

2 E. No. 87



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**CONSTRUCCION DE UN MODELO FOTOQUIMICO
PARA UNA ATMOSFERA DE OXIGENO**

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

T E S I S

LUIS RUIZ NOGUEZ

INGENIERO QUIMICO

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Dedicatoria	I
Deuda de Reconocimiento	II
Indice	IV
CAPITULO 1: OBJETIVOS	1
CAPITULO II: FUNDAMENTOS TEORICOS	5
2.1 CINETICA QUIMICA	5
2.1.1 Velocidad de Reacción	5
2.1.2 Orden de reacción y Velocidad Especí fica	7
2.1.3 Etapas Elementales y Molecularidad	9
2.1.4 Colisiones de Tres Cuerpos	10
2.1.5 Relación Entre Velocidad de Reacción y Temperatura. Ecuación de Arrhenius	11

2.1.6 Determinación del Orden de Reacción	12
2.2 FOTOQUIMICA	14
2.2.1 Introducción	14
2.2.2 Leyes de la Fotoquímica	16
2.2.3 Absorción de Luz por Átomos	21
2.2.4 Absorción de Luz por Moléculas	23
2.2.5 Cinética Fotoquímica	24
2.2.6 Reacciones de Gas Fotosensibilizadas	27
2.2.7 Efecto de la Temperatura	28
2.2.8 Equilibrio Fotoquímico	28
2.3 PARAMETROS ATMOSFERICOS	29
2.3.1 Introducción	29
2.3.2 Regiones Atmosféricas	33
2.3.3 Densidad Atmosférica	36
2.3.4 Temperatura	40
2.3.5 Homosfera	41
2.4 RADIACION SOLAR	45
2.4.1 Introducción	45
2.4.2 Constantes Fotoquímicas de Reacción	48
2.4.3 Distribución de la Intensidad	
Espectral	50
CAPITULO III: EL MODELO DE CHAPMAN	53
3.1 DESARROLLO DEL MODELO	53
3.1.1 Introducción	53
3.1.2 Fotoquímica del Oxígeno Atmosférico	56
3.2 EL MODELO DE CHAPMAN	57

3.2.1 Las Reacciones de Chapman	57
3.2.2 El Perfil de Chapman	61
3.2.3 Resultados	65
CAPITULO IV: CONSTRUCCION DEL MODELO	
FOTOQUIMICO	67
4.1 ANTECEDENTES	67
4.1.1 Introduccion	67
4.1.2 Cálculo y Obtención de Parámetros	69
4.1.3 Modelo	83
CAPITULO V: CONCLUSIONES	92
5.1 RESULTADOS	92
5.1.1 Reporte de Resultados	92
5.1.2 Discusión de los Resultados	95
5.2 CONCLUSIONES	102
5.2.1 Modelo II	102
APENDICE: PROPIEDADES FISICAS DEL OZONO	104
BIBLIOGRAFIA	107

CAPITULO 1

OBJETIVOS

El ozono es un constituyente normal de la alta atmósfera y su concentración disminuye cerca de la superficie terrestre. El perfil de concentración de ozono respecto a la altura tiene gran peso en la comprensión de algunos fenómenos atmosféricos. El ozono es el principal responsable del calentamiento de la estratosfera debido a su fuerte absorción de radiación UV. El cambio brusco en el gradiente de temperatura debido a esta absorción llega a afectar la troposfera, que es la región donde ocurren la mayoría de los fenómenos meteorológicos.

Cambios en la concentración de ozono redundan en variaciones en la radiación solar incidente sobre la superficie terrestre, cambios en la presión atmosférica, variaciones en la temperatura, etc.

Para los Geofísicos, Meteorólogos y Aerónomos es de vital

importancia conocer la variación de la concentración de ozono para poder predecir otros muchos fenómenos meteorológicos.

El objetivo de este trabajo es la construcción de un modelo fotoquímico para el ozono, que prediga su concentración en función de la altura. El modelo debe ser sencillo y flexible, de tal forma que pueda ser usado como subrutina en los cálculos de radiación solar y Aeronomía.

Para la consecución de estos objetivos hemos dividido este trabajo en varios capítulos. A continuación se expone el objeto de cada capítulo.

El capítulo 2 (Fundamentos Teóricos) comprende los siguientes apartados:

-Cinética Química.

Para el Químico, el Ingeniero Químico o cualquier otro profesional de la Química este apartado podría parecer superfluo; empero, no debemos olvidar que el Físico, el Geofísico y el meteorólogo conocen poco o nada de este tópico. Como el modelo lo usaran precisamente estos últimos, es necesario pues la inclusión de este apartado.

Trataremos de establecer la diferencia entre molecularidad y orden de reacción (que muchas gentes confunden), lo cual nos servirá en la etapa de construcción del modelo.

La temperatura atmosférica varía en función de la altura y la velocidad de reacción lo hace en función de la temperatura. La herramienta que nos ayudará a encadenar estos dos fenómenos será la ecuación de Arrhenius, que también se introduce en este capítulo.

-Fotoquímica.

En este apartado nos ocuparemos del problema de la absorción de la luz por átomos y por moléculas, lo cual nos servirá en el momento de ocuparnos de las ecuaciones de Chapman.

Veremos también algunos aspectos de cinética fotoquímica y equilibrio fotoquímico.

-Parámetros Atmosféricos.

Nos ubicará en nuestro medio de trabajo (las regiones atmosféricas) y nos ayudará a calcular algunos parámetros atmosféricos necesarios para alimentar nuestro modelo, tales como: Temperatura, Densidad Atmosférica, Concentración de Oxígeno Molecular, etc. Todas estas variables las obtendremos en función de la altura.

-Radiación Solar.

Los parámetros que nos restan, tales como los coeficientes de absorción y las constantes fotoquímicas, se verán aquí. Su cálculo se hará en el capítulo 4.

El capítulo 3 (El Modelo de Chapman) está dividido en los siguientes apartados:

-Introducción.

En donde se hace una síntesis de los trabajos pre y post Chapman.

-Las Reacciones de Chapman.

Nos servirán como base para la construcción de nuestro modelo y como un estándar con el cual comparar nuestros resultados.

-El Perfil de Chapman.

Una manera visual de comprobar si vamos por buen camino es comparar el perfil de Chapman para el ozono con el que obtengamos por nuestros medios.

El capítulo 4 (Construcción del Modelo Fotoquímico) tiene los siguientes apartados:

- Cálculo y Obtención de Parámetros.

En donde se procurarán todos los parámetros antes mencionados para alimentar nuestro modelo.

- Modelo.

Se partirá de la reacciones de Chapman, como ya se dijo, y se construirá el modelo.

El capítulo 5 (Conclusiones) lo hemos dividido en dos gran des apartados:

- Resultados.

En donde se discuten los resultados obtenidos con el mode lo.

- Conclusiones.

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1 CINETICA QUIMICA

2.1.1 Velocidad de Reacción

Aunque lo correcto sería usar el término de rapidez, usaremos el de velocidad de reacción, sólo por facilidad, aclarando que la cantidad a la que aludimos no es de ninguna forma un vector.

Se puede definir la velocidad de reacción como la variación por unidad de tiempo de la concentración de un reactante o de un producto. La velocidad de reacción depende de la concentración de los reactantes, y en algunos casos especiales, también de los productos. Es de esperar entonces que al avan-

zar la reacción y modificarse las concentraciones varíe la velocidad. Por tanto, conviene referirse a velocidades instantáneas, es decir, a intervalos de tiempo infinitamente pequeños, lo cual requiere definir la velocidad de reacción como la derivada de la concentración respecto al tiempo.

La expresión que da la velocidad de reacción como función de la concentración de cada una de las sustancias que influyen en la velocidad se llama LEY DE VELOCIDADES de la reacción. Esta ley debe determinarse experimentalmente, puesto que, por lo común no puede deducirse de la ecuación estequiométrica.

La velocidad de reacción se define formalmente como el cambio en el número de moles (o moléculas) de un componente con respecto al tiempo y por unidad de volumen de la mezcla reaccionante:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \quad (2.1)$$

si escribimos $N = CV$ donde C es la concentración en moles por unidad de volumen, tenemos:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d(CV)}{dt} \quad (2.2)$$

y si V no varía

$$v = \frac{dC}{dt} \quad (2.3)$$

Experimentalmente se ha encontrado que la velocidad de una reacción no sólo depende de la concentración de las especies implicadas, sino también de la temperatura y la presión.

La relación de la velocidad de reacción de cada reactivo con sus respectivos coeficientes estequiométricos esta dada de la forma que sigue. Sea la reacción:



la que establece que por cada a moléculas de A que reaccionen se consumirán b de B , etc., y se formarán m de M , n de N , etc. En este caso la relación entre las velocidades de reacción, se gún se tome A , B , M o N como referencia, será:

$$-\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = \dots = \frac{1}{m} \frac{d(M)}{dt} = \frac{1}{n} \frac{d(N)}{dt} = \dots \quad (2.5)$$

Por último, en el caso de reacciones entre gases suele sus tituirse la concentración por la presión parcial correspondiente.

2.1.2 Orden de Reacción y Velocidad Específica.

La dependencia de la velocidad de reacción con respecto a las concentraciones de las sustancias reaccionantes esta dada por la LEY DE ACCION DE MASAS. Esta ley establece que: "La velocidad de cualquier reacción es en todo momento proporcional a las concentraciones de los reactivos elevadas a una potencia igual al número de moléculas de cada especie involucradas en el proceso".

Puede afirmarse estrictamente que el orden de una reacción respecto a una sustancia dada no tiene ninguna relación con el coeficiente estequiométrico de la misma en la reacción.

Las reacciones o etapas elementales, o sea, las que se efectúan en un sólo paso, quedan esceptuadas de esta afirmación.

El orden de reacción es una cantidad empírica, por lo que no siempre tiene valores enteros.

En muchos casos puede hallarse experimentalmente que la velocidad de reacción se ajusta a una expresión matemática del tipo:

$$v = k A^a B^b \dots \quad (2.6)$$

En casos de expresiones cinéticas de este tipo, y sólo en estos casos, se define como ORDEN DE REACCION respecto a una de las sustancias, el exponente al cual está elevada la concentración de dicha sustancia en la expresión cinética. Por ejemplo, en (2.6) la reacción es de orden "a" respecto a A; de orden "b" respecto a B y así sucesivamente. La suma de los exponentes es el orden de la reacción, "n".

Muchas expresiones cinéticas tienen una forma matemática más compleja y en estos casos no puede definirse un orden de reacción. Esto ocurre principalmente cuando no son etapas elementales.

La constante "k" de la expresión (2.6) representa la VELOCIDAD ESPECIFICA, también llamada CONSTANTE DE VELOCIDAD DE REACCION. Salvo casos especiales, la velocidad específica es independiente de la concentración de los reactivos y de los productos y por lo tanto del grado de avance de la reacción. Debido a esto k es una característica más general de la reacción que v, pues ésta sólo es válida para un instante y varía

a medida que la reacción transcurre.

Las unidades de k son $(\text{moles})^{1-n}/\text{tiempo}$.

2.1.3 Etapas Elementales y Molecularidad

Las transformaciones químicas son el resultado de una o más etapas que implican reacciones simples; dichas etapas se denominan PROCESOS ELEMENTALES. Su combinación da lugar a reacciones más complejas. Una etapa elemental se define como aquella reacción cuyos coeficientes estequiométricos corresponden a los ordenes de reacción.

La formación de productos a partir de los reactivos se verifica a través de una serie de etapas elementales. El mecanismo de la reacción es la secuencia de estas etapas que lleva a la formación de productos finales. Cuando se conoce el mecanismo casi siempre es posible evaluar una ecuación de velocidad y por lo tanto, el orden de reacción (Frost y Pearson 1961). Sin embargo el proceso inverso, por lo general, no es posible (Fries y Weissberger 1961).

El orden con respecto a cada reactivo en las etapas elementales es siempre un entero; por lo común, uno, dos y, raramente tres (Ander y Sonnessa 1975). En estas etapas elementales los coeficientes estequiométricos de las especies involucradas son siempre iguales a los ordenes de reacción. En este caso se habla de molecularidad de la etapa elemental como el orden de la reacción elemental. Si la etapa sólo incluye una molécula se dice que la reacción es de primer orden y si incluye dos,

que es de segundo orden, etc. Esta definición no considera a las moléculas que no pueden considerarse estrictamente como reactivos, como es el caso del disolvente.

A pesar de que muchos casos de reacciones simples el orden de reacción y la molecualridad coinciden, ambos conceptos son distintos. El orden da una idea de la relación matemática entre la velocidad de reacción y las concentraciones de reactivos y productos, en tanto que la molecularidad esta relacionada con el mecanismo de reacción.

Existen muchos ejemplos de reacciones en las cuales los coeficientes estequiométricos no coinciden con el orden de reacción (Maron y Prutton 1966; Prutton y Maron 1935).

Sólo se conocen perfectamente 5 reacciones de tercer orden en fase gaseosa y todas ellas involucran al óxido nítrico. El hecho de que el NO contenga un número impar de electrones sugiere que algunas veces sea equivalente a una molécula asociada $(NO)_2$ que se forma inicialmente y luego se combina con los otros reactivos en un proceso virtualmente bimolecular. Es decir, las reacciones que involucran al NO (con O_2 , H_2 , D_2 , Cl_2 y Br_2) son realmente bimoleculares, aunque sean de tercer orden

En la literatura se han reportado reacciones de ordenes tan grandes como 8. Sin embargo se ha demostrado que estos resultados son producto de errores experimentales, efecto del solvente o efecto del electrolito (Glasstone 1967).

2.1.4 Colisiones de Tres Cuerpos

Por mucho tiempo se pensó que dos átomos de cualquier elemento tales como el hidrógeno, cloro, bromo, etc., podían formar, por choque bimolecular una molécula. Ahora se sabe que es te no es el caso. El calor de reacción es tan grande que si la molécula no elimina rápidamente esta energía en exceso, se disocia nuevamente. Se cree actualmente que estos procesos se verifican por la acción y presencia de un tercer cuerpo, M.

En una recombinación de átomos homogénea, la concentración del tercer cuerpo M permanece inalterada por lo que la reacción es cinéticamente de segundo orden. Una ilustración interesante de esto es el decaimiento del nitrógeno activo.

2.1.5 Relación Entre Velocidad de Reacción y Temperatura.

Ecuación de Arrhenius

La cinética química no es totalmente empírica. Existen dos poderosas herramientas teóricas detrás de ella: La Teoría de Colisiones y la Teoría del Complejo Activado.

La teoría de colisiones parte de la hipótesis de que una reacción se inicia por una colisión entre las moléculas de los reactivos. Un cálculo del número de colisiones en la unidad de tiempo, bajo ciertas condiciones restrictivas, dará una idea de la cinética del proceso. Por su parte, la teoría del complejo activado o de las velocidades de reacción absolutas no es de fácil aplicación directa en el cálculo de velocidades específicas de reacción.

Las dos teorías salen del contexto de este trabajo y

aquí sólo se quiso hacer constar su existencia.

Si se comparan las expresiones de velocidad específica a que se llega por el desarrollo de la teoría de las colisiones o de las velocidades absolutas puede observarse que ambas indican una relación exponencial con la energía de activación y la temperatura. Es decir, ambas dan una expresión del tipo:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (2.7)$$

donde E_a es la energía de activación y A una cuasiconstante que varía poco con la temperatura. A esta constante se le conoce como factor de frecuencia o preexponencial y esta relaciónada con la probabilidad de que la reacción ocurra. Esta relación es en realidad anterior a ambas teorías. Fue esbozada por Hood (1878) y desarrollada por Arrhenius (1889) y se conoce como LEY DE ARRHENIUS.

La ecuación de Arrhenius sólo es aplicable a etapas elementales. Para reacciones complejas cuya velocidad específica es a su vez combinación de otras velocidades específicas no debe necesariamente cumplirse la ecuación, y aunque se cumpla, el significado de los parámetros calculados mediante ella es muy diferente.

2.1.6 Determinación del Orden de Reacción

Existen diversos métodos para determinar el orden de reacción: método integral, método diferencial, método de las vidas medias, método de van't Hoff y método del pseudo orden.

En este trabajo sólo se menciona el método del pseudo orden debido a que el truco matemático y químico que se utiliza aquí nos servirá en el desarrollo de nuestro modelo. El lector puede consultar otras obras (Benson 1960; Caneda 1978) para estudiar los métodos restantes.

En el caso de una reacción cuya expresión cinética es igual a (2.6) el orden de reacción será $n = a + b$. Si esta reacción se estudia en condiciones experimentales de tal índole que uno de los reactivos este en gran exceso respecto del otro, su variación en el transcurso de la reacción será muy pequeña y puede considerarse constante. Basándose en esto (2.6) puede reescribirse como:

$$v = k' A^a \quad (2.8)$$

si B es el reactivo en exceso. La nueva constante k' incluye la concentración cuasi constante B; es decir:

$$k' = k B^b \quad (2.9)$$

Bajo las nuevas condiciones experimentales de B en exceso la reacción se comporta como si fuese de orden a y sólo es afectada por la concentración de A. Se dice entonces que, en estas condiciones, es de pseudo orden a .

2.2 FOTOQUIMICA

2.2.1 Introducción

A pesar de que los primeros experimentos fotoquímicos fueron realizados hace aproximadamente 250 años y de que esta ciencia puede ser considerada, desde la segunda década de este siglo, como la herramienta fundamental en la producción y estudio de las reacciones de los radicales libres, sólo a partir de 1950 presenciamos su auge más impresionante. Este debe ser atribuido al progreso de la espectroscopía, de la mecánica cuántica y al advenimiento de nuevas técnicas fisicoquímicas.

La fotoquímica trata del estudio del efecto de la energía radiante en las reacciones químicas y de las velocidades y mecanismos de las reacciones iniciadas por la acción de la luz. En su sentido más amplio, la fotoquímica abarca cualquier efecto químico relacionado con la emisión o absorción de radiaciones de cualquier tipo. Esta definición incluye fenómenos tales como llamas, fluorescencia y fosforescencia, reacciones fotográficas, reacciones quimiluminiscentes de todos tipos, catálisis de reacciones químicas mediante la acción de la luz y efectos químicos producidos por el paso de partículas nucleares de alta energía a través del sistema.

Cuando la luz actúa sobre átomos o moléculas pueden ocurrir muchos cambios, no sólo en la luz misma sino también en los átomos o moléculas con que interacciona. En efecto, no es

raro que se observe a continuación de la absorción algún fenómeno químico; aunque también puede haber sólo un aumento en la temperatura. Los casos de mayor interés en fotoquímica son los primeros.

Las reacciones ordinarias o "térmicas" se inician por la activación debida a las colisiones moleculares. Es característico de todas estas reacciones que pueden acontecer sólo cuando hay un decremento de energía libre. Sin embargo, la agitación térmica no es el único procedimiento por el cual la energía de los átomos y moléculas asciende suficientemente para causar la reacción. Se han utilizado otras formas de energía tales como la lumínica y la sónica. De esta manera la luz absorbida afecta la velocidad de reacción y con frecuencia produce cambios químicos bajo condiciones donde la activación térmica sola no sería efectiva.

En las reacciones fotoquímicas el número de moléculas activadas será función de la intensidad de la luz, y la concentración de las moléculas activadas es proporcional a dicha intensidad luminosa. Con fuentes de luz suficientemente intensas es posible lograr velocidades de reacción a temperaturas ordinarias que resultarían, sólo térmicamente, a temperaturas considerablemente elevadas. Como la activación fotoquímica no depende en grado alguno de la temperatura, la velocidad de activación es independiente de aquella. Cualquier incremento en la velocidad de una reacción fotoquímica con la temperatura debe adjudicarse a las reacciones térmicas que siguen al proceso de activación.

Además, no sólo pueden proceder fotoquímicamente las reacciones espontaneas, sino tambien otras muchas cuya energía libre se incrementa. En las reacciones espontaneas la luz actúa acelerando su velocidad, es decir, como un catalizador. Por otro lado, en las no espontaneas, la energía radiante proporcionada al sistema puede incrementar la energía libre de los reactivos lo suficiente para hacer que G sea negativa. Un proceso sobresaliente de esto es la fotosíntesis.

Existen otros ejemplos de reversión de procesos espontaneos termodinámicamente, como la conversión del oxígeno en ozono

2.2.2 Leyes de la Fotoquímica

En 1817 enunció Grotthus la ley que hoy se conoce como la primera ley de la fotoquímica, la cual establece que: "Únicamente la luz absorbida por un compuesto es capaz de producir un cambio químico". Esta ley fue más tarde completada por Draper quien descubrió que la velocidad de una reacción es proporcional a la intensidad de la luz que la provoca.

De la ley de Grotthus-Draper no se deduce forzosamente que la luz absorbida producirá siempre una reacción. Los átomos y moléculas pueden absorber radiación sólo para volverla a emitir, bien sea como una línea o como una banda espectral.

El primer paso en un estudio fotoquímico es la determinación del espectro de absorción de una molécula, puesto que de esta manera se puede saber qué longitudes de onda son capaces de producir una reacción química.

Consideremos un rayo de luz monocromática que pasa a través de un sistema absorbente de espesor dl . Sea I la intensidad del rayo incidente e $I + dI$ la del emergente. La intensidad del rayo puede definirse como el número de cuantos de luz que pasan por unidad de área de un plano perpendicular a la dirección del rayo en la unidad de tiempo. Sea N este número y dN el número de cuantos absorbidos en el espesor dl . La probabilidad de absorción en el espesor dl es dN/N y es proporcional al número de moléculas absorbentes de la capa. Como $dV = 1 dl$, tenemos:

$$dN/N = \alpha c dl \quad (2.10)$$

donde α es una constante y c la concentración de moléculas absorbentes. Puesto que por definición, $I = N$ e $I + dI = N - dN$ tenemos $dN = -dI$; por lo tanto:

$$-dI/I = \alpha c dl \quad (2.11)$$

Esta ecuación establece que la disminución relativa en la intensidad del rayo es proporcional al número de moléculas absorbentes en el sistema. Si hay varias clases de moléculas en el sistema, cada una con diferente capacidad para absorber luz de la frecuencia en cuestión, entonces:

$$-dI/I = (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + \dots) dl \quad (2.12)$$

Las constantes $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ son los coeficientes de absorción molar de las sustancias en cuestión. Para una longitud de onda dada, cada sustancia tiene un valor característico de α .

