PRÁCTICA 9: El Actinómetro de *Parker*

Objetivos. El objetivo de la práctica es el montaje y calibración de un actinómetro ferrioxálico o de *Parker*, el cual utilizaremos para determinar la ratio de las intensidades de irradiación de los dos fotorreactores empleados en la fotooxidación de la trifenilfosfina. La ratio permite determinar la dependencia de la velocidad específica de la fotooxidación con la intensidad de irradiación.

Última modificación curso: 2008-2009

1. Introducción

Un *actinómetro* es cualquier dispositivo que permite medir el número de fotones ($n_q(\lambda)$) que emite una fuente luminosa por unidad de tiempo. Esta magnitud es conocida como *intensidad de radiación* ($I_0(\lambda) = dn_q(\lambda)/dt$). [5] Los actinómetros se clasifican como *químicos* cuando permiten estimar I_0 midiendo la acumulación de productos o reactantes producida por una reacción fotoquímica.[6]

En esta práctica, montaremos un actinómetro de oxalato de hierro (III) conocido también como actinómetro ferrioxálico o de *Parker*. La base química del actinómetro es la fotoreducción interna que sufren los complejos de oxalato de hierro (III) cuando son iluminados en medio ácido:

$$\mathrm{Fe(C_2O_4)_3^{3-}} + h\nu \xrightarrow{\mathrm{H^+}} \mathrm{Fe^{2+}} + 2\mathrm{CO_2} + 2\mathrm{H_2C_2O_4}$$

La concentración de los cationes $\mathrm{Fe^{2+}}$ formados puede medirse por colorimetría. Para ello, se añade a una alícuota la disolución actinométrica un exceso de 1,10-fenantrolina (*fen*), un ligando que forma con los cationes $\mathrm{Fe^{2+}}$ un complejo trisquelato de color rojo intenso detectable por su absorción a 510 mm ($\epsilon = 1{,}15 \times 10^4$ $\mathrm{M^{-1}cm^{-1}}$).

$$\mathrm{Fe^{2+}} + 3fen \rightleftharpoons \mathrm{Fe}(fen)_3^{2+}$$

[5] Las unidades de I_0 es el Eisntein $\mathrm{s^{-1}}$: 1 Einstein es un mol de fotones.

[6] Para que una reacción fotoquímica pueda utilizarse en actinometría su rendimiento cuántico debe de ser alto y conocido.

El actinómetro ferrioxálico se caracteriza por presentar un rendimiento cuántico, Φ, muy alto para la absorción de luz UV.[7] Recordemos que la definición de rendimiento cuántico para una reacción fotoquímica es *la razón entre el número de moléculas que han sufrido un proceso fotoquímico y el número de fotones absorbidos por el sistema químico*, véase la ecuación (1), donde n es el número de moles de cationes $\mathrm{Fe^{2+}}$ formados, c la concentración de complejo $\mathrm{Fe}(fen)_3^{2+}$, I_a el número de fotones *absorbidos* por unidad de tiempo por el $\mathrm{Fe(C_2O_4)_3^{3-}}$ y t el tiempo de irradiación.

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

La cantidad I_a que aparece en la ecuación (1) es la *intensidad de absorción*; sin embargo, estamos interesados en medir la intensidad de *irradiación*, $I_0(\lambda)$. Ambas cantidades están relacionadas por la ecuación (2), en la cual D_λ es la transmitancia ($D = I_e/I_0$) de la disolución; en la ecuación (2) I_e es el número de fotones que emite el foco luminoso por unidad de tiempo y que no son absorbidos por la disolución actinométrica.

$$I_a(\lambda) = I_0(\lambda) - I_e(\lambda) = I_0(\lambda)(1 - D_\lambda) \tag{2}$$

La combinación de las ecuaciones (2) y (1) conduce a la ecuación (3) que nos permite estimar la intensidad de radiación de la fuente lumínica:

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

En nuestro caso, el reactor montado actúa como un cuerpo negro: La lámpara está sumergida en el seno de la disolución y los fotones emitidos no pueden (idealmente) escapar del reactor. En consecuencia, $I_e(\lambda) \approx 0$ si el coeficiente de absorción (ϵ_λ) no es nulo a la longitud de onda considerada. Además, $D_\lambda \approx 0$, debido a la alta concentración y alto coeficiente de extinción molar del $\mathrm{Fe(C_2O_4)_3^{3-}}$ en el ultravioleta.

