

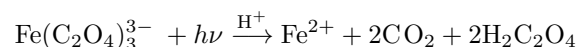
PRÀCTICA 9: L'actinòmetre de *Parker*

Objectius. L'objectiu de la pràctica és el muntatge i calibratge d'un actinòmetre ferrioxàlic de *Parker*, el qual utilitzarem per a determinar la ràtio de les intensitats d'irradiació dels dos fotorreactors emprats en la fotooxidació de la trifenilfosfina. La ràtio permet determinar la dependència de la velocitat específica de la fotooxidació amb la intensitat d'irradiació.

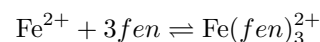
1 Introducció

Un *actinòmetre* és qualsevol dispositiu que permet mesurar el nombre de fotons ($n_q(\lambda)$) que emet una font lluminosa per unitat de temps. Esta magnitud és coneguda com *intensitat de radiació* ($I_0(\lambda) = dn_q(\lambda)/dt$).⁵ Els actinòmetres es classifiquen com *químics* quan permeten estimar I_0 mesurant l'acumulació de productes o reactants produïda per una reacció fotoquímica.⁶

En aquesta pràctica, muntarem un actinòmetre d'oxalat de ferro (III) conegut també com a actinòmetre ferrioxàlic o de *Parker*. La base química de l'actinòmetre és la fotoreducció interna que pateixen els complexos d'oxalat de ferro (III) quan són il·luminats en medi àcid:



La concentració dels cations Fe^{2+} formats pot mesurar-se per colorimetria. Per a la qual cosa, s'afegeix a una alíquota la dissolució actinomètrica un excés d'1,10-fenantrolina (*fen*), un lligand que forma amb els cations Fe^{2+} un complex trisquelat de color roig intens detectable per la seua absorció a 590 nm ($\epsilon = 1.15 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).



L'actinòmetre ferrioxàlic es caracteritza per presentar un rendiment quàntic, Φ , molt alt per a l'absorció de llum UV.⁷ Recordem que la definició de rendiment quàntic per

⁵Les unitats de I_0 són l'Eisntein s^{-1} : 1 Einstein és un mol de fotons.

⁶Per a que una reacció fotoquímica pugui utilitzar-se en actinometria el seu rendiment quàntic deu ser alt i conegut.

⁷En concret, $\Phi = 1.21$ a 360 nm.

a una reacció fotoquímica és la raó entre el nombre de molècules que han patit un procés fotoquímic i el nombre de fotons absorbits pel sistema químic, vegeu l'equació (1), on n és el nombre de mols de cations Fe^{2+} formats, c la concentració de complex $\text{Fe}(\text{fen})_3^{2+}$, I_a el nombre de fotons absorbits per unitat de temps pel $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ i t el temps d'irradiació.

$$\Phi(\lambda) = \frac{n}{n_q(\lambda)} = \frac{c}{I_a(\lambda)t} \quad (1)$$

La quantitat I_a que apareix en l'equació (1) és la *intensitat d'absorció*; no obstant, estem interessats en mesurar la intensitat d'irradiació, $I_0(\lambda)$. Ambdues quantitats estan relacionades per l'equació (2), en la qual D_λ és la transmitància ($D = I_e/I_0$) de la dissolució; a l'equació (2) I_e és el nombre de fotons que emet el focus lluminós per unitat de temps i que no són absorbits per la dissolució actinomètrica.

$$I_a(\lambda) = I_0(\lambda) - I_e(\lambda) = I_0(\lambda)(1 - D_\lambda) \quad (2)$$

La combinació de les equacions (2) i (1) condueix a l'equació (3) que ens permet estimar la intensitat de radiació de la font lumínica:

$$I_0(\lambda) = \frac{cV_R}{t\Phi(\lambda)(1 - D_\lambda)} \quad (3)$$

En el nostre cas, el reactor muntat actua com un cos negre: El llum està submergida al si de la dissolució i els fotons emesos no poden (idealment) escapar del reactor. En conseqüència, $I_e(\lambda) \approx 0$ si el coeficient d'absorció (ϵ_λ) no és nul a la longitud d'ona considerada. A més, $D_\lambda \approx 0$, a causa de l'alta concentració i alt coeficient d'extinció molar del $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ en l'ultravioleta.

