

**Capítulo**

**20**

**Fotoquímica**

## SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

**20.5 Solución:** La ecuación diferencial de la velocidad de fotoexcitación del reactante viene dada por

$$-\frac{d[R_1]}{dt} = \frac{I_0 \cdot 2.303 \varepsilon [R_1]}{N_A}$$

siendo  $N_A$  el número de Avogrado. La expresión integrada es

$$[R_1] = [R_1]_0 e^{-\frac{I_0 \cdot 2.303 \varepsilon t}{N_A}} = [R_1]_0 e^{-I_0 t \frac{2.303 \varepsilon}{N_A}} = [R_1]_0 e^{-I_0 t \cdot \sigma_{R_1}} = [R_1]_0 e^{-kt}$$

siendo  $\sigma_{R_1} = \frac{2.303 \varepsilon}{N_A}$ , la sección eficaz de absorción (en  $m^2$ ) y  $k = I_0 \sigma_{R_1}$ , la constante de velocidad para el proceso de excitación ( $s^{-1}$ ).

**20.6 Solución:** En la Tabla 20.3 incluimos las expresiones de la velocidad para los procesos planteados.

**Tabla 20.3** Expresiones diferenciales de la velocidad.

Denominación	Proceso	Velocidad
Absorción	$S_0 + h\nu \longrightarrow S_1$	$k_{\text{abs}}[S_0]$
Fluorescencia	$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$	$k_{\text{fluor}}[S_1]$
Conversión interna	$S_1 \longrightarrow S_0$	$k_{\text{CI}}[S_1]$
Cruce entre sistemas	$S_1 \longrightarrow T_1$	$k_{\text{CES}}^{S-T}[S_1]$
Fosforescencia	$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$	$k_{\text{fosf}}[T_1]$
Cruce entre sistemas	$T_1 \longrightarrow S_0$	$k_{\text{CES}}^{T-S}[T_1]$

**20.7 Solución:** Haciendo uso de una hoja electrónica construimos una tabla con el número de ondas expresado en nanómetros y el número de fotones cuya energía por centímetro cuadrado (dosis) es  $50 \text{ mJ cm}^{-2}$ . En la Figura 20.2 se representa la gráfica del número de fotones frente a la longitud de onda de la radiación que satisfacen la condición de proporcionar la dosis de  $50 \text{ mJ cm}^{-2}$ .

**20.8 Solución:** Suponiendo que es acumulativa y que no hay ninguna protección solar,  $t = \frac{50 \text{ mJ cm}^{-2}}{1.50 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}} = 33.33 \text{ s}$ .

**20.9 Solución:** La intensidad de la radiación en esa latitud vendrá dada por

$$\frac{50 \text{ mJ cm}^{-2}}{30 \cdot 60 \text{ s}} = 2.7777 \cdot 10^{-5} \text{ J cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

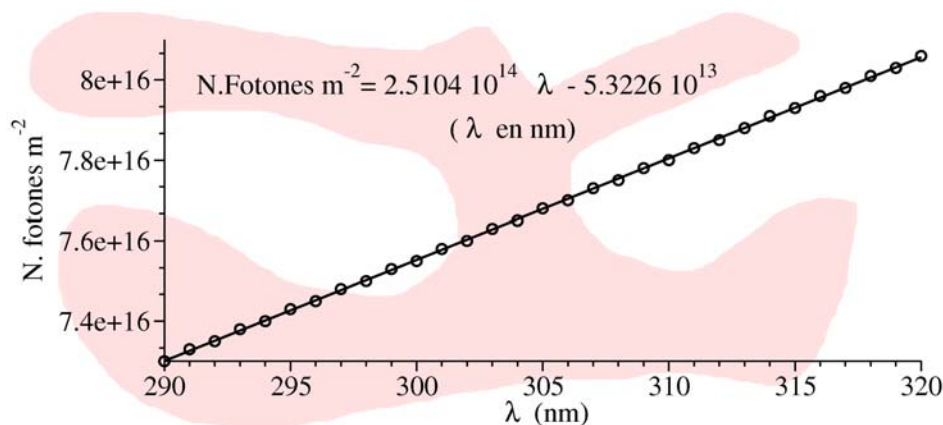
Suponiendo representativa del intervalo de longitudes de onda la media aritmética,  $305 \text{ nm}$ , la energía del fotón es

$$E_{305} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6260 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 2.9979 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{305 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 6.5128 \cdot 10^{-15} \text{ J}$$

