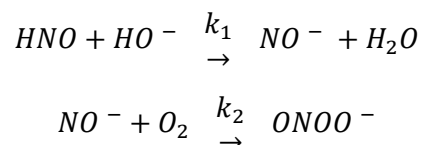


2do Parcial QF II - 2019

Problema 1

a) El mecanismo de interés es el siguiente:



Como el enunciado dice que el paso 2 es rápido, podemos asumir que el paso 1 controla la velocidad de la reacción. De esta manera la ley de velocidad:

$$v_{rxn} = v_1 = k_1 [\text{HNO}][\text{HO}^-]$$

(Nota: se llega a la misma expresión si planteamos la velocidad como generación de productos y usamos estado estacionario para NO^- . Sin embargo siempre debe testearse la validez de plantear EE)

Como hay exceso de $[\text{HO}^-]$, la expresión anterior toma la forma de:

$$v_{rxn} = k_{obs} [\text{HNO}] \quad (3)$$

Donde $k_{obs} = k_1[\text{HO}^-]$, de modo que tomando logaritmos llegamos a:

$$\log(k_{obs}) = -pOH + \log(k_1) = pH - pKw + \log(k_1)$$

Tomando $pKw = 14$ y comparando con la expresión del enunciado llegamos a un valor de:

$$k_1 = 5 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Por otro lado, se trata de una reacción de pseudo-orden 1, de modo que integrando (3) obtenemos la siguiente expresión para el tiempo de vida media, que es función de k_1 y $[\text{HO}^-]$:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1[\text{HO}^-]} \quad (4)$$

Reemplazando se obtiene $t_{1/2}(pH = 12,5) = 440 \mu\text{s}$ y $t_{1/2}(pH = 14) = 14 \mu\text{s}$.

b) Para una reacción bimolecular entre especies A y B que es controlada por difusión, su constante es igual a k_d . A su vez, esta puede que puede calcularse según:

$$k_2 = k_d = \frac{2RT}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B} \quad (5)$$

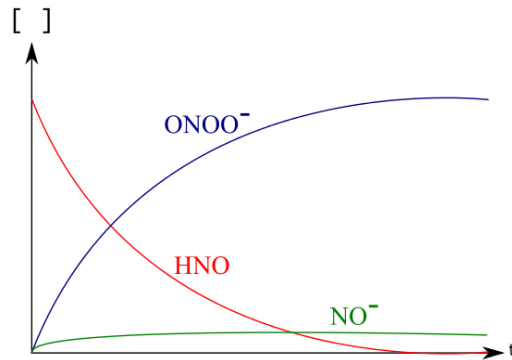
Y acá, si bien no tenemos los radios, alcanza con saber que son iguales, debido a que la ecuación se simplifica de la siguiente manera:

$$k_2 = k_d = \frac{2RT}{3\eta} \frac{(r+r)^2}{r^2} = \frac{2RT}{3\eta} \frac{4r^2}{r^2} = \frac{8RT}{3\eta} \quad (6)$$

Luego, conociendo la temperatura (298 K) y la viscosidad del solvente 10^{-3} Pa. s, se obtiene:

$$k_2 = 7 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$$

c) Como el paso 2 es más rápido que el 1, no hay acumulación de intermediario. De esta manera, muy esquemáticamente tenemos:



d) Tomando la ley de velocidad del enunciado:

$$v_{rxn} = -\frac{d[HNO]}{dt} = k_{obs} [HNO] \quad (7)$$

Que integrada entre tiempo 0 y tiempo t, da:

$$[HNO](t) = [HNO](0)e^{-k_{obs} t} \quad (8)$$

Si inicialmente no hay $ONOO^-$ tenemos por balance de masa que a todo tiempo t:

$$[HNO](0) = [HNO](t) + [ONOO^-](t) \quad (9)$$

Despejando $[HNO](t)$ de (9) y reemplazando en (8) obtenemos:

$$[HNO](0) - [ONOO^-](t) = [HNO](0)e^{-k_{obs} t} \quad (10)$$

Que, reordenando y usando que la reacción es completa (por lo que $[ONOO^-](\infty) = [HNO](0)$):

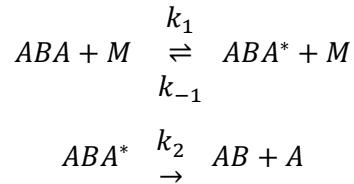
$$[ONOO^-](t) = [ONOO^-](\infty) - [ONOO^-](\infty)e^{-k_{obs} t} = [ONOO^-](\infty)(1 - e^{-k_{obs} t}) \quad (10)$$

