

MECANISMOS DE LA DESCOMPOSICIÓN DEL OZONO

Enrique Castellano

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA),
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Resumen

Esta disertación resume la parte más significativa de la información disponible respecto de los mecanismos de la descomposición térmica y fotoquímica del ozono, y de la identificación de los intermediarios. La interpretación de los resultados experimentales no requiere recurrir a reacciones en cadena.

El mecanismo de la descomposición térmica así como el de la fotólisis a 600 nm están bien establecidos. También el de la fotólisis a 253,7 nm, aún cuando, en este caso, se desconoce la identidad del O_2^* producido en la reacción $3) O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^*$. Se han aclarado muchas cuestiones referentes al proceso primario en la zona comprendida entre 300 y 320 nm pero subsisten algunas discrepancias. El mecanismo a 334 nm está sólidamente establecido desde el punto de vista cinético, pero la identificación del O_2^* generado en el proceso primario requerirá nuevas investigaciones.

Abstract

This is a brief survey on the ozone decomposition mechanisms and on the identity of the species involved. The information available allows to conclude that no chain reactions are needed to explain the experimental facts.

The mechanisms of the thermal and of the photochemical decomposition at 600 nm and at 253,7 nm are well established.

However, the O_2^* excited oxygen molecule identity produced at 253,7 nm in reaction $3) O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^*$ is uncertain. Much has been clarified on the quantum efficiency of the primary process in the fall-off region 300 to 320 nm but some discrepancies still remain. The mechanism at 334 nm is kinetically consistent but the identification of the O_2^* produced in the primary process requires additional investigations.

En lo que sigue me voy a ocupar, en forma sintética, de la cinética de la descomposición térmica y fotoquímica del ozono tratando de dar una idea de la evolución de nues-

tros conocimientos en el tema. Los estudios cinéticos sobre la descomposición del ozono tienen importancia por dos motivos.

Desde el punto de vista fisicoquímico, porque el ozono tiene una reducida energía de disociación lo que permite descomponerlo a temperaturas relativamente bajas y presenta además un amplio espectro para la absor-

Conferencia pronunciada en su incorporación como Académico Correspondiente en la ciudad de La Plata, el 27 de junio de 1997.

ción de radiaciones que abarca zonas del infrarrojo cercano, el visible y el ultravioleta. Esto lo torna interesante desde el punto de vista de la fotoquímica ya que el estado electrónico de los productos de la disociación que sigue a la absorción de un fotón, depende de la frecuencia de la radiación absorbida, lo que permite estudiar la reactividad de átomos y moléculas de oxígeno en distintos estados de excitación.

Desde el punto de vista práctico, por su participación fundamental en la química atmosférica, problema de candente actualidad.

La energía de disociación del ozono es $D_0(\text{O}_2\text{-O}) = 25,5$ kcal/mol. La reacción global de la descomposición $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ puede hacer pensar que se trata de una reacción sin mayores complicaciones experimentales. Sin embargo la experiencia muestra que el mecanismo por el cual transcurre es complicado. El manejo de ozono puro es delicado y requiere una técnica cuidadosa. Su descomposición es muy sensible frente a la presencia de impurezas por lo que aquellas partes de los aparatos que deben estar en contacto con ozono puro deben estar perfectamente limpias. Sólo así pueden obtenerse valores experimentales propios de la cinética de la reacción sin que contribuyan reacciones secundarias no controlables.

El espectro de absorción consiste en tres sistema de bandas. Las bandas de Chappuis entre 850 y 440 nm con débil absorción. Las de Huggins entre 360 y 300 nm con mayor absorción y las de Hartley entre 320 y 200 nm con absorción muy fuerte.

La absorción de estas radiaciones puede provocar la disociación $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$ en donde O y O_2 pueden estar en distintos estados electrónicos. En la Tabla I se dan los estados electrónicos posibles para los átomos y moléculas de oxígeno junto con las energías correspondientes. En la Tabla II se dan las energías de disociación del ozono en función del estado energético de los productos junto con la longitud de onda máxima necesaria para producirlos.

El mecanismo de la Tabla III explica en forma satisfactoria todos los hechos experimentales. O' , O_2' y O_2^* son especies excitadas capaces de descomponer ozono. M es cual-

quier molécula presente en el sistema que interviene en la forma indicada. Un análisis detallado para la reacción fotoquímica a 253,7 nm se encuentra en Cobos y otros [1983].

Los mecanismos de la descomposición térmica se han estudiado entre 70 y 110°C y los de la fotoquímica a temperatura ambiente y con longitudes de onda de 600, 334, 313, 253.7 nm. El mecanismo por sí solo no basta para identificar a los estados electrónicos intervinientes y se requieren técnicas especiales para su identificación. Sin embargo algo puede avanzarse cuando se consideran las energías puestas en juego en el proceso primario.

El primer mecanismo atómico-molecular para la descomposición térmica fue propuesto por Jahn [1906] con las reacciones 1), 9) y 10) suponiendo que 1) y 10) están en equilibrio térmico no perturbado por 9). Glissman y Schumacher [1933] realizaron un minucioso estudio de esta reacción y propusieron un mecanismo complejo que, además de las reacciones 1), 9) y 10), tenía incorporadas otras reacciones que conducían a una reacción en cadena. Benson y Axworthy [1957] reinvestigaron esta reacción recalculando todos los experimentos de Glissman y Schumacher. Llegaron a la conclusión de que con las reacciones 1), 9) y 10) se podían explicar todos los hechos experimentales suponiendo que 1) y 10) están en el límite de baja presión. Encontraron además para la energía de activación de 1) el valor 24 kcal/mol muy próximo a 25.5 kcal/mol, energía de disociación del ozono. Decidir sobre la existencia o no de cadenas pudo hacerse con el estudio de la descomposición fotoquímica a 600 nm. Kistiakowsky [1925] estudió la fotólisis en luz roja, obteniendo para la eficiencia cuántica de la reacción, ϕ , valores de hasta 2,8 moléc./hv lo que parecía demostrar la existencia de cadenas. Sus resultados mostraban una cierta dispersión lo que los tornaba poco concluyentes (Schumacher [1932]). Por ese motivo Castellano y Schumacher [1962] reinvestigaron cuidadosamente la reacción a 600 nm encontrando para la eficiencia cuántica de la descomposición un valor máximo de 2 moléc./hv. Sus resultados se interpretaron con las reacciones 1b), 9) y 10). En ausencia de oxígeno solamente operan las reacciones 1b) y 9) y la eficiencia cuántica