De la intensidad de la radiación deducimos la energía por unidad de área que se recibe en esa ubicación

$$2.7777 \cdot 10^{-5} \text{ J cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot (30 \cdot 60) \text{ s} = 4.9998 \cdot 10^{-2} \text{ J cm}^{-2}$$

Por tanto el número de moléculas por centímetro cuadrado de piel que se ven afectadas cuando



**Figura 20.2** Umbral de fotones con acción eritemática.

se producen quemaduras es

$$\frac{4.9998\ 10^{-2}\ J\ cm^{-2}}{6.5128\ 10^{-15}\ J} = 7.6768\ 10^{16}\ moléculas\ cm^{-2}$$

**20.10 Solución:**  $I_{fluor} = k_{fluor}[S_1]$ . Como

$$[S_1] = k_{abs}[S_0]\tau_{fluor}$$

tenemos

$$I_{fluor} = k_{abs}[S_0]k_{fluor}\tau_{fluor}$$

y, finalmente

$$k_{fluor}\tau_{fluor} = \frac{k_{fluor}}{k_t} = \frac{k_{fluor}}{k_{fluor} + k_{CI} + k_{CES}^{S-T} + k_Q[Q]} = \Phi_{fluor}$$

es decir,

$$I_{fluor} = k_{abs}[S_0]\Phi_{fluor}$$

**20.11 Solución:**  $\Phi_{fluor} = \frac{k_{fluor}}{k_{fluor} + k_{CI} + k_{CES}^{S-T} + k_Q[Q]} \approx \frac{k_{fluor}}{k_{fluor} + k_{CI}} = \frac{\frac{1}{\tau_{fluor}}}{\frac{1}{\tau_{fluor}} + k_{CI}} = \frac{\frac{1}{2.1\ 10^{-10}}}{\frac{1}{2.1\ 10^{-10}} + 4\ 10^8}$   
 $= \frac{0.476}{0.476 + 0.04} = 0.922$ .

**20.12 Solución:** Invertimos la ecuación, de forma que tenemos,  $\frac{1}{I_{fluor}} = \frac{1}{k_{abs}[S_0]\Phi_{fluor}}$ . Como

$$\Phi_{fluor} = \frac{k_{fluor}}{k_{fluor} + k_{CI} + k_{CES}^{S-T} + k_Q[Q]}$$

entonces

$$\frac{1}{I_{fluor}} = \frac{1}{k_{abs}[S_0] \frac{k_{fluor}}{k_{fluor} + k_{CI} + k_{CES}^{S-T} + k_Q[Q]}} = \frac{1}{k_{abs}[S_0]} \left( 1 + \frac{k_{CI} + k_{CES}^{S-T}}{k_{fluor}} \right) + \frac{k_Q[Q]}{k_{abs}[S_0]k_{fluor}}$$

Si introducimos la intensidad de fluorescencia en ausencia de extinción molecular tenemos

$$I_{\text{fluor}}^{\mathcal{Q}} = k_{\text{abs}}[S_0] \frac{k_{\text{fluor}}}{k_{\text{fluor}} + k_{\text{CI}} + k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}}$$

por tanto,

$$\begin{aligned} \frac{I_{\text{fluor}}^{\mathcal{Q}}}{I_{\text{fluor}}} &= \frac{k_{\text{fluor}} + k_{\text{CI}} + k_{\text{CES}}^{\text{S-T}} + k_{\text{Q}}[Q]}{k_{\text{fluor}} + k_{\text{CI}} + k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}} = 1 + \frac{k_{\text{Q}}[Q]}{k_{\text{fluor}} + k_{\text{CI}} + k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}} \\ &= 1 + \frac{k_{\text{Q}}[Q]}{k_{\text{fluor}} + k_{\text{CI}} + k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}} \end{aligned}$$

Si observamos, por la definición  $\frac{1}{k_{\text{fluor}} + k_{\text{CI}} + k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}}$  es el tiempo de vida media de fluorescencia en ausencia de extinción molecular,  $\tau_{\text{fluor}}^{\mathcal{Q}}$ , con lo que finalmente,  $\frac{I_{\text{fluor}}^{\mathcal{Q}}}{I_{\text{fluor}}} = 1 + k_{\text{Q}}[Q]\tau_{\text{fluor}}^{\mathcal{Q}}$ .

