

EJE TEMÁTICO: Enseñanza de temas de Química Inorgánica y Físico-Química.

DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO CUÁNTICO DE FOTODESCOMPOSICIÓN DE 2,5-DIIODOTIOFENO EN METANOL

O. S. Herrera^{1*}, F. E. González¹, M. S. Díaz¹, J. D. Nieto² y S. I. Lané²

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales, UNPSJB. Km 4, 9000, Comodoro Rivadavia, Chubut, Argentina.

²Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), Centro Laser de Ciencias Moleculares, Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, UNC Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina.

e-mail: susanah@unpata.edu.ar

Resumen

Se propone un trabajo práctico para realizar en el laboratorio que se puede implementar en cursos de Físicoquímica de la carrera Licenciatura en Química y otras afines.

En este trabajo los alumnos deberán verificar que, a baja conversión, la fotorreducción de iones Fe^{3+} en el actinómetro ferrioxalato de potasio sigue una cinética de orden cero y determinar el rendimiento cuántico de fotodescomposición de 2,5-diiodotiofeno en metanol a temperatura ambiente.

Palabras clave

2,5-diiodotiofeno, rendimiento cuántico, ferrioxalato de potasio.

Introducción

El espectro de absorción de 2,5-diiodotiofeno (DITH) en metanol presenta un máximo a 265 nm. La fotólisis de soluciones de DITH, a 254 nm, produce cambios en los espectros de absorción que pueden ser atribuidos a la disminución en la concentración de DITH y a la formación de 2-iodotiofeno, yodo y tiofeno.

La concentración de DITH disminuye con el tiempo de fotólisis siguiendo una ley de primer orden, los valores de coeficiente de velocidad de pseudo-primer orden y rendimiento cuántico (Φ) de fotodescomposición del DITH en metanol determinados en nuestro laboratorio son $(2,8 \pm 0,1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y $0,18 \pm 0,02$ respectivamente [1].

Se propone un trabajo práctico para realizar en el laboratorio que se puede implementar en cursos de Físicoquímica de la carrera Licenciatura en Química y otras afines. Con esta práctica se pretende que los alumnos adquieran habilidades en el uso de un actinómetro químico para la determinación del rendimiento cuántico de una reacción fotoinducida y promover el desarrollo de actitudes para actividades de investigación.

Objetivos del trabajo práctico

- Verificar que, a baja conversión, la fotorreducción de iones Fe^{3+} en el actinómetro ferrioxalato de potasio sigue una cinética de orden cero cuando los experimentos se realizan siguiendo el procedimiento de Baxendale y Bridge [2].
- Determinar el Φ de fotodescomposición de DITH en metanol, a temperatura ambiente, utilizando como actinómetro ferrioxalato de potasio [2, 3,4].
- Comparar el Φ de fotodescomposición de DITH en metanol, en presencia y ausencia de oxígeno.
- Comparar el Φ de fotodescomposición de DITH en cada uno de los experimentos realizados y con los de 2-iodotiofeno y 2-bromotiofeno en el mismo solvente [1].

Descripción del procedimiento experimental y discusión de resultados

Las tareas que los alumnos realizan se organizan en forma grupal y en dos etapas, cada una de las cuales se desarrolla en clases sucesivas.

Etapla 1. Verificar que la fotorreducción de iones Fe^{3+} en el actinómetro ferrioxalato de potasio sigue una cinética de orden cero.

Los experimentos se realizan utilizando como actinómetro ferrioxalato de potasio siguiendo el procedimiento propuesto por Baxendale y Bridge [2].

Cada grupo se divide en 5 subgrupos y cada uno de ellos fotoliza un volumen conocido de la solución actinométrica durante distintos períodos de tiempo (5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos y 25 minutos, respectivamente) utilizando como fuente de radiación una lámpara de mercurio de baja presión ($\lambda=254$ nm) de 6 W de potencia. Se utiliza una celda de reacción de cuarzo de 1 cm de paso óptico y 4 cm³ de capacidad con tapón de teflón, ubicada a 6 cm de distancia de la lámpara. Entre la celda y la lámpara se coloca una malla ennegrecida para disminuir la intensidad de la luz y así obtener una baja conversión; porque se recomienda evitar que exista un consumo de ferrioxalato superior al 10 % para mantener la solución actinométrica totalmente absorbente, a efecto de facilitar los cálculos [5].

