

Laboratori de Química

Física II

Codi: 34197



Grau de Química

Departament de Química Física

(<http://www.uv.es/qflab>)

*Laboratori Química Física II
Grau en Química*

VNIVERSITAT DE VALÈNCIA  Facultat de Química

Índex de Pràctiques

1. Estudi d'una reacció oscil·lant: Reacció de Belousov-Zhabotinski.
2. Estudi del sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ per voltametria i potenciometria.
3. Fluorescència: Part I. Efecte de l'estructura molecular en la capacitat fluorescent de colorants. Part II. Transferència d'energia de molècules excitades. Quenching de riboflavina. Equació de Stern-Volmer.
4. Determinació de la tensió superficial de mescles hidroetanòliques mitjançant el mètode de l'anell de Nouy.
5. Estudi de l'oxidació fotoquímica de la trifenilfosfina.
6. Teoria cinètica de gasos:
 - a. Part I: Viscositat de gasos. Estimació del diàmetre molecular.
 - b. Part II: Determinació del pes molecular de gasos.
7. Estudi quimicoquàntic de la transferència electrònica en cables moleculars poliènics i policíclics conjugats.
8. Càlculs quimicoquàntics II: Espectres electrònics.
9. Estudi de sistemes electrònics amb el mètode de Hückel.
10. Modelització molecular: Estructura i reactivitat.

Objectius generals, model de funcionament

NOTA: Els objectius generals i el mètode d'avaluació del laboratori de Química Física II del grau en Química es recullen en la guia docent (vegeu la web de la Universitat de València).

Objectius generals

L'objectiu del curs és l'ensinistrament de l'estudiant en:

- El maneig d'instrumental i equips característics d'un laboratori de química física.
- La realització d'experiències en algunes de les àrees més importants de la **química física**.
- L'anàlisi dels resultats obtinguts amb la deducció de conclusions lògiques sobre la base dels conceptes ja adquirits.
- L'elaboració d'un diari de laboratori així com la redacció de memòries de treball

Model de funcionament i calendari

- Cada pràctica té uns objectius concrets que són clarament especificats en el guió corresponent. Els estudiants hauran d'estudiar el contingut de les pràctiques abans del començament de cada sessió, i per a fer-ho disposaran dels guions de cada una de les pràctiques amb prou antelació. Cada grup farà 60 hores lectives (6 crèdits), d'acord amb les dates i els horaris fixats en l'Oferta de Curs Acadèmic (OCA). **Les últimes 3 sessions s'utilitzaran per a l'avaluació del treball realitzat per cada un dels estudiants.**
- L'**assistència** de l'estudiant a totes les sessions és **obligatòria**.

Advertències generals i neteja al laboratori

- Tant al començament com a l'acabament d'una sessió de laboratori, cada estudiant ha de comprovar que disposa de tot el material necessari per a la realització de la corresponent pràctica. En cas contrari, s'haurà de comunicar al professor corresponent.

- En el cas de trencament de qualsevol material, heu de comunicar-ho al professor per a fer-ne la reposició.
- Està terminantment prohibit traure material del laboratori.
- El treball de laboratori requereix una netedat escrupolosa tant del material utilitzat com del banc de treball. El material s'ha de netejar abans de fer-lo servir i immediatament després de cada operació. En acabar cada sessió de laboratori, l'estudiant ha de netejar el seu lloc de treball abans d'abandonar el laboratori. Les peres de succió de goma, cal deixar-les plenes d'aire i mai connectades a la pipeta. Les buretes, després de netes, es deixaran a la pinça, cap avall i amb la clau oberta. Cal comprovar que tots els aparells queden desconnectats. En el cas dels banys termostàtics en les pràctiques que necessiten incubació durant la nit, s'ha de comprovar que el nivell d'aigua en el bany és l'adequat. Els banys s'omplen sempre amb aigua desionitzada.
- Les balances, després de cada pesada, s'han de netejar i posar a zero.
- Els àcids concentrats s'han de manipular sempre a la vitrina. Si es vessen, cal avisar immediatament el professor responsable.
- L'aigua és un bé escàs. Cal evitar-ne despeses innecessàries.
- Els telèfons mòbils han d'estar desconnectats al laboratori.

Material necessari

Cal assistir al laboratori proveït de bata, ulleres de protecció, guants, retolador de vidre i un quadern (mai fulls solts) que serà utilitzat com a diari de laboratori. Preferiblement el quadern ha de ser de 80 fulls o més, de tipus foli (o A4) i quadriculades.

Diari de laboratori

Cada estudiant haurà de portar un diari de laboratori en el qual anotarà tot el treball fet durant cada sessió de laboratori (dades experimentals i observacions de la pràctica realitzada, així com els càlculs i les respostes a les qüestions indicades en els corresponents guions). Aquest quadern serà la base, juntament amb el guió de la pràctica, per a l'elaboració de la memòria o informe de la pràctica, i per això és important fer les anotacions detalladament i de manera organitzada.

En cada pràctica feta haurà d'incloure:

1. *Títol* i data de la realització.
2. *Objectius* de la pràctica.
3. Breu *Introducció teòrica*.

4. *Esquema* del procediment experimental.
5. *Qüestions prèvies*.
6. *Procediment experimental*. S'explicarà amb detall el procediment seguit de manera que l'experiència siga reproducible.
7. *Resultats*:
 - a. *Condicions* experimentals de laboratori.
 - b. *Dades experimentals*. Es presentaran de forma ordenada i sempre que siga possible en **taules numerades i amb el títol**, indicant les magnituds que contenen i les seues unitats. Els **gràfics** han de portar **peu de figura**, indicant el que representen i les unitats.
 - c. *Incidències* que hagen ocorregut en la realització de la pràctica.
 - d. *Càlculs* necessaris per a obtenir les magnituds indicades en els objectius de l'experiència que s'explicaran breument.
8. Al final de cada pràctica s'ha d'indicar les *magnituds obtingudes* (objectiu de la pràctica) expressada correctament amb *unitats, errors* (quan siga possible) i una breu *discussió*.
9. *Qüestions postlaboratori*.

Aquest quadern estarà a disposició del professor de l'assignatura per a la seua revisió i avaluació periòdica. Per tant, és imprescindible que l'estudiant porte el quadern al dia en ordre cronològic.

Memòria

Cada estudiant ha d'elaborar una memòria escrita de la pràctica que li indique el professor responsable. Aquesta memòria s'elabora individualment i es presenta en el termini fixat pel professor. Tindrà l'estructura següent:

1. **Títol** de la pràctica, nom de l'estudiant, grup al qual pertany i nom del professor o la professora responsable. Data de la realització de l'experiència i de la memòria.
2. **Resum** (entre 10 i 20 línies). El resum ha de ser clar i concís. S'hi ha de descriure breument l'objectiu principal de l'experiència realitzada, la metodologia emprada i el resultat o la conclusió de més interès.
3. **Introducció teòrica, objectius i model de realització**. Descripció del fenomen químic que s'estudia i del model teòric emprat en l'estudi. En aquest apartat s'explica el sentit i la finalitat de l'experiència i del procediment utilitzat tant experimental com teòric.

4. **Mètode experimental.** Exclusivament els detalls operatius, característiques dels reactius, l'equip utilitzat, muntatge realitzat, metodologia de pressa de dades, etc.

5. **Resultats i discussió:** observacions realitzades i dades obtingudes. Presentació tabulada i gràfiques, si és el cas. Les dades experimentals mesurades han de *presentar-se sempre amb el nombre adequat de xifres decimals i amb les seues unitats*. Es farà el tractament de les dades experimentals, explicant les aproximacions concretes que s'hagen fet i que no estiguen descrites en la introducció. S'indicaran clarament els resultats obtinguts i les seues unitats. La discussió dels resultats pot fer-se simultàniament amb la presentació o en un apartat diferent dedicat expressament a aquesta finalitat. En l'anàlisi dels resultats comentarem la seua validesa, limitacions, ajust al model teòric... Poden comparar-se amb les dades existents en la bibliografia. Les qüestions postlaboratori que apareixen en el guió de la pràctica poden servir-nos de guia per a saber quins aspectes considerar en l'anàlisi dels resultats.

6. **Conclusions** que es desprenen de l'experiència realitzada. Passos possibles que impliquen un major error experimental, propostes alternatives de procediment per a millorar els resultats, etc.

7. **Bibliografia.** S'hi han d'incloure les fonts bibliogràfiques citades en la memòria i utilitzades per a elaborar-la.

Avaluació del curs

L'avaluació global es farà d'acord amb els criteris següents:

1. Avaluació contínua de cada alumne, basada en les activitats presencials, participació i grau d'implicació en el procés d'ensenyament-aprenentatge durant les sessions de laboratori: actitud, habilitats adquirides i quadern de laboratori: 30% de la nota global.

2. Proves teoricopràctiques consistents en exàmens orals i/o escrits que constaran tant de qüestions teoricopràctiques com de problemes: 40% de la nota global.

3. Presentació dels resultats obtinguts: informes, memòries i comunicació oral: 30% de la nota global.

Per a poder realitzar la mitjana entre els apartats (1 a 3), caldrà obtenir en cada un una qualificació superior a 4.

PRÀCTICA 1: ESTUDI D'UNA REACCIÓ OSCIL·LANT: LA REACCIÓ DE BELOUSOV-ZHABOTINSKII

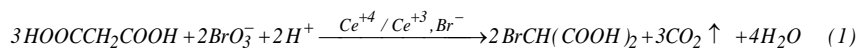
Objectius. S'estudiarà l'oxidació de l'àcid malònic per anions bromat en medi àcid utilitzant ions Ce^{+3} i Ce^{+4} com a catalitzadors, reacció que s'anomena de Belousov-Zhabotinskii en honor dels seus descobridors. La reacció exhibeix oscil·lacions en la concentració d'alguns dels components de la mescla de reacció. En particular, s'estudiarà l'oscil·lació de les concentracions de les formes oxidada i reduïda del catalitzador per mitjà de potenciometria i s'analitzarà com es veuen afectades les dites oscil·lacions per l'addició de certs ions a la mescla de reacció. Es farà l'observació de figures espaciotemporals que poden formar-se en certes condicions experimentals.