TABLA I

Átomos de oxígeno		Moléculas de oxígeno	
O ³ P	normal	$^3\Sigma_g^-$	normal
O ¹ D	45,3 kcal/atg	$^1\Delta_g^+$	22,5 kcal/mol
O ¹ S	96,6 kcal/atg	$^1\Sigma_g^+$	37,5 kcal/mol
		$^1\Sigma_u^+$	100 kcal/mol

TABLA II

Disociación				Energía (kcal/mol)	λ_{max} (nm)		
	O ₃	+	M	→	O + O ₂	25,5	térmica
A)	O ₃	+	hν	→	O + O ₂	25,5	1121,1
B)				→	O(¹ D) + O ₂	70,8	403,8
C)				→	O(¹ D) + O ₂ (¹ Δ _g)	93,3	306,4
D)				→	O + O ₂ (¹ Δ _g)	48,0	595,6
E)				→	O + O ₂ (¹ Σ _g ⁺)	63,0	453,8
F)				→	O(¹ D) + O ₂ (¹ Σ _g ⁺)	108,3	264,0

TABLA III

1)	O ₃	+	M	→	O + O ₂	+ M
1a)	O ₃	+	hν	→	O' + O ₂ '	
1b)	O ₃	+	hν	→	O + O ₂	
1c)	O ₃	+	hν	→	O + O ₂ '	
2a)	O'	+	O ₃	→	O ₂ + O ₂ *	
2b)	O'	+	O ₃	→	O ₂ + O	+ O
3)	O ₂ '	+	O ₃	→	2 O ₂	+ O
4a)	O ₂ *	+	O ₃	→	2 O ₂	+ O
4b)	O ₂ *	+	M	→	O ₂ + M	
6)	O'	+	M	→	O + M	
7a)	O'	+	O ₂	→	O + O ₂ "	
7b)	O'	+	O ₂	→	O + O ₂	
8a)	O ₂ "	+	O ₃	→	2 O ₂	+ O
8b)	O ₂ "	+	O ₃	→	O ₂	+ O ₃
9)	O	+	O ₃	→	2 O ₂	
10)	O	+	O ₂ + M	→	O ₃	+ M

tica es 2 moléc./hv. Se concluye así que en esta fotólisis quedan excluidas las cadenas. La radiación de 600 nm tiene una energía de 47,6 kcal/Einstein. De acuerdo con la Tabla II ésta energía alcanza para disociar el ozono pero es insuficiente para producir especies electróni-

camente excitadas. Queda un exceso de 22,1 kcal/mol que debe distribuirse entre los productos y éstos se forman en sus estados electrónicos normales. Moore y otros [1983] usando una técnica de espectroscopía Raman anti-Stokes (CARS) en la fotólisis del ozono entre

572 y 578 nm con una energía disponible de unas 49 kcal/E, observaron la formación de O_2 normal vibracionalmente excitado pero no tuvieron evidencias de la formación, energéticamente posible, de $O_2^1\Delta_g$ electrónicamente excitado.

Cuando se substituye la luz visible por luz ultravioleta se producen cambios notables en el comportamiento cinético del sistema. Como el ozono es la única especie que absorbe luz, los cambios observados deben tener su origen en cambios en el proceso primario. De acuerdo con la Tabla II, los procesos primarios energéticamente posibles dependen de la longitud de onda de la radiación de fotólisis.

Por razones de simplicidad conviene tratar primero la fotólisis a 253,7 nm y luego las correspondientes a 313 y 334 nm. Schumacher [1930] da un sumario de las investigaciones realizadas hasta esa fecha con un análisis de posibles mecanismos haciendo notar, entre otras consideraciones, que la fotólisis en ultravioleta se diferencia de la correspondiente en luz visible porque su eficiencia cuántica es mayor y aumenta en la presencia de vapor de agua. Heidt y Forbes [1934,1935] investigaron detalladamente la fotólisis a 208, 254, 280 y 313 nm entre 20 y 60°C. Encontraron para ϕ valores máximos cercanos a 6,7 moléc./hv para ozono seco y de hasta 139 moléc./hv para ozono húmedo, pero no formularon un mecanismo que los interpretara. Norrish y Wayne [1965] estudiaron la fotólisis a 253,7 nm y 25°C encontrando que la eficiencia cuántica era una función creciente de la presión de ozono siendo de 16,7 moléc./hv para 50 Torr de ozono y que aumentaba en presencia de agua. Valores mayores de 6 moléc./hv no pueden interpretarse con el mecanismo general. Ellenrieder y otros [1971], Lissi y Heicklen [1972] y Cobos y otros [1983] encontraron valores máximos cercanos a 5,7 moléc./hv independientes de la presión de ozono y sus resultados pueden interpretarse con el mecanismo general, reacciones 1) a 10) que en ausencia de oxígeno, reacciones 1a), 2a) o 2b), 3), 4a) y 9), prevé un máximo de 6 moléc./hv independiente de la presión de ozono y que puede ser inferior si se incorpora 1b). A esta longitud de onda le corresponde una energía de 112,7 kcal/E por lo que, energéticamente de acuerdo con la Tabla II, son posibles los

