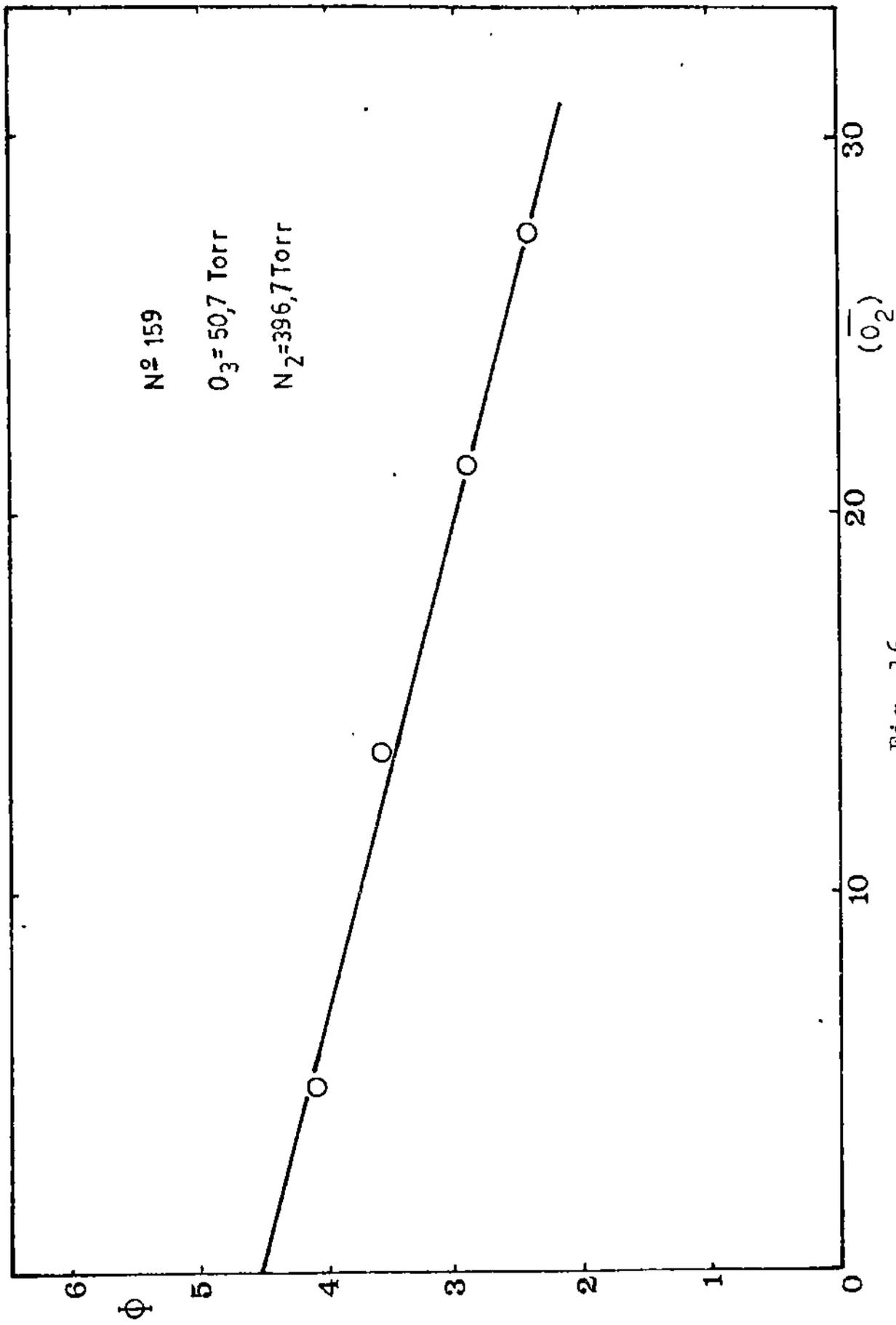


FIG. 16

pendencia lineal encontrada en nuestras condiciones de trabajo permitió calcular para cada una de las presiones de N_2 utilizadas el valor correspondiente de $\Phi_{N_2, O_2=0}$ por extrapolación. La Fig. 17 muestra el efecto del N_2 sobre Φ para distintas relaciones iniciales N_2/O_3 . La línea llena se calculó con la ecuación (R.I). En la Tabla 12 se sintetizan los resultados obtenidos.

TABLA 12. Valores de $\Phi_{N_2, O_2=0}$ para los ensayos con agregados de N_2 medidos por el método manométrico.

Nº	O_3	N_2	$\Phi_{N_2, O_2=0}$
152	48,0	101,8	5,23
157	49,9	201,1	5,03
154	51,6	297,8	4,86
155	49,8	347,5	4,63
159	50,7	396,9	4,54
156	51,3	499,2	4,57
158	49,7	600,9	4,32

En los ensayos medidos por el método espectrofotométrico se usó aproximadamente 1 Torr de O_3 y hasta 40 Torr de N_2 . La reacción se estudió hasta un consumo de O_3 de alrededor del 60 %.

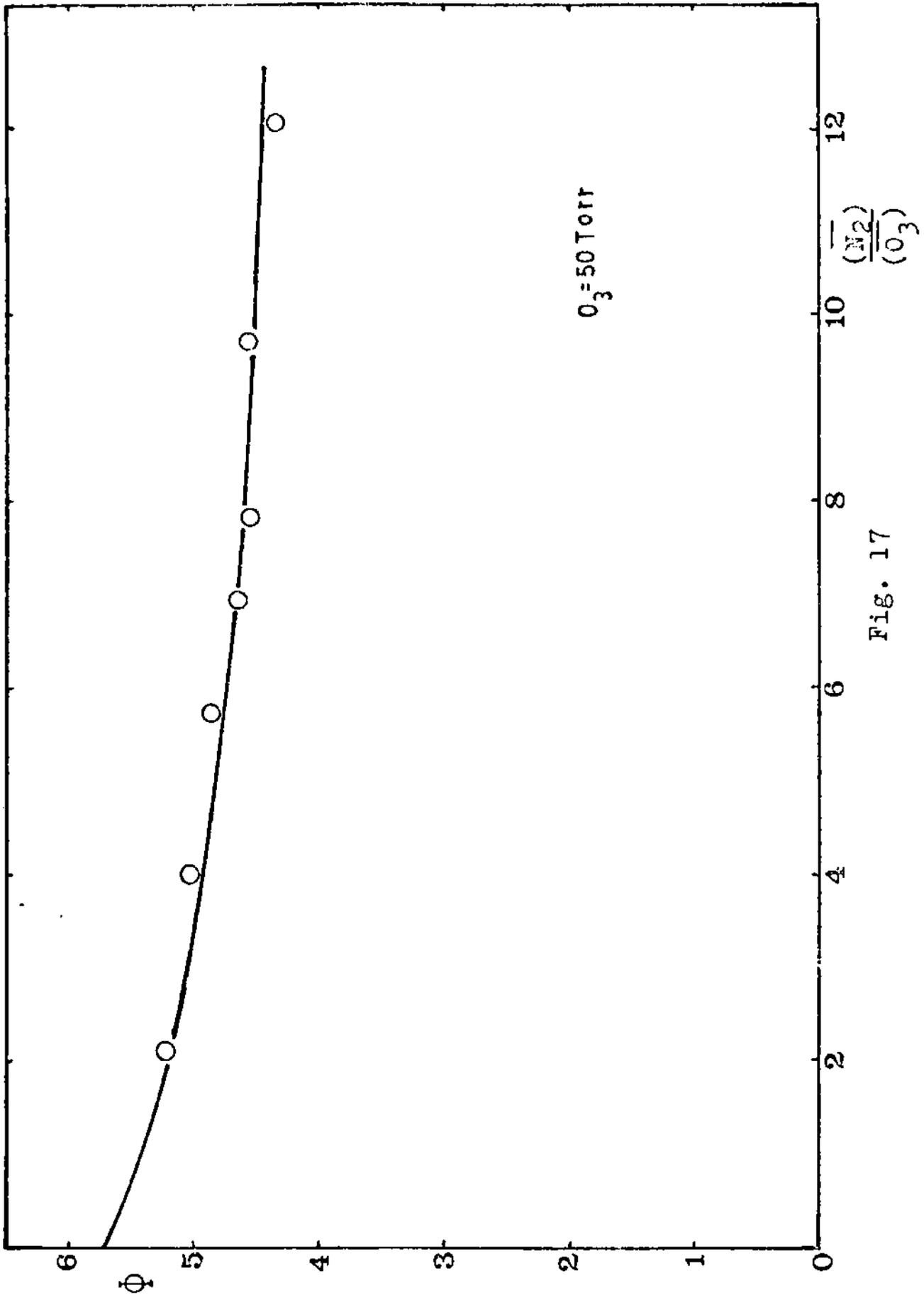


Fig. 17

los ensayos se presentan detalladamente en el Apéndice V (pag. 237 a 241). Como se observa en la Fig. 18 donde se representa el ensayo N° 73, aquí también se encuentra la relación aproximadamente lineal entre $\bar{\Phi}$ y \bar{O}_2 para cada una de las presiones de N_2 utilizadas. Los valores de $\bar{\Phi}_{N_2, O_2=0}$ así calculados se encuentran representados en la Fig. 19 en función de los diferentes cocientes N_2/O_3 . En la misma también se incluyeron los ensayos medidos a altas presiones de O_3 . La línea llena corresponde a los valores calculados con la ecuación (R.I). En la Tabla 13 se indican los resultados para cada uno de los ensayos.

TABLA 13. Valores de $\bar{\Phi}_{N_2, O_2=0}$ para los ensayos con agregados de N_2 medidos por el método espectrofotométrico.

N°	O_3	N_2	$\bar{\Phi}_{N_2, O_2=0}$
37	1,03	6,2	4,84
78	0,97	11,4	4,37
94	1,02	18,5	4,41
79	1,03	30,1	4,12
81	1,12	40,8	4,03

Se observa en la Fig. 19 que a altas relaciones N_2/O_3 , la $\bar{\Phi}_{N_2, O_2=0}$ tiende a un valor límite próximo a 4.

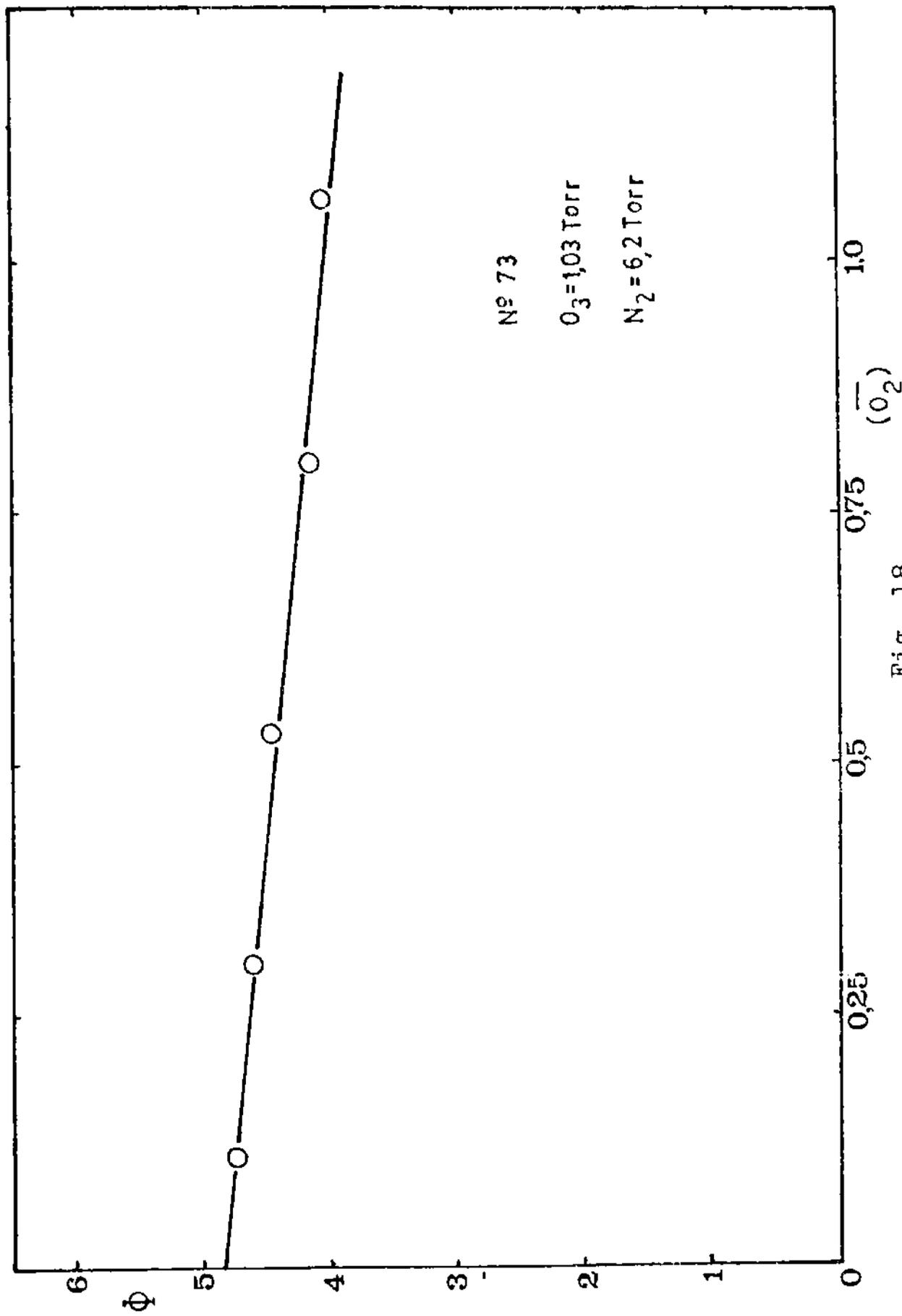


Fig. 18

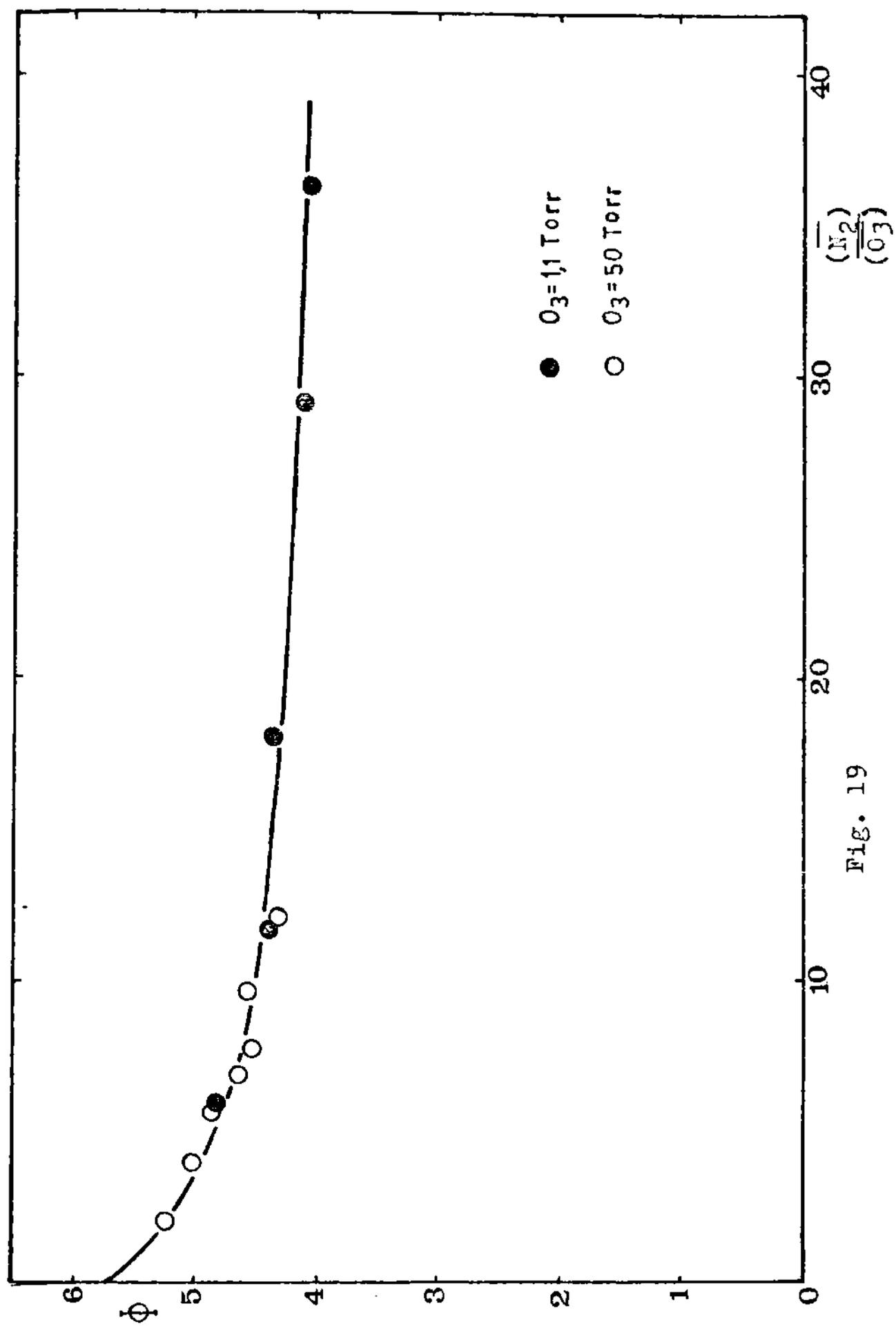


FIG. 19

Ensayos con agregados de He

Para estudiar el efecto del He sobre la reacción se realizaron ensayos con agregados de este gas. Estos fueron seguidos solamente por el método espectrofotométrico debido a que se deseaban obtener relaciones He/O₃ muy grandes. Se hicieron ensayos con presiones iniciales de O₃ de 1 y 2,3 Torr, y se agregaron siempre 600 Torr de He. La fotólisis se estudió hasta un consumo de O₃ de aproximadamente un 40 %. El detalle de los ensayos se da en el Apéndice V (pag. 242 a 254). En la Fig. 20 se representan los resultados obtenidos a ambas presiones iniciales de O₃. Se observa, que debido a la dispersión de las medidas no es posible diferenciar los ensayos realizados a 1 y a 2,3 Torr de O₃. La línea llena se calculó con la ecuación (R.I). Se representa en la Fig. 21, Φ en función de \bar{O}_2 entre aproximadamente 0,1 y 0,35 Torr. La dependencia en este rango de presiones es casi lineal. Considerándola así, se trazó la recta por cuadrados mínimos. La misma conduce al valor $\Phi_{\text{He}, O_2=0} = 5,5 \pm 0,2$. El error está acotado por un límite de confianza de 99 % según el Test "t" de Student. El valor de $\Phi_{\text{He}, O_2=0}$, dentro de los errores experimentales, es igual al obtenido para O₃ puro.

Ensayos con agregados de O₂ y He

Se estudió también la reacción con agregados de O₂ y He. Se usó para ello el método espectrofotométrico. Se trabajó con una

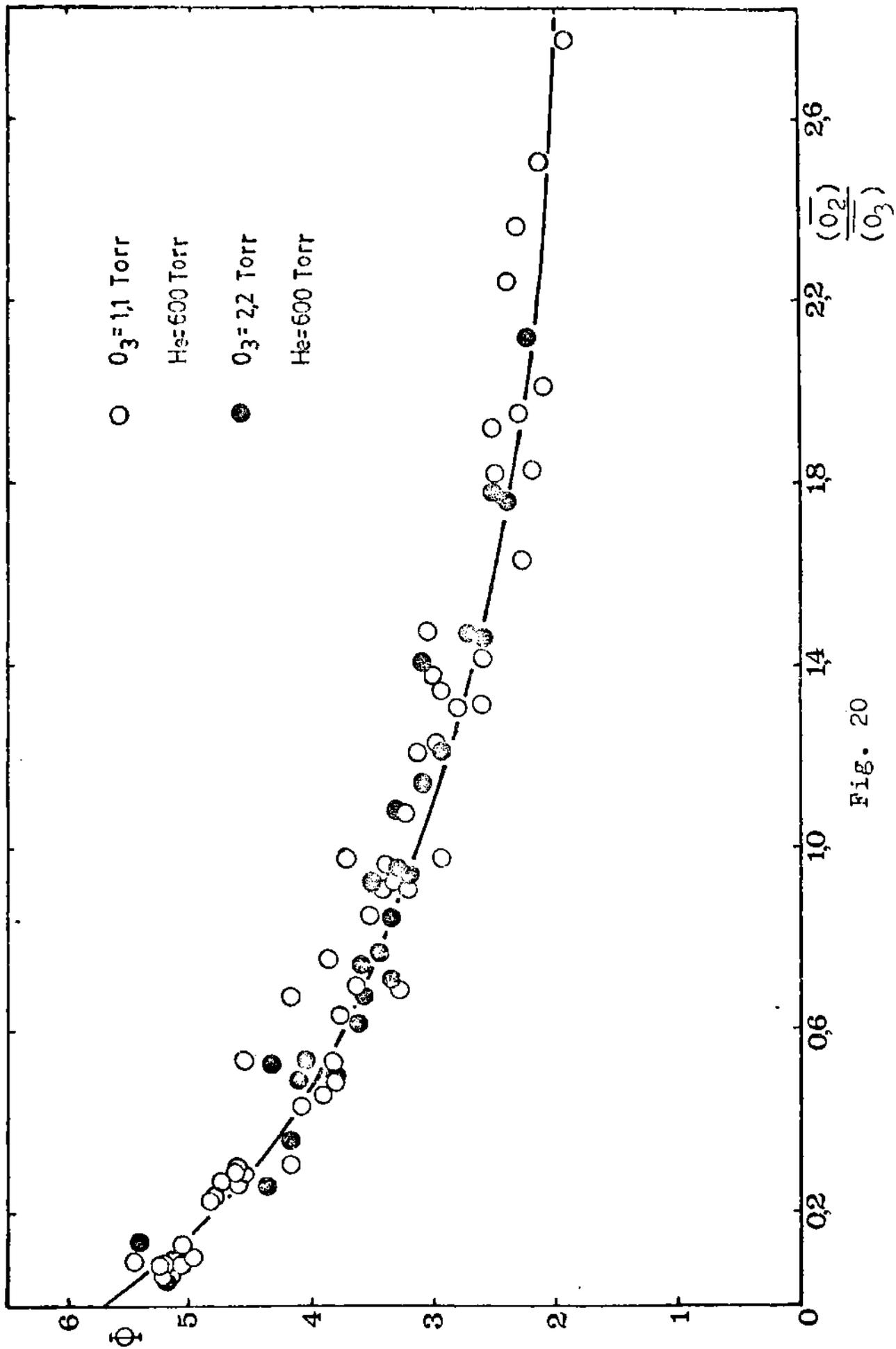


Fig. 20

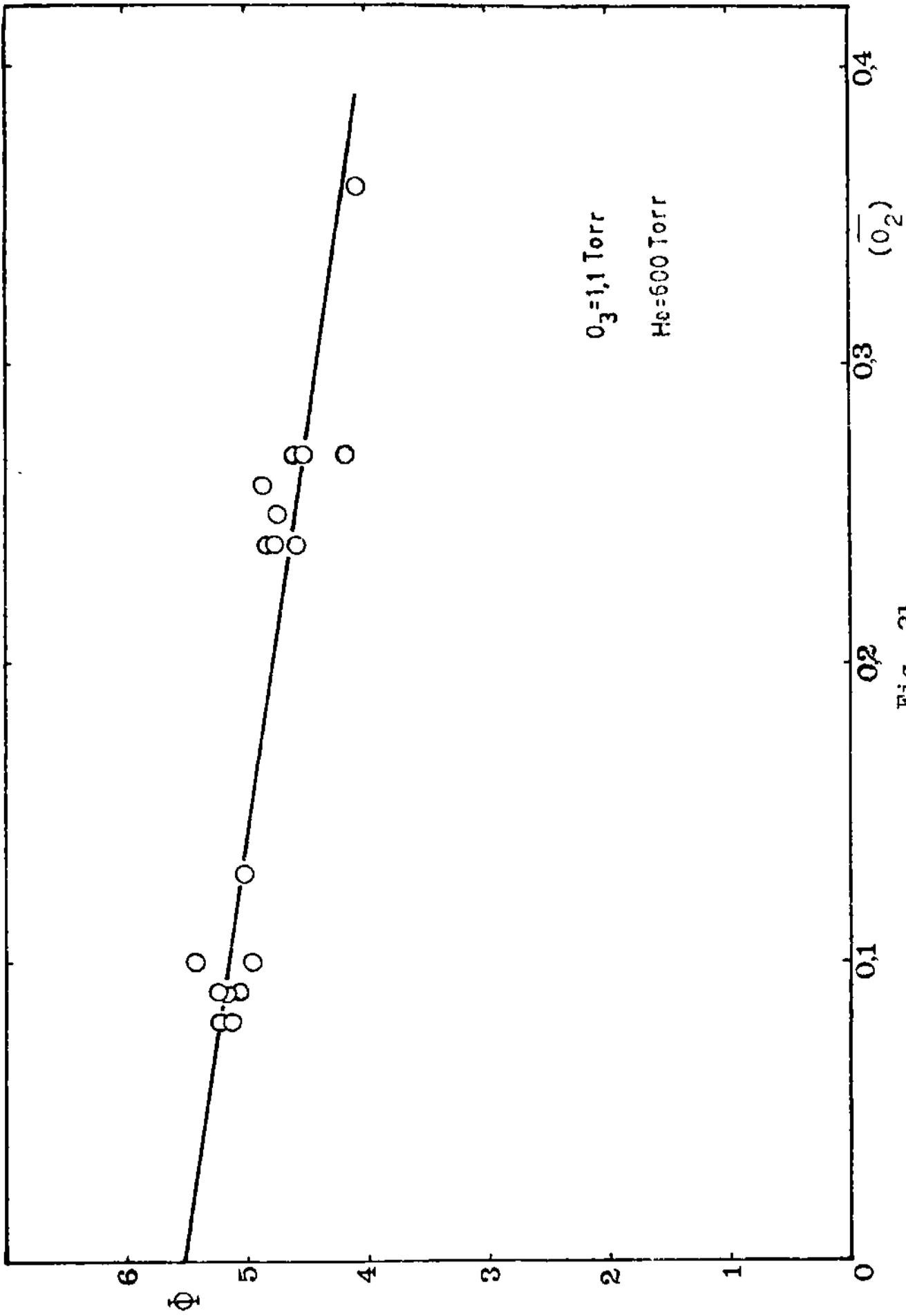


FIG. 21

presión inicial de O_3 de alrededor de 1 Torr, el O_2 se varió entre 3 y 6 Torr y se agregaron 700 torr de He. La reacción se siguió hasta aproximadamente un 40 % del O_3 inicial. En el Apéndice V (pag. 255 a 264) se presentan detalladamente las experiencias. En la Fig. 22 se muestra el ensayo N° 123. Se observa que la presencia de suficiente O_2 hace que la dependencia funcional sea casi lineal, por lo tanto, los valores de Φ_{He, O_2} se obtuvieron por cuadrados mínimos. Los valores así calculados se consignan en la Tabla 14.

TABLA 14. Valores de Φ_{He, O_2} para los ensayos con agregados de O_2 y He medidos por el método espectrofotométrico.

N°	O_3	O_2	He	Φ_{He, O_2}
123	1,18	3,6	705,2	1,66
124	1,15	3,6	702,3	1,50
122	1,14	4,0	702,8	1,61
120	1,18	4,0	703,2	1,52
119	1,17	4,3	702,3	1,39
121	1,12	4,3	706,1	1,59
116	1,19	5,1	701,9	1,45
117	1,14	5,2	702,3	1,23
118	1,07	6,5	695,4	1,18
115	0,89	5,5	703,3	1,05

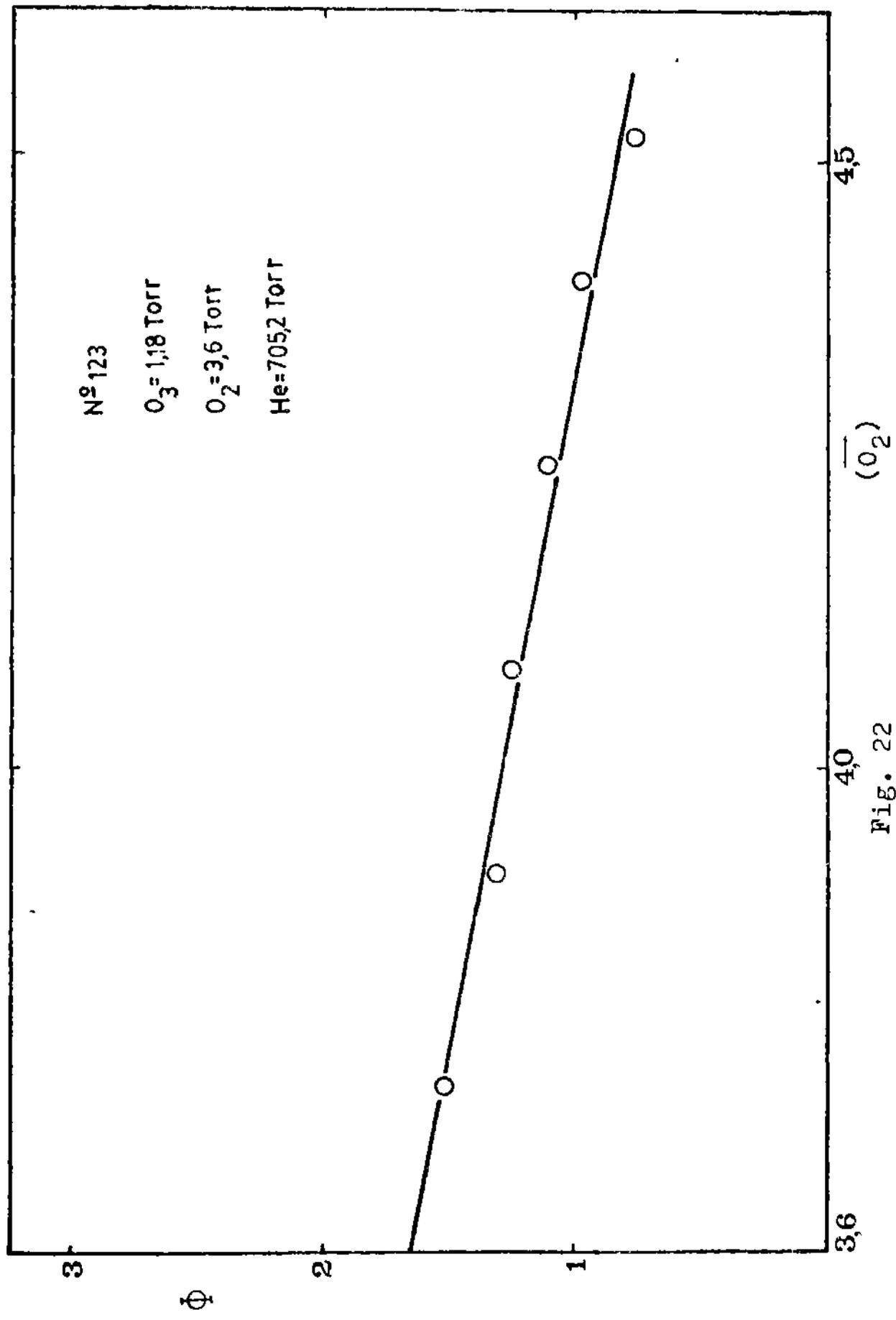


Fig. 22

Ensayos con agregados de SF₆

Se estudió el efecto del SF₆ sobre la fotólisis, para ello se utilizó el método espectrofotométrico para tener relaciones SF₆/O₃ grandes. La presión inicial de O₃ utilizada fue de 1 Torr y se agregaron 300 Torr de SF₆. La reacción se continuó hasta que quedara aproximadamente un 40 % del O₃ inicial. El detalle de los ensayos se da en el Apéndice V (pag. 265 a 276). Como se observa en la Fig. 23, estos ensayos tienen también una dispersión apreciable, la línea llena se calculó con la ecuación (R.I). Evidentemente aquí no es posible aplicar el método de extrapolación lineal debido a que la curvatura es aún más pronunciada que en los ensayos con agregados de He. No obstante puede verse que el valor de $\Phi_{\text{SF}_6, \text{O}_2=0}$ es próximo al obtenido con O₃ puro.

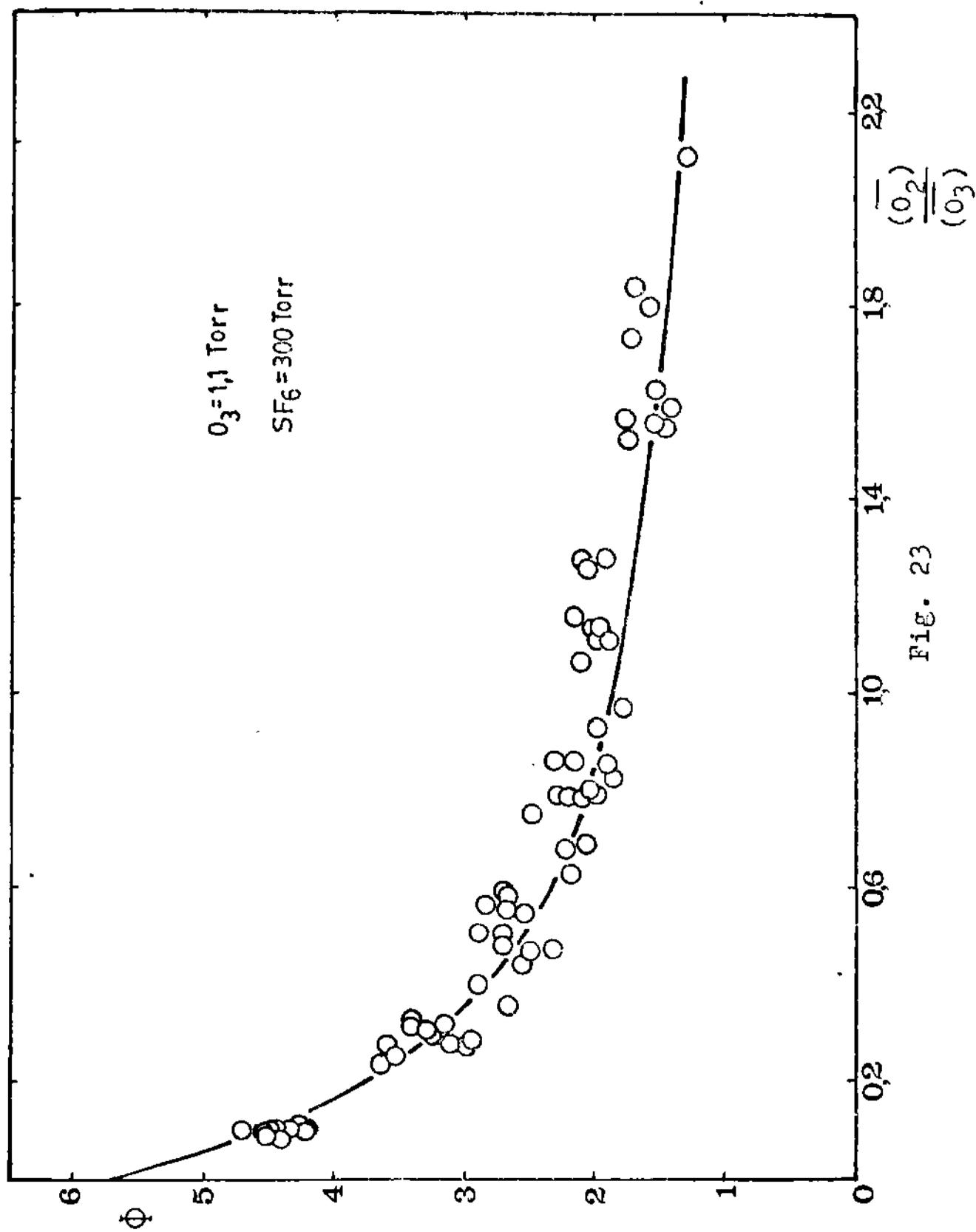


FIG. 23

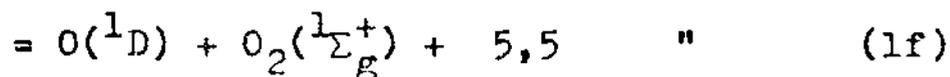
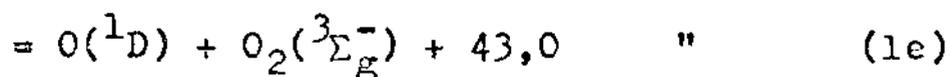
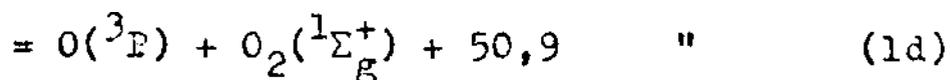
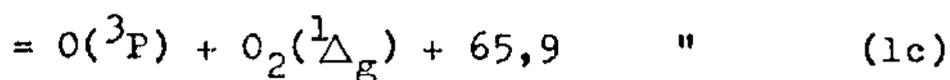
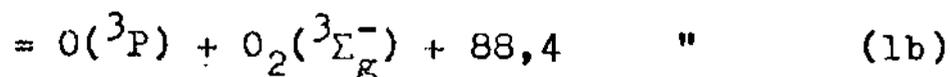
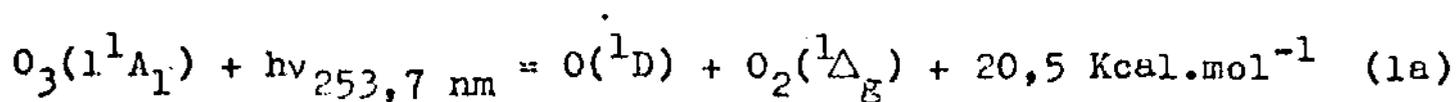
DISCUSION DE LOS RESULTADOS A 253,7 nm.