Conceptes relacionats. Reaccions oscil·lants, figures espaciotemporals, reacció de Belousov-Zhabotinskii, autocatàlisi, potencial formal.

Actualització: 2019

1. Introducció

El fenomen de l'aproximació a l'equilibri químic mitjançant oscil·lacions en la concentració ha estat extensament estudiat durant les tres últimes dècades. Un exemple familiar de reacció oscil·lant és la reacció de *Belousov-Zhabotinskii*, que consisteix en l'oxidació de l'àcid malònic (àcid 1,3-propandioic) per anions bromats en medi àcid. L'oxidació és lenta, però pot ser catalitzada per l'addició de sals de Ce(IV). Després de l'addició d'aquest catalitzador, s'observa que les concentracions de Ce(IV), Ce(III) i la de l'ió bromur no varien de manera monòtona, sinó ben al contrari: presenten una variació periòdica. El mecanisme de reacció proposat per R. M. Noyes *et al.* (Ref. 2), mecanisme FKN, es compon de 18 etapes i 21 intermedis, la qual cosa mostra la seua complexitat. En les referències 3 i 9 es descriuen les principals característiques del mecanisme FKN de la reacció de Belousov-Zhabotinskii. La reacció global és:



2. Procediment experimental

2.1 Dissolucions

- *Àcid sulfúric*. Diluïu 35 mL d'àcid sulfúric concentrat (96%) en 500 mL. Aquesta dissolució serà utilitzada com a dissolvent en la preparació de la resta de les dissolucions. Atès el caràcter altament exotèrmic de la mescla sulfúric-aigua, hi haureu d'anar amb precaució.
- *Bromat potàssic 0.275 M*. Prepareu-ne 100 mL utilitzant com a dissolvent la dissolució d'àcid sulfúric. Abans de pesar-lo, tritureu-lo en un morter. Useu l'agitador magnètic per a dissoldre més ràpidament el bromat.
- *Àcid malònic 0.275 M*. Prepareu-ne 100 mL utilitzant com a dissolvent la dissolució d'àcid sulfúric.

Dissolucions que cal preparar si NO es fa l'apartat 2.6:

- *Sulfat de Ce(IV) 0.1M*. { $Ce(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$, Mr = 404.3}. Prepareu-ne 10 mL utilitzant com a dissolvent la dissolució d'àcid sulfúric.

Dissolucions que cal preparar si es fa l'apartat 2.6:

- Sulfat de Ce(IV) 0.1 M. Prepareu-ne 50 mL utilitzant com a dissolvent la dissolució d'àcid sulfúric.
- Sulfat de Ce(IV) 0.05 M. Prepareu-ne 25 mL de sulfat de Ce(IV) 0,05M per dilució amb àcid sulfúric de la dissolució anterior.
- Sulfat de Ce(III) 0.05 M. Prepareu-ne 25 mL de sulfat de Ce(III) 0.05M per dilució amb àcid sulfúric.

2.2 Observació de les figures espacials

Anoteu tots els canvis de color que observeu durant la realització d'aquest experiment.

a) Mescleu en un vas de precipitats:

- 5 mL de bromat potàssic 0.275 M
- 5 mL d'àcid malònic 0.275 M
- 6 gotes de ferroina

b) Poseu el contingut del vas dins la càpsula de Petri i espereu que no hi haja moviments convectius. La càpsula de Petri s'ha de col·locar damunt d'un full blanc i en un lloc en què les vibracions resulten tan petites com siga possible.

c) Poseu en tres punts equidistants de la càpsula tres gotes (9 en total) de Ce(IV) 0.1 M.

d) Espereu 15 minuts sense tocar gens la càpsula de Petri.

e) Agiteu vigorosament la càpsula de Petri per a homogeneïtzar la mescla.

f) Torneu a posar la càpsula damunt del full blanc i, sense tocar-la, espereu el temps necessari per a la formació de les figures.

2.3 Observació de les oscil·lacions temporals de la concentració de Ce(III) i Ce(IV)

- a) Connecteu i enceneu l'ordinador i el potenciòmetre.
- b) Renteu amb cura l'elèctrode de referència (Ag/AgCl, KCl (3 M)) amb abundant aigua desionitzada. Aquesta operació, cal fer-la perquè els anions clorur inhibeixen les oscil·lacions. La dissolució conservadora on és immers l'elèctrode és KCl 3 M.
- c) Renteu l'elèctrode de treball (Pt) amb aigua desionitzada.
- d) Connecteu els elèctrodes al potenciòmetre.
- e) Prepareu l'ordinador per a la mesura que cal fer. Teniu en compte que en aquest experiment es mesurarà el potencial enfront del temps. Seguirem el potencial durant aproximadament 20 minuts. Els valors de potencial no superaran els 1.300 mV ni baixaran de 880 mV. Deixeu-ho tot preparat per a iniciar la mesura.
- f) Introduïu en un matràs de fons redó, col·locat damunt d'un agitador:
 - 15 mL de la dissolució d'àcid malònic
 - 10 mL de la dissolució de bromat potàssic
 - un imant i comenceu l'agitació a velocitat mitjana.
 - Elèctrodes. Assegureu-vos que els elèctrodes no són colpejats per l'imat.
- g) Inicieu la captura de dades per l'ordinador i afegiu-hi 1 mL de la dissolució de Ce(IV) 0.1 M.
- h) Anoteu tots els canvis de color, o de qualsevol altre tipus, que observeu en la mescla de reacció.
- i) Després de 20 minuts, afegiu 2 mL de NaOH 2M i espereu tres cicles. Observeu els canvis. Afegiu la base de 2 en 2 mL fins a observar canvis significatius.
- j) En finalitzar l'experiment, guardeu la informació en el disquet o imprimeu la gràfica.

2.4 Observació de les oscil·lacions temporals de la concentració de Ce(III) i Ce(IV) amb ferroïna

- a) Repetiu del pas *a* al pas *g* de l'apartat 2.3.
- b) Després d'observar dos cicles de la reacció, afegiu-hi 10 gotes d'indicador de ferroïna i torneu a observar tots els canvis.
- c) Continueu l'experiment durant 20 minuts.
- d) En finalitzar l'experiment, guardeu la informació en el disquet o imprimeu la gràfica.

2.5 Observació de l'efecte dels anions bromur i clorur

- a) En un vas de precipitats, dissoleu aproximadament 0.3 g de KBr en uns 5 mL de la dissolució d'àcid sulfúric.
- b) Repetiu del pas *a* al *g* de l'apartat 2.3.

- c) Després d'observar dos cicles de la reacció, afegiu-hi una mica de la dissolució de KBr.
- d) Anoteu els canvis.
- e) Una vegada que la reacció torna a oscil·lar d'una manera normal (dos cicles almenys), afegiu-hi una mica de NaCl.
- f) Anoteu els canvis.

2.6 Determinació del potencial formal del parell redox Ce(IV)/Ce(III)

- a) Introduïu $x = \{1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4\}$ mL de la dissolució de sulfat de Ce(IV) 0.05 M i $y = \{4, 3.5, 3, 2.5, 2, 1.5, 1\}$ mL de la dissolució de sulfat de Ce(III) 0.05 M, respectivament, en tubs d'assaig. Haureu preparat en total 7 dissolucions el volum del qual serà de 5 mL.
- b) Prepareu el potenciòmetre per a la mesura.
- c) Connecteu l'elèctrode de treball (Pt) i l'elèctrode de referència (Ag/AgCl, KCl (3 M)) al potenciòmetre i introduïu-los en la cel·la de mesura (vas de 50 mL estret). Introduïu-hi cada una de les dissolucions preparades i deixeu que s'estabilitze la lectura de la diferència de potencial (d.d.p.).
- d) Anoteu, per a cada dissolució, la d.d.p. (en mV) que s'estableix entre ambdós elèctrodes.

3. Qüestions

1. Per què apareixen bombolles de gas durant el transcurs de la reacció?
2. Es pot utilitzar aigua potable en aquest experiment?
3. Descriviu els canvis de color observats i correlacioneu-los amb els canvis en les concentracions de Ce(III), Ce(IV) i les formes oxidades i reduïdes de l'indicador de ferroïna.
4. Estimeu el període de les oscil·lacions en les experiències 2.3 i 2.4. Les oscil·lacions han de mantenir la intensitat amb el temps o s'han d'esmortir?
5. La ferroïna intervé en la reacció oscil·lant?
6. Què passa si hi afegim el KBr? Per què? Raoneu la resposta considerant les característiques principals del mecanisme de la reacció.
7. Quines condicions calen perquè una reacció siga oscil·lant?
8. En 1970 en la Universidad d'Oregón, Field, Körös i Noyes van formular un model cinètic que explicava les oscil·lacions observades en la reacció de BZ. Aquest es coneix com a mecanisme FKN, una versió simplificada d'aquest és l'*Oregonator* que pot esquematitzar-se:



on



Analitzeu l'evolució amb el temps, les espècies intermèdies X, Y, Z que apareixen en aquest model en diferents condicions fent ús d'algun dels programes: *Mathematica*, *Octave* o *Scilab* per a resoldre les equacions diferencials. Modifiqueu les concentracions inicials, la [H+] i els valors de les constants.

9. Si s'ha fet l'apartat 2.6

(a) Escriviu la reacció ajustada de la reducció del Ce(IV) per aigua oxigenada. Quin gas es desprèn durant la reacció?