Si la sustancia es transparente para una determinada longitud de onda, no absorbe luz y $\alpha = 0$. Integrando la ecuación (2.11) obtenemos:

$$\ln I = \alpha c l + C \quad (2.13)$$

donde I es la intensidad del rayo emergente una vez que atraviesa la capa de espesor l . Cuando $l = 0$, $I = I_0$, la intensidad del rayo incidente. Por tanto $\ln I_0 = C$, y $\ln(I/I_0) = -\alpha c l$. Así:

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha c l) \quad (2.14)$$

siendo I_t la intensidad de luz transmitida. Esta ecuación se conoce como ley de Beer-Bernard.

La intensidad absorbida se define por:

$$I_a = I_0 - I_t \quad (2.15)$$

de donde

$$I_a = I_0 (1 - e^{-\alpha c l}) \quad (2.16)$$

Si toda la luz incidente es absorbida $I_a = I_0$, la intensidad transmitida sería cero.

La segunda ley de la fotoquímica, también conocida como la ley de la Equivalencia Fotoquímica, fue enunciada por Einstein en 1905 y establece que cada molécula o átomo activado por la luz sólo requiere la absorción de un cuanto para que pueda ocurrir el proceso fotoquímico. Independientemente de Einstein, Stark llegó a la misma conclusión, por lo que tam-

bien se le conoce como ley de Stark-Einstein.

La energía que adquiere un sólo átomo o molécula en una absorción, depende de la frecuencia de la luz irradiante y esta dada por la relación de Plank, $E = h\nu$. Para una mol o átomo gramo tendremos:

$$E = N h \nu \quad (2.17)$$

donde N es el número de Avogadro (6.023×10^{23}). La cantidad de energía definida por la ecuación (2.17) se denomina un "einstein", cuya magnitud para la longitud de onda λ en Å viene dada por:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda} \text{ (ergios mol}^{-1}\text{)} \\ &= \frac{2.859 \times 10^8}{\lambda} \text{ (cal mol}^{-1}\text{)} \end{aligned} \quad (2.18)$$

La tabla 1.1 muestra las energías correspondientes a diversas longitudes de onda de luz, y de ella es evidente que la energía absorbida por mol por un sistema, varía considerablemente con la longitud de onda de la luz empleada. Ordinariamente la radiación activadora se halla confinada en longitudes de $2,000\text{--}10,000 \text{ Å}$ y de aquí que las energías de activación varíen de 28,000 a 143,000 calorías por mol.

La ley de equivalencia fotoquímica se aplica sólo a los procesos de absorción o procesos fotoquímicos primarios. Cuando como consecuencia de la absorción primaria se descompone sólo una molécula; y los productos no intervienen de nuevo en la reacción, el número de moléculas reactivadas será igual al de

Tabla 2.1. Energías por einstein a diversas longitudes de onda
Tomada de Maron y Prutton 1966.

Longitud de onda (Å)	Intervalo espectral	Energía por einstein (Calorías)
1	Rayos X	2.86×10^8
1,000	Ultravioleta	285,900
2,000	Ultravioleta	142,950
3,000	Ultravioleta	95,300
4,000-4,500	Visible (violeta)	71,470-63,530
4,500-5,000	Visible (azúl)	63,530-57,180
5,000-5,750	Visible (verde)	57,180-49,720
5,750-5,900	Visible (amarillo)	49,720-48,460
5,900-6,500	Visible (naranja)	48,460-43,980
6,500-7,500	Visible (rojo)	43,980-38,120
8,000	Infrarrojo	35,740
9,000	Infrarrojo	31,770
10,000	Infrarrojo	28,590

los cuantos de energía absorbidos. Con mayor frecuencia, sin embargo, una molécula activada fotoquímicamente inicia una secuencia de reacciones térmicas como un resultado del cual varias o muchas de las moléculas reactivas llevan a cabo un cambio químico. Bajo tales condiciones no existirá una relación 1:1 entre las moléculas reaccionantes y el número de cuantos absorbidos. En ciertos procesos donde tiene lugar una desactivación, no alcanza a reaccionar una molécula por cada cuanto.

2.2.3 Absorción de Luz por Átomos

Cuando un átomo absorbe energía radiante, ésta, según su magnitud, puede ocasionar la ionización del átomo, o producir excitación electrónica. Un átomo excitado electrónicamente tiene un periodo de vida de unos 10^{-7} a 10^{-8} segundos. Si durante este tiempo el átomo no sufre colisión con otra partícula, la cual pueda absorber algo de esta energía, se producirá una reemisión de esta energía en forma parcial o total. A este fenómeno se le conoce con el nombre de Fluorescencia (Pringsheim 1949).

Cuando los electrones excitados regresan a su condición inicial y emiten una radiación de frecuencia idéntica a la absorbida, obtendremos una Fluorescencia de Resonancia. Sin embargo, el electrón puede pasar también a un nivel energético intermedio entre los estados base y excitado. La frecuencia de la fluorescencia emitida, ν' , será menor que la de la luz absorbida, ν . En raras ocasiones ν' es mayor que ν , es decir, no se emiten más energía radiante que la que se absorbe, pero si así sucediera es evidente que alguna energía cinética se ha convertido en energía de movimiento interno y que ha sido irradiada junto con la energía de excitación del átomo.

Ordinariamente la emisión fluorescente cesa en cuanto se elimina la radiación incidente. Sin embargo, en ocasiones la fluorescencia puede persistir algo más y entonces tenemos Fosforescencia. Tanto ésta como la fluorescencia tienen el mismo origen, pero la diferencia entre ambas radica en que en la fos

fluorescencia la emisión tiene lugar con más lentitud.

Cuando un átomo excitado fotoquímicamente efectúa una colisión con otro átomo o molécula, antes de que tenga oportunidad de fluorescer, es posible que la fluorescencia se inhiba, esto es, la intensidad de la emisión puede disminuir o detenerse. Esta inhibición de la fluorescencia se debe a una transferencia de energía desde los átomos excitados a las partículas con las cuales colisionan. Como un resultado de esta transferencia de energía pueden tener lugar los cambios siguientes:

- a) Atomo excitado activa a otro con el que colisiona.
- b) Atomo excitado activa una molécula por colisión.
- c) Atomo excitado puede reaccionar con una molécula.
- d) El átomo excitado puede colisionar con una molécula y como consecuencia del intercambio energético se produce a veces la disociación de ésta.

Lograr o no que la fluorescencia se inhiba depende considerablemente de la concentración de los átomos fluorescentes y de la sustancia reaccionante. En un gas que se encuentra a baja presión, el intervalo de tiempo entre las colisiones es ordinariamente mayor que la vida del átomo excitado, y de aquí que hay poca posibilidad de que acontezca la inhibición.

La importancia fotoquímica de la inhibición de la fluorescencia yace en el hecho de que los átomos y moléculas excitados pueden reaccionar aún más para proseguir el cambio iniciado fotoquímicamente. Sin embargo, la luz absorbida comprende sólo la activación inicial de algún átomo. Las reacciones efectuadas posteriormente son de carácter térmico generalmente.

2.2.4 Absorción de Luz por Moléculas

Cuando una molécula absorbe radiación incidente puede o bien activarse o bien disociarse. Estas dos posibilidades dependen de la cantidad de energía absorbida, y ésta de la longitud de onda. Una molécula activada fotoquímicamente emitirá la energía como fluorescencia a menos que colisione con otro átomo o molécula a la cual ceda la energía de excitación. En este caso, el producto de la colisión es otra partícula activada o una nueva molécula. El primer caso es el fenómeno más frecuente, pues es raro que la energía del cuanto de luz suministre exactamente la cantidad necesaria para disociar la molécula en átomos en su estado normal. Los átomos excitados influyen a menudo en el curso de las reacciones que siguen después de la etapa primaria. Los productos son capaces en ocasiones de proseguir la secuencia de cambios por combinación posterior de los átomos o moléculas. Como en la fluorescencia atómica, la intensidad del proceso varía con la presión o concentración y depende también de la naturaleza de la sustancia involucrada.

La absorción de energía radiante puede conducir también a la disociación de la molécula absorbente. De hecho, en la mayoría de las reacciones fotoquímicas que comprenden moléculas, la primera etapa, ordinariamente, es la disociación de alguna molécula en átomos, moléculas más simples, o radicales libres, que por interacción posterior continúan la secuencia de reacciones. Las reacciones secundarias prosiguen por medios térmicos (Rollefson y Burton 1939).

2.2.5 Cinética Fotoquímica

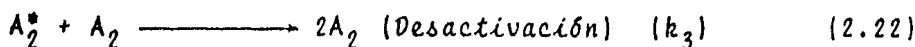
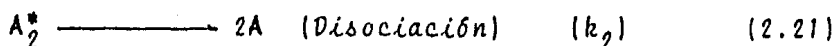
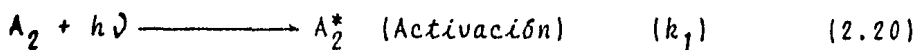
La velocidad del proceso de activación primario se halla controlada por la intensidad de la radiación utilizada y es proporcional a la misma. Este proceso primario se continúa por una o más reacciones cuya naturaleza debe conocerse para poder deducir la ley de velocidad del proceso total. Para obtener información acerca de todos los cambios que pueden ocurrir es necesario medir las velocidades con que desaparecen los diversos reactivos y las de formación de productos, así como también la intensidad de la luz absorbida y su frecuencia. Con estos datos es posible postular un mecanismo que explique los hechos observados. Los espectros moleculares y atómicos de los reactivos involucrados son de considerable ayuda a este respecto, porque algunas reacciones permiten establecer definitivamente la naturaleza de la etapa primaria. En otras es posible discriminar los procesos que no pueden suceder y de ahí que el número de mecanismos a considerar se reduce (Noyes y Leighton 1941).

Nos ocuparemos de ilustrar aquí el procedimiento seguido para establecer las relaciones señaladas arriba, para algunos casos relativamente sencillos.

Consideremos la reacción:



que procede por activación fotoquímica. Supongamos que la reacción se realiza de la forma siguiente:



La primera etapa en esta secuencia es la absorción de un cuanto de luz por A_2 con la formación de una molécula activada que puede llevar a cabo una disociación de acuerdo con la reacción (2.21), o puede desactivarse por colisión con una molécula inactiva de A_2 de acuerdo con (2.22). Las constantes de velocidad con que estas reacciones se llevan a cabo están indicadas a la derecha de cada etapa. El producto final, A , se forma sólo en la reacción (2.21); en consecuencia, la velocidad de formación de aquél será:

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_{A_2^*} \quad (2.23)$$

Para eliminar de esta expresión la concentración no disponible de las moléculas activas, nos apoyaremos en el concepto de estado estacionario que establece que cuando existe un producto intermedio de vida corta en un sistema de poca concentración, su velocidad de formación es igual a la de descomposición. Aplicando esto al producto intermedio A_2^* observamos que este se forma por la reacción (2.20) y que desaparece con la (2.21) y (2.22). En la reacción (2.20), la velocidad está determinada sólo por aquella con que se absorbe la luz, es decir la velocidad es directamente proporcional a la intensidad de

la luz absorbida I_a . Así obtenemos:

$$\frac{dC_{A_2^*}}{dt} = k_1 I_a \quad (2.24)$$

La velocidad con que desaparece A_2 está dada a su vez por la suma de las correspondientes reacciones (2.21) y (2.22), es to es:

$$-\frac{dC_{A_2^*}}{dt} = k_2 C_{A_2^*} + k_3 C_{A_2^*} C_{A_2} \quad (2.25)$$

Al igualar (2.24) con (2.25) para obtener las condiciones del estado estacionario encontramos:

$$k_1 I_a = k_2 C_{A_2^*} + k_3 C_{A_2^*} C_{A_2} \quad (2.26)$$

$$C_{A_2^*} = \frac{k_1 I_a}{k_2 + k_3 C_{A_2}} \quad (2.27)$$

Sustituyendo $C_{A_2^*}$ de la ecuación (2.27), se tiene que la velocidad de formación de A es:

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_{A_2^*} = \frac{k_2 k_1 I_a}{k_2 + k_3 C_{A_2}} \quad (2.28)$$

Finalmente, como por cada dos moléculas de A formadas, reacciona una de A_2 , la eficiencia fotoquímica del proceso ϕ , será:

$$\phi = \frac{1}{2I_a} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{2} \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_3 C_{A_2}} \quad (2.29)$$

En las ecuaciones de velocidad fotoquímica el tiempo se expresa generalmente en segundos y las concentraciones en moléculas o en moles por centímetro cúbico. En la primera de estas unidades, I_a debe darse en cuantos de luz absorbida por centímetro cúbico y por segundo. En el segundo caso debe tomarse en einsteins absorbidos por centímetro cúbico por segundo.

2.2.6 Reacciones de gas Fotosensibilizadas

Cuando una mezcla de reacción se expone a la luz a la cual los reactivos no son sensibles, no se produce reacción alguna. Pero es posible introducir en la mezcla de reacción moléculas o átomos que absorban luz, lleguen a excitarse, y cedan esta energía a uno de los reactivos activándolo. Tal sustancia se denomina Fotosensibilizador, mientras que la reacción resultante se dice que ha sido Fotosensibilizada.

Se han investigado muchas reacciones fotosensibilizadas por mercurio, tales como la de oxígeno para producir ozono o la de hidrógeno y nitrógeno para dar amoníaco. También se han empleado como sensibilizadores a los halógenos, que facilitan la descomposición del ozono.

Por ejemplo, el cloro sensibiliza la reacción:



a una longitud de onda de $4,300 \text{ \AA}$.

2.2.7 Efecto de la Temperatura

El efecto de la temperatura sobre las reacciones fotoquímicas es muy distinto de aquel que tiene lugar en las reacciones térmicas. En éstas (dependiendo de la energía de activación) un incremento de 10°C conduce generalmente a una duplicación o triplicación de la velocidad; en cambio en las reacciones fotoquímicas, el mismo incremento de temperatura produce sólo un incremento muy pequeño en la velocidad. Para la mayoría de tales reacciones se cumple lo anterior. En otras, como por ejemplo, la cloración del benceno, se presenta el fenómeno de disminución de velocidad con la temperatura.

La absorción luminosa es prácticamente independiente de la temperatura, pero las reacciones secundarias son de carácter térmico y, por lo tanto, deben ser sensibles a las variaciones de temperatura.

2.2.8 Equilibrio Fotoquímico

Cuando una reacción es sensible a la luz en ambos sentidos puede alcanzarse un equilibrio del tipo:



En este tipo de equilibrios, que resultan de procesos opuestos en los cuales ambas reacciones son fotosensibles, se establece lo que se denomina EQUILIBRIO FOTOQUÍMICO.

Los valores de las constantes de los equilibrios fotoquí-

micos dependen de la intensidad de la luz. Además no corresponden a las constantes de equilibrio obtenidas para la reacción bajo condiciones térmicas simplemente. Por ejemplo, los cálculos de equilibrio enseñan que para lograr el 30% de disociación del SO_3 a una atmósfera de presión debemos calentar esta sustancia a 630°C . Por otra parte, Coehn y Becker (1907) y (1909) encontraron que el SO_3 puede disociarse fotoquímicamente hasta un 35% a 45°C .

Para concluir esta sección podemos decir que al proporcionar energía libre en forma de luz es posible hacer que una reacción se desplace en una dirección que por consideraciones termodinámicas comunes no es espontánea.

2.3 PARAMETROS ATMOSFERICOS

2.3.1 Introducción

Uno de los primeros meteorólogos teóricos fue Aristóteles. Su "Meteorológica", escrita alrededor del 340 aC da una explicación única y coherente de los procesos atmosféricos, comprendiendo la naturaleza de los vientos, nubes, precipitaciones y descargas eléctricas. La cosmología geocéntrica de Aristóteles influyó profundamente en la meteorología del siglo XVI.

Durante la edad media las predicciones meteorológicas pertenecían al dominio de los ritos astrológicos. Sin embargo, una excepción a esta regla fue el trabajo sobre climatología de William Merle de Oxford quien llevó un diario meteorológico desde 1337 a 1344.

Alrededor de 1600 comienzan a aparecer instrumentos importantes para la meteorología. Galileo inventa el termómetro en el siglo XVII. Su discípulo Evangelista Torricelli construye su barómetro con un tubo de vidrio y una cubeta de mercurio. En Inglaterra Roberto Hooke y Christopher Wren construyen instrumentos para mediciones meteorológicas. Hooke inventa su reloj de tiempo, curioso aparato que mide la temperatura, presión, humedad y lluvia así como la magnitud y dirección del viento.

Influido por las investigaciones de los astrónomos Galileo, Brahe y Kepler sobre las leyes del universo, sir Isaac Newton publica, en 1687, su monumental "Philosophiae Naturalis Principia Mathematica", la cual se constituye como la base esencial de la física tal como la conocemos hoy. Dos principios particulares derivados de este trabajo constituyen la piedra angular de la meteorología moderna. Estos son: la ley de la conservación de la masa y la segunda ley del movimiento. El primer principio dice que la masa no puede ser creada ni destruida; solamente puede cambiar de un estado a otro. El segundo principio establece que un cuerpo cuyo movimiento es cambiado por una fuerza externa, será acelerado en la misma dirección que la fuerza y proporcionalmente a ella. Estas dos leyes

contienen la esencia de la dinámica atmosférica ya que relacionan mutuamente masa, fuerza y aceleración.

En 1682 Roberto Boyle encontró que el volumen de un gas es inversamente proporcional a la presión si la temperatura permanece constante. Transcurrió casi un siglo antes que el físico francés Jacques Charles descubriera una ley similar a la de Boyle. Esta nueva ley dice que el cambio en el volumen de un gas es directamente proporcional a la variación de la temperatura. Uno de los primeros ejemplos de aplicación de estos principios en la conducta de los vientos fue intentado por Edmund Halley quien sostuvo que los vientos tropicales predominantes eran producidos por la acción del Sol sobre el aire en la zona ecuatorial. El aire más caliente tiende a subir empujando aire hacia el interior desde el norte o sur.

El físicoquímico inglés John Dalton comenzó a buscar relaciones entre el viento, lluvia y calentamiento del aire. Descubrió la ley de las presiones parciales en 1790. Con esta ley se da la clave para relacionar el proceder de una mezcla de gases con sus componentes individuales. Los meteorólogos pudieron pues, calcular la cantidad de vapor de agua contenido en el aire y, por lo tanto, describir matemáticamente la formación de nubes.

Poco después que Joule había realizado sus experimentos, se expresó el principio de Joule en forma de ley, la primera ley de la termodinámica o ley de la conservación de la energía. Esta ley es fundamental para la comprensión del clima y el viento.

La dinámica de los fluidos también aportó su grano de arena

na. A mediados del siglo XVIII, el matemático suizo Leonard Euler y los franceses Lagrange, Pierre Laplace y Bernouilli examinaron las consecuencias de las leyes de Newton del movimiento para fluidos ideales (sin fricción).

Durante la primera mitad del siglo XIX, incompatibilidades entre la teoría de los fluidos ideales y las observaciones experimentales condujeron a nuevos trabajos sobre las propiedades de fricción de los fluidos, por hombres tales como Sir Osborne Reynolds, C. L. Navier y Stokes.

Pronto se comprobó que el estudio del movimiento del aire progresaría solamente con la exploración de los niveles más altos de la atmósfera. De aquí que el deporte de lanzar globos en el siglo XVIII se convirtió en un importante instrumento para los meteorólogos. En 1783 se inventó el globo de aire caliente en Francia por los hermanos Montgolfier. Poco después Charles llevaba un barómetro como altímetro. Solamente dos años más tarde John Jeffries hace las primeras medidas de la temperatura y presión barométrica hasta una altitud de 2,750 m. A mediados del siglo XIX, se habían intentado numerosos ascensos científicos en globo. Entre 1862 y 1866 James Glaisher hizo 28 ascensiones. Mientras tomaba medidas en una góndola abierta a una altitud de 8,840 m, casi murió asfixiado antes de que su medio helado piloto hubiera podido alcanzar a abrir la válvula de su globo.

La invención de la radio y de otros aparatos electrónicos dió a los meteorólogos una nueva herramienta para detalladas observaciones atmosféricas. Las estaciones terrestres informan

ahora automáticamente a las centrales, donde, al llegar las observaciones atmosféricas, son analizadas por computadoras. El desarrollo de aviones, cohetes y satélites meteorológicos ha facilitado a los científicos poder extender sus observaciones a los más altos niveles de la atmósfera.

2.3.2 Regiones Atmosféricas

Clasificación Térmica.- Esta no es la única clasificación existente puesto que también puede dividirse a la atmósfera por su composición y por los fenómenos que en ella se producen. Sin embargo, aquí nos referiremos preferentemente a ella por la importancia del campo térmico en los fenómenos que analizaremos.

Según la clasificación térmica la atmósfera puede dividirse en: Troposfera, Tropopausa, Estratosfera, Estratopausa, Mesosfera, Mesopausa, Termosfera y Exosfera.

La Troposfera es la región atmosférica más baja. Comienza en la superficie de la Tierra, la cual actúa como la principal fuente de calor al absorber en gran proporción la radiación incidente. Es una región turbulenta y de clima cambiante, donde suceden la mayoría de los fenómenos meteorológicos. La temperatura de esta región disminuye casi linealmente al aumentar la altura hasta un nivel llamado tropopausa, cuya altura promedio varía desde los 18 km en el ecuador hasta los 8 kilómetros en los polos geográficos. La Troposfera se caracteriza por su gradiente de temperatura negativo (cerca de 6°K/km) tiene un valor mínimo de 190°K en el ecuador y de 220°K en las regiones

polares. La condensación del agua, la cual libera calor latente, puede alterar este gradiente. La composición relativa del aire en la Troposfera es constante para los constituyentes principales.

La Tropopausa es la región que separa la Troposfera de la Estratosfera y se encuentra localizada como ya se ha dicho entre los 8 y los 18 km.