Como la absorbancia a 300 nm se debe solo al $ONOO^-$, esta es proporcional a su concentración y se obtiene:

$$A(t) = A(\infty)(1 - e^{-k_{obs} t}) \quad (11)$$

Problema 2

a) Teniendo en cuenta que se trata de una reacción unimolecular en fase gaseosa, sabemos que se hallan activadas colisionalmente de acuerdo al siguiente mecanismo (Lindemann-Hinshelwood):



Planteando la velocidad de reacción como obtención de producto AB, en función de las presiones parciales (p):

$$v_{rxn} = \frac{dp_{AB}}{dt} = k_2 p_{ABA^*} \quad (1)$$

La molécula ABA energizada (ABA^*) es un intermediario de la reacción, por lo que podemos plantear estado estacionario:

$$\begin{aligned} \frac{d p_{ABA^*}}{dt} &\approx 0 \\ k_1 p_{ABA} p_M - k_{-1} p_{ABA^*} p_M - k_2 p_{ABA^*} &\approx 0 \end{aligned}$$

Despejando p_{ABA^*} se obtiene:

$$p_{ABA^*} = \frac{k_1 p_{ABA} p_M}{k_2 + k_{-1} p_M} \quad (2)$$

Reemplazando en la expresión de la velocidad de reacción (1), se obtiene la siguiente expresión para la ley de velocidad:

$$v_{rxn} = \frac{k_1 k_2 p_{ABA} p_M}{k_2 + k_{-1} p_M}$$

Luego, la constante observada (que según las unidades presentes en la figura tiene que ser una constante de orden 1) queda de la forma:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_2 p_M}{k_2 + k_{-1} p_M}$$

En este caso, no hay presencia de un gas inerte γ , según el enunciado, los productos no intervienen en la reacción, por lo que la especie M sólo puede ser otra molécula de ABA que colisiona según el paso 1 de la reacción. Teniendo esto en cuenta se llega a:

$$k_{obs} = \frac{k_1 k_2 p_{ABA}}{k_2 + k_{-1} p_{ABA}}$$

Observando la figura del enunciado, vemos que está graficado $1/k_{obs}$ vs $1/p_{ABA}$, por lo tanto, planteamos $1/k_{obs}$:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_1} \frac{1}{p_{ABA}} + \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} \quad (3)$$

De la ecuación (3) podemos ver que la pendiente del gráfico es $\frac{1}{k_1}$ y la ordenada al origen corresponde a $\frac{k_{-1}}{k_1 k_2}$. Sabiendo esto se puede obtener el valor de k_1 :

$$k_1 = 5,49 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Las constantes k_{-1} y k_2 no se pueden obtener de manera directa. Sin embargo puede calcularse la relación entre ellas a partir de la ordenada al origen ($\frac{k_{-1}}{k_2} = 5,62 \cdot 10^{-3} \text{ Torr}^{-1}$).

b) Tenemos los datos de la constante a dos temperaturas distintas, por lo que podemos usar la ecuación de Arrhenius para obtener la energía de activación:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4)$$

Dividiendo la ecuación (4) para dos constantes a dos temperaturas distintas y aplicando logaritmo se obtiene:

$$\ln\left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Y reemplazando con los valores del enunciado llegamos a

$$E_a = 240,5 \text{ kJ/mol}$$

c) En este caso buscamos aplicar la teoría de complejo activado al paso $ABA^* \rightarrow ABA^\ddagger$, para ello, recordamos que la constante de velocidad según esta teoría se puede escribir como:

$$k_{TCA} = \frac{k_B T}{h} \frac{q'_{ABA^\ddagger}}{q'_{ABA^*}} e^{-\frac{E_0}{k_B T}}$$

Donde q'_{ABA^\ddagger} y q'_{ABA^*} correspondían al producto de las funciones de partición traslacionales (dividas por el volumen), rotacionales y vibracionales (sin el modo reactivo para el complejo activado), para el complejo activado y el reactivo, respectivamente. En este caso el reactivo sería ABA^* , pero sus datos espectroscópicos son idénticos a la molécula de reactivo inicial ABA . Teniendo esto en cuenta y suponiendo que los distintos grados de libertad son separables podemos escribir:

$$k_{TCA} = \frac{k_B T}{h} \frac{q'_{ABA^\ddagger_{tras}}}{q'_{ABA_{tras}}} \frac{q_{ABA^\ddagger_{rot}}}{q_{ABA_{rot}}} \frac{q_{ABA^\ddagger_{vib}}^*}{q_{ABA_{vib}}} e^{-\frac{E_0}{k_B T}}$$