procesos C) y F) que requieren 93,3 y 108,3 kcal/mol respectivamente y que con el mecanismo son cinéticamente indistinguibles. Tampoco es posible decidir sobre la naturaleza de O_2^* formado en 2a) aunque se sabe que debe descomponer ozono. Hasta aquí lo que puede conocerse mediante la cinética clásica. Se trata ahora de caracterizar los productos del proceso primario. McGrath y Norrish [1958] observaron en la fotólisis flash de ozono en presencia de vapor de agua la formación de radicales OH. La reacción $O+H_2O \rightarrow 2OH$ es endotérmica en alrededor de 17 kcal/mol y, por lo tanto, muy lenta en condiciones ordinarias isotérmicas, mientras que con el átomo de oxígeno excitado O^1D es exotérmica en cerca de 29 kcal/mol, lo que explica en parte el distinto comportamiento del vapor de agua en la fotólisis en luz visible y en ultravioleta. Katakis y Taube [1962] fotolizando una mezcla gaseosa de O_3 y CO_2 con diferente composición isotópica observaron intercambio isotópico cuando se fotoliza a 253,7 nm, intercambio que no se producía con luz visible. De More y Raper [1962] fotolizaron una solución de ozono en nitrógeno líquido (77 K) variando la longitud de onda entre 248 y 334 nm y midiendo la formación de N_2O . Encontraron que la eficiencia cuántica de formación de este compuesto se mantenía constante entre 248 y cerca de 300 nm cayendo luego bruscamente entre esa longitud de onda y 320 nm. Los mismos autores [1966] midieron la eficiencia cuántica de producción de átomos de O^1D supuestamente formados en la fotólisis de ozono disuelto en argón líquido (87 K) a 253,7 nm y en las proximidades de 313 nm con resultados semejantes.

Estas son medidas indirectas que no caracterizan a la especie excitada. Gilpin y otros [1971] combinando la fotólisis del ozono con la espectroscopía de emisión resuelta en el tiempo midieron la fluorescencia a 630 nm característica de la transición $O^1D \rightarrow O^3P$ en tiempos más cortos que el correspondiente a colisiones entre los productos primarios y demás componentes del sistema. Heidner y otros [1972] midieron el O^1D generado en la fotólisis del ozono entre 200 y 320 nm por espectroscopía de absorción resuelta en el tiempo a 115,2 nm correspondiente a la transición $2^1D \rightarrow 3^1D$. Queda entonces establecido

que el átomo de oxígeno producido a 253,7 nm, reacción 1a), es el O¹D. La naturaleza del O₂¹ formado en la misma reacción fue establecida por Gauthier y Snelling [1971] quienes fotolizaron ozono a 253,7 nm en un sistema de flujo y midieron la fluorescencia a 1,27 mμ característica de la transición O₂(¹Δ_g) → O₂(³Σ_g⁻). Estudiaron además el efecto que sobre la fluorescencia tiene el agregado de distintos gases. Queda aclarado entonces que el proceso primario a 253,7 nm consiste principalmente en la reacción C) de la Tabla II.

Sin embargo, no son éstos los únicos productos que se forman en el proceso primario a 253,7 nm. Fairchild y otros [1978] y Sparks y otros [1980] midieron por espectroscopía de fotofragmentos, junto con la formación de O¹D y en ausencia de colisiones, la formación de O normal con una eficiencia cuántica de cerca de 0,1 át./hv. Brock y Watson [1980] fotolizaron ozono con un láser a 266 nm, y Greenblatt y otros [1983] lo hicieron con un láser a 248 nm. Ambos midieron la eficiencia cuántica de formación del O normal por fluorescencia de resonancia 3S → 2³P a 130 nm resuelta en el tiempo encontrando un valor de 0,12 át./hv. Amimoto y otros [1980] fotolizaron ozono con un láser a 248 nm y midieron la formación de O³P por absorción atómica a 130 nm resuelta en el tiempo encontrando valores semejantes a los anteriores. La formación de O normal iría acompañada por la de O₂ normal según la reacción A) de la Tabla II.

En la fotólisis a 313 nm Beretta y Schumacher [1932] y Jones y Wayne [1970] encontraron valores de φ > 4 moléc./hv y propusieron un mecanismo en cadena. Castellano y Schumacher [1969] obtuvieron un valor próximo a 6 moléc./hv que se reduce a cerca de 5 moléc./hv cuando se corrigen sus resultados por la distribución de energía de la luz empleada, Cobos y otros [1984]. Estos resultados se interpretan con las mismas reacciones que las del mecanismo a 253,7 nm con una participación mayor de la reacción 1b) o aún de la reacción 1c). Una conclusión importante es que aquí tampoco es necesario recurrir a reacciones en cadena. La radiación de 313 nm tiene una energía de 91,3 kcal/E y la reacción C) de la Tabla II requiere 93,3 kcal/mol mientras que la 1c) correspondiente a la

D) en la que no se conserva el spin requiere 48 kcal/mol. La reacción C) podría contribuir si se tiene en cuenta que la pequeña diferencia de energía entre la necesaria y la de la radiación podría ser aportada por la energía térmica del sistema.

