

APLICAREA ACTINOMETRELOR CHIMICE ÎN EVALUAREA PROCESELOR FOTOCHIMICE

Angela LIS

Fotochimia este o ramură a chimiei care studiază transformările chimice ale substanțelor sub influența luminii. În ultimii ani, fotochimia a devenit o ramură foarte importantă și are o contribuție vitală în lumea modernă, fiind implicată în diferite ramuri ca: medicină, tehnologie, știință, chimie, biologie etc. Totodată fotochimia este strâns implicată în procesele vitale. Evoluția atmosferei Pământului, până la starea prezentă, a depins în mare măsură de procesele fotochimice. Datorită reacțiilor fotochimice, în atmosferă este prezent produsul fotochimic al oxigenului, ozonul, care oferă Pământului un scut împotriva radiațiilor solare ultraviolete, care ar face imposibilă viața pe suprafața planetei noastre. În același timp, lumina solară este direct implicată în diverse procese biologice precum fotosinteza. Unul din scopurile principale ale fotochimiei reprezintă studiul vitezei reacțiilor fotochimice. Astfel viteza unei reacții fotochimice poate fi cuantificată prin randamentul cuantic sau eficiența cuantică (Φ) :

$$\Phi = \frac{\text{numărul de molecule care reacționează într-o unitate de timp}}{\text{numărul de fotoni absorbiți într-o unitate de timp}}$$

Actinometrul ne permite să determinăm fluxul de fotoni pentru un anumit sistem specific. Actinometrele sunt de două tipuri – fizice și chimice, însă mai des se utilizează actinometrele chimice. Principiul de acționare a unui actinometru chimic constă în faptul că orice substanță fotosensibilă, a cărei randament cuantic de reacționare este cunoscut, poate servi în calitate de actinometru chimic [1].

Determinarea intensității luminii, folosită în reacțiile fotochimice, este posibilă cu ajutorul termoelementelor, fotoelementelor și actinometrelor chimice. Determinarea intensității luminii cu ajutorul termoelementelor și fotoelementelor au unele neajunsuri: sensibilitate mică, inerție mare și rezistență internă scăzută, calibrarea preliminară a aparatelor, ceea ce limitează folosirea lor. De aceea cel mai des, măsurarea intensității absolute a luminii se face cu ajutorul actinometrelor chimice. Fluxul de fotoni cu ajutorul actinometrului chimic se determină după cantitatea produsului reacției fotochimice a cărei randament cuantic este cunoscut:

$$I = \frac{N}{\Phi \cdot t(1 - 10^{-D})}$$

unde: N – cantitatea de moli de produs obținut în reacția fotochimică;
 Φ – randamentul cuantic de formare a produsului;

t – timpul de iradiere;

($1 \cdot 10^{-D}$) – coeficientul, care ia în considerare partea de lumină absorbită, de obicei este egală cu 1, deoarece concentrația actinometrului se alege astfel, încât să aibă loc absorbția totală a luminii.

Actinometrul chimic trebuie să îndeplinească următoarele cerințe:

1) Randamentul cuantic să fie constant într-un interval larg de lungimi de undă.

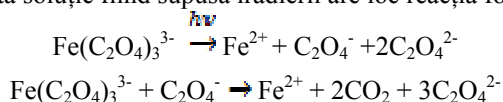
2) Randamentul cuantic să nu depindă nici de intensitatea luminoasă folosită în reacția fotochimică, nici de temperatură.

3) Randamentul cuantic să nu depindă de concentrație, urme de impurități și de concentrația oxigenului.

4) Numărul de molecule reacționate ar trebui să fie determinate cu o metodă analitică convenabilă și rapidă.

Însă niciunul dintre numeroasele actinometre propuse în literatura de specialitate nu îndeplinesc toate cerințele. La momentul actual, este cunoscut un spectru larg de sisteme folosite în calitate de actinometre chimice [1].