Como ambas especies tienen los mismos grados de libertad traslacionales, las q_{tras} se cancelan entre sí. Por otro lado, como en el enunciado nos dicen que los momentos de inercia de ambas especies son iguales, también se cancelarán las q_{rot} . Por el momento nos queda:

$$k_{TCA} = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{ABA^{\ddagger}vib}^*}{q_{ABA^{\ddagger}vib}} e^{-\frac{E_0}{k_B T}} \quad (5)$$

Nos queda entonces ver qué sucede con las funciones de partición vibracionales. Para analizar esto, tenemos que recordar que la $q_{ABA^{\ddagger}vib}^*$ tendrá una función vibracional menos que la $q_{ABA^{\ddagger}vib}$, la cual corresponde al modo reactivo. Como nos dicen que supongamos que todos los otros modos vibracionales son idénticos entre ABA^{\ddagger} y ABA^* , al realizar la división entre las dos q , únicamente nos queda la función de partición vibracional correspondiente a la vibración del modo reactivo en la especie ABA^* . Es decir,

$$\frac{q_{ABA^{\ddagger}vib}^*}{q_{ABA^{\ddagger}vib}} = \frac{q_{vib, otros modos}}{q_{vib, otros modos} q_{vib, modo reactivo}} = \frac{1}{q_{vib, modo reactivo}}$$

Reemplazando con la expresión para la función de partición vibracional, queda:

$$\frac{q_{ABA^{\ddagger}vib}^*}{q_{ABA^{\ddagger}vib}} = \frac{1}{\frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right)}} = 1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$$

Finalmente, reemplazando en (5) vemos que:

$$k_{TCA} = \frac{k_B T}{h} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right) e^{-\frac{E_0}{k_B T}}$$

Ahora, el término que está antes de la exponencial es exactamente el A que está en el enunciado, así que suponiendo que $E_0 \cong E_a$ llegamos a lo que queríamos demostrar¹:

$$A_{TCA} = \frac{k_B T}{h} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}\right) \quad (6)$$

d) A bajas temperaturas, el término $e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}$ tiende a 0, por lo que el factor pre-exponencial tendrá una dependencia lineal con T.

$$A_{TCA, bajas T} \propto T$$

¹ Aclaración: Se llega a una expresión mucho más complicada si uno considera $E_0 \neq E_a$...

A altas temperaturas, el exponente $\frac{h\nu}{k_B T}$ tiende a 0, por lo que podemos usar aproximar la exponencial por un Taylor de primer orden: $e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \rightarrow 1 - \frac{h\nu}{k_B T}$. Reemplazando en (6) nos queda:

$$A_{TCA} = \frac{k_B T}{h} \left(1 - \left(1 - \frac{h\nu}{k_B T} \right) \right) = \frac{k_B T}{h} \frac{h\nu}{k_B T} = \nu$$

Y vemos que no depende de T.

e) Según la ecuación (6) y sabiendo que $\tilde{\nu} = 940 \text{ cm}^{-1} = 2,82 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, se obtiene que el factor preexponencial a 750 K es:

$$A_{TCA} = 1,31 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Según la formulación termodinámica de la teoría de complejo activado sabemos que:

$$A_{TCA} = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$$

Por lo que podemos despejar la variación de entropía de activación, obteniendo:

$$\Delta S_{TCA}^\ddagger = -9,78 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$$

Dado que la variación de entropía de activación posee signo negativo, se puede decir que en este caso el complejo activado es "duro", es decir que su estructura es más rígida que en la molécula de reactivo. Si bien esto resulta anti-intuitivo considerando que se está *rompiendo* un enlace B-A, puede pensarse que el otro enlace A-B se torna más fuerte, haciéndose más rígido, lo que compensa la labilidad del enlace que se está rompiendo.