Bajo los supuestos mencionados, la ecuación (3) se reducirá a la ecuación (4),

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

La ecuación (4) indica que $I_0(\lambda)$ se puede medir siempre que conozcamos el rendimiento cuántico a una longitud de onda e iluminemos el reactor con luz monocromática; no es el caso, pues la lámpara de hidrógeno es policromática. Integremos la ecuación (4) para todas las longitudes de onda:

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

[7] En concreto, $\Phi = 1{,}21$ a 360 nm.

La fotoreducción del $Fe(C_2O_4)_3^{3-}$ sigue una cinética de orden cero ($c = kt$) cuya velocidad específica es k en las condiciones del experimento; teniendo en cuenta esta información la ecuación (5) se transforma en la ecuación (6):

$$I_0 = \frac{kV_R}{\Phi_0} \tag{6}$$

Por último, si deseamos comparar la intensidad de dos fuentes luminosas diferentes, F_1 y F_2, basta con medir con el mismo actinómetro la velocidad específica, k_1 y k_2, de las cinéticas de la fotoreducción con ambas lámparas, véase la ecuación (7)

$$\frac{I_{0,2}}{I_{0,1}} = \frac{k_2}{k_1} \tag{7}$$

2. Experimental

2.1. Montaje del Reactor Fotoquímico

Móntese el fotorreactor de acuerdo con las instrucciones dadas en la práctica dedicada a la oxidación de la trifenilfosfina.

2.2. Actinometría

2.2.1. Disoluciones

Prepare las siguientes disoluciones:

- 100 mL de H_2SO_4 0.5 M.
- 250 mL de H_2SO_4 0.05 M (dilución 1/10 de la anterior).
- 250 mL de $(K_3Fe(C_2O_4)_3 3H_2O$ $6{,}0 \times 10^{-4}$ M ($M_r = 491{,}24$, pesar sobre 0.07 g; diluir hasta 250 mL). Prepare la disolución disolviendo el oxalato férrico en aproximadamente 200 mL de agua destilada, añada 25 mL de la disolución 0.05 M de ácido sulfúrico y enrase a 250 mL con agua destilada. *Resguarde inmediatamente de la luz* la disolución una vez preparada. Para ello, trasvase la disolución a una botella de color topacio y guárdela en la obscuridad.
- 100 mL de $NaCH_3CO_2$ 1 M.
- 100 mL de tampón acético / acetato de composición: 60 mL de $NaCH_3CO_2$ 1 M + 36 mL de H_2SO_4 0.5 M (enrasar a 100 mL con agua destilada).
- 100 mL de una disolución de fenantrolina al 0.5 % w/v ($M_r = 198{,}23$). Para ello, pese sobre 0.5 g de fenantrolina y disuélvala con 100 mL de un disolvente preparado mezclando por 50 mL del tampón acetato y 50 mL de agua destilada. Puesto que La fenantrolina se disuelve con dificultad, agite y caliente suavemente la disolución.

2.2.2. Utilización del Actinómetro

Para medir la intensidad de las lámparas utilizaremos el siguiente procedimiento:

a) Introduzca en ocho botellas de color topacio secas 10 mL de la disolución de fenantrolina (medidos con pipeta aforada de 10 mL).

b) Ponga en marcha el termostato y el dedo frío. Seleccione la temperatura a 20 ^{o}C y espere a que el termómetro digital marque una temperatura constante. Inmediatamente, introduzca el matraz que contiene la mezcla de reacción, protegido de la luz, en el termostato.

c) Encienda la lámpara. Espere unos 15 min. antes de introducir la mezcla de reacción con objeto de calentar la lámpara y que ésta emita a plena potencia.

d) Introduzca 250 mL de disolución de oxalato de Fe(III) en el reactor fotoquímico; ponga en marcha el cronómetro.

e) A intervalos de 3 min extraiga una muestra de ≈2.5 mL con la jeringa (extraiga previamente 0.5mL para limpiar) y tome lectura del tiempo y de la temperatura de la disolución.

f) Introduzca exactamente 2 mL de la muestra en una de las botellas color topacio que contiene la disolución tamponada de fenantrolina, numérela y guárdela al resguardo de la luz.

g) Mida la densidad óptica de la disolución resultante con el colorímetro a 510 nm al menos 30 min después de la mezcla de la muestra con la disolución de fenantrolina.