La Estratosfera es la región en donde la temperatura comienza a aumentar con la altura hasta cerca de los 270°K , a los 50 km aproximadamente (Estratopausa). Antes del descubrimiento del cambio en el gradiente de temperatura (en 1900 por de Bort) se creía que la Estratosfera era una región en calma donde los movimientos se reducían casi a la difusión molecular. Ahora se sabe que existe turbulencia y mezclado atmosférico. En esta región predominan los efectos del mezclado turbulento sobre los de difusión y la circulación meridional es distinta a la de la Troposfera, aunque no se conoce por completo la circulación general de esta capa. El principal responsable del calentamiento de la Estratosfera es el ozono. Dicho calentamiento es más marcado en su parte superior debido a la absorción solar UV por el ozono. También contribuye a este calentamiento, aunque en menor grado, la absorción de radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre y las regiones vecinas de la Estratosfera.

La Estratopausa es el límite superior de la Estratosfera y separa a esta de la Mesosfera. Se encuentra a unos 50 km aproximadamente.

La Mesosfera es una región en donde nuevamente hay un gradiente negativo de temperatura en función de la altura. La temperatura mínima se alcanza a los 85 ± 5 km (Mesopausa) y es de unos 150°K . Debido a procesos de oxidación y a la penetración de las radiaciones UV que disocian a las moléculas poliatómicas, la Mesosfera es una región más compleja que la Troposfera. Las reacciones químicas, cuyos resultados se manifiestan en el "destello" del aire y la formación de varios constituyentes menores, pueden ser importantes en balance térmico de esta capa.

La Mesopausa se encuentra a una altura de 85 ± 5 km y separa la Mesosfera de la Termosfera.

Las regiones hasta aquí descritas tienen un carácter común: la proporción de N_2 y O_2 se mantiene constante y su "hidrodinámica" es similar. Es por esto que al conjunto se le conoce como Homosfera, dentro de la cual la masa molecular promedio no varía significativamente.

La Termosfera se encuentra a alturas mayores a 85 km. El O_2 comienza a disociarse en forma más notoria debido a la interracción fotónica de la radiación UV y a que condiciones como la presión y densidad, que imperan a estas alturas la favorecen. En la Termosfera la conducta de la Atmósfera cambia dramáticamente. El oxígeno atómico alcanza una gran concentración y la temperatura puede llegar hasta más de $1,000^\circ\text{K}$. La masa molecular cambia debido a fenómenos de difusión. En esta región no existe un buen mezclado de los constituyentes atmosféricos por vientos y turbulencia disipativa, por lo que es llamada Heterosfera.

La Exosfera es la última capa atmosférica (más allá de los 800 km). Los gases de peso molecular bajo tal como el H_2 y el He, gracias a su energía cinética, pueden escapar de la atmósfera debido a que la gravedad es insuficiente para detenerlos, pero al mismo tiempo pueden ser capturadas otras moléculas. Sin embargo no se cree en la existencia de un equilibrio entre las partículas atrapadas y perdidas (Goody y Walker 1974)

La división de la atmósfera en sus diferentes capas puede apreciarse en la Figura 1.

2.3.3 Densidad Atmosférica

En la aproximación más simple, una columna de aire sobre una región relativamente pequeña de la superficie de la Tierra puede considerarse como un fluido en reposo. Por lo tanto, podemos examinar la estructura de tal columna en función de la variación de presión o densidad con la altura, por ejemplo, pero utilizando los principios de termodinámica e hidrostática. Para este estudio se puede aplicar la ley de los gases perfectos.

La composición de la atmósfera varía de un lugar a otro con respecto a sus componentes, incluyendo el vapor de agua, CO_2 , He, y Ar. No obstante estos gases constituyen menos del 4% del total de gas en el aire y sus variaciones locales representan muy poco en los cambios de densidad del aire. Así pues, en primera aproximación se considera a la atmósfera como un gas ideal "puro" cuya ecuación de estado es:

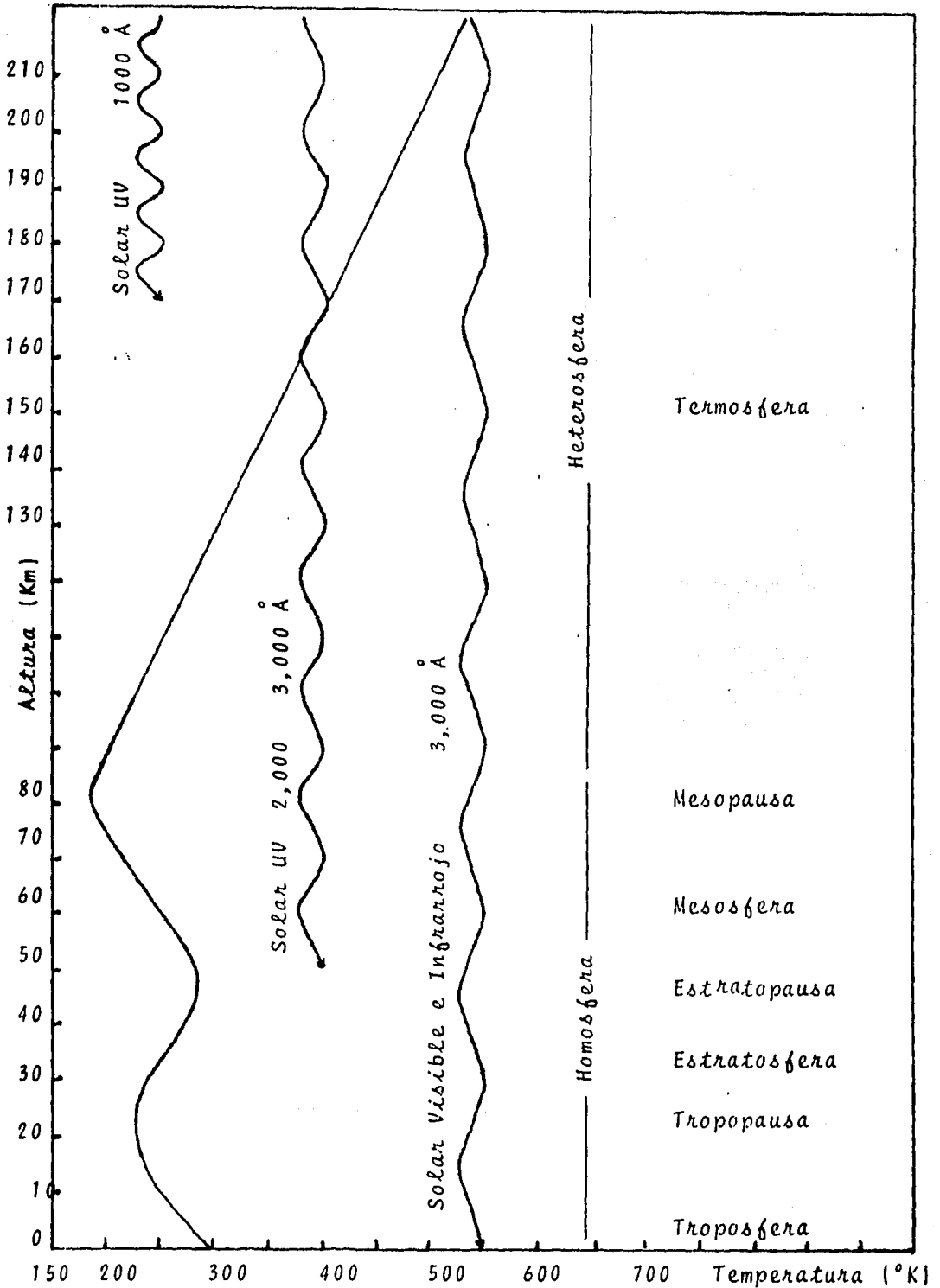


Figura 1. División de la atmósfera en sus diferentes capas y variación de la temperatura atmosférica respecto a la altura.

$$\frac{p}{\rho} = \frac{R T}{M} \quad (2.32)$$

donde p es la presión, ρ es la densidad de masa, T es la temperatura absoluta, M el peso molecular promedio del aire y R la constante de los gases. Los meteorólogos utilizan con frecuencia otra constante $R' = R/M$. Para el aire seco al nivel del mar, $M = 28.97 \text{ g(gmol)}^{-1}$.

La gravedad actúa sobre la masa de la atmósfera de tal manera que, cuanto más cerca está el aire del suelo, más comprimido se encuentra. La densidad del aire decrece continuamente con la altura como se indica en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Variación de la presión y la densidad con respecto a la altura.

Altura (km)	Presión (mb)	Densidad (g/cc)
100	3×10^{-4}	5×10^{-10}
200	1.3×10^{-6}	3.3×10^{-13}
300	1.9×10^{-7}	3.6×10^{-14}
400	4×10^{-8}	6.5×10^{-15}
500	1.1×10^{-8}	1.6×10^{-15}
600	3.4×10^{-8}	4.6×10^{-16}
700	1.2×10^{-8}	1.5×10^{-16}

Craig, A. R., "The Upper Atmosphere", Academic Press, New York, 1965.

Si despreciamos algunos cambios horizontales en la pre-

sión, podemos escribir la relación entre la presión del aire y la gravedad desde el punto de vista estático. El cambio de la presión respecto al incremento de altura es igual al producto de la densidad por la aceleración de la gravedad g . Si la altura z es medida como positiva hacia arriba, g es negativa, entonces:

$$\rho g = - \frac{dp}{dz} \quad (2.33)$$

Esta expresión es conocida como la Ecuación Hidrostática.

La densidad atmosférica sigue una distribución vertical que depende de la distribución hidrostática. Los valores promedio muestran que la variación de la densidad con la altura es extremadamente diferente a bajas alturas que a grandes.

Para obtener el perfil vertical de la presión en la ecuación hidrostática, la densidad es reemplazada por la relación $p/R'T$. Si se considera a g como constante, a partir de (2.33) obtenemos la ecuación barométrica:

$$z - z_0 = \frac{R'}{g} \int_{p_0}^p T \, d \ln p \quad (2.34)$$

Por otra parte, para un gas ideal:

$$p = n k T \quad (2.35)$$

siendo n la concentración molecular (densidad) y k la constante de Boltzman (1.3803×10^{-16} erg/°K). Sabemos que:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dn}{n} + \frac{dT}{T} = \frac{dp}{p} + \frac{dT}{T} - \frac{dM}{M} = - \frac{dz}{kT/Mg} \quad (2.36)$$

Uno de los aspectos más importantes del problema de la densidad atmosférica es su variación año con año. Los datos que se poseen indican un gran decremento relacionado con el decremento de la actividad solar (Banks y Kockarts 1973).

2.3.4 Temperatura

Ya que la medición directa de la temperatura atmosférica es difícil por arriba de algunos cientos de kilómetros, se utilizan medidas indirectas. Por ejemplo, la temperatura puede deducirse de la ecuación (2.36) usando lo que se conoce como Escala de Altura H:

$$H = kT/Mg \quad (2.37)$$

La distribución vertical media de la temperatura atmosférica puede ser explicada a lo menos cualitativamente por las influencias de la radiación y la convección. Ya que la mayor parte de la radiación del Sol alcanza la superficie de la Tierra sin absorción, es de esperar que las zonas más bajas de la Troposfera en contacto con las superficies calientes de absorción, estarán más calientes que las superiores. La mezcla resultantes de las corrientes de convección transportará calor hacia arriba desde la superficie de la Tierra. La región isoterma y la zona de temperaturas crecen sobre los 20 km y han sido asociadas con la intensa absorción de la radiación UV por el ozono. El máximo de temperatura, cerca de los 45 km, es, aproximadamente, el máximo encontrado en la distribución del

ozono. Ver Figura 1.

El valor de la temperatura atmosférica esta íntimamente relacionado con el valor de g . La aceleración de la gravedad se puede conocer a partir de :

$$g \cdot r^2 = g_0 \cdot r_0^2 \quad (2.38)$$

Por convención se adopta el valor estandar de $g_0 = 980.655$ cm/seg². De la ecuación (2.34) se ve que la masa molecular es-
ta dada por:

$$M = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (2.39)$$

El factor más importante que determina la estabilidad at-
mosférica es la velocidad a la cual cambia la temperatura con
la altura. A este parámetro se le conoce como Velocidad de Dis-
minución (lapse rate). En promedio, en la atmósfera baja, su
valor es de 0.65°K por 100 m. Esto puede variar, por ejemplo,
cerca del suelo y en verano puede ser mucho mayor. En la noche
particularmente en una clara, sin nubes, la temperatura a menu-
do se incrementa con la altura. La capa en la cual ocurre esto
se llama Capa de Inversión de Temperatura (Battan 1974).

2.3.5 Homosfera

Los constituyentes permanentes de la atmósfera estan dados
en la Tabla 2.3.

Para la introducción del estudio aeronómico de la homosfe

ra haremos uso de la ecuación (2.36), la cual puede ser reescrita como:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dz}{H} = \frac{dn}{n} + \frac{dT}{T} \quad (2.40)$$

Tabla 2.3 Principales constituyentes de la atmósfera

Constituyente	%por volumen de aire seco	Concentración en ppm
N ₂	78.084	
O ₂	20.946	
Ar	0.934	
Ne	0.00182	18.2
He	0.000524	5.24
CH ₄	0.00015	1.5
Kr	0.000114	1.14
H ₂	0.00005	0.5
Gases variables		
H ₂ O	0 - 3	
CO ₂	0.0333	333.
CO		100.
O ₃		0 - 2

Así podemos obtener la variación de la presión con la altura:

$$p = p_0 \exp - \int_{z_0}^z \frac{dz}{H} \quad (2.41)$$

Por su parte, la concentración del gas, n , se obtiene de

(2.41) usando (2.39):

$$n = \frac{n_0 T_0}{T} \exp \left[- \int_{z_0}^z \frac{dz}{H} \right] \quad (2.42)$$

Se pueden hacer tres suposiciones para calcular la presión y densidad respecto a la altura: a) Temperatura y gravedad constantes; b) Temperatura constante y gravedad dependiente de la altura; c) Gradiente constante en la escala de altura

a) Si tanto T como g son constantes, la escala de altura H es constante y (2.41) y (2.42) pueden integrarse para dar:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\rho}{\rho_0} = \exp \left(\frac{z_0 - z}{H_0} \right) \quad (2.43)$$

b) En este caso g esta dada por:

$$g = g_0 \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 = \frac{g_0}{(1 + (z - z_0)/r_0)^2} \quad (2.44)$$

donde g_0 es la aceleración de la gravedad a la distancia geocéntrica r_0 . Usando (2.41), (2.42) y (2.44), obtenemos:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\rho}{\rho_0} = \exp \left[- \frac{r_0}{H_0} \left(\frac{r - r_0}{r} \right) \right] \quad (2.45)$$

Si hacemos $r - r_0 = z - z_0$ (2.45) se transforma a:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\rho}{\rho_0} = \exp \left[- \frac{1}{H_0} \frac{(z - z_0)}{1 + (z - z_0)/r_0} \right] \quad (2.46)$$

Si la altura "reducida" o Altura Geopotencial se define como:

$$z' - z'_0 = \frac{z - z_0}{1 + (z - z_0)/r_0} \quad (2.47)$$

entonces (2.46) tiene la forma de (2.43):

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{\rho}{\rho_0} = \exp \left[- \frac{z' - z'_0}{H_0} \right] \quad (2.48)$$

En esta forma la variación de la escala de altura debida a cambios en la gravedad puede eliminarse por el modelo simple de temperatura constante. Usualmente la altura geopotencial se define con respecto a la superficie así que $z'_0 = z_0 = 0$ y r_0 se transforma en el radio de la Tierra.

c) Si introducimos el gradiente de la escala de altura $\beta = dH/dz$, las ecuaciones (2.40) y (2.44) se transforman a:

$$\frac{dp}{p} = - \frac{1}{\beta} \frac{dH}{H} \quad (2.49)$$

$$\frac{d\rho g}{g} = - \frac{1 + \beta}{\beta} \frac{dH}{H} \quad (2.50)$$

El procedimiento a usar en la descripción de la distribución vertical de la presión y la densidad depende de la forma en que variemos β . Es necesario notar que la escala de altura tiene la forma $H = kT/Mg$ para evitar el error cuando se emplee como un parámetro para calcular tales distribuciones. Por lo tanto, se puede suponer con cierta aproximación que el gradiente de la escala de altura es prácticamente constante dentro de un rango de altitud especificada. Si β es constante, la integración de (2.49) y (2.50) lleva a:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{H}{H_0}^{-1/\beta} \quad (2.51)$$

$$\frac{p \cdot g}{p_0 \cdot g_0} = \frac{H}{H_0}^{-1(1+\beta)/\beta}$$

si p_0 , p_0 , g_0 y H_0 denotan los valores de p , P , g y H a la altura $z = z_0$.

Si expandemos en series de potencias las ecuaciones anteriores tenemos:

$$\frac{p}{p_0} = \exp \left\{ - \frac{z - z_0}{(H + H_0)/2} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{H - H_0}{H + H_0} \right)^2 + \dots \right] \right\} \quad (2.52)$$

$$\frac{p \cdot g}{p_0 \cdot g_0} = \exp \left\{ - \frac{(1 + \beta)(z - z_0)}{(H + H_0)/2} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{H - H_0}{H + H_0} \right)^2 + \dots \right] \right\} \quad (2.53)$$

En la homósfera, β es siempre menor que 0.4

2.4 RADIACION SOLAR

2.4.1 Introducción

En su parte visible -la fotosfera-, el Sol se nos muestra como un disco de brillo casi homogéneo cuya luminosidad está en relación con la temperatura de su superficie, T_s , próxima a $5,8000^\circ\text{K}$. El valor de la temperatura superficial del Sol ha sido calculado a partir del estudio de las intensidades relati-

tivas de las líneas de Fraunhofer, absorbidas en la delgada atmósfera solar. La luminosidad del Sol se traduce por un flujo de potencia casi constante, al que se le da el nombre de Constante Solar, S , y que tiene un valor de 1.36 kWm^{-2} ($1.95 \text{ cal/cm}^2 \text{ min}$ o $1.95 \text{ Langleys/min}$) (Hess 1959).

La casi totalidad de la potencia solar (99%) es radiada en la zona visible y en la del infrarrojo cercano, y es la que determina la temperatura de equilibrio del conjunto Tierra-Atmósfera.

En realidad S no es una verdadera constante ya que presenta variaciones íntimamente relacionadas con la aparición de las manchas solares. Estas manchas oscuras a menudo van acompañadas por fáculas brillantes, de las cuales algunas son en su origen erupciones solares. Se ha demostrado que el número de estas manchas, o grupos de manchas, representado por lo que se ha denominado el número de Wolf (del apellido del astrónomo suizo que en el siglo XIX efectuó la clasificación sistemática de las mismas), es una función casi periódica del tiempo, con una periodicidad de once años.

Es principalmente el valor de la constante solar el que regula el equilibrio térmico de la Tierra y su atmósfera, porque de hecho incluye la mayor parte de la potencia recibida a nivel del suelo. Pero se sabe gracias a determinadas experiencias con globos, con cohetes y con satélites que el flujo solar es extremadamente variable durante un ciclo solar. Esta variación no es la misma según la longitud de onda que se considere, y la correlación con el número de manchas solares puede

ser positiva o negativa. No obstante, para longitudes de onda muy cortas ($\lambda < 200$ nm), que corresponden a las radiaciones más penetrantes (rayos X y UV) y que causan los efectos más importantes sobre la ionización o la fotodisociación, la correlación es positiva.

Toda variación del flujo UV repercute sensiblemente en la temperatura y la densidad de la zona superior de la atmósfera terrestre. La causa hay que buscarla en la absorción de esta radiación en las altitudes inferiores y en una conducción muy rápida del calor hacia altitudes mayores. El aumento de presión que resulta de tales calentamientos es la causa de un aumento del frenado de los satélites artificiales en órbita baja. Particularmente, la espectacular caída del Skylab en 1979 fue el resultado de un aumento de la actividad solar rápido y más importante de lo previsto.

Por otra parte, la radiación UV es la causante de la fotodisociación y la fotoionización de las moléculas y átomos de la alta atmósfera y, por ello, de la existencia de la ionosfera terrestre.

La relación entre la intensidad X emitida durante las erupciones y la emitida durante los periodos de calma es aún mayor que en el caso de la UV: se trata en este caso de un factor de 500. Ahora bien, los rayos X penetran aún más profundamente que los UV en la atmósfera terrestre. Las fotodisociaciones que originan tienen consecuencias importantes con respecto al equilibrio fotoquímico de la estratosfera y, por tanto, con respecto a las posibilidades de absorción o de reemisión de

las radiaciones luminosas que proceden de la Tierra. El equilibrio radiante del planeta puede ser modificado. Es en este campo, el peor conocido por ser el más complejo, en el que se establece de forma especial la controversia entre la existencia o no de una relación entre el ciclo solar y clima meteorológico (Gendrin 1981).

2.4.2 Constantes Fotoquímicas de Reacción

La velocidad específica de reacción es a las reacciones térmicas lo que la constante fotoquímica de reacción es a las reacciones fotoquímicas. Ambas constantes de proporcionalidad están de alguna manera relacionadas con la probabilidad de que ocurra determinada reacción. Sin embargo, mientras que para la velocidad específica de reacción existe un fuerte basamento teórico, no ocurre lo mismo con las constantes fotoquímicas de reacción. El problema con esta constante es bastante espinoso, aún no se le comprende bien ni se sabe que parámetros están involucrados dentro de ella. Se han hecho algunos intentos semiempíricos tratando de encontrar una expresión para el cálculo de las constantes fotoquímicas. Así, en primera aproximación podemos calcularlas a partir de:

$$J = \int_{\lambda} F_{\lambda} Q_{\lambda} d\lambda \quad (2.54)$$

donde F_{λ} es la irradianza espectral o el flujo de fotones dentro de una banda $\lambda + d\lambda$ y Q_{λ} es la sección transversal de fotólisis en la misma banda. En la aproximación del dipolo eléc-

trico, la sección transversal está dada por:

$$Q = \frac{8\pi^3 \nu}{3c} \sum_i \frac{1}{g_i} \int \Psi_f^* e \cdot r \Psi_i d\tau^2 \quad (2.55)$$

donde ν es la frecuencia de la radiación; c la velocidad de la luz; g_i el peso de la función en el estado inicial i ; Ψ_f^* la conjugada compleja de la función de onda en el estado final f ; e la carga eléctrica; r el vector de posición relativa; y finalmente Ψ_i es la función de onda en el estado inicial i .