Actinometrul chimic cel mai des utilizat reprezintă ferioxalatul de potasiu, deoarece el absoarbe lumina într-un diapazon larg de lungimi de undă și posedă un randament cuantic mare. Actinometrul ferioxalat de potasiu reprezintă soluție de $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$ în soluție de acid sulfuric de 0,01N. Această soluție fiind supusă iradierii are loc reacția fotochimică:



Mecanismul acestei reacții este destul de complicat și conține și etape cu participarea radicalilor [2].

Procesul de preparare a actinometrului chimic ferioxalat de potasiu se împarte în câteva etape:

1) Prepararea soluțiilor de $FeCl_3$ și $K_2C_2O_4$ și verificarea concentrației ionilor de Fe^{3+} prin metoda spectrofotometrică și $C_2O_4^{2-}$ prin metodă titrimetrică;

2) Sinteza compusului complex $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3 H_2O$.

3) Prepararea soluției de o anumită concentrație de $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ în H_2SO_4 de 0,1 N.

4) Fotoliza soluției $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ on H_2SO_4 de 0,1 N.

5) Determinarea concentrației ionilor de Fe^{2+} rezultați în urma reacției de fotoliză.

6) Calcularea intensității luminoase.

Determinarea intensității luminoase ne permite să calculăm randamentul cuantic pentru diferite reacții fotochimice, deoarece randamentul cuantic de

formare a produşilor în reacţia fotochimică se determină din raportul concentraţiei produsului format, către cantitatea luminii absorbite în timpul reacţiei, într-o unitate de timp:

$$\Phi = \frac{\Delta N}{\Delta I_a \cdot t}$$

Pentru a determina I_a foarte exact este nevoie ca lumina cu ajutorul căreia se iradiază să fie monocromatică sau să conţină un spectru foarte îngust al lungimilor de undă. În acest caz poate fi utilizată Legea Bugher-Lamber-Berr. Astfel intensitatea luminoasă, absorbită într-o unitate de timp t , va fi egală cu:

$$I_a = I_0 \int_0^t (1 - 10^{-D}) dt$$

În cele mai multe cazuri, cantitatea de lumină absorbită rămâne constantă sau se schimbă puţin în timp. Dacă lumina este absorbită totalmente, $I_a = I_0$, atunci randamentul cuantic poate fi calculat conform formulei [3]:

$$\Phi = \frac{\Delta N}{I_0 \cdot t}$$

Pentru a studia procesele fotochimice şi impactul lor asupra mediului, este nevoie de a modela. Iar pentru a efectua modelări ale proceselor fotochimice, este nevoie de a cunoaşte intensitatea razelor cu care se iradiază sistemele-model. Pentru determinarea intensităţii luminoase, se folosesc actinometrele chimice.

Dacă se face alegerea corectă a actinometrului chimic, atunci această metodă pentru calculul randamentului cuantic şi determinarea intensităţii luminoase este destul de exactă şi uşor de aplicat. Aplicarea actinometrelor chimice în evaluarea proceselor fotochimice are un şir de avantaje: sensibilitate mare, sunt uşoare în aplicare, se obţin rezultate reproductibile şi exacte şi nu necesită calibrarea aparatelor. Actinometrul chimic cel mai des utilizat reprezintă ferioxalatul de potasiu, deoarece corespunde, practic, tuturor cerinţelor, absoarbe lumina într-un diapazon larg de lungimi de undă, posedă un randament cuantic mare şi este destul de sensibil.

Referinţe:

1. МЕЛЬНИКОВ, М.Я., ИВАНОВ, В.Л. *Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия*. Издательство Московского университета, 2004. 125 с.
2. MELLOR, J.M., PHILLIP, D., SALISBURY, K. *Photochemistry, new technological application*. New York – Wiley, 1974. 160 p.
3. ИВАНОВ, В.Л., ИВАНОВ, В.Б., КУЗМИН, М.Г. В: *Журнал органической химии*. 1972, т.8, № 6, с. 1248-1250.