2.3. Procedimiento General de medida

Se realizarán en el orden especificado las siguientes tareas con objeto de llevar a cabo con éxito la práctica:

a) Prepare las disoluciones d las disoluciones del actinómetro, véase sección (2.2.1).

b) Monte el reactor fotoquímico, sección (2.1).

c) Prepare las disoluciones de fenantrolina y tampón acetato.

d) Introduzca una muestra de disolución actinométrica *no* irradiada en una de las botellas color topacio y resguárdela de la luz ambiental (blanco).

e) Introduzca 100 mL de la disolución de $\mathrm{Fe(C_2O_4)_3^{3-}}$ en el fotorreactor.

f) Encienda las lámparas y ponga el cronómetro en marcha.

g) Tome alícuotas de la mezcla de reacción a intervalos de 3 - 5 min durante al menos 40 min. Introduzca, inmediatamente tras la toma, la solución irradiada en las botellas que contienen las disoluciones de fenantrolina.

h) Mida la absorbancia de cada botella al menos 60 min. después de la toma de muestra.

3. Cuestiones

1. ¿Por qué se dice que los actinómetros químicos son dispositivos *integrales*?

2. Calcule el pH de la disolución tampón preparada.

3. Represente la absorbancia de las mezclas actinométricas a 510 nm frente al tiempo de irradiación y calcule el valor de la pendiente, k, de esta representación.

4. Justifique la dependencia lineal de la absorbancia a 510 nm con con el tiempo.

5. Intercambie con el grupo que llevó a cabo la reacción en el otro reactor los valores de la velocidad especifica de la fotooxidación de la $\mathrm{P(C_6H_5)_3}$ y el la pendiente k de la representación de la absorbancia frente al tiempo de irradiación. ¿Cómo depende la constante cinética respecto de la intensidad de irradiación?

6. Estime el valor de I_0 a 360 nm para ambos reactores.

7. Busque información sobre otro actinómetro químico distinto del de *Parker* y describa su funcionamiento.

Apéndice A. Material

a) Material por cada dos parejas:

- 1 Reactor fotoquímico con lámpara de hidrógeno y fuente de alimentación.
- 1 Agitador magnético e imán.
- 1 Soporte.
- 2 Pinzas con nuez.
- 1 Termómetro digital con termopar.
- 2 Jeringas de 2.5 mL.
- 30 cm de tubo de Teflon de 1 mm de diámetro.
- 1 Cronómetro.
- 1 Embudo.
- 4 Matraces aforados de 100 mL.
- 1 Matraz aforado de 250 mL.
- 1 matraz aforado de 50 mL
- 4 Vasos de precipitados de 50 mL.
- 1 Vaso de precipitados de 100 mL.
- 1 Cuentagotas.
- 8 Botellas de color topacio de 50 mL.

b) Material compartido por cuatro parejas:

- 1 Baño termostático.
- 1 “Dedo frío”.
- Tubo de silicona y tubos en “T” para realizar el montaje termostático.
- 1 Colorímetro.
- 1 Placa calefactora-agitadora.

c) Reactivos:

- Agua destilada.
- Acetato sódico.
- Ácido sulfúrico.
- Oxalato de Fe(III). Sal amónica trihidratada.
- 1,10-Fenantrolina.

Apéndice B. Seguridad

Radiación UV. En la práctica se utilizan fuentes de radiación UV extremadamente peligrosas para la retina y que pueden causar ceguera permanente. Por ello, *nunca* abra las taquillas con las lámparas encendidas y utilice gafas de protección en la proximidad de las mismas.

Referencias

[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.