El O_3 absorbe luz en distintas regiones del espectro comenzando a unos 900 nm. En la parte visible y ultravioleta absorbe en tres regiones diferentes dando lugar a tres sistemas de bandas^(15,16). Entre 850 y 440 nm las bandas de Chappuis con una débil absorción. Entre 360 y 300nm las de Huggins con absorción bastante mayor (Apendice III) y entre 320 y 200 nm las de Hartley con una muy fuerte absorción (Apendice III). En esta última región el máximo de absorción es un pico casi simétrico ubicado cerca de 255 nm. Esta banda tiene superpuesta un número de estructuras difusas débiles que se extienden hasta la banda de Huggins.

Proceso primario

En el proceso primario de la descomposición fotoquímica del O_3 a 253,7 nm se forma una especie excitada de corta vida que se disocia rápidamente. Hay y Goddard⁽³⁸⁾ han asignado la banda de Hartley a la transición electrónica $1^1B_2 \leftarrow 1^1A_1$. De las 112,7 Kcal.mol⁻¹ que le suministra al O_3 un einstein de 253,7 nm, 24,3 Kcal.mol⁻¹ son utilizadas para disociarla⁽¹¹⁷⁾, la energía restante se distribuye como energía interna y traslacional de los productos. Teniendo en cuenta que las energías de excitación electrónica de las especies $O(^1D)$, $O_2(^1\Delta_g)$ y $O_2(^1\Sigma_g^+)$ son 45,4 , 22,5 y 37,5 Kcal.mol⁻¹ respectivamente⁽¹¹⁵⁾, Se puede decir que desde el punto de vista energético son posibles las siguien-

tes reacciones



El exceso de energía resultante aparece como traslacional de los fragmentos y vibro-rotacional de las especies moleculares. Es bien conocido de los trabajos de Castellano y Schumacher^(6,7,8) que los productos formados en los procesos primarios (1b) y (1c) también se presentan en la fotólisis del O_3 a 600 y 334 nm respectivamente. Pero allí la absorción de radiación por el O_3 es bastante menor que a 253,7 nm, y es sabido que cuando la absorción es fuerte es muy probable que sea respetada la regla de conservación del spin, y que los productos fotolíticos se produzcan con una eficiencia cuántica primaria próxima a la unidad.

De acuerdo a estas consideraciones son más probables los procesos (1a), (1b) y (1f). Las eficiencias cuánticas de descomposición del O_3 en el ultravioleta son mayores que en el rojo-amari-
llo^(6, 9, 10), esta es una prueba directa de que a 253,7 nm se generan especies capaces de descomponer más moléculas de O_3 . Por lo tanto, se espera la participación preponderante de los procesos (1a) y/o (1f) con una participación menor del (1b).

McGrath y Norrish^(39, 40) encontraron evidencias experimentales de la formación del $O(^1D)$. Utilizaron la técnica de fotólisis relámpago (flash photolysis) con mezclas O_3-H_2O y observaron en el espectro radicales OH. Se sabe que el $O(^1D)$ reacciona rápidamente con el H_2O en tanto que la respectiva reacción del $O(^3P)$ es muy lenta. Esto da una prueba indirecta de que el estado singlete del oxígeno es uno de los productos del proceso primario.

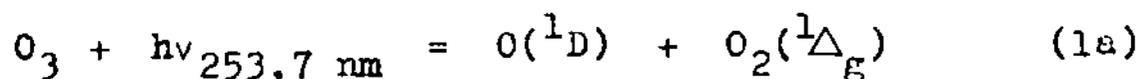
DeMore y Raper⁽⁴¹⁾ estudiaron la fotólisis del O_3 disuelto en N_2 líquido entre 248 y 334 nm, siguiendo el curso de la reacción por la producción del N_2O . Observaron que entre 248 y 300nm la producción es constante. Esto los indujo a pensar que el $O(^1D)$ se produce con una eficiencia cercana a la unidad en ese rango de longitudes de onda ya que es poco probable que las probabilidades relativas de formación de $O(^1D)$ y $O(^3P)$ en los procesos (1a) y (1b) respectivamente, se mantengan constantes en tan amplio rango. En un trabajo posterior⁽⁴²⁾ investigaron la fotó-

lisis del O_3 disuelto en Ar líquido a 253,7 y 313 nm, siguiendo su curso ópticamente. Encontraron que la eficiencia cuántica de descomposición del O_3 a altas concentraciones es 2 a 253,7 nm. En estas condiciones las dos moléculas de O_3 descompuestas se deben al proceso primario (1a) y a la reacción $O(^1D) + O_3$ que tiene una energía de activación muy pequeña⁽⁵¹⁾. Esto indica que el proceso primario (1a) se produce a 253,7 nm con una eficiencia cercana a uno.

Gilpin y colaboradores⁽⁴³⁾ obtuvieron evidencias directas de la formación del $O(^1D)$ al observar la emisión de este ($^3P \leftarrow ^1D$, 630 nm). Además sus resultados mostraron que la producción del $O_2(^1\Sigma_g^+)$ no es mayor al 5 %.

Gauthier y Snelling⁽⁴⁴⁾ observaron las emisiones del $O_2(^1\Delta_g)$ ($^3\Sigma_g^- \leftarrow ^1\Delta_g$, 1,27 μm) y del $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ($^3\Sigma_g^- \leftarrow ^1\Sigma_g^+$, banda (0,0) 762 nm). Encontraron que el cociente $O_2(^1\Delta_g)/O_2(^1\Sigma_g^+)$ disminuye con el aumento de O_2 y aumenta cuando se agrega N_2 . La primera observación indica que el $O_2(^1\Sigma_g^+)$ es formado en la reacción del $O(^1D)$ con el O_2 y la segunda lo confirma ya que se sabe que el N_2 desactiva eficientemente al $O(^1D)$. Estas observaciones muestran que el $O_2(^1\Delta_g)$ es formado con eficiencia cercana a uno.

Estudios más recientes^(45,46) también parecen demostrar que hasta aproximadamente 300 nm el proceso predominante es



Recientemente Fairchild y colaboradores⁽⁴⁷⁾ utilizando la técnica de espectroscopia de fotofragmentos fueron capaces de demostrar que los estados fundamentales $O(^3P)$ y $O_2(^3\Sigma_g^-)$ (de aquí en adelante indicados con O y O_2) se forman entre 274 y 300 nm con aproximadamente un 10 % de eficiencia. Se cree que el proceso (1b) se produce a través de la misma absorción óptica que el (1a) pero es seguido por un cruce de superficies de energía potencial desde la 1B_2 a otra que se correlaciona con los productos $O + O_2$. Usando la misma técnica a 266 nm, Lee y colaboradores⁽⁴⁸⁾ llegaron a conclusiones similares. A esta misma longitud de onda Brock y Watson⁽⁴⁹⁾ estudiaron la fotólisis midiendo la producción de O por fluorescencia de resonancia. La eficiencia encontrada para la formación del O fue $0,12 \pm 0,02$ át.cuanto⁻¹.

Muy recientemente Amimoto y colaboradores⁽⁵⁰⁾ hicieron medidas directas del O formado en la fotólisis mediante espectroscopia de absorción atómica. La eficiencia cuántica primaria encontrada para el $O(^1D)$ a 248 nm fue $0,85 \pm 0,02$.

Teniendo en cuenta las evidencias experimentales más recientes es probable que a 253,7 nm la reacción complementaria de la (1a) sea la (1b)



Los productos de la reacción (1a) son energéticamente ricos

y capaces de descomponer otras moléculas de O_3 en reacciones secundarias.

Reacción $O(^1D) + O_3$

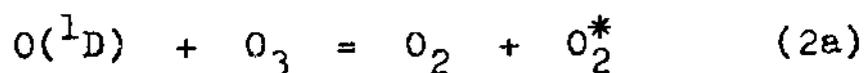
Los átomos $O(^1D)$ formados en la reacción (1a) tienen la suficiente energía ($45,4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) para descomponer O_3 (energía de disociación $24,3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$)



Es probable que esta sea una de las reacciones más discutidas de la fotólisis del O_3 para longitudes de onda menores a 320 nm. La reacción es muy rápida⁽⁵¹⁾ ($k_2 = 2,4 \times 10^{10} \text{ cm}^3.\text{moléc}^{-1}.\text{s}^{-1}$ a 25°C) y fuertemente exotérmica ($139 \text{ Kcal.mol}^{-1}$), por lo tanto es posible la formación de especies excitadas. Si se considera que una de las moléculas de O_2 del proceso (2) está en estado fundamental se pueden formar las moléculas excitadas siguientes ; $O_2(^1\Delta_g)$, $O_2(^1\Sigma_g^+)$, $O_2(^1\Sigma_u^-)$, $O_2(^3\Delta_u)$ y $O_2(^3\Sigma_u^+)$ teniendo ahora la reacción (2) exotermicidades ; 116,5 , 101,5 , 94,5 , 40,3 y 36,9 Kcal.mol^{-1} respectivamente. También es posible alcanzar la molécula $O_2(^3\Sigma_u^-)$ siendo en este caso la reacción levemente endotérmica, $2,1 \text{ Kcal.mol}^{-1}$. Los cuatro primeros estados electrónicos se correlacionan en el límite de disociación con dos átomos O , siendo las energías de disociación de estos estados

95,7 , 80,6 , 24,6 ,19,8 y 15,1 Kcal.mol⁻¹ respectivamente. El estado $^3\Sigma_u^-$ se correlaciona con $O(^1D) + O$.

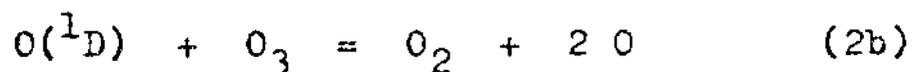
Norrish, Wayne y colaboradores^(52,53,54) usando la técnica de fotólisis relámpago encontraron que la descomposición fotoquímica del O_3 era dependiente de la concentración de este, alcanzándose valores de Φ superiores a 15. Interpretaron sus resultados suponiendo la existencia de una cadena generada en la reacción (2), no pudiendo establecer un mecanismo apropiado. La reproducibilidad de sus experiencias fue regular y en la parte del trabajo (referencia 53) en el cual se investiga el efecto de la longitud de onda sobre el proceso primario se puede ver que los valores de $\Phi(290 \text{ nm})$ para 15 Torr de O_3 oscilan entre 6 y 11. La dispersión de los datos es mucho mayor que los errores sistemáticos del método de medida e indica que la reacción está perturbada por otras reacciones no controladas, posiblemente debido a la presencia de impurezas o H_2O . Cuidadosos estudios posteriores mostraron de modo terminante que no se producen cadenas, Von Ellenrieder, Castellano y Schumacher^(9,10) propusieron la reacción



siendo O_2^* una molécula energéticamente rica y capaz de descomponer otra molécula de O_3 . Con esta reacción pudieron expli-

car el valor $\Phi = 6,0$ en sistemas sin O_2 ni gases inertes y su descenso a 4,0 cuando en ausencia de O_2 el $O(^1D)$ es completamente desactivado por gases inertes (ver más adelante).

Bair y colaboradores⁽⁵⁵⁾ estudiaron la descomposición del O_3 a 253,7 nm mediante un método fotométrico y posteriormente por fotólisis relámpago⁽⁵⁶⁾ siguiendo la reacción por la absorción del O_2 en el sistema de Schumann-Runge (130 - 175 nm). Sus observaciones mostraron que los productos de la reacción (2) son estables respecto a la desactivación por He o al decaimiento radiativo, siendo su vida media 0,1 s. Estos productos descomponen O_3 con una velocidad comparable al O. Propusieron para interpretar sus resultados la reacción (2b)



con una eficiencia mayor al 90 % respecto a la formación de dos moléculas vibracionalmente excitadas. En un trabajo posterior Webster y Bair⁽⁵⁷⁾ usando una técnica de absorción similar, encontraron que el O_2 es producido en estados vibracionales $v' = 14 - 21$.

Giachardi y Wayne⁽⁵⁸⁾ estudiaron la fotólisis del O_3 a 253,7 nm, siguiendo su curso mediante la medida de las concentraciones relativas de O por fluorescencia de resonancia. Sus datos indican que aproximadamente un tercio de la reacción (2) se produce

por la vía (2b), no encontrando evidencias de la formación de un producto molecular excitado.

Recientemente Amimoto y colaboradores⁽⁵⁹⁾ investigaron la fotólisis a 248 nm siguiendo el perfil temporal de la densidad de los átomos O por observación de la atenuación de las transiciones de resonancia ($3^3S_1^0 \longrightarrow 2^3P_J$ a 130,2 , 130,5 y 130,6 nm). Encontraron que por cada átomo O(1D) que se desactiva se forma en promedio un O, Sugirieron que de acuerdo a sus resultados la reacción (2) se produce exclusivamente a través de la reacción siguiente

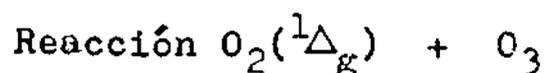


Tal decisión fue basada en cálculos teóricos⁽⁶⁰⁾ que predicen que la especie $O_3(^3B_1)$ tiene una energía electrónica de 46,4 Kcal.mol⁻¹ (de aquí en adelante $O_3(^3B_1) = O_3^*$).

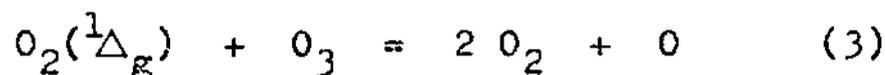
Recientemente Arnold y Comes⁽⁶¹⁾ estudiaron la descomposición del O_3 a 266 nm por dos técnicas diferentes. En la primera determinaron la eficiencia cuántica de descomposición del O_3 mediante medidas de absorción. El valor encontrado fue $6,1 \pm 0,2$ y con gran exceso de N_2 , $4,1 \pm 0,3$. En la segunda, usaron para seguir la reacción la técnica de fluorescencia de resonancia a 130 nm. Todos sus resultados fueron explicados considerando que las reacciones (2a) y (2b) se producen con igual eficiencia

no contribuyendo apreciablemente la (2c). Sus experiencias con agregados de He sugieren que la especie O_2^* es una molécula excitada vibracionalmente.

Wine y Ravishankava hallaron que en la reacción (2) se produce en promedio un átomo O por cada $O(^1D)$ desactivado⁽⁶²⁾.



En algunos de los trabajos en que se estudió esta reacción no se pudo diferenciar si el proceso es una simple desactivación de naturaleza física o se trata de la reacción química^(63,64,65) siguiente



Actualmente hay varias razones para afirmar que el proceso reactivo es el principal canal. Primero, Clyne y colaboradores⁽⁶⁶⁾ han observado que cuando se agrega O_3 a un haz de O_2 conteniendo $O_2(^1\Delta_g)$ producido por una descarga eléctrica, se producen cantidades considerables de átomos O.

Segundo, todas las constantes de velocidad para la desactivación física del $O_2(^1\Delta_g)$ son bastante menores (del orden de 10^{-18} a 10^{-20} $cm^3 \cdot moléc^{-1} \cdot s^{-1}$) al valor medido con O_3 ⁽⁵¹⁾ ($k_3 = 3,9 \times 10^{-15}$ $cm^3 \cdot moléc^{-1} \cdot s^{-1}$ a $25^\circ C$).

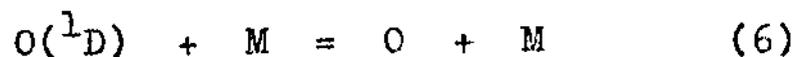
Tercero, la reacción es dependiente de la temperatura⁽⁵¹⁾

(energía de activación $2,4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) mientras que los procesos de índole físico son muy poco dependientes de ella.

La reacción (3) es endotérmica en 3 Kcal.mol^{-1} , esto sugiere que virtualmente no tiene otra barrera que la de su activación. Sin embargo a pesar de que el contenido energético de la molécula $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ($22,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) es ligeramente menor que la energía de disociación del O_3 , su larga vida media radiativa⁽⁶⁷⁾ ($^3\Sigma_g^- \leftarrow ^1\Delta_g$, 2.700 s) y la baja eficiencia para la desactivación física le dan oportunidad de reaccionar finalmente con el O_3 .

Reacción $\text{O}(^1D) + M$

La desactivación óptica del $\text{O}(^1D)$ es prohibida por spin debido al cambio de multiplicidad que involucra tal proceso. Su larga vida media radiativa⁽⁶⁸⁾ (150 s) hace que en condiciones normales los procesos de desactivación física o química sean mucho más importantes que el radiativo. La desactivación colisional de naturaleza física del $\text{O}(^1D)$ es un proceso que no elimina el átomo del sistema, pero que implica la transferencia de $45,4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$

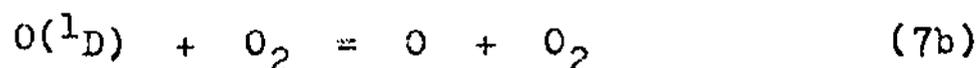
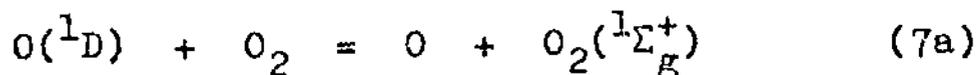


La desactivación por los gases raros ha sido ampliamente investigada empleando diferentes métodos (9,10,11,12,69,70,71,72)

La primera medida directa fue realizada por Heidner y Husain⁽⁷³⁾ produciendo los $O(^1D)$ por fotólisis del O_3 en la banda de Hartley y detectando los átomos O por absorción de resonancia a 115,2 nm. Encontraron que la eficiencia de desactivación decrece desde el Xe al He. El $O(^1D)$ es rápidamente desactivado por el O_2 y N_2 . Dadas sus características particulares la desactivación por el O_2 se discute detalladamente más adelante. La desactivación por N_2 se cree que ocurre a través de la formación de un complejo de larga vida, N_2O ⁽⁷⁴⁾. Este complejo es acompañado de una significativa transformación de energía electrónica en vibracional⁽⁷⁴⁾. Según Slanger y Black⁽⁷⁵⁾ esta alcanzaría al $33 \pm 10 \%$.

Reacción $O(^1D) + O_2$

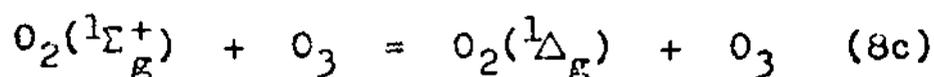
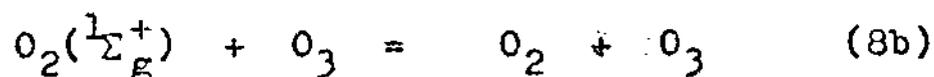
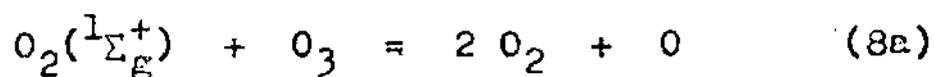
La energía transferida en la reacción entre el $O(^1D)$ y el O_2 es lo suficientemente grande ($45,4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) como para poblar los dos primeros estados electrónicos, $O_2(^1\Delta_g)$ y $O_2(^1\Sigma_g^+)$ ($22,5$ y $37,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$). Sin embargo se sabe bien⁽⁴⁴⁾ que el $O_2(^1\Delta_g)$ se forma con muy baja eficiencia, quedando así como posibles las reacciones



Se sabe que la reacción $O(^1D) + O_2$ es rápida⁽⁵¹⁾ ($k_7 = 3,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ a 25°C) pero la eficiencia relativa para el proceso (7a) ha sido motivo de discrepancias en los últimos años. Un espectro de valores que van desde 0,01⁽⁷⁶⁾ a 1,0⁽⁷⁷⁾ han sido publicados en la literatura. Spelling y Gauthier⁽⁷⁸⁾ midieron las emisiones relativas de las moléculas $O_2(^1\Sigma_g^+)$ y $O_2(^1\Delta_g)$ cuando se fotoliza O_3 a 253,7 nm en un sistema de flujo. Sus resultados muestran que en (7a) se produce $O_2(^1\Sigma_g^+)$ con una eficiencia de $85 \pm 15 \%$. Recientemente Lee y Slanger⁽⁷⁹⁾ han encontrado que la eficiencia de producción del $O_2(^1\Sigma_g^+)$ es $0,77 \pm 0,02$.

Reacción $O_2(^1\Sigma_g^+) + O_3$

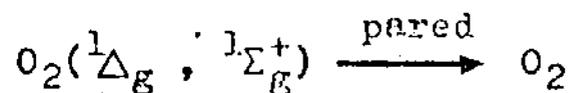
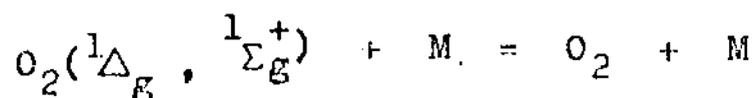
La larga vida media radiativa de la molécula $O_2(^1\Sigma_g^+)$ (80) (12 s) hace que la desactivación colisional sea predominante sobre su posible desactivación radiativa. Su gran contenido energético ($37,5 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) hace que su interacción con O_3 pueda llevarse a cabo por los tres procesos



La reacción (8) ha sido estudiada empleando distintos métodos. A temperatura ambiente Izod y Wayne⁽⁸¹⁾ midieron la constante de velocidad por una técnica de flujo ($k_8 = 6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$). Gilpin y colaboradores⁽⁴³⁾ siguieron la reacción mediante el decaimiento de la emisión de 762 nm ($k_8 = 2,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$). Snelling⁽⁸²⁾ estudió la reacción por fotólisis relámpago ($k_8 = 2,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$). Recientemente Slinger y Black⁽⁸³⁾ utilizando una técnica combinada de fotólisis-sistema de flujo fueron capaces de obtener el producto de las eficiencias de las reacciones (7a) y (8a), $\frac{k_{7e}}{k_7} \cdot \frac{k_{8a}}{k_8} = 0,48 \pm 0,04$. La constante de velocidad para el proceso (8), según sus resultados, es $k_8 = 2,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$. Amimoto y Wiesenfeld⁽⁸⁴⁾ midieron los átomos de O producidos en la reacción (8a) por absorción a 130 nm. Obtuvieron para el producto de las eficiencias de los procesos (7a) y (8a) el valor $0,61 \pm 0,06$ y para la constante de velocidad a temperatura ambiente $k_8 = (1,8 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$. Todavía no se conoce la magnitud de la contribución del canal (8c) en la reacción.

Desactivación física de las moléculas $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ y $\text{O}_2(^1\Sigma_g^+)$

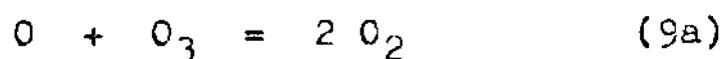
Una molécula excitada puede perder su energía por colisiones en fase gaseosa o por desactivación heterogénea en la pared. Para los dos primeros estados excitados del O_2 se tiene



Ya desde los primeros estudios de Young, Wayne y colaboradores^(85,86,87) se observó que ambos procesos son poco eficientes y no intervienen en la mayoría de las experiencias de laboratorio. Para $M = O_2$, las constantes de velocidad para el proceso homogéneo son $2,2 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ (para el $O_2(^1\Delta_g)$) y $1,5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$ (para el $O_2(^1\Sigma_g^+)$).

Reacción $O + O_3$

Esta es una reacción muy exotérmica ($\Delta H_{298}^0 = 93,6 \text{ Kcal. mol}^{-1}$) y participa en la descomposición térmica y fotoquímica del O_3

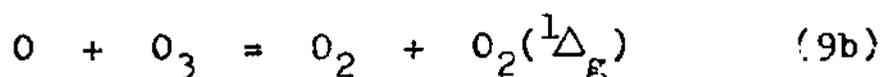


Sus primeros estudios fueron realizados por Glissman y Schumacher⁽²⁾ por un método manométrico en la descomposición térmica del O_3 . Posteriormente Benson y Axworthy^(3,88) realizaron experiencias similares. Los resultados de Castellano y Schumacher⁽⁶⁾ de la descomposición fotoquímica del O_3 a 600 nm indicaron que en la reacción no se producen especies excitadas. Esto fue confirmado en sus investigaciones de la descomposición del O_3 a 334 nm^(7,8).

La primera medida directa del proceso fue realizada por McCrumb y Kaufman⁽⁸⁹⁾, los átomos O fueron producidos por descomposición térmica del O₃ y seguidos por la quimiluminiscencia del proceso O + NO.

McGrath y colaboradores^(40,90) estudiaron la descomposición del O₃ por fotólisis relámpago a 325 y 595 nm. Encontraron a ambas longitudes de onda cantidades considerables de O₂(v'=12-16) con una intensidad máxima en v' = 13. Jones y Davidson⁽⁹¹⁾ investigaron la descomposición térmica del O₃ usando la técnica de ondas de choque (shock tubes) y analizando espectroscópicamente al O₂ formado, hallaron en la región de Schumann-Runge (130-175 nm) un espectro de absorción similar al encontrado por McGrath y colaboradores^(40,90).

Muy recientemente Washida y colaboradores⁽⁹²⁾ estudiaron la reacción a 25°C en un sistema de flujo. Los átomos de O fueron producidos por descomposición del O₂ en una mezcla O₂-He por una descarga de microondas (2450 Mhz). La detección de los productos formados se hizo mediante un espectrómetro de masa de fotoionización. Sus resultados indican que se produce la molécula O₂(¹Δ_g) con una eficiencia máxima de 6 % de acuerdo a la reacción

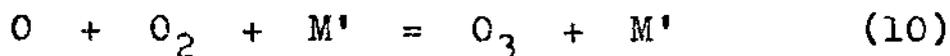


Esta reacción es energéticamente posible y permitida por spin.

Hampson⁽⁵¹⁾ recomienda para la reacción total (9) a 25°C la constante de velocidad $8,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$, mientras que Baulch y colaboradores⁽⁹³⁾ aconsejan el valor $9,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$.

Reacción $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M}'$

Esta reacción participa en la descomposición térmica y fotoquímica del O_3



siendo M' un tercer cuerpo que estabiliza a la molécula O_3 formada.

Los primeros estudios de la reacción se hicieron siguiendo su curso mediante la absorción del O_3 en la banda de Hartley. Hoshanadel y colaboradores⁽⁹⁴⁾ midieron el perfil temporal de esta banda. Interpretaron sus resultados mediante la formación en la reacción (10) de una molécula de O_3 vibracionalmente excitada. Un trabajo similar de Riley y Cahill⁽⁹⁵⁾ fue interpretado por la formación de una especie molecular excitada electrónicamente.

Bevan y Johnson⁽⁹⁶⁾ estudiaron la cinética de la formación del O_3 mediante radiólisis de pulso del O_2 . Observaron un pequeño hombro en el espectro de absorción en 285 nm y lo atribuyeron a dos especies transitorias cinéticamente distinguibles.

Van Rosemberg y Trainor^(97,98) observaron que la reacción (10) está acompañada de emisión IR y la asignaron a la molécula electrónicamente excitada $O_3(^3B_2, v_1, v_2, v_3)$.

Recientemente Bair y colaboradores⁽⁹⁹⁾ investigaron la reacción por fotólisis relámpago. Encontraron que sus resultados podían ser interpretados en forma satisfactoria si el proceso (10) transcurre a través de la formación de la especie $O_3(^3B_2)$ con un 62 % de eficiencia. Sin embargo, casi simultáneamente en un estudio similar⁽¹⁰⁰⁾ propusieron que en la reacción se forma $O_3(v'')$ sin mencionar la especie electrónicamente excitada.

Muy recientemente McDade y McGrath⁽¹⁰¹⁾ realizaron experiencias de excitación vibracional del O_3 con pulsos infrarrojos de un láser de CO_2 , y siguieron los cambios transitorios de la molécula excitada observando su espectro en la banda de Hartley. El espectro resuelto entre 250 y 350 fue similar al observado en estudios de recombinación^(96,100), indicando esto que probablemente la molécula O_3 se forme en estado fundamental pero con un alto contenido vibracional.

Estudios teóricos de Wilson y Hopper⁽¹⁰²⁾ sugieren que las observaciones de Bevan y Johnson⁽⁹⁶⁾ son justificables si en la reacción se forma $O_3(^3B_2)$ puesto que la energía de excitación adiabática calculada $T_e(^1A_1 \longrightarrow ^3B_2)$ es comparable a la que corresponde a la pequeña banda ubicada en 285 nm.

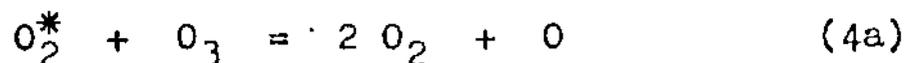
Hasta el momento no hay pruebas concluyentes que indiquen

con certeza la naturaleza de la especie intermediaria que participa en la reacción de recombinación (10).

Baulch y colaboradores⁽¹⁰³⁾ recomiendan para la reacción (10) la constante de velocidad $k_{10} = 6,07 \times 10^{-34} \text{cm}^6 \cdot \text{moléc.}^{-2} \cdot \text{s.}^{-1}$ (para $M' = \text{O}_2$ a 25°C).

Reacciones de las especies O_2^* y O_3^*

La molécula O_2^* se forma en la reacción (2a). Esta fue propuesta por Von Ellenrieder, Castellano y Schumacher^(9,10) para explicar el valor $\phi = 6,0$ en sistemas sin O_2 ni gases inertes, y su descenso a 4,0 cuando, en ausencia de O_2 , el $\text{O}({}^1\text{D})$ es totalmente desactivado por gases inertes. Su interacción con O_3 conduce a la reacción

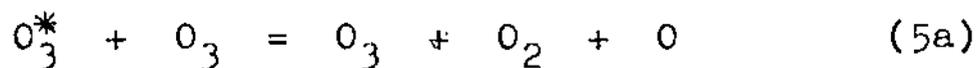


Recientemente Arnold y Comes⁽⁶¹⁾ midieron la constante de velocidad de esta reacción $((2,8 \pm 0,3) \times 10^{-15} \text{cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$, a 25°C), y en base a sus experiencias con He llegaron a la conclusión que la molécula O_2^* está en estado fundamental pero almacena un alto contenido de energía vibracional. La reacción de desactivación es

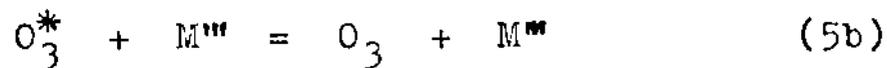


donde M'' es O_2 o cualquier otro gas agregado al sistema.

Si la reacción (2) transcurre a través del canal (2c), como lo sugirieron Amimoto y colaboradores⁽⁵⁹⁾, la molécula O_3^* tiene que almacenar un alto contenido de energía interna (electrónica si la especie O_3^* es $O_3(^3B_1)$). Esta energía puede ser degradada mediante procesos radiativos, desactivantes o reactivos. Para poder explicar nuestro valor $\Phi_{O_2=0} = 5,68 \text{ moléc.cuanto}^{-1}$, es necesario considerar que la molécula O_3^* descompone O_3 mediante el proceso

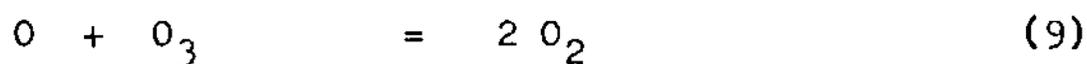
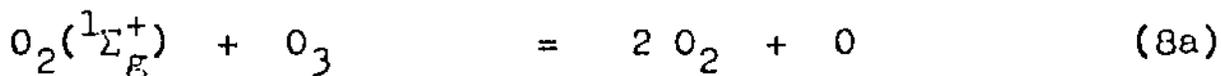
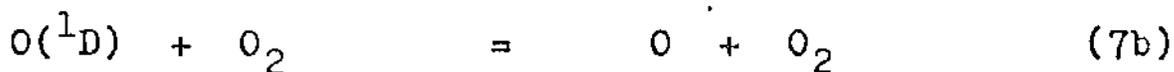
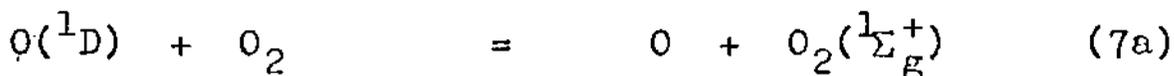
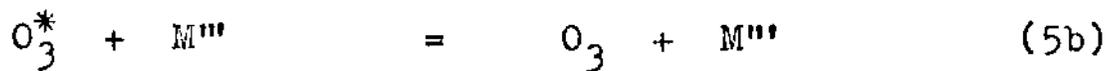
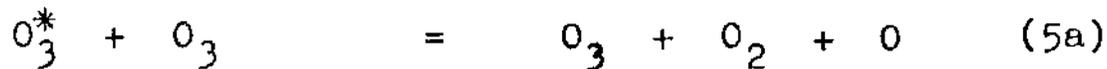
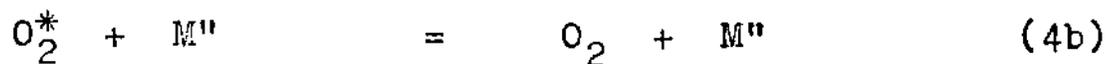
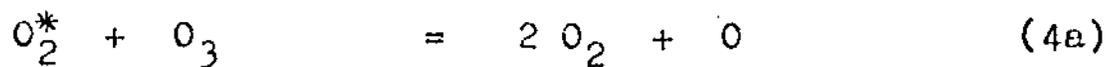
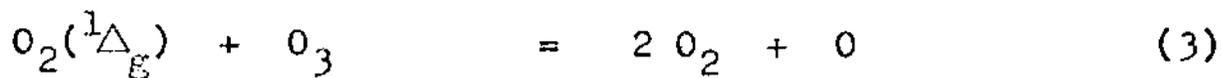
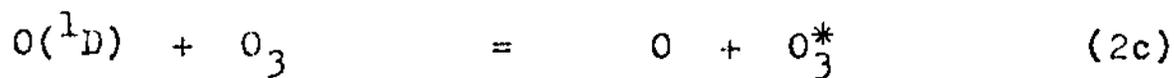
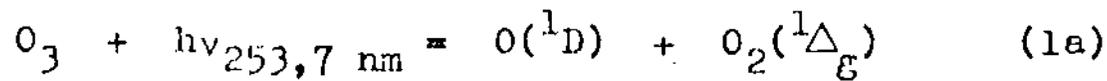


Además esta puede sufrir procesos de desactivación física. En presencia de gases inertes se tiene



donde M''' puede ser O_2 o cualquier otro gas presente en el sistema (excepto O_3).