**20.13 Solución:** En este caso

$$I_{\text{fos}} = k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}[S_1]\Phi_{\text{fos}}$$

y

$$\Phi_{\text{fos}} = \frac{k_{\text{fos}}}{k_{\text{fos}} + k_{\text{CES}}^{\text{T-S}} + k_{\text{Q}}[Q]}$$

por tanto,

$$\frac{1}{I_{\text{fos}}} = \frac{1}{k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}[S_1] \frac{k_{\text{fos}}}{k_{\text{fos}} + k_{\text{CES}}^{\text{T-S}} + k_{\text{Q}}[Q]}} = \frac{1}{k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}[S_1]} \left( 1 + \frac{k_{\text{CES}}^{\text{T-S}}}{k_{\text{fos}}} \right) + \frac{k_{\text{Q}}[Q]}{k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}[S_1]k_{\text{fos}}}$$

Introduciendo la intensidad de fosforescencia en ausencia de extinción colisional, tenemos

$$\frac{I_{\text{fos}}^{\mathcal{Q}}}{I_{\text{fos}}} = \frac{(k_{\text{fos}} + k_{\text{CES}}^{\text{T-S}} + k_{\text{Q}}[Q])k_{\text{fos}}k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}[S_1]}{k_{\text{CES}}^{\text{S-T}}[S_1]k_{\text{fos}}(k_{\text{fos}} + k_{\text{CES}}^{\text{T-S}})} = 1 + \frac{k_{\text{Q}}[Q]}{k_{\text{fos}} + k_{\text{CES}}^{\text{T-S}}} = 1 + k_{\text{Q}}[Q]\tau_{\text{fos}}^{\mathcal{Q}}$$

donde  $\tau_{\text{fos}}^{\mathcal{Q}} = \frac{1}{k_{\text{fos}} + k_{\text{CES}}^{\text{T-S}}}$ .

**20.14 Solución:** En la Figura 20.3 se recoge el ajuste lineal de los datos de la tabla del enunciado. La ordenada en el origen no reproduce la unidad, indicando alguna imprecisión de los datos experimentales, aunque de la pendiente tenemos  $\tau_{\text{fluor}} \cdot k_{\text{Q}} = 1742,3$ , y de  $k_{\text{Q}} = \frac{8RT}{3\eta}$

$$k_{\text{Q}} = \frac{8 \cdot 8,3145 \text{ J K}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K}}{3 \cdot 0,891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 7,4192 \cdot 10^6 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} = 7,4192 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

con lo que  $\tau_{\text{fluor}} = \frac{1742,3}{7,4192 \cdot 10^9} = 2,3484 \cdot 10^{-7} \text{ s} = 0,2348 \mu\text{s}$ .

**20.15 Solución:** En la Figura 20.4 se incluye la representación gráfica y los resultados obtenidos al ajustar los datos de la Tabla a la ecuación  $\frac{1}{\tau_{\text{fluor}}} = k_{\text{fluor}} + k_{\text{Q}}[1,3\text{-pentadieno}]$ .

**20.16 Solución:** De la definición de rendimiento cuántico obtenemos el número de fotones necesarios para efectuar la transformación de 1 mol de ciclohexadieno, moles de fotones =  $\frac{\text{moles de reactante}}{\Phi} = \frac{1}{0,4} = 2,5$  moles de fotones. La energía de un fotón de 280 nm es

$$E_{280} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{280 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 7,10 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

La energía total puesta en juego en el proceso es

$$E_t = N. \text{ de fotones} \cdot E_{280} = 2,5 \text{ mol} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \frac{\text{fotones}}{\text{mol}} \cdot 7,10 \cdot 10^{-19} \frac{\text{J}}{\text{fotón}} = 1,07 \cdot 10^6 \text{ J}$$

