

Serie 12

Reacciones fotoquímicas – Catálisis heterogénea – Cinética de electrodo

Reacciones fotoquímicas

12.1. En un experimento de tiempo de vida de fluorescencia, un pulso corto de luz es usado para excitar una muestra. Luego la intensidad de la fluorescencia se registra en función del tiempo. Suponga el estudio de un fluoróforo cuya intensidad de fluorescencia en función del tiempo es:

Intensidad de fluorescencia	Tiempo (ns)
$1,1 \cdot 10^4$	0
$4,9 \cdot 10^3$	5
$2,3 \cdot 10^3$	10
$1,3 \cdot 10^3$	15
$5,6 \cdot 10^2$	20

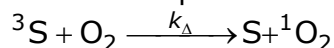
- ¿Cuál es el tiempo de vida observado?
- El rendimiento cuántico de fluorescencia bajo estas condiciones se determinó experimentalmente y es 0,7. ¿Cuál es la constante intrínseca para el decaimiento radiativo de la fluorescencia?

12.2. Se midieron los siguientes parámetros fotoquímicos del naftaleno en una matriz rígida a 77 K: el rendimiento cuántico de fluorescencia, $\Phi_F = 0,55$, el de fosforescencia, $\Phi_P = 0,051$, y el de producción de triplete, $\Phi_T = 0,45$. Por otra parte, se conocen los tiempos de vida del primer estado singlete excitado, $\tau_S = 218$ ns, y el triplete de menor energía, $\tau_T = 2,3$ ms,.

- Calcular las constantes de velocidad de fluorescencia, k_f , de conversión interna, k_{ci} , de producción de triplete, k_{cs} , de fosforescencia, k_p , y de cruce entre sistemas al estado singlete fundamental, k'_{cs} .
- En un solvente orgánico típico, la concentración de oxígeno disuelto en equilibrio con la atmósfera es del orden de 1 mM. Si $k_T = 10^9$ M⁻¹s⁻¹ es la constante bimolecular de desactivación colisional del estado triplete por oxígeno molecular, calcular la fracción de tripletes que son desactivados por colisión con oxígeno. ¿A qué valor debe reducirse [O₂] para que esa fracción sea del 50%?
- ¿Por qué es necesaria una matriz rígida para determinar el tiempo de vida del estado triplete y observar emisión de fosforescencia?

12.3. La terapia fotodinámica del cáncer se basa en la administración de un colorante S con alta absorción de luz en la zona del espectro en que los tejidos son transparentes (alrededor del rojo, > 600 nm). La desactivación del estado triplete del colorante por oxígeno disuelto conduce a la formación de oxígeno singlete, que reacciona con compuestos presentes en la célula destruyéndola o haciéndola inviable. El mismo principio se utiliza para destruir microorganismos.

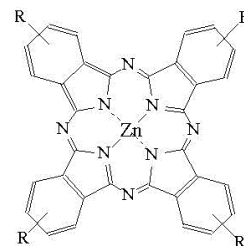
- Demostrar que, si al mecanismo básico del problema 11.1 se agrega la reacción:



el rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete se puede expresar como:

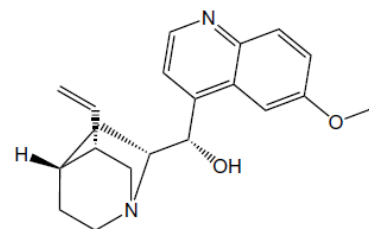
$$\Phi_{\Delta} = \frac{\Phi_T}{1 + (\tau_{T_0} \cdot k_{\Delta} \cdot [O_2])^{-1}}$$

b) Las ftalocianinas son colorantes apropiados para este tipo de terapia. Demostrar que cuando la concentración de O₂ es del orden de 10⁻³ M, típica de muchos solventes saturados en aire, el rendimiento cuántico de formación de oxígeno singlete es mayor para una ftalocianina de Zn ($\Phi_T = 0.7$, $\tau_{T_0} = 400 \mu s$) que para una ftalocianina de Cu ($\Phi_T = 1$, $\tau_{T_0} = 50 ns$) a pesar de que esta última tiene un rendimiento cuántico de triplete mayor. Suponga una constante de desactivación colisional $k_{\Delta} = 10^9 M^{-1}s^{-1}$.