Sota els supòsits mencionats, l'equació (3) es reduirà a l'equació (4),

$$I_0(\lambda) \approx \frac{cV_R}{t\Phi(\lambda)} \quad (4)$$

L'equació (4) indica que $I_0(\lambda)$ es pot mesurar sempre que coneguem el rendiment quàntic a una longitud d'ona i il·luminem el reactor amb llum monocromàtica; no és el cas, perquè la llum d'hidrogen és policromàtica. Integrem l'equació (4) per a totes les longituds d'ona:

$$I_0 = \int_\lambda I_0(\lambda)d\lambda = \frac{cV_R}{t} \int_\lambda \Phi(\lambda)^{-1}d\lambda = \frac{cV_R}{t\Phi_0} \quad (5)$$

La fotoreducció del $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ segueix una cinètica d'ordre zero ($c = kt$) la velocitat específica de la qual és k en les condicions de l'experiment; tenint en compte

esta informació l'equació (5) es transforma en l'equació (6):

$$I_0 = \frac{kV_R}{\Phi_0} \quad (6)$$

Finalment, si desitgem comparar la intensitat de dues fonts lluminoses diferents, F_1 i F_2 , n'hi ha prou amb mesurar amb el mateix actinòmetre la velocitat específica, k_1 i k_2 , de les cinètiques de la fotoreducció amb ambdues llums, vegeu l'equació (7)

$$\frac{I_{0,2}}{I_{0,1}} = \frac{k_2}{k_1} \quad (7)$$

2 Experimental

2.0.1 Muntatge del Reactor Fotoquímic

Munteu el fotorreactor d'acord amb les instruccions donades en la pràctica dedicada a l'oxidació de la trifenilfosfina.

2.1 Actinometria

2.1.1 Dissolucions

Prepareu les dissolucions següents:

- 100 mL de H_2SO_4 0.5 M.
- 250 mL de H_2SO_4 0.05 M (dilució 1/10 de l'anterior).
- 100 mL de $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 6.0×10^{-3} M. Utilitzeu com a dissolvent la dissolució d'àcid sulfúric 0.05 M. *Resgardeu immediatament de la llum* la dissolució una vegada preparada. Per a això, transvaseu la dissolució a una botella de color topazi i guardeu-la en la obscuritat.
- 100 mL de NaCH_3CO_2 1 M.
- 100 mL de tampó acètic / acetat de composició: 60 mL de NaCH_3CO_2 1 M + 36 mL de H_2SO_4 0.5 M (enraseu a 100 mL amb aigua destil·lada).
- 50 mL d'una dissolució de fenantrolina en aigua al 0.12% w/v (0.06 g en 50 mL). La fenantrolina es dissol amb dificultat: agiteu i escalfeu suaument la dissolució.

2.1.2 Utilització de l'Actinòmetre

Per a mesurar la intensitat dels llums utilitzarem el procediment següent:

- Introduïu, en vuit botelles de color topazi seques, 5 mL d'aigua (mesurats amb pipeta aforada de 5 mL), 5 mL de la dissolució de tampó acetat (mesurats amb pipeta aforada de 5 mL), i 1 mL de fenantrolina (mesurats amb una pipeta aforada d'1 mL).
- Poseu en marxa el termostat i el dit fred. Seleccionau la temperatura a 20 °C i espereu que el termòmetre digital marqui una temperatura constant. Immediatament, introduïu el matràs que conté la mescla de reacció, protegit de la llum, en el termostat.
- Encengueu el llum. Espereu uns 10 min. abans d'introduir la mescla de reacció a fi d'escalfar el llum i que esta emeta a plena potència.
- Introduïu 300 mL de dissolució d'oxalat de Fe(III) en el reactor fotoquímic; poseu en marxa el cronòmetre.
- A intervals de 5 min extragueu una mostra de 2.5 mL amb la xeringa (extragueu prèviament 0.5 mL per a netejar) i prengueu lectura del temps i de la temperatura de la dissolució.
- Introduïu la mostra en una de les botelles color topazi que conté la dissolució tamponada de fenantrolina, numereu-la i guardeu-la al resguard de la llum.
- Mesureu la densitat òptica de la dissolució resultant amb el colorímetre a 510 nm almenys una hora després de la mescla de la mostra amb la dissolució de fenantrolina.