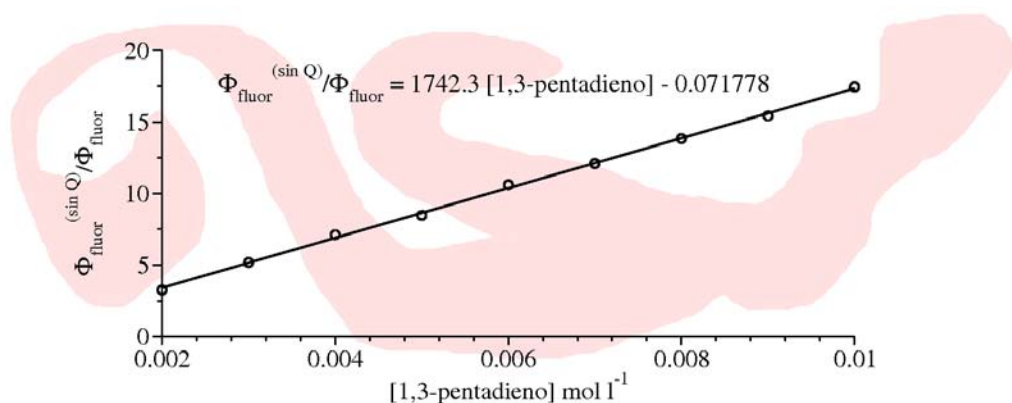


Figura 20.3 Ajuste a la ecuación de Stern-Volmer.

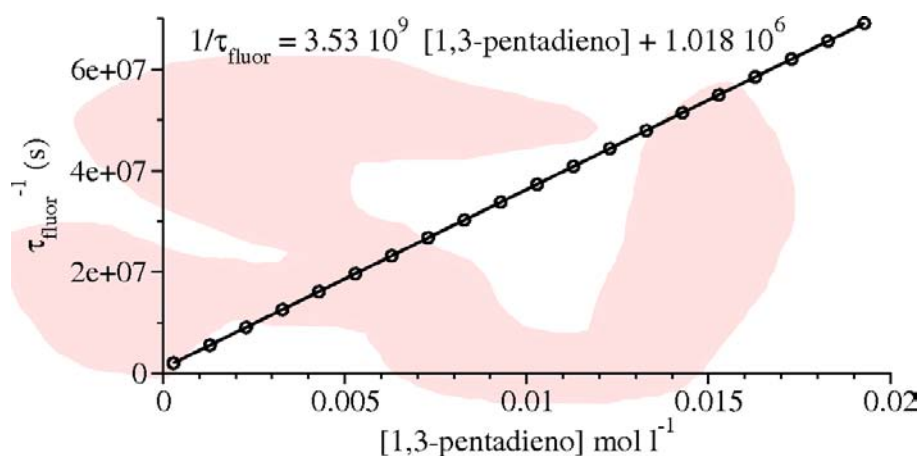


Figura 20.4 Ajuste a la ecuación  $\frac{1}{\tau_{\text{fluor}}} = k_{\text{fluor}} + k_Q [Q]$ .

El tiempo requerido para suministrar  $1.07 \cdot 10^6 \text{ J}$  mediante una lámpara de  $2000 \text{ W}$  viene dado por  $t = \frac{E_t}{W} = \frac{1.06 \cdot 10^6}{2000} = 535 \text{ s} = 8 \text{ m } 55 \text{ s}$ .

**20.17 Solución:** La energía de los fotones de  $313 \text{ nm}$  es  $E = \frac{6.6260 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{313 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 6.35 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . El número de fotones correspondiente a la intensidad de  $2.275 \cdot 10^{-3} \text{ J s}^{-1}$  viene dado por  $\frac{\text{Número de fotones}}{\text{segundo}} = \frac{2.275 \cdot 10^{-3} \text{ J s}^{-1}}{6 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 3.7916 \cdot 10^{15} \text{ fotones s}^{-1}$ . Si irradiamos durante 30 minutos, el número de fotones suministrado es  $3.7916 \cdot 10^{15} \text{ fotones s}^{-1} \cdot 30 \text{ min} \cdot 60 \text{ s min}^{-1} = 6.825 \cdot 10^{18} \text{ fotones}$ . Como el rendimiento cuántico es la unidad, el número de moléculas de CO producidas es  $6.825 \cdot 10^{18} \text{ moléculas}$ . En condiciones normales  $1 \text{ mol de CO} = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}$ , ocupa  $22.4 \text{ l}$ , por tanto  $V_{\text{CO}}^{\text{c.n.}} = \frac{6.825 \cdot 10^{18} \text{ moléculas de CO}}{6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{22.4 \text{ l}}} = 2.538 \cdot 10^{-4} \text{ l}$ , que para