En principio todos estos procesos se calculan empleando la mecánica cuántica y ya que la forma de Q para moléculas es más complicada, ésta debe medirse experimentalmente (Whitten y Popoff 1971).

Por otra vía (también empírica) puede calcularse el valor de la constante fotoquímica -aún para moléculas- a partir de la fórmula siguiente:

$$J = \int_0^\infty k_a F_{\lambda} \tau_{\lambda} d\lambda \quad (2.56)$$

donde F_{λ} es el flujo solar en la orilla externa de la atmósfera (cuanta/cm²seg); k_a es el coeficiente de absorción por molécula; y τ_{λ} es la transmitancia, que depende de la masa total de atmósfera que absorbe a esta frecuencia.

La integración de la frecuencia se debe hacer en aquellas regiones en donde la absorción provoque disociación. Para el ozono esto incluye el continuum de Chappuis en el visible y el continuum de Hartley en el UV. Para oxígeno molecular esto incluye el continuum de Herzberg. En la región del continuum de

Schumann-Runge con una absorción muy fuerte, la radiación solar no penetra en la estratosfera ni en la mesosfera. Hay que notar que entre 2,000 y 2,500 Å tanto el ozono como el oxígeno absorben y las transmitancias respectivas de la ecuación (2.56) aplicada a cada caso debe tomarse en cuenta en la absorción para ambos gases (Craig 1975).

Ackerman (1971), Inn y Tanaka (1953), Ny y Chong (1933), Hears (1961), y Vigroux (1953) han calculado los coeficientes de absorción (secciones transversales de absorción) para el ozono suponiendo que éste se encuentra en equilibrio fotoquímico (estado estable), es decir, que la cantidad de ozono producido es la misma que la de ozono perdido. Los valores encontrados por estos autores se pueden ver en la Figura 2.

Por su parte Shardanand (1969), Ackerman (1971), Ditchburn y Young (1961) y Ogawa (1971) calcularon los valores de los coeficientes de absorción para el oxígeno molecular. Ver Figura 3.

2.4.3 Distribución de la Intensidad Espectral

La química de la troposfera, en gran parte, es el estudio de las reacciones entre algunos constituyentes atmosféricos menores y el oxígeno molecular. La fotoquímica está fuertemente influenciada por el hecho de que la radiación solar de longitud de onda menor a 2,900 Å no llega a alcanzar la tropopausa ya que la radiación de longitud de onda corta se ha absorbido en la estratosfera, principalmente por el ozono y el oxígeno

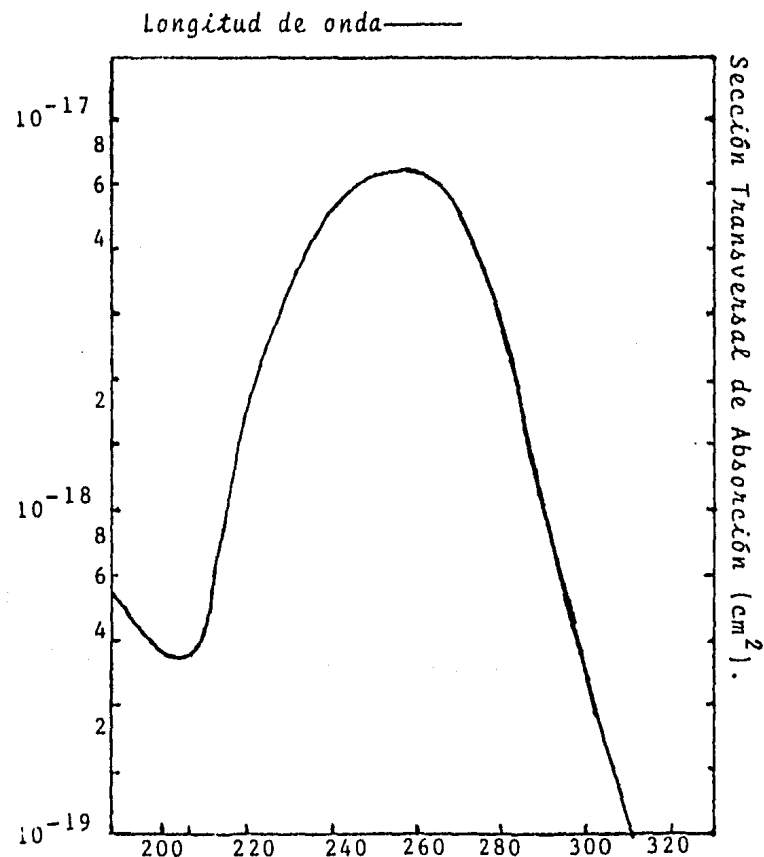


Figura 2. Sección transversal de absorción para el ozono en base a los datos de Ny & Choong (1933); Inn & Tanaka (1953); Vigroux (1953); Hearn (1961); y Ackerman (1971).

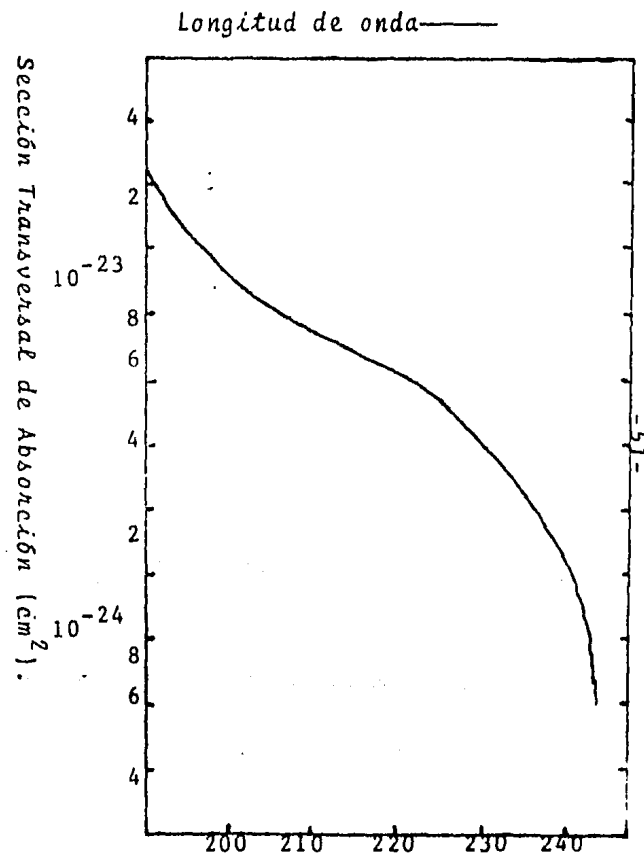


Figura 3. Sección transversal de absorción para el oxígeno atómico en base a los datos de Ditchburn & Young (1961); Shardanand (1969); Ackerman (1971) y Ogawa (1971).

molecular. Sin embargo, arriba de los $3,300 \text{ \AA}$, la distribución de la intensidad solar espectral es similar a la que se obtiene en la orilla externa de la atmósfera y considerando al Sol exactamente en el cenit. A grandes ángulos con el cenit, esto es, con el Sol cerca del horizonte, se observa una atenuación en todas las longitudes de onda debido a la dispersión, la difusión y al incremento en la longitud de la trayectoria de los rayos solares a través de la capa de ozono. En la Figura 4 se muestran dos curvas típicas de la distribución de la intensidad solar espectral para ángulos con el cenit de $\alpha = 0^\circ$ y $\alpha = 80^\circ$ en latitudes medias y a nivel de superficie, según los cálculos de Leighton (1961) y Furukawa, Haagenson y Sharberg (1967).

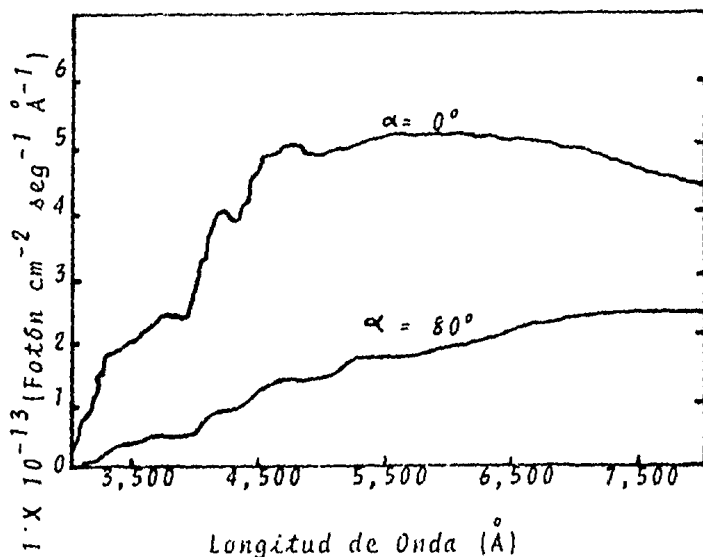


Figura 4. Distribución de la Intensidad Solar Espectral, estimada para latitudes medias a nivel de superficie y para ángulos de 0° y 80° respecto al cenit, basado en Leighton (1961) y Furukawa, Haagenson & Sharberger (1967).

CAPITULO III

EL MODELO DE CHAPMAN

3.1 DESARROLLO DEL MODELO

3.1.1 Introducción

La aeronomía y meteorología del ozono atmosférico se han estudiado desde la sugerencia hecha por Schöbein (1840a y b) de la existencia de un constituyente atmosférico que tenía un olor particular (del griego "ozein", oler). De la Rive (1845) dedujo que era el producto de una descarga eléctrica a través del oxígeno molecular. La existencia del ozono fue profundamente químicamente por Houzeau (1858) tanto en la troposfera como en la superficie de la Tierra. La primera detección espectroscópica clara fue hecha por Chappuis (1880 y 1882) en la parte visible

del espectro (bandas de Chappuis). Sin embargo, durante el mismo periodo Hartley (1881a) detectó en el laboratorio la fuerte absorción de UV por el ozono (banda de Hartley) por debajo de los 300 nm, y al mismo tiempo identificó el límite atmosférico del espectro solar (Hartley 1881b), detectado por Cornu (1879) La conclusión principal de Hartley fue que el ozono era un constituyente normal de la alta atmósfera y que su concentración disminuía cerca de la superficie. En 1890 Huggins y Huggins detectaron un nuevo grupo de líneas en el espectro fotográfico de Sirio, las cuales fueron identificadas por Fowler y Strutt (1917) como bandas de absorción de ozono.

El primer análisis cuantitativo del ozono fue hecho por Fabry y Buisson (1913 y 1921a y b) por un estudio de la absorción UV en las bandas de Hartley y Huggins, obteniendo los valores absolutos del contenido atmosférico total. Pero el problema del ozono en sus aspectos generales fue realmente desarrollado después de la Primera Guerra Mundial. Dobson (Dobson y Harrison 1926 y 1927; Dobson et al., 1929; Dobson 1930) había introducido el significado meteorológico real del ozono. Al mismo tiempo Chalonge y Gotz (1929) no detectaron variaciones en el contenido total de ozono atmosférico en sus observaciones diurnas y nocturnas por métodos espectroscópicos. La primera aproximación teórica fue dada en la Conferencia de París sobre el Ozono Atmosférico (mayo 1929) por Chapman (1930a, b y c) quién introdujo el primer análisis aerónómico. Sin embargo, en 1930 no fue posible desarrollar esta teoría debido a que el pico del ozono fue erróneamente colocado a una altura promedio

de cerca de 45 km. Un análisis detallado de los hechos conocidos sobre el ozono fue dado por Fabry y Buisson (1930) y Gotz (1931).

Chapman fue el primero en discutir los principios fotoquímicos involucrados y mostrar que tanto el ozono como el oxígeno atómico deben existir en la atmósfera superior. Aunque los razonamientos de Chapman fueron esencialmente cualitativos, fue capaz de deducir algunos hechos básicos sobre la distribución vertical de estos gases. El ozono debe decrecer rápidamente sobre cierto nivel de concentración máxima; la concentración del oxígeno atómico debe incrementarse con la altura, a muy grandes niveles; arriba de los 100 km debe ser más abundante que el oxígeno molecular.

Mecke (1931), también sobre bases cualitativas derivó una expresión para la distribución del ozono en términos de la cantidad de ozono y la presión atmosférica al máximo nivel de ozono (arbitrario).

Wulf y Deming (1936a y b, y 1937) estudiaron el problema de una manera semicuantitativa calculando la distribución vertical del ozono en equilibrio fotoquímico con la luz solar que incide verticalmente. Schroer (1944) mejoró estos cálculos y finalmente Craig (1948) siguió los mismos pasos.

La primera medida de la distribución vertical del ozono estratosférico se obtuvo por un método indirecto introducido por Gotz en 1929. Este es el llamado método Umkehr y fue desarrollado posteriormente por Gotz et al., (1934). Los resultados principales mostraban que la altura promedio de la capa de ozono

no parecen estar centrados entre los 10 y 20 km.

Desde 1965 el uso de instrumentos químicos ha sido la base para los análisis de la sección transversal meridional en la distribución vertical del ozono (Griggs 1966; Dutsch 1969 y 1971).

Hoy, las observaciones de cohetes (Krueger 1973), y particularmente el reconocimiento continuo del ozono estratosférico por medio de satélites (Prabhakara et al., 1973; Heath et al., 1973; Krueger et al., 1973) nos esta llevando a la posibilidad de un análisis a escala planetaria. Sin embargo, cuando se requiere un estudio detallado del intercambio de ozono entre la estratosfera y la troposfera, particularmente en las regiones de las Corrientes a Chorro (Jet Streams), donde ocurren los intercambios de mayor significado, es necesario derivar información de un análisis sinóptico, tal como el debido a Piaget (1969 y 1971).

3.1.2 Fotoquímica del Oxígeno Atmosférico

La teoría fotoquímica propuesta por Chapman (1930a, b y c 1943) fue desarrollada inicialmente para una atmósfera de oxígeno puro (Mecke 1931; Wulf y Deming 1936a y b y 1937; Dutsch 1946; y Craig 1930).

La fotoquímica del oxígeno atmosférico fue discutida por Bamford (1943) y se encontró que la energía de disociación del oxígeno molecular corresponde a una longitud de onda de unos $2,400 \text{ \AA}$. El espectro de absorción del oxígeno para ondas cor-

tas incluye las bandas de Hersberg débiles, las cuales convergen cerca de $2,400 \text{ \AA}$; el sistema de bandas más fuertes de Schumann que comienzan cerca de los $2,000 \text{ \AA}$ y convergen a $1,750 \text{ \AA}$; y finalmente las bandas de Hopfield entre los $1,000$ y $600 \text{ \AA}$. La absorción en el infrarrojo y visible es muy débil para el oxígeno. De acuerdo a Wulf y Deming (1936a y b), toda la absorción por debajo de $2,400 \text{ \AA}$ lleva directamente a la disociación del oxígeno molecular, excepto para la banda de Schuman, pues en este caso el oxígeno molecular es excitado tanto que se disocia por colisión.

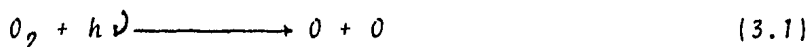
La longitud de onda más larga que puede disociar al ozono es de $11,800 \text{ \AA}$, según Chapman (1943) y Bamford (1943). El ozono absorbe en el infrarrojo a $9.6 \mu\text{m}$ pero esta absorción no tiene significancia fotoquímica. Las bandas de Chappuis en el visible, cerca de $8,000 \text{ \AA}$, alcanzan la absorción máxima a los $6,000 \text{ \AA}$ y tienen todavía efectos apreciables a los $4,000 \text{ \AA}$. Las bandas de Huggins, entre $3,500$ y $3,000 \text{ \AA}$, y la de Hartley que se extiende de $3,000$ a $2,000 \text{ \AA}$, son también importantes.

3.2 EL MODELO DE CHAPMAN

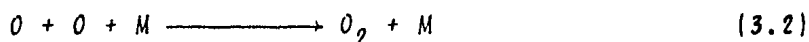
3.2.1 Las Reacciones de Chapman

Las reacciones en las cuales basa su modelo Chapman están dadas para una atmósfera de oxígeno puro; sin embargo, tal como lo apunta Nicolet (1975), el tercer cuerpo involucrado en estas reacciones puede considerarse como N_2 u O_2 .

El ciclo de reacciones en el modelo de Chapman se inicia con la disociación del oxígeno molecular por un proceso fotodisociativo debido a la radiación solar de longitud de onda de $2,423 \text{ Å}$, es decir:



La formación de oxígeno atómico puede dar lugar a varias reacciones, entre ellas, la recombinación de estos átomos de oxígeno en presencia del famoso tercer cuerpo M (que para Chapman y Nicolet puede ser, como ya se ha dicho, N_2 , O_2 , etc.), tal y como indica la siguiente reacción:

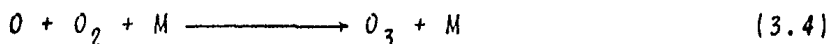


La reacción (3.2) se puede despreciar dentro de la capa de ozono debido a la baja concentración de átomos de oxígeno, aunque es importante a alturas mayores, es decir, la podemos despreciar por debajo de los 55 km. Por otra parte, la recombinación de los átomos de oxígeno puede llevarse a efecto por otra vía, sin involucrar la presencia del tercer cuerpo, es decir, sin ser termolecular. Esta última posibilidad la podemos representar por:



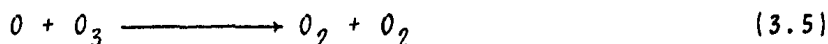
empero, la reacción (3.3) es tan lenta comparada con la (3.2) que la podemos despreciar sin alterar el modelo.

Los átomos de oxígeno pueden reaccionar a su vez con las moléculas de oxígeno en presencia del tercer cuerpo:



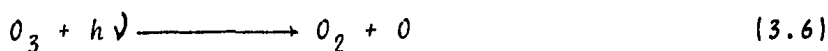
Esta reacción es muy importante debido a la alta concentración de oxígeno molecular existente en la estratosfera y mesosfera.

El ozono formado por la vía (3.4) y por otros caminos, puede a su vez reaccionar con los átomos de oxígeno para producir oxígeno molecular. Esto se verifica a través de la siguiente reacción:



Las reacciones (3.1) y (3.4) son la base para la formación del ozono atmosférico dentro del modelo de Chapman, y la variación para el promedio zonal de estos procesos puede verse en la Figura 5.

La radiación solar con longitud de onda menor a $11,000 \text{ \AA}$ fotoliza al ozono produciendo oxígeno atómico y molecular, tal como se muestra en la siguiente reacción:



Así pues, con la reacción (3.6) se cierra el ciclo de las reacciones de Chapman.

Otras reacciones que no son importantes debido a su lenti

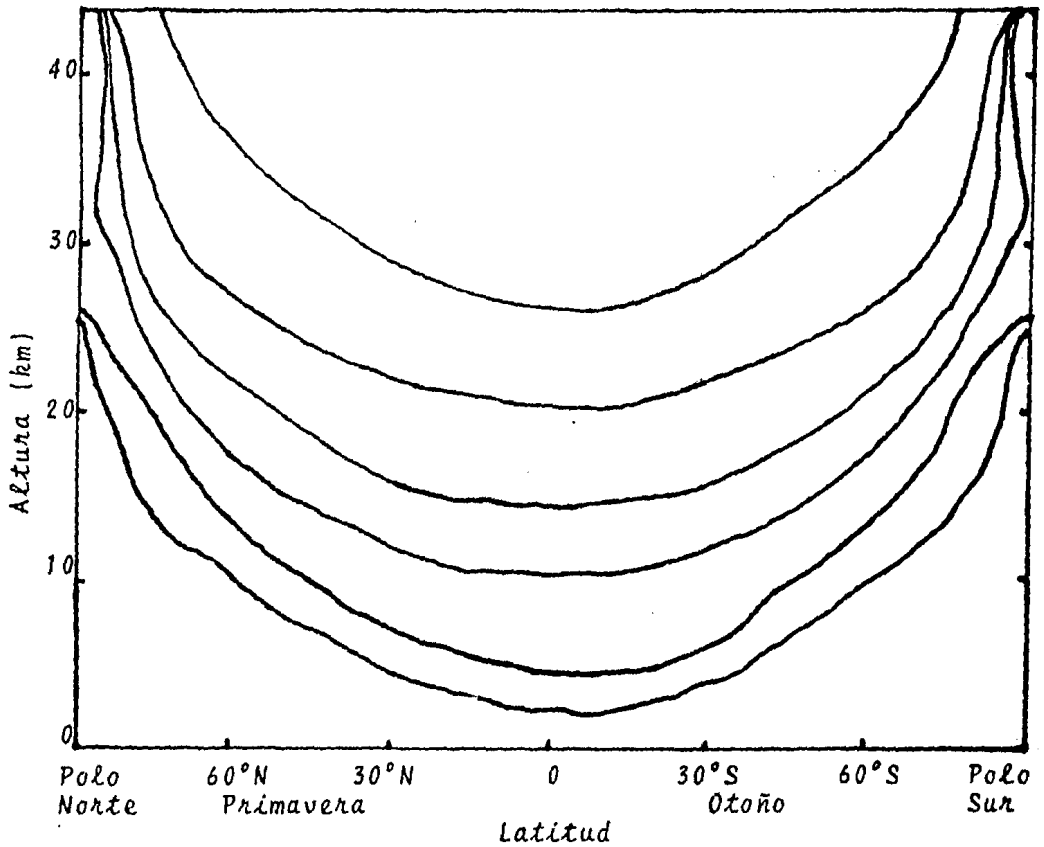
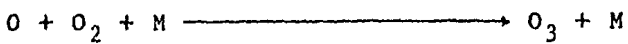
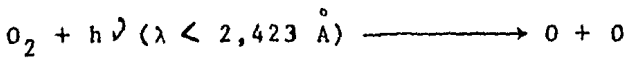
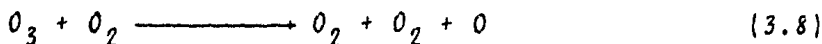
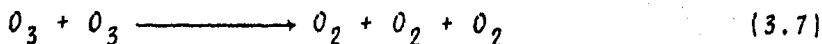


Figura 5. Variación del promedio zonal de la formación de ozono a partir de las reacciones:



La variación esta dada en Moléculas por centímetro cúbico y por segundo.

tud son:



Las reacciones (3.7) y (3.8) son térmicas, pero la temperatura a la cual se encuentran estas capas atmosféricas es tan baja que es difícil que se verifiquen.