Como hemos mencionado antes, la zona comprendida entre unos 300 y 320 nm es una de rápidos cambios en lo que se refiere a la producción de O¹D. Esta zona de transición tiene un considerable interés atmosférico porque el aumento de la intensidad de la radiación solar en esa zona compensa la disminución del coeficiente de absorción del ozono y entonces es posible la fotólisis en la tropósfera y en la baja estratósfera donde el O¹D puede iniciar una serie de reacciones con el vapor de agua y en la que participan compuestos de C, H, N, S, etc. Por ese motivo la zona de transición ha sido objeto de minuciosas investigaciones tendientes a aclarar la eficiencia cuántica de formación de los productos excitados en el proceso primario. Lin y De More [1973], fotolizando una mezcla de ozono con isobutano desde 275 a 384 nm, midieron el O¹D por la producción de alcohol isobutílico encontrando un valor constante hasta 300 nm y luego una brusca caída centrada a alrededor de 308 nm. Simonaitis y otros [1973] y Kajimoto y Cvetanovic [1976] lo hicieron a 313 nm midiendo el N₂ producido en su reacción con N₂O obteniendo un valor medio de 0,5 át./hv. Cuando se fotoliza una mezcla de ozono con N₂O se producen una serie de reacciones con el O¹D que conducen a la formación de NO₂* excitado que se desactiva emitiendo radiación de λ > 400 nm que puede medirse cómodamente. Usando esta técnica, Moorgat y Warneck [1975] lo midieron entre 290 y 335 nm empleando para la fotólisis luz con un ancho de banda de 4 nm. Obtuvieron φ = 1 át./hv hasta 307 nm y 0,29 át./hv a 313 nm descendiendo después hasta cerca de 0 a 320 nm. Con la misma técnica pero usando como fuente de luz un láser sintonizable con un ancho de banda de 0,1 nm, Philen y otros [1977] obtuvieron valores de 1 át./hv hasta 304 nm y 0,12 át./hv a 313 nm. Arnold y otros [1977] con la misma técnica encontraron la misma dependencia con la longitud de onda y un valor de 0,19 át./hv a 313 nm. Armerding y otros [1995] midieron la efi-

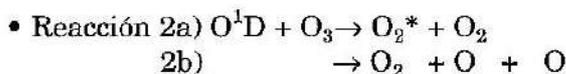
ciencia de formación del O^1D entre 300 y 330 nm usando un método basado en su reacción con el agua. Detectaron y midieron los radicales OH producidos por fluorescencia excitada por un láser (LIF). Encontraron valores próximos a 1 át./hv hasta 308 nm que descendía hasta 0,01 át./hv a 330 nm siendo de 0,23 át./hv a 313 nm. Con el objeto de determinar si en esa zona de transición la formación del O^1D va acompañada por $O_2^1\Delta_g$, Ball y otros [1993] investigaron la formación de esta especie excitada a temperatura ambiente entre 270 y 329 nm fotolizando ozono mediante un láser y midiendo el $O_2^1\Delta_g$ producido mediante su ionización por absorción multifotónica (REMPI). La relación entre estas especies en función de la longitud de onda se mantiene próxima a 1 hasta cerca de 310 nm y luego, a longitudes mayores, cuando el O^1D tiende a cero, todavía el $O_2^1\Delta_g$ mantiene un valor próximo a 0,2 moléc./hv. Ball y Hancock [1995] repitieron estas investigaciones pero a bajas temperaturas (227 K) encontrando un comportamiento semejante hasta 310 nm y luego una producción ligeramente menor de $O_2^1\Delta_g$.

El resultado de estas investigaciones muestra que la producción de estados excitados ocurre aún a longitudes de onda mayores que el límite energético de la reacción habiéndose sugerido que este comportamiento pueda deberse en parte a la contribución de ozono vibracionalmente excitado.

Con respecto a la fotólisis a 334 nm, Jones y Wayne [1970] estudiaron por métodos clásicos la fotólisis a 254, 313 y 334 nm pero sus datos fueron insuficientes para establecer un mecanismo. Particularmente importantes fueron sus resultados a 334 nm, longitud de onda a la que encontraron un valor próximo a 4 moléc./hv para la eficiencia cuántica de la reacción global. Castellano y Schumacher [1973] investigaron minuciosamente esta fotólisis llegando al valor límite de 4 moléc./hv independiente de la presión de ozono y de la presencia de gases inertes. Estos resultados se interpretan con las reacciones 1c), 3), 9) y 10), mecanismo que en ausencia de oxígeno prevé una eficiencia cuántica de 4 moléc./hv. A 334 nm la energía de la radiación es de 85,6 kcal/E y entonces son energéticamente posibles los procesos B), D) y E) de la Tabla II y en los cuales no se con-

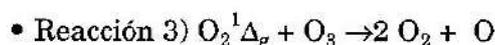
serva el spin. La reacción B) se excluye porque, en ausencia de oxígeno, la presencia de gases inertes, capaces de desactivar al O^1D no tiene ninguna influencia. Quedan entonces como posibles los procesos primarios D) y E) que son cinéticamente indistinguibles. De acuerdo con la investigaciones realizadas en la zona de transición y hasta longitudes de onda próximas a 334 nm, la baja eficiencia cuántica de formación de $O_2^1\Delta_g$ no alcanzaría para explicar el valor 4 moléc./hv. Queda entonces como posible que el O_2 excitado sea el $^1\Sigma_g^+$. La ecuación de velocidad a 334 nm está sólidamente establecida desde el punto de vista experimental. Sin embargo su interpretación final con respecto al proceso primario queda aún por aclararse.

Con excepción de las reacciones 4) en las que participa el O_2^* , cuya naturaleza no está definida, el resto de los procesos elementales del mecanismo general ha sido estudiado mediante el uso de técnicas especiales.

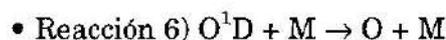


Fue estudiada por Biedenkapp y Bair [1970] mediante la fotólisis flash de mezclas de O_3 -He midiendo la desaparición de O_3 a tiempos muy cortos. Gilpin y otros [1971] midieron por espectroscopía de emisión la desaparición del O^1D generado en la fotólisis flash de ozono. Baiamonte y otros [1971] estudiaron por espectroscopía de absorción la formación de O_2 vibracionalmente excitado producido según 2a) en la fotólisis flash de ozono. Del análisis de sus resultados concluyen que la reacción importante es la 2b). Giachiardi y Wayne [1972] fotolizaron ozono a 254 nm en un sistema de flujo midiendo por absorción a 253,7 nm el consumo de O_3 y, por fluorescencia de resonancia, el O producido. De sus resultados concluyen que el 66% de la reacción transcurre según 2a). Arnold y Comes [1980] fotolizaron ozono con un láser pulsado a 300 nm midiendo la concentración de O por absorción atómica a 130 nm resuelta en el tiempo, y la del ozono por absorción a 289,4 nm. De sus experimentos calculan el 50% para cada una lo que está de acuerdo con los resultados de la cinética clásica cuando se analizan los resultados en presencia de mucho oxígeno, en cuyo caso adquiere mucha importan-

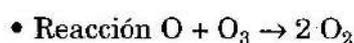
cia la concentración de O, y, por lo tanto, la reacción 10) (Cobos y otros [1983]).