las condiciones de trabajo,  $10^{-2}$  atm y 295 K, equivalen a

$$\frac{10^{-2} \text{ atm} \cdot V_{295 \text{ K}, 10^{-2} \text{ atm}}}{295} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 2.538 \cdot 10^{-4} \text{ l}}{298 \text{ K}}$$

$$V_{295 \text{ K}, 10^{-2} \text{ atm}} = 2.51 \cdot 10^{-2} \text{ l} = 25.1 \text{ cm}^3$$

**20.18 Solución:** Número de moles de ácido oxálico implicadas en la absorción de radiación

$$\left( \frac{300 - 255}{300} \right) 0.05 \cdot 10.15 \text{ M} = 1.125 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Este número de moles requieren el siguiente número de fotones por segundo

$$\frac{1.125 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s} \cdot 0.57} = 2.7412 \cdot 10^{-7} \text{ M s}^{-1}$$

Como la energía de los fotones es

$$E_{344} = \frac{6.6260 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 2.9998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{344 \cdot 10^{-9}} = 5.7778 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Por tanto, el número de Julios absorbidos por segundo viene dado por

$$\phi = 6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \cdot 2.7412 \cdot 10^{-7} \text{ M s}^{-1} \cdot 5.7778 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 9.53 \cdot 10^{-2} \text{ J s}^{-1}$$

**20.19 Solución:** De la definición de rendimiento cuántico de fosforescencia tenemos:  $\Phi_{\text{fosfo}} = \frac{k_{\text{fosfo}}}{k_{\text{fosfo}} + \sum_i k_i}$ .

Suponiendo que solamente tiene lugar como proceso no radiativo el cruce entre sistemas triplete-singlete, tenemos  $0.13 = \frac{k_{\text{fosfo}}}{k_{\text{fosfo}} + k_{\text{CES}}^{\text{T-S}}}$  y, al mismo tiempo, se debe cumplir que  $\tau_{\text{fosfo}} =$

$3.3 \text{ s} = \frac{1}{k_{\text{fosfo}} + k_{\text{CES}}^{\text{T-S}}}$ , por tanto  $0.13 = 3.3 k_{\text{fosfo}}$ ,  $k_{\text{fosfo}} = 3.939 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  y por tanto  $\tau_{\text{fosfo}} = 25.38 \text{ s}$ . Y ahora deducimos que  $k_{\text{CES}}^{\text{T-S}} = 0.2636 \text{ s}^{-1}$ , por lo que  $\tau_{\text{CES}}^{\text{T-S}} = 3.7930 \text{ s}$ .

**20.20 Solución:** Suponiendo que solamente tiene lugar como proceso no radiativo el de conversión interna, tenemos  $0.909 = \frac{k_{\text{fluor}}}{k_{\text{fluor}} + k_{\text{CI}}^{S_1-S_0}}$  y, al mismo tiempo, se debe cumplir que

$$\tau_{\text{fluor}} = 9.09 \cdot 10^{-10} \text{ s} = \frac{1}{k_{\text{fluor}} + k_{\text{CI}}^{S_1-S_0}}$$

por tanto  $0.909 = 9 \cdot 10^{-10} k_{\text{fluor}}$ ,  $k_{\text{fluor}} = 1 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$  y  $\tau_{\text{fluor}} = 10^{-9} \text{ s} = 1 \text{ ns}$ . A partir de esto deducimos que  $k_{\text{CI}}^{S_1-S_0} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ , por lo que  $\tau_{\text{CI}}^{S_1-S_0} = 10^{-8} \text{ s} = 10 \text{ ns}$ .