Con el fin de encontrar un mecanismo que explique en forma cuantitativa nuestros resultados experimentales a 253,7 nm, se analizó el formado por las reacciones (1a), (1b), (2a), (2b), (2c), (3), (4a), (4b), (5a), (5b), (6), (7a), (7b), (8a), (8b), (9) y (10).



Este mecanismo es complicado y su resolución por el método tradicional es larga y compleja. Sin dejar de suponer la hipótesis del estado estacionario de Bodenstein se lo puede tratar de una manera diferente, la cual introduce una simplificación grande en el desarrollo algebraico.

La absorción de un fotón de 253,7 nm por el O_3 produce la formación de las especies $O(^1D)$ y $O_2(^1\Delta_g)$ con una eficiencia cuántica primaria ϕ . Las moléculas $O_2(^1\Delta_g)$ descomponen ϕ moléculas de O_3 de acuerdo a la reacción (3). El átomo $O(^1D)$ puede reaccionar con O_3 por las reacciones (2) o en presencia de O_2 o gases capaces de desactivarlo M, desaparecer por los procesos (6) y (7). La probabilidad de que entre los procesos (2) ocurra el (2a) está dada por

$$\alpha_a = \frac{1}{1 + \frac{k_{2b}}{k_{2a}} + \frac{k_{2c}}{k_{2a}}} \quad (XL)$$

similarmente para (2b) y (2c)

$$\alpha_b = \frac{1}{1 + \frac{k_{2a}}{k_{2b}} + \frac{k_{2c}}{k_{2b}}} \quad (XLI)$$

$$\alpha_c = \frac{1}{1 + \frac{k_{2a}}{k_{2c}} + \frac{k_{2b}}{k_{2c}}} \quad (XLII)$$

Teniendo en cuenta las reacciones (6) y (7), la probabilidad de que alguno de los procesos (2) ocurra entre todos los posibles es

$$\vartheta_2 = \frac{1}{1 + \frac{k_6(M)}{k_2(O_3)} + \frac{k_7(O_2)}{k_2(O_3)}} \quad (\text{XLIII})$$

siendo

$$k_2 = k_{2a} + k_{2b} + k_{2c} \quad (\text{XLIV})$$

$$k_7 = k_{7a} + k_{7b}$$

y M todo gas distinto del O_3 y O_2 capaz de desactivar al $O(^1D)$. Ahora la probabilidad de que los átomos $O(^1D)$ se consuman en la reacción (2a) viene dada por

$$\alpha_a \vartheta_2 = \frac{1}{1 + \frac{k_{2b}}{k_{2a}} + \frac{k_{2c}}{k_{2a}}} \frac{1}{1 + \frac{k_6(M)}{k_2(O_3)} + \frac{k_7(O_2)}{k_2(O_3)}} \quad (\text{XLV})$$

en forma análoga, la probabilidad para las reacciones (2b) y (2c) entre todas las reacciones posibles para el $O(^1D)$ es $\alpha_b \vartheta_2$ y $\alpha_c \vartheta_2$ respectivamente. El número de moléculas de O_3 descompuestas por el $O(^1D)$ en la reacción (2a) y que producen O_2^* , viene dado al multiplicar la ecuación (XLV) por ϕ

$$\phi \alpha_a \vartheta_2 = \frac{\phi}{1 + \frac{k_{2b}}{k_{2a}} + \frac{k_{2c}}{k_{2a}}} \frac{1}{1 + \frac{k_6(M)}{k_2(O_3)} + \frac{k_7(O_2)}{k_2(O_3)}} \quad (\text{XLVI})$$

El O_2^* puede reaccionar con O_3 según (4a) o ser desactivado por cualquier molécula estable M'' distinta del O_3 . La probabilidad de que descomponga O_3 es

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{k_{4b}(M'')}{k_{4a}(O_3)}} \quad (\text{XLVII})$$

por lo tanto el número de moléculas de O_3 descompuestas por el O_2^* en (4a) es

$$\phi \alpha_a \beta = \frac{\phi}{1 + \frac{k_{2b}}{k_{2a}} + \frac{k_{2c}}{k_{2a}}} \frac{1}{1 + \frac{k_6(M)}{k_2(O_3)} + \frac{k_7(O_2)}{k_2(O_3)}} \frac{1}{1 + \frac{k_{4b}(M'')}{k_{4a}(O_3)}} \quad (\text{XLVIII})$$

Los átomos $O(^1D)$ que reaccionan en (2c) producen la especie O_3^* .

El número de moléculas O_3 formadas es

$$\phi \alpha_c \beta = \frac{\phi}{1 + \frac{k_{2a}}{k_{2c}} + \frac{k_{2b}}{k_{2c}}} \frac{1}{1 + \frac{k_6(M)}{k_2(O_3)} + \frac{k_7(O_2)}{k_2(O_3)}} \quad (\text{XLIX})$$

Las moléculas O_3^* luego reaccionan con O_3 en (5a) o son desactivadas en (5b) por M''' , siendo esta cualquier molécula estable excluyendo O_3 . La probabilidad que se produzca la (5a) es

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{k_{5b}(M^{III})}{k_{5a}(O_3)}} \quad (L)$$

por consiguiente, el número de moléculas de O_3 descompuestas en el proceso (5a) es

$$\phi \alpha_c \vartheta_2 \eta = \frac{\phi}{1 + \frac{k_{2a}}{k_{2c}} + \frac{k_{2b}}{k_{2c}}} \frac{1}{1 + \frac{k_6(M)}{k_2(O_3)} + \frac{k_7(O_2)}{k_2(O_3)}} \frac{1}{1 + \frac{k_{5b}(M^{III})}{k_{5a}(O_3)}} \quad (LI)$$

Los átomos $O(^1D)$ que no reaccionan en (2) ni se desactivan en (6) interaccionan con O_2 en (7) con una probabilidad

$$\vartheta_7 = \frac{1}{1 + \frac{k_2(O_3)}{k_7(O_2)} + \frac{k_6(M)}{k_7(O_2)}} \quad (LII)$$

formando moléculas de $O_2(^1\Sigma_g^+)$ con probabilidad

$$\tau = \frac{1}{1 + \frac{k_{7b}}{k_{7a}}} \quad (LIII)$$

Por lo tanto, el número de moléculas de $O_2(^1\Sigma_g^+)$ producidas en la reacción (7a) es

$$\phi \vartheta_7 \tau = \frac{\phi}{1 + \frac{k_2(O_3)}{k_7(O_2)} + \frac{k_6(M)}{k_7(O_2)}} \frac{1}{1 + \frac{k_{7b}}{k_{7a}}} \quad (LIV)$$

la probabilidad de que estas reaccionen con O_3 en (8a) es

$$\delta = \frac{1}{1 + \frac{k_{8b}}{k_{8a}}} \quad (\text{LV})$$

y así, las moléculas de O_3 consumidas en (8a) son:

$$\phi \delta \tau^{\delta} = \frac{\phi}{1 + \frac{k_2(O_3)}{k_7(O_2)} + \frac{k_6(M)}{k_7(O_2)}} \frac{1}{1 + \frac{k_{7b}}{k_{7a}}} \frac{1}{1 + \frac{k_{8b}}{k_{8a}}} \quad (\text{LVI})$$

El número de átomos de O formados por cada fotón absorbido puede calcularse en forma similar. Así el número de O producido en (1b), (3), (4a) y (8a) es igual al de O_3 descompuesto en esas reacciones. El número de O formados en (2b) es el doble del número de moléculas de O_3 descompuestas. El número de O formados en (2c) es igual al de O_3^* formadas (ecuación (XLIX)). El número de O producidos en (5a) es idéntico al de moléculas O_3^* descompuestas (reacción (LI)).

La probabilidad de que los átomos $O(^1D)$ sean desactivados en la reacción (6) por las moléculas M está dada por la expresión

$$\delta_6 = \frac{1}{1 + \frac{k_2(O_3)}{k_6(M)} + \frac{k_7(O_2)}{k_6(M)}} \quad (\text{LVII})$$

así el número de átomos de O formados en la reacción (6) es

$$\phi \mathfrak{S}_6 = \frac{\phi}{1 + \frac{k_2(O_3)}{k_6(M)} + \frac{k_7(O_2)}{k_6(M)}} \quad (\text{LVIII})$$

En la reacción (7a) se forman igual número de átomos O como de moléculas $O_2(^1\Sigma_g^+)$, por consiguiente su número está dado por la ecuación (LIV).

De acuerdo a la ecuación (LIII), la probabilidad para que los átomos $O(^1D)$ sean desactivados en la reacción (7b) es $1 - \tau$, así el número de átomos de O formados se calcula usando la ecuación (LII) y está dado por

$$\phi \mathfrak{S}_7(1 - \tau) = \frac{\phi}{1 + \frac{k_2(O_3)}{k_7(O_2)} + \frac{k_6(M)}{k_7(O_2)}} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k_{8b}}{k_{8a}}} \right) \quad (\text{LIX})$$

En la Tabla 15 se indican las moléculas de O_3 que se consumen en el proceso primario y en las reacciones con especies excitadas Φ_i^* y el número de átomos de O formados en cada uno de los procesos por cada cuanto absorbido Φ_i . Esta se construyó con las ecuaciones (XLVI) (y la expresión correspondiente a la reacción (2b)), (XLVIII), (XLIX), (LIV), (LVI), (LVIII) y (LIX)

TABLA 15. Términos Φ_i^* y Φ_i^o para cada una de las reacciones elementales.

Reacción	Φ_i^*	Φ_i^o
(1a)	ϕ	—
(1b)	$1 - \phi$	$1 - \phi$
(2a)	$\phi \alpha_a \vartheta_2$	—
(2b)	$\phi \alpha_b \vartheta_2$	$2\phi \alpha_b \vartheta_2$
(2c)	—	$\phi \alpha_c \vartheta_2$
(3)	ϕ	ϕ
(4a)	$\phi \alpha_a \vartheta_2 \beta$	$\phi \alpha_a \vartheta_2 \beta$
(4b)	—	—
(5a)	$\phi \alpha_c \vartheta_2 \eta$	$\phi \alpha_c \vartheta_2 \eta$
(5b)	—	—
(6)	—	$\phi \vartheta_6$
(7a)	—	$\phi \vartheta_7 \tau$
(7b)	—	$\phi \vartheta_7 (1 - \tau)$
(8a)	$\phi \vartheta_7 \tau \delta$	$\phi \vartheta_7 \tau \delta$
(8b)	—	—
(9)	—	—
(10)	—	—

Cada uno de los términos de la Tabla 15 es estadísticamente dependiente, por consiguiente tanto el número total de moléculas de O_3 descompuestas en el proceso primario y por especies excitadas Φ^* , como el número de átomos de O formados Φ^o , estarán dados por las sumas respectivas

$$\Phi^* = \sum_i \Phi_i^* = 1 + \phi[\vartheta_2(\alpha_a(1 + \beta) + \alpha_b + \alpha_c\eta) + 1 + \tau\delta(1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \quad (\text{LX})$$

$$\Phi^o = \sum_i \Phi_i^o = 1 + \phi[\vartheta_2(\alpha_a\beta + 2\alpha_b + \alpha_c(1 + \eta) - 1) + 1 + \tau\delta(1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \quad (\text{LXI})$$

Los átomos de O formados pueden descomponer más moléculas de O_3 en la reacción (9) o bien reformar O_3 en la reacción de recombinación (10). La probabilidad de que descompongan O_3 en (9) es

$$\rho = \frac{1}{1 + \frac{k_{10}(O_2)(M')}{k_9(O_3)}} \quad (\text{LXII})$$

donde M' es cualquier molécula estable presente. Así, el número de moléculas de O_3 consumidas en la reacción (9) es

$$\Phi^o_\rho = \frac{\Phi^o}{1 + \frac{k_{10}(O_2)(M')}{k_9(O_3)}} \quad (\text{LXIII})$$

y las reformadas en el proceso (10)

$$\Phi^{\circ}(1 - \rho) = \Phi^{\circ} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k_{10}}{k_9} \frac{(O_2)(M')}{(O_3)}} \right) \quad (\text{LXIV})$$

Finalmente el número de moléculas de O_3 descompuestas por cada fotón absorbido, o sea la eficiencia cuántica de descomposición del O_3 , vendrá dada por la suma de las reacciones (LX), (LXI) y (LXIV)

$$\Phi = \Phi^* + \Phi^{\circ} [\rho - (1 - \rho)] \quad (\text{LXV})$$

$$\Phi = \Phi^* - \Phi^{\circ} + 2\rho\Phi^{\circ}$$

utilizando las ecuaciones (LX), (LXI) y (LXV) se llega a

$$\Phi = 2\phi\alpha_a\vartheta_2 + 2\rho \left\{ 1 + \phi[\vartheta_2(\alpha_{a\beta} + 2\alpha_b + \alpha_c(1 + \eta) - 1) + 1 + \tau\delta(1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \right\} \quad (\text{LXVI})$$

para nuestras experiencias

$$(M) = (N_2)$$

$$(M') = (O_3) + \sum_X \gamma'_X(X) \quad X = O_2, N_2, He, SF_6 \quad (\text{LXVII})$$

$$(M'') = (O_2) + \sum_Y \gamma''_Y(Y) \quad Y = N_2, He, SF_6$$

$$(M''') = (O_2) + \sum_Z \gamma'''_Z(Z) \quad Z = N_2, He, SF_6$$

Como ya se anticipó, recientemente Washida y colaboradores⁽⁹²⁾

han encontrado que en el proceso (9) se forma $O_2(^1\Delta_g)$ con una eficiencia máxima de 6 %. Esta puede incorporarse al mecanismo reemplazando la reacción (9) por las reacciones (9a) y (9b)



Ahora la molécula $O_2(^1\Delta_g)$ formada en (9b) descompondrá más O_3 en la reacción (3) produciéndose así una cadena cuya longitud depende de la eficiencia de (9b). La expresión que se obtiene ahora para Φ es

$$\begin{aligned} \Phi = 2\phi\alpha_a\vartheta_2 + 2\rho_\varepsilon \left\{ 1 + \phi[\vartheta_2(\alpha_{a\beta} + 2\alpha_b + \alpha_c(1 + \eta) - 1) + 1 + \right. \\ \left. + \tau\delta(1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \right\} \quad (I.XIII) \end{aligned}$$

siendo

$$\rho_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon + \frac{k_{10}(O_2)(M')}{k_9(O_3)}} \quad (I.XIV)$$

donde ε es la probabilidad de que la reacción (9) transcurra por el canal (9a), y está dada por

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{k_{9b}}{k_{9a}}} \quad (I.I)$$

siendo según Washida y colaboradores⁽⁹²⁾ su valor límite $\epsilon = 0,94$. La ecuación (I.XIII) es ligeramente diferente de la (LXVI). Su deducción detallada se encuentra en el Apéndice I.

Discusión del sistema O_3 puro

Como vimos anteriormente, para los ensayos con O_3 puro se obtuvo el valor extrapolado $\dot{\Phi}_{O_2=0} = 5,68 \pm 0,15$ moléc.cuanto⁻¹. Haciendo en la ecuación (I.XIII) $(O_2) = 0$, $(M) = (M'') = (M''') = 0$ y $(M') = (O_3)$ ($\rho = 1/\epsilon$, $\vartheta_2 = \beta = \eta = 1$ y $\vartheta_6 = 0$) se tiene

$$\dot{\Phi} = \dot{\Phi}_{O_2=0} = 2\phi\alpha_a\left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) + \frac{2}{\epsilon}(1 + 2\phi) \quad (\text{LXVIII})$$

En la Tabla 16 se muestran las $\dot{\Phi}_{O_2=0}$ que se obtienen al tomar en la ecuación (LXVIII) algunos valores particulares de ϕ , α_a y ϵ , para algunas posibilidades de ocurrencia de las reacciones (2a), (2b) y (2c). Con la ecuación (LXVIII) nuestro valor experimental de $\dot{\Phi}_{O_2=0}$ puede obtenerse de varias maneras. Por ejemplo, tomando $\phi = 0,92^2$ y suponiendo que la reacción (9) transcurre totalmente por el canal (9a), o bien admitiendo la participación de la reacción (9b) y un valor menor para ϕ , dependiendo este de la contribución del proceso (2a). De lo expuesto, se infiere que del valor $\dot{\Phi}_{O_2=0}$ no es posible sacar una conclusión definitiva respecto de la eficiencia de la reacción (9b). Sin embargo, se puede decir que nuestro valor $\dot{\Phi}_{O_2=0} = 5,68$ se obtiene solamente para $\phi < 1$

TABLA 16. Algunos valores de $\Phi_{O_2=0}$ calculados con la ecuación (LXVIII).

Reacción (2)	$\Phi_{O_2=0}$				
	$\phi = 1$ $\epsilon = 1$	$\phi = 0,92$ $\epsilon = 1$	$\phi = 1$ $\epsilon = 0,94$	$\phi = 0,86$ $\epsilon = 0,94$	$\phi = 0,83$ $\epsilon = 0,94$
(2a)	6	5,68	6,26	5,68	5,55
(2b)	6	5,68	6,38	5,79	5,66
(2c)	6	5,68	6,38	5,79	5,66
(2b + 2c)	6	5,68	6,38	5,79	5,66
(2a + 2b)	6	5,68	6,26 ^a	5,68 ^a	5,55 ^a
"	"	"	6,38 ^b	5,79 ^b	5,66 ^b
(2a + 2c)	6	5,68	6,26 ^a	5,68 ^a	5,55 ^a
"	"	"	6,38 ^b	5,79 ^b	5,66 ^b

a - Tomando $\alpha_a = 0$

b - Tomando $\alpha_a = 1$

Discusión del sistema $O_3 - O_2$

Se sabe que el O_2 tiene un fuerte efecto inhibitorio sobre la reacción^(9,10). Debido a que se ha estudiado este efecto en un rango amplio de relaciones O_2/O_3 (entre aproximadamente 0,5 y 60), es posible hacer un análisis numérico de la ecuación (I.XIII) Haciendo en ésta $(M) = 0$ ($\partial_6 = 0$) y reagrupando los términos queda

$$\Phi = A_0 \vartheta_2 + B_0 \rho_\varepsilon + C_0 \rho_\varepsilon \vartheta_2 \quad (\text{LXIX})$$

siendo

$$A_0 = 2\phi \alpha_a \quad (\text{LXX})$$

$$B_0 = 2[1 + \phi(1 + \tau\delta)] \quad (\text{LXXI})$$

$$C_0 = 2\phi [\alpha_a \beta + 2\alpha_b + \alpha_c(1 + \eta) - 1 - \tau\delta] \quad (\text{LXXII})$$

Aunque C_0 no es estrictamente constante, puesto que depende de la composición del sistema a través de los términos β y η , se puede suponer en principio que las eficiencias de las reacciones (4b) y (5b), respecto de (4a) y (5a) respectivamente, son pequeñas. Esto permite hacer un ajuste bidimensional por cuadrados mínimos, siendo las variables ϑ_2 y ρ_ε .

El método consiste en minimizar la suma del cuadrado de las desviaciones

$$S(A_0, B_0, C_0) = \sum_i (A_0 \vartheta_{2i} + B_0 \rho_{\varepsilon i} + C_0 \rho_{\varepsilon i} \vartheta_{2i} - \Phi_i)^2 \quad (\text{LXXIII})$$

Las condiciones de mínimo para la ecuación (LXXIII) son

$$\frac{\partial S}{\partial A_0} = \frac{\partial S}{\partial B_0} = \frac{\partial S}{\partial C_0} = 0 \quad (\text{LXXIV})$$

de aquí se obtiene el sistema de ecuaciones siguiente

$$\begin{aligned}
 A_0 \sum_i \vartheta_{2i}^2 + B_0 \sum_i \rho_{\epsilon i} \vartheta_{2i} + C_0 \sum_i \rho_{\epsilon i}^2 \vartheta_{2i} &= \sum_i \Phi_i \vartheta_{2i} \\
 A_0 \sum_i \rho_{\epsilon i} \vartheta_{2i} + B_0 \sum_i \rho_{\epsilon i}^2 + C_0 \sum_i \rho_{\epsilon i}^2 \vartheta_{2i} &= \sum_i \Phi_i \rho_{\epsilon i} \\
 A_0 \sum_i \rho_{\epsilon i}^2 \vartheta_{2i} + B_0 \sum_i \rho_{\epsilon i}^2 \vartheta_{2i} + C_0 \sum_i \rho_{\epsilon i}^2 \vartheta_{2i}^2 &= \sum_i \Phi_i \rho_{\epsilon i} \vartheta_{2i}
 \end{aligned}$$

(LXXV)

Para hacer el ajuste numérico se usaron las constantes de velocidad siguientes : $\frac{k_7}{k_2} = 0,15$, $\frac{k_{10}}{k_9} = 5,5 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$ y $\gamma'_{O_2} = 0,44$ (factores ϑ_2 y ρ_{ϵ} , ecuaciones (XLIII) y (LXII)). La primera es la recomendada por Hampson y colaboradores⁽⁹³⁾ y la NASA⁽¹⁰⁴⁾, mientras que las restantes son las obtenidas por Castellano y Schumacher⁽⁶⁾ en la descomposición fotoquímica del O_3 a 600 nm. La resolución del sistema de ecuaciones (LXXV) conduce a los valores de A_0 , B_0 y C_0 (en unidades moléc.cuanto⁻¹) que se muestran en la Tabla 17, también se consigna en ésta $\Phi_{O_2=0}$ ($A_0 + B_0 + C_0$)

TABLA 17. Valores de A_0 , B_0 , C_0 y $\Phi_{O_2=0}$ que resultan del ajuste numérico.

ϵ	A_0	B_0	C_0	$\Phi_{O_2=0}$
1	0,86	4,93	-0,09	5,70
0,94	0,93	4,76	-0,25	5,44

El valor de $\dot{\Phi}_{O_2=0}$ para $\epsilon = 1$ está en muy buen acuerdo con el obtenido en los ensayos con O_3 puro.

Reemplazando en la ecuación (LXVIII) la expresión $2\phi\alpha_a$ por A_0 (ecuación (LXX)) y despejando se tiene

$$\phi = \left[\dot{\Phi}_{O_2=0} - A_0 \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \right] \frac{\epsilon}{4} - \frac{1}{2} \quad (\text{LXXVI})$$

y usando los valores de A_0 , B_0 , C_0 y ϵ dados en la Tabla 17, resulta

$$\phi = 0,93 \text{ moléc.cuanto}^{-1} \quad (\text{para } \epsilon = 1) \quad (\text{LXXVII})$$

$$\phi = 0,79 \text{ moléc.cuanto}^{-1} \quad (\text{para } \epsilon = 0,94) \quad (\text{LXXVIII})$$

el valor hallado para $\epsilon = 1$ es semejante al encontrado por distintos investigadores en los últimos años^(47,48,49,50), mientras que el que resulta si se considera en el mecanismo la reacción (9b) es bastante menor.

Si la reacción (9b) se produce, esta debe necesariamente estar presente en las descomposiciones térmicas y fotoquímicas del O_3 a 600 y 334 nm. Castellano y Schumacher^(6,7,8) obtuvieron para $\dot{\Phi}_{O_2=0}$ los valores 2,0 y 4,0 a 600 y 334 nm respectivamente. Si el proceso (9b) contribuyera con la eficiencia encontrada por Washida y colaboradores⁽⁹²⁾ los valores de $\dot{\Phi}_{O_2=0}$ deberían ser 6 % mayores. Analizando los datos de Castellano y Schumacher de la descomposición a 600 nm, se encontraría para la relación de las constantes de velocidad k_{10}/k_9 un valor próximo

a $9 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$. Este es bastante mayor al aceptado y hallado por distintos autores empleando variadas técnicas experimentales⁽¹⁰³⁾. Además para la eficiencia del O_2 en la reacción de recombinación (10) resultaría el valor $\gamma'_{\text{O}_2} \approx 0,1$, que es más de cuatro veces menor al aceptado⁽¹⁰³⁾. Estas evidencias nos inclinan a pensar que el proceso (9b) no participa en la descomposición fotoquímica del O_3 a 600 nm y presumiblemente tampoco a 334 nm ni en la reacción térmica, por lo menos con la eficiencia hallada por Washida y colaboradores. Recientemente Tkachenko y colaboradores⁽¹⁰⁵⁾ estudiaron la descomposición fotoquímica del O_3 a 632,8 nm entre 1 y 100 Torr de O_3 . Encontraron también $\Phi_{\text{O}_2=0} = 2$, explicaron sus resultados con el mecanismo propuesto por Castellano y Schumacher.

A 253,7 nm los átomos de O formados en la reacción (1b) tienen un alto contenido de energía traslacional. La conservación de la energía y cantidad de movimiento en el proceso primario nos indica que el átomo O tiene aproximadamente 60 Kcal.mol^{-1} de energía traslacional. Admitiendo que en sistemas con O_3 puro esta energía puede ser utilizada para favorecer la reacción (9b) (aunque en general la transferencia de energía $T \rightarrow E$ es poco eficiente), en presencia de gases agregados estos moderarían los átomos de O calientes. En el caso de ser O_2 el moderador, suponiendo una eficiencia para la degradación colisional cercana a la unidad, ya más de 5 colisiones reducirían la energía de los átomos O calientes a menos de 1 Kcal.mol^{-1} . No se observó un

comportamiento diferente en sistemas con O_3 puro del observado en sistemas con agregados de O_2 . Esto nos inclina a decir que en nuestras condiciones no es necesario incluir en el mecanismo la reacción (9b). Además, el valor obtenido para ϕ si se supone que la reacción (9) transcurre totalmente por el canal (9a), 0,93, está en buen acuerdo con los publicados últimamente en la literatura^(47,48,49,50).

Usando la expresión de B_0 (ecuación (LXXI)) se calculó el producto de las eficiencias de las reacciones (7a) y (8a), $\tau\delta$. Con $\phi = 0,93$ se tiene

$$\tau\delta = \frac{1}{1 + \frac{k_{7b}}{k_{7a}} \quad 1 + \frac{k_{8b}}{k_{8a}}} = 0,58 \quad (\text{LXXIX})$$

Existen hasta el momento dos datos de $\tau\delta$ en la literatura. Slanger y Black⁽³²⁾ han encontrado $\tau\delta = 0,48 \pm 0,04$ y más recientemente Amimoto y Wiesenfeld⁽³⁴⁾ $\tau\delta = 0,61 \pm 0,06$. Nuestro valor está en buen acuerdo con estos. Tomando para τ el valor recomendado por Baulch y colaboradores⁽⁹³⁾, $\tau = 0,80$, y usando nuestro valor de $\tau\delta$, resulta para la eficiencia de la reacción (8a)

$$\delta = \frac{1}{1 + \frac{k_{8b}}{k_{8a}}} = 0,73 \quad (\text{LXXX})$$

Como A_0 , B_0 y C_0 dependen de las constantes de velocidad, se

calculó en forma sistemática el efecto que tienen sobre ellas y sobre $\tau\delta$, $\Phi_{0_2=0}$ y ϕ , pequeñas variaciones de k_7/k_2 y k_{10}/k_9 . En las Tablas 18 y 19 se consignan los resultados.

TABLA 18. Efecto de k_7/k_2 sobre A_o , B_o , C_o , $\tau\delta$, $\Phi_{0_2=0}$ y ϕ .

$\frac{k_7}{k_2}$	A_o	B_o	C_o	$\tau\delta$	$\Phi_{0_2=0}$	ϕ
0,15	0,86	4,93	-0,09	0,58	5,70	0,93
0,16	0,89	4,96	-0,15	0,59	5,70	0,93
0,18	0,95	5,00	-0,25	0,61	5,70	0,93
0,20	1,00	5,04	-0,36	0,65	5,68	0,92
0,22	1,06	5,07	-0,46	0,67	5,67	0,92

TABLA 19. Efecto de k_{10}/k_9 sobre A_o , B_o , C_o , $\tau\delta$, $\Phi_{0_2=0}$ y ϕ .

$\frac{k_{10}}{k_9} \times 10^3$	A_o	B_o	C_o	$\tau\delta$	$\Phi_{0_2=0}$	ϕ
5,2	0,79	4,82	0,08	0,51	5,69	0,92
5,5	0,86	4,93	-0,09	0,58	5,70	0,93
5,8	0,92	5,05	-0,25	0,64	5,72	0,93
6,0	0,96	5,12	-0,35	0,68	5,73	0,93

Se observa que la variación de las constantes de velocidad produce cambios en los valores A_0 , B_0 y C_0 , pero $\Phi_{O_2=0}$ es prácticamente independiente de estos. Además τ_0 aumenta con k_7/k_2 y k_{10}/k_9 .

La ecuación (LXVI) puede ser reagrupada de la manera siguiente (con $(M) = 0$, $\vartheta_6 = 0$)

$$\frac{\Phi}{2\vartheta_2} = \phi\alpha_a + \frac{\rho}{\vartheta_2} \left\{ 1 + \phi[\vartheta_2(\alpha_a\beta + 2\alpha_b + \alpha_c(1 + \eta) - 1) + 1 + \tau_0(1 - \vartheta_2)] \right\} \quad (\text{LXXXI})$$

esta ecuación puede ser expresada en función de las constantes A_0 , B_0 y C_0 (ecuaciones (LXX), (LXXI) y (LXXII))

$$\frac{\Phi}{2\vartheta_2} = \frac{A_0}{2} + \left(\frac{B_0 + C_0\vartheta_2}{2} \right) \frac{\rho}{\vartheta_2} \quad (\text{LXXXII})$$

En la Fig. 24 se representó $\Phi/2\vartheta_2$ en función de ρ/ϑ_2 para los ensayos con agregados de O_2 medidos por el método manométrico, utilizándose para los cálculos las constantes de velocidad k_7/k_2 , k_{10}/k_9 y γ'_{O_2} anteriormente dadas. En la Fig. 25 se incluyeron los ensayos medidos por el método espectrofotométrico. La relación lineal que se obtiene es buena, siendo su coeficiente de correlación de 0,996. Las rectas de las Fig. 24 y 25 se trazaron por cuadrados mínimos, sus parámetros se muestran en la Tabla 20. La intersección a $\frac{\rho}{\vartheta_2} = 0$ se indica con $In (= \frac{A_0}{2} = \phi\alpha_a)$ y la pendiente con $\Phi^0 (= (B_0 + C_0\vartheta_2)/2)$

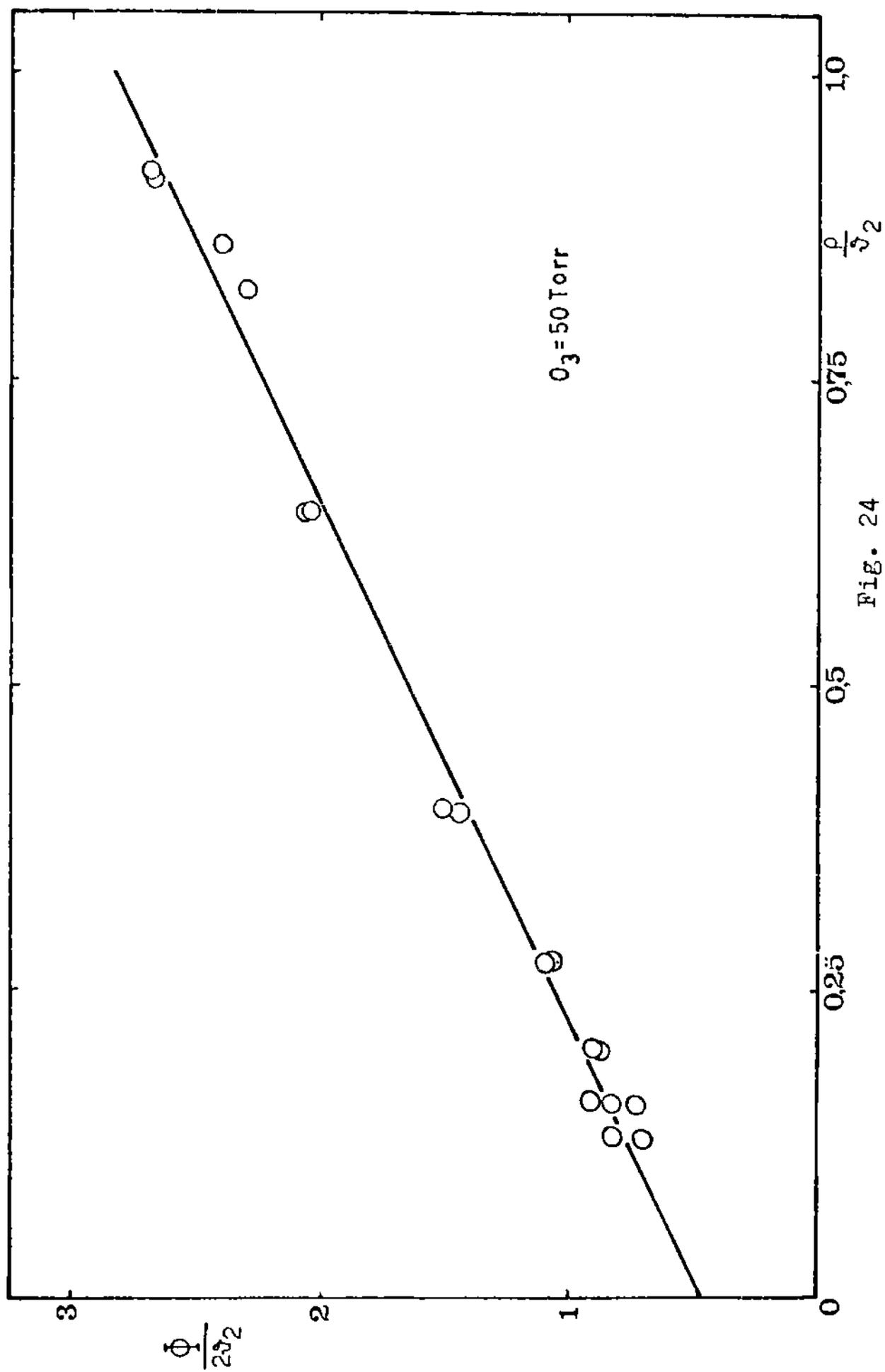


FIG. 24

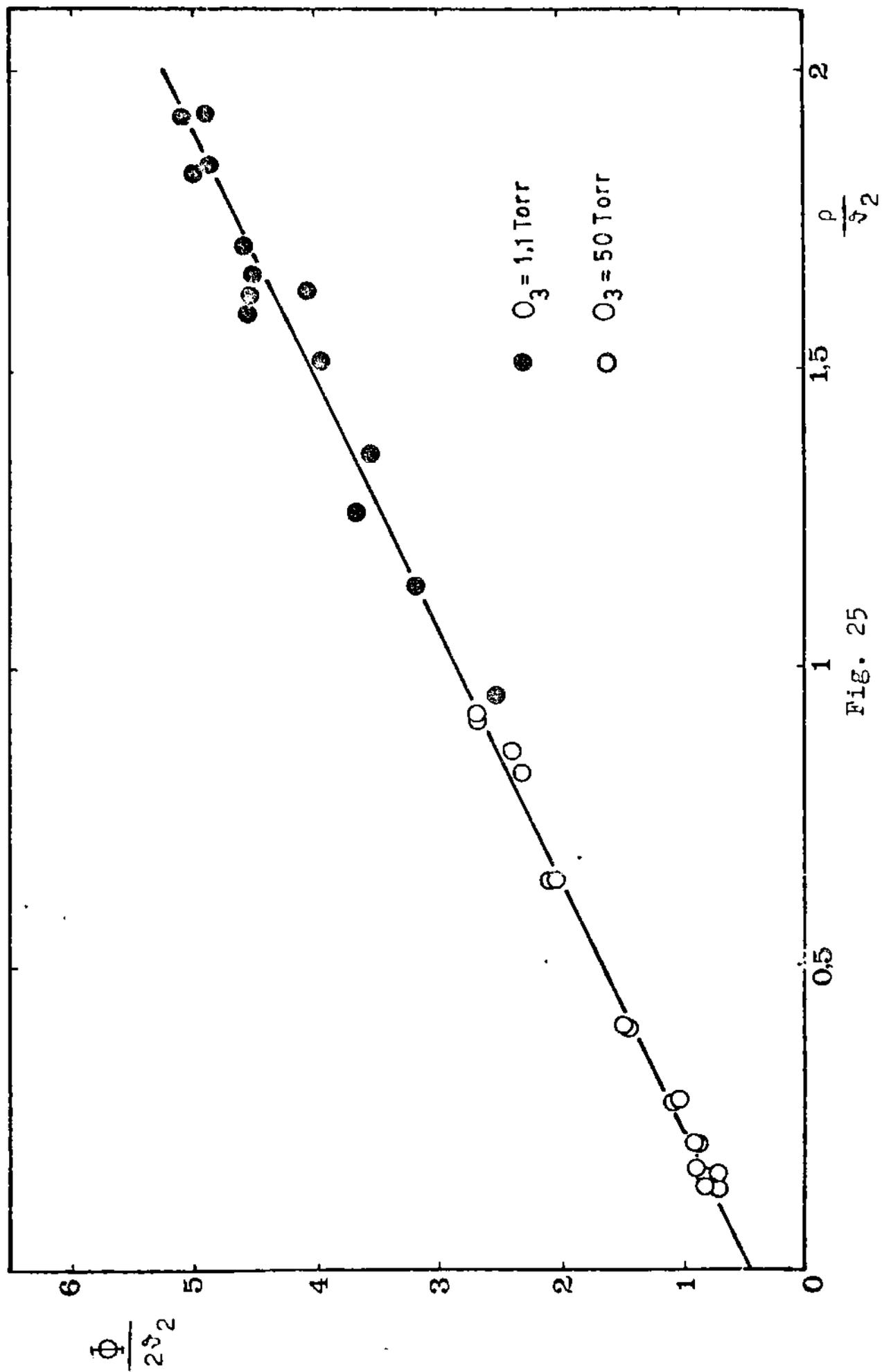


Fig. 25

TABLA 20. Valores de I_n y Φ° para los ensayos con agregados de O_2 .