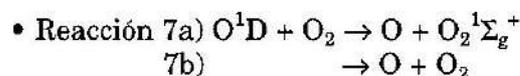
Es endotérmica en cerca de 3 kcal/mol, no obstante lo cual la larga vida media del $O_2^1\Delta_g$ y su resistencia a la desactivación por colisión en fase gaseosa hacen que su destino final sea descomponer ozono. Mc Neal y Cook [1967] a temperatura ambiente, y Clark, Jones y Wayne [1970] entre 195 y 439 K, la midieron usando una técnica de flujo. Prepararon $O_2^1\Delta_g$ mediante una descarga de alta frecuencia en una corriente de oxígeno y midieron su concentración por ionización mediante radiación de resonancia de Ar, y la del ozono ópticamente por absorción. Mc Neal y Cook observaron además que el agregado de gases inertes prácticamente no afectaba la concentración del $O_2^1\Delta_g$. Arnold y Comes [1980] produjeron el $O_2^1\Delta_g$ por fotólisis flash de ozono mediante un láser a 300 nm midiendo la concentración transiente de O^3P por absorción de resonancia a 130 nm resuelta en el tiempo y la del ozono por absorción a 289,4 nm.



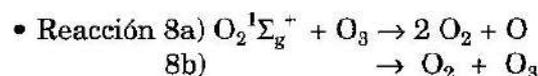
Representa la desactivación del O electrónicamente excitado por cualquier molécula M (He, Ar, N_2 , CO_2 , etc.) presente en el sistema. En los últimos años se han realizado una gran cantidad de medidas directas. Para la obtención de O^1D se ha utilizado la fotólisis de O_2 a 147 nm (Young y otros [1968], Noxon [1970], Lowenstein [1971], Clark y Noxon [1972]), la fotólisis del ozono a 253,7 nm (De More [1970], Scott y Cvetanovic [1971], Gauthier y Snelling [1971]), la fotólisis del N_2O a 213,9 nm (Paraskevopoulos y Cvetanovic [1969]), la fotólisis del NO_2 a 228,8 nm (Preston y Cvetanovic [1966]) y la del CO_2 a 146 nm (Slanger y Black [1971], Clark y Noxon [1972]). El proceso de desactivación se siguió midiendo el decaimiento de la emisión a 630 nm correspondiente a la transición $O^1D \rightarrow O^3P$, Noxon [1970], o la emisión a 760 nm que corresponde a la transición $O_2^1\Sigma_g^+ \rightarrow O_2^3\Sigma_g^-$ del O_2 excitado por colisión con el O^1D (Young y Black [1967], Lowenstein [1971]) o por intercambio isotópico (Preston y Cvetanovic [1966]).



Es exotérmica en 93,7 kcal/mol que deben distribuirse en las dos moléculas de oxígeno. De acuerdo con la fotólisis a 600 nm las moléculas así producidas no descomponen ozono. Lundell, Ketcheson y Schiff [1969] realizaron medidas directas usando una técnica de flujo para producir átomos de O por descomposición térmica de N_2O mediante un manguito de Nernst. La concentración de O a lo largo del reactor se midió por quimiluminiscencia de la reacción $O + NO$. Krezensky y otros [1971] fotolizaron mezclas de O_3 y COS con radiación de $\lambda > 430$ nm midiendo la competencia entre O_3 y COS por los átomos de oxígeno producidos. Husain y otros [1973] usaron la fotólisis flash de ozono midiendo la concentración de los átomos de O por absorción a 130 nm resuelta en el tiempo. Arnold y Comes [1979] fotolizaron O_3 con un láser a 600 nm a temperaturas comprendidas entre 261 y 335 K midiendo la concentración de O por absorción a 130 nm y la del O_3 a 289,4 nm resueltas en el tiempo.



La reacción 7a) fue medida por varios investigadores. La producción de O^1D se realizó por fotólisis de O_2 a 147 nm o de O_3 a 253,7 nm. Usaron la primera fuente Young y Black [1967], Izod y Wayne [1968] quienes midieron la producción del $O_2^1\Sigma_g^+$ por la emisión a 760 nm correspondiente a la transición $O_2^1\Sigma_g^+ \rightarrow O_2^3\Sigma_g^-$. Noxon [1970] midió además la producción y decaimiento del O^1D por su emisión a 630 nm. Lee y Slanger [1978] fotolizaron O_2 a 147-170 nm mediante un láser y midiendo el decaimiento del O^1D por su emisión a 630 nm y la formación del $O_2^1\Sigma_g^+$ por su emisión a 760 nm. Gauthier y Snelling [1970] usaron la fotólisis del O_3 a 253,7 nm midiendo la emisión a 760 nm. Los resultados indican que más del 85% de la reacción transcurre por 7a).



Gilpin y otros [1971] fotolizaron ozono en presencia de oxígeno en la zona 237,5-262,5 nm observando el decaimiento de la emisión a 760 nm característica del $O_2^1\Sigma_g^+$ formado. Izod y Wayne [1969] y Slanger y Black [1979]

obtuvieron el $O_2^1\Sigma_g^+$ por reacción entre O_2 y O^1D preparado por fotólisis de O_2 a 147 nm en un sistema de flujo. Su posterior reacción con O_3 la siguieron por decaimiento en el tiempo de la emisión a 760 nm. De los resultados surge que por lo menos 2/3 de la reacción 8) transcurre por 8a).