- 12.4. La quinina es un alcaloide fluorescente, usado entre otras aplicaciones para combatir el paludismo. Es una amina básica que, en forma de sulfato, (quinina)2H₂SO₄·2H₂O, suele usarse como estándar de fluorescencia. Para su uso como tal es necesario tener en cuenta que pequeñas concentraciones de sales extinguen la fluorescencia. La siguiente tabla da la intensidad de fluorescencia en unidades arbitrarias en función de la concentración de NaCl. Calcule la constante de desactivación (*quenching*), k_q , sabiendo que $\tau_0 = 19,3 ns$.

[NaCl]	I_F (u.a.)
$2,50 \cdot 10^{-3} M$	71
$1,50 \cdot 10^{-3} M$	80
$7,50 \cdot 10^{-4} M$	89
Sin NaCl	100



- 12.5. La fosforescencia del diacetilo, CH₃CO-COCH₃, en solución de benceno, en ausencia de oxígeno y a 25 °C es desactivada por antraceno. El tiempo de vida de fosforescencia en ausencia de antraceno es 1,5 ms. Calcular la constante de desactivación bimolecular en base a la dependencia de la intensidad de fosforescencia (I_p) con la concentración de antraceno [Q]:

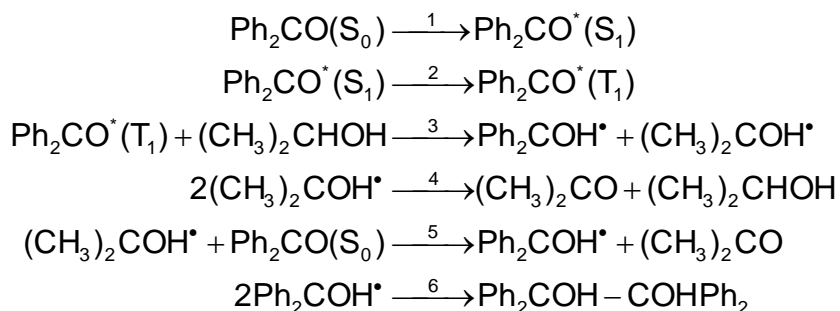
[Q] / 10 ⁻⁷ M	0	1	2	3	5
I_p (u.a.)	100	49	34	24	17

- 12.6. La presencia de ciertas bases de Schiff (complejos de Ni(II)) en poliolefinas resguarda a estos plásticos de la degradación fotoquímica desactivando el triplete de los compuestos carbonílicos usados como iniciadores. La siguiente tabla muestra la constante de decaimiento del estado triplete de una cetona en función de la concentración de la base de Schiff, [Q], en benceno a 22 °C:

[Q] / 10 ⁻³ M	0	1	2	3	4	5
$k_T / 10^6 s^{-1}$	0,4	2,9	5,5	8,1	10,7	13,1

Calcular la constante de desactivación bimolecular del estado triplete.

- 12.7. Cuando se irradian soluciones de benzofenona, Ph₂CO (Ph: radical fenilo), en solución de isopropanol libre de oxígeno el reactivo se reduce y el solvente se oxida a acetona. Experimentalmente se encuentra que el rendimiento cuántico de consumo de benzofenona es 1 a bajas concentraciones de reactivo y 2 a altas concentraciones. Justificar este hecho en base al siguiente mecanismo:



Catálisis heterogénea

12.8. Calcular la frecuencia de colisiones por unidad de área, $Z_w = p/(2\pi mk_B T)^{1/2}$, que sufre una superficie a 300 K expuesta a las siguientes presiones de nitrógeno: 760, 1, 10^{-3} , 10^{-6} , 10^{-9} Torr. Considerando que la superficie está constituida por un metal, estimar el número de átomos metálicos por unidad de área y calcular el número promedio de colisiones que cada átomo sufre por segundo.