Método	I_n	Φ°
Manométrico	$0,45 \pm 0,09$	$2,39 \pm 0,17$
Manométrico y Espectrofotométrico	$0,44 \pm 0,14$	$2,41 \pm 0,11$

Los límites de error corresponden a un límite de confianza de 99 % según el Test "t" de Student. La buena relación lineal encontrada, para un rango tan grande de ρ/ϑ_2 (entre 0,1 y 1,9) indica que el término $C_0 \vartheta_2$ de la ecuación (LXXXII) debe cambiar poco con la composición del sistema o ser muy pequeño respecto a B_0 . Los ensayos N° 104 (método manométrico) y N° 105 (método espectrofotométrico) dan para los límites superior e inferior de ϑ_2 los valores 0,91 y 0,08 respectivamente. Utilizando estos valores y las constantes $B_0 = 4,93$ y $C_0 = -0,09$, se puede calcular con la expresión para la pendiente de la ecuación (LXXXII) los valores extremos de Φ° . Estos son $\Phi_{\text{mín}}^{\circ} = 2,42$ y $\Phi_{\text{máx}}^{\circ} = 2,46$. Así el valor Φ° (Tabla 20) está en muy buen acuerdo con el obtenido con el ajuste bidimensional por cuadrados mínimos.

Para $(O_2) = 0$ y $(M) = 0$ ($\rho = \vartheta_2 = \beta = \eta = 1$) la ecuación (LXVI) se reduce a

$$\Phi = \Phi_{O_2=0} = 2 + 4\phi \quad (\text{LXXXIII})$$

como de acuerdo a la ecuación (LXXXI) la intersección es I_n y la pendiente Φ , la ecuación (LXXXIII) también puede ser expresada de la manera siguiente

$$\Phi = \Phi_{O_2=0} = 2(I_n + \Phi^{\circ}) \quad (\text{LXXXIV})$$

usando las ecuaciones (LXXXIII) y (LXXXIV) se obtiene

$$\phi = \frac{I_n + \Phi^{\circ} - 1}{2} \quad (\text{LXXXV})$$

Con las ecuaciones (LXXXIV) y (LXXXV) se calcularon los valores que se detallan en la Tabla 21.

TABLA 21. Valores de $\Phi_{O_2=0}$ y ϕ calculados con la aproximación lineal.

Método	$\Phi_{O_2=0}$	ϕ
Manométrico	$5,68 \pm 0,27$	$0,92 \pm 0,14$
Manométrico y Espectrofotométrico	$5,70 \pm 0,25$	$0,93 \pm 0,13$

En las Tablas 22 y 23 se muestra el efecto que tiene sobre I_n, Φ° ,

$\Phi_{0_2=0}$ y ϕ , la variación de las constantes de velocidad k_7/k_2 y k_{10}/k_9 . Se utilizaron para ello, los ensayos medidos por ambos métodos experimentales.

TABLA 22. Efecto de k_7/k_2 sobre $\ln, \Phi^{\circ}, \Phi_{0_2=0}$ y ϕ .

$\frac{k_7}{k_2}$	In	Φ°	$\Phi_{0_2=0}$	ϕ
0,15	0,44	2,41	5,70	0,93
0,18	0,48	2,42	5,80	0,95
0,20	0,50	2,43	5,86	0,97

TABLA 23. Efecto de k_{10}/k_9 sobre $\ln, \Phi^{\circ}, \Phi_{0_2=0}$ y ϕ .

$\frac{k_{10}}{k_9} \times 10^3$	In	Φ°	$\Phi_{0_2=0}$	ϕ
5,2	0,43	2,36	5,58	0,90
5,5	0,44	2,41	5,70	0,93
5,8	0,45	2,46	5,82	0,96

El valor de $\Phi_{0_2=0}$ aumenta cuando se incrementan k_7/k_2 por su efecto sobre In y k_{10}/k_9 por el correspondiente sobre Φ° .

En las Tablas 24 y 25 se detallan los valores que resultan de calcular $\Phi/2\vartheta_2$ con el ajuste bidimensional (ecuación (LXXXII)) y

por la aproximación lineal (ecuación (LXXXI)) usando las constantes de las Tablas 17 y 20. También se muestra el valor experimental.

TABLA 24. Valores de $\Phi/2\vartheta_2$. (método manométrico).

N°	$\Phi/2\vartheta_2$		
	Exp.	Ec. (LXXXI)	Ec. (LXXXII)
104	2,68	2,66	2,67
100	2,69	2,66	2,66
93	2,39	2,51	2,52
94	2,30	2,43	2,44
95	2,04	1,99	2,00
102	2,08	1,99	1,99
103	1,52	1,40	1,41
98	1,45	1,40	1,40
109	1,07	1,10	1,10
97	1,10	1,10	1,10
108	0,90	0,93	0,93
96	0,87	0,93	0,93
101	0,92	0,83	0,82
107	0,83	0,82	0,82
106	0,72	0,82	0,82
105	0,83	0,76	0,75
99	0,70	0,75	0,75

TABLA 25. Valores de $\Phi/2\vartheta_2$ (método espectrofotométrico).

N ^o	$\Phi/2\vartheta_2$		
	Exp.	Ec. (LXXXI)	Ec. (LXXXII)
114	4,57	4,27	4,32
113	4,51	4,43	4,48
109	5,01	4,84	4,90
107	4,87	5,08	5,15
125	5,10	5,09	5,16
127	4,87	4,89	4,97
112	4,56	4,56	4,63
126	4,03	4,37	4,45
106	4,55	4,36	4,43
129	3,95	4,08	4,15
110	3,65	3,72	3,78
128	3,70	3,47	3,53
111	3,19	3,16	3,21
105	2,50	2,75	2,79

Se ve en estas Tablas que el ajuste a los valores experimentales por ambos métodos de cálculo es semejante, siendo las desviaciones medias de alrededor del 5 %.

En la Tabla 26 se muestran las expresiones de I_n que resultan para las distintas posibilidades combinatorias de las reacciones

(2a), (2b) y (2c).

TABLA 26. Valores de I_n para distintas combinaciones de las reacciones (2).

Reacción (2)	I_n
(2a)	ϕ
(2b)	0
(2c)	0
(2b + 2c)	0
(2a + 2b)	$\phi\alpha_a$
(2a + 2c)	$\phi\alpha_a$

Los valores de las intersecciones I_n están comprendidos entre 0 y ϕ . El valor encontrado por nosotros, $I_n = 0,44$, indica que no es posible explicar los resultados mediante las reacciones (2a), (2b) o (2c), ni por la combinación de las reacciones (2b) y (2c). Tampoco es posible discernir con esta información entre los casos (2a + 2b) y (2a + 2c). Pero se puede decir que el proceso (2a) participa en el mecanismo. Su eficiencia se calcula con la expresión de A_0 (ecuación (LXX)). Usando los valores $A_0 = 0,86$ y $\phi = 0,93$ se obtiene $\alpha_a = 0,46$. Si suponemos que el canal complementario es el (2b), la expresión para C_0 (ecuación

(LXXII) con $\alpha_a = 0$) se reduce a

$$C_o = 2\phi[\alpha_a(\beta - 2) + 1 - \tau\delta] \quad (\text{LXXXVI})$$

usando los valores $\phi = 0,93$ y $\alpha_a = 0,46$ y $\tau\delta = 0,58$, se obtiene $C_o = -0,09$ cuando se toma $\beta = 0,98 \approx 1$, o sea $\gamma''_{O_2} = (k_{4b}/k_{4a})_{O_2} \approx 0$.

Si la reacción que acompaña a la (2a) es la (2c), se tiene para C_o (ecuación (LXXII) con $\alpha_b = 0$) la expresión

$$C_o = 2\phi[\alpha_a(\beta - \eta - 1) + \eta - \tau\delta] \quad (\text{LXXXVII})$$

de la cual resulta $C_o = -0,09$ cuando se hace $\beta = \eta = 1$, o sea $\gamma'''_{O_2} = (k_{5b}/k_{5a})_{O_2} \approx 0$.

Por consiguiente, nuestra información no nos permite identificar la reacción complementaria de la (2a).

Amimoto y colaboradores⁽⁵⁹⁾ observaron en sus experiencias que en la reacción (2) se produce en promedio un átomo de O, e interpretaron sus resultados mediante el proceso (2c). En estos experimentos no fue detectada la especie excitada O_3^* , sino que la interpretación de los resultados se basó en cálculos mecanocuánticos de Hay y Dunning Jr.⁽⁶⁰⁾ que indican que la especie excitada $O_3(^3B_1)$ tiene una energía de excitación vertical de $46,4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$. Esta energía es comparable a la de excitación del átomo O(1D) ($45,4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) resultando así la reacción (2c)

resonante y posiblemente muy probable⁽¹⁰⁰⁾. No descartaron la posibilidad de que la especie O_3^* sea $O_3(1^3B_2)$, que de acuerdo a los cálculos⁽⁶⁰⁾ tiene una energía de excitación vertical de 36,7 Kcal.mol⁻¹, aunque la formación de esta molécula no implica un proceso resonante. Posteriormente Buenker y colaboradores⁽¹⁰⁷⁾ calcularon energías de excitación verticales menores. Para la molécula $O_3(^3B_1)$ obtuvieron 36,7 Kcal.mol⁻¹ y para la $O_3(1^3B_2)$ 27,7 Kcal.mol⁻¹. Según estos cálculos la asignación del estado 3B_1 para la molécula O_3^* no implica que (2c) sea un proceso resonante. Recientemente Wilson Jr.⁽¹⁰²⁾ calculó para el estado 1^3B_2 una energía de excitación vertical de 27,9 Kcal.mol⁻¹, este valor es similar al de Buenker y colaboradores. Esto nos inclina a considerar más probables los resultados de estos últimos.

La única evidencia experimental directa de especies excitadas estables del O_3 proviene del trabajo de Swanson y Celotta⁽¹⁰³⁾. Ellos estudiaron por la técnica de impacto electrónico al C_3 y encontraron en sus espectros de pérdida de energía de los electrones, un pico intenso en 38 Kcal.mol⁻¹, y lo asignaron a especies excitadas de multiplicidad triplete, estables respecto a la disociación. Esta energía concuerda con la calculada por Buenker y colaboradores⁽¹⁰⁷⁾ para la especie $O_3(^3B_1)$. Por lo tanto, para que la especie estable $O_3(^3B_1)$ pudiera ser formada en la reacción (2c) por un proceso resonante, esta molécula debería tener una energía de disociación de por lo menos 8,7 Kcal.mol⁻¹ para que el resto de la energía transferida en el proceso se almacene como

energía vibracional.

Muy recientemente Force y Wiesenfeld⁽¹⁰⁹⁾ estudiaron la desactivación del $O(^1D)$ por distintos halometanos por la misma técnica empleada en la fotólisis del O_3 ⁽⁵⁹⁾. Encontraron nuevamente que por cada átomo $O(^1D)$ desactivado se produce en promedio un átomo en estado fundamental, pero en el mecanismo no consideraron la reacción (2c) propuesta por ellos, sino los procesos (2a) y (2b) con iguales eficiencias, resultado semejante al nuestro.

Por consiguiente, la reacción (2) puede ser interpretada mediante las reacciones (2a) y (2b) con eficiencias

$$\alpha_a = \frac{1}{1 + \frac{k_{2b}}{k_{2a}}} = 0,46$$

(LXXXVIII)

$$\alpha_b = \frac{1}{1 + \frac{k_{2a}}{k_{2b}}} = 0,54$$

Por lo expuesto anteriormente, $\alpha_c = 0$ y $\eta = 1$, así la ecuación (LXVI) se reduce a la siguiente

$$\Phi = 2\phi\alpha_a\vartheta_2 + 2\rho \left\{ 1 + \phi[\vartheta_2(\alpha_a(\beta - 2) + 1) + 1 + \tau\delta(1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \right\}$$

(LXXXIX)

Para los ensayos con agregados de O_2 , $(k_{4b}/k_{4e})_{O_2} \approx 0$ ($\beta = 1$, $\vartheta_6 = 0$)

con estas consideraciones la ecuación (LXXXIX) queda

$$\Phi = 2\phi \alpha_a \vartheta_2 + 2\rho \left\{ 1 + \phi[\vartheta_2(1 - \alpha_a) + 1 + \tau\delta(1 - \vartheta_2)] \right\} \quad (\text{XC})$$

con esta ecuación se calcularon los valores de $\Phi_{\text{cálculo}}$ que se presentan en la Tablas 27 y 28. Las constantes de velocidad utilizadas son

$$\phi = 0,93 \text{ moléc.cuanto}^{-1}$$

$$\alpha_a = \frac{1}{1 + \frac{k_{2b}}{k_{2a}}} = 0,46$$

$$\frac{k_{7a} + k_{7b}}{k_{2a} + k_{2b}} = 0,15$$

$$\tau\delta = \frac{1}{1 + \frac{k_{7b}}{k_{7a}}} \frac{1}{1 + \frac{k_{8b}}{k_{8a}}} = 0,58$$

$$\frac{k_{10}}{k_9} = 5,5 \times 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$$

$$\gamma'_{O_2} = \left(\frac{k_{10}}{k_9} \right) c_2 = 0,44$$

La desviación media entre los valores de Φ_{O_2} y $\Phi_{\text{cálculo}}$ considerando todos los ensayos con agregados de O_2 (ambos métodos experimentales) es 6 %.

TABLA 27. Valores de Φ_{O_2} y $\Phi_{calc.}$ (método manométrico).

Nº	O ₃	O ₂	Φ_{O_2}	$\Phi_{calc.}$
104	51,4	24,5	5,00	4,98
100	50,4	25,3	5,01	4,95
93	52,4	40,3	4,27	4,52
94	49,5	49,8	4,00	4,24
95	60,8	98,8	3,28	3,21
102	50,1	99,2	3,20	3,07
103	50,5	198,1	1,91	1,77
98	50,1	200,0	1,81	1,75
109	51,1	296,1	1,14	1,18
97	50,5	298,7	1,17	1,16
108	51,6	396,4	0,84	0,86
96	50,4	398,0	0,80	0,85
101	51,9	494,7	0,76	0,68
107	49,9	495,3	0,67	0,66
106	50,7	502,8	0,58	0,66
105	50,2	589,7	0,60	0,55
99	51,5	597,6	0,51	0,55

TABLA 28. Valores de Φ_{O_2} y $\Phi_{calc.}$ (método espectrofotométrico).

Nº	O_3	O_2	Φ_{O_2}	$\Phi_{calc.}$
114	1,11	5,5	5,24	4,95
113	1,09	6,2	4,87	4,84
109	1,09	9,1	4,45	4,35
107	1,11	14,9	3,23	3,42
125	1,10	15,9	3,22	3,26
127	1,15	20,2	2,68	2,73
112	1,15	26,1	2,07	2,10
126	1,11	29,4	1,62	1,79
106	1,06	30,1	1,73	1,69
129	1,03	34,5	1,31	1,38
110	1,10	40,1	1,13	1,17
128	1,12	44,6	1,06	1,01
111	1,07	51,2	0,78	0,79
105	1,03	62,5	0,51	0,55

Discusión del sistema $O_3 - N_2$

El N_2 ejerce un efecto inhibitorio sobre la reacción. En ausencia de O_2 y para relaciones $(N_2)/(O_3)$ grandes, el valor límite de la eficiencia cuántica es próximo a 4,0. Haciendo en la ecuación (LXXXIX) $(O_2) = 0$, $(M) = (N_2)$ ($\vartheta_2 = 0$ y $\vartheta_6 = 1$) y $(N_2)/(O_3) \rightarrow \infty$

$$\Phi_{\text{lím}} = 2(1 + \phi) \quad (\text{XCI})$$

usando $\phi = 0,93$ se obtiene $\Phi_{\text{lím}} = 3,86$.

Se sabe que el N_2 desactiva eficientemente al $O(^1D)$. Baulch y colaboradores⁽³³⁾ recomiendan en su revisión para el proceso (6) a 25°C , la constante de velocidad $k_6 = 4,5 \times 10^{-11} \text{ cm.}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s.}^{-1}$, en tanto que Hampson⁽⁵¹⁾ aconseja el valor $2,9 \times 10^{-11}$. La constante de velocidad para la reacción (2) es bien conocida, y hay coincidencia entre ambas fuentes de información, su valor es $k_2 = 2,4 \times 10^{-10} \text{ cm.}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s.}^{-1}$. Ahora bien, usando para k_6 el valor de Baulch y colaboradores se obtiene $\gamma_{N_2} = (k_6/k_2) = 0,19$, en tanto que usando el de Hampson se encuentra $\gamma_{N_2} = 0,12$. Haciendo en la ecuación (LXXXIX) $(O_2) = 0$ y $(M) = (N_2)$ ($\rho = 1$) se obtiene para γ_{N_2} la siguiente ecuación (con $\Phi = \Phi_{N_2, O_2=0}$)

$$\gamma_{N_2} = \frac{k_6}{k_2} = \frac{(O_3)}{(N_2)} \left(\frac{2\phi[1 - \alpha_a(1 - \beta)]}{\Phi_{N_2, O_2=0} - 2(1 + \phi)} - 1 \right) \quad (\text{XCII})$$

En la Tabla 29 se muestran los resultados . Estos se calcularon con la ecuación (XCII) usando $\phi = 0,93$, $\alpha_n = 0,46$ y para la eficiencia $\gamma_{N_2} = (k_{4b}/k_{4a})_{N_2}$ los valores 0 y 0,1.

TABLA 29. Valores de γ_{N_2} .

N°	O ₃	N ₂	$\Phi_{N_2, O_2=0}$	γ_{N_2}	
				$\gamma_{N_2}''=0$	$\gamma_{N_2}'=0,1$
152	48,0	101,8	5,23	0,17	0,12
157	49,9	201,1	5,03	0,15	0,09
154	51,6	297,8	4,86	0,15	0,09
73	1,03	6,2	4,84	0,15	0,09
155	49,8	347,5	4,63	0,20	0,14
159	50,7	396,9	4,54	0,22	0,15
156	51,3	499,2	4,57	0,17	0,11
78	0,97	11,4	4,37	0,23	0,15
158	49,7	600,9	4,32	0,25	0,08
94	1,02	18,5	4,41	0,13	0,08
79	1,03	30,1	4,12	0,21	0,13
81	1,12	40,8	4,03	0,27	0,16

Los valores medios de γ_{N_2} son los siguientes : para $\gamma_{N_2}'' = 0$, $\gamma_{N_2} = 0,19 \pm 0,01$ y para $\gamma_{N_2}' = 0,1$, $\gamma_{N_2} = 0,12 \pm 0,01$. El primero coincide con el que resulta de tomar la constante de velo-

cidad k_6 recomendada por Baulch y colaboradores. En tanto que para ajustar nuestros valores de γ_{N_2} con los que surgen de usar la k_6 de Hampson, se usó $\gamma_{N_2}'' = 0,1$. Según Arnold y Comes⁽⁶¹⁾ la reacción (4b) tiene una constante de velocidad muy inferior a la (4a), y así, de acuerdo a sus resultados $\gamma_{N_2}'' \approx 0$. Nuestros resultados no nos permiten conocer la eficiencia para la reacción (4b). Sin embargo, en forma similar que el O_2 , se puede esperar que el N_2 no desactive apreciablemente a la molécula O_2^* .

En la desactivación del $O(^1D)$ por el N_2 se produce una transferencia de energía del tipo E-V. La superficie de energía potencial para el canal de entrada es atractiva y se correlaciona con el estado fundamental del N_2O . Esta superficie singlete es cruzada por dos superficies tripletes que a su vez se correlacionan con $O(^3P) + N_2(v')$. La eficiencia para la transferencia de energía E-V según Slanger y Black⁽⁷⁵⁾ es $33 \pm 10 \%$. Esto implica que de las $45,4 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ del $O(^1D)$ alrededor de 15 ± 5 son almacenadas en la molécula $N_2(v' = 7)$ después de la interacción. De acuerdo a cálculos de Tully⁽¹²⁾ de la energía del $O(^1D)$ se transfiere un $30 \pm 10 \%$. Sin embargo Arnold y Comes⁽⁶¹⁾ encontraron que para relaciones $(N_2)/(O_3) \approx 19$, las moléculas $N_2(v')$ descomponen O_3 con una constante de velocidad de aproximadamente $1,5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s.}^{-1}$. Esto es posible si la energía transferida en la reacción (6) es por lo menos la energía de disociación del O_3 ($24,3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$).

Nuestros resultados experimentales pueden ser explicados sin recurrir a la suposición de que el O_3 es descompuesto por el $N_2(v')$. En esas condiciones la eficiencia que se mide en sistemas libres de O_2 y en presencia de N_2 se debería solamente a la reacción (6), y tendría el valor

$$\gamma_{N_2} = \frac{k_6}{k_2} = 0,19 \pm 0,01 \quad (\text{XCIII})$$

Este valor es similar al obtenido por Von Ellenrieder, Castellano y Schumacher^(9,10), $\gamma_{N_2} = 0,20$. Se usó $\gamma'_{N_2} = 0,39$ (6).

Discusión del sistema $O_3 - He$

El efecto más notable del He en la descomposición fotoquímica del O_3 radica en su contribución como tercer cuerpo en la reacción de reformación de O_3 (reacción (10)). Este es ineficiente en la desactivación tanto del $O(^1D)$ como del $O_2(^1\Delta_g)$, siendo las eficiencias relativas al O_3 menores a $1,3 \times 10^{-6}$ y a 8×10^{-11} respectivamente^(110,111). Por lo tanto estos procesos desactivantes no están presentes en nuestros ensayos con He, pese a la relación grande de presiones utilizada ($(He)/(O_3) \approx 545$).

Como vimos, el valor extrapolado es $\Phi_{He, O_2=0} = 5,5$. Además, una variación de 2 en la relación $(He)/(O_3)$ no produce mayores diferencias en las Φ . Considerando la gran relación de presiones utilizada, el efecto, si existe, debe ser muy pequeño.

En las Fig. 26 y 27 se muestra la representación de $\Phi/2\vartheta_2$ en función de ρ/ϑ_2 para los ensayos con He, para 1,1 y 2,2 Torr de O_3 respectivamente. Se usaron para k_7/k_2 , k_{10}/k_9 y γ'_{O_2} los valores ya dados, en tanto que para la eficiencia del He en la reacción (10), γ'_{He} , se usó el valor 0,34^(9,10). En la Fig. 25 se incluyeron los ensayos realizados con agregados de O_2 y He. que se discutirán más adelante, los mismos no se tuvieron en cuenta en los cálculos siguientes. Se observa, que dentro del error experimental, las representaciones son lineales. En la Tabla 30 se consignan los parámetros de las rectas trazadas por cuadrados mínimos, y las eficiencias cuánticas que de ellos resultan (ecuación (LXXXIV))

TABLA 30. Valores de In , Φ^o y $\Phi_{He, O_2=0}$ para los ensayos con He.

O_3	He	In	Φ^o	$\Phi_{He, O_2=0}$
1,1	600	$0,57 \pm 0,16$	$2,24 \pm 0,24$	$5,62 \pm 0,41$
2,2	600	$0,74 \pm 0,28$	$2,05 \pm 0,44$	$5,68 \pm 0,74$

Los valores de $\Phi_{He, O_2=0}$ obtenidos son similares a los hallados para $\Phi_{O_2=0}$ en sistemas con O_3 puro. Esto indica que la especie O_2^* no es apreciablemente desactivada en nuestras condiciones experimentales.

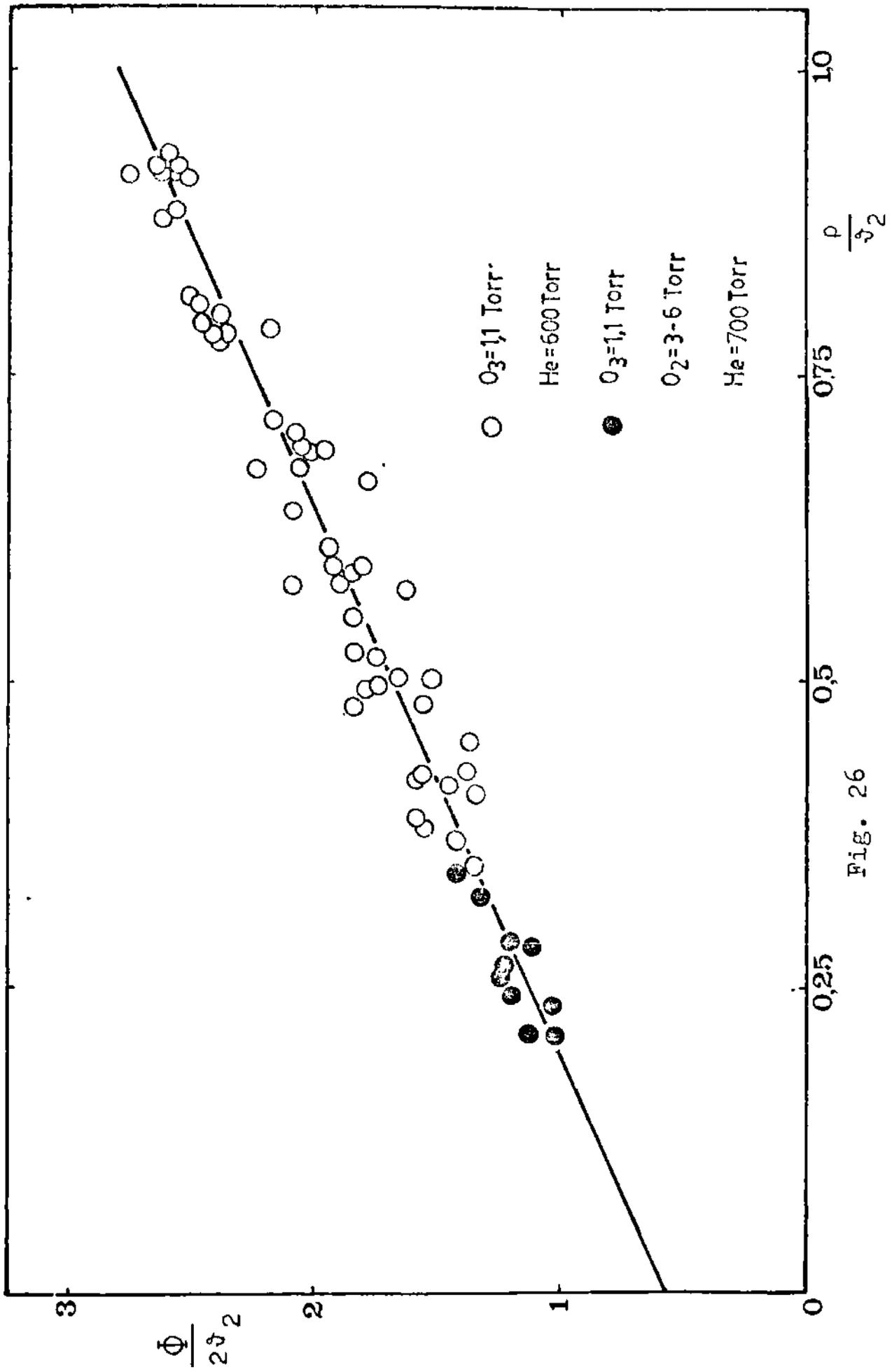


Fig. 26

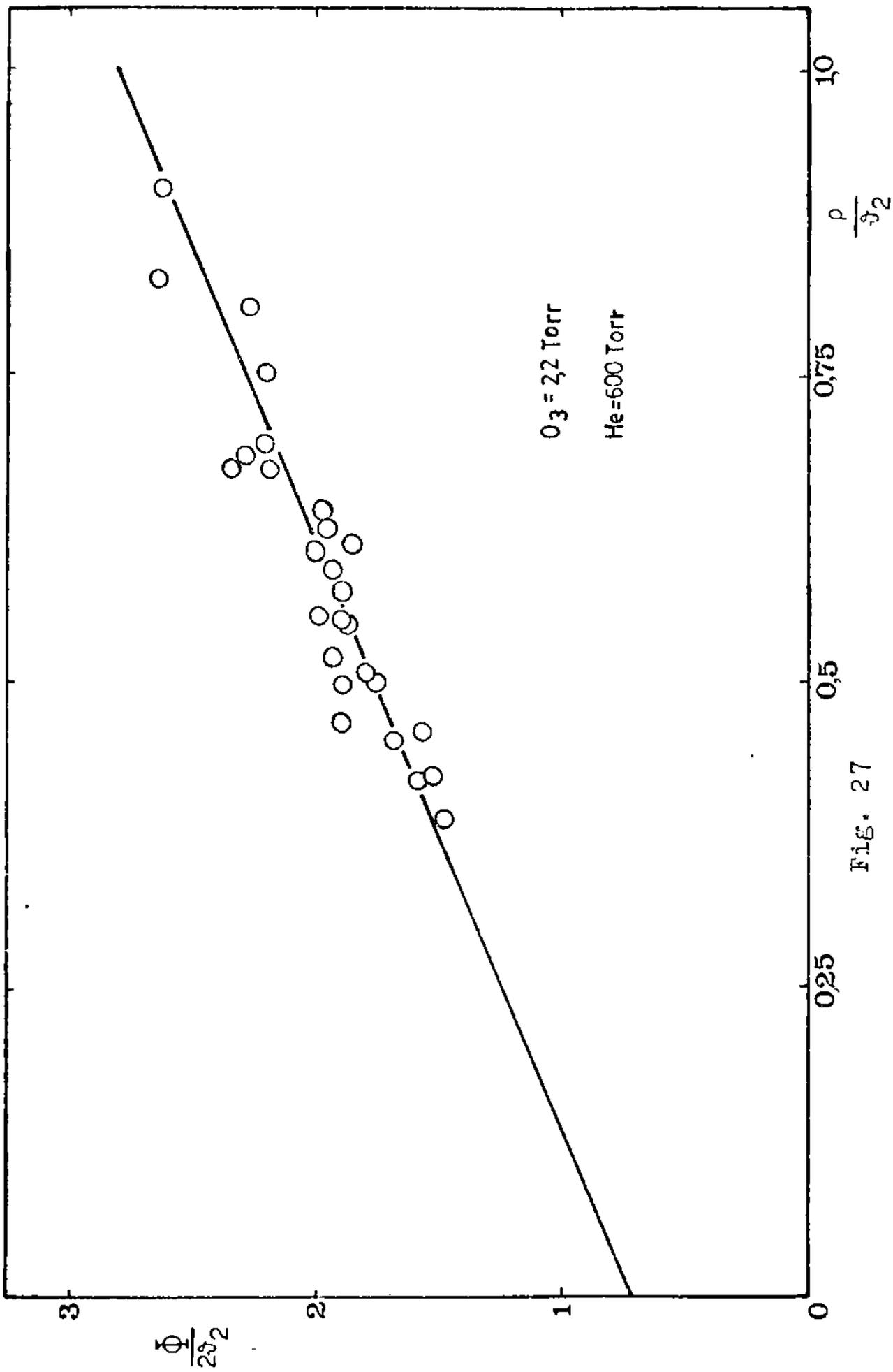


Fig. 27

Discusión del sistema $O_3 - O_2 - He$

La competencia existente entre las reacciones (9) y (10) por los átomos de O en presencia de O_2 da importante información respecto a la naturaleza de la reacción (2). Esto es debido a que el proceso (2a) conduce a la formación de un átomo de O (mediante las reacciones (2a) y (4a)) en tanto que el (2b) forma dos. La relación de velocidades, v_{10}/v_9 , se varió entre 4 y 8 mediante el agregado de O_2 y cantidades grandes de He. De esta forma se aumentó la diferencia observable en Φ_{He, O_2} debida a las reacciones (2a) y (2b). En la Tabla 31 se muestran los valores de las eficiencias cuánticas experimentales y las calculadas con las constantes ya dadas para $\alpha_a = 0,46$, $\alpha_a = 1$ y $\alpha_a = 0$. Se observa, que no es posible explicar las experiencias si se considera que la reacción (2) transcurre por un solo canal.