En la Figura 6 se puede ver la variación estandar de la fotólisis para el ozono, para una fecha determinada (15 enero)

3.2.2 El Perfil de Chapman

Las velocidades de fotodisociación del oxígeno molecular y del ozono estan determinadas por:

- a) El número de fotones disponibles.
- b) El número de moléculas (de oxígeno o de ozono, según el caso) expuestas.
- c) La eficiencia de choques, la que a su vez depende de la longitud de onda de los fotones. A mayor longitud de onda menor energía.

La máxima fotodisociación del oxígeno molecular ocurre a los 100 km (Moody y Walker 1974).

Así pues, si presentamos la variación de la densidad de cualquiera de estos dos compuestos con respecto a la altura y hacemos lo mismo con el flujo de fotones, obtendremos, al sumar las curvas resultantes, lo que se conoce como Perfil de Chapman (Ver Figuras 7, 8 y 9).

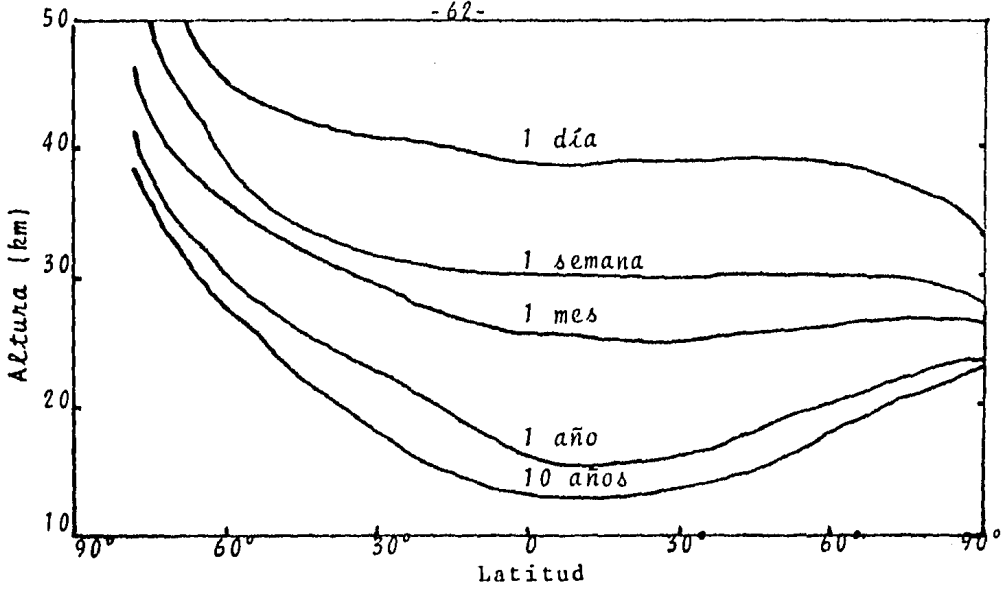


Figura 6. Variación estandar de la fotólisis para el ozono (enero 15).

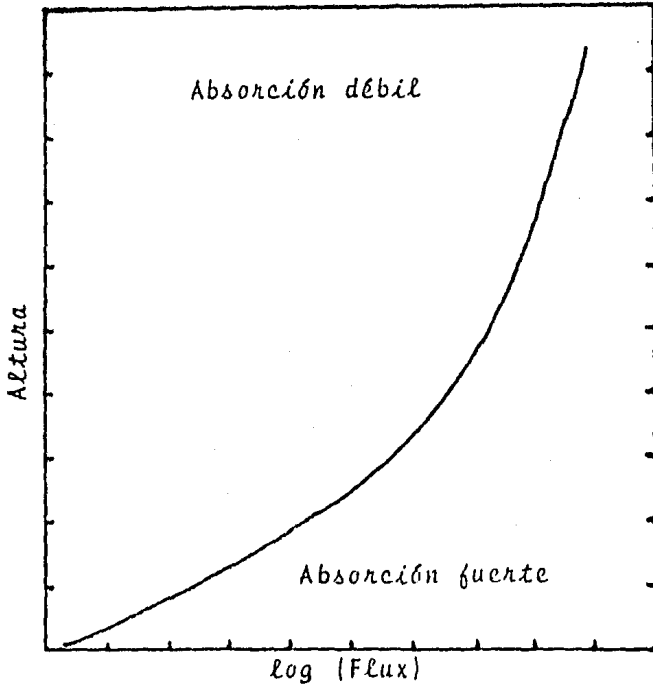


Figura 7. Variación del logaritmo del Flux (número de fotones por centímetro cuadrado y por segundo) respecto a la altura.

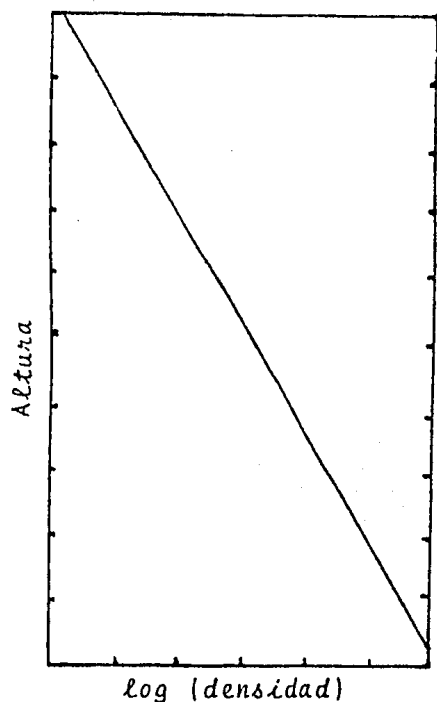


Figura 8. Variación del logaritmo de la densidad atmosférica respecto a la altura.

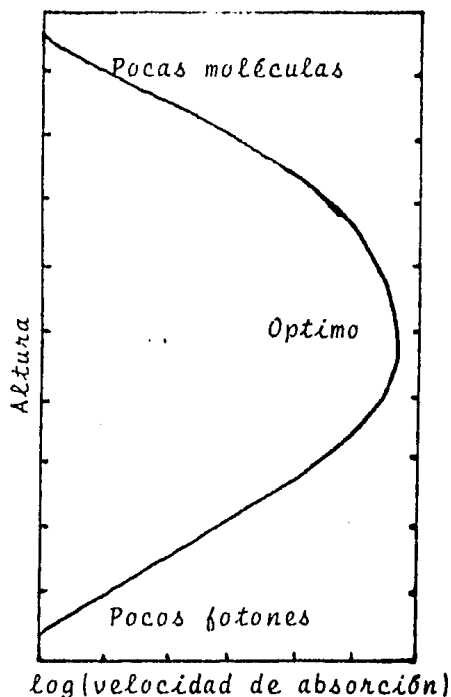


Figura 9. Perfil de Chapman. Variación de la velocidad de absorción (fotones por cm^3 y por seg) respecto a la altura.

Se puede construir un perfil de Chapman para cada longitud de onda y para cada compuesto.

Tomando un cierto volumen de aire situado a una altura determinada, cuando el Sol está a un ángulo α con el cenit. Sean (O) , (O_2) , (O_3) y (M) las concentraciones de oxígeno atómico, molecular, ozono y atmosférica, respectivamente.

El modelo de Chapman supone que las velocidades de reac-

ción para las ecuaciones (3.2), (3.4) y (3.5) están dadas por

$$r_1 = -k_1(O)(O)(M) \quad (3.9)$$

$$r_2 = -k_2(O)(O_2)(M) \quad (3.10)$$

$$r_3 = -k_3(O)(O_3) \quad (3.11)$$

donde r_1 , r_2 y r_3 son las velocidades de reacción y k_1 , k_2 y k_3 son las velocidades específicas de reacción. Se ve claramente que las reacciones (3.2), (3.4) y (3.5) son térmicas.

Las reacciones fotoquímicas del modelo de Chapman (3.1) y (3.6), tienen una velocidad de reacción representada por:

$$r_4 = -J_2(O_2) \quad (3.12)$$

$$r_5 = -J_3(O_3) \quad (3.13)$$

siendo J_2 y J_3 las constantes fotoquímicas de reacción para la fotodisociación de oxígeno y ozono respectivamente.

La variación total de cada una de las especies de oxígeno, de acuerdo con las reacciones (3.1), (3.2), (3.4), (3.5) y (3.6), cuando se ignora el transporte son:

$$\begin{aligned} \frac{d(O)}{dt} = & J_3(O_3) + 2J_2(O_2) - 2k_1(O)(O)(M) - k_2(O)(O_2)(M) \\ & - k_3(O)(O_3) \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(O_2)}{dt} = & J_3(O_3) + k_1(O)(O)(M) - J_2(O_2) - k_2(O)(O_2)(M) \\ & - 2k_3(O)(O_3) \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$\frac{d(O_3)}{dt} = k_2(O)(O_2)(M) - J_3(O_3) - k_3(O)(O_3) \quad (3.16)$$

Si consideramos el equilibrio fotoquímico, las ecuaciones (3.14), (3.15) y (3.16) dan:

$$\frac{(O_3)}{(O)} = \frac{k_2(O_2)(M)}{J_3 k_3(O)} \quad (3.17)$$

$$(O)^2 = \frac{(O_2)J_2}{k_1(M) \left(1 + \frac{(k_2 k_3(O_2)/k_1)(J_3 + k_3(O))}{J_3} \right)} \quad (3.18)$$

El problema consiste entonces en calcular las condiciones de equilibrio fotoquímico y encontrar las concentraciones de ozono en equilibrio para una altura determinada y "escalón por escalón" construir el perfil de Chapman a partir de las ecuaciones (3.14) a (3.16).

3.2.3 Resultados

Un cálculo típico (en base al modelo de Chapman) de la cantidad de ozono en equilibrio fotoquímico provee los siguientes resultados:

- a) Predice aproximadamente la cantidad correcta de ozono a niveles sobre 30 a 40 km. Craig (1965) presenta una tabla con estos resultados.
- b) El modelo de Chapman predice muy poco ozono en la estratosfera baja.
- c) Predice un mínimo en la cantidad total de ozono a ángulos grandes con el cenit.

Estos dos últimos resultados no están de acuerdo con lo observado, ya que existe un máximo en la densidad del ozono a

una latitud grande en la estratosfera baja al final del invierno y a principios de la primavera.

Estas discrepancias pueden explicarse si no se supone el equilibrio fotoquímico en la estratosfera baja.

Por otra parte, podemos calcular el lapso de tiempo requerido para que la concentración de ozono retorne a su valor de equilibrio. Es claro que el equilibrio fotoquímico será una su posición confiable arriba de los 40 km, pero no por debajo de los 30 km. Estas suposiciones estan de acuerdo con los cálculos de equilibrio y con las condiciones observadas.

CAPITULO IV

CONSTRUCCION DEL MODELO FOTOQUIMICO

4.1 ANTECEDENTES

4.1.1 Introducción

El estudio de la cinética, transferencia, difusión, o en general, del comportamiento de la capa de ozono es esencial para entender algunos fenómenos atmosféricos. Como ya hemos dicho (Capítulo II) el ozono es el principal responsable del calentamiento de la estratosfera, debido a la fuerte absorción de radiación UV por este componente atmosférico. Por este hecho -principalmente- la estratosfera se convierte en una región turbulenta donde los efectos del mezclado predominan sobre los de difusión. Estos bruscos cambios en el gradiente de

temperatura llegan a afectar la troposfera, que es la región en donde ocurren la mayoría de los fenómenos meteorológicos.

Se han ofrecido varias explicaciones sobre la manera en que el ozono se transfiere de la alta atmósfera a la baja atmósfera. La transferencia aparentemente ocurre en la vecindad de las corrientes a chorro. También se ha postulado que tal transferencia ocurre directamente a través de la tropopausa. Sin embargo, no se transfiere una gran cantidad de ozono debido a que existen varias barreras que impiden su paso: inversiones de temperatura; destrucción del ozono por reacciones químicas, fotoquímicas y catalíticas, además de las nubes y gases de combustión que rápidamente disocian al ozono. Empero, en la estratosfera baja el ozono es casi inmune a la destrucción fotoquímica por lo que se usa como trazador en la circulación atmosférica.

De lo anterior se deduce que el estudio de la capa de ozono ocupa un papel preponderante para el entendimiento y comprensión de la aeronomía y meteorología.

Por si lo anterior fuera poco, podemos proporcionar otro motivo, tal vez más importante, para el estudio del ozono. No sería exagerado asegurar que la existencia de la ozonósfera implica la existencia de vida (al menos como la conocemos en la Tierra).

Durante casi toda la existencia de la Tierra, la atmósfera terrestre no contuvo más de un pequeñísimo porcentaje de oxígeno libre. Esto significa que no había una capa de ozono en los altos confines, y que la radiación UV del Sol podía lle

gar a la superficie terrestre en grandes cantidades desintegrando las moléculas complicadas de las que depende la vida. Así, si no existiera la capa de ozono, no existiría la especie humana. ¿Necesitamos otra razón para estudiar la ozonósfera?

Ha quedado establecida la importancia del estudio del ozono, pero, ¿por qué un nuevo modelo?

Cierto es que existen varios otros modelos (i.e., Chapman Craig, Nicolet, etc.) pero muchos de ellos son muy sofisticados y requieren del conocimiento de una cantidad enorme de parámetros. Otros son sencillos pero se han planteado sobre bases puramente aeronómicas sin considerar la cinética y fotoquímica del ozono.

El modelo de Chapman fue el primero en proponerse (1930), sin embargo en ese año no fue posible desarrollar la teoría de bido a que el pico del ozono fue erróneamente colocado a una altura promedio de 45 km.

Otros autores, tal como Nicolet (1975) trataron de introducir conceptos de cinética química en sus estudios. Empero, confundieron molecularidad con orden de reacción (Ver Capítulo II); sus constantes de velocidad de reacción son de segundo orden pero involucraron términos de hasta tercer orden; introdujeron en la cinética la presencia de un tercer cuerpo M.

Finalmente y como ya se ha dicho (Capítulo I) se requiere de un modelo sencillo y flexible que pueda ser usado como subrutina en los cálculos de radiación solar y aeronomía.

4.1.2 Cálculo y Obtención de Parámetros

Antes de pasar a la construcción del modelo nos detendremos para detallar la forma en que obtuvimos los parámetros que nos serán de utilidad en el modelo: Temperatura, Concentración Atmosférica, Constantes de Velocidad de Reacción, Constantes Fotoquímicas y Concentración de Oxígeno Molecular.

En todo estudio aeronómico es necesario usar un modelo en el cual los parámetros principales estén representados por valores promedio. Se han publicado numerosos modelos atmosféricos que exhiben diferencias importantes. Las diferencias estriban en el hecho de que los cálculos no se han hecho en la misma forma y en que existen variaciones del tiempo en la estratosfera, mesosfera y troposfera. Por ejemplo, una densidad de 1.8×10^{-5} g/cc adoptada para 30 km puede aceptarse con una variación de 5 km considerando todas las condiciones. La densidad a 70 km es cerca de 10^{-7} g/cc (Tabla 4.1) mientras que valores del orden de $(7.5 \pm 2.5) \times 10^{-8}$ g/cc se han observado dependiendo de las condiciones mesosféricas.

Para mostrar las posibles diferencias la Tabla 4.1 da parámetros atmosféricos para dos perfiles de temperatura sobre 70 km. El primero corresponde al mínimo de la mesopausa de 190 °K a 85 km, mientras que el segundo, al mínimo de 160°K que se alcanza a la misma altura.

Se debe notar que las variaciones en la temperatura de la mesosfera juegan un rol importante en la quimiosfera donde las reacciones químicas dependen de la energía de activación.

Los cálculos de P y concentración total (M) se han hecho usando la ecuación (2.36) y utilizando β constante, positiva

entre 30 y 45 km, cero entre 45 y 55 km, negativa entre 55 y 85 km, y nuevamente positiva de 85 a 100 km.

Para la obtención de las constantes de velocidad de reacción se procedió a hacer una revisión bibliográfica.

Llamaremos k_1 a la constante para la reacción (3.2); k_2 la constante de la reacción (3.4); y k_3 la constante de la reacción (3.5).

Eucken y Patat (1936) midieron la razón (k_2/k_3) encontrando el valor $3.3 \times 10^{-25} \exp(-3070/T)$ dado en (cc/molécula). Bates y Nicolet (1950) utilizaron las siguientes constantes:

$$k_1 = 8 \times 10^{-33} (T/256)^{1/2} \quad (\text{cm}^6/\text{molécula}^2 \text{ seg})$$

$$k_2 = 8 \times 10^{-35} (T/256)^{1/2} \quad (\text{cm}^6/\text{molécula}^2 \text{ seg})$$

$$k_3 = 2.4 \times 10^{-10} (T/256)^{1/2} \exp(-3070/T) \quad (\text{cc/molécula seg})$$

Por su parte Craig (1950) trabajó con el cociente k_2/k_3 que fluctuaba de 8×10^{-20} para una altura de 80 km, a 9.2×10^{-19} para 14 km, con un mínimo de 5.4×10^{-21} a los 55 km.

Benson y Axworthy (1957) encontraron que k_2 valía $1.6 \times 10^{-34} \exp(302/T)$. Reeves, Mannella y Harteck (1960) estudiaron la cinética de la reacción (3.2) encontrando que $k_1 = 2.7 \times 10^{-33}$.

En su primer artículo Kaufman y Kelso (1961) dan el valor de 1.2×10^{-34} para k_2 el cual se modificó a 7.5×10^{-34} en su artículo de 1964. Cadle y Allen (1970) utilizaron los siguientes valores en sus cálculos:

$$k_1 = 2.8 \times 10^{-33} \quad k_2 = 7.5 \times 10^{-34} \quad k_3 = 1.9 \times 10^{-15}$$

Campbell y Gray (1973) presentan los siguientes valores:

$$k_1 = 4.7 \times 10^{-33} \quad (\text{cc/seg})$$

$$k_2 = 1.1 \times 10^{-34} \exp(510/T) \quad (\text{cc/seg})$$

Tabla 4.1 Parámetros atmosféricos entre 15 y 100 km.

Altura (km)	Escala de Altura (km)	Tempera- tura ($^{\circ}\text{K}$)	Concentración de O_2 (cm^{-3})	Concentración Atmosférica (cm^{-3})
15	6.20	210.8	8.14×10^{17}	3.89×10^{18}
16	6.25	212.4	6.88×10^{17}	3.28×10^{18}
17	6.30	214.0	5.82×10^{17}	2.78×10^{18}
18	6.35	215.7	4.93×10^{17}	2.36×10^{18}
19	6.40	217.3	4.18×10^{17}	2.00×10^{18}
20	6.45	218.9	3.56×10^{17}	1.70×10^{18}
21	6.50	220.6	3.02×10^{17}	1.44×10^{18}
22	6.55	222.2	2.58×10^{17}	1.23×10^{18}
23	6.60	223.8	2.20×10^{17}	1.05×10^{18}
24	6.65	225.4	1.87×10^{17}	8.95×10^{17}
25	6.70	227.1	1.60×10^{17}	7.65×10^{17}
26	6.75	228.7	1.37×10^{17}	6.54×10^{17}
27	6.80	230.3	1.17×10^{17}	5.61×10^{17}
28	6.85	231.9	1.01×10^{17}	4.81×10^{17}
29	6.90	233.5	8.65×10^{16}	4.13×10^{17}
30	6.95	235.2	7.43×10^{16}	3.55×10^{17}
31	7.05	238.5	6.36×10^{16}	3.03×10^{17}
32	7.15	241.8	5.44×10^{16}	2.60×10^{17}
33	7.25	245.1	4.68×10^{16}	2.23×10^{17}
34	7.35	248.4	4.02×10^{16}	1.92×10^{17}
35	7.45	251.7	3.47×10^{16}	1.66×10^{17}
36	7.55	255.0	3.00×10^{16}	1.43×10^{17}
37	7.65	258.3	2.59×10^{16}	1.24×10^{17}

Altura (km)	Escala de Altura H (km)	Tempera- tura ($^{\circ}$ K)	Concentración de O_2 (cm^{-3})	Concentración Atmosférica (cm^{-3})
38	7.75	261.6	2.25×10^{16}	1.07×10^{17}
39	7.85	264.9	1.95×10^{16}	9.32×10^{16}
40	7.95	268.2	1.70×10^{16}	8.11×10^{16}
41	7.99	269.4	1.49×10^{16}	7.12×10^{16}
42	8.03	270.7	1.31×10^{16}	6.26×10^{16}
43	8.07	272.0	1.15×10^{16}	5.50×10^{16}
44	8.11	273.2	1.01×10^{16}	4.84×10^{16}
45	8.15	274.5	8.92×10^{15}	4.26×10^{16}
46	8.15	274.4	7.90×10^{15}	3.77×10^{16}
47	8.15	274.3	6.98×10^{15}	3.34×10^{16}
48	8.15	274.2	6.18×10^{15}	2.95×10^{16}
49	8.15	274.1	5.47×10^{15}	2.61×10^{16}
50	8.15	274.0	4.84×10^{15}	2.31×10^{16}
51	8.15	274.0	4.28×10^{15}	2.04×10^{16}
52	8.15	273.9	3.79×10^{15}	1.81×10^{16}
53	8.15	273.8	3.35×10^{15}	1.60×10^{16}
54	8.15	273.7	2.97×10^{15}	1.42×10^{16}
55	8.15	273.6	2.62×10^{15}	1.25×10^{16}
56	8.03	269.4	2.36×10^{15}	1.12×10^{16}
57	7.91	265.3	2.11×10^{15}	1.01×10^{16}
58	7.78	261.1	1.89×10^{15}	9.01×10^{15}
59	7.66	256.9	1.68×10^{15}	8.04×10^{15}
60	7.54	252.8	1.50×10^{15}	7.17×10^{15}
61	7.42	248.6	1.34×10^{15}	6.38×10^{15}