- Reacciones de desactivación por colisiones en fase gaseosa de las especies excitadas $O_2^1\Delta$ y $O_2^1\Sigma_g$ son muy lentas para tener un significado en la descomposición del ozono.

- Reacción $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

Es la reacción más importante por la que se forma ozono en la atmósfera. Kaufman y Kelso [1967] la investigaron utilizando una técnica de flujo generando los átomos de O por descomposición térmica de ozono y midiendo su decaimiento por quimiluminiscencia de NO_2^* a $\lambda > 400$ nm generada por la reacción $O + NO$. Estudiaron el efecto de $M = He, Ar, N_2$ y CO_2 . Mulcahy y Williams [1968] la estudiaron con la misma técnica entre 213 y 386 K. Huie y otros [1972] generaron los átomos de oxígeno por fotólisis flash de mezclas de O_2 -Ar $\lambda > 105$ nm midiendo su decaimiento por fluorescencia de resonancia a 130 nm a temperaturas entre 200 y 346 K y el efecto del agregado de He, Ar y N_2 a 298 K. Slinger y Black [1970] produjeron los átomos de O por fotólisis de O_2 a 147 nm midiendo su decaimiento en el tiempo por fluorescencia de resonancia a 130 nm en presencia de Ar y de N_2 . Arnold y Comes [1979] generaron los átomos de O por fotólisis de O_3 a $\lambda > 600$ nm midiendo su decaimiento en el tiempo a temperaturas comprendidas entre 262 y 318 K por absorción atómica a 130 nm, y el O_3 formado por absorción a 289,4 nm. Klais y otros [1980] reinvestigaron la influencia de la temperatura entre 219 y 368 K fotolizando O_2 a $\lambda > 170$ nm y midiendo el O por fluorescencia a 130 nm, resuelta en el tiempo.

De todo lo expuesto se concluye que, en líneas generales, la descomposición térmica y la fotoquímica en luz visible están aclaradas satisfactoriamente y las constantes de velocidad de sus reacciones parciales medidas individualmente. A 253,7 y a 313 nm la mayor parte de los procesos elementales han

sido medidos en forma directa. Sin embargo, queda sin aclararse la naturaleza del O_2^* generado en la reacción 2a). En la zona comprendida entre 300 y 330 nm aún no está determinada con precisión la eficiencia cuántica de formación del $O(^1D)$ ni la del $O_2(^1\Delta_g)$ y, por lo tanto, tampoco su relación en función de la longitud de onda. A 334 nm no se producen átomos de $O(^1D)$ lo que está de acuerdo con la cinética clásica. Los resultados experimentales se interpretan mediante la formación de una molécula de oxígeno activada capaz de descomponer ozono y que podría ser alguno de los estados electrónicos más bajos $^1\Delta_g$ o $^1\Sigma_g$ y la situación está, hasta el momento, sin aclararse.

Bibliografía

- AMIMOTO S. T., FORCE A. P., WIESENFELD J. R. y YOUNG R. H. Direct observation of $O(^3P)$ in the photolysis of O_3 at 248 nm. *J. Chem. Phys.* 73, 1244-1247, 1980.
- ARMERDING W., COMES F. J. y SCHULKE B. $O(^1D)$ Quantum Yields of Ozone Photolysis in the UV from 300 to its Threshold at 35 nm. *J. Chem. Phys.* 99, 3137-3143, 1995.
- ARNOLD Y., COMES F. J. y MOORTGAT G. K. Laser flash photolysis quantum yield of (^1D) formation from ozone. *Chem. Phys.* 24, 211-217, 1977.
- ARNOLD I. y COMES F. J. Temperature dependence of the reactions $O(^3P) + O_3 \rightarrow 2 O_2$ and $O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$. *Chem. Phys.* 24, 231-239, 1979.
- ARNOLD I. y COMES F. J. Photolysis of ozone in the ultraviolet region. Reactions of $O(^1D)$, $O_2(^1D_g)$ and O_2^* . *Chem. Phys.* 47, 125-130, 1980.
- BAIAMONTE V. D., HATSHORN G. y BAIR E. J. Ozone Ultraviolet Photolysis II. Disposition of vibrational Energy. *J. Chem. Phys.* 55, 3617-3623, 1971.
- BALL S. M., HANCOCK G., MURPHY I. J. y RAYNER S. P. The relative quantum yields of $O_2(a^1\Delta_g)$ from the photolysis of ozone in the wavelength range $270 \leq \lambda \leq 329$ nm. *Geophys. Res. Lett.* 30, 2063-2066, 1993.
- BALL S. M. y HANCOCK G. The relative quantum yields of $O_2(a^1\Delta_g)$ from the photolysis of ozone at 227 K. *Geophys. Res. Lett.* 22, 1213-1216, 1995.
- BENSON S. y AXWORTHY A. E. Mechanism of the Gas Phase, Thermal Decomposition of