(b) Representeu la diferència de potencial mesurada en la secció 2.6 enfront del logaritme natural del quocient de la concentració de Ce(III) i la concentració de Ce(IV). Calculeu el potencial formal a partir de la gràfica. Quin és el potencial formal del parell Ce(III)/Ce(IV) enfront de l'ENH?

(c) Demostreu que la reducció del Ce(IV) és un procés monoelectrònic.

(d) Calculeu la variació del potencial de la dissolució amb el temps a partir de les concentracions de Ce(III) i Ce(IV) obtingudes per integració del model Oregonator i del potencial formal del parell Ce(IV)/Ce(III). Compareu la gràfica obtinguda amb l'experimental.

Apèndix A. Utilització del programa informàtic Oregonator (mathematica)

El programa *Oregonator.nb* consta de set parts. Les dues primeres descriuen el mecanisme i les equacions diferencials que es resoldran. Podem executar-les totes o bé només les parts que ens interessin.

a) Definiu en *Documents* la carpeta on voleu guardar les figures. (Ex.: *osci-data*).

b) Obriu el fitxer *Oregonator.nb*.

c) Per a executar totes les parts del programa: Modifiqueu només les dades, poseu en *carpeta* el nom que hàgeu posat a la carpeta creada en *Documents* i canvieu en cada execució el nom de la sèrie (sèrie-1, sèrie-2,...) perquè no sobreescriga els fitxers d'eixida.

Per a executar, aneu a la pestanya *Evaluation* → *Evaluate Notebook*.

El programa va escrivint l'eixida de cada part de l'execució, que es pot veure movent-se per la pantalla. Les gràfiques es desen com a fitxers *.jpg* en el directori */Documents/osci-data* amb el nom corresponent. Per a fer una altra sèrie, canvieu les dades i el nom de la sèrie i executeu.

Per a eixir de l'aplicació NO DESEU CANVIS per a no modificar el fitxer *oregonator.nb*.

d) Per a executar les parts que ens interessin:

(a) Modifiqueu només les **dades**, poseu en *carpeta* el nom que hàgeu posat a la carpeta creada en *Documents* i canvieu en cada execució el nom de la sèrie (sèrie-1, sèrie-2,...) perquè no sobreescriga els fitxers d'eixida. Seleccioneu el claudàtor de la dreta i pressioneu INTRO. Obtindreu l'eixida de les dades; comproveu que són les que heu posat.

(b) Resoleu el sistema d'equacions diferencials: Seleccioneu el claudàtor que les inclou i premeu INTRO.

(c) Per a representar la concentració respecte al temps de les espècies X, Y i Z juntes (gràfica **1**) seleccioneu el claudàtor que les inclou i pressioneu INTRO. Ha d'eixir la gràfica.

(d) Dibuixeu les gràfiques que vulgueu obtenir pel mateix procediment (gràfica **1** igual que **1** però a major escala, gràfiques separades de les diferents espècies X, Y o Z, o, gràfiques logarítmiques de Y, Z o ambdues per a poder comparar amb els resultats de la pràctica).

(e) Genereu els fitxers *.jpg* de les gràfiques que heu fet abans. ALERTA, si no heu dibuixat la gràfica, no eixirà el fitxer. Per a fer-ho, seleccioneu el claudàtor que inclou *Needs["PlotLegends"]* i premeu INTRO i tots els següents, un a un, fins a arribar a la part del comentari en gris *Gràfiques\dots*. En aquesta part, executeu només les que desitgeu o hàgeu fet abans; no cal fer-les totes.

(f) Finalment, exporteu els fitxers de les gràfiques que hàgeu fet, activant el claudàtor que inclou, *nomeni1=* si voleu la gràfica **1** i així successivament.

(g) Sense eixir, podeu tornar a canviar els paràmetres, però si són de dades, cal executar tots els passos una altra vegada. Si voleu representar una gràfica diferent amb les mateixes dades, canvieu només els que afecten aquesta gràfica. NO DESEU CANVIS per a no modificar el fitxer *oregonator.nb* i torneu a executar-lo de la mateixa manera si voleu.

(h) Podeu desar amb un altre nom, si us interessa tenir a més les dades de l'eixida amb extensió *.nb* o *.pdf*.

Apèndix B. Material

Comú: 2 morters

Per a cada parella:

- Un potenciòmetre capaç de mesurar la f.e.m. en funció del temps (COBRA).
- Un ordinador de control del potenciòmetre i programa informàtic (MEASURE).
- 1 Placa calefactora amb agitador magnètic.
- 1 Placa agitadora magnètica.
- 2 Imants.

- Suport i pinces.
- 1 Elèctrode de referència Ag/AgCl, KCl (3 M).
- 1 Elèctrode de treball de Pt amb cable de connexió.
- Pipetes aforades d'1, 5, 10 i 15 mL.
- Pipeta graduada de 5 mL.
- 2 Vasos de precipitats de 0.5 L.
- 2 Vasos de precipitats de 100 mL.
- 3 Vasos de precipitats de 50 mL (estrets).
- 1 Matràs aforat de 500 mL.
- 2 Matrassos aforats de 100 mL.
- 1 Matràs aforat de 50 mL.
- 2 Matrassos aforats de 25 mL.
- 1 Matràs aforat de 50 mL.
- 1 Matràs de fons redó amb tres boques.
- 1 Pipeta Pasteur amb succionador.
- 1 Propipeta.
- 1 Vareta de vidre per a agitar.
- 1 Càpsula de Petri.
- 1 Vidre de rellotge
- 7 Tubs d'assaig i motle

Reactius

- Àcid sulfúric
- Sulfat de Ce(IV).
- Bromat potàssic
- Àcid malònic
- Indicador de ferroïna (0.02 M).
- Bromur potàssic
- Clorur sòdic

Apèndix C. Normes de seguretat

Àcid sulfúric:

- Indicacions de perill: Corrosiu.
- Frases R: 35 Provoca cremades greus.
- Frases S: 26-30-45 En cas de contacte amb els ulls, cal netejar-se immediatament i abundantment amb aigua i acudir a un metge. No tireu mai aigua a aquest producte. En cas d'accident o malestar, acudiu immediatament al metge (si és possible, mostreu-li l'etiqueta).

Bromat potàssic:

- Indicacions de perill: tòxic, comburent.
- Frases R: 45-9-E25. Pot causar càncer. Perill d'explosió en mesclar amb matèries combustibles. També tòxic per ingestió.
- Frases S: 53-45 Eviteu l'exposició. Demaneu instruccions especials abans de l'ús. En cas d'accident o malestar, acudiu immediatament al metge (si és possible, mostreu-li l'etiqueta).

Àcid malònic:

- Classificació CE: Aquest producte no està inclòs en l'índex de substàncies perilloses amb el seu número d'índex CE corresponent, per la qual cosa ha sigut classificat seguint l'annex VI de la directiva 2001/59/CE.
- Frases R: 22-36 Nociu per ingestió. Irrita els ulls.
- Frases S: 22-24-46 No en respireu la pols. Eviteu el contacte amb la pell. En cas d'ingestió, acudiu immediatament al metge i mostreu-li l'etiqueta o l'envàs.

Ferroïna:

- Classificació CE: Aquest producte no està inclòs en l'índex de substàncies perilloses amb el seu número d'índex CE corresponent, per la qual cosa ha sigut classificat seguint l'annex VI de la directiva 2001/59/CE. Pictograma:
- Frases R: 52/53 Nociu per als organismes aquàtics, pot provocar a llarg termini efectes negatius en el medi ambient aquàtic.
- Frases S: 61 Eviteu l'alliberament al medi ambient. Demaneu instruccions específiques de la fitxa de dades de seguretat.

Referències

- [1] O. Benini, R. Cervellati, P. Fetto Fetto. The BZ Reaction: Experimental and Model Studies in the Physical Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.*, 1996, **73(9)**, pp. 865–868.
- [2] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes. Oscillations in Chemical Systems II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94(25)**, pp. 8649–8664.
- [3] R. J. Field, F.W. Schneider. Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics. *J. Chem. Educ.*, 1989, **66(3)**, pp. 195–204.
- [4] P. Gray, S.K. Scott. *Chemical Oscillations and Instabilities. Non-Linear Chemical Kinetics*. Oxford University Press, 1994.
- [5] L. Györgyi, T. Turanyi, R. J. Field. Mechanistic Details of the Oscillatory Belousov-Zhabotinskii Reaction. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94(18)**, pp. 7162–7170.
- [6] J.A. Pojman, R. Craven, D.C. Leard. Chemical Oscillations and Waves in the Physical Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.*, 1994, **71(1)**, pp. 84–90.

- [7] S.K. Scott. *Oscillations, Waves, and Chaos in Chemical Kinetics*. Oxford University Press, 1994.
- [8] P. Strizhak, M. Menzinger. Nonlinear Dynamics of the Belousov-Zhabotinskii Reaction: A Simple Experiment that Illustrates Limit Cycles, Chaos, Bifurcations and Noise. *J. Chem. Educ.*, 1996, **73(9)**, pp. 868–873.
- [9] QUÍMICA FÍSICA, Joan Bertrán Rusca, Javier Núñez Delgado. Ed. Ariel Ciencia. Capítol 55. Apartado 55.4 Autocatàlisis y Reacciones oscilantes, p.1412.
- [10] S. S. Jacobs, I.R. Epstein. Effects of Chloride on Oscillations in the Bromate-Cerium-Malonic System. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **98(7)**, pp. 1721–1724.