Altura (km)	Escala de Altura H (km)	Tempera- tura ($^{\circ}$ K)	Concentración de O_2 (cm^{-3})	Concentración Atmosférica (cm^{-3})
62	7.30	244.4	1.19×10^{15}	5.66×10^{15}
63	7.17	240.2	1.05×10^{15}	5.02×10^{15}
64	7.05	236.1	9.29×10^{14}	4.43×10^{15}
65	6.93	231.9	8.19×10^{14}	3.91×10^{15}
66	6.81	227.8	7.21×10^{14}	3.44×10^{15}
67	6.69	223.6	6.33×10^{14}	3.02×10^{15}
68	6.56	219.5	5.55×10^{14}	2.65×10^{15}
69	6.44	215.3	4.85×10^{14}	2.32×10^{15}
70	6.32	211.2	4.23×10^{14}	2.02×10^{15}
71	6.28	209.8	3.63×10^{14}	1.73×10^{15}
	6.22	207.8	3.66×10^{14}	1.75×10^{15}
72	6.24	208.4	3.12×10^{14}	1.49×10^{15}
	6.12	204.4	3.17×10^{14}	1.51×10^{15}
73	6.20	207.0	2.67×10^{14}	1.28×10^{15}
	6.02	201.0	2.73×10^{14}	1.30×10^{15}
74	6.16	205.6	2.29×10^{14}	1.09×10^{15}
	5.92	197.6	2.35×10^{14}	1.12×10^{15}
75	6.12	204.2	1.96×10^{14}	9.34×10^{14}
	5.82	194.2	2.02×10^{14}	9.63×10^{14}
76	6.08	202.8	1.67×10^{14}	7.99×10^{14}
	5.72	190.8	1.73×10^{14}	8.24×10^{14}
77	6.04	201.4	1.43×10^{14}	6.82×10^{14}
	5.62	187.4	1.47×10^{14}	7.03×10^{14}
78	6.00	200.0	1.22×10^{14}	5.82×10^{14}

Altura (km)	Escala de Altura H (km)	Tempera- tura ($^{\circ}$ K)	Concentración de O_2 (cm^{-3})	Concentración Atmosférica (cm^{-3})
	5.52	184.0	1.25×10^{14}	5.98×10^{14}
79	5.96	198.6	1.04×10^{14}	4.95×10^{14}
	5.42	180.6	1.06×10^{14}	5.08×10^{14}
80	5.92	197.2	8.83×10^{13}	4.22×10^{14}
	5.32	177.2	9.00×10^{13}	4.30×10^{14}
81	5.88	195.8	7.51×10^{13}	3.58×10^{14}
	5.22	173.8	7.59×10^{13}	3.62×10^{14}
82	5.84	194.4	6.38×10^{13}	3.04×10^{14}
	5.12	170.4	6.38×10^{13}	3.04×10^{14}
83	5.80	193.0	5.41×10^{13}	2.58×10^{14}
	5.02	167.1	5.34×10^{13}	2.55×10^{14}
84	5.76	191.6	4.58×10^{13}	2.19×10^{14}
	4.92	163.7	4.46×10^{13}	2.13×10^{14}
85	5.72	190.2	3.88×10^{13}	1.85×10^{14}
	4.82	160.3	3.71×10^{13}	1.77×10^{14}
86	5.76	191.5	3.24×10^{13}	1.54×10^{14}
	4.92	163.6	2.96×10^{13}	1.41×10^{14}
87	5.80	192.8	2.70×10^{13}	1.29×10^{14}
	5.02	166.9	2.37×10^{13}	1.13×10^{14}
88	5.84	194.1	2.26×10^{13}	1.08×10^{14}
	5.12	170.1	1.91×10^{13}	9.12×10^{13}
89	5.88	195.3	1.89×10^{13}	9.04×10^{13}
	5.22	173.4	1.54×10^{13}	7.37×10^{13}
90	5.92	196.6	1.59×10^{13}	7.58×10^{13}

Altura (km)	Escala de Altura H (km)	Tempera- tura (°K)	Concentración de O ₂ (cm ⁻³)	Concentración Atmosférica (cm ⁻³)
	5.32	176.7	1.25×10^{13}	5.99×10^{13}
91	5.96	197.9	1.33×10^{13}	6.37×10^{13}
	5.42	179.9	1.02×10^{13}	4.88×10^{13}
92	6.00	199.1	1.12×10^{13}	5.35×10^{13}
	5.52	183.2	8.36×10^{12}	3.99×10^{13}
93	6.04	200.4	9.44×10^{12}	4.51×10^{13}
	5.62	186.5	6.86×10^{12}	3.28×10^{13}
94	6.08	201.7	7.95×10^{12}	3.80×10^{13}
	5.72	189.7	5.66×10^{12}	2.70×10^{13}
95	6.12	202.9	6.71×10^{12}	3.20×10^{13}
	5.82	193.0	4.67×10^{12}	2.23×10^{13}
96	6.16	204.2	5.66×10^{12}	2.70×10^{13}
	5.92	196.2	3.88×10^{12}	1.85×10^{13}
97	6.20	205.4	4.79×10^{12}	2.29×10^{13}
	6.02	199.5	3.22×10^{12}	1.54×10^{13}
98	6.24	206.7	4.05×10^{12}	1.94×10^{13}
	6.12	202.7	2.69×10^{12}	1.28×10^{13}
99	6.28	208.0	3.43×10^{12}	1.64×10^{13}
	6.22	206.0	2.25×10^{12}	1.08×10^{13}
100	6.32	209.2	2.91×10^{12}	1.39×10^{13}
	6.32	209.2	1.89×10^{12}	9.03×10^{12}

$$k_3 = 1.1 \times 10^{-11} \exp(-2150/T) \quad (\text{cc/seg})$$

$$(k_2/k_3) = 1.0 \times 10^{-23} \exp(2660/T)$$

Este mismo cociente fue medido por Benson y Axworthy (1975) obteniendo del valor de: $(k_2/k_3) = 3.2 \times 10^{-24} \exp(3322/T)$. Finalmente, Garvin y Hampson (1974) y Hampson y Garvin (1975) bajo los auspicios del Chemical Kinetics Information Center, del National Bureau of Standards (Climatic Impact Assessment Program, Department of Transportation, Washington, D.C.) reportan los siguientes valores:

$$k_2 = 1.1 \times 10^{-34} \exp(510/T)$$

$$k_3 = 1.1 \times 10^{-11} \exp(-2160/T)$$

Ahora bien, si calculamos el valor de k_1 , k_2 , k_3 y (k_2/k_3) para una temperatura de 250°K (aproximadamente 35 y 60 km) obtenemos el siguiente conjunto de datos. Veamos primero el cociente (k_2/k_3) :

Euken y Patat	0.71×10^{-19}
Craig (a 35 km)	1.9×10^{-19}
Craig (a 60 km)	0.1×10^{-19}
Campbell y Gray	4.18×10^{-19}
Benson y Axworthy	18.9×10^{-19}
Cadle y Allen	3.95×10^{-19}
Garvin y Hampson	4.35×10^{-19}
Bates y Nicolet	0.72×10^{-19}

Estos valores tienen una media de 4.35×10^{-19} y una desviación estandar de 6.12×10^{-19} . El único valor que se sale del intervalo $(\bar{x} \pm S)$ es el de Benson y Axworthy. El valor de Garvin y Hampson coincide con el de la media.

Por su parte, los valores de k_1 para 250°K son:

Bates y Nicolet	7.91×10^{-33}
Reeves, Mannella y Hartech	2.7×10^{-33}
Cadle y Allen	2.8×10^{-33}
Campbell y Gray	6.77×10^{-33}

Estos valores tienen una media de 5.05×10^{-33} y una desviación estandar de 2.69×10^{-33} . El valor de Bates y Nicolet sale del intervalo $(\bar{X} \pm S)$.

Los valores de k_2 que se obtienen a una temperatura de 250°K son:

Bates y Nicolet	7.91×10^{-35}
Benson y Axworthy	53.5×10^{-35}
Kaufman y Kelso (1961)	12.0×10^{-35}
Kaufman y Kelso (1964)	75.0×10^{-35}
Cadle y Allen	75.0×10^{-35}
Campbell y Gray	84.6×10^{-35}
Garvin y Hampson	84.6×10^{-35}

La media de estos datos es 5.61×10^{-34} y la desviación estandar es de 3.32×10^{-34} . Los datos de Bates y Nicolet y Kaufman y Kelso (1961) salen del intervalo $(\bar{X} \pm S)$.

Por último, los valores de k_3 a 250°K que se obtienen a partir de las relaciones dadas por los autores citados son:

Bates y Nicolet	1.10×10^{-15}
Cadle y Allen	1.9×10^{-15}
Campbell y Gray	2.03×10^{-15}
Garvin y Hampson	1.95×10^{-15}

Estos datos tienen una media de 1.75×10^{-15} y una desviación estandar de 4.33×10^{-16} . Nuevamente los datos que salen del intervalo $(\bar{X} \pm S)$ son los obtenidos a partir de la relación dada por Bates y Nicolet.

El mejor estimador de la esperanza de las variables aleatorias k_1 , k_2 , k_3 y (k_2/k_3) son sus respectivas medias y los valores que más se acercan a las medias son: Campbell y Gray para k_1 ; Benson y Axworthy para k_2 ; Cadle y Allen para k_3 ; y Garvin y Hampson para (k_2/k_3) . Así pues, nosotros usaremos los datos aportados por Garvin y Hampson ya que son los adoptados por la National Bureau of Standards.

La obtención de los parámetros atmosféricos y de las constantes de reacción no fue realmente gran problema, pero las condiciones cambiaron cuando tratamos de obtener las constantes fotoquímicas de reacción.

Las constantes fotoquímicas de reacción (J) están dadas por las ecuaciones (2.54) y (2.56). Estas ecuaciones no sirven para el cálculo, por lo que como una primera aproximación podemos obtener las constantes fotoquímicas a partir de:

$$J = \alpha q \quad (4.1)$$

donde α es el coeficiente de absorción y q es el número de cuantos incidentes sobre la unidad de volumen en la unidad de tiempo.

Lo que tendríamos que hacer ahora sería calcular los coeficientes de absorción. (ver apartado 2.2.2).

Las bandas de Hartley para el ozono absorben fuertemente

en la región espectral entre 2,000 y 3,000 Å. Los coeficientes de absorción del ozono para esta región, fueron determinados en el laboratorio por Meyer (1903).

Fabry y Buisson (1913) también estudiaron las bandas de Hartley y extendieron la determinación de los coeficientes de absorción hasta 3,340 Å, dentro de las bandas de Huggins.

Los coeficientes de absorción del oxígeno molecular en la región de Schumann (1,300 a 1,750 Å) fueron medidos por Ladenburg y van Voorhis (1933). De acuerdo a un estudio de Schneider (1937), la presencia (en una mezcla) de 80% de nitrógeno no afecta la absorción del oxígeno molecular. Similarmente encontró que las variaciones en la presión dentro de un rango considerable no tiene efecto sobre la absorción.

Para grandes longitudes de onda, Granath (1929) midió la absorción entre 1,900 y 2,100 Å en el laboratorio. El coeficiente de absorción del aire fue determinado por Buisson, Jausseran y Rouard (1933) en el intervalo de 1,855 a 2,633 Å y por Gotz y Maier-Leibnitz (1933) en el intervalo 2,302 a 2,699 Å. Debido a que las medidas se hicieron en una mezcla de aire relativamente libre de ozono, es posible determinar la absorción del oxígeno molecular con algún grado de exactitud. Los coeficientes de absorción encontrados están de acuerdo con las medidas hechas por Granath entre 1,900 y 2,100 Å.

El espectro de absorción del oxígeno molecular parece relativamente simple pero se complica por una aparente dependencia con la presión en la región de Herzberg. Finkelburg y Steiner (1932) y Heiman (1939) estudiaron las bandas por arri-

ba de los $2,420 \text{ \AA}$ a presiones mayores a 60 atmósferas y encontraron que los coeficientes de absorción varían con el cuadrado de la presión.

Heilpner (1941) encontró que el coeficiente de absorción para el oxígeno atómico a $2,144 \text{ \AA}$ bajo una presión de 148 a 663 mmHg y 18°C está dado por: $\alpha = (5.62 \pm 0.36) 10^{-9} p^{1.55}$. Extendiendo sus experimentos a una presión de 148 a 760 mmHg, el mismo coeficiente estaba dado por: $\alpha = 5.62 \times 10^{-9} p^{1.55}$.

En un artículo posterior, Heilpner (1946) discute el intervalo entre $2,100$ y $2,400 \text{ \AA}$ a presiones elevadas (50 a 130 atmósferas) encontrando que la dependencia es del siguiente tipo: $\alpha_p = \alpha_0 p^k$. Para todas las longitudes de onda k es aproximadamente constante e igual a 2.12 si la presión se expresa en kg/cm^2 . Por supuesto que si la ley de Beer (ecuación 2.14) se cumpliera, k debería ser la unidad. Si así ocurriera, la absorción del oxígeno molecular por arriba de los $2,150 \text{ \AA}$ no tendría gran importancia en los cálculos fotoquímicos, lo cual no ocurre. Debido a que no existe una dependencia arriba de los $2,150 \text{ \AA}$ esto representa un gran problema en el cálculo de la concentración del ozono al equilibrio. Craig (1950), por ejemplo, muestra los coeficientes de absorción del oxígeno molecular α_2 y del ozono α_3 para diferentes alturas y a diferentes longitudes de onda para obtener los coeficientes de absorción en función de la altura. (Ver también las figuras 2 y 3).

Desentendiendonos de estos cálculos, lo que se hizo fue buscar si algún otro autor había reportado los valores de las constantes fotoquímicas.

Horiuchi (1961) reporta que la constante fotoquímica del oxígeno J_2 tiene un valor de 10^{-9} y la del ozono J_3 , tiene un valor de 3.6×10^{-3} (seg^{-1}), con el Sol en el cenit y despreciando la presión sobre los coeficientes de absorción y considerando sólo el continuum de Herzberg.

Leovy (1969) supone que J_2 varía de 10^{-8} (a unos 100 km de altura) a 10^{-12} (en la superficie terrestre); y J_3 varía de 10^{-4} (100 km) a 10^{-2} (superficie).

En cierto momento esta fue la única información con la que se contaba. Se sabía también que las constantes fotoquímicas tienen un comportamiento logarítmico con respecto a la altura. Los datos que reportaba Leovy se ajustaron a una curva logarítmica (aunque es claro que el ajuste deja mucho que desear debido a la poca información con la que se contaba). Con esta información se trabajó el modelo obteniéndose una concentración de ozono que, aunque no se alejaba mucho de la real, no entraba dentro de los datos experimentales. Los resultados de este modelo y del siguiente serán comentados en otra sección.

Johnson, Purcell, Tousey y Watanabe (1952) presentan una tabla más completa de los valores de J_2 y J_3 entre 30 y 90 km. Con estos datos se hizo una regresión lineal (lineal en los parámetros pero logarítmica en las variables) con el paquete SPSS versión 7 (en el Instituto de Investigación de Matemáticas Aplicadas y Sistemas) para obtener la estimación de los valores de J_2 y J_3 en el rango de 15 a 100 km. Los resultados de este modelo se discutirán más adelante. Al primer modelo le llamaremos Modelo I y al segundo, Modelo II.

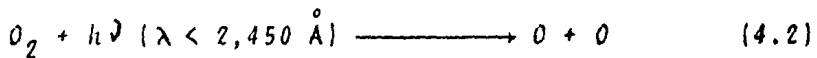
Finalmente, se utilizó la concentración de oxígeno molecular que proporcionó Banks y Kockarts (1973) (Ver Tabla 4.1).

4.1.3 Modelo

Las suposiciones para la construcción del modelo son las siguientes:

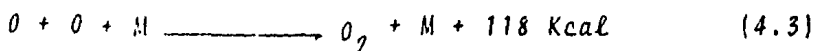
- a) Una atmósfera de oxígeno. Es decir, existen sólo las especies O , O_2 y O_3
- b) También existe el Nitrógeno, pero este no reacciona con ninguna de las anteriores formas del oxígeno.
- c) Sólo hay cinco reacciones importantes.
- d) No hay mezclado o turbulencia entre los estratos (alturas).
- e) Existe un perfecto mezclado dentro de los estratos.

Tomemos las siguientes reacciones:

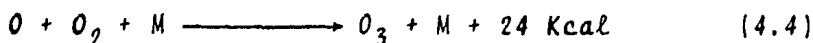


Esta fotólisis se produce por una fuerte absorción en las bandas de Schumann-Runge en el rango de 1,760 a 2,030 $\text{\AA}$ y por una absorción débil que se extiende a longitudes de onda de 2,450 $\text{\AA}$.

Luego de la fotodisociación de la molécula de oxígeno podemos tener la recombinación de átomos de oxígeno en presencia de un tercer cuerpo M (cuya concentración es la atmosférica):

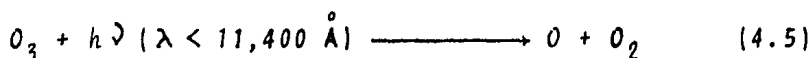


También puede existir la combinación de un átomo de oxígeno con una molécula de oxígeno en presencia de un tercer cuerpo M:

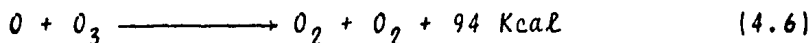


La molécula M se requiere porque la adición de un átomo de oxígeno a la molécula de oxígeno o a otro átomo de oxígeno son reacciones exotérmicas, y el tercer cuerpo debe extraer por lo menos parte de la energía del O_2 o el O_3 recién formados. De no estar presente la tercera molécula, el O_2 o el O_3 excitados, se descomponen a la primera vibración, vale decir, en aproximadamente 10^{-13} segundos. La presencia del tercer cuerpo también es necesaria para la conservación de la energía y el momentum (Ver sección 2.1.4).

El ozono recién formado puede fotodisociarse según la reacción:



El ozono también puede desaparecer por una recombinación con el oxígeno atómico:



En estas reacciones tenemos:

O = Oxígeno Atómico

O_2 = Oxígeno Molecular

O_3 = Ozono

M = Tercer Cuerpo (en nuestro modelo O , O_2 , O_3 y N_2)

h = Constante de Planck

ν = Frecuencia

λ = Longitud de onda

Las ecuaciones de velocidad de cada una de estas reacciones pueden darse en función de varias especies. Así, para la reacción (4.2) tenemos:

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(O)}{dt} = J_2 (O_2)^a \quad (4.7)$$

Para la reacción (4.3):

$$-\frac{1}{2} \frac{d(O)}{dt} = -\frac{d(M)}{dt} = \frac{d(O_2)}{dt} = \frac{d(M)}{dt} = k'_1 (O)^b (M)^c \quad (4.8)$$

Para la reacción (4.4):

$$\begin{aligned} -\frac{d(O_2)}{dt} &= -\frac{d(O)}{dt} = -\frac{d(M)}{dt} = \frac{d(O_3)}{dt} = \\ -\frac{d(M)}{dt} &= k'_2 (O)^d (O_2)^e (M)^f \end{aligned} \quad (4.9)$$

Para la reacción (4.5):

$$-\frac{d(O_3)}{dt} = \frac{d(O_2)}{dt} = \frac{d(O)}{dt} = J_3 (O_3)^g \quad (4.10)$$

Y finalmente para la reacción (4.6):

$$-\frac{d(O)}{dt} = -\frac{d(O_3)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d(O_2)}{dt} = k_3 (O)^h (O_3)^i \quad (4.11)$$

La concentración de M podemos considerarla constante por

las siguientes razones:

- a) La velocidad de desaparición de M es la misma que la de su formación, lo cual se ve en las ecuaciones (4.8) y (4.9).
- b) En la ecuación (4.8) la concentración de M es mucho mayor que la del oxígeno molecular. En la ecuación (4.9) la concentración de M es mucho mayor que las concentraciones de O y O₂.

De lo anterior podemos hacer uso del concepto de constantes de pseudo-orden (Ver capítulo II, apartado 2.1.6).

A partir de la ecuación (4.8) podemos definir:

$$k_1 = k'_1 (M)^c \quad (4.12)$$

De la ecuación (4.9) podemos definir:

$$k_2 = k'_2 (M)^d \quad (4.13)$$

Como ya antes se dijo, las ecuaciones de velocidad de reacción las podemos poner en función del oxígeno atómico, del oxígeno molecular o del ozono. Si hacemos esto para cada reacción y para cada especie y luego realizamos un balance de materia (cinético) para cada reactivo, tendremos:

$$\begin{aligned} \frac{d(O)}{dt} = & 2J_2 (O_2)^a + J_3 (O_3)^g - 2k_1 (O)^b \\ & - k_2 (O)^d (O_2)^e - k_3 (O)^h (O_3)^i \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\frac{d(O_2)}{dt} = J_3 (O_3)^g - J_2 (O_2)^a + k_1 (O)^b +$$

$$+ 2k_3 (O)^h (O_3)^i - k_2 (O)^d (O_2)^e \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{d(O_3)}{dt} = & -J_3 (O_3)^g + k_2 (O)^d (O_2)^e \\ & - k_3 (O)^h (O_3)^i \end{aligned} \quad (4.16)$$

En las ecuaciones (4.14) a (4.16) tenemos pues los balances de materia para O , O_2 y O_3 . Además, estas ecuaciones deben satisfacer la condición de equilibrio:

$$\frac{d(O)}{dt} - 2\frac{d(O_2)}{dt} - 3\frac{d(O_3)}{dt} = 0 \quad (4.17)$$

En estas ecuaciones, a , b , d , e , g , h e i son los ordenes de reacción, siendo $b = 2$ y todos los demás igual a 1.

Tenemos pues un sistema de tres ecuaciones diferenciales no lineales y no homogéneas que debe ser resuelto simultáneamente y para cada estrato. Además, para cada estrato la solución debe satisfacer la condición de equilibrio (4.17).

Como se ve, las ecuaciones están en función de la altura (estratos) debido a que las ecuaciones de velocidad de reacción están en función de la temperatura (Arrhenius) y la temperatura varía dependiendo de la altura en la atmósfera.

La condición de equilibrio se establece porque debemos considerar que el número total de átomos de oxígeno debe permanecer constante a través de todo el ciclo de reacción.

No perdamos de vista que lo que deseamos es calcular la concentración de ozono al equilibrio para diferentes estratos.