- Ozone. *J. Chem. Phys.* 26, 1718-1726, 1957.
- BERETTA U. y SCHUMACHER H. J. Die Photokinetik des Ozons. II. *Z. Phys. Chem.* 17, 417-428, 1932.
- BIEDENKAPP D. y BAIR E. J. Ozone Ultraviolet Photolysis I. The Effect of Molecular Oxygen. *J. Chem. Phys.* 52, 6119-6125, 1970.
- BROCK J. C. y WATSON R. T. Ozone photolysis: determination of the $O(^3P)$ quantum yield at 266 nm. *Chem. Phys. Lett.* 71, 371-375, 1980.
- CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. Die Kinetik des photochemischen Zerfalles von Ozon in rot-gelbem Licht. *Z. Phys. Chem. N. F.* 34, 198-212, 1962.
- CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. Die Kinetik und der Mechanismus des photochemischen Ozonzerfalles im Licht der Wellenlaenge 313 m μ . *Z. Phys. Chem. N. F.* 65, 62-85, 1969.
- CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. Die Kinetik und der Mechanismus des photochemischen Ozonzerfalles im Licht der Wellenlaenge 3340 Å. *Z. Physik. Chem. N. F.* 83, 54-63, 1973.
- CLARK I. D., JONES I. T. N. y WAYNE R. P. The kinetics of the reaction between $O_2(a^1\Delta_g)$ and ozone. *Proc. Roy. Soc. (Londres)* 317, 407-416, 1970.
- CLARK I. D. y NOXON J. F. Optical Emission from $O(^1D)$ and $O_2(b^1\Sigma_g)$ in Ultraviolet Photolysis of O_2 and CO_2 . II. *J. Chem. Phys.* 57, 1033-1038, 1972.
- COBOS C. J., CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. La fotólisis del ozono a 313 nm. *An. Asoc. Quím. Argent.* 75, 429-438, 1984.
- COBOS C. J., CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. The kinetics and the mechanism of ozone photolysis at 253,7 nm. *J. Photochem.* 21, 291-312, 1983.
- DE MORE W. B. y RAPER O. F. Reaction of $O(^1D)$ with Nitrogen. *J. Chem. Phys.* 37, 2048-2052, 1962.
- DE MORE W. B. y RAPER O. F. Primary Processes in Ozone Photolysis. *J. Chem. Phys.* 44, 1780-1783, 1966.
- DE MORE W. B. $O(^1D)$ Quenching Efficiency of O_2 Relative to Other Gases. *J. Chem. Phys.* 52, 4309-4310, 1970.
- ELLENRIEDER G., CASTELLANO E. y SCHUMACHER H. J. Die Kinetik und der Mechanismus des Photochemischen Ozonzerfalles im Licht der Wellenlaenge 2537 Å. *Z. Phys. Chem. N. F.* 76, 240-257, 1971.
- FAIRCHILD C. E., STONE E. J. y LAWRENCE G. M. Photofragment spectroscopy of ozone in the uv region 270-310 nm and 600 nm. *J. Chem. Phys.* 69, 2632-2638, 1978.
- GAUTHIER M. y SNELLING D. R. Formation of singlet molecular oxygen from the ozone photochemical system. *Chem. Phys. Lett.* 5, 93-96, 1970.
- GAUTHIER M. y SNELLING D. R. Mechanism of Singlet Molecular Oxygen Formation from Photolysis of ozone at 2537 Å. *J. Chem. Phys.* 54, 4317-4325, 1971.
- GIACCHIARDI D. J. y WAYNE R. P. The photolysis of ozone by ultraviolet radiation. VI. Reactions of $O(^1D)$. *Proc. Roy. Soc. (Londres)* A 330, 131-146, 1972.
- GILPIN R., SCHIFF H. I. y WELGE K. H. Photodissociation of O_3 in the Hartley Band. Reactions of $O(^1D)$ and $O_2(^1\Delta_g^+)$ with $O(^1D)$ and $O_2(^1\Delta_g^*)$ with O_3 and O_2^* . *J. Chem. Phys.* 55, 1087-1093, 1971.
- GLISSMAN A. y SCHUMACHER H. J. Der thermische Ozonzerfall. *Z. Phys. Chem.* 21, 323-348, 1933.
- GREENBLATT G. D. y WIESENFELD J. R. Time-resolved resonance fluorescence studies of $O(^1D)$ yields in the photodissociation of O_3 at 248 and 308 nm. *J. Chem. Phys.* 78, 4924-4928, 1983.
- HEIDNER R. F., HUSAIN D. y WIESENFELD J. R. Kinetic study of electronically excited oxygen atoms $O(2^1D_2)$ by time-resolved atomic absorption spectroscopy in the vacuum ultraviolet ($\lambda = 115.2$ nm, $O(3^1D_2 \leftarrow 2^1D_2)$). *Chem. Phys. Lett.* 16, 530-533, 1972.
- HEIDTL J. y FORBES G. Photolysis of Dry Ozone at $\lambda=208$, $\lambda=254$ and $\lambda=280$ m μ . I. Quantum Yields. *J. Am. Chem. Soc.* 56, 2365-2368, 1934.
- HUIE L. J., HERRON J. T. y DAVIES D. D. Absolute Rate Constants for the Reaction $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ over the Temperature Range 200-346 K. *J. Phys. Chem.* 76, 2653-2658, 1972.
- HUSAIN D., KIRSCH L. J. y DONOVAN R. J. A kinetic study of $O(2^3P)$ by atomic absorption spectroscopy following the flash photolysis of ozone. *J. Photochem.* 1, 69-73, 1972-1973.
- IZOD T. P. J. y WAYNE R. P. The formation, reaction and deactivation of $O_2(^1\Sigma_g^+)$. *Proc. Roy. Soc. (Londres)* A308, 81-94, 1968.
- JAHN S. Beitrage zur Kenntnis des Ozons. *Z. Anorg. Chem.* 48, 260-293, 1906.
- JONES I. T. N. y WAYNE R. P. The photolysis of ozone by ultraviolet radiation. IV. Effect of photolysis wavelength on primary step. *Proc. Roy. Soc. (Londres)* A 319, 273-287, 1970.
- KAJIMOTO A. y CVETANOVIC R. J. Temperature