Nota: Para calcular el número de átomos por unidad de área considere átomos metálicos de 140 pm de radio ordenados en un empaquetamiento cúbico centrado en las caras.

12.9. Interpretar los siguientes resultados para la descomposición heterogénea de HI en base a la teoría de Langmuir – Hinshelwood:

i) Sobre Pt la reacción es de primer orden en HI.

ii) La misma reacción es de orden cero sobre Au.

iii) La energía de activación vale $436,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sobre Au, $244,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sobre Pt y $769 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en fase gaseosa sin catalizador.

12.10. La descomposición de óxido nitroso, N_2O , en nitrógeno y oxígeno moleculares es catalizada por metales a alta temperatura. Interpretar los siguientes resultados en base a la teoría de Langmuir – Hinshelwood proponiendo un mecanismo compatible con los mismos.

i) La descomposición catalítica del óxido nitroso sobre Pt a 700 K es inhibida por el oxígeno producido y cumple la ecuación de velocidad:

$$-\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = \frac{k [\text{N}_2\text{O}]}{1 + k' [\text{O}_2]}$$

ii) Sobre Au a 900 °C y partiendo de 200 Torr de óxido nitroso se tiene:

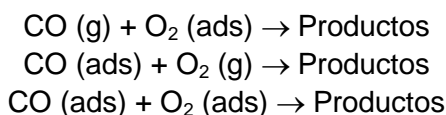
t / min	15	30	53	65	80	100	120
% descomposición	16,5	32	50	57	65	74	78

Indicar la magnitud de los grados de cubrimiento esperables en el segundo caso.

12.11. El monóxido de carbono se oxida en forma heterogénea a dióxido de carbono de acuerdo con la ecuación de velocidad:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{k [\text{O}_2]}{[\text{CO}]}$$

Indicar cuál de los siguientes procesos tiene lugar sobre la superficie y cuál es la magnitud de los grados de cubrimiento de CO y de O_2 :



- 12.12. En base a las siguientes energías de disociación en fase gaseosa: $D(\text{H}_2) = 434 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $D(\text{O}_2) = 494 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $D(\text{CO}) = 1071 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ y las energías de enlace de hidruros, carburos y óxidos metálicos tabuladas (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$):

Metal (M)	Fe	Ni	Pt
$D(\text{M-H})$	287	280	266
$D(\text{M-C})$	705	666	600
$D(\text{M-O})$	438	415	320

interpretar las siguientes observaciones:

- El H_2 y el O_2 se quimisorben disociativamente en todos estos metales.
 - Se hacen circular mezclas de CO y H_2 sobre metales a temperaturas de alrededor de 500 K. Usando platino se reduce parcialmente el CO formándose metanol, mientras que con Ni y Fe el CO se reduce completamente dando hidrocarburos y agua.
- 12.13. La velocidad de oxidación del propeno catalizada por un metal de transición obedece la ley cinética:

$$v = k p_{\text{O}_2}^{1/2}$$

Plantee un mecanismo para la absorción de propeno y oxígeno en la superficie que sea compatible con la ley cinética observada. ¿Qué puede decirse acerca de las velocidades relativas de los pasos elementales del mecanismo planteado?