Ahora, como algunas de las variables dentro de nuestras

ecuaciones son $[O]$, $[O_2]$ y $[O_3]$ trataremos de ponerlas todas en función de $[O_2]$ que es la mejor conocida de las tres. Esto lo deberemos hacer auxiliados de $[M]$ que también es un parámetro conocido,

Consideremos los siguientes puntos:

- a) En el estado estable la acumulación es cero, es decir, la variación de la concentración es igual a cero:

$$d(X)/dt = 0$$

- b) Equilibrio fotoquímico.

Con la primera condición (a), nuestras ecuaciones diferenciales se transforman a un sistema normal de ecuaciones simultáneas. Resolviéndolo para cada estrato llegamos finalmente a:

$$[O_3]_{eq} = \frac{k_2 J_2 M^{1/2}}{k_3 J_3} [O_2] \quad (4.18)$$

Como en realidad en la naturaleza muchos de los supuestos de nuestro modelo no se cumplen íntegramente, trataremos de ver en que condiciones podemos usar nuestra ecuación final para calcular $[O_3]_{eq}$.

El tiempo necesario para alcanzar el 95% del valor del fotoequilibrio químico está dado por:

$$\tau_{[O_3]_{eq}} = \frac{k_2}{k_3 J_3 J_2}^{1/2} \quad (4.19)$$

La condición (b) -equilibrio fotoquímico- implica que a una altura específica, dentro de un rango de altura, la producción o pérdida de constituyentes atmosféricos está controlada

por reacciones químicas y fotoquímicas y las condiciones son tales que no ocurre un cambio neto en la concentración de tales constituyentes.

Lo anterior sólo se cumple cuando el tiempo de vida de las especies T_h es menor que el tiempo de vida requerido para que las especies se muevan verticalmente a través de una distancia igual a su propia escala de altura. El tiempo de vida de tal difusión puede ser:

$$T_d = \frac{H}{W} = \frac{H^2}{D} \quad (4.20)$$

donde H es la escala de altura, W es la velocidad de difusión y D es el coeficiente de difusión.

Podemos calcular también cuáles de las reacciones propuestas en el modelo (ecuaciones (4.2) a (4.6)) controlan el proceso a diferentes alturas.

En la atmósfera superior terrestre $(O_3) < (O_2)$ y $(O_3) \ll (O)$, por lo que podemos considerar que $(O_3) = 0$ (cero) y poner nuestra atención en (O_2) y (O) .

Como $k_1 = 10^{-33}$ y $k_2 = 10^{-35}$ y considerando una relación $(O)/(O_2)$ mayor que 0.1, encontramos que $2k_1 (O)^b$ es mucho mayor que $k_2 (O)^d (O_2)^e$. O sea, que la velocidad de reacción de (4.3) es mayor que la velocidad de reacción de (4.4), por lo que éste es el proceso dominante y podemos escribir (4.14) en el estado estable como:

$$J_2 (O_2)^a = k_1 (O)^b \quad (4.21)$$

En la atmósfera inferior terrestre $(O) < (O_2)$, por lo que

(4.3) es insignificante. Pero también $(O_3) < (O_2)$ por lo que podemos derivar fórmulas aproximadas para (O) y (O_3) para la atmósfera inferior.

Se puede utilizar también el método de Tiempos de Vida para calcular la reacción controlante. Por ejemplo, la velocidad de reacción del oxígeno atómico es:

$$\frac{d(O)}{dt} = -2k_1 (O)^b \quad (4.22)$$

El tiempo de vida para la reacción (4.3) es:

$$T_0 = \frac{(O)}{-2k_1 (O)^b} \quad (4.23)$$

Para la reacción (4.4) el tiempo de vida es:

$$T_0 = \frac{(O)}{-k_2 (O_2)^e (O)^d} \quad (4.24)$$

Para la reacción (4.6) el tiempo de vida es:

$$T_0 = \frac{(O)}{-k_3 (O)^h (O_3)^i} \quad (4.25)$$

De la discusión anterior sabemos que $k_1 = 30k_2$. Entonces las reacciones (4.3) y (4.4) serán de igual importancia cuando $(O_2) = 30(O)$. La reacción (4.4) no es importante cuando $(O) > (O_2)$ o sea, a alturas mayores a 110 km.

Esta claro que todo lo dicho hasta aquí es aplicable solamente para el día y con el Sol en el cenit. En la noche los términos J_2 y J_3 desaparecen de las ecuaciones (4.14) a (4.16)

y se pueden usar otras aproximaciones.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

5.1 RESULTADOS

5.1.1 Reporte de Resultados

Después de obtener la ecuación que representa al modelo fotoquímico, la cual proporciona las concentraciones de ozono al equilibrio a diferentes alturas, se hizo un pequeño programa en Fortran para resolver las ecuaciones (4.18) y (4.19). A continuación compararemos estos resultados con los experimentales.

El programa en Fortran se corrió dos veces con dos juegos de datos que diferían esencialmente en los valores de las constantes fotoquímicas. En el primer caso, el perfil de las cons-

Tabla 5.1 Concentración de Ozono y tiempo en el que se alcanza el 95% de su concentración al equilibrio en función de la altura

Altura (km)	Concentración de O_3 (cm^{-3})	Tiempo	Altura (km)	Concentración de O_3 (cm^{-3})	Tiempo
15	1.9×10^{13}	2.3 años	37	1.3×10^{12}	23.13 hs
16	2.0×10^{13}	1.4 años	38	1.0×10^{12}	21.28 hs
17	1.9×10^{13}	1.0	39	8.0×10^{11}	18.53
18	2.0×10^{13}	232 días	40	6.4×10^{11}	14.91
19	2.3×10^{13}	128 días	41	5.3×10^{11}	12.87
20	2.5×10^{13}	79.25	42	4.4×10^{11}	11.43
21	3.2×10^{13}	39.08	43	3.6×10^{11}	9.07
22	3.1×10^{13}	27.19	44	3.0×10^{11}	8.28
23	2.5×10^{13}	22.81	45	2.5×10^{11}	7.36
24	2.2×10^{13}	17.58	46	2.2×10^{11}	7.00
25	1.9×10^{13}	12.63	47	1.9×10^{11}	6.19
26	1.5×10^{13}	10.11	48	1.6×10^{11}	5.24
27	1.3×10^{13}	8.93	49	1.4×10^{11}	5.03
28	1.1×10^{13}	6.14	50	1.1×10^{11}	4.45
29	9.0×10^{12}	5.29	51	9.9×10^{10}	4.17
30	7.5×10^{12}	4.17	52	8.4×10^{10}	3.54
31	5.8×10^{12}	3.14	53	7.1×10^{10}	3.23
32	4.3×10^{12}	2.35	54	6.1×10^{10}	2.95
33	3.5×10^{12}	1.83	55	5.1×10^{10}	2.84
34	2.7×10^{12}	1.64	56	4.8×10^{10}	2.80
35	2.1×10^{12}	1.23	57	4.5×10^{10}	2.75
36	1.7×10^{12}	1.15	58	4.2×10^{10}	2.71

Altura (km)	Concentracuión de O_3 (cm^{-3})	Tiempo	Altura (km)	Concentración de O_3 (cm^{-3})	Tiempo
59	3.9×10^{10}	2.71 hs	80	2.9×10^9	1.23 hs
60	3.6×10^{10}	2.63 hs	81	2.4×10^9	1.15 hs
61	3.4×10^{10}	2.59	82	2.0×10^9	1.07
62	3.1×10^{10}	2.53	83	1.7×10^9	59.60 min
63	2.8×10^{10}	2.42	84	1.4×10^9	59.24 min
64	2.6×10^{10}	2.40	85	1.2×10^9	59.03
65	2.4×10^{10}	2.37	86	8.5×10^8	58.28
66	2.2×10^{10}	2.31	87	6.3×10^8	50.11
67	2.1×10^{10}	2.27	88	4.7×10^8	42.23
68	1.9×10^{10}	2.21	89	3.5×10^8	36.60
69	1.8×10^{10}	2.15	90	2.6×10^8	30.73
70	1.6×10^{10}	2.09	91	1.9×10^8	27.26
71	1.4×10^{10}	2.02	92	1.4×10^8	23.14
72	1.1×10^{10}	1.95	93	1.1×10^8	19.91
73	9.7×10^9	1.89	94	8.1×10^7	16.80
74	8.2×10^9	1.81	95	6.1×10^7	15.36
75	6.9×10^9	1.72	96	4.6×10^7	13.51
76	5.8×10^9	1.65	97	3.5×10^7	11.13
77	4.9×10^9	1.54	98	2.7×10^7	9.18
78	4.1×10^9	1.47	99	2.0×10^7	8.43
79	3.4×10^9	1.32	100	1.5×10^7	7.22

tantes fotoquímicas se ajustó de una manera burda -como ya hemos dicho- a una curva logarítmica. En el segundo caso se hi-

zo una regresión utilizando el paquete SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) lineal en los parámetros pero logarítmica en las variables.

Se tomaron los valores de (M) y (O_2) dados por Banks y Kockarts, los cuales aparecen en la Tabla 4.1.

En cuanto a las demás variables involucradas en el modelo es decir, a la relación (k_2/k_3) , se escogió la dada por Garvin y Hampson debido a que se acerca más al valor de la media estimada (Ver apartado 4.1.2)

Los resultados de la concentración de ozono al equilibrio dados por los dos modelos se pueden ver en la Figura 10.

Los resultados numéricos del segundo caso (producto de la regresión con el SPSS) se pueden ver en la Tabla 5.1. Las concentraciones estan dadas en moléculas por centímetro cúbico.

Finalmente, la relación que guarda este modelo (el modelo II) con los modelos de otros autores se puede ver en la Figura 11.

5.1.2 Discusión de los Resultados

En las figuras 10 y 11 se puede apreciar que la concentración de ozono presenta un máximo a una altura aproximada de 20 km. En la naturaleza efectivamente existe un máximo, pero este se encuentra a unos 30 km más o menos. Esto depende de varios factores tales como: época del año, latitud, cercanía a grandes urbes y centros industriales, etc. Queremos hacer notar

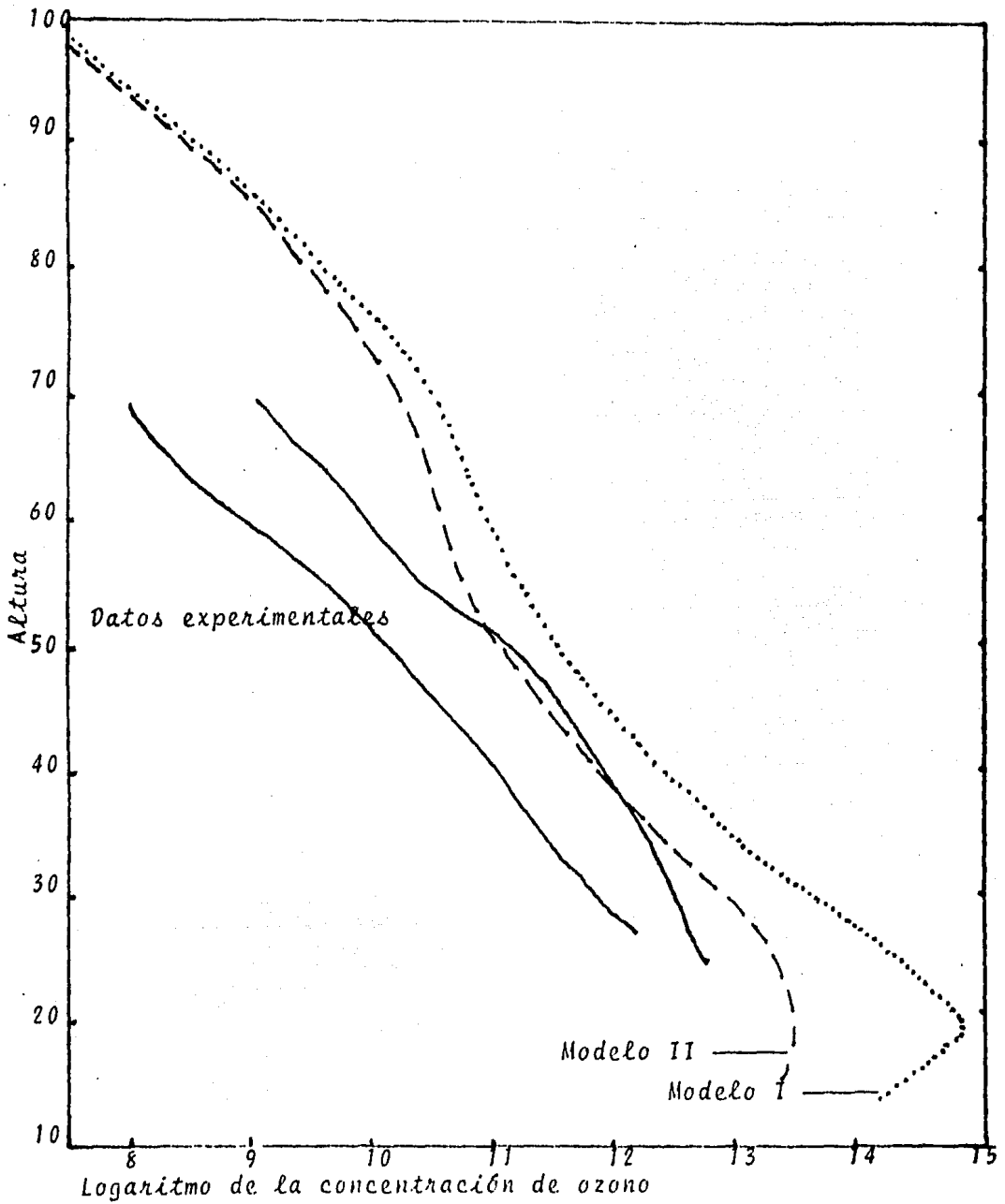


Figura 10. Resultados teóricos obtenidos con los modelos I y II comparados con los datos experimentales. La línea punteada representa al modelo I y la línea discontinua al modelo II.

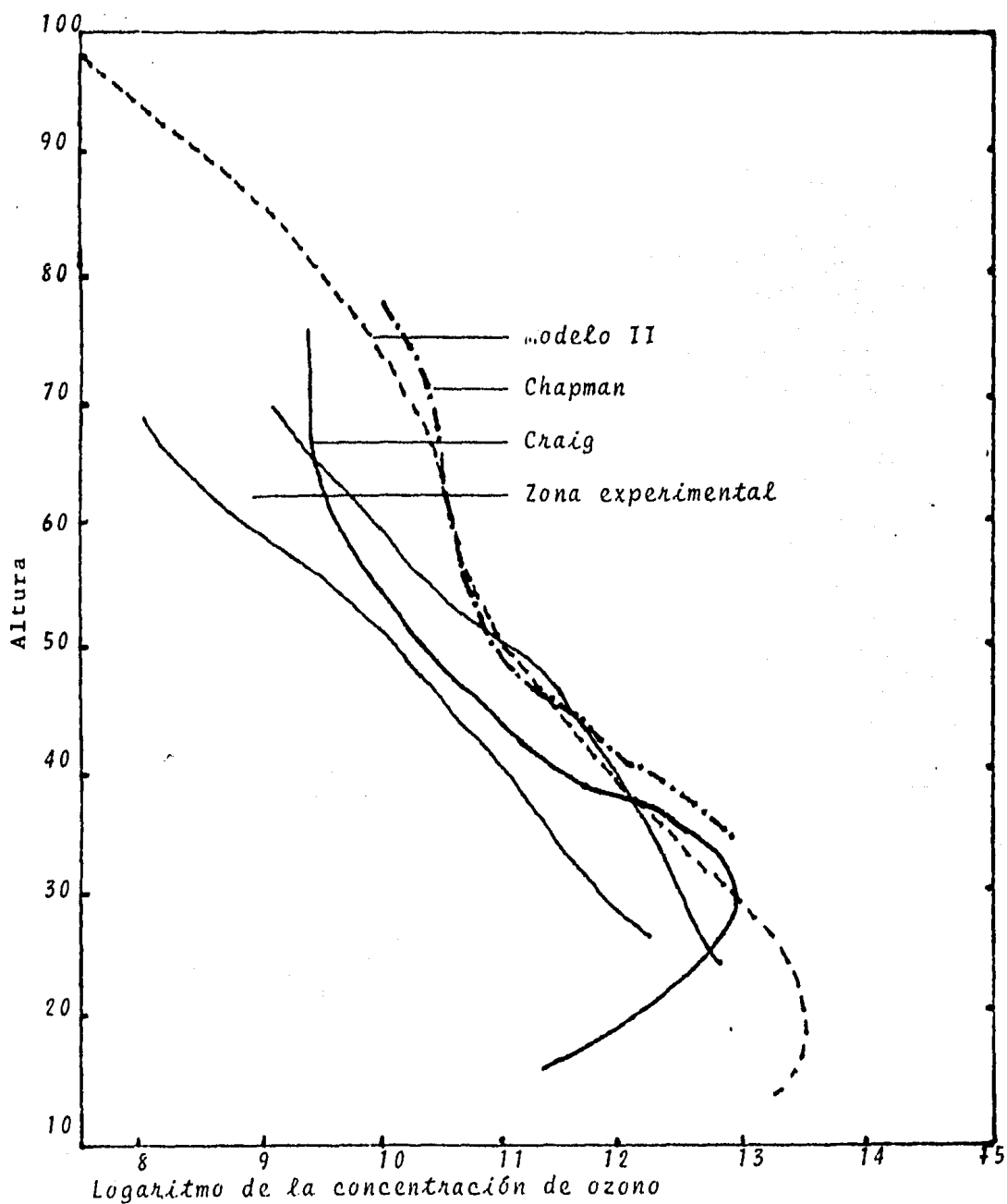


Figura 11. Comparación del modelo II (- - - -) con el modelo de Chapman (- · - · -) y con el modelo de Craig (—).

que únicamente el modelo de Craig presenta o predice un máximo en la concentración del ozono.

La pregunta que se presenta es el porqué no concuerda el máximo de nuestro modelo con los datos experimentales, o en otras palabras, porqué predécimos un máximo a los 20 km siendo que el verdadero valor se encuentra a unos 30 km.

Una salida fácil sería decir que el modelo predice la concentración de ozono para latitudes cercanas al Ecuador (aquí el máximo se encuentra más o menos a 20 km) y que los datos experimentales se han recabado para aquellas latitudes dentro de las cuales se encuentra localizado el Ecuador.

Para resolver este problema debemos recurrir al análisis de los datos disponibles. Veamos los datos de la Tabla 5.1 y pongamos nuestra atención en el tiempo en que se alcanza el 95% del valor de la concentración de ozono al equilibrio.

Es obvio que sólo se puede suponer equilibrio fotoquímico para alturas mayores a 40 km, ya que para estas alturas el equilibrio se alcanza en menos de 12 horas (una noche). Para alturas menores a 40 km el ozono formado por procesos fotoquímicos durante el día no tiene el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio.

Lo anterior no contradice ninguna ley y resulta bastante lógico ya que es precisamente a los 40 km donde termina la estratosfera que es la región donde predominan los efectos de mezclado, por lo que el supuesto de no mezclado entre los estratos (ver apartado 4.1.3) no se cumple. Por otra parte, la química de esta zona varía enormemente en comparación a la quí

mica de la mesosfera y capas superiores. Lo anterior es debido a la presencia de varios agentes químicos (H_2O , CO , CO_2 , compuestos halogenados, compuestos del nitrógeno, etc.) y a que el problema de la transferencia de calor se complica ya que la superficie terrestre actúa como una fuente de calor que resulta de la absorción de la luz visible. Los dos efectos en conjunto (el aumento de reactivos químicos y la transferencia de calor) producen una mayor disociación en las moléculas de ozono, lo que lleva a un notable decremento en su concentración.

Si se toma en cuenta lo anterior y se introduce como otro parámetro dentro del modelo, posiblemente redundará en una disminución de la concentración de ozono, y como esta disminución tiene un efecto más marcado por debajo de los 40 km, seguramente traerá como consecuencia la localización del máximo de ozono a una altura mayor a los 20 km.

Analicemos ahora la Figura 10. En ella se ve que, en tanto que las concentraciones dadas por el primer modelo (modelo I) no entran en parte alguna dentro de la banda de datos experimentales, los datos del segundo modelo (modelo II) concuerdan con lo experimental en el rango de 36 a 50 km. Si volvemos a recurrir al hecho de que en la naturaleza no solo existen las especies O , O_2 y O_3 (supuesto "a" de nuestro modelo. Ver apartado 4.1.3), sino una gran cantidad de reactivos químicos, podemos afirmar que, un modelo que involucre todas las reacciones de formación y disociación del ozono, incluyendo sus reacciones con otros compuestos, nos dará datos que entren dentro del rango experimental. Esto es, dicho de otra forma, no debe-

mos exigir al modelo que esté perfectamente de acuerdo con la realidad, ya que, al construirlo, sacrificamos la exactitud por la sencillez.

Por último, si seguimos en la Figura 10, para alturas mayores a los 65 km, en donde nuestro modelo se aleja un poco más de la realidad, sólo podemos suponer la existencia de una mayor disociación de ozono debida al aumento en el flujo fotónico, pero esta suposición, aunque cierta, se encuentra más en doble que las anteriores y requiere de un estudio más profundo.

Después de haber comparado los modelos I y II con la realidad, haremos una rápida comparación entre ellos.

Como ya habíamos anotado, la diferencia esencial entre los dos modelos que aquí presentamos estriba en la forma en que fueron calculadas las constantes fotoquímicas. En el modelo esto se hizo de una forma burda, en tanto que en el segundo modelo se hizo de una forma más fina.

Quisimos incluir los resultados del primer modelo para que el lector se diera cuenta de cómo varían estos dependiendo de los parámetros con los que se esté trabajando.

Antes de disponer de los datos que dieron pie a la obtención del modelo II hicimos la siguiente predicción: "las concentraciones de ozono dadas por el modelo disminuirán si se cuenta con una mejor estimación de las constantes fotoquímicas"

Esta predicción se cumplió cabalmente.

Ahora bien, desecharemos el modelo I y nos quedaremos con el modelo II que esta más de acuerdo con la realidad.