- dependence of $O(^1D)$ production in the photolysis of ozone at 313 nm. *Chem. Phys. Lett.* 37, 533-536, 1976.
- KATAKIS D. y TAUBE H. Some Photochemical Reactions of O_3 in the Gas Phase. *J. Chem. Phys.* 36, 416-422, 1962.
- KAUFMAN F. y KELSO J. R. M Effect in the Gas-Phase Recombination of O with O_2 . *J. Chem. Phys.* 46, 4541-4544, 1967.
- KISTIAKOWSKY G. Ozonzeffall in rotem Lichte. *Z. Phys. Chem.* 117, 337-360, 1925.
- KLAIS O., ANDERSON P. C. y KURYLO M. J. A Reinvestigation of the Temperature Dependence of the Rate Constant for the reaction $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (for $m = O_2, N_2$ and Ar) by the Flash Photolysis Resonance Fluorescence Technique. *Int. J. Chem. Kinet.* 12, 467-482, 1971.
- KREZENSKY D. C., SIMONAITIS R. y HEICKLEN J. The reactions of $O(^3P)$ with ozone and carbonyl sulfide. *Int. J. Chem. Kinet.* VI, 467-482, 1971.
- LEE L. C. y SLANGER T. G. Observations on $O(^1D \leftarrow ^3P)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^+ \leftarrow X^3\Sigma_g^-)$ following O_2 photodissociation. *J. Chem. Phys.* 69, 4053-4060, 1978.
- LIN C. L. y DE MORE W. B. $O(^1D)$ production in ozone photolysis near 3600 Å. *J. Photochem.* 2, 161-164, 1973.
- LISSI E. y HEICKLEN J. The photolysis of Ozone. *J. Photochem.* 1, 39-68, 1972/73.
- LOWENSTEIN M. Relative Quenching Rates of $O(^1D)$ by CO_2, N_2 and O_2 . *J. Chem. Phys.* 54, 2282-2283, 1971.
- LUNDELL D. R., KETCHESON R. D. y SCHIFF H. I. The production of $O(^3P)$ atoms, free from excited molecules and their reaction with O_3 . *Twelfth Symposium (International) on Combustion 307-311, 1969, The Combustion Institute, Pittsburgh, Penna, U. S. A.*
- MCCRUMB J. L. y KAUFMAN F. Kinetics of the $O + O_3$ Reaction. *J. Chem. Phys.* 57, 1270-1276, 1972.
- MCGRATH W. D. y NORRISH R. G. W. Influence of water on the photolytic decomposition of ozone. *Nature* 182, 225, 1958.
- MCNEAL R. J. y COOK G. R. Photoionization of Electronically Excited Oxygen: Rate of the Reaction $O_2(^1\Delta_g) + O_3 \rightarrow 2 O_2 + O^*$. *J. Chem. Phys.* 47, 5385-5389, 1967.
- MOORE D. S., BOMSE D. S. y VALENTINI J. J. Photofragment spectroscopy and dynamics of the visible photodissociation of ozone. *J. Chem. Phys.* 79, 1745-1757, 1983.
- MOORGAT G. K. y WARNECK P. Relative $O(^1D)$ Quantum Yield in the near UV Photolysis of Ozone at 298 K. *Z. Naturforsch.* 30a, 835-844, 1975.
- MULCAHY M. F. R. y WILLIAMS D. J. Kinetics of Combination of Oxygen Atoms with Oxygen Molecules. *Trans. Farad. Soc.* 64, 59-70, 1968.
- NORRISH R. G. W. y WAYNE R. P. The photolysis of ozone by ultraviolet radiation. *Proc. Roy. Soc. (Londres) A* 288, 200-211, 1965.
- NOXON J. F. Optical Emission from $O(^1D)$ and $O_2(b^1\Sigma_g^-)$ in Ultraviolet Photolysis of O_3 and CO_2 . *J. Chem. Phys.* 52, 1852-1873, 1970.
- PARASKEVOPOULOS G. y CVETANOVIC R. J. Competitive Reactions of the Excited Oxygen Atoms $O(^1D)$. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7572-7577, 1969.
- PHILEN D. L., WATSON R. T. y DAVIS D. D. A quantum yield determination of $O(^1D)$ production from ozone via laser flash photolysis. *J. Chem. Phys.* 67, 3316-3321, 1977.
- PRESTON K. F. y CVETANOVIC R. J. Collisional Deactivation of Excited Oxygen Atoms in the Photolysis of NO_2 at 2288 Å. *J. Chem. Phys.* 45, 2888-2892, 1966.
- SCHUMACHER H. J. The mechanism of the photochemical decomposition of ozone. *J. Am. Chem. Soc.* 52, 2377-2391, 1930.
- SCHUMACHER H. J. Die Photokinetik des ozons. I. Die Zerfall in Rotem Lichte. *Z. Physik. Chem.* 17, 405-416, 1932.
- SCOTT P. M. y CVETANOVIC R. J. Relative Rate Constants for Reactions of $O(^1D)$ Atoms Generated by Flash Photolysis of ozone. *J. Chem. Phys.* 54, 1440-1445, 1971.
- SIMONAITIS R., BRASLAVSKY S., HEICKLEN J. y NICOLET M. Photolysis of O_3 at 3130 Å. *Chem. Phys. Lett.* 19, 601-603, 1973.
- SLANGER T. G. y BLACK G. The CO_2 Photolysis Problem. *J. Chem. Phys.* 54, 1889-1898, 1971.
- SLANGER T. G. y BLACK G. Reaction Rate Measurements of $O(^3P) + NO + M \rightarrow NO_2 + M$. *J. Chem. Phys.* 53, 3717-3721, 1970.
- SLANGER T. G. y BLACK G. Interactions of $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ with $O(^3P)$ and O_3 . *J. Chem. Phys.* 70, 3434-3438, 1979.
- SPARKS R. K., CARLSON L. R., SHOBATAKE K. KOWALCZYK M. L. y LEE V. T. Ozone photolysis: a determination of the electronic and vibrational state distribution of primary products. *J. Chem. Phys.* 72, 1401-1402, 1980.
- YOUNG R. A. y BLACK G. Deactivation of $O(^1D)$. *J. Chem. Phys.* 47, 2311-2318, 1967.
- YOUNG R. A., BLACK G. y SLANGER T. G. Reaction and Deactivation of $O(^1D)$. *J. Chem. Phys.* 49, 4758-4768, 1968.

Manuscrito recibido en febrero de 1999.