PRÀCTICA 2: ESTUDI POTENCIOMÈTRIC I VOLTAMÈTRIC DE LA PARELLA REDOX FERRICIANUR/FERROCIANUR EN DISSOLUCIÓ AQUOSA DE CLORUR DE POTASSI

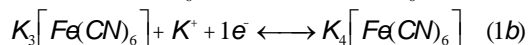
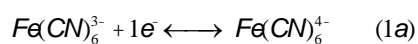
Objectius. L'objectiu d'aquesta sessió de laboratori és l'estudi potenciomètric i voltamètric de la parella redox $[Fe(CN)_6^{3-}]/[Fe(CN)_6^{4-}]$. L'estudi potenciomètric permet conèixer el potencial formal d'aquesta parella redox en condicions d'equilibri. Per contra, l'estudi voltamètric permet mesurar dinàmicament aquesta mateixa variable. A més, també permet estimar el coeficient de difusió dels ions Fe, ja que les velocitats de reducció i oxidació estan controlades per difusió. Finalment, permet avaluar el sistema en termes de reversibilitat electroquímica.

Conceptes clau: Potenciometria, voltametria cíclica, difusió, reversibilitat, potencial formal

Actualització: 2019

1. Introducció

A la sessió de laboratori, s'estudia el comportament electroquímic del ferrocianur potàssic en dissolució clorurada mitjançant voltametria cíclica i potenciometria. L'objectiu és obtenir informació cinètica i termodinàmica d'aquest sistema en equilibri:



La potenciometria és una tècnica estàtica, o d'equilibri, que obté informació d'un sistema electroquímic sense flux elèctric a través de la cel·la electroquímica ($i = 0$). No hi ha reaccions redox que canvien la composició del sistema (equilibri). Aquesta tècnica permet estimar el potencial formal d'una parella redox mitjançant la mesura de la força electromotriu (f.e.m., ε) d'una cel·la construïda amb dos elèctrodes: un elèctrode de treball (on es produeix la reacció d'interès) i un elèctrode de referència que té una potencial estable i conegut. La

f.e.m. és la diferència de potencial elèctric de la cel·la mesurada quan el flux d'electrons de l'ànode al càtode és zero.

En la pràctica, la cel·la electroquímica es construeix així:



La força electromotriu dels sistemes reversibles, com la parella $Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$, es descriu per l'equació empírica de Nernst:

$$e_{medida} = E^{\circ} - E_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]}{[Fe(CN)_6^{3-}]} \quad (2)$$

on E° és el potencial formal de la parella redox ferricianur/ferrocianur, $E_{AgCl/Ag}$ el potencial de l'elèctrode AgCl/Ag respecte de l'elèctrode normal d'hidrogen (elèctrode de referència), R la constant dels gasos ideals, T la temperatura absoluta, F la constant de Faraday i n és el nombre d'electrons intercanviats. Per tant, E° es determina amb una gràfica de la f.e.m. respecte a $\ln([ferrocyanide]/[ferricyanide])$.

La voltametria és una tècnica dinàmica que obté informació cinètica i termodinàmica a partir de les corbes intensitat-potencial, i-E. Per a traçar aquestes corbes, la IUPAC estableix com a criteris que els corrents catòdics (reducció) siguin negatius i els corrents anòdics (oxidació) positius. En molts llibres, sobretot americans, se segueix el criteri contrari. La tècnica determina directament la velocitat a la qual es produeix una reacció en un elèctrode (reaccions de transferència d'electrons), ja que mesura el corrent, i, en qualsevol moment i aquest és directament proporcional a la velocitat de reacció.

$$|i| = \left| \frac{dq}{dt} \right| = |zF \frac{dn}{dt}| \quad (3)$$

on q és la càrrega circulant, z la càrrega de l'ió que passa pel procés de càrrega/descàrrega de l'elèctrode i n és el nombre de mols d'ions intercanviats.

Hi ha tres elèctrodes en la majoria d'experiments de voltametria cíclica: l'elèctrode de treball (W) que és allà on passa l'acció, l'elèctrode de referència (R) és a dir l'elèctrode al qual fa referència el potencial de l'elèctrode de treball (el corrent que passa entre els elèctrodes de treball i de referència és gairebé nul) i l'elèctrode auxiliar (A) que garanteix que el corrent no circula per l'elèctrode de referència no polaritzable. Normalment, s'aplica la voltametria cíclica de manera que la diferència de potencial elèctric entre l'elèctrode de treball i l'elèctrode de referència varia linealment amb el temps entre el valor inicial (E_i , potencial inicial) i el valor final (E_{v1} , primer potencial de canvi) al límit de l'escombratge. Arribats a aquest punt, s'inverteix la direcció d'escombratge i es torna al potencial inicial o bé a un altre (segon potencial de canvi, figura 1). Durant l'escombratge de potencial, es fa la gràfica del corrent de l'elèctrode en funció de la diferència de potencial aplicada per a donar la traça del voltammograma cíclic. Aquesta traça depèn tant del procés faradaic com no faradaic, així com de la naturalesa i forma de l'elèctrode. Per això, no és possible obtenir una expressió analítica per a la dependència de la intensitat de corrent respecte al potencial aplicat. Només es poden obtenir expressions matemàtiques per a la intensitat de pic i el seu potencial, basat en variables com la velocitat d'escombratge, la concentració d'espècies electroactives i els seus respectius coeficients de difusió.

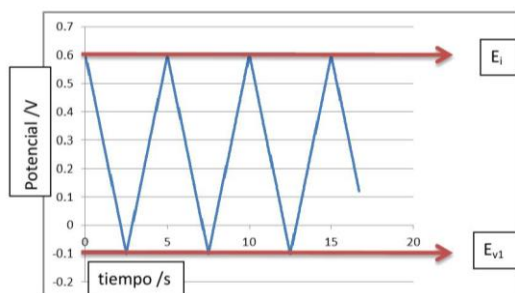


Figura 1. Senyal triangular del potencial aplicat durant un assaig de voltametria cíclica

Els paràmetres importants d'un voltammograma cíclic són: potencial de pic catòdic (E_{pc}) i pic anòdic (E_{pa}), intensitat de pic catòdic (i_{pc}) i anòdic (i_{pa}), potencial d'inici i potencial de canvi. El potencial de semipic ($E_{p/2}$) també pot ser d'interès per a estudiar els sistemes electroquímics. $E_{p/2}$ és el potencial corresponent a la meitat de la intensitat de pic. La figura 2 mostra com determinar els potencials i els corrents de pic i semipic.

En el nostre cas, estudiarem el procés de reducció dels ions ferricianur a ferrocianur a l'elèctrode de treball. En un esquema simplificat, el ferricianur que es troba en el si de la dissolució s'acostarà a l'elèctrode de treball on té lloc la reducció i, posteriorment, els ions ferrocianur es difondran en el si de la dissolució. Així, el corrent elèctric és una mesura adequada d'aquesta velocitat de reacció global, ja que és directament proporcional a la quantitat de substància produïda en cada elèctrode a partir de la llei de Faraday de l'electròlisi.

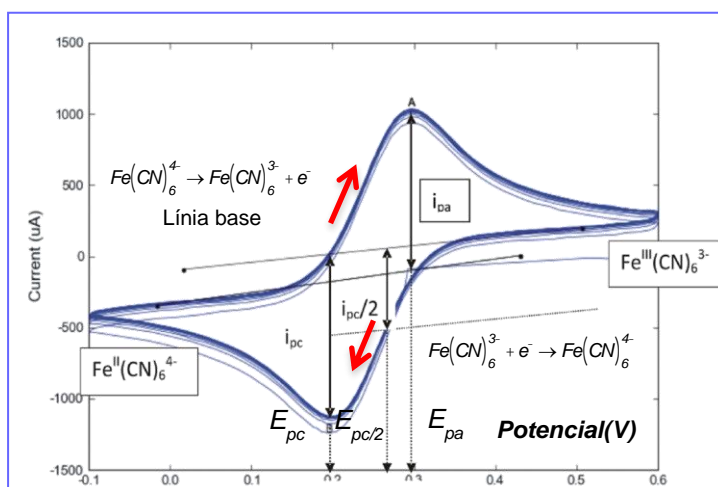


Figura 2: Criteris voltamètrics per determinar intensitats i potencials de pic i semipic

En una primera aproximació, se suposa que el sistema és reversible; és a dir, la reacció és raonablement ràpida en les dues direccions. Per això, la concentració superficial dels reactants i els productes es manté prop dels seus valors d'equilibri i l'equació de Nernst pot ser utilitzada per a calcular-les. A més, també se suposa que les concentracions en el si de la dissolució són constants i que la transferència d'electrons és una reacció controlada per difusió. En aquestes condicions, l'equació de **Randles–Sevcik** descriu l'efecte de la velocitat d'escombratge i el coeficient de difusió sobre la intensitat de pic:

$$i_p = 0.4463 n F A C_0 \nu D \frac{n F E_0^{-1/2}}{RT} \quad (4)$$

on i_p és la intensitat de pic (mA), ν la velocitat d'escombratge (V/s), n el nombre d'electrons transferits a la reacció superficial, A l'àrea de l'elèctrode (cm^2), D és el coeficient de difusió dels ions ferricianur (cm^2/s) i c la seua concentració en el si de la dissolució (mol/L). A temperatura ambient (25°C), esdevé:

$$i_p (\text{mA}) = (2.6865 \cdot 10^5) A D^{1/2} c \nu^{1/2} \quad (5)$$

Utilitzant les relacions definides per aquesta equació, es pot determinar el coeficient de difusió de les espècies electroactives. Els gràfics i_p vs. $\nu^{1/2}$ proporcionen informació dels processos superficials redox. Així, el pendent d'aquesta recta és una estimació del coeficient de difusió dels ions ferricianur. Es pot estimar el potencial formal a partir de la següent equació:

$$E^0 = \frac{1}{2}(E_{pc} + E_{pa}) \quad (6)$$

En un voltammograma reversible, tant els pics d'oxidació com de reducció apareixen de forma simètrica respecte de l'eix de potencial, tenen un potencial de pic similar. Si el procés de reducció és reversible químicament i electroquímicament, la diferència entre els potencials anòdics i catòdics, denominada separació pic a pic (ΔE_p), és $56.5/n$ mV a 25°C ($2.22RT/nF$), i la semiamplada 59 mV. Centrant-se en la intensitat, els parells reversibles es caracteritzen per $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$. Finalment, la intensitat i el potencial de pic són independents de la velocitat d'escombratge.