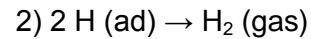
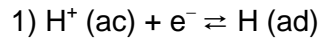
Cinética de electrodo

- 12.14. De acuerdo a G. Scherer y F. Willig la densidad de corriente de intercambio j_0 para $\text{Pt}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (2,0 mM), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (2,0 mM), NaCl (1,0 M) a 298 K es $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$. El valor del coeficiente de transferencia α es cercano a 0,5.
- Calcular el potencial de equilibrio del sistema. ¿Cuál es la corriente neta que circula por el electrodo en esas condiciones?
 - Calcular el valor de e , i_0 , k^0 y la resistencia de transferencia de carga de un electrodo de $0,1 \text{ cm}^2$.
 - Calcular el valor de k^0 e j_0 para una solución 1 M en cada uno de los complejos y la resistencia de transferencia de carga de un electrodo de $0,1 \text{ cm}^2$ en una solución 10^{-4} M en ambas especies rédox.
 - Graficar el logaritmo del módulo de la corriente vs. el sobrepotencial e identificar las regiones lineales de Tafel y de polarización lineal.
- 12.15. Para la reacción de electrodo de reducción de R a R^- en una solución bien agitada (¿por qué bien agitada?) sobre un electrodo de 1 cm^2 en una solución conteniendo R y R^- , ambos en una concentración 0,01 M se obtienen los siguientes valores de sobrepotencial y corriente:

η (mV)	-100	-120	-150	-500	-600
I (μA)	45,9	62,6	100	96,5	96,5

Calcular i_L , i_0 , α , k^0 , R_{TC} .

- 12.16. La reacción de evolución de H_2 sobre un electrodo de Pt se describe por el mecanismo:



a) Demuestre que la constante de equilibrio de adsorción para especies cargadas puede escribirse como:

$$K = K_0 \exp(-\eta F/RT)$$

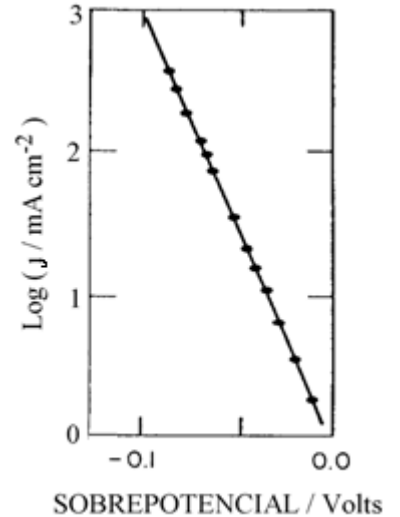
b) Considerando que (1) está en equilibrio y la adsorción responde a la isoterma de Langmuir, hallar la velocidad de reacción y la densidad de corriente que circula por el electrodo en función del grado de cubrimiento de H (ad), θ .

c) Hallar las expresiones para la velocidad de reacción y la densidad de corriente de electrodo en función del sobrepotencial η para el caso particular $\theta \ll 1$.

d) ¿Cuál es el orden de reacción para H^+ y el valor de la pendiente de Tafel ($d \log(j)/d\eta$) que predice el caso c)?

Compararlo con el valor experimental que se obtiene del gráfico.

¿Qué pendiente de Tafel se esperaría para $\theta \approx 1$?



Respuestas a algunos problemas

12.1. a) 6,7 ns. b) $1,04 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$

12.2. a) $k_f = 2,52 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{cs} = 2,06 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $k_{ci} \approx 0$, $k_p = 49,3 \text{ s}^{-1}$, $k_{cs'} = 385,5 \text{ s}^{-1}$. b) $4,35 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

12.3. b) $\Phi_{\Delta} (\text{PC}_{\text{Zn}}) = 0,70$, $\Phi_{\Delta} (\text{PC}_{\text{Cu}}) = 0,05$

12.4. $8,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

12.5. $6,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

12.6. $2,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

12.14. a) $n = 1$, $k = 5,38 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

12.15. b) $k^0 = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3/\text{s} \cdot \text{cm}^2$, $j_o (1\text{M}) = 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $R_{\text{TC}} (0,1\text{cm}^2) = 2567,8 \Omega$

12.16. $i_L = 96,5 \mu\text{A}$; $i_o = 2,50 \mu\text{A}$; $\alpha = 0,91$; $k^0 = 2,59 \cdot 10^{-9} \text{ dm}^3/\text{s} \cdot \text{cm}^2$, $R_{\text{TC}} = 10,3 \text{ k}\Omega$