Problema 3

Parte A

a) Dado que la difusión dentro del gel poroso es estacionaria (ver esquema y punto iii del enunciado), se puede plantear el flujo de Cu^{2+} según la primera Ley de Fick:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Como el gel poroso es una película delgada, podemos aproximar la derivada por variaciones finitas:

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x}$$

(Esto también se puede ver si analizamos la figura: Se ve que la concentración de Cu^{2+} disminuye linealmente dentro del GP, por lo que la pendiente es constante, es decir que $\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\Delta C}{\Delta x}$).

Finalmente, como sabemos que:

- el espesor del GP es l
- podemos considerar que la concentración de Cu^{2+} en la solución ($[\text{Cu}^{2+}]_{\text{solución}}$) es constante durante toda la experiencia
- a medida que el Cu^{2+} llega a la resina de intercambio iónica queda unido irreversiblemente, por lo que la concentración en la interfaz entre el GP y la RI es cero (ver figura)

podemos expresar el flujo como:

$$J = -D \frac{0 - [\text{Cu}^{2+}]_{\text{solución}}}{l} = D \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{solución}}}{l}$$

b) El flujo de Cu^{2+} , expresado según la ecuación anterior es la variación de iones cobre por unidad de tiempo y de área, es decir:

$$J = \frac{dn}{A dt}$$

Reemplazando J llegamos a:

$$\frac{dn}{A dt} = D \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{solución}}}{l}$$

Integrando obtenemos:

$$\frac{1}{A} (n - n_0) = D \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{solución}}}{l} t$$

Y considerando que no había moles adsorbidos inicialmente, se llega a:

$$\text{moles adsorbidos por unid de \u00e1rea} = \frac{n}{A} = D \frac{[Cu^{2+}]_{\text{soluci\u00f3n}}}{l} t$$

Reemplazando con los valores, obtenemos:

$$\frac{n}{A} = 1,73 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$$

c) La concentraci\u00f3n de Cu^{2+} dentro de la RI va a estar dada por los moles absorbidos dividido el volumen de la RI, es decir:

$$[Cu^{2+}]_{RI} = \frac{n}{A r}$$

Luego, usando el dato del \u00edtem (b):

$$[Cu^{2+}]_{RI,24hs} = 1,73 \cdot 10^{-5} M$$

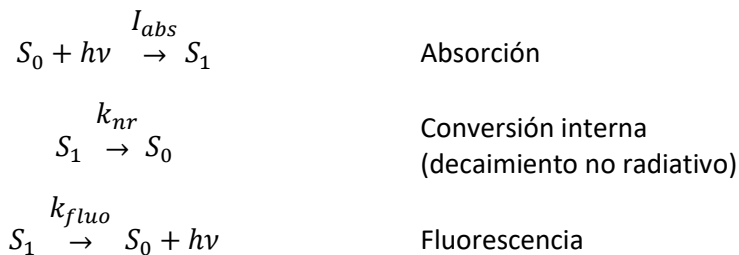
Comparando con la concentraci\u00f3n de la soluci\u00f3n tenemos que:

$$\frac{[Cu^{2+}]_{RI,24hs}}{[Cu^{2+}]_{\text{soluci\u00f3n}}} = 865 \sim 860$$

Y comprobamos que la RI concentra Cu^{2+} en un factor de 860 en 24hs.

Parte B

Estamos analizando la fluorescencia del benceno l\u00edquido, por lo que podemos considerar los siguientes procesos, despreciando la formaci\u00f3n de estados triplete:



El rendimiento cu\u00e1ntico de fluorescencia se puede escribir como:

$$\Phi_{fluo} = \frac{k_{fluo}}{k_{fluo} + k_{nr}} = 0,25$$

Y el tiempo de vida de fluorescencia corresponde al tiempo de vida de la especie excitada², por lo que lo podemos escribir como:

² El tiempo de vida de fluorescencia proviene de realizar un experimento en el que se mide cu\u00e1nto tarda en decaer la fluorescencia del benceno excitado por un pulso de luz. Es decir, se mide intensidad de fluorescencia en funci\u00f3n del tiempo y se sigue su cin\u00e9tica de decaimiento. El decaimiento est\u00e1 dado por dos procesos (en ausencia de

$$\tau = \frac{1}{k_{fluor} + k_{nr}} = 128 \text{ ns}$$

Luego, tenemos un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, del cual podemos despejar las dos constantes, y se llega a:

$$k_{fluor} = 1,95 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{nr} = 5,86 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$

desactivantes): procesos radiativos y no radiativos. En este caso particular, también se desprecia formación de estado triplete.