Per contra, molts processos redox observats per voltametria cíclica són quasi reversibles o no reversibles. Aquesta irreversibilitat està indicada per $i_{pa}/i_{pc} \neq 1$. ΔE_p també augmenta amb un augment de la velocitat d'escombratge. Els pics individuals són de grandària reduïda i estan bastant separats. La intensitat de pic disminueix en general a mesura que la transferència d'electrons es fa més lenta. El pic també es fa menys pronunciat que el del cas reversible. A més, els sistemes totalment irreversibles es caracteritzen per un canvi del potencial de pic amb la velocitat d'escombratge. Això és degut al fet que les velocitats de transferència d'electrons interfacials són més lentes que les velocitats de transport de massa cap a i allunyant-se de l'elèctrode.

Nota: sovint els processos electroquímics reversibles on les transferències d'electrons són ràpides, i els processos segueixen l'equació de Nernst, es coneixen com a Nernstians.

2. Procediment Experimental

2.1 Dissolucions

- Dissolució de KCl 1 M
- Dissolució de K_3 0.17 M
- Dissolució de K_4 0.25 M

- Dissolució de NH_3 10% (dissolució de neteja dels elèctrodes)

2.2 Determinació potenciomètrica del potencial formal, E°

Les mesures potenciomètriques es fan utilitzant un matràs de fons redó de quatre boques. Per a fer l'assaig, introduïu els elèctrodes —de treball (Pt, 1 cm de diàmetre) i de referència (Ag/AgCl)— i ompliu el matràs amb 25 mL de KCl 1M i 5 mL de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,17M fins que els extrems dels elèctrodes siguin immersos. S'insereix la vareta agitadora de vidre a la tercera boca i es reserva la quarta per fer successives addicions d'1 ml de $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.25M.

Quan es faça la primera addició de ferrocianur de potassi, afegiu la vareta agitadora i agiteu la dissolució de manera que hi haja una homogeneïtat de concentració des de la superfície de l'elèctrode fins al si de la dissolució. Aleshores, la f.e.m. es mesura per triplicat. El potenciòmetre està preparat per a aquest objectiu prement el botó mV tres vegades (sense agitar la solució) i prenent la mesura quan s'haja estabilitzat la seua lectura. L'operació es completa quan s'afegeixen 8 ml de ferrocianur potàssic.

El potencial formal, E° , es determina a partir de la llei empírica de Nernst, fent la gràfica de la f.e.m. respecte a $\ln ([\text{ferrocianur}]/[\text{ferricianur}])$. Nota: cal mesurar prèviament la temperatura de la dissolució.

2.3 Determinació voltamètrica del coeficient de difusió, D.

a) Preparació de la cel·la



- Netegeu l'elèctrode de treball (elèctrode de disc de Pt): aboqueu la dissolució d'amoniac del 10% en el vas de precipitats i submergiu la secció de l'elèctrode que necessite neteja. Remulleu l'elèctrode durant uns minuts i esbandiu-lo bé amb aigua destil·lada per a eliminar tots els rastres de la dissolució de neteja.
- Afegiu 25 ml de KCl 1M i 0,5 mL de ferricianur 0,17 M al matràs de fons redó de quatre boques. Homogeneïtzeu la dissolució.
- Introduïu l'elèctrode de referència, l'elèctrode de treball de disc de Pt i l'elèctrode auxiliar de fil de Pt al matràs de fons redó de quatre boques.

b) Connexió de la cel·la de tres elèctrodes al potenciòstat

Els cables de connexió i els elèctrodes estan etiquetats. Connecteu l'elèctrode de referència Ag/AgCl (3M KCl) al cable blau, l'elèctrode de treball de disc de Pt al cable vermell i l'elèctrode auxiliar de fil de Pt al cable blanc.



c) Realització d'assaigs voltamètrics

S'han de córrer els voltammogrames a un interval de velocitats d'escombratge:

- Connecteu el potenciòstat portàtil μStat 400, Metrohm-DropSens, prement el botó blau. S'encén un pilot verd.
- Enceneu l'ordinador.
- Executeu *Dropview*.
- Connecteu el programari amb el dispositiu fent clic en 
- Cliqueu en *New Method* 
- Seccioneu *Cyclic Voltametry*

Introduïu els paràmetres d'execució:

Ebegin (V): 0.6 (potencial inicial)
Evtx1 (V): -0.1 (potencial de canvi)
Evtx2 (V): 0.6 (segon potencial de canvi, si no existeix, és igual al potencial inicial)
Estep: 0.002 (pas de potencial, 2 mV)
Srate (V/s): 0.5 (velocitat d'escombratge)
Nscans: 10

- g) El voltammograma es pot iniciar, aturar o reiniciar amb 
- h) Si cal, seleccioneu l'escala automàtica o manual polsant 
- i) Les gràfiques es guarden en el menú *File, Save visible curves*
- j) Realitzeu diversos experiments de voltamperometria cíclica a velocitats d'escombratge de 0.4 a 0.06 V s⁻¹: 0.4 V s⁻¹, 0.3 V s⁻¹, 0.25 V s⁻¹, 0.2 V s⁻¹, 0.15 V s⁻¹, 0.1 V s⁻¹, 0.06 V s⁻¹
- k) Copieu tots els fitxers en un llapis de memòria o disc dur extern per a un ús posterior.
- l) Seleccioneu la pestanya *Curves*. Es fa la gràfica dels escombratges fets.
- m) Seleccioneu la pestanya *Measurements*. L'anàlisi electroquímica quantitativa es fa fent clic en



d) Neteja d'elèctrodes

Finalment, introduïu els elèctrodes de disc de Pt en un vas de precipitats amb una dissolució d'amoniac al 10%.

3. Càlculs i resultats

- Deriveu el potencial redox formal de la parella Ferricyanide/Ferrocyanide a partir de les dades potenciomètriques.
- Mesureu el potencial i les intensitats dels pics anòdic i catòdic i els seus respectius potencials de semipic a les diferents velocitats d'escombratge. Deriveu el potencial formal a partir del E_{pc} i el E_{pa} .
- Avaluar la reversibilitat electroquímica del sistema
- Feu la gràfica de la dependència de la intensitat de pic amb la velocitat d'escombratge ($v^{1/2}$) i estimeu el coeficient de difusió dels ions ferricianur en una dissolució aquosa de clorur de potassi (equació de *Randles-Sevcik*, eq.(4))

4. Preguntes

4.1 Preguntes preliminars

- Cerqueu informació sobre la voltametria cíclica i la cronoamperometria.
- Cerqueu informació sobre la parella redox ferricianur/ferrocianur.
Quin és el coeficient de difusió dels ions ferricianur en una dissolució aquosa de clorur de potassi?
Quin és el potencial formal redox d'aquesta parella?

4.2 Preguntes postlaboratori

1. Expliqueu l'estructura i el comportament electroquímic de l'elèctrode de referència AgCl/Ag/xM KCl.

Per què es considera un elèctrode de referència?

2. De què depèn el pendent i l'ordenada en l'origen de la recta potenciomètrica?
3. Per què s'afegeix KCl en les dissolucions de ferricianur/ferrocianur?
4. Es podria obtenir el potencial formal de la parella ferricianur/ferrocianur a partir de les dades de voltametria?
5. Valora les possibilitats que la voltametria cíclica i la potenciometria ofereixen com a tècniques d'anàlisi quantitatives i qualitatives. Quins paràmetres interessarien en cada cas?
6. Per què cal restar la línia de base abans que s'execute l'anàlisi del pic voltamètric?
7. Per què hi ha pics en un voltammograma cíclic?
8. En voltametria cíclica, es pot perdre la reversibilitat a mesura que augmenta la velocitat d'escombratge?
9. La caiguda òhmica és una variació de potencial deguda a la resistència de la dissolució; és a dir, la diferència de potencial necessària per a moure ions a través de la dissolució. Amb la llei d'Ohm, es pot calcular que aquesta caiguda és igual al producte del corrent i la resistència no compensada. D'acord amb això, la caiguda òhmica influeix en la forma dels voltammogrames?

Apèndix A. Material

Material compartit:

- Un termòmetre
- Dos potenciòstats portàtils μ Stat 400, Metrohm-DropSens
- Dos potenciòmetres (mil·livoltímetres)
- Dos ordinadors personals connectats a la xarxa

Material:

- Un matràs de fons redó de quatre boques
- Una vareta de vidre
- Una pipeta graduada d'1 mL, una pipeta volumètrica de 5 mL i una pipeta volumètrica de 25 mL
- Un elèctrode de referència Ag/AgCl (3M KCl)
- Un elèctrode de disc de Pt (1 cm de diàmetre)
- Un elèctrode auxiliar de fil de Pt

Productes (prèviament preparats):

- KCl 1 M
- $K_3[Fe(CN)_6]$ 0.17 M
- $K_4[Fe(CN)_6]$ 0.25 M
- NH_3 10 % (dissolució de neteja d'elèctrodes)

Referències

- [1] V.S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*; 2a ed.; Wiley-Interscience, 2005.
- [2] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; 2a ed.; Wiley, 2000.
- [3] Van Benschoten, J. J.; Lewis, J. Y.; Heineman, W. R.; Roston, D. A.; Kissinger, P. T. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60, 772.
- [4] Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60, 702.
- [5] Mabbott, G. A. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60, 697.
- [6] P. Rieger, *Electrochemistry - Second Edition*; 2a ed.; Springer, 1993.
- [7] H.A. Strobel, H. A.; Heineman, W. R. *Chemical Instrumentation: A Systematic Approach*; 3a ed.; Wiley-Interscience, 1989.