En la Fig. 25 se representaron junto a los ensayos con He, los realizados con mezclas O_3-O_2-He , cada punto corresponde a un ensayo. Aunque estos ensayos se hicieron con 700 Torr de He y en los que se agregó sólo He con 600, es de esperar que si se hubieran hecho con 600 Torr también estarían aproximadamente sobre la recta de regresión ya que esto traería aparejado un desplazamiento de alrededor de 0,03 unidades en el sentido creciente de ρ/\mathfrak{V}_2 , pero también aumentaría $\Phi_{He, O_2}/2\mathfrak{V}_2$ aproximadamente la misma magnitud al haber en el sistema menor cantidad de He. Por lo tanto pensamos que el acuerdo entre estos ensayos y los realizados con agre-

gados de He solamente es bueno.

TABLA 31. Valores de $\Phi_{\text{He},\text{O}_2}$ y $\Phi_{\text{calc.}}$ (con $\alpha_a = 0,46$, 1 y 0) para los ensayos con agregados de O_2 y He.

N°	$\Phi_{\text{He},\text{O}_2}$	$\Phi_{\text{calc.}}$		
		$\alpha_a = 0,46$	$\alpha_a = 1$	$\alpha_a = 0$
123	1,66	1,55	2,10	1,08
124	1,50	1,53	2,08	1,06
122	1,61	1,43	1,97	0,96
120	1,52	1,46	2,00	0,99
119	1,39	1,38	1,92	0,92
121	1,59	1,34	1,87	0,89
116	1,45	1,25	1,77	0,81
117	1,23	1,20	1,71	0,76
118	1,18	1,00	1,46	0,59
115	1,05	0,98	1,44	0,58

Discusión del sistema $\text{O}_3 - \text{SF}_6$

El SF_6 debido a su mayor número de grados de libertad ejerce, en presencia de O_2 , un mayor efecto inhibitorio que el He sobre la reacción, sin embargo no produce diferencias significativas en ausencia del mismo (Fig. 23).

Como hemos visto, para representar $\Phi/2\mathfrak{V}_2$ en función de ρ/\mathfrak{V}_2 es menester conocer la eficiencia del SF_6 relativa al O_3 para la reacción (10). Kaufman y Kelso⁽¹¹³⁾ han medido para la constante de velocidad de este proceso el valor $k_{10}(\text{M}'=\text{SF}_6) = 34 \times 10^{-34}$ $\text{cm}^6 \text{moléc.}^{-2} \text{s.}^{-1}$. Posteriormente Bevan y Johnson⁽⁹⁶⁾ encontraron el valor 31×10^{-34} , y más recientemente Troe y colaboradores⁽¹¹⁴⁾ $22,5 \times 10^{-34}$. Tomando el promedio de las tres medidas tenemos $k_{10}(\text{M}'=\text{SF}_6) = 29,2 \times 10^{-34}$ $\text{cm}^6 \text{moléc.}^{-2} \text{s.}^{-1}$. Para la constante de velocidad de la reacción (10) cuando el tercer cuerpo es O_2 adoptamos el valor recomendado por Baulch y colaboradores⁽¹⁰³⁾, $k_{10}(\text{M}'=\text{O}_2) = 6,07 \times 10^{-34}$ $\text{cm}^6 \text{moléc.}^{-2} \text{s.}^{-1}$. Se obtiene así para la eficiencia del SF_6 relativa a la del O_3 para la reacción (10) el valor

$$\text{SF}_6 = \frac{k_{10}(\text{M}'=\text{SF}_6)}{k_{10}(\text{M}'=\text{O}_2)} \cdot \frac{k_{10}(\text{M}'=\text{O}_2)}{k_{10}(\text{M}'=\text{O}_3)} = \frac{k_{10}(\text{M}'=\text{SF}_6)}{k_{10}(\text{M}'=\text{O}_2)} \cdot \gamma'_{\text{O}_2}$$

$$\text{SF}_6 = \frac{29,2 \times 10^{-34}}{6,07 \times 10^{-34}} \cdot 0,44 = 2,12$$

este valor está en buen acuerdo con el recomendado por Johnson⁽¹¹⁵⁾ en su revisión, $\gamma'_{\text{SF}_6} = 2,17$. Por lo tanto decidimos utilizar este último para nuestros cálculos. En la Fig. 28 se muestra la representación de $\Phi/2\mathfrak{V}_2$ en función de ρ/\mathfrak{V}_2 para todos los puntos experimentales de los ensayos con SF_6 . Se observa, que dentro del error

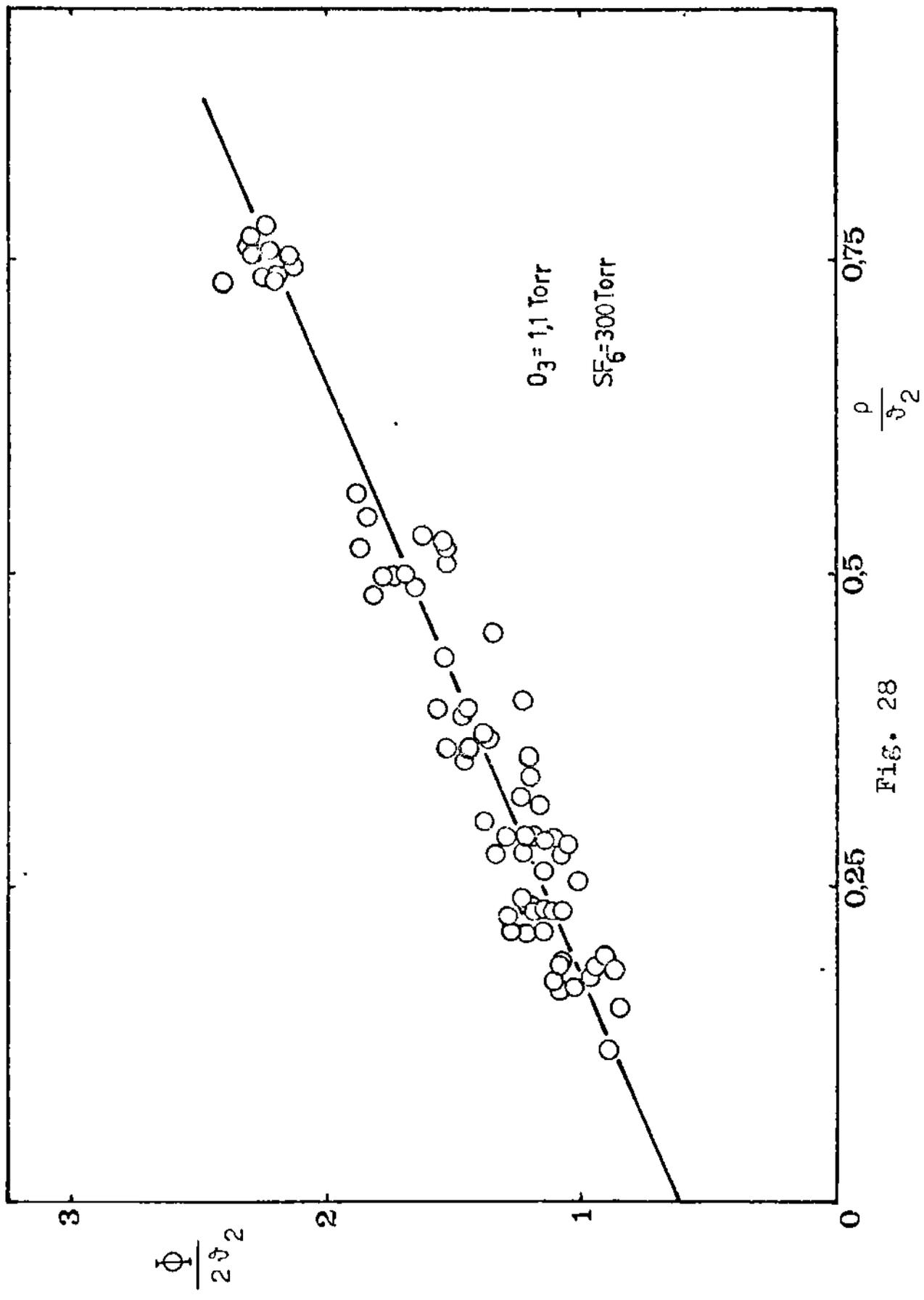


FIG. 28

de las medidas, la dependencia funcional es también aquí lineal. Los parámetros de la recta y los valores de la eficiencia cuántica en ausencia de O_2 , $\Phi_{SF_6, O_2=0}$, se presentan en la Tabla 32. También se muestran los resultados que se obtienen si se usa el valor $\gamma'_{SF_6} = 2,5$, que resulta de tomar la constante de velocidad $k_{10}(M'=SF_6)$ medida por Kaufman y Kelso⁽¹¹³⁾.

TABLA 32. Valores de In , Φ y $\Phi_{SF_6, O_2=0}$ para los ensayos con SF_6 .

O_3	SF_6	SF_6	In	Φ^o	$\Phi_{SF_6, O_2=0}$
1,1	300	2,17	$0,63 \pm 0,08$	$2,09 \pm 0,21$	$5,44 \pm 0,32$
1,1	300	2,5	$0,67 \pm 0,08$	$2,14 \pm 0,21$	$5,62 \pm 0,32$

Se observa que el valor de $\Phi_{SF_6, O_2=0}$ para $\gamma'_{SF_6} = 2,17$ es algo menor al que encontramos en sistemas con O_3 puro, mientras que si hacemos los cálculos con $\gamma'_{SF_6} = 2,5$ se tiene $\Phi_{SF_6, O_2=0} \approx \Phi_{O_2=0}$. Sin embargo, la desviación cuadrática media de los ensayos calculados usando el valor 2,17 es menor, por consiguiente adoptamos este valor para realizar todos los cálculos.

Tomando el valor $\Phi_{SF_6, O_2=0} = 5,44$ se puede hacer una estimación de la eficiencia de desactivación del SF_6 relativa al O_3 en la reacción (4b). Las reacciones de desactivación de las espe-

cies metaestables $O(^1D)$ y $O_2(^1\Delta_g)$ por el SF_6 , relativas a los procesos reactivos (2) y (3), son muy lentas. Sus eficiencias relativas al O_3 son ≈ 0 y 5×10^{-11} respectivamente^(110,111). Por consiguiente, la ecuación (LXXXIX) se reduce a la (XCIV) cuando se hace $(O_2) = 0$ ($\rho = \vartheta_2 = 1$, $\vartheta_6 = 0$)

$$\Phi = \Phi_{SF_6, O_2=0} = 2\phi\alpha_a + 2 \left\{ 1 + \phi[2 - \alpha_a(2 - \beta)] \right\} \quad (XCIV)$$

usando la ecuación (LXXXIV) y considerando que $In = \Phi\alpha_a$, se obtiene de la ecuación (XCIV) la expresión para el factor β siguiente

$$\beta = \frac{\Phi^0 + 2(In - \Phi) - 1}{In} \quad (XCV)$$

Usando $\phi = 0,93$, $In = 0,63$ y $\Phi^0 = 2,09$, se obtiene con la ecuación (XCV) el valor $\beta = 0,8$. Tomando para la presión de O_3 media de los ensayos el valor, $(O_3) = 0,8$ Torr y para el SF_6 , $(SF_6) = 300$ Torr, se obtiene mediante la ecuación (XLVVI)

$$\gamma''_{SF_6} = \frac{k_{4b}(M''=SF_6)}{k_{4a}} = 7 \times 10^{-4} \quad (XCVI)$$

Este valor es muy pequeño y puede ser considerado como un límite superior para la eficiencia γ''_{SF_6} .

Naturaleza de la especie O_2^*

Los resultados experimentales obtenidos en los ensayos con agregados de He y SF_6 indican que la molécula O_2^* es muy resistente a la desactivación colisional.

La especie O_2^* puede ser una molécula en estado fundamental con un alto contenido de energía vibracional o una molécula en un estado electrónico excitado.

Arnold y Comes⁽⁶¹⁾ midieron para la constante de velocidad de la reacción (4a) a 25°C el valor $2,8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$. Además observaron que el N_2 no desactiva al O_2^* , pero si es apreciablemente desactivado por el He. Para este último gas obtuvieron la constante de velocidad $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{moléc.}^{-1} \cdot \text{s.}^{-1}$. Debido a que esta constante es similar a la medida por Collins y Husain⁽¹²⁷⁾ para la relajación vibracional del $O_2(^3\Sigma_g^-, v'=1)$ ($7,2 \times 10^{-16}$), identificaron al O_2^* con una molécula en estado fundamental y con un gran contenido de energía vibracional. Nuestras experiencias indican que la eficiencia del He en (4a) es mucho menor a la entrada por Arnold y Comes, $(k_{4b}/k_{4a}) = 0,36$. No existen datos de la constante de relajación vibracional del $O_2(^3\Sigma_g^-, v')$ por el SF_6 , no obstante, de acuerdo a los resultados de Collins y Husain⁽¹²⁸⁾ es probable que esta sea similar a la del He. La identificación del O_2^* con una especie vibracionalmente excitada implica que en la reacción (4a) sean transferidos por lo menos 6 cuantos vibracionales simultáneamente. Fitzimmons y Bair⁽¹²⁹⁾ en 1964

estudiaron la fotólisis del O_3 en el ultravioleta mediante la técnica de fotólisis relámpago. Midiaron la variación temporal de las moléculas $O_2(^3\Sigma_g^-, v'=13-19)$ formadas en procesos secundarios. El análisis de sus resultados no es consistente con la transferencia simultánea de 6 o más cuantos vibracionales por parte de estas moléculas.

Como vimos, los estados electrónicos energéticamente accesibles para asignar a la molécula O_2^* son : $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$, $^1\Sigma_u^-$, $^3\Delta_u$, $^3\Sigma_u^+$ y $^3\Sigma_u^-$. De estos el $^3\Sigma_u^-$ se puede descartar puesto que su reacción de formación es endotérmica en 2 Kcal.mol^{-1} , y es conocido que el proceso (2) es independiente de la temperatura⁽⁵¹⁾. Según las experiencias de Gauthier y Snelling⁽⁴⁴⁾ prácticamente todo el $O_2(^1\Delta_g)$ formado en la fotólisis del O_3 a 253,7 nm proviene del proceso primario, asignando un límite superior de 3 % al producido en cualquier otra reacción. Además, no observaron la emisión del $O_2(^1\Sigma_g^+)$ en sistemas con O_3 puro, resultados que coinciden con los de Gilpin y colaboradores⁽⁴³⁾, estableciendo un límite superior de 5 % al formado en cualquier proceso. Recientemente Klais y Laufer⁽¹³⁰⁾ estudiaron la fotólisis del O_3 en la banda de Hartley por fotólisis relámpago. La interpretación de sus resultados muestra que en la reacción (2) se produce como máximo un 15 % de $O_2(^1\Sigma_g^+)$. Los tres estados restantes, $^1\Sigma_u^-$, $^3\Delta_u$ y $^3\Sigma_u^+$ tienen vidas medias suficientemente grandes^(131,132) (25-50 s, 5-50 s y 0,16-0,25 s respectivamente) que les permiten interactuar

en la mayoría de las condiciones experimentales. Para los dos primeros estados electrónicos no existe hasta el momento información cinética útil^(131,133) que pueda aportar datos respecto a la naturaleza de la especie O_2^* . Recientemente Kenner y Ogryzlo⁽¹³⁴⁾ midieron para la reacción de desactivación del $O_2(^3\Sigma_u^+)$ por el Ar la constante de velocidad $8,6 \times 10^{-16} \text{ cm.}^3 \text{ moléc.}^{-1} \text{ s.}^{-1}$. Tomando un valor similar para el He y admitiendo que el estado cuántico del O_2 sea el $^3\Sigma_u^+$, según nuestros resultados, la constante de velocidad de la reacción (4a) debería ser de aproximadamente 10^{-12} - 10^{-13} , que es mayor en más de dos ordenes a la medida por Arnold y Comes⁽⁶¹⁾.

Con la información disponible hasta el momento no es posible identificar a la molécula O_2^* , aunque es probable que el estado electrónico de esta sea el $^1\Sigma_u^-$ o el $^3\Delta_u$, siendo para este último la reacción (2) permitida por spin. Sin embargo, no es posible descartar la posibilidad de una molécula en estado fundamental con un gran contenido de energía vibracional.

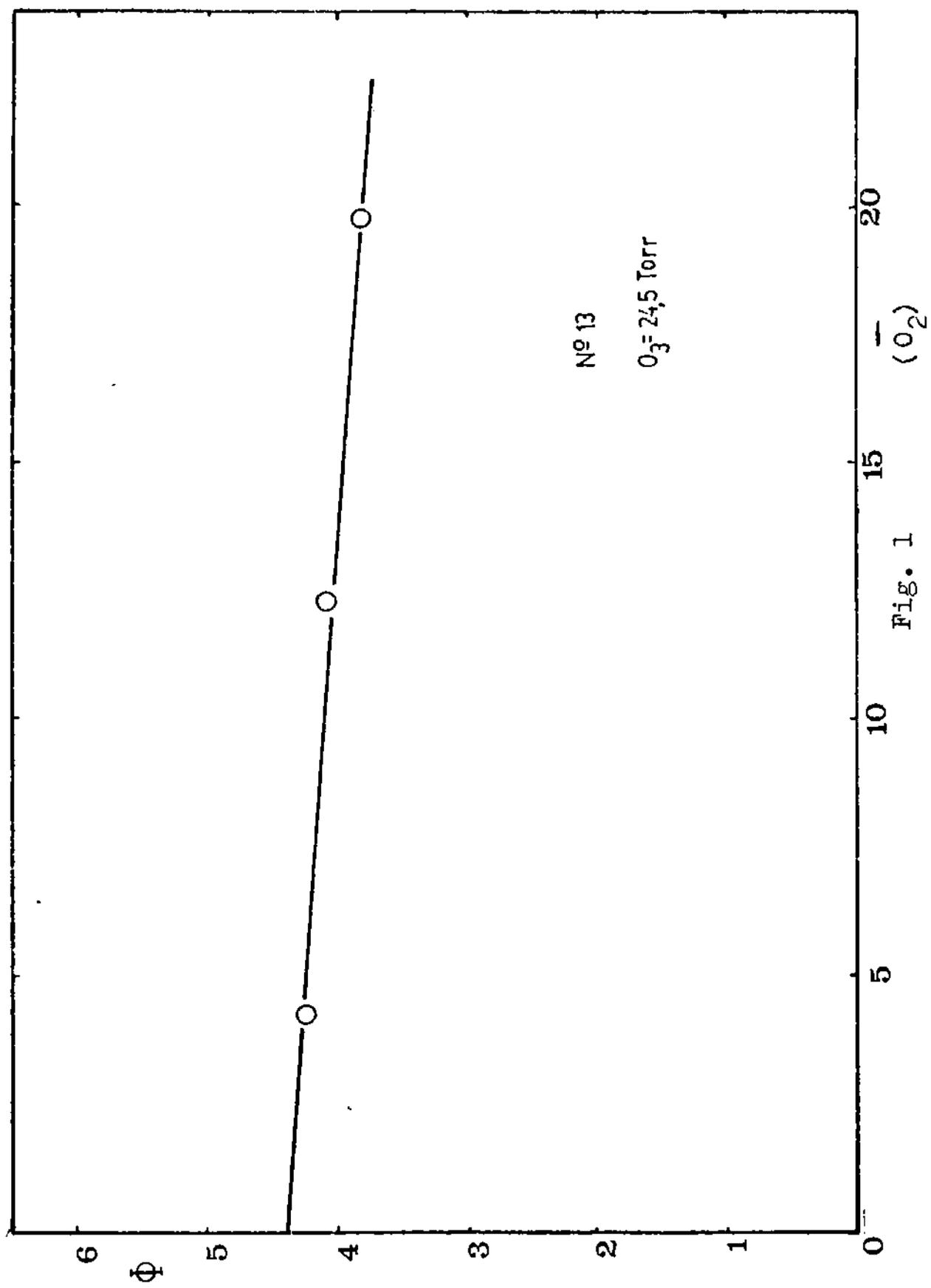
II. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL O₃ A 313 nm.

PARTE EXPERIMENTAL

Se estudió la descomposición fotoquímica del O₃ a 313 nm por el método manométrico, utilizándose el aparato anteriormente descrito. Como fuente luminosa se usó una lámpara de mercurio de muy alta presión Osram HBO de 200 W. El ajuste de las rendijas del monocromador permitió obtener con buena intensidad una banda, que en su máximo, tenía un ancho a la mitad de su altura de 10 nm, estando por lo tanto el 75 % de la energía comprendida entre 313 ± 5 nm.

RESULTADOS EXPERIMENTALES A 313 nm.

Se realizaron ensayos con O₃ puro a 25°C. La presión de O₃ usada fue de 25 Torr. Se estudió la reacción hasta un consumo de O₃ del 50 %. En el Apéndice VI (pag. 278 a 285) se detallan los ensayos. En la Fig. 1 se representan los valores de Φ en función de la presión de \bar{O}_2 para el ensayo N° 13. Se observa que la dependencia es casi lineal, por consiguiente se calculó $\Phi_{O_2=0}$ por el método de los cuadrados mínimos. En la Fig. 2 se muestran los resultados para todos los ensayos y la recta de



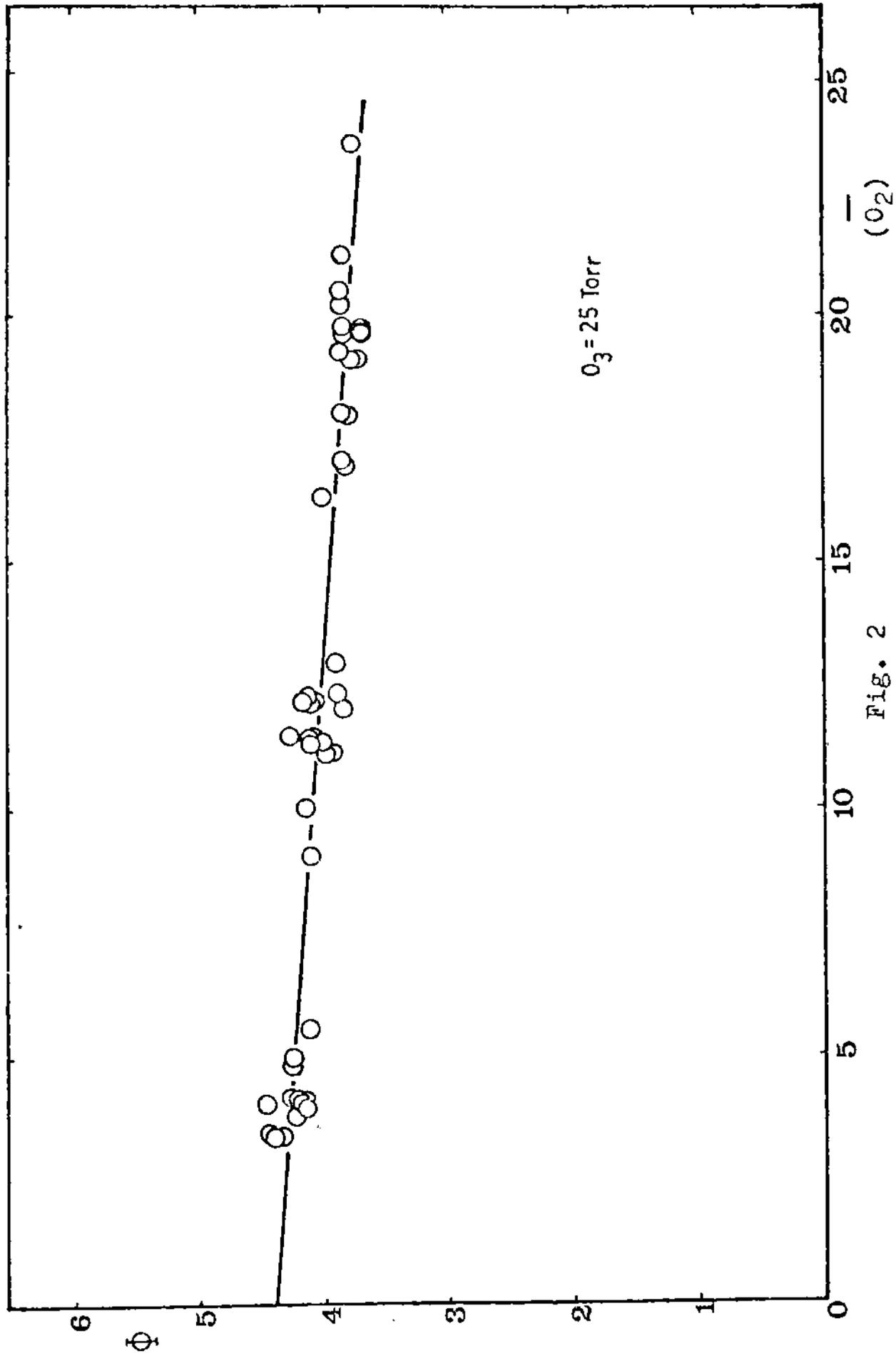


Fig. 2

regresión. Los resultados para cada uno de los ensayos se consiguan en la Tabla 1.

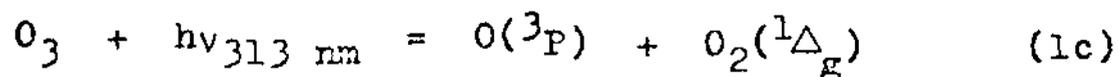
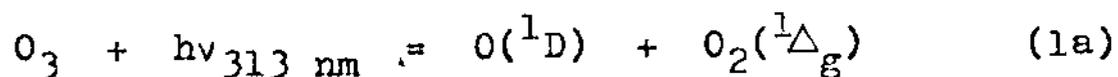
TABLA 1. Valores de $\Phi_{O_2=0}$.

N ^o	O ₃	$\Phi_{O_2=0}$
10	23,6	4,19
11	25,2	4,22
12	23,9	4,62
13	25,4	4,37
14	25,9	4,59
16	26,2	4,45
17	26,8	4,58
19	24,5	4,25
21	22,1	4,36
22	28,7	4,38
23	27,7	4,31
24	27,3	4,42
25	26,5	4,32
26	27,0	4,49
27	24,5	4,39

El valor medio resultante es, $\Phi_{O_2=0} = 4,40 \pm 0,10$ moléc.cuantos⁻¹.
El error se acotó con un límite de confianza de 99 %.

DISCUSION DE LOS RESULTADOS A 313 nm

En la banda de Huggins(ApéndiceIII) la absorción por el O_3 es bastante menor que en la de Hartley. La transición electrónica que la origina en esta zona del espectro (360-300 nm) es $2^1A_1 \leftarrow 1A_1$ (116) y se corresponde con una energía comprendida entre 80,7 y 96,9 Kcal.mol⁻¹. La longitud de onda límite para el proceso primario (1a) se puede calcular en base a las propiedades termodinámicas de las especies intervinientes. Usando la energía de disociación del O_3 (117) (24,3 ± 0,4 Kcal.mol⁻¹) y las del $O(^1D)$ y $O_2(^1\Delta_g)$ (115) (45,4 y 22,5 Kcal.mol⁻¹ respectivamente) se obtiene para la energía límite del proceso (1a) el valor 92,2 ± 0,4 Kcal.mol⁻¹, la cual corresponde a una longitud de onda límite de 310 ± 1,3 nm. A 313 nm las 0,9 Kcal.mol⁻¹ que se necesitan para alcanzar el umbral energético son suministradas por la energía vibro-rotacional del O_3 . Por consiguiente la eficiencia cuántica primaria de producción del átomo $O(^1D)$, Φ_{1D} depende de la temperatura. Se sabe de la fotólisis a 334 nm (7,9) que a esta longitud de onda se produce el $O_2(^1\Delta_g)$ acompañado por el átomo $O(^3P)$. Por lo tanto a 313 nm los procesos primarios son



Taube⁽¹¹⁸⁾ estudió la fotólisis del O_3 disuelto en soluciones acuosas ácidas a $4^\circ C$ a 253,7 y 313 nm. Encontró que se formaba H_2O_2 , y que la producción era menor a 313 nm y lo atribuyó a la menor formación de $O(^1D)$ en el proceso fotolítico primario.

DeMore y Raper⁽⁴²⁾ investigaron la fotólisis del O_3 disuelto en Ar líquido a 253,7 y 313 nm por un método óptico. Para 313 nm encontraron $\Phi_{1D} = 0,4 \pm 0,15$ át.cuanto⁻¹.

Debido a la importancia que tiene el valor de Φ_{1D} para las ciencias atmosféricas, la mayoría de las investigaciones más recientes han sido realizadas en fase gaseosa.

Castellano y Schumacher^(11,12) estudiaron la fotólisis del O_3 entre 15 y 300 Torr de este y agregados de O_2 y gases inertes a temperaturas comprendidas entre 25 y $-25^\circ C$. Utilizaron una lámpara de mercurio de alta presión filtrada con un filtro de interferencia en serie con uno de $NiSO_4-CoSO_4$. Esta combinación de filtros mostraba una transmisión máxima a 308 nm con un ancho de banda a la mitad de su altura de 24 nm. La reacción se siguió por el método manométrico. La Φ_{1D} encontrada fue 0,75 - 1,0.

Jones y Wayne⁽⁵³⁾ utilizaron medidas de absorción del O_3 a 600 nm para estudiar la fotólisis de este entre 248 y 334 nm y $25^\circ C$. Para 313 nm encontraron $\Phi_{1D} = 0,1$.

Heicklen y colaboradores⁽¹¹⁹⁾ fotolizaron mezclas de $O_3 - N_2O$ a $25^\circ C$. Como fuente de luz utilizaron una lámpara de mercurio de media presión filtrada con un filtro de interferencia, la

intensidad máxima de la radiación estaba a 315 nm, teniendo la banda un ancho a la mitad de su altura de 12 nm. La reacción se siguió midiendo por cromatografía gaseosa el N_2 formado, de su producción se calculó $\phi_{1D} = 0,50 \pm 0,03$.

Lin y DeMore⁽¹²⁰⁾ estudiaron la fotólisis del O_3 entre 275 y 334 nm a $-40^\circ C$. La concentración de $O(^1D)$ se determinó por titulación con isobutano. Utilizaron una lámpara de mercurio de media presión y la radiación deseada se aisló con un monocromador. A 313 nm con un ancho de banda de 1,6 nm se obtuvo $\phi_{1D}=0,08$, relativo al obtenido en la región 275-300 nm.

Johnson y colaboradores⁽¹²¹⁾ estudiaron la fotólisis del O_3 en mezclas con N_2O a 312 y 314 nm y $20^\circ C$. El curso de la reacción se siguió midiendo la radiación de quimiluminiscencia. Obtuvieron los valores $0,34 \pm 0,04$ y $0,29 \pm 0,04$ a 312 y 314 respectivamente.

Heicklen y colaboradores⁽¹²²⁾ fotolizaron mezclas de O_3 en exceso de O_2 y N_2O a 313 nm y a las temperaturas, 20, -15 y $-52^\circ C$. La producción de N_2 se midió por cromatografía gaseosa, y de ésta se calculó la eficiencia de producción del $O(^1D)$. Los valores obtenidos son $0,29 \pm 0,04$, $0,22 \pm 0,04$ y $0,11 \pm 0,04$ para las temperaturas 20, -15 y $-52^\circ C$ respectivamente.

Moortgat y Warneck⁽¹²³⁾ estudiaron la fotólisis del O_3 en exceso de N_2O en la región comprendida entre 290 y 335 nm, a $25^\circ C$. Usaron una lámpara de Xe y un monocromador, teniendo la

banda aislada un ancho a mitad de altura de 4 nm. El curso de la reacción se siguió por su quimiluminiscencia. Para 313 nm encontraron el valor $\phi_{1D} = 0,29 \pm 0,04$ (relativo al hallado a 300 nm).

Kajimoto y Cvetanovic⁽¹²⁴⁾ investigaron la fotólisis del O_3 con N_2O entre 230 y 280 nm y a 313 nm. La temperatura se varió entre 40 y $-75^\circ C$, y la reacción se siguió por cromatografía, midiendo la producción del N_2 formado en ella. Entre 230 y 280 nm el valor hallado para ϕ_{1D} fue próximo a la unidad, para 313 nm encontraron los valores 0,53, 0,37, 0,29 y 0,21 para las temperaturas 40, 0, -40 y $-57^\circ C$ respectivamente.

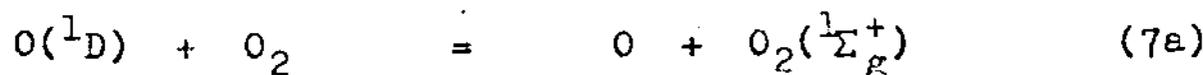
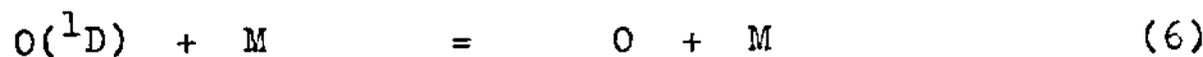
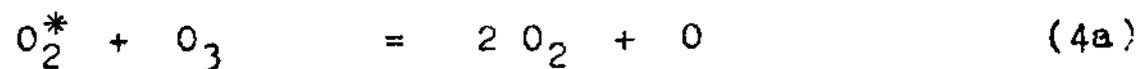
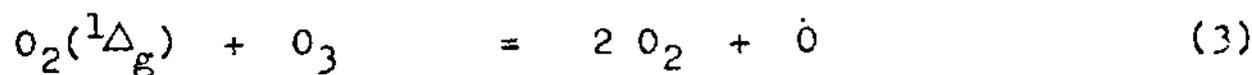
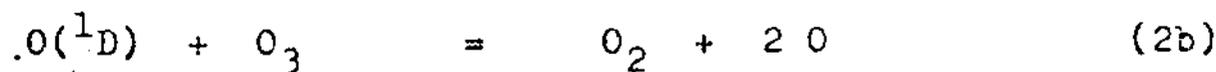
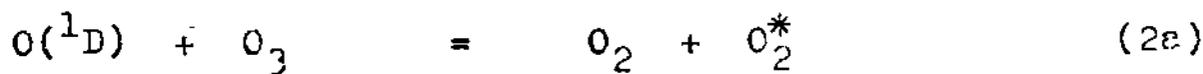
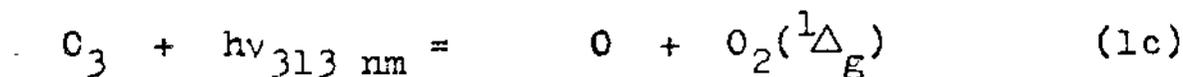
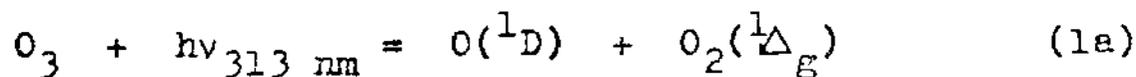
Philen y colaboradores⁽¹²⁵⁾ estudiaron la fotólisis de mezclas $O_3 - N_2O$ entre 293 y 316,5 nm a $25^\circ C$. Como fuente de luz usaron un láser pulsado de colorantes (Rodamina 6G y/o Rodamina B) con la frecuencia doblada (con cristales de ADP en el rango 305-315 nm), su ancho de banda fue 0,1 nm. La reacción se siguió por su quimiluminiscencia. El valor de ϕ_{1D} a 313 nm relativo al encontrado a longitudes de onda menores a 300 nm fue $0,121 \pm 0,029$.