Cada subgrupo calcula la cantidad de iones Fe²⁺ formados partir de la absorbancia a 510 nm del complejo que los iones Fe²⁺ forman con 1-10-fenantrolina ($\epsilon = 11100$ L mol⁻¹ cm⁻¹) [3].

A partir de esos datos, el grupo representa el número de iones Fe²⁺ obtenidos en función del tiempo de fotólisis y verifica si la relación obtenida corresponde a una reacción de orden cero.

Etap 2. Determinación el rendimiento cuántico de fotodescomposición de DITH en metanol y discusión de resultados.

Cada grupo prepara una disolución de DITH en metanol, de concentración en el intervalo $1,0 \times 10^{-4}$ M – $1,5 \times 10^{-4}$ M e irradia un volumen conocido durante 10 minutos, a temperatura ambiente, utilizando como fuente de luz una lámpara de mercurio de baja presión ($\lambda=254$ nm) de 6 W de potencia. Se utiliza como celda de reacción una celda espectrofotométrica de cuarzo de 1 cm de paso óptico y 4 cm³ de capacidad, con tapón de teflon. Algunos grupos utilizan disoluciones sin ningún tratamiento previo y otros, luego de burbujear N₂ durante 20 minutos.

Se registran los espectros de las disoluciones antes y después de irradiar y se determina, a partir de la absorbancia a 265 nm, la cantidad de moléculas de DITH que reaccionaron en ese intervalo de tiempo y a partir de la absorbancia a 254 nm la fracción de luz absorbida por la disolución.

Se fotoliza la solución actinométrica durante el mismo período de tiempo y se calcula la cantidad de iones Fe²⁺ formados a partir de la absorbancia a 510 nm del complejo que los iones Fe²⁺ forman con 1-10-fenantrolina.

A partir de esos datos y conocido el Φ de fotorreducción del actinómetro a 254 nm ($\Phi_{Ac} = 1,25$ [3]) se determina el Φ de fotodescomposición de DITH (Φ_{DITH}) en metanol, utilizando la siguiente ecuación:

$$\Phi_{DITH} = \frac{n_{DITH} \Phi_{Ac} (1 - 10^{-A_{Ac,\lambda}})}{n_{Fe^{2+}} (1 - 10^{-A_{DITH,\lambda}})}$$

donde, n_{DITH} es el número de moléculas de DITH que reaccionaron y $n_{Fe^{2+}}$ es la cantidad de iones Fe²⁺ que se formaron durante los 10 minutos de fotólisis; $A_{Ac,\lambda}$ y $A_{DITH,\lambda}$ son las absorbancias de la solución actinométrica y de la solución de DITH a 254 nm, respectivamente.

Se registran en una tabla los valores de Φ de fotodescomposición de DITH en metanol, determinados en cada experimento y la concentración inicial de la solución utilizada. Se comparan esos valores con los del Φ de fotodescomposición de 2-iodotiofeno y de 2-bromotiofeno en el mismo solvente [1].

Se comparan los resultados obtenidos por todos los grupos de trabajo. Se discuten los resultados obtenidos.

Conclusiones

El trabajo práctico de laboratorio es adecuado para su desarrollo en un grupo de, aproximadamente, 15 alumnos en cursos de Fisicoquímica de la carrera Licenciatura en Química y otras afines.

Esta práctica permite que los alumnos adquieran habilidades para la utilización de un actinómetro químico en la determinación de rendimiento cuántico y promueve el desarrollo de actitudes para actividades de investigación.

No se requiere para su realización equipamiento sofisticado, es de fácil ejecución y de bajo costo.

Agradecimientos

A la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de la Patagonia San Juan Bosco por la financiación otorgada para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] Olga S. Herrera, Florencia González, Adelaida J. Ávila, Marta S. Díaz, Jorge D. Nieto y Silvia I. Lane y citas incluidas. XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. AAIFQ. **2015**, Buenos Aires. Argentina.
- [2] Baxendale J. H., Bridge N.K. *J. Phys. Chem.*, **1955**, 59, 783-788.
- [3] Hatchard C.G., Parker C.A. *Proc. Roy. Soc. A*, **1956**, 278, 518-536.
- [4] Kuhn H.J., Braslavsky S.E., Schmidt R. *Pure & Appl. Chem.*, **2004**. 76, 2105-2146.
- [5] Braun A. M., Maurette M.T., Oliveros E. *Photochemical Technology*. John Wiley & Sons Ltd. Nueva York, **1991**, 70-105.