PRACTICA 3: ESPECTROSCÒPIA DE FLUORESCÈNCIA

Objectius. La pràctica es divideix en dues parts. En la primera, s'enregistraran els espectres d'absorció, de fluorescència i d'excitació d'un conjunt de colorants orgànics. La intensitat de l'emissió fluorescent es relacionarà amb l'estructura molecular dels colorants. En la segona part s'estudiarà el procés de desactivació bimolecular (*quenching*) de l'emissió fluorescent de la molècula de riboflavina pels ions iodur, I⁻.

Conceptes relacionats:

Espectroscòpia electrònica, estats excitats (singlet, triplet), processos fotofísics, cinètica fotoquímica.

Actualització: 2019

PART I. Efecte de l'estructura molecular en la capacitat fluorescent dels colorants

1. Introducció

L'objectiu d'aquesta pràctica és obtenir l'espectre de fluorescència d'una sèrie de colorants de la mateixa família i relacionar la intensitat de fluorescència amb l'estructura molecular.

La probabilitat (constant de velocitat) dels processos de desactivació d'estats electrònics excitats és controlada per una sèrie d'aspectes relacionats amb l'estructura molecular. Així, la constant de velocitat fluorescent és governada fonamentalment pel moment dipolar de transició entre els estats, i per tant està relacionada directament amb la probabilitat d'absorció. L'encreuament intersistema, que suposa un canvi de multiplicitat, depèn en gran manera de la interacció spin-òrbita, la qual és afavorida per la presència d'àtoms pesats. El procés de conversió interna, transició no radiativa entre estats electrònics de la mateixa multiplicitat, és induït pels termes d'acoblament electrònic menyspreats en l'aproximació de Born-Oppenheimer. Aquest procés va seguir de la relaxació vibracional fins al nivell vibracional més baix de l'estat electrònic.

En aquesta part de la pràctica s'avalua la intensitat de fluorescència de la fluoresceïna i d'una sèrie dels seus derivats halogenats així com de la fenolftaleïna. En el laboratori es registren els espectres d'absorció, fluorescència i excitació (en aquest ordre) de tots. S'analitzaran les diferències observades entre els espectres d'absorció i excitació, considerant factors instrumentals. Es discutirà la capacitat fluorescent dels colorants sobre la base dels processos de conversió interna (rigidesa / flexibilitat de les molècules) i d'encreuament intersistema (àtoms pesants).

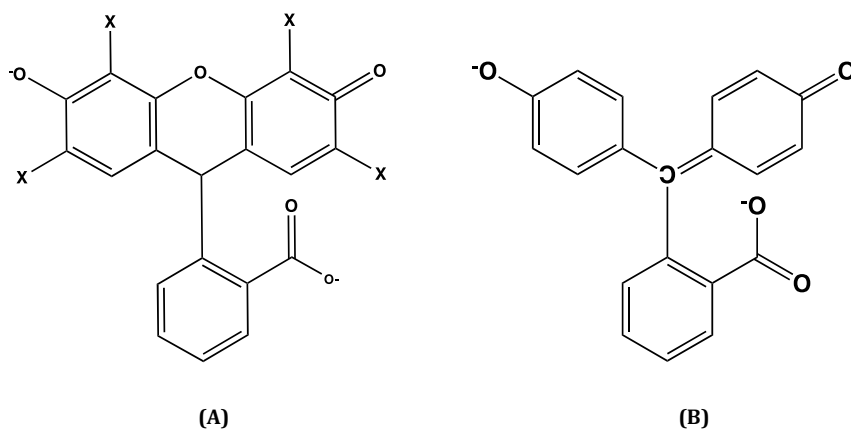


Figura 1: Estructures moleculars de: (A) Fluoresceïna (X=H), Eosina (X=Br) i Eritrosina (X=I). (B) Fenolftaleïna.

2. Experimental

2.1. Dissolucions (comuns):

En cas de no estar preparades les dissolucions dels colorants, prepareu 1 L d'una dissolució M dels següents compostos utilitzant com a dissolvent NaOH 0.01M (pH = 12) que cal preparar:

- Fluoresceïna (7 mg/L a pH=12) Mr = 332.32 C₂₀H₁₂O₅.
- Eosina groguenca (14 mg/L a pH=12) Mr = 691.86 C₂₀H₆Br₄Na₂O₅.
- Eritrosina B (18 mg/L a pH=12) Mr = 879.92 C₂₀H₆I₄Na₂O₅.
- Fenolftaleïna (20 mg/L dissolució hidroalcohòlica. Aquesta dissolució és incolora.) Mr = 318.33 (). Atenció!: Per a realitzar els espectres (d'absorció i d'emissió) de fenolftaleïna, cal introduir en la cubeta 2/3 de la dissolució incolora i acabar de reomplir amb dissolvent 0.01M de NaOH (comptagotes), observant l'intens color violeta. Mesureu l'espectre immediatament. (Recordeu la pràctica de LabQF-I, *Decoloració de la fenolftaleïna en medi bàsic*).

Dissolució per a diluir els colorants:

- 500 mL dissolució de NaOH 0.01 M

NOTA: Cal diluir en un factor 1/100 aquestes dissolucions per a registrar els espectres d'emissió. Per a això pipetegeu 1 ml de cada dissolució i aforeu-ho a 100 mL en un matràs utilitzant la dissolució de NaOH 0.01 M com a dissolvent. Els espectres d'absorció es registren a partir de les dissolucions mare (sense diluir).

2.2. Procediment experimental

1. Registreu els espectres d'absorció de totes les molècules entre 250 i 700 nm utilitzant les dissolucions mare corresponents.
2. Registreu els espectres de fluorescència fins a 700 nm utilitzant com a longitud d'ona d'excitació un valor entre 10 i 15 nm menor que la del màxim d'absorció més desplaçat cap al vermell obtingut en l'apartat anterior.
3. Registreu l'espectre d'excitació entre 250 i 700 nm utilitzant com a longitud d'ona d'emissió aquella del màxim de fluorescència obtinguda en l'apartat anterior.
4. Superposeu els espectres d'excitació i de fluorescència per a cada substància. Superposeu els espectres de fluorescència dels tres colorants.
5. Repetiu l'espectre de fluorescència utilitzant una longitud d'ona d'excitació d'un màxim de menor longitud d'ona que l'utilitzat en l'apartat (2) per a validar el compliment de la regla de *Kasha*.

NOTA: En sistemes l'emissió dels quals siga molt petita o fins i tot nul·la, la fluorescència de la mostra pot estar afectada per la fluorescència de possibles impureses (provinents de la mostra, del dissolvent, i/o d'una mostra anterior). També és possible que aparega senyal Raman del dissolvent; recordeu que la posició d'un senyal Raman depèn de la longitud d'ona d'excitació.

3. Anàlisi de resultats i discussió

1. Calculeu el desplaçament Stokes, en cm^{-1} , entre els senyals d'absorció i fluorescència.
2. Per a cadascun dels colorants, compareu el seu espectre d'excitació i d'absorció (forma i posició dels màxims, especialment).
3. Comenteu per què la banda de fluorescència està situada a majors longituds d'ona que la banda d'absorció. Ocorre igual en qualsevol sistema?
4. Correlacioneu la capacitat fluorescent dels colorants amb la seua estructura molecular i discutiu les diferències.
5. Expliqueu si es compleix o no la regla de Kasha en els colorants estudiats.
6. Com pot distingir-se una emissió fluorescent d'un senyal Raman?

PART II. Transferència d'energia de molècules excitades de riboflavina. Equació de Stern-Volmer

1. Objectius

Aquest experiment tracta de demostrar la transferència d'energia d'una molècula excitada (riboflavina) a una altra no excitada (KI).

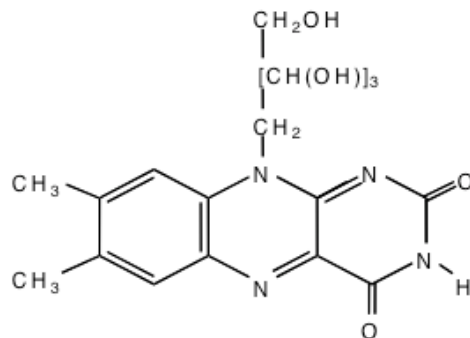
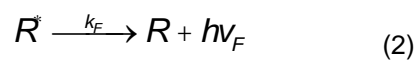


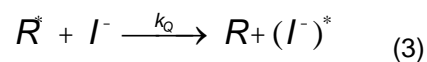
Figura 2: Molècula de Riboflavina

2. Introducció i fonaments teòrics

Quan la riboflavina, que representarem per R, absorbeix un fotó de llum i es converteix en molècula excitada, R* (reacció 1), un camí favorable per a la tornada a l'estat fonamental és l'emissió d'un fotó o fluorescència (reacció 2).



En presència de l'ió I⁻, la riboflavina pot tornar a l'estat fonamental per transferència d'energia al I⁻, reacció (3), no emetent un fotó (*quenching*).



En una dissolució amb riboflavina i I⁻ la intensitat de la fluorescència, que representem per I, es pot considerar d'aquesta manera: si la molècula de riboflavina excitada no col·lideix amb els ions I⁻, la major part de les molècules emeten un fotó. Si col·lideixen amb algun I⁻, es desactivaran per emissió no fòtonica.

La competència entre tots dos processos, fluorescència d'emissió i *quenching* de fluorescència, serà dependent:

1. Del temps de vida mitjana de l'estat excitat (τ). A major durada de la molècula de riboflavina en l'estat excitat, més s'afavorirà la reacció (3) abans que la (2).

- Del nombre de col·lisions efectuades. Això estarà relacionat amb les concentracions de riboflavina i I⁻.
- De l'eficàcia (ϕ) de I⁻ com a esmorteïdor. (No totes les col·lisions són efectives donant transferència d'energia).