2.2 Procediment General de Mesura

Es realitzaran en l'ordre especificat les següents tasques a fi de dur a terme amb èxit la pràctica:

- Prepareu les dissolucions de l'actinòmetre, vegeu secció (2.1.1).
- Munteu el reactor fotoquímic, secció (2.0.1).
- Prepareu les dissolucions de fenantrolina i tampó acetat.
- Introduïu una mostra de dissolució actinomètrica *no* irradiada en una de les botelles color topazi i resgardeu-la de la llum ambiental (blanc).

- e) Introduïu 100 mL de la dissolució de $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ en el fotoreactor.
- f) Encengueu els llums i poseu el cronòmetre en marxa.
- g) Prengueu alíquotes de la mescla de reacció a intervals de 3 - 5 min durant almenys 40 min. Introduïu, immediatament després de la presa, la solució irradiada en les botelles que contenen les dissolucions de fenantrolina.
- h) Mesureu l'absorbància de cada botella almenys 60 min. després de la presa de mostra.

3 Qüestions

1. Per què es diu que els actinòmetres químics són dispositius *integrals*?
2. Calculeu el pH de la dissolució tampó preparada.
3. Representeu l'absorbància de les mescles actinomètriques a 510 nm en funció del temps d'irradiació i calculeu el valor del pendent, k , d'esta representació.
4. Justifiqueu la dependència lineal de l'absorbància a 510 nm amb el temps.
5. Intercanvieu amb el grup que va dur a terme la reacció en l'altre reactor els valors de la velocitat específica de la fotooxidació de la $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ i el pendent k de la representació de l'absorbància en funció del temps d'irradiació. Com depèn la constant cinètica respecte de la intensitat d'irradiació?
6. Estimeu el valor de I_0 a 360 nm per a ambdós reactors.
7. Busqueu informació sobre un altre actinòmetre químic diferent del de *Parker* i descrigueu el seu funcionament.

Apèndix A Material

a) Material per cada dues parelles:

- 1 Reactor fotoquímic amb llum d'hidrogen i font d'alimentació.
- 1 Agitador magnètic i imant.
- 1 Suport.
- 2 Pinces amb nou.
- 1 Termòmetre digital amb termoparell.
- 2 Xeringues de 2.5 mL.
- 30 cm de tub de tefló d'1 mm de diàmetre.
- 1 Cronòmetre.

- 1 Embut.
- 4 Matrassos aforats de 100 mL.
- 1 Matràs aforat de 250 mL.
- 1 Matràs aforat de 50 mL.
- 4 Gots de precipitats de 50 mL.
- 1 Got de precipitats de 100 mL.
- 1 Comptagotes.
- 8 Botelles de color topazi de 50 mL.

b) Material compartit per quatre parelles:

- 1 Bany termostàtic.
- 1 "Dit fred".
- Tub de silicona i tubs en "T" per a realitzar el muntatge termostàtic.
- 1 Colorímetre.
- 1 Placa calefactora-agitadora.

c) Reactius:

- Aigua destil·lada.
- Acetat sòdic.
- Àcid sulfúric.
- Oxalat de Fe(III). Sal amònica trihidratada.
- 1,10-Fenantrolina.

Apèndix B Seguretat

Radiació UV. En la pràctica s'utilitzen fonts de radiació UV extremadament perilloses per a la retina i que poden causar ceguera permanent. Per això, *mai* obrija el reactor amb els llums encesos i utilitzeu ulleres de protecció en la proximitat del mateix.

Referències

- [1] J.G. Calvert and J.H. Pitts Jr. *Photochemistry*. John Wiley and Sons, N. York, 1967.
- [2] C.G.Hatchard and C.A. Parker. A new sensitive chemical actinometer. ii. potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 235:518–536, 1956.
- [3] D. de Alencar Simoni, J.C. de Andrade, J.F. Gregório Faigle, and J. de Alencar Simoni. Um experimento com propostas múltiplas para um laboratório de química geral. *Quim. Nova*, 25(6):1034–1039, 2002.
- [4] H.G. Heller and J.R. Langan. *J. Chem. Soc. Perkin II*, page 341, 1981.
- [5] C.A. Parker. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 220:104–116, 1953.