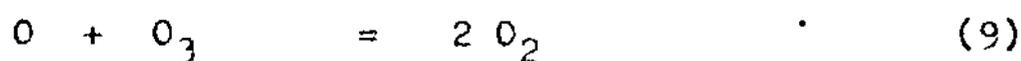
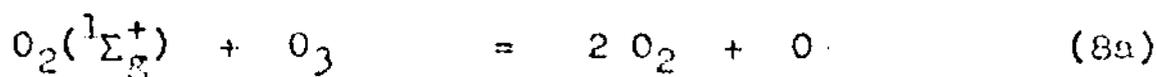
Arnold y colaboradores⁽¹²⁶⁾ investigaron la fotólisis de mezclas $O_3 - N_2O$ en la región comprendida entre 295 y 320 nm a $25^\circ C$. Usaron como fuente luminosa un láser pulsado de colorantes (Rodamina 6G), reduciendo el haz de luz emergente de él con un filtro de interferencia al valor 0,04 nm. El transcurso de la reacción se siguió por su quimiluminiscencia. El valor de ϕ_{1D} hallado a 313 nm relativo al medido a 305 nm fue $0,193 \pm 0,08$.

Brock y Watson⁽¹²⁷⁾ estudiaron recientemente la fotólisis de mezclas O_3-N_2O entre 297,5 y 325 nm a 25°C. La luz la suministró un láser de colorantes (Rodamina 6G y/o Rodamina B) con su frecuencia doblada, su ancho de banda fue de 0,1 nm. La reacción se estudió siguiendo su quimiluminiscencia. A 313 nm obtuvieron para Φ_{1D} el valor $0,26 \pm 0,04$.

Las reacciones secundarias que participan en la descomposición fotoquímica del O_3 a 313 nm son las mismas que participan a 253,7 nm.

El mecanismo que representa en forma cuantitativa la descomposición fotoquímica del O_3 a 313 nm es entonces el siguiente :





Con el fin de encontrar la ecuación de Φ para esta longitud de onda, se realizó un análisis análogo al hecho a 253,7 nm. En la Tabla 2 se indican para cada una de las reacciones elementales que intervienen en el mecanismo anteriormente dado, el número de moléculas de O_3 descompuestas en el proceso primario y por especies excitadas ($O(^1D)$, O_2^* , $O_2(^1\Delta_g)$ y $O_2(^1\Sigma_g^+)$) por cada cuanto de 313 nm absorbido, Φ_i^* , y el número de átomos de O formados en tales procesos, Φ_i^o . Con Φ_{1D} se indica la eficiencia cuántica primaria de formación del $O(^1D)$, los demás símbolos tienen los significados conocidos (ecuaciones (XL), (XLI), (XLIII) (XLIV), (LII), (LIII), (LV) y (LVII) con $k_{2c}=k_{4b}=k_{5a}=k_{5b}=0$).

TABLA 2. Términos Φ_i^* y Φ_i^0 para cada una de las reacciones elementales.

Reacción	Φ_i^*	Φ_i^0
(1a)	ϕ_{1D}	—
(1c)	$1 - \phi_{1D}$	$1 - \phi_{1D}$
(2a)	$\phi_{1D}^{\alpha_a \nu_2}$	—
(2b)	$\phi_{1D}^{\alpha_b \nu_2}$	$2 \phi_{1D}^{\alpha_b \nu_2}$
(3)	1	1
(4a)	$\phi_{1D}^{\alpha_a \nu_2}$	$\phi_{1D}^{\alpha_a \nu_2}$
(6)	—	$\phi_{1D}^{\nu_6}$
(7a)	—	$\phi_{1D}^{\nu_7 \tau}$
(7b)	—	$\phi_{1D}^{\nu_7 (1 - \tau)}$
(8a)	$\phi_{1D}^{\nu_7 \tau \delta}$	$\phi_{1D}^{\nu_7 \tau \delta}$
(8b)	—	—
(9)	—	—
(10)	—	—

Desde el punto de vista estadístico cada uno de los términos de la Tabla 2 es dependiente. Por consiguiente, la suma de los Φ_i^* da el número total de moléculas de O_3 descompuestas en el proceso primario y por especies excitadas por cada cuanto de 313 nm absorbido

$$\Phi^* = \sum_i \Phi_i^* = 2 + \Phi_{1D} [\vartheta_2(1 + \alpha_a) + \tau\delta(1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \quad (I)$$

La suma de los términos Φ_i^o da el número total de átomos de O producidos

$$\Phi^o = \sum_i \Phi_i^o = 2 + \Phi_{1D} [\vartheta_2(1 - \alpha_a) + \tau\delta(1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \quad (II)$$

Estos descompondrán ρ moléculas de O_3 en la reacción (9) y reformarán $1 - \rho$ en la reacción (10). Por lo tanto, el número total de moléculas de O_3 que se descomponen por cada cuanto de 313 nm absorbido es

$$\Phi = \Phi^* + \Phi^o [\rho - (1 - \rho)] \quad (III)$$

$$\Phi = \Phi^* - \Phi^o + 2\rho\Phi^o \quad (IV)$$

reemplazando en la ecuación (IV) las expresiones de Φ^* y Φ^o (ecuaciones (I) y (II)) resulta

TABLA 3. Valores de Φ_{1D} .

N ^o	O_3	$\Phi_{O_2=0}$	Φ_{1D}
10	23,6	4,19	0,10
11	25,2	4,22	0,12
12	23,9	4,62	0,31
13	25,4	4,37	0,19
14	25,9	4,59	0,30
16	26,2	4,45	0,23
17	26,8	4,58	0,29
19	24,5	4,25	0,13
21	22,1	4,36	0,18
22	28,7	4,38	0,19
23	27,7	4,31	0,16
24	27,3	4,42	0,21
25	26,5	4,32	0,16
26	27,0	4,49	0,25
27	24,5	4,39	0,20

$$\Phi = 2\phi_{1D}\alpha_A\vartheta_2 + 2\rho[2 + \phi_{1D}(\vartheta_2(1 - \alpha_B)) + \tau_0(1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \quad (V)$$

En ausencia de O_2 y gases inertes la ecuación (V) se simplifica, $(O_2) = 0$ y $(M) = 0$ ($\rho = \vartheta_2 = 1$, $\vartheta_6 = 0$)

$$\Phi_{O_2=0} = 2\phi_{1D} + 4 \quad (VI)$$

Así en sistemas con O_3 puro se obtiene por extrapolación a $(O_2) = 0$ el valor $\Phi_{O_2=0}$ y con la ecuación (VI) el valor de ϕ_{1D} (en át.cuanto⁻¹). En la Tabla 3 se muestran los resultados

El valor medio resultante es, $\phi_{1D} = 0,20 \pm 0,05$ át.cuanto⁻¹. La acotación del error corresponde a un límite de confianza de 99 % según el Test "t" de Student.

En la Tabla 4 se resumen los valores de ϕ_{1D} encontrados en la literatura y el nuestro. Se observa que entre éstos valores existe gran dispersión. El valor de Castellano y Schumacher^(11,12) está en buen acuerdo con los obtenidos en investigaciones recientes. Arnold y colaboradores⁽¹²⁶⁾ hallaron para 308 nm el valor $0,855 \pm 0,072$ y Brock y Watson⁽¹²⁷⁾ $0,81 \pm 0,06$.

TABLA 4. Resumen de los valores de ϕ_{1D} encontrados en la literatura.

Investigador	ϕ_{1D}	Temperatura
Castellano y Schumacher ^(11,12)		
(308 nm)	0,75 - 1	25 a -25
Jones y Wayne ⁽⁵³⁾	0,1	25
Heicklen y col. ⁽¹¹⁹⁾	0,50 \pm 0,03	25
Lin y DeMore ⁽¹²⁰⁾	0,08	-40
Johnson y col. ⁽¹²¹⁾ (312 nm)	0,34 \pm 0,04	20
" (314 nm)	0,29 \pm 0,04	20
Heicklen y col. ⁽¹²²⁾	0,29 \pm 0,04	20
"	0,22 \pm 0,04	-15
"	0,11 \pm 0,04	-52
Moortgat y Warneck ⁽¹²³⁾	0,29 \pm 0,04	25
Kajimoto y Cvetanovic ⁽¹²⁴⁾	0,53	40
"	0,37	0
"	0,29	-40
"	0,21	-75
Philen y col. ⁽¹²⁵⁾	0,121 \pm 0,029	25
Arnold y col. ⁽¹²⁶⁾	0,193 \pm 0,008	25
Brock y Watson ⁽¹²⁷⁾	0,26 \pm 0,04	25
Este trabajo	0,20 \pm 0,05	25

III. RESUMEN.

La descomposición fotoquímica del O_3 a 253,7 nm puede ser cuantitativamente descripta mediante el mecanismo formado por las reacciones (1a), (1b), (2a), (2b), (3), (4a), (6), (7a), (7b), (8a), (8b), (9) y (10), del que se deduce la ecuación

$$\Phi = 2\phi\alpha_a\vartheta_2 + 2\rho \left\{ 1 + \phi[\vartheta_2(1 - \alpha_a) + 1 + \tau\delta(1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \right\} \quad (\text{R.I})$$

esta es equivalente a la ecuación (II.XX) deducida en el Apéndice II por el método tradicional.

Las eficiencias de los procesos (1a) y (2a) están dadas por los factores ϕ y α_a respectivamente, y tienen los valores 0,93 moléc.cuanto⁻¹ y 0,46.

Para el producto de las eficiencias de las reacciones (7a) y (8a) se obtuvo el valor $\tau\delta = 0,58$. Admitiendo que $\tau = 0,80$ (93) se obtiene para la eficiencia del canal (8a), $\delta = 0,73$.

Nuestra información no permite decir nada respecto a la naturaleza de la especie O_2^* . Esta es muy resistente a la desactivación colisional.

El N_2 desactiva apreciablemente al $O(^1D)$, siendo la eficien-

cia de este $\gamma_{N_2} = 0,19 \pm 0,01$, resultado semejante al encontrado por Von Ellenrieder, Castellano y Schumacher^(9,10).

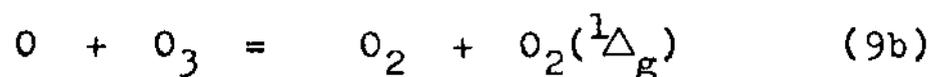
A 313 nm la cinética puede ser explicada por el esquema de reacciones (1a), (1c), (2a), (2b), (3), (4a), (6), (7a), (7b), (8a), (8b), (9) y (10) del que surge la expresión

$$\Phi = 2\phi_{1D} \alpha_a \vartheta_2 + 2\rho [2 + \phi_{1D} (\vartheta_2 (1 - \alpha_a)) + \tau\delta (1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \quad (\text{R.I})$$

Excepto en el proceso primario, el mecanismo es idéntico al que se produce a 253,7 nm. La eficiencia cuantica primaria de formación del átomo $O(^1D)$ es $\phi_{1D} = 0,20 \pm 0,05$ át.cuanto⁻¹.

APENDICE ICONSIDERACION DE LA REACCION (9b) EN EL MECANISMO.

Si se considera que la reacción (9) está formada por los canales complementarios (9a) y (9b)



se introduce una complicación en el mecanismo, puesto que el $O_2(^1\Delta_g)$ formado en la reacción (9b) descompondrá más O_3 en la reacción (3), dando lugar a una cadena cuya longitud depende de la eficiencia del proceso (9b).

La probabilidad de que los átomos O que reaccionan en el proceso (9), lo hagan por el canal (9a) es

$$\epsilon = \frac{1}{1 + \frac{k_{9b}}{k_{9a}}} \quad (I.I)$$

Así, el número de átomos de O que descomponen O_3 en (9a) es $\Phi^0 \epsilon \rho$ estando ρ definida por la ecuación (LXII). El número de moléculas de O_3 que son descompuestas por los átomos O en la reacción (9b) es $\Phi^0 (1 - \epsilon) \rho$. Además se reforman $\Phi^0 (1 - \rho)$ moléculas de O_3 en el proceso (10).

El número de moléculas de O_3 descompuestas antes que se forme

la cadena es

$$\Phi_0 = \Phi^* + \Phi^{\circ}[\varepsilon\rho + (1 - \varepsilon)\rho - (1 - \rho)] \quad (\text{I.II})$$

las moléculas de $O_2(^1\Delta_g)$ formadas en la reacción (9b) luego descompondrán más O_3 en la (3), su número es

$$\Phi_1 = \Phi^{\circ}(1 - \varepsilon)\rho \quad (\text{I.III})$$

produciéndose Φ_2 átomos de O, los cuales reaccionan nuevamente en (9a), (9b) y (10). El número de moléculas de O_3 ahora descompuestas es

$$\Phi_2 = \Phi^{\circ}(1 - \varepsilon)\rho[\varepsilon\rho + (1 - \varepsilon)\rho - (1 - \rho)] \quad (\text{I.IV})$$

$$\Phi_2 = \Phi^{\circ}(1 - \varepsilon)\rho(2\rho - 1)$$

la cadena prosigue de la manera indicada, por consiguiente

$$\Phi_3 = \Phi^{\circ}[(1 - \varepsilon)\rho]^2 \quad (\text{I.V})$$

$$\Phi_4 = \Phi^{\circ}[(1 - \varepsilon)\rho]^2[\varepsilon\rho + (1 - \varepsilon)\rho - (1 - \rho)]$$

$$\Phi_4 = \Phi^{\circ}[(1 - \varepsilon)\rho]^2(2\rho - 1)$$

cumplidos m ciclos, se tendrá para la eficiencia cuántica ϕ la siguiente expresión :

$$\phi = \sum_{n=0}^m \phi_n = \phi^* + \phi^{\circ} (2\rho - 1) \sum_{n=0}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n + \phi^{\circ} \sum_{n=1}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n$$

$$\begin{aligned} \phi &= \phi^* + 2\rho\phi^{\circ} \sum_{n=0}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n - \phi^{\circ} \sum_{n=0}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n + \\ &+ \phi^{\circ} \sum_{n=1}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi &= \phi^* + 2\rho\phi^{\circ} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n \right\} - \phi^{\circ} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n \right\} + \\ &+ \phi^{\circ} \sum_{n=1}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n \end{aligned}$$

$$\phi = \phi^* - \phi^{\circ} + 2\rho\phi^{\circ} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n \right\}$$

$$\phi = \phi^* - \phi^{\circ} + 2\rho\phi^{\circ} \sum_{n=0}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n \quad (\text{I.VI})$$

La serie geométrica

$$G = \sum_{n=0}^m [(1 - \varepsilon)\rho]^n = \sum_{n=0}^m f^n \quad (\text{I.VII})$$

puede ser resuelta multiplicando a ambos miembros de la ecuación (I.VII) por f

$$fG = f \sum_{n=0}^m f^n = f + f^2 + f^3 + \dots + f^{n+1} \quad (\text{I.VIII})$$

restando la ecuación (I.VII) de la (I.VIII) se tiene

$$(1 - f)G = 1 - f^{n+1} \quad (\text{I.IX})$$

por consiguiente

$$G = \frac{1 - f^{n+1}}{1 - f} \quad (\text{I.X})$$

como se cumple $|f| < 1$, en el límite se tiene

$$G = \lim_{n \rightarrow \infty} G = \frac{1}{1 - f} = \frac{1}{1 - (1 - \varepsilon)\rho} \quad (\text{I.XI})$$

De las ecuaciones (I.VI), (I.VII) y (I.XI) surge la siguiente

$$\bar{\Phi} = \bar{\Phi}^* - \bar{\Phi}^o + 2 \frac{\rho}{1 - (1 - \varepsilon)\rho} \quad (\text{I.XII})$$

Introduciendo en (I.XII) las expresiones para $\bar{\Phi}^*$, $\bar{\Phi}^o$, ρ y ε (ecuaciones (LX), (LXI), (LXII) y (I.I)) se obtiene

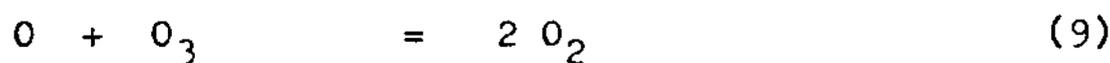
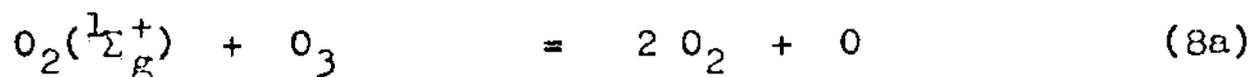
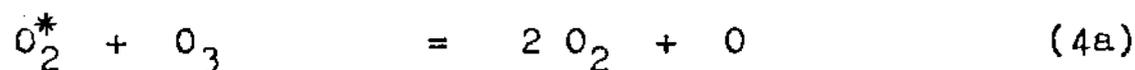
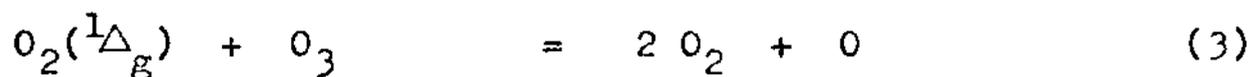
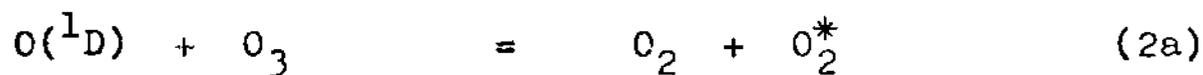
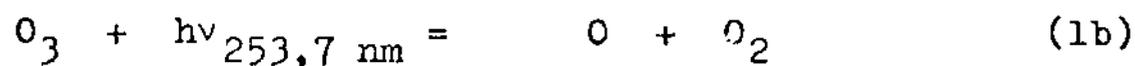
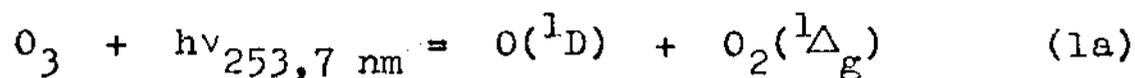
$$\begin{aligned} \bar{\Phi} = & 2\phi\alpha_a\vartheta_2 + 2\rho_\varepsilon \left\{ 1 + \phi[\vartheta_2(\alpha_a^\beta + 2\alpha_b + \alpha_c(1 + \eta) - 1) + 1 + \right. \\ & \left. + \tau\delta(1 - \vartheta_2 - \vartheta_6)] \right\} \quad (\text{I.XIII}) \end{aligned}$$

siendo

$$\rho_E = \frac{1}{\epsilon + \frac{k_{10}}{k_9} \frac{(O_2)(M^*)}{(O_3)}} \quad (\text{I.XIV})$$

APENDICE IIDEDUCCION DE LA EXPRESION DE Φ A 253,7 nm.

El mecanismo que interpreta en forma cuantitativa todos los resultados de la descomposición fotoquímica del O_3 a 253,7 nm es :



Si se aplica la aproximación del estado estacionario de Bodenstein a las concentraciones de las especies $O(^1D)$, O , $O_2(^1\Delta_g)$, O_2^* y $O_2(^1\Sigma_g^+)$ resulta

$$O(^1D) = \frac{\phi J_{abs}}{(k_{2a}+k_{2b})O_3 + k_6(M) + (k_{7a}+k_{7b})O_2} \quad (II.I)$$

$$O_2(^1\Delta_g) = \frac{\phi J_{abs}}{k_3 O_3} \quad (II.II)$$

$$O_2(^1\Sigma_g^+) = \frac{k_{7a} O(^1D) O_2}{(k_{8a}+k_{8b}) O_3} \quad (II.III)$$

$$O_2^* = \frac{k_{2a} O(^1D) O_3}{k_{4a} O_3} \quad (II.IV)$$

$$\begin{aligned} O = & [(1 - \phi) J_{abs} + 2k_{2b} O(^1D) O_3 + k_3 O_2(^1\Delta_g) O_3 + \\ & + k_{4a} O_2^* O_3 + k_6(M) O(^1D) + (k_{7a}+k_{7b}) O(^1D) O_2 + \\ & + k_{8a} O_2(^1\Sigma_g^+) O_3] \cdot [k_9 O_3 + k_{10} O_2(M)]^{-1} \quad (II.V) \end{aligned}$$

definiendo A y B por las expresiones

$$A = (k_{2a}+k_{2b}) O_3 + k_6(M) + (k_{7a}+k_{7b}) O_2 \quad (II.VI)$$

$$B = k_9(O_3) + k_{10}(O_2)(M') \quad (\text{II.VII})$$

e introduciendo en las expresiones (II.III) y (II.IV) la (II.I) estas se transforman en

$$(O_2(\Sigma^+)) = \frac{\phi J_{\text{abs}} k_{7a}(O_2)}{A(k_{8a} + k_{8b})(O_3)} \quad (\text{II.VIII})$$

$$(O_2^*) = \frac{\phi J_{\text{abs}} k_{2a}(O_3)}{A k_{4a}(O_3)} \quad (\text{II.IX})$$

Reemplazando las ecuaciones (II.I), (II.II) y (II.IX) en la (II.V) se obtiene

$$\begin{aligned} (O) = & [(1 - \phi) J_{\text{abs}} + 2\phi J_{\text{abs}} k_{2b}(O_3) A^{-1} + \phi J_{\text{abs}} + \\ & + \phi J_{\text{abs}} k_{2a}(O_3) A^{-1} + J_{\text{abs}} k_6(M) A^{-1} + \phi J_{\text{abs}} (k_{7a} + k_{7b})(O_2) A^{-1} + \\ & + \phi J_{\text{abs}} k_{8a} k_{7a}(O_2) (A(k_{8a} + k_{8b}))^{-1}] B^{-1} \end{aligned} \quad (\text{II.X})$$

Sumando y restando a la fórmula (II.X) el término $\phi J_{\text{abs}} k_{2a}(O_3) A^{-1}$ y reordenándola se llega a la expresión que da la concentración estacionaria de los átomos O

$$(O) = [(1 + \phi)J_{abs} + \phi J_{abs}(k_{2b}(O_3) + k_{8a}k_{7a}(O_2)(k_{8a}+k_{8b})^{-1})A^{-1}]B^{-1} \quad (II.XI)$$

La expresión para la velocidad de descomposición del O_3 es

$$\begin{aligned} -\frac{d(O_3)}{dt} = & J_{abs} + (1-\phi)J_{abs} + (k_{2a}+k_{2b})(O(^1D))(O_3) + k_3(O_2(^1\Delta_g))(O_3) + \\ & + k_{4a}(O_2^*)(O_3) + k_{8a}(O_2(^1\Sigma_g^+))(O_3) + k_9(O)(O_3) - \\ & - k_{10}(O)(O_2)(M') \end{aligned} \quad (II.XII)$$

reemplazando en la ecuación (II.XII) las ecuaciones (II.I), II.II), (II.VIII), (II.IX) y (II.XI) se llega a

$$\begin{aligned} -\frac{d(O_3)}{dt} = & (1 + \phi)J_{abs} + \phi J_{abs}(k_{2a}+k_{2b})(O_3)A^{-1} + \phi J_{abs}k_{2a}(O_3)A^{-1} + \\ & + \phi J_{abs}k_{8a}k_{7a}(O_2)(A(k_{8a}+k_{8b}))^{-1} + (1 + \phi)J_{abs}(k_9(O_3) - \\ & - k_{10}(O_2)(M'))B^{-1} + \phi J_{abs}k_{2b}(O_3)(k_9(O_3) - \\ & - k_{10}(O_2)(M'))(AB)^{-1} + \phi J_{abs}k_{8a}k_{7a}(O_2)(k_{8a}+k_{8b})^{-1}(k_9(O_3) - \\ & - k_{10}(O_2)(M'))(AB)^{-1} \end{aligned} \quad (II.XIII)$$

dividiendo la ecuación (II.XIII) por J_{abs} se obtiene la expre-

sión para la eficiencia cuántica de descomposición del O_3 a 253,7 nm

$$\begin{aligned} \Phi = -\frac{1}{J_{\text{abs}}} \frac{d(O_3)}{dt} = & 1 + \phi + \phi(k_{2a}+k_{2b})(O_3)A^{-1} + \phi k_{8a}k_{7a}(O_2)((k_{8a}+ \\ & +k_{8b})A)^{-1} + (k_9(O_3) - k_{10}(O_2)(M'))(1 + \phi + \phi k_{8a}k_{7a}(O_2)((k_{8a}+ \\ & +k_{8b})A)^{-1})B^{-1} + \phi k_{2a}(O_3)A^{-1} + \phi k_{2b}(O_3)(k_9(O_3) - \\ & - k_{10}(O_2)(M'))(AB)^{-1} \end{aligned} \quad (\text{II.XIV})$$

sumando y restando a la ecuación (II.XIV) el término

$\phi(k_{2a}+k_{2b})(O_3)A^{-1}$ y luego de reagrupar se encuentra la expresión siguiente

$$\Phi = 2\phi C^{-1} \left[1 + \frac{k_{8a}}{k_{8a}+k_{8b}} \cdot \frac{k_{7a}}{k_{2a}+k_{2b}} \cdot \frac{(O_2)}{(O_3)} \cdot D^{-1} \right] + 2(1 + \phi)D^{-1} + \phi' \quad (\text{II.XV})$$

siendo

$$\begin{aligned} C &= \frac{A}{(k_{2a}+k_{2b})(O_3)} \\ C &= 1 + \frac{k_6}{(k_{2a}+k_{2b})(O_3)} \frac{(M)}{(O_3)} + \frac{(k_{7a}+k_{7b})(O_2)}{(k_{2a}+k_{2b})(O_3)} \end{aligned} \quad (\text{II.XVI})$$

$$D = \frac{B}{k_9(O_3)}$$

$$D = 1 + \frac{k_{10}(O_2)(M')}{k_9(O_3)} \quad (\text{II.XVII})$$

$$\begin{aligned} \phi' = & c^{-1} \frac{\phi k_{2a}}{k_{2a}+k_{2b}} + (CD)^{-1} \frac{\phi k_{2b}}{k_{2a}+k_{2b}} - (CD)^{-1} \frac{\phi k_{2b}}{k_{2a}+k_{2b}} \frac{k_{10}(O_2)(M')}{k_9(O_3)} - \\ & - \phi c^{-1} \quad (\text{II.XVIII}) \end{aligned}$$

reordenando la ecuación (II.XVIII) se obtiene

$$\phi' = 2\phi (CD)^{-1} \frac{k_{10}(O_2)(M')}{k_9(O_3)} \left[\frac{k_{2a}}{k_{2a}+k_{2b}} - 1 \right] \quad (\text{II.XIX})$$

Finalmente la expresión para la eficiencia cuántica de descomposición del O_3 a 253,7 nm surge al reemplazar en la ecuación (II.XV) los símbolos C, D y ϕ' por sus expresiones (ecuaciones (II.XVI), (II.XVII) y (II.XIX))

$$\Phi = \frac{2\phi}{1 + \frac{k_6(M)}{(k_{2a}+k_{2b})(O_3)} + \frac{(k_{7a}+k_{7b})(O_2)}{(k_{2a}+k_{2b})(O_3)}} \left[1 + \right.$$

$$+ \left. \frac{\frac{1}{1 + \frac{k_{8b}}{k_{8a}}} \frac{k_{7a}}{k_{2a} + k_{2b}} \frac{(O_2)}{(O_3)} - \frac{k_{10}(O_2)(M')}{k_9 (O_3)} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{k_{2b}}{k_{2a}}}\right)}{1 + \frac{k_{10}(O_2)(M')}{k_9 (O_3)}} \right\} +$$

$$+ \frac{2(1 + \phi)}{1 + \frac{k_{10}(O_2)(M')}{k_9 (O_3)}} \quad (\text{II.XX})$$

siendo en nuestras experiencias

$$(M) = (N_2)$$

$$(M') = (O_3) + \sum \gamma'_x(X) \quad X = O_2, N_2, He, SF_6 \quad (\text{II.XXI})$$

ANENDICE III.ESPECTRO DE ABSORCION DEL O₃ EN LAS BANDAS DE HARTLEY Y HUGGINS.

En la Fig. III.1 se presenta el espectro de absorción del O₃ en el rango 200-300 nm (banda de Hartley)^(15,16). El coeficiente de absorción, α , está expresado en unidades $\text{cm}^{-1} (\text{atm a } 273 \text{ K})^{-1}$ base 10.

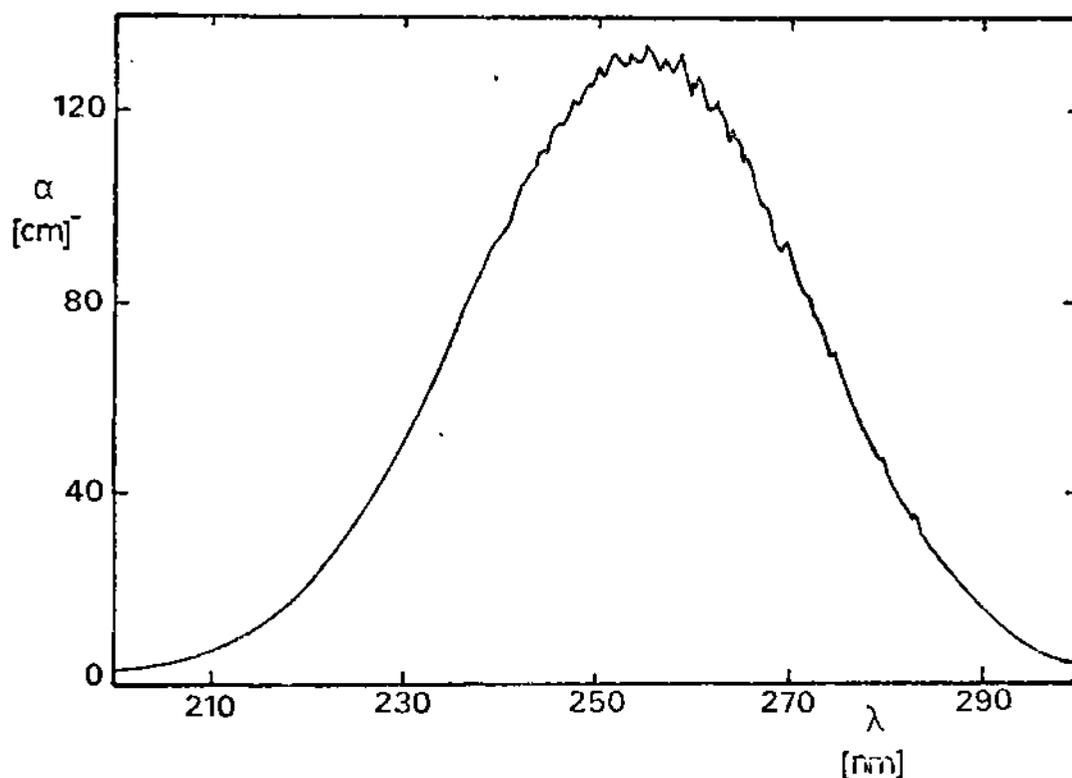


Fig. III.1

En la Fig. III.2 se muestra el espectro de absorción del O₃ en la zona 300-360 nm (banda de Huggins)^(15,16). Igual que en

la Fig. III.1 , aquí el coeficiente de absorción, α , está en $\text{cm}^{-1} (\text{atm a } 273 \text{ K})^{-1}$ base 10.

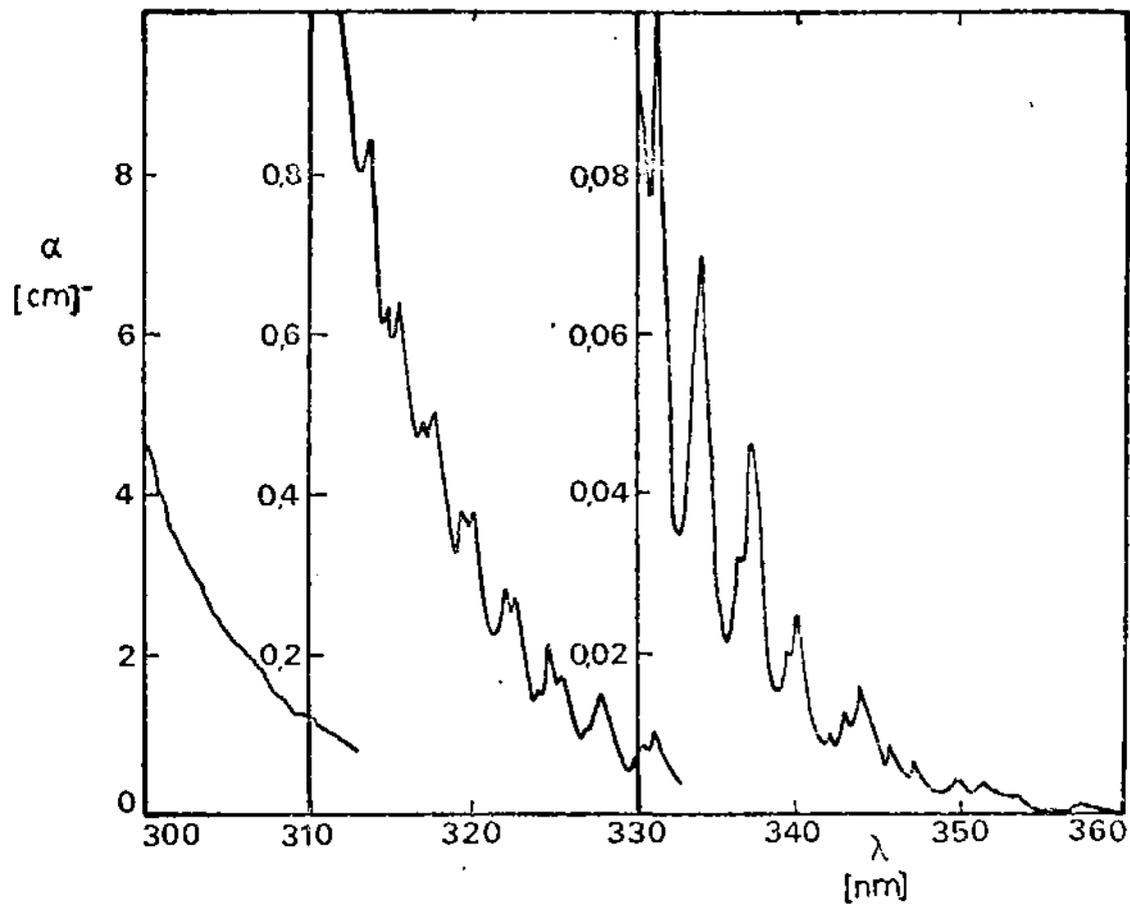


Fig. III.2

APENDICE IV.DETALLE DE LOS ENSAYOS MEDIDOS POR EL METODO MANOMETRICO A
253,7 nm.