El quocient entre la fluorescència no esmorteïda (I_F^0) i la fluorescència esmorteïda (I_F) està relacionada amb aquestes variables mitjançant l'equació de Stern-Volmer:

$$\frac{I_F^0}{I_F} = 1 + k_Q \cdot \tau \cdot [Q] \quad (4)$$

on $[Q]$ és la concentració d'esmorteïdor, en aquest cas la de l'ió I⁻.

3. Procediment experimental

Prepareu les següents dissolucions (compartides):

- 500 mL de mononucleòtid de flavina M.
- 200 mL de KI 0.1 M

Prepareu a continuació cadascuna de les dissolucions indicades en la taula en matrassos aforats de 25 mL. Cada dissolució tindrà la mateixa concentració de riboflavina en presència de concentracions variables de KI.

Mesureu la fluorescència de cadascuna de les dissolucions utilitzant la longitud d'ona del màxim d'absorció -15 nm (450 nm) com a longitud d'ona d'excitació, així com l'àrea de la banda d'emissió.

NOTA: En funció de l'espectrofluorímetre que s'utilitze caldrà o no diluir (factor 1/10) la dissolució mare de riboflavina.

Dissolució	v/mL (R)	v/mL (KI)	Àrea banda
1	2.0	0.0	
2	2.0	1.0	
3	2.0	2.0	
4	2.0	3.0	
5	2.0	4.0	
6	2.0	5.0	

4. Qüestions

- Deduïu l'equació de Stern-Volmer (equació 4).
- Estimeu un valor per a la constant de *quenching*, k_Q , suposant que la reacció (3) està controlada per difusió.
- Representeu el quocient $\frac{I_F^0}{I_F}$ tenint en compte la lectura de fluorescència per a cada dissolució, enfront de la concentració de KI.

4. Realitzeu la mateixa representació però amb la relació d'àrees de la banda d'emissió.

5. Estimeu el valor del temps de vida mitjana de fluorescència de la riboflavina i la constant de velocitat fluorescent, k_F .

Material i aparells

Material per parella:

- 4 Matrassos aforats de 100 ml.
- 5 Vasos de precipitats de 50 ml.
- 4 Pipetes d'1 ml
- 1 Pipeta de 2 ml.
- 1 Pipeta graduada de 5 ml.
- 6 Matrassos aforats de 25 ml.

Material per taula:

- 1 Matràs aforat de 200 ml.
- 1 Matràs aforat de 500 ml.
- 2 Vasos de precipitats de 100 ml.

Aparells

- Espectrofluorímetre.
- Espectrofotòmetre d'absorció.

Reactius:

- Colorants: Fluoresceïna, eritrosina B, eosina groguenca, fenolftaleïna.
- Riboflavina monofostat.
- KI.
- NaOH.

Referències

- [1] J. Bertrán i J. Núñez. *Química Física*. Ariel Ciència, 2004.
- [2] Ira N. Levine. *Físicoquímica*. Madrid: McGraw-Hill, 2004.
- [3] M. Díaz Peña i A. Roig. *Química Física*, volum 2. Alahambra Universidad, 1972.
- [4] A. Requena i J. Zúñiga. *Espectroscopia*. Pearson Educación, 2003.
- [5] N.J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin Cummings, 1978.
- [6] N.J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books, 1991.
- [7] B. Valeur. *Molecular Fluorescence*. Wiley-VCH, 2001.

PRÀCTICA 4: DETERMINACIÓ DE LA TENSIÓ SUPERFICIAL DE MESCLES HIDROETANÒLIQUES PEL MÈTODE DE DU NOUY

Objectius. La pràctica té com a objectius:

- La determinació de la tensió superficial (γ) de mescles binàries etanol-aigua.
- Establir una equació per a la variació de γ amb la concentració d'etanol en dissolucions aquoses.
- Determinació aproximada de l'excés superficial d'etanol i de l'àrea mitjana d'una molècula superficial.

Actualització: 2019-2020

1. Introducció

L'energia molecular mitjana de les molècules localitzades en la superfície d'un líquid és diferent de l'energia de les molècules situades en el si de la fase líquida. *Per a les molècules superficials la resultant de les forces atractives no és nul·la i està dirigida perpendicularment a la superfície cap a l'interior del líquid.* Experimentalment s'ha comprovat que per a augmentar la superfície d'un líquid cal fer un treball, el qual és proporcional a l'increment de l'àrea superficial:

$$dW = \gamma dA \quad (1)$$

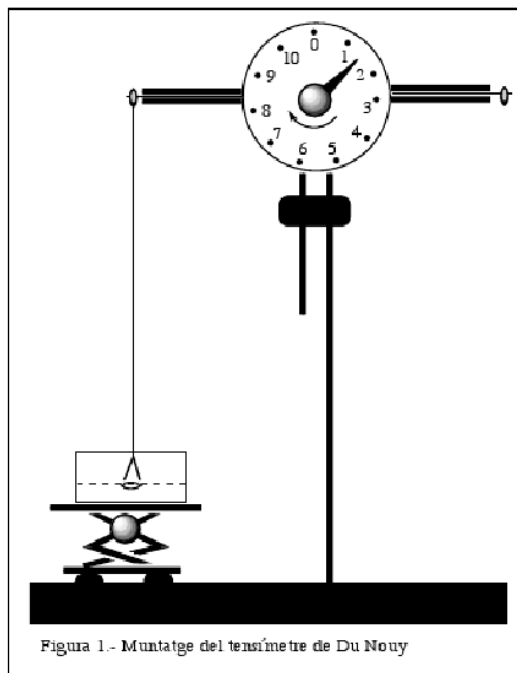
El coeficient γ és la tensió superficial del líquid, i és sempre positiva i independent de l'àrea A . D'acord amb l'equació 1 la tensió superficial es pot mesurar com el treball realitzat per unitat d'àrea (J m^{-2}), la qual cosa és equivalent a mesurar la força per unitat de longitud (N m^{-1}):

$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (2)$$

En el mètode de Du Nouy, s'utilitza un dinamòmetre de torsió per a mesurar la força necessària per a separar un anell metàl·lic de la superfície d'un líquid. La força és exercida contra la tensió superficial del líquid i actua al llarg de la circumferència de l'anell. En l'equació 2, la longitud és igual al doble de la circumferència de l'anell, ja que el líquid està en contacte tant amb l'interior com amb l'exterior de l'anell: $l = 2 \times 2\pi r$. Aquest mètode requereix un factor de correcció empíric, f , per a tenir en compte la forma del líquid elevat i el gruix de l'anell. Amb totes aquestes consideracions podem escriure:

$$\gamma = f \frac{F}{4\pi r} \quad (3)$$

El diàmetre de l'anell metàl·lic utilitzat és $2r = 19.65 \text{ mm}$.



2. Procediment experimental

1. En la figura 1 es mostra el dispositiu utilitzat en el mètode de Du Nouy. L'anell de mesura ha d'estar escrupolosament net. Per tant, mantenint l'anell sempre per la forquilla, primer el netegeu amb alcohol per a desengreixar-lo i després es renta amb aigua destil·lada i s'eixuga. Aquesta operació ha de fer-se amb molta cura, ja que la soldadura entre l'anell i la forquilla és molt fràgil i pot trencar-se amb facilitat.

L'anell es penja del braç esquerre del dinamòmetre de torsió mitjançant un fil de seda que es nuga a la forquilla de l'anell. El dinamòmetre es calibra (ajust a zero) situant l'indicador de l'escala en la posició "0" i el pes de l'anell es compensa amb el **botó d'ajust** (situat en la part posterior de l'escala de mesura) de manera que el braç de la balança reste en la **zona blanca** entre les marques. En aquesta posició el braç està **anivellat**.

Per a fer el mesurament es procedeix de la següent manera. El líquid en investigació s'aboca en la cubeta de vidre prèviament netejada. La cubeta se situa sobre la plataforma mòbil, la qual s'eleva fins que l'anell se submergeix en el líquid i s'anivella el braç girant l'indicador de l'escala del dinamòmetre cap a la dreta. Llavors, girem molt lentament l'indicador de l'escala cap a la dreta i al mateix temps abaixem l'altura de la plataforma de manera que el braç es mantinga contínuament anivellat (zona blanca entre les marques). En l'instant que l'anell s'allibera de la superfície líquida, es registra la lectura en l'escala del dinamòmetre que correspon a la força de separació en mN.

2. Utilitzant la tècnica descrita en l'apartat anterior, duem a terme una sèrie d'experiències per a determinar la tensió superficial de diferents mescles etanol-aigua a temperatura ambient. A partir d'aigua destil·lada, s'afegeixen successivament diferents volums d'etanol absolut a fi d'aconseguir les mescles tal com s'indica en la taula (SÈRIE 1). En una segona sèrie d'experiències es repeteix l'operació però partint d'etanol i afegint-hi aigua (SÈRIE 2). És convenient repetir tres vegades cada mesurament.

3. Mesureu la temperatura de les mescles.

Taula 1. Volums d'etanol i d'aigua en les sèries de mescles que s'han de fer.

SÈRIE 1: 100 mL d'aigua afegint x mL d'etanol		
Mesura	x mL d'etanol	
1	-	
2	+1	
3	+1	
4	+1	
5	+1	
6	+1	
7	+1	
8	+1	
9	+1	
10	+1	
11	+1	
12	+5	
13	+5	
14	+20	
15	+20	
16	+20	
17	+20	
SÈRIE 2: 100 mL d'etanol afegint x mL d'aigua		
Mesura	x mL d'aigua	
1	-	
2	+25	
3	+25	
4	+25	
5	+25	

3. Qüestions prèvies

1. Cerqueu en la bibliografia el valor de la tensió superficial de l'aigua i de l'etanol absolut entre 20 i 30 °C.
2. Cerqueu en la bibliografia el valor de la densitat de les dissolucions d'aigua i d'etanol absolut entre 20 i 30 °C.