Pasemos ahora a comparar los resultados del modelo II con

los resultados de los modelos de Chapman y Craig.

En la Figura 11 se ven los perfiles de la concentración de ozono dada por el modelo II y por los modelos de Craig y Chapman.

El modelo de Chapman concuerda con los datos experimentales en el rango de 44 a 52 km. Ya desde este punto el modelo II resulta una mejor aproximación a la realidad pues cubre un rango más amplio (36 a 50 km) dentro de los datos experimentales. Por otra parte, el modelo de Chapman diverge más comparado con el modelo II, para alturas mayores a los 65 km. Sin embargo, lo importante no es lo anterior, sino el hecho de que el modelo de Chapman no predice un máximo en la concentración de ozono, mientras que el modelo II si lo hace.

Frente al modelo de Craig, el modelo II se encuentra prácticamente "indefenso". Craig predice perfectamente la concentración de ozono en el rango de 38 a 66 km. Además proporciona el máximo de ozono a los 30 km, lo que esta de acuerdo con la realidad.

Lo único que podemos decir a favor del modelo II comparado con el modelo de Craig es que en el de Craig la concentración de ozono para alturas mayores a los 66 km se vuelve casi constante (5×10^9 moléculas por centímetro cúbico). Esto choca con los valores que se encuentran experimentalmente.

Por último - y en este punto viene en ayuda del modelo II el principio de parsimonia o de la Navaja de Ocam- el modelo II resulta más sencillo, pues esta basado en menos supuestos comparado con el modelo de Craig.

5.2 CONCLUSIONES

5.2.1 Modelo II

Nos interesa hacer las conclusiones sólo para los resultados del modelo II ya que con éste es con el que se va a trabajar.

Las concentraciones de ozono dadas por el modelo II están de acuerdo con las experimentales dentro de un rango apreciable (36 a 50 km), aunque predice resultados por encima de los experimentales en un orden de 10 unidades (para el punto más alejado, i.e., a los 70 km). Lo segundo puede deberse principalmente a que en la atmósfera no sólo existe O , O_2 y O_3 sino otras muchas especies que pueden reaccionar con el ozono haciendo que su concentración disminuya.

Si se construye un modelo más completo en donde se involucren los compuestos de hidrógeno, nitrógeno, halógenos, CO , CO_2 , etc., es probable que la concentración de ozono que se prediga por medio de este modelo caiga dentro de los límites experimentales. Empero, recordemos que, lo que ganemos en exactitud lo perderemos en sencillez.

Podemos, finalmente, utilizar el modelo II para predecir la concentración de ozono en el intervalo de 30 a 60 km considerando un aceptable margen de error.

Sinceramente creo que con el presente trabajo se cumplieron fielmente los objetivos que nos habíamos trazado en un

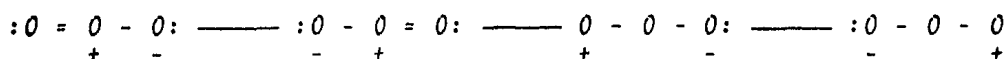
principio.

México 1984

APENDICE

PROPIEDADES FISICAS DEL OZONO

El ozono se describe como un híbrido de resonancia cuyas formas canónicas son:



Estado Físico	Gas incoloro
Formula química	O ₃
Peso Molecular	47.998 uma
Punto de Fusión	-192.7 ± 0.2 °C
Punto de Ebullición	-111.9 ± 0.3 °C
Temperatura Crítica	261°K
Presión Crítica	55 atmósferas
Volumen Crítico	88.9 cm ³ /g-mol
Factor de compresibilidad	0.228
Gravedad específica relativa	

al aire	1.658
Densidad del vapor	
a 0°C y 760 mmHg	2.14 g/l
a 25°C y 760 mmHg	1.96 g/l
Densidad del líquido en	
el Punto de Ebullición	1.356 g/cm ³
Entalpía Estandar de	
Formación a 298°K	34.1 kcal/g-mol
Energía Libre de Gibbs de	
Formación a 298°K para gas ideal	38.91 kcal/g-mol
a una atmósfera de presión.	
Calor de vaporización al	
Punto de Ebullición	2,670 cal/g-mol
Momento Dipolar	0.6 Debyes
Solubilidad a 0°C	0.494 ml por 100 ml
	de agua
Factores de Conversión	$1 \text{ g/m}^3 = 4.67 \times 10^{-4} \text{ ppm}$
a 0°C y 760 mmHg	$1 \text{ ppm} = 2,141 \text{ g/m}^3$
a 25°C y 760 mmHg	$1 \text{ g/m}^3 = 5.097 \times 10^{-4} \text{ ppm}$
	$1 \text{ ppm} = 1,962 \text{ g/m}^3$
Constantes de la Ecuación	
de Antoine (T en °K)	$\ln(P_{\text{vap}}) = A - \frac{B}{T + C}$
A	15.7427
B	1,272.18
C	-22.16
Constantes para el cálculo de	
la viscosidad (T en °K)	$\log(\eta) = D \frac{1}{T} - \frac{1}{E}$

D	313.79
E	120.34

BIBLIOGRAFIA

La mayoría de las obras del siglo pasado que se citan en este trabajo son muy difíciles de localizar, sin embargo se les quiso citar, como una ayuda para los investigadores interesados

- 1) Ackerman, M., *Ultraviolet radiation related to mesospheric processes* en *Mesospheric Models and Related Experiments*, editado por G. Fiocco, pág., 149, D. Reidel, Dordrecht, Netherlands, (1971).
- 2) Ander, P., & Sonnessa, J. A., *Principios de Química. Introducción a los conceptos teóricos*, Limusa, México, (1975).
- 3) Arrhenius, S., *Z. Physik Chem.*, 4, 226, (1889).
- 4) Bamford, C. H., *Photochemical Processes in an oxygen nitrogen atmosphere*, *Rep. Prog. Phys.*, 9, 52, (1943).
- 5) Banks, P. M., & Kockarts, G., *Aeronomy*, Part A., Academic Press, New York and London, (1973).
- 6) Bates, D. R., & Nicolet, M., *The photochemistry of wa-*

- ter vapor, J. Geophys. Res., 55, 301, (1950).
- 7) Battan, J. L., *Weather, Foundations of Earth Science Series*, Prentice Hall, Inc., New Jersey, (1974).
 - 8) Benson, S. W., *The Foundations of chemical kinetics*, McGraw Hill Book Co., New York, (1960).
 - 9) Benson, S. W., & Axworthy, A. E., *Mechanism of the gas phase, thermal decomposition of ozone*, J. Chem. Phys., 26, 1718, (1957).
 - 10) Bodenstein, & Unger, Z. Physik Chem., 11B, 253, (1930).
 - 11) Buisson, H., Jausseran, G., & Rouard, P., *La transparence de la basse atmosphère*, Rev. Opt., 12, 70, (1933).
 - 12) Cadle, R. D., & Allen, E. R., *Atmospheric photochemistry*, Science, 167, 243, (1970).
 - 13) Campbell, I. M., & Gray, C. N., *Rate constants for $O(^3P)$ recombination and association with $N(^4S)$* , Chem. Phys. Lett., 18, 607, (1973).
 - 14) Caneda, V. R., *Cinética Química*, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de Asuntos Científicos. Secretaría General de los Estados Americanos, Washington, D. C., (1978).
 - 15) Chalonge, D., & Gotz, F. W. P., *Mesures diurnes et nocturnes de la quantité d'ozone contenue dans la haute atmosphère*, C. R. Acad. Sci. Paris, 189, 704, (1929).
 - 16) Chapman, S., *A theory of upper atmospheric ozone*, Mem. Roy. Meteorol. Soc., 3, 103, (1930 a).
 - 17) Chapman, S., *On the annual variation of upper-atmospheric ozone*, Phil. Mag., 10, 345, (1930 b).
 - 18) Chapman, S., *On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere*, Phil. Mag., 10, 369, (1930 c).
 - 19) Chapman, S., *The photochemistry of atmospheric oxygen*, Rep. Progr. Phys., 9, 92, (1943).
 - 20) Chappuis, J., *Sur les spectres d'absorption de l'ozone et de l'acide pernitrique*, J. Phys. Paris, Ser. 2, 1, 494, (1882).
 - 21) Chappuis, J., *Sur le spectre d'absorption de l'ozone*,

- C.R. Acad. Sci. Paris, 91, 985, (1880).
- 22) Coehn, J., & Becker, C., Z. Electrochem., 13, 545, (1907).
- 23) Coehn, J., & Becker, C., Z. Physik Chem., 70, 88, (1909).
- 24) Cornu, A., *Sur la limite ultra-violette du spectre solaire*, C. R. Acad. Sci. Paris, 88, 1101, (1879).
- 25) Craig, R. A., *The observations and photochemistry of atmospheric ozone and their meteorological significance*, Tesis Sc. D., Massachusetts Institute of Technology, (1948).
- 26) Craig, A. R., *The upper atmosphere*, Academic Press, New York, (1965).
- 27) De la Rive, M., *Letter to Arago*, C. R. Acad. Sci. Paris, 20, 1287, (1845).
- 28) Ditchburn, R. W., & Young, P. A., *The absorption of molecular oxygen between 1,850 and 2,500 Å*, J. Atmos. Terr. Phys., 24, 127, (1961).
- 29) Dobson, G. M. B., & Harrison, D. N., *Measurements of the amount of ozone in the Earth's atmosphere and its relations to other geophysical conditions*, Proc. Roy. Soc. London, Sec. A, 110, 660, (1926).
- 30) Dobson, G. M. B., & Harrison, D. N., *Measurements of the amount of ozone in the Earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions*, Proc. Roy. Soc. London, Sec. A, 114, 521, (1927).
- 31) Dobson, G. M. B., Harrison, D. N., & Lawrence, J., *Measurements of the amounts of ozone in the Earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions*, Proc. Roy. Soc. London, Sec. A, 122, 456, (1929).
- 32) Dobson, G. M. B., *Observations of the amount of ozone in the Earth's atmosphere and its relation to other geophysical conditions*, Proc. Roy. Soc. London, Sec. A, 129, 411, (1930).
- 33) Dutsch, H. U., *Photochemische theorie des atmosphärischen ozons unter Berücksichtigung von Nichtglei-*

- chgewichtszustanden und Luftbewegungen, Disertación doctoral, Zurich, (1946).
- 34) Dutsch, H. U., *Atmospheric ozone and ultraviolet radiation*, en *Climate of the free atmosphere of World survey of climatology*, vol. 4, editado por Landsberg, H. E., pág. 383, Elsevier, Amsterdam, Holanda, (1969).
 - 35) Dutsch, H. U., *Photochemistry of atmospheric ozone*, *Advan. Geophys.*, 15, 219, (1971).
 - 36) Eucken, A., & Patat, F., *Die temperaturabhängigkeit der photochemischen ozonbildung*, *Z. Phys. Chem.*, B33, 459, (1936).
 - 37) Fabry, C., & Buisson, H., *Etude de l'extrémité ultraviolette du spectre solaire*, *J. Phys. Paris, Ser. 6*, 2, 197, (1921 a).
 - 38) Fabry, C., & Buisson, H., *L'absorption de l'ultraviolet par l'ozone et la limite du spectre solaire*, *J. Phys. Paris, Ser. 5*, 3, 196, (1913).
 - 39) Fabry, C., & Buisson, H., *A study of the ultra-violet end of the solar spectrum*, *Astrophys. J.*, 54, 297, (1921 b).
 - 40) Fabry, C., & Buisson, H., *L'absorption des radiations dans la haute atmosphère*, *Mem. Sci. Phys.*, 11, 1, (1930).
 - 41) Finkelburg, W., & Steiner, W., *Über die absorptionspektren des hochkomprimierten sauerstoffs und die existenz von O₄ molekulen. I. Die ultraviolette banden zwischen 2,900 und 2,300 Å*, *Z. Phys.*, 79, 69, (1932).
 - 42) Fowler, A., & Strutt, R. J., *Absorption bands of atmospheric ozone in the spectra of sun and stars*, *Proc. Roy. Soc. London, Sec. A*, 93, 577, (1917).
 - 43) Friess, L., & Weissberger, *Investigation of rates and mechanisms of reactions*, Interscience Publishers, Inc., New York, (1961).
 - 44) Frost, A. A., & Pearson, R. G., *Kinetics and mechanism*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1961).

- 45) Furukawa, P. M., Haagenson, P. L., & Scharberg, M. J.,
Nat. Center Atmos. Res. Tech., Note 26, 0, (1967).
- 46) Garvin, D., & Hampson, R. F., *Chemical kinetics data
survey, 7, Tables of rate and photochemical data
for modeling of the stratosphere (revised)*, NBS
IR-74-430, Nat Bur. of Stand., Washington, D. C.,
(1974).
- 47) Gendrin, R., *El Sol y el medio ambiente terrestre*,
Mundo Científico, 1, (8), 852, (1981).
- 48) Glasstone, S., *Thermodynamics for chemists*, D. Van
Nostrand Company, Inc., Princenton, New Jersey,
(1967).
- 49) Goody, R. M., & Walker, J. C. G., *Atmospheres, Founda-
tions of Earth Science Series*, Prentice Hall, Inc.
New Jersey, (1974).
- 50) Gotz, F. W. P., *Das atmosphärische ozon*, *Ergeb. Kos-
misch. Phys.*, 1, 180, (1931).
- 51) Gotz, F. W. P., & Maier-Leibnitz, H., *Zur ultravio-
lett absorption bodennaher luftschichten*, *Z. Geo-
phys.*, 9, 253, (1933).
- 52) Gotz, F. W. P., Meetham, A. R., & Dobson, G. M. B.,
*The vertical distribution of ozone in the atmosphe-
re*, *Proc. Roy. Soc. London, Sec. A*, 145, 416,
(1934).
- 53) Granath, L. P., *The absorption of ultraviolet light
by oxygen, water vapor and quartz*, *Phys. Rev.*, 34,
1045, (1929).
- 54) Griggs, M., *Atmospheric ozone*, en *The middle ultravio-
let: Its science and technology*, editado por Green
A. E. S., pág., 83, John Wiley, New York, (1966).
- 55) Hampson, R. F., & Garvin, D., *Chemical kinetics and
photochemical data for modeling atmospheric chemis-
try*, NBS Tech. Note, Nat. Bur. of Stand., Washing-
ton, D. C., (1975).
- 56) Hartley, W. N., *On the absorption spectrum of ozone*,
J. Chem. Soc., 39, 57, (1881 a).
- 57) Hartley, W. N., *On the absorption of solar rays by at*

- ospheric ozone, J. Chem. Soc., 39, 111, (1881 b).
- 58) Hearn, A. G., *The absorption of ozone in the ultraviolet and visible regions of the spectrum*, Proc. Phys. Soc. London, 78, 932, (1961).
- 59) Heath, D. F., Mateer, C. L., & Krueger, A. J., *The Nimbus-4 backscatter ultraviolet (BUV) atmospheric ozone experiment - Two years operation*, Pure Appl. Geophys., 106-108, 1238, (1973).
- 60) Herman, L., *Spectre d'absorption de l'oxygene*, Ann. Phys., 11, 548, (1939).
- 61) Heilpern, W., *Die absorption des lichts durch sauerstoff bei der wellenlänge $\lambda = 2,144 \text{ \AA}$ in abhängigkeit vom Druck*, Helv. Phys. Acta, 14, 329, (1941).
- 62) Heilpern, W., *Die absorption des lichts durch sauerstoff im wellenlangen bereich $\lambda = 2,100$ bis $\lambda = 2,400 \text{ \AA}$ in abhängigkeit vom Druck*, Helv. Phys. Acta, 19, 245, (1946).
- 63) Hess, S. L., *Introduction to theoretical meteorology*, Henry Holt and Co., New York, (1959).
- 64) Hinshelwood, C. H., & Green, J., J. Chem. Soc., 128, 730, (1926).
- 65) Hood, J. J., Philos. Mag., 6, 371, (1878).
- 66) Houzeau, A., *Preuve de la presence dans l'atmosphère d'un nouveau principe gazeux, l'oxygène naissant*, C. R. Acad. Sci. Paris, 46, 89, (1858).
- 67) Huggins, W., & Mrs. Huggins, *On a new group of lines in the photographic spectrum of Sirius*, Proc. Roy. Soc. London, 48, 216, (1890).
- 68) Inn, E. C. Y., & Tanaka, Y., *Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible regions*, J. Opt. Soc. Amer., 43, 870, (1953).
- 69) Kaufman, F., & Kelso, J. R., *The homogeneous recombination of atomic oxygen, in Chemical reactions in the lower and upper atmosphere*, pag., 255, Wiley (Interscience), New York, (1961).
- 70) Kaufman, F., & Kelso, J. R., *M effect in the gas-phase recombination of O with O₂*, J. Amer. Chem. Phys.

- 46, 4541, (1967).
- 71) Krueger, A. J., *The mean ozone distribution from several series of rocket soundings to 52 km at latitudes from 58°S to 64°N*, Pure, Appl. Geophys., 106 - 108, 1254, (1973).
- 72) Krueger, A. J., Heath, D. F., & Mateer, C. L., *Variations in the stratospheric ozone field inferred from Nimbus satellite observations*, Pure Appl. Geophys., 106-108, 1254, (1973).
- 73) Johnson, F. S., Purcell, J. D., & Tousey, R., & Watanabe, K., *Direct measurements of the vertical distribution of atmospheric ozone to 70 kilometers altitude*, J. Geophys. Res., 57, 157, (1952).
- 74) Landenburg, R., & Van Voorhis, C. C., *The continuous absorption of oxygen between 1,750 and 1,300 Å and its bearing upon the dispersion*, Phys. Rev., 43, 315, (1933).
- 75) Leighton, P. A., *Photochemistry of air pollution*, Academic Press, New York, (1961).
- 76) Leovy, C. B., *Atmospheric ozone: An analytic model for photochemistry in the presence of water vapor*, J. Geophys. Res., 74, 417, (1969).
- 77) Maron, H. S., & Prutton, F. C., *Principles of physical chemistry*, MacMillan Co., New York, (1966).
- 78) Mecke, E., *The photochemical ozone equilibrium in the atmosphere*, Trans. Faraday Soc., 27, 375, (1931).
- 79) Meyer, E., *Absorption der ultravioletten strahlung in ozon*, Ann. Physik, 12, 849, (1903).
- 80) Nicolet, M., *Stratospheric ozone: An introduction to its study*, Rev. Of Geophys. and Space Phys., 13, (5), 593, (1975).
- 81) Ny, T. Z., & Choong, S. P., *L'absorption de la lumière par l'ozone entre 3,050 et 2,150 angstroms*, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. B, 196, 916, (1933).
- 82) Ogawa, M., *Absorption cross sections of O₂ and CO₂ continua in the Schumann and far-UV regions*, J. Chem. Phys., 54, 2, 550, (1971).

- 83) Piaget, A., *Etude synoptique de cas particuliers de la distribution horizontale et verticale de l'ozone atmosphérique*, Ann. Geophys., 23, 183, (1969).
- 84) Piaget, A., *Utilisation de l'ozone atmosphérique comme traceur des échanges entre la troposphère et la stratosphère*, Veroff. Schweiz. Meteorol. Zentralanstalt, 21, 1, (1971).
- 85) Prabhakara, C., Rodgers, E. B., & Solomonson, V. V., *Remote sensing of the global distribution of total ozone and the inferred upper-tropospheric circulation from Nimbus Iris experiments*, Pure, Appl. Geophys., 106-108, 1226, (1973).
- 86) Prutton, F. C., & Maron, H. S., J. Am. Chem. Soc., 57 1652, (1935).
- 87) Reeves, R. R., Mannella, G., & Harteck, P., *Rate of recombination of oxygen atoms*, J. Chem. Phys., 32, 632, (1960).
- 88) Shardanand, *Absorption cross sections of O_2 and O_4 between 2,000 and 2,800 Å*, Phys. Rev., 186, 5, (1969).
- 89) Schonbein, C. F., *Beobachtungen über den bei der electrolysation des Wassers und dem Ausstromen der gewöhnlichen Elektrizität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch*, Ann. Phys. Chem., 50, 616, (1840 a)
- 90) Schonbein, C. F., *Recherches sur la nature de l'odeur qui se manifeste dans certaines actions chimiques*, C. R. Acad. Sci. Paris, 10, 706, (1840 b).
- 91) Schroer, E., *Theorie der Entstehung, Zersetzung, und Verteilung des atmosphärischen Ozons*, Report of Reichsamt für Wetterdienst, (1939).
- 92) Vigroux, E., *Contribution à l'étude expérimentale de l'absorption de l'ozone*, Ann. Phys., 8, 709, (1953).
- 93) Whitten, R. C., & Poppoff, I. G., *Fundamentals of aeronomy*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1971).
- 94) Wiig, J. Am. Chem. Soc., 57, 1559, (1935).
- 95) Wiig, J. Am. Chem. Soc., 59, 827, (1937).
- 96) Wulf, O. R., & Deming, L. S., *The theoretical calculation of the distribution of photochemically formed*

- ozone in the atmosphere, J. Geophys. Res., 41, 299, (1936 a).
- 97) Wulf, O. R., & Deming, L. S., *The effect of visible solar radiation on the calculated distribution of atmospheric ozone*, J. Geophys. Res., 41, 375, (1936 b).
- 98) Wulf, O. R., & Deming, L. S., *The distribution of atmospheric ozone in equilibrium with solar radiation and the rate of maintenance of the distribution*, J. Geophys. Res., 42, 195, (1937).

Para temas específicos consultar las siguientes obras:

- Rollefson, G. K., & Burton, M., *Photochemistry and the mechanism of chemical reactions*, Prentice Hall, New Jersey, (1939).
- Noyes, W. A., & Leighton, P. A., *The photochemistry of gases*, Reinhold Publishing Corporation, New York, (1941).
- Penzhorn, H. R. D., *Fotoquímica de gases*, Programa regional de Desarrollo Científico y Tecnológico de la Organización de los Estados Americanos, Washington D. C., (1972).
- Castellan, W. G., *Físicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano S. A., México, (1976).
- Boudart, M., *Kinetics of chemical processes*, Prentice Hall Inc., New Jersey, (1968).
- Hidy, M. G., *The winds*, D. Van Nostrand Co. Inc., New Jersey, (1967).