A continuación se presenta el detalle de algunos de los ensayos medidos por el método manométrico a 253,7 nm. El significado de los términos es el siguiente: N° indica el número de orden del ensayo; (O_3) , (O_2) y (N_2) las presiones de carga de estos gases; \bar{O}_3 y \bar{O}_2 las presiones medias durante el ensayo en unidades Torr; $\Sigma\Delta p$ la variación total de la presión en Torr; F la fracción de luz efectiva; A_e la absorbancia medida; $\Phi_{exp.}$ la eficiencia cuántica experimental calculada con la ecuación (XX) y $\Phi_{calc.}$ la calculada con la expresión (R.I), ambas en unidades $\text{moléc. cuanto}^{-1}$.

N° 91

 $(O_3) = 50,7 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,3 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	λ_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,7	48,0	4,4	0,866	0,0904	5,58	5,59
5,5	42,5	12,6	0,866	0,1011	5,17	5,33
7,9	37,3	25,4	0,866	0,0943	4,76	4,90

N° 92

 $(O_3) = 50,1 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,3 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	λ_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,3	47,8	7,2	0,830	0,0839	5,34	5,50
5,1	42,7	15,6	0,830	0,1044	5,23	5,23
7,7	37,3	21,2	0,830	0,1043	4,86	5,04
10,4	32,0	29,3	0,830	0,1178	4,47	4,72

N^o 116(O₃) = 49,9 Torr(O₂) = 0,3 Torr

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,3	47,6	3,8	0,733	0,0933	5,44	5,60
4,6	43,0	10,7	0,731	0,0978	5,21	5,39
7,0	38,3	17,7	0,720	0,1038	5,20	5,16
9,3	33,6	24,8	0,720	0,1048	4,93	4,89

N^o 117(O₃) = 51,8 Torr(O₂) = 0,3 Torr

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,5	49,3	4,1	0,724	0,1006	5,56	5,59
4,9	44,4	11,4	0,719	0,1010	5,35	5,37
7,2	39,7	18,5	0,724	0,0958	5,36	5,13

N° 118

 $(O_3) = 50,0 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,3 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,1	47,9	3,5	0,672	0,0893	5,66	5,61
4,1	43,8	9,6	0,677	0,0872	5,48	5,42
6,7	39,2	16,5	0,701	0,1138	5,27	5,20
8,8	34,5	23,6	0,703	0,0983	4,92	4,94

N° 119

 $(O_3) = 50,0 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,3 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,5	47,5	4,1	0,731	0,1010	5,47	5,59
4,8	42,7	11,3	0,714	0,1002	5,20	5,37
7,0	38,2	18,0	0,710	0,0973	5,15	5,13

N^o 120 $(O_3) = 50,6 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,3 \text{ Torr}$

$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,5	48,1	4,1	0,697	0,1034	5,61	5,59
4,8	43,3	11,3	0,667	0,1022	5,45	5,37
7,1	38,7	18,2	0,701	0,1041	5,15	5,14

No 126

 $(O_3) = 50,9 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,3 \text{ Torr}$

$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,7	48,2	4,4	0,932	0,0850	5,51	5,59
5,4	42,8	12,5	0,932	0,0870	5,39	5,33
7,9	37,6	20,3	0,928	0,0883	4,94	5,07
10,5	32,5	27,9	0,923	0,0978	4,66	4,78

N^o 148 $(O_3) = 49,6 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,3 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,8	46,8	4,5	0,936	0,0888	5,45	5,58
5,4	41,4	12,6	0,933	0,0878	5,13	5,33
8,1	36,1	20,5	0,930	0,0920	5,10	5,05
10,5	31,0	28,2	0,927	0,0888	4,72	4,75

N^o 149 $(O_3) = 51,8 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,3 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
3,1	46,8	4,9	0,929	0,0980	5,50	5,57
5,9	40,9	13,8	0,928	0,0959	5,09	5,29
8,2	35,8	21,4	0,927	0,0818	4,91	5,02

N^o 150 $(O_3) = 49,9$ Torr $(O_2) = 0,3$ Torr

$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
3,1	46,8	4,9	0,929	0,0982	5,49	5,57
5,9	40,9	13,8	0,928	0,0959	5,09	5,29
8,2	35,8	21,4	0,927	0,0812	4,94	5,02

N^o 153 $(O_3) = 50,1$ Torr $(O_2) = 0,3$ Torr

$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
3,9	46,2	6,1	0,920	0,1254	5,46	5,53
6,7	39,5	16,2	0,917	0,0970	5,09	5,21
9,3	34,1	24,3	0,915	0,0948	4,85	4,91
12,1	28,7	32,4	0,913	0,1160	4,28	4,58

N^o 93(O₃) = 52,4 Torr(O₂) = 40,3 Torr

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
3,0	49,4	44,8	0,838	0,1419	4,08	4,38
5,9	43,5	53,7	0,842	0,1577	3,53	4,07
8,6	37,9	62,1	0,839	0,1694	3,07	3,76
11,2	33,9	70,0	0,838	0,1814	2,77	3,47

N^o 94(O₃) = 49,5 Torr(O₂) = 49,8 Torr

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,6	46,3	53,7	0,835	0,1316	3,83	4,10
5,2	41,7	61,5	0,838	0,1370	3,67	3,83
7,6	36,7	69,0	0,839	0,1403	3,30	3,55

N° 95

 $(O_3) = 60,8 \text{ Torr}$ $(O_2) = 98,8 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
3,1	56,2	103,5	0,857	0,1857	3,15	3,07
5,9	48,7	112,3	0,849	0,1875	2,84	2,81
8,6	43,2	120,6	0,846	0,1964	2,63	2,58

N° 96

 $(O_3) = 50,4 \text{ Torr}$ $(O_2) = 398,0 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
1,3	49,1	400,0	0,838	0,3210	0,78	0,83
2,6	46,5	403,9	0,834	0,3254	0,78	0,79
3,9	43,9	407,8	0,832	0,3463	0,73	0,75

N° 97

 $(O_3) = 50,5 \text{ Torr}$ $(O_2) = 298,7 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
1,3	49,2	300,7	0,831	0,2292	1,10	1,14
2,6	46,6	304,6	0,823	0,2479	1,03	1,09
3,9	44,0	308,5	0,823	0,2871	0,89	1,04

N° 98

 $(O_3) = 50,1 \text{ Torr}$ $(O_2) = 200,0 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
1,5	48,6	202,3	0,827	0,1637	1,79	1,71
3,1	45,5	206,9	0,824	0,1905	1,65	1,62
4,9	42,1	212,0	0,821	0,2182	1,63	1,52

N° 99

 $(O_3) = 50,2 \text{ Torr}$ $(O_2) = 589,7 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
1,7	48,5	592,3	0,799	0,5765	0,59	0,53
3,1	45,4	596,9	0,820	0,4568	0,60	0,50

N° 100

 $(O_3) = 50,4 \text{ Torr}$ $(O_2) = 25,3 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,6	47,8	29,2	0,800	0,1086	4,84	4,83
5,2	42,6	37,0	0,782	0,1149	4,68	4,56
5,8	39,4	43,0	0,780	0,0290	4,30	4,34
8,5	36,1	49,8	0,778	0,1355	4,14	4,09

N° 101

 $(O_3) = 51,9 \text{ Torr}$ $(O_2) = 494,7 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
1,7	50,2	497,3	0,817	0,4130	0,81	0,66
3,1	47,1	501,9	0,769	0,4200	0,70	0,62

N° 102

 $(O_3) = 50,1 \text{ Torr}$ $(O_2) = 99,2 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,1	48,0	102,4	0,773	0,1436	3,06	2,98
4,5	43,5	109,1	0,775	0,1680	2,99	2,78
6,9	38,7	116,3	0,777	0,1875	2,66	2,56

N^o 103(O₃) = 50,5 Torr(O₂) = 198,1 Torr

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,0	48,3	201,1	0,808	0,2250	1,78	1,71
3,9	44,4	207,0	0,801	0,2137	1,80	1,60
5,5	40,9	212,2	0,791	0,2190	1,49	1,50

N^o 104(O₃) = 51,4 Torr(O₂) = 24,5 Torr

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,9	48,5	28,9	0,793	0,1220	4,85	4,84
5,4	43,1	37,0	0,796	0,1125	4,52	4,56
8,5	37,5	45,4	0,795	0,1484	4,25	4,25

N ^o 105		(O ₃)	51,5 Torr	(O ₂) = 597,6 Torr		
$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
1,3	50,2	599,6	0,777	0,5380	0,51	0,54
N ^o 106		(O ₃) = 50,7 Torr	(O ₂) = 502,8 Torr			
$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0,9	49,8	504,2	0,787	0,3140	0,59	0,65
1,5	48,3	506,4	0,756	0,2220	0,57	0,63
N ^o 107		(O ₃) = 49,9 Torr	(O ₂) = 495,3 Torr			
$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
1,7	48,2	497,9	0,767	0,5370	0,67	0,64

N^o 108(O₃) = 51,6 Torr(O₂) = 396,4 Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
1,2	50,4	398,2	0,789	0,2930	0,84	0,85

N^o 109(O₃) = 51,1 Torr(O₂) = 296,1 Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
1,0	50,4	297,6	0,750	0,1890	1,14	1,17
2,0	48,4	300,6	0,741	0,1920	1,14	1,13

N° 152

 $(O_3) = 48,0$ Torr $(O_2) = 0,3$ Torr $(N_2) = 101,8$ Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
3,0	45,0	4,8	0,923	0,1047	5,03	4,94
5,5	39,5	13,0	0,919	0,0980	4,49	4,49
8,6	33,9	21,4	0,917	0,1310	4,18	4,03

N° 154

 $(O_3) = 51,6$ Torr $(O_2) = 0,3$ Torr $(N_2) = 297,8$ Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
3,3	48,3	5,2	0,913	0,1328	4,40	4,33
6,2	42,1	14,5	0,909	0,1300	3,97	3,64
8,7	36,7	22,6	0,909	0,1310	3,40	3,08
10,9	32,0	29,7	0,909	0,1459	2,68	2,63

N^o 155 (O₃) = 49,8 Torr (O₂) = 0,3 Torr
 (N₂) = 347,5 Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
1,4	48,4	2,4	0,911	0,0580	4,29	4,44
4,2	44,2	8,7	0,909	0,1215	4,10	3,90
6,4	39,2	16,2	0,903	0,1233	3,20	3,32
8,6	34,8	22,8	0,901	0,1506	2,62	2,85

N^o 156 (O₃) = 51,3 Torr (O₂) = 0,3 Torr
 (N₂) = 499,2 Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	Λ_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
3,3	48,0	5,2	0,917	0,1393	4,18	3,96
6,3	41,7	14,7	0,910	0,1574	3,39	3,09
8,8	36,2	22,9	0,906	0,1615	2,77	2,50
10,9	31,6	29,8	0,899	0,1677	2,25	2,06

N^o 157 $(O_3) = 49,9 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,3 \text{ Torr}$ $(N_2) = 201,1 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,4	47,5	3,9	0,908	0,1023	4,18	4,65
5,2	42,3	11,7	0,893	0,1205	4,18	4,14
7,7	37,0	19,6	0,892	0,1277	3,55	3,62
9,9	32,3	26,7	0,896	0,1291	3,07	3,16

N^o 158 $(O_3) = 49,7 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,3 \text{ Torr}$ $(N_2) = 600,9 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
3,1	46,6	4,9	0,892	0,1475	3,81	3,82
5,3	41,3	12,9	0,886	0,1309	3,07	3,01
7,4	37,0	19,3	0,886	0,1624	2,36	2,49
9,6	32,7	25,8	0,891	0,1877	2,12	2,04

N^o 159 (O₃) = 50,7 Torr (O₂) = 0,3 Torr
 (N₂) = 396,9 Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	F	A _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
3,1	47,6	4,9	0,890	0,1372	4,11	4,14
5,9	41,7	13,8	0,889	0,1414	3,60	3,40
8,1	36,7	21,3	0,888	0,1388	2,89	2,84
10,0	32,6	27,4	0,888	0,1428	2,42	2,43

APENDICE V.DETALLE DE LOS ENSAYOS MEDIDOS POR EL METODO ESPECTROFOTOMETRICO
A 253,7 nm.

Se presenta en las siguientes tablas el detalle de algunos de los ensayos medidos por el método espectrofotométrico a 253,7 nm. El significado de los términos es el siguiente: N° indica el número de orden del ensayo; (O_3) , (O_2) , (N_2) , (He) y (SF_6) las presiones de carga; \bar{O}_3 y \bar{O}_2 las presiones medias en Torr; $\Sigma\Delta t$ el tiempo de irradiación acumulado expresado en minutos; I_0 la intensidad de la luz; S_0 , S_e , R_0 y R_i tienen los significados conocidos; $\Phi_{exp.}$ y $\Phi_{calc.}$ las eficiencias cuánticas experimentales y calculadas con las ecuaciones (XXXIX) y (R.I) respectivamente en moléc.cuanto⁻¹.

N° 65

 $(O_3) = 1,09 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$ $S_o = 212,6$ $R_o = 1,49$ $I_o = 5,14 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_1	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	4,48	-	-	-	-	-
15	4,01	1,03	0,10	208,9	6,02	5,70
36	3,52	0,91	0,28	213,4	5,30	5,67
53	3,17	0,79	0,45	218,5	5,57	5,64
75	2,82	0,68	0,62	208,3	5,55	5,60
101	2,47	0,55	0,80	231,3	5,49	5,54
135	2,16	0,42	1,00	226,4	5,29	5,46
176	1,93	0,30	1,18	214,4	5,07	5,34

N^o 75 (O₃) = 1,14 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 S_o = 217,1 R_o = 1,81
 I_o = 4,43 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{C}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,80	-	-	-	-	-
19	5,20	1,09	0,09	199,6	5,63	5,70
41	4,56	0,96	0,27	203,3	6,11	5,68
64	4,07	0,84	0,45	205,6	5,63	5,64
95	3,54	0,71	0,64	198,3	5,39	5,60
136	3,01	0,56	0,87	202,7	5,65	5,53
189	2,57	0,40	1,11	200,9	5,44	5,42

N^o 83 $(O_3) = 1,08 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$ $S_o = 215,3$ $R_o = 2,07$ $I_o = 7,98 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,24	-	-	-	-	-
15	5,27	1,00	0,14	215,7	5,89	5,70
31	4,55	0,84	0,37	219,0	5,21	5,66
58	3,59	0,64	0,66	224,1	5,73	5,59
77	3,18	0,47	0,92	224,7	5,17	5,49
104	2,78	0,35	1,11	219,0	5,24	5,39

N° 102

 $(O_3) = 1,07 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$ $S_o = 200,2$ $R_o = 2,15$ $I_o = 7,02 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	4,95	-	-	-	-	-
23	4,17	0,71	0,48	202,7	5,27	5,63
49	3,51	0,55	0,74	204,3	5,55	5,55
77	3,04	0,39	0,98	205,3	5,44	5,45
108	2,71	0,26	1,17	207,0	5,26	5,31

N° 103

 $(O_3) = 1,02 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$ $S_0 = 211,8$ $R_0 = 2,18$ $I_0 = 6,63 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

Δt	R_1	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,16	-	-	-	-	-
21	5,22	0,94	0,14	208,5	5,23	5,69
44	4,41	0,73	0,39	198,3	5,73	5,65
72	3,67	0,60	0,65	199,7	5,87	5,58
100	3,19	0,44	0,88	198,2	5,80	5,49
132	2,85	0,31	1,07	195,1	5,39	5,38
168	2,60	0,21	1,23	199,6	5,27	5,24

N^o 133 (O₃) = 1,07 Torr (O₃) = 0,01 Torr
 S₀ = 206,4 R₀ = 2,02
 I₀ = 7,61 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\dot{\Phi}_{exp.}$	$\dot{\Phi}_{calc.}$
0	6,03	-	-	-	-	-
12	5,30	1,01	0,10	211,1	5,74	5,70
25	4,70	0,88	0,29	209,8	5,33	5,67
39	4,16	0,76	0,47	205,2	5,62	5,63
54	3,74	0,65	0,64	202,5	5,13	5,59

N^o 135 $(O_3) = 1,07$ Torr $(O_2) = 0,01$ Torr $S_o = 199,0$ $R_o = 2,06$ $I_o = 7,23 \times 10^{15}$ cuantos . min. ⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,13	-	-	-	-	-
12	5,37	1,00	0,11	216,2	5,85	5,70
25	4,72	0,88	0,31	212,4	5,78	5,67
39	4,20	0,75	0,49	205,9	5,48	5,63
54	3,78	0,64	0,65	205,6	5,12	5,59
70	3,41	0,54	0,81	207,1	5,25	5,34
88	3,09	0,44	0,95	208,4	5,16	5,48

N^o 29 (O₃) = 2,34 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 S₀ = 238,0 R₀ = 0,81
 I₀ = 8,07 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	8,70	-	-	-	-	-
10	7,52	2,27	0,12	229,7	5,68	5,71
21	6,43	2,02	0,35	225,7	5,74	5,69
33	5,44	1,96	0,58	222,0	5,84	5,66
46	4,66	1,79	0,82	221,1	5,14	5,64
60	3,89	1,63	1,12	222,3	5,73	5,60
76	3,20	1,44	1,41	227,8	5,54	5,56
93	2,62	1,25	1,70	225,0	5,75	5,51

N^o 32 $(O_3) = 1,98 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$ $S_o = 213,2$ $R_o = 0,74$ $I_o = 7,93 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,49	-	-	-	-	-
11	4,75	1,91	0,12	194,7	5,78	5,70
22	4,14	1,77	0,33	201,2	5,45	5,68
35	3,49	1,62	0,56	204,1	5,82	5,66
49	2,96	1,45	0,80	199,0	5,56	5,63
64	2,51	1,29	1,04	197,1	5,54	5,59
81	2,14	1,13	1,29	191,7	5,18	5,55
99	1,82	0,97	1,53	191,2	5,40	5,50

N° 53

 $(O_3) = 2,10$ Torr $(O_2) = 0,01$ Torr $S_o = 207,9$ $R_o = 0,81$ $I_o = 6,01 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min. $^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,80	-	-	-	-	-
11	6,07	2,04	0,10	210,1	5,30	5,71
27	5,14	1,91	0,30	209,4	5,46	5,69
44	4,35	1,75	0,55	205,9	5,40	5,66
57	3,81	1,59	0,78	207,0	5,76	5,64
75	3,23	1,45	1,00	211,0	5,28	5,61
88	2,89	1,31	1,21	207,5	5,23	5,58
109	2,42	1,17	1,43	199,4	5,67	5,54
123	2,19	1,03	1,64	194,1	5,23	5,49
144	1,89	0,91	1,82	196,0	5,47	5,45
159	1,70	0,77	2,01	205,0	5,75	5,38
182	1,48	0,65	2,19	213,9	5,24	5,31

N° 57

 $(O_3) = 2,12$ Torr $(O_2) = 0,01$ Torr $S_o = 198,4$ $R_o = 0,26$ $I_o = 6,08 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min. $^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,24	-	-	-	-	-
14	5,30	2,00	0,13	202,0	5,91	5,70
29	4,60	1,85	0,36	197,9	5,01	5,68
45	3,87	1,69	0,59	200,8	5,81	5,66
62	3,27	1,53	0,85	206,3	5,39	5,63
82	2,73	1,35	1,10	204,2	5,22	5,59
102	2,28	1,17	1,37	200,5	5,66	5,54
123	1,95	1,00	1,69	199,9	5,07	5,48

N° 109

 $(O_3) = 1,09$ Torr $(O_2) = 9,1$ Torr $S_o = 218,8$ $R_o = 2,25$ $I_o = 7,49 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min. $^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,84	-	-	-	-	-
23	5,77	1,01	9,24	218,8	4,11	4,27
76	4,30	0,77	9,58	210,9	3,73	3,96
105	3,79	0,57	9,89	218,0	3,45	3,59
140	3,38	0,44	10,08	218,0	3,08	3,24
176	3,09	0,35	10,23	218,9	2,84	2,93
214	2,90	0,27	10,34	227,4	2,23	2,57

N° 110 $(O_3) = 1,10$ Torr $(O_2) = 40,1$ Torr
 $S_o = 212,0$ $R_o = 2,25$
 $I_o = 7,37 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min.⁻¹

Δt	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,90	-	-	-	-	-
50	6,26	1,05	40,18	210,9	1,07	1,12
110	5,67	0,95	40,32	208,5	0,98	1,04
180	5,14	0,85	40,54	205,0	0,90	0,94
250	4,73	0,76	40,60	210,9	0,74	0,86

N° 111

 $(O_3) = 1,07 \text{ Torr}$ $(O_2) = 51,2 \text{ Torr}$ $S_o = 206,3$ $R_o = 2,24$ $I_o = 7,58 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,66	-	-	-	-	-
76	6,02	1,02	51,32	206,4	0,73	0,76
167	5,44	0,92	51,47	202,9	0,66	0,69
267	4,94	0,82	51,61	210,6	0,58	0,62
372	4,50	0,72	51,75	226,4	0,54	0,55

N^o 112 $(O_3) = 1,15$ torr $(O_2) = 26,1$ Torr $S_o = 222,0$ $R_o = 2,27$ $I_o = 8,03 \times 10^{15}$ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	7,31	-	-	-	-	-
38	6,35	1,08	26,24	223,1	1,85	2,02
79	5,53	0,94	26,45	217,2	1,86	1,84
123	4,96	0,82	26,64	215,0	1,48	1,67
170	4,46	0,71	26,30	225,1	1,42	1,50
220	4,05	0,60	26,95	227,1	1,32	1,32
272	3,77	0,51	27,08	230,3	1,03	1,16

N^o 113 $(O_3) = 1,09$ Torr $(O_2) = 6,2$ Torr $S_o = 202,1$ $R_o = 2,26$ $I_o = 7,59 \times 10^{15}$ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,84	-	-	-	-	-
20	5,78	1,01	6,34	201,9	4,64	4,78
42	5,08	0,86	6,56	195,1	3,65	4,64
66	4,38	0,72	6,76	193,3	4,32	4,48
90	3,88	0,58	6,96	194,3	4,02	4,27
116	3,51	0,47	7,13	195,0	3,54	4,04
144	3,19	0,37	7,27	199,6	3,64	3,77

N° 114

 $(O_3) = 1,11 \text{ Torr}$ $(O_2) = 5,5 \text{ Torr}$ $S_o = 217,5$ $R_o = 2,28$ $I_o = 7,90 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	7,08	-	-	-	-	-
17	6,09	1,04	5,62	208,3	4,79	4,91
36	5,29	0,89	5,83	204,3	4,44	4,79
57	4,58	0,75	6,05	215,2	4,33	4,65
78	4,06	0,62	6,24	218,9	4,03	4,48
100	3,96	0,51	6,40	217,1	3,51	4,29
124	3,37	0,43	6,54	216,3	3,54	4,11

N° 126

 $(O_3) = 1,11 \text{ Torr}$ $(O_2) = 29,4 \text{ Torr}$ $S_0 = 210,5$ $R_0 = 2,15$ $I_0 = 8,25 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,67	-	-	-	-	-
40	5,87	1,04	29,51	210,6	1,58	1,71
85	5,21	0,91	29,69	207,3	1,42	1,55
140	4,61	0,79	29,87	203,9	1,31	1,39
200	4,18	0,68	30,03	197,3	1,09	1,24
275	3,69	0,57	30,20	207,5	1,19	1,07

N° 127

 $(O_3) = 1,15 \text{ Torr}$ $(O_2) = 20,2 \text{ Torr}$ $S_o = 218,5$ $R_o = 2,17$ $I_o = 8,34 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,98	-	-	-	-	-
36	5,88	1,07	20,34	208,4	2,42	2,62
74	4,95	0,90	20,60	216,9	2,44	2,38
114	4,36	0,76	20,82	209,9	1,96	2,14
159	3,92	0,64	21,00	195,9	1,75	1,92
205	3,56	0,53	21,14	205,2	1,67	1,68

N° 128

 $(O_3) = 1,12$ Torr $(O_2) = 44,6$ Torr $S_0 = 213,1$ $R_0 = 2,14$ $I_0 = 8,45 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min. $^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_1	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,71	-	-	-	-	-
60	5,95	1,06	44,74	213,0	0,96	0,96
130	5,30	0,94	44,91	211,7	0,84	0,87
220	4,71	0,83	45,09	197,4	0,78	0,78
330	4,25	0,72	45,26	202,0	0,59	0,69

N° 106

 $(O_3) = 1,06 \text{ Torr}$ $(O_2) = 30,1 \text{ Torr}$ $S_o = 229,5$ $R_o = 2,22$ $I_o = 7,92 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_1	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\dot{\Phi}_{\text{exp.}}$	$\dot{\Phi}_{\text{calc.}}$
0	6,50	-	-	-	-	-
40	5,75	1,00	30,21	227,5	1,64	1,61
100	5,01	0,87	30,40	222,0	1,36	1,46
170	4,39	0,73	30,61	224,6	1,22	1,27
250	3,94	0,62	30,79	225,9	0,99	1,11

N° 107

 $(O_3) = 1,11 \text{ Torr}$ $(O_2) = 14,9 \text{ Torr}$ $S_o = 218,0$ $R_o = 2,18$ $I_o = 7,18 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_1	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,77	-	-	-	-	-
25	5,86	1,05	14,92	224,7	3,19	3,36
55	5,06	0,91	15,13	222,2	2,97	3,15
92	4,36	0,76	15,35	222,4	2,72	2,90
132	3,83	0,62	15,56	229,2	2,42	2,60
177	3,41	0,49	15,74	234,4	2,20	2,28

N° 73

 $(O_3) = 1,03 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$ $(N_2) = 6,2 \text{ Torr}$ $S_o = 217,1$ $R_o = 1,93$ $I_o = 4,88 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,52	-	-	-	-	-
21	4,96	0,98	0,11	202,3	4,73	4,70
53	4,30	0,85	0,30	196,0	4,62	4,62
98	3,62	0,69	0,53	197,3	4,46	4,50
165	3,00	0,52	0,80	190,9	4,14	4,35
245	2,56	0,34	1,06	188,0	4,02	4,12

N° 78

 $(O_3) = 0,97$ Torr $(O_2) = 0,01$ Torr $(N_2) = 11,4$ Torr $S_o = 220,8$ $R_o = 1,94$ $I_o = 4,14 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min. $^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	5,98	-	-	-	-	-
31	5,21	1,04	0,11	222,6	4,36	4,45
71	4,49	0,90	0,32	217,0	4,06	4,37
121	3,85	0,74	0,54	208,9	3,89	4,26
181	3,26	0,59	0,78	214,2	4,01	4,13
248	2,83	0,43	1,01	217,5	3,74	3,95
323	2,52	0,30	1,21	225,9	3,45	3,72

N^o 79 (O₃) = 1,03 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (N₂) = 30,1 Torr
 S₀ = 213,2 R₀ = 1,93
 I₀ = 4,33 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,54	-	-	-	-	-
31	4,88	0,97	0,11	211,2	4,05	4,10
71	4,25	0,83	0,31	210,3	3,73	3,99
116	3,71	0,69	0,52	203,8	3,75	3,87
176	3,21	0,56	0,73	206,6	3,43	3,71

N^o 81 (O₃) = 1,12 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (N₂) = 40,8 Torr
 S₀ = 219,5 R₀ = 1,80
 I₀ = 4,09 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,63	-	-	-	-	-
32	4,97	1,06	0,10	216,5	3,91	4,05
72	4,35	0,93	0,30	209,5	3,70	3,95
122	3,75	0,80	0,51	210,8	3,62	3,82
183	3,22	0,64	0,73	213,1	3,44	3,63
255	2,79	0,50	0,96	218,1	3,21	3,39

N^o 94 (O₂) = 1,02 Torr (O₂¹⁸) = 0,01 Torr
 (N₂) = 18,5 Torr
 S₀ = 204,3 R₀ = 2,25
 I₀ = 7,09 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\bar{\Phi}_{exp.}$	$\bar{\Phi}_{calc.}$
0	6,38	-	-	-	-	-
27	5,27	0,93	0,22	206,8	4,30	4,21
54	4,52	0,75	0,47	210,4	3,83	4,09
86	3,84	0,60	0,71	216,7	3,88	3,95
114	3,45	0,47	0,91	210,7	3,58	3,79
153	3,06	0,35	1,08	215,5	3,47	3,58

N° 68

 $(O_3) = 1,10$ Torr $(O_2) = 0,01$ Torr $(He) = 601,0$ Torr $S_o = 202,8$ $R_o = 1,60$ $I_o = 4,85 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	4,90	-	-	-	-	-
18	4,35	1,04	0,10	207,7	5,45	5,23
39	3,91	0,93	0,27	203,5	4,54	4,48
65	3,52	0,82	0,43	206,4	3,82	3,85
97	3,15	0,71	0,59	217,2	3,40	3,27
136	2,83	0,61	0,76	214,2	3,03	2,75
189	2,57	0,50	0,91	212,5	2,30	2,27

N° 67 $(O_3) = 1,08 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$
 $(He) = 599,7 \text{ Torr}$
 $S_o = 209,1$ $R_o = 1,57$
 $I_o = 5,40 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	4,69	-	-	-	-	-
17	4,20	1,03	0,09	198,2	5,23	5,27
38	3,75	0,91	0,25	193,8	4,75	4,54
63	3,34	0,80	0,43	202,9	4,21	3,82
93	2,99	0,70	0,59	199,3	3,75	3,26
128	2,74	0,60	0,73	190,7	2,95	2,78
168	2,54	0,51	0,86	188,9	2,51	2,37
214	2,36	0,43	0,96	191,3	2,34	2,03

N^o 69 (O₃) = 1,05 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (He) = 598,4 Torr
 S₀ = 222,3 R₀ = 1,52
 I₀ = 4,83 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	4,44	-	-	-	-	-
17	4,01	1,00	0,09	221,8	5,19	5,26
38	3,61	0,90	0,24	222,1	4,59	4,56
64	3,26	0,80	0,40	229,3	3,74	3,91
97	2,92	0,70	0,55	230,2	3,46	3,35
137	2,67	0,60	0,71	229,9	2,58	2,82

N^o 70 (O₃) = 1,12 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (He) = 600,8 Torr
 S₀ = 209,4 R₀ = 1,50
 I₀ = 5,17 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\bar{\Phi}_{exp.}$	$\bar{\Phi}_{calc.}$
0	4,69	-	-	-	-	-
16	4,24	1,07	0,09	199,3	5,17	5,28
36	3,79	0,96	0,24	202,0	4,79	4,62
62	3,39	0,85	0,41	208,6	3,80	3,95
95	3,04	0,75	0,58	207,9	3,20	3,37
136	2,72	0,63	0,74	213,1	2,82	2,82
186	2,48	0,53	0,90	212,1	2,18	2,36
246	2,26	0,44	1,04	210,1	2,12	1,95

N^o 71 (O₃) = 1,16 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (He) = 600,7 Torr
 S_o = 209,2 R_o = 1,47
 I_o = 4,41 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	4,76	-	-	-	-	-
16	4,33	1,11	0,08	226,5	5,12	5,34
39	3,83	1,01	0,24	228,0	4,34	4,66
65	3,45	0,90	0,41	229,2	3,88	4,01
99	3,08	0,79	0,57	225,2	3,54	3,46
141	2,76	0,69	0,74	216,9	3,17	2,94
192	2,54	0,59	0,88	210,6	2,26	2,52

N^o 74 (O₃) = 1,06 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (He) = 598,5 Torr
 S_o = 207,6 R_o = 1,85
 I_o = 4,82 × 10¹⁵ cuantos · min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,45	-	-	-	-	-
18	4,93	1,01	0,08	200,0	5,20	5,31
47	4,30	0,89	0,26	203,8	4,63	4,48
90	3,70	0,75	0,47	203,4	3,82	3,64
144	3,26	0,61	0,67	197,6	3,00	2,92
211	2,90	0,48	0,86	203,6	2,53	2,29
291	2,67	0,38	1,01	187,9	1,92	1,84

N^o 76 (O₃) = 1,12 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (He) = 600,4 Torr
 S_o = 215,5 R_o = 1,89
 I_o = 4,61 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,90	-	-	-	-	-
21	5,26	1,05	0,10	208,9	4,95	5,23
50	4,65	0,94	0,27	205,6	4,16	4,49
86	4,11	0,82	0,45	206,3	3,63	3,80
140	3,56	0,69	0,65	200,8	3,23	3,11

N^o 77 (O₃) = 1,10 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (He) = 601,7 Torr
 S₀ = 216,4 R₀ = 1,82
 I₀ = 4,43 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma\Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,55	-	-	-	-	-
20	4,98	1,05	0,09	214,1	5,05	5,27
50	4,35	0,92	0,27	210,9	4,56	4,47
85	3,92	0,81	0,45	210,8	3,26	3,78
132	3,51	0,71	0,60	206,6	2,88	3,25
189	3,14	0,59	0,76	213,9	2,59	2,70
260	2,84	0,49	0,92	223,9	2,07	2,23

N° 84 $(O_3) = 1,06$ Torr $(O_2) = 0,01$ Torr
 $(He) = 603,3$ Torr
 $S_o = 213,7$ $R_o = 2,03$
 $I_o = 8,04 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	5,96	-	-	-	-	-
17	5,06	0,98	0,13	214,9	5,04	5,06
37	4,38	0,83	0,36	219,4	4,08	4,07
62	3,85	0,70	0,56	215,5	3,32	3,32
94	3,37	0,56	0,75	216,5	3,07	2,65
135	3,01	0,44	0,93	217,8	2,42	2,09

N^o 40 (O₃) = 2,16 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (He) = 594,3 Torr
 S₀ = 220,4 R₀ = 0,81
 I₀ = 7,31 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	4,36	-	-	-	-	-
16	3,79	1,59	0,86	221,4	4,03	3,82
34	3,31	1,45	1,07	220,5	3,60	3,43
53	2,91	1,33	1,27	224,5	3,32	3,10
73	2,59	1,20	1,45	225,9	2,96	2,80
94	2,35	1,09	1,60	217,2	2,56	2,55
117	2,13	0,99	1,74	222,4	2,40	2,32
141	1,94	0,89	1,89	232,4	2,23	2,09

N^o 41 (O₃) = 2,23 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (He) = 595,9 Torr
 S₀ = 198,6 R₀ = 0,73
 I₀ = 6,98 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	4,18	-	-	-	-	-
16	3,60	1,65	0,88	203,5	4,35	3,83
34	3,18	1,51	1,08	203,4	3,32	3,47
55	2,74	1,38	1,28	203,3	3,50	3,14
77	2,40	1,23	1,49	200,0	3,22	2,80
101	2,14	1,11	1,68	196,5	2,74	2,50

N° 55 $(O_3) = 2,29 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$
 $(He) = 598,2 \text{ Torr}$
 $S_o = 207,9$ $R_o = 0,82$
 $I_o = 6,40 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_{\perp}	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,16	-	-	-	-	-
17	4,55	1,72	0,87	206,0	3,82	3,89
36	4,00	1,59	1,07	207,9	3,55	3,54
57	3,53	1,47	1,25	200,1	3,34	3,24
83	3,05	1,34	1,46	196,9	3,33	2,92
112	2,62	1,19	1,68	206,1	3,13	2,60
143	2,31	1,06	1,89	210,2	2,51	2,30

N° 60 $(O_3) = 2,27$ Torr $(O_2) = 0,01$ Torr
 $(He) = 600,1$ Torr
 $S_o = 211,2$ $R_o = 0,73$
 $I_o = 6,00 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min. $^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	7,26	-	-	-	-	-
14	6,40	2,21	0,11	186,0	5,21	5,45
29	5,56	2,07	0,30	188,2	5,45	5,01
44	4,99	1,95	0,49	184,2	4,35	4,61
60	4,47	1,84	0,65	187,4	4,15	4,29
77	3,96	1,72	0,82	199,0	4,14	3,96
96	3,54	1,60	0,99	194,4	3,60	3,64
116	3,18	1,50	1,16	189,0	3,45	3,36
138	2,86	1,39	1,32	181,6	3,32	3,10
161	2,59	1,28	1,47	182,9	3,05	2,85

N° 115

 $(O_3) = 0,89$ Torr $(O_2) = 5,5$ Torr $(He) = 703,3$ Torr $S_o = 205,9$ $R_o = 2,23$ $I_o = 8,32 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	5,48	-	-	-	-	-
30	5,21	0,85	5,55	200,9	0,95	0,94
70	4,86	0,80	5,64	198,1	1,03	0,89
120	4,52	0,73	5,74	202,3	0,89	0,82
180	4,16	0,65	5,86	212,9	0,87	0,74
270	3,79	0,56	5,99	225,8	0,68	0,65

N° 116

 $(O_3) = 1,19$ Torr $(O_2) = 5,1$ Torr $(He) = 701,9$ Torr $S_o = 201,5$ $R_o = 2,19$ $I_o = 8,21 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	7,38	-	-	-	-	-
35	6,64	1,14	5,23	192,2	1,50	1,20
80	6,03	1,04	5,38	196,1	1,09	1,10
145	5,41	0,94	5,53	202,5	0,87	1,01
220	4,75	0,82	5,71	215,4	0,92	0,90
310	4,22	0,69	5,89	216,0	0,78	0,77

N° 117

 $(O_3) = 1,14 \text{ Torr}$ $(O_2) = 5,2 \text{ Torr}$ $(He) = 702,3 \text{ Torr}$ $S_o = 206,3$ $R_o = 2,12$ $I_o = 7,84 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,79	-	-	-	-	-
40	6,26	1,10	5,27	201,6	1,05	1,16
95	5,48	0,99	5,43	196,3	1,36	1,06
155	4,86	0,87	5,62	225,4	1,05	0,95
220	4,41	0,76	5,78	221,3	0,87	0,84
300	3,90	0,65	5,94	233,9	0,93	0,74

N° 118

 $(O_3) = 1,07$ Torr $(O_2) = 6,5$ Torr $(He) = 695,4$ Torr $S_o = 208,8$ $R_o = 2,14$ $I_o = 7,89 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_1	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,38	-	-	-	-	-
65	5,58	1,00	6,65	207,1	1,10	0,93
140	4,93	0,88	6,84	222,7	0,88	0,83
215	4,49	0,77	7,00	230,7	0,69	0,74
300	4,06	0,68	7,14	224,1	0,74	0,66

N° 119

 $(O_3) = 1,17$ Torr $(O_2) = 4,3$ Torr $(He) = 702,3$ Torr $S_0 = 205,8$ $R_0 = 1,92$ $I_0 = 8,03 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,32	-	-	-	-	-
40	5,66	1,12	4,39	201,9	1,38	1,33
85	5,11	1,01	4,55	203,7	1,19	1,22
145	4,60	0,91	4,70	194,2	1,01	1,11
210	4,14	0,81	4,86	209,4	0,94	1,00
275	3,75	0,71	5,01	219,5	0,92	0,89

N° 120 (O₃) = 1,18 Torr (O₂) = 4,0 Torr
 (He) = 703,2 Torr
 S_o = 195,9 R_o = 1,95
 I_o = 7,80 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,48	-	-	-	-	-
35	5,84	1,13	4,11	191,7	1,52	1,39
80	5,28	1,03	4,26	195,0	1,19	1,28
130	4,72	0,92	4,41	206,0	1,20	1,16
185	4,35	0,83	4,56	208,3	0,83	1,06
250	3,95	0,74	4,69	208,8	0,89	0,96
325	3,58	0,64	4,83	211,1	0,85	0,85

N° 121

 $(O_3) = 1,12 \text{ Torr}$ $(O_2) = 4,3 \text{ Torr}$ $(He) = 706,1 \text{ Torr}$ $S_o = 204,1$ $R_o = 2,14$ $I_o = 8,33 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,75	-	-	-	-	-
90	5,24	1,00	4,50	207,3	1,39	1,21
145	4,69	0,82	4,77	207,0	1,11	1,02
210	4,26	0,71	4,92	202,8	0,91	0,90
285	3,87	0,61	5,06	208,6	0,83	0,79

N° 122

 $(O_3) = 1,14$ Torr $(O_2) = 4,0$ torr $(He) = 702,8$ Torr $S_o = 210,4$ $R_o = 2,18$ $I_o = 7,74 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min. $^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	7,04	-	-	-	-	-
45	6,18	1,09	4,16	211,2	1,49	1,35
95	5,49	0,95	4,34	211,6	1,29	1,20
155	4,83	0,84	4,53	208,4	1,28	1,07
220	4,38	0,72	4,69	210,6	0,98	0,94
295	3,97	0,62	4,80	217,0	0,91	0,87

N° 123

 $(O_3) = 1,18 \text{ Torr}$ $(O_2) = 3,6 \text{ Torr}$ $(He) = 705,2 \text{ Torr}$ $S_o = 205,7$ $R_o = 2,09$ $I_o = 8,21 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,95	-	-	-	-	-
40	6,15	1,12	3,74	197,6	1,52	1,47
85	5,52	1,01	3,91	188,5	1,33	1,34
140	4,89	0,89	4,08	196,4	1,25	1,20
200	4,39	0,78	4,25	198,9	1,11	1,07
265	4,00	0,67	4,40	193,0	0,98	0,94
330	3,74	0,60	4,52	201,1	0,74	0,85

N^o 124 (O₃) = 1,15 Torr (O₂) = 3,6 Torr
 (He) = 702,7 Torr
 S₀ = 200,0 R₀ = 2,14
 I₀ = 8,20 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R ₁	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,92	-	-	-	-	-
40	6,12	1,09	3,70	196,3	1,52	1,46
82	5,53	0,98	3,87	188,6	1,31	1,32
103	5,31	0,91	3,97	188,0	1,11	1,24
153	4,82	0,84	4,07	187,1	1,16	1,16
208	4,36	0,74	4,21	193,4	1,14	1,04
268	3,98	0,64	4,35	197,8	1,01	0,91

N° 140

 $(O_3) = 1,13 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$ $(SF_6) = 299,1 \text{ Torr}$ $S_o = 204,2$ $R_o = 1,87$ $I_o = 7,74 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,89	-	-	-	-	-
43	4,40	0,99	0,23	207,3	3,66	3,48
67	4,06	0,80	0,50	191,0	2,20	2,29
91	3,80	0,73	0,60	196,4	1,87	2,00
120	3,55	0,64	0,73	202,5	1,83	1,69
156	3,23	0,55	0,86	209,2	1,79	1,44
213	2,96	0,47	0,99	207,7	1,28	1,22

N^o 143 (O₃) = 1,00 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (SF₆) = 299,0 Torr
 S₀ = 206,5 R₀ = 2,06
 I₀ = 7,85 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	5,72	-	-	-	-	-
13	5,18	0,95	0,08	194,8	4,41	4,58
30	4,69	0,85	0,24	194,8	3,60	3,24
48	4,38	0,77	0,35	194,7	2,49	2,66
71	4,06	0,69	0,47	199,3	2,24	2,20
97	3,77	0,61	0,57	208,2	2,00	1,88
129	3,48	0,54	0,69	206,7	1,95	1,60
165	3,24	0,46	0,80	199,6	1,77	1,36
208	3,00	0,39	0,92	200,4	1,80	1,15

N^o 149 (O₃) = 1,07 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (SF₆) = 301,0 Torr
 S₀ = 196,4 R₀ = 2,05
 I₀ = 7,59 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R ₁	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _g	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,08	-	-	-	-	-
13	5,46	1,02	0,09	196,1	4,53	4,53
26	5,05	0,92	0,23	190,7	3,55	3,39
42	4,70	0,85	0,34	183,6	2,90	2,80
61	4,36	0,78	0,46	183,2	2,70	2,35
84	4,06	0,71	0,56	188,6	2,18	2,04
113	3,75	0,64	0,68	183,3	2,14	1,75

N° 161 $(O_3) = 1,11$ Torr $(O_2) = 0,01$ Torr
 $(SF_6) = 289,6$ Torr
 $S_o = 202,7$ $R_o = 2,20$
 $I_o = 8,53 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,69	-	-	-	-	-
13	5,92	1,05	0,10	204,1	4,50	4,50
29	5,36	0,94	0,26	206,8	3,12	3,31
50	4,79	0,83	0,42	204,3	2,92	2,57
75	4,35	0,73	0,58	200,8	2,33	2,06
105	3,97	0,63	0,72	204,4	1,98	1,72
143	3,68	0,55	0,85	203,2	1,44	1,47

N^o 162 (O₃) = 1,10 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (SF₆) = 299,4 Torr
 S₀ = 213,6 R₀ = 2,13
 I₀ = 8,99 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,66	-	-	-	-	-
13	5,87	1,04	0,10	209,6	4,52	4,46
28	5,38	0,93	0,26	205,5	2,92	3,25
47	4,89	0,83	0,40	204,5	2,69	2,59
71	4,40	0,73	0,55	209,3	2,49	2,10
101	4,01	0,63	0,70	209,5	1,91	1,71
136	3,67	0,55	0,84	205,1	1,78	1,45

N° 163

 $(O_3) = 1,09$ Torr $(O_2) = 0,01$ Torr $(SF_6) = 299,5$ Torr $S_o = 208,7$ $R_o = 2,18$ $I_o = 8,78 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min. $^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,59	-	-	-	-	-
13	5,86	1,03	0,10	209,8	4,21	4,45
20	5,30	0,92	0,25	209,2	2,94	3,29
41	4,76	0,81	0,41	208,5	2,73	2,53
66	4,35	0,72	0,57	206,2	2,11	2,04
97	3,95	0,62	0,70	205,9	1,99	1,70
137	3,63	0,53	0,83	204,1	1,52	1,43

N° 164

 $(O_3) = 1,12 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$ $(SF_6) = 302,7 \text{ Torr}$ $S_o = 211,1$ $R_o = 2,17$ $I_o = 8,89 \times 10^{15} \text{ cuantos .min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,79	-	-	-	-	-
13	5,97	1,06	0,11	213,7	4,46	4,38
30	5,33	0,93	0,28	212,8	3,23	3,15
51	4,82	0,83	0,44	206,8	2,55	2,46
77	4,40	0,74	0,59	205,5	2,02	2,02
109	3,94	0,64	0,74	204,6	2,20	1,67
149	3,62	0,54	0,88	202,3	1,53	1,40

N^o 165

$(O_3) = 1,12 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$
 $(SF_6) = 299,0 \text{ Torr}$
 $S_o = 208,8$ $R_o = 2,22$
 $I_o = 8,95 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,91	-	-	-	-	-
13	6,09	1,06	0,10	210,6	4,37	4,48
30	5,40	0,94	0,29	210,8	3,40	3,13
51	4,82	0,82	0,46	207,4	2,85	2,41
77	4,36	0,72	0,62	211,2	2,18	1,95
109	3,90	0,61	0,78	214,4	2,15	1,60
149	3,57	0,52	0,94	205,7	1,62	1,33

N^o 167 (O₃) = 1,11 Torr (O₂) = 0,01 Torr
 (SF₆) = 302,3 Torr
 S₀ = 213,2 R₀ = 2,16
 I₀ = 8,85 x 10¹⁵ cuantos . min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R _i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S _e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,69	-	-	-	-	-
14	5,34	1,04	0,11	218,8	4,36	4,36
32	5,22	0,92	0,29	208,5	3,15	3,09
54	4,73	0,82	0,44	198,9	2,55	2,45
81	4,34	0,73	0,58	196,2	1,97	2,02
114	3,93	0,63	0,72	198,8	2,01	1,68
155	3,62	0,54	0,86	210,2	1,41	1,42

N° 168 $(O_3) = 1,06$ Torr $(O_2) = 0,01$ Torr
 $(SF_6) = 298,8$ Torr
 $S_o = 204,5$ $R_o = 2,15$
 $I_o = 8,70 \times 10^{15}$ cuantos \cdot min.⁻¹

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
0	6,35	-	-	-	-	-
14	5,63	1,00	0,10	200,6	4,20	4,43
33	4,95	0,88	0,29	205,1	3,48	3,05
55	4,53	0,77	0,45	209,5	2,19	2,37
82	4,15	0,68	0,58	210,1	1,89	1,96

N° 166

 $(O_3) = 1,11 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$ $(SF_6) = 302,7 \text{ Torr}$ $S_o = 218,2$ $R_o = 2,22$ $I_o = 8,90 \times 10^{15} \text{ cuantos} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,88	-	-	-	-	-
14	6,04	1,05	0,11	215,7	4,31	4,37
31	5,41	0,93	0,28	213,8	3,23	3,15
54	4,82	0,81	0,45	213,9	2,70	2,41
80	4,34	0,71	0,61	213,9	2,37	1,95
115	3,89	0,61	0,77	213,2	2,06	1,60
155	3,55	0,50	0,92	210,1	1,73	1,31

N° 199

 $(O_3) = 1,11 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,01 \text{ Torr}$ $(SF_6) = 302,2 \text{ Torr}$ $S_0 = 194,1$ $R_0 = 2,17$ $I_0 = 8,17 \times 10^{15} \text{ cuentas} \cdot \text{min.}^{-1}$

$\Sigma \Delta t$	R_i	\bar{O}_3	\bar{O}_2	S_e	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
0	6,70	-	-	-	-	-
13	5,86	1,04	0,11	210,2	4,77	4,36
30	5,38	0,94	0,27	194,4	2,66	3,21
52	4,93	0,86	0,40	188,8	2,29	2,62
76	4,55	0,77	0,53	188,0	2,06	2,17
103	4,24	0,66	0,64	183,1	1,77	1,83

APENDICE VI.DETALLE DE LOS ENSAYOS MEDIDOS POR EL METODO MANOMETRICO A 313 nm.

En las tablas que se presentan a continuación se muestran en detalle algunos de los ensayos realizados a 313 nm medidos por el método manométrico. Los términos N^0 , (O_3) , (O_2) , $\Sigma\Delta p$, \bar{O}_3 , \bar{O}_2 , A_e y Φ_{exp} tienen los mismos significados que a 253,7 nm (Apéndice IV). I_{abs} es la fracción de luz absorbida por el O_3 calculada con la ecuación (XIII). La eficiencia cuántica Φ_{calc} se calculó con la ecuación (R.II).

N° 10

 $(O_3) = 23,6 \text{ Torr}$ $(O_2) = 1,6 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	I_{abs}	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,4	21,2	5,6	0,573	0,382	4,12	4,25
4,8	16,4	12,4	0,773	0,302	3,87	4,03
7,2	11,6	19,6	1,080	0,218	3,83	3,70

N° 11

 $(O_3) = 25,2 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,1 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	I_{abs}	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,8	22,4	4,3	0,626	0,401	4,19	4,29
5,2	17,2	12,1	0,747	0,316	3,82	4,05
7,6	12,4	19,3	1,005	0,232	3,87	3,73

N^o 12 $(O_3) = 23,9$ Torr $(O_2) = 0,1$ Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	A_e	I_{abs}	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,7	21,2	4,1	0,594	0,382	4,47	4,29
4,7	16,5	11,2	0,634	0,304	3,90	4,07
7,1	12,1	18,0	1,053	0,227	3,78	3,78

N^o 13 $(O_3) = 25,4$ Torr $(O_2) = 0,1$ Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	A_e	$I_{abs.}$	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,8	22,6	4,3	0,613	0,405	4,24	4,29
5,3	17,3	12,3	0,726	0,317	4,08	4,04
7,8	12,3	19,8	1,070	0,320	3,82	3,71

N^o 14 $(O_3) = 25,9$ Torr $(O_2) = 0,1$ Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	I_{abs}	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,8	23,1	3,4	0,608	0,394	4,33	4,31
5,3	17,8	12,5	0,692	0,326	4,17	4,05
7,8	12,8	19,7	1,069	0,239	3,68	3,72

N^o 16 $(O_3) = 26,2$ Torr $(O_2) = 0,1$ Torr

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	$I_{abs.}$	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,3	23,9	3,5	0,471	0,425	4,32	4,31
5,3	18,6	11,5	0,813	0,339	4,09	4,07
7,4	13,5	19,1	0,824	0,252	3,80	3,76

N° 17

 $(O_3) = 26,8 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,1 \text{ Torr}$

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	I_{abs}	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,3	24,5	3,5	0,450	0,434	4,43	4,31
4,4	20,1	10,1	0,523	0,364	4,15	4,12
6,9	15,5	17,1	0,854	0,287	3,84	3,86

N° 19

 $(O_3) = 24,5 \text{ Torr}$ $(O_2) = 1,0 \text{ Torr}$

$\Sigma\Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	$I_{\text{abs.}}$	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,0	22,5	4,0	0,451	0,403	4,14	4,30
4,3	18,2	11,4	0,653	0,333	3,98	4,07
6,4	13,8	17,0	0,811	0,257	3,79	3,84

N^o 21 $(O_3) = 22,1 \text{ Torr}$ $(O_2) = 5,8 \text{ Torr}$

$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	I_{abs}	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,2	19,9	9,1	0,559	0,361	4,10	4,15
4,9	15,0	16,4	0,916	0,278	3,99	3,88
6,9	10,3	23,5	1,041	0,194	3,72	3,49

N^o 22 $(O_3) = 28,7 \text{ Torr}$ $(O_2) = 1,3 \text{ Torr}$

$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	$I_{\text{abs.}}$	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,5	26,2	5,0	0,482	0,460	4,24	4,27
5,0	21,2	12,3	0,607	0,382	4,05	4,06
7,6	16,1	20,2	0,860	0,297	3,83	3,75

N^o 23 $(O_3) = 27,7 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,7 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	I_{abs}	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,3	25,4	4,1	0,459	0,448	4,21	4,30
4,7	20,7	11,2	0,609	0,374	3,96	4,09
6,9	16,1	18,1	0,728	0,297	3,83	3,83

N^o 24 $(O_3) = 27,3 \text{ Torr}$ $(O_2) = 0,4 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta P$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	$I_{abs.}$	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,3	25,0	3,8	0,464	0,442	4,22	4,30
5,2	19,8	11,6	0,710	0,359	4,28	4,07
7,3	14,8	19,1	0,763	0,274	3,78	3,78

N° 25

 $(O_3) = 26,5 \text{ Torr}$ $(O_2) = 1,0 \text{ Torr}$

$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	I_{obs}	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,2	24,3	4,3	0,450	0,431	4,27	4,29
5,8	18,5	13,0	1,032	0,338	3,88	4,02
8,3	12,4	21,2	1,061	0,232	3,82	3,65

N° 26

 $(O_3) = 27,0 \text{ Torr}$ $(O_2) = 1,0 \text{ Torr}$

$\Sigma\Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	Λ_e	$I_{\text{abs.}}$	$\Phi_{\text{exp.}}$	$\Phi_{\text{calc.}}$
2,2	24,8	4,3	0,438	0,439	4,30	4,29
4,8	20,0	11,5	0,660	0,362	4,09	4,08
7,6	14,6	19,6	1,045	0,271	3,72	3,75

N° 27

 $(O_3) = 24,5 \text{ Torr}$ $(O_2) = 1,6 \text{ Torr}$

$\Sigma \Delta p$	\bar{O}_3	\bar{O}_2	A_e	I_{abs}	$\Phi_{exp.}$	$\Phi_{calc.}$
2,2	22,3	4,9	0,486	0,400	4,26	4,27
5,0	17,3	12,4	0,809	0,317	4,11	4,04
7,4	12,1	20,5	1,031	0,227	3,86	3,67

REFERENCIAS.

1. Nicolet M., Rev.Geophys.Space Phys., 13, 593 (1975).
2. Glissman A. y Schumacher H.J., Z.Physik.Chem.NF, 21B, 323 (1933).
3. Benson S.W. y Axworthy Jr. A.E., J.Chem.Phys., 26, 1718 (1957).
4. Kistiakowsky C.B., Z.Physik.Chem., B117, 337 (1925).
5. Schumacher H.J., J.Am.Chem.Soc., 52, 2377 (1930).
6. Castellano E. y Schumacher H.J., Z.Physik.Chem.NF, 34, 198 (1962).
7. Castellano E. y Schumacher H.J., Chem.Phys.Lett., 13, 625 (1972).
8. Castellano E. y Schumacher H.J., Z.Physik.Chem.NF, 83, 54 (1973).
9. Von Ellenrieder G., Castellano E. y Schumacher H.J., Chem.Phys.Lett., 9, 152 (1971).
10. Von Ellenrieder G., Castellano E. y Schumacher H.J., Z.Physik.Chem.NF, 76, 240 (1971).
11. Castellano E. y Schumacher H.J., Z.Physik.Chem.NF, 65, 62 (1969).
12. Castellano E. y Schumacher H.J., Z.Physik.Chem.NF, 76, 258 (1971).
13. Castellano E. y Schumacher H.J., Anales Asoc.Quím.Argentina, 63, 9 (1975).

14. Hatchard C.G. y Parker C.A., Proc.Roy.Soc.(London), A235, 518 (1956).
15. Inn E.C.Y. y Tanaka Y., J.Opt.Soc.Am., 43, 870 (1953).
16. Inn E.C.Y. y Tanaka Y., "Ozone Chemistry and Technology" Am.Chem.Soc. Advances in Chemical Series N° 21, 263 (1959).
17. Bowman W.D. y Demas J.N., J.Phys.Chem., 80, 2434 (1976).
18. Noyes Jr. W.A. y Leighton P.A., "The Photochemistry of Gases" Reinhold Publishing Corp., New York, 1941. Cap. 2.
19. Müller K.L y Schumacher H.J., Z.Physik.Chem., B35, 285 (1937).
20. Castellano E. y Schumacher H.J., Anales Asoc.Quím.Argentina, 49, 109 (1961).
21. Bergamin N.R., Tesis, Fac. de Quím. y Farm., Univ.Nac. de La Plata, 1961.
22. Luckiesh M. J.Opt.Soc.Am., 19, 1 (1929).
23. Schumacher H.J., Anales Asoc.Quím.Argentina, 41, 198 (1953).
24. Bauer S.H., "Química Inorgánica Preparativa", Reverté, Barcelona 1958. Sección 6^a.
25. Schumacher H.J. y Sprenger G., Z.Physik.Chem., 2, 267 (1929).
26. Koller L.R., "Ultraviolet Radiation", Second Ed., John Wiley & Sons, New York, 1965. Cap. 6.
27. Madden R.P., Canfield L.R. y Hass G., J.Opt.Soc.Am., 53, 620 (1963).
28. Meehan E.J., "Treatise on Analytical Chemistry", Kolthoff I. M. y Elving P.J., Ed. Part 1. Vol. 5, John Wiley & Sons,

- Inc New York, 1964. Cap. 54.
29. Hardy A.C. y Young F.M., J.Opt.Soc.Am., 39, 365 (1949).
 30. Eberhardt W.H., J.Opt.Soc.Am., 40, 172 (1950).
 31. Brodersen S., J.Opt.Soc.Am., 44, 22 (1954).
 32. Burke R.W., Deardorff E.R. y Menis O.J., Res.Nat.Bur.Stand. (U.S.), 76A, 469 (1972).
 33. Sanders C.L., J.Res.Nat.Bur.Stand.(U.S.), 76A, 437 (1972).
 34. Mielenz K.D. y Eckerle K.L., Appl.Opt., 11, 2294 (1972).
 35. Vandenbelt J.M., J.Opt.Soc.Am., 50, 24 (1960).
 36. Milazzo G., Caroli S., Palumbo-Doretta M. y Violante N., Anal.Chem., 49, 711 (1977).
 37. Calvert J.G y Pitts Jr. J.N., "Photochemistry", John Wiley & Sons, Inc. 1966. Cap. 7.
 38. Hay P.J. y Goddard III W.A., Chem.Phys.Lett., 14, 16 (1972).
 39. McGrath W.D. y Norrish R.G.W., Nature, 182, 235 (1958).
 40. McGrath W.D. y Norrish R.G.W., Proc.Roy.Soc.(London), A254, 317 (1960).
 41. DeMore W.B. y Raper O.F., J.Chem.Phys., 37, 2048 (1962).
 42. DeMore W.B. y Raper O.F., J.Chem.Phys., 44, 1780 (1966).
 43. Gilpin R., Schiff H.I. y Welge K.H., J.Chem.Phys., 55, 1087 (1971).
 44. Gauthier M. y Snelling D.R., Chem.Phys.Lett., 5, 93 (1970).
 45. Kajimoto O. y Cvetanovic R.J., Int.J.Chem.Kinet., 11, 605 (1979).

46. Fairchild P.W. y Lee E.K.C., Chem.Phys.Lett., 60, 36 (1978).
47. Fairchild C.E., Stone E.J y Lawrence G.M., J.Chem.Phys., 69, 3632 (1978).
48. Sparks R.K., Carlson L.R., Shobatake K. Kowalczyk M.L. y Lee Y.T., J.Chem.Phys., 72, 1401 (1980).
49. Brock J.C. y Watson R.T., Chem.Phys.Lett., 71, 371 (1980).
50. Animoto S.T., Force A.P., Wiesenfeld J.R. y Young R.H., J.Chem.Phys., 73, 1244 (1980).
51. Hampson R.F., "Chemical Kinetic and Photochemical Data Sheets for Atmospheric Reactions" U.S. Department of Transportation Office of Enviroment and Energy High Altitude Pollution Program. Washington, D.C., 20591. Report N^o FAA-EE-80-17, 1980.
52. Norrish R.G. y Wayne R.P., Proc.Roy.Soc., A288, 200 (1965).
53. Jones I.T.N., y Wayne R.P., Proc.Roy.Soc., A319, 273 (1970).
54. Jones I.T.N. y Wayne R.P., J.Chem.Phys., 51, 3617 (1969).
55. Webster III H. y Bair E.J., J.Chem.Phys., 53, 4532 (1970).
56. Baiamonte V.D., Hartshorn L.G. y Bair E.J., J.Chem.Phys., 55, 3617 (1971).
57. Webster III H. y Bair E.J., J.Chem.Phys., 57, 3802 (1972).
58. Giachardi D.J. y Wayne R.P., Proc.Roy.Soc.(London), A333, 131 (1972).
59. Animoto S.T., Force A.P. y Wiesenfeld J.R., Chem.Phys.Lett., 60, 40 (1978).
60. Hay P.J. y Dunning Jr. T.H., J.Chem.Phys., 67, 2290 (1977).

61. Arnold I. y Comes F.J., Chem.Phys., 47, 125 (1980).
62. Wine P.H. y Ravishankava A.R., Chem.Phys.Lett., 77, 103 (1981).
63. McNeal R.J. y Cook G.R., J.Chem.Phys., 47, 5385 (1967).
64. Wayne R.P. y Pitts Jr. J.N., J.Chem.Phys., 50, 3644 (1969).
65. Clark I.D., Jones I.T.N. y Wayne R.P., Proc.Roy.Soc.(London), A317, 407 (1970).
66. Clyne M.A.A., Thrush B.A. y Wayne R.P., Nature, Lond. 199, 1057 (1963).
67. Badger R.M., Wright A.C. y Whitlock R.F., J.Chem.Phys., 43, 4345 (1965).
68. Wiese W.L., Smith M.W. y Glennon B.M., "Atomic Transition Probabilities" Natl.Stand.Ref.Data Ser.Nat.Bur.Stand.(U.S.), 4, (1966).
69. Preston K.F. y Cvetanovic R.J., J.Chem.Phys., 45, 2888 (1966)
70. Donovan R.J., Husain D. y Kirsch L.J., Trans.Faraday Soc., 66, 2551 (1970).
71. Yamakazi H., Can.J.Chem., 48, 3269 (1970).
72. Davidson J.A., Schiff H.J., Brown T.J. y Howard C.J., J.Chem.Phys., 69, 1216 (1978).
73. Heidner III R.F. y Husain D., Int.J.Chem.Kinet., 6, 77 (1974)
74. Donovan R.J. y Husain D., Chem.Rev., 70, 489 (1970).
75. Slinger T.G. y Black G., J.Chem.Phys., 60, 468 (1974).
76. Izod T.P.J. y Wayne R.P., ChemPhys.Lett., 4, 208 (1969).
77. Young R.A. y Black G., J.Chem.Phys., 47, 2311 (1967).

78. Snelling D.R. y Gauthier M., Chem.Phys.Lett., 2, 254 (1971).
79. Lee L.C. y Slinger T.G., J.Chem.Phys., 69, 4053 (1978).
80. Wallace L. y Huntten D.M., J.Geophys.Res., 73, 4813 (1968).
81. Izod T.P.J. y Wayne R.P., Proc.Roy.Soc., A308, 81 (1968).
82. Snelling D.R., Can.J.Chem., 52, 257 (1974).
83. Slinger T.G. y Black G., J.Chem.Phys., 70, 3434 (1979).
84. Amimoto S.T. y Wiesenfeld J.R., J.Chem.Phys., 72, 3899 (1980).
85. Young R.A. y Sharpless R.L., J.Geophys.Res., 67, 3871 (1962).
86. Young R.A. y Sharpless R.L., J.Chem.Phys., 39, 1071 (1963).
87. Clyne M.A.A., Thrush B.A. y Wayne R.P., J.Photochem.Photo-biol., 4, 957 (1965).
88. Benson S.W. y Axworthy A.E., J.Chem.Phys., 42, 2614 (1965).
89. McCrumb J.L. y Kaufman F., J.Chem.Phys., 57, 1270 (1972).
90. McGrath W.D. y Norrish R.G.W., Proc.Roy.Soc., A242, 265 (1957).
91. Jones W.M. y Davidson N., J.Am.Chem.Soc., 84, 2868 (1962).
92. Washida N., Akimoto H. y Okuda M., Bull.Chem.Soc.Jpn., 53, 3496 (1980).
93. Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Kerr J.A., Troe J. y Watson R.T., "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry", J.Phys.Chem.Ref.Data, 9, 295 (1980).
94. Hochanadel C.J., Gornley J.A. y Bolyle J.W., J.Chem.Phys., 48, 2416 (1968).
95. Riley J.F. y Cahill R.W., J.Chem.Phys., 52, 3297 (1970).

96. Bevan P.L.T. y Johnson G.R.A., J.Chem.Soc.Faraday Trans.I, 69, 216 (1973).
97. Van Rosenberg Jr. C.W. y Trainor D.W., J.Chem.Phys., 61, 2442 (1974).
98. Van Rosenberg Jr. C.W. y Trainor D.W., J.Chem.Phys., 63, 5348 (1975).
99. Kleindienst T., Locker J.R. y Bair E.J., J.Photochem., 12, 67 (1980).
100. Kleindienst T., Burkholder J.B. y Bair E.J., Chem.Phys.Lett., 70, 117 (1980).
101. McDade J.C. y McGrath W.D., Chem.Phys.Lett., 73, 413 (1980).
102. Wilson Jr. C.W. y Hopper D.G., J.Chem.Phys., 74, 595 (1981).
103. Baulch D.L., Drysdale D.D., Duxbury J. y Grant S.J., "Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions", Vol. 3. Butterworths, London-Boston, 1976.
104. NASA (1979). Recommendations of the NASA Panel for Data Evaluation published in NASA RP 1049 "The Stratosphere : Present and Future", R.D. Hudson y E.I. Reed, Editors, Dec. 1979 (Report of the June 1979 Hapers Ferry Workskep.
105. Tkachenko S.N., Zhuravlev V.E., Popovich M.P., Zhitnev Yu N. y Filippov Yu N., Russian J.Phys.Chem., 54, 1304 (1980).
106. Donovan R.J., "Progress in Reaction Kinetics", 10, 253 (1979).
107. Thunemann K.H., Peyerimhoff S.D. y Buenker R.J., J.Mol.Spectr 70, 432 (1978).

108. Swanson N. y Celotta R.J., Phys.Rev.Lett., 35, 783 (1975).
109. Force A.P. y Wiesenfeld J.R., J.Phys.Chem., 85, 782 (1981).
110. Schofield K., J.Photochem., 9, 55 (1978).
111. Findlay F.D. y Snelling D.R., J.Chem.Phys., 55, 545 (1971).
112. Tully J.C., J.Chem.Phys., 61, 61 (1974).
113. Kaufman F. y Kelso J.R., J.Chem.Phys., 46, 4541 (1967).
114. Endo H., Glänser K. y Troe J., J.Phys.Chem., 83, 2083 (1979).
115. Johnson H.S., "Gas Phase Reaction Kinetics of Neutral Oxygen Species". National Bureau of Standards NSRDS-NBS 20, (1968).
116. Brand J.C.D., Cross K.J. y Hoy A.R., Can.J.Phys., 56, 327 (1978).
117. Stull D.R. y Prophet H. eds. JANAF Thermochemical Tables, NSRDS-NBS 37 (National Bureau of Standards, Washington, (1971)).
118. Taube H., Trans.Faraday Soc. 53, 656. (1957).
119. Simonaitis R., Braslavsky S., Heicklen J. y Nicolet M., Chem.Phys.Lett., 19, 601 (1973).
120. Lin C.L. y DeMore W.B., J.Photochem., 2, 161 (1973).
121. Martin D., Girman J. y Johnson H.S., 167 th. A.C.S. National Meeting, Los Angeles (1974).
122. Kuis S., Simonaitis R. y Heicklen J., J.Geophys.Res., 80, 1328 (1975).
123. Moortgat G.K. y Warneck P., Z.Naturforsch., 30a, 835. (1975).

124. Kajimoto O. y Cvetanovic R.J., Chem.Phys.Lett., 37, 533 (1976).
125. Philen D.L., Watson R.T. y Davis D.D., J.Chem.Pys., 67, 3316 (1977).
126. Arnold I., Comes F.J. y Moortgat G.K., Chem.Phys., 24, 211 (1977).
127. Brock J.C. y Watson R.T., Chem.Phys., 46, 477 (1980).
128. Collins R.J. y Husain D., J.Photochem., 1, 481 (1973).
129. Fitzimmons R.V. y Bair E.J., J.Chem.Phys., 40, 451 (1964).
130. Klais O. y Laufer A.H., J.Chem.Phys., 73, 2696 (1980).
131. Schofield K., J.Phys.Chem.Ref.Data, 8, 723 (1979).
132. Slinger T.G., J.Chem.Phys., 63, 4779 (1978).
133. Kenner R.D., Ogryzlo E.A. y Turley S., J.Photochem., 10, 199 (1979).
134. Kenner R.D. y Ogryzlo E.A., J.Photochem., 12, 501 (1980).

Acta N° 573 -

- En lo fecho se reunió el Jurado para dictaminar sobre el Trabajo de tesis presentado por el ex-alumno de lo carrera de Doctores en Ciencias Químicas (orientación Fisicoquímica), señor Carlos Jorge Coto, titulado: "Estudios de la Descomposición Fotoquímica del Ozono", tema oportunamente aprobado. -

- Habiendo analizado el Trabajo, se procedió a dictaminar la nota que el mismo merece, resolviéndose por unanimidad del Jurado aprobarlo y calificarlo con la nota de sobresaliente diez (10) y felicitaciones.

Hecho el día 28 de Diciembre de 1981 -

Presentes: Dr. Hans J. Schunzler
Dr. Juan Dicre
Dr. Rubén Figueri
Dr. Edgardo Haedli
Dr. Walter Orsica

W. Schunzler

Edgardo Haedli

W. Schunzler

W. Schunzler