Suggeriment: Podeu entrar al ChemNetBase mitjançant connexió per VPN si us connecteu des de fora de la UVEG.

4. Qüestions postlaboratori

1. Calculeu el valor del factor de correcció f a partir de la tensió superficial de l'aigua per a la sèrie 1 i de l'etanol absolut per a la sèrie 2 a la temperatura de la dissolució. Calculeu la tensió superficial de les mescles de les dues sèries d'experiències emprant l'equació (3).
2. Representeu γ enfront de la fracció volumètrica (recordeu que els volums d'aigua i etanol no són additius) i de la fracció massica d'etanol. Compareu ambdues gràfiques.
3. Calculeu la concentració molar (c_2) d'etanol en cadascuna de les mescles i representeu la gràfica de γ respecte a c_2 i, sols per a les dissolucions més **diluides**, trobeu la funció que millor s'ajuste als resultats obtinguts.
4. L'equació empírica de **Szyszkowsky** dona la tensió superficial de dissolucions aquoses diluïdes de compostos orgànics com a:

$$\gamma = \gamma_0 - \alpha \ln(1 + \beta c_2) \quad (4)$$

o equivalentment

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_\infty \ln(1 + Kc_2) \quad (5)$$

on γ_0 és la tensió superficial de l'aigua pura, la concentració del solut; T la temperatura, K la constant d'equilibri entre etanol en dissolució i etanol adsorbit en la superfície i Γ_∞ és la concentració superficial d'excés màxima d'etanol en la interfase (nombre màxim de molècules per unitat de superfície). α i β són, doncs, constants característiques del compost orgànic.

Comproveu si els valors de γ obtinguts s'ajusten a aquest tipus d'equació 4, i si escau, determineu els millors valors de α i β per a l'etanol; a partir d'aquests, mitjançant l'equació 5, determineu els valors de K i Γ_∞ per l'etanol.

5. En el supòsit que les mescles hidroetanòliques es comporten com a dissolucions ideals, calculeu per algunes de les mescles la concentració superficial d'excés d'etanol (Γ) i l'àrea mitjana ocupada per una molècula d'etanol en la superfície (σ).

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (6)$$

$$\sigma = \frac{1}{\Gamma \cdot N_A} \quad (7)$$

Recordeu que la isoterma d'adsorció (relativa) de Gibbs és:

$$\Gamma = \frac{n_2^\sigma}{A} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T \quad (8)$$

i que per a dissolucions ideals, el potencial químic del solut, μ_2 , és expressat per:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln c_2 \quad (9)$$

En l'equació 8, n_2^σ és el nombre de mols de solut adsorbits en la superfície d'àrea A . Per tant, Γ es defineix com la concentració superficial d'excés. (De vegades, Γ s'escriu com a Γ_{21}).

6. En el model d'adsorció de Langmuir es considera que l'equilibri d'adsorció d'una espècie sobre una superfície de qualsevol naturalesa (gasos sobre sòlids o soluts tensioactius en interfases fluides) resulta del balanç de dos processos cinètics competitiu: adsorció i desorció. Suposant que ambdós processos segueixen cinètiques de primer ordre, s'obté la isoterma d'adsorció de Langmuir:

$$K = \frac{\theta}{c_2(1-\theta)} \quad (10)$$

on K és la constant d'equilibri adsorció-desorció, c_2 és la concentració del solut en la dissolució i θ és la fracció de molècules adsorbides en la superfície, que es defineix com el quocient entre el nombre de molècules adsorbides en la superfície (N) i el màxim nombre de molècules que poden ser adsorbides (N_∞):

$$\theta = \frac{N}{N_\infty} = \frac{NA}{N_\infty A} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \quad (11)$$

Comproveu que la substitució de l'equació 11 en la isoterma d'adsorció de Langmuir (equació 10) resulta en l'equació 6.

Comproveu que combinant les isoterms d'adsorció de Gibbs i de Langmuir s'obté una equació, l'equació d'estat de Langmuir (equació 5), que és equivalent a l'equació empírica de Szyszkowsky i, per tant, les constants en l'equació 4 són $\beta=K$ i $\alpha = RT \cdot \Gamma_\infty$.

7. Algunes substàncies adsorbides en la interfase responen a una equació d'estat anàloga a la d'un gas ideal en dues dimensions ($p=cRT$):

$$\pi = \Gamma RT \quad (12)$$

on Γ és la concentració superficial i $\pi = \gamma_0 - \gamma$ és la pressió superficial (força per unitat de longitud). Represente π enfront de Γ_{ideal} i Γ_{real} i comproveu si en el cas de l'etanol es compleix aquesta equació d'estat (12) i, en qualsevol cas, senyaleu en quina regió hauria de complir-se millor.

$$\Gamma_{\text{ideal}} = \frac{\pi}{R \cdot T} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{R \cdot T} \quad (13)$$

$$\Gamma_{\text{real}} = \Gamma_\infty \cdot \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (14)$$

Material

Material per parella:

- 1 cristal·litzador de vidre 500 mL.
- Pipetes d'1 i 5 mL.
- 1 vas de precipitats de 100 mL.
- 1 muntatge de dinamòmetre de torsió amb plataforma mòbil.
- 1 anell per a la mesura de la tensió superficial.

Material compartit:

- 1 termòmetre.
- 4 buretes de 50 mL amb dipòsit.

Productes:

- Aigua destil·lada.
- Etanol absolut.

Referències

- [1] G.W. Castellan. Físicoquímica. Addison-Wesley.
- [2] W.J. Moore. Química Física, vol. I. Urmo, Bilbao, 1978.
- [3] M. Díaz-Peña, A. Roig-Muntaner. Química Física, vol. 2. Alahambra Universidad, Madrid, 1984.
- [4] J. Bertrán, J. Núñez-Delgado. Química Física. Ariel Ciencia, 2002, cap. 48, págs. 1177-82.
- [5] E.R. Boyko, J.F. Belliveua. *J. Chem. Educ.*, 63:671-672, 1986.

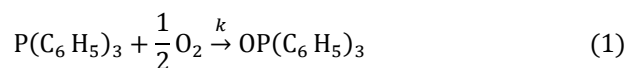
PRÀCTICA 5: ESTUDI CINÈTIC DE L'OXIDACIÓ FOTOQUÍMICA DE LA TRIFENILFOSFINA

Objectius. La pràctica té com a objecte l'estudi cinètic de l'oxidació fotoquímica de la trifenilfosfina en medi orgànic. La cinètica se segueix mesurant la fracció romanent d'aquest compost mitjançant la cromatografia HPLC de fase inversa. Les dades obtingudes permeten calcular l'ordre i la constant de velocitat de la reacció i discutir la viabilitat del mecanisme de reacció proposat.

Actualització: 2019-2020

1. Introducció

La trifenilfosfina, $P(C_6H_5)_3$, és un compost organofosforat que és oxidat per l'oxigen segons l'equació estequiomètrica:



L'oxidació transcorre amb lentitud en la foscor a temperatura ambient, per la qual cosa és possible preparar dissolucions de $P(C_6H_5)_3$ estables a l'aire. Això no obstant, l'oxidació procedeix amb relativa rapidesa quan s'il·lumina les dissolucions amb r.e.m. de longitud d'ona compresa entre 230-300 nm. La reacció progressa amb major velocitat com més alta és la intensitat d'il·luminació, I_0 , a la qual és sotmesa la dissolució.

1.1. Determinació de velocitat de reacció

La velocitat de reacció pot expressar-se mitjançant l'equació (2). Aquesta indica que la velocitat específica, k , és una funció de la intensitat de la radiació amb què s'il·lumina la mostra i de la quantitat d'oxigen dissolt en el dissolvent orgànic, $[O_2]$. Com que el reactor està agitat i obert a l'atmosfera, considerarem que la concentració d'oxigen roman constant en el dissolvent. En conseqüència, l'equació cinètica serà del tipus donat per l'últim membre de l'equació (2). Els objectius de la pràctica són mesurar l'ordre de reacció respecte de la concentració de $P(C_6H_5)_3$, n , i el valor de la velocitat específica, k .

$$\frac{d[P(C_6H_5)_3]}{dt} = k(f([O_2] I_0) [P(C_6H_5)_3]^n) = k[P(C_6H_5)_3]^n \quad (2)$$

L'equació (2) pot reescriure's en funció de la fracció molar romanent de trifenilfosfina, $\alpha = \frac{[P(C_6H_5)_3]}{[P(C_6H_5)_3]_0}$, vegeu l'equació (3), per la qual cosa la cinètica pot seguir-se mitjançant la determinació de la concentració de $P(C_6H_5)_3$ romanent en alíquotes de la mescla de reacció extretes a intervals regulars del matràs de reacció.

$$-\frac{d\alpha}{dt} = (k [P(C_6H_5)_3]_0^{n-1}) \alpha^n = k^* \alpha^n \quad (3)$$

La determinació de la fracció α es realitzarà utilitzant la tècnica *cromatogràfica de fase inversa* que permet analitzar els components de la mescla de reacció. Cada component apareix com un "pic" en el cromatograma, i la seua concentració és directament proporcional a l'àrea del pic, A . Per a la $P(C_6H_5)_3$ es complirà que $A = \beta [P(C_6H_5)_3]$ ($\beta = \text{ct.}$), per la qual cosa la fracció α serà expressada per l'equació (4):

$$\alpha = \frac{[P(C_6H_5)_3]}{[P(C_6H_5)_3]_0} = \frac{\beta [P(C_6H_5)_3]}{\beta [P(C_6H_5)_3]_0} = \frac{A}{A_0} \quad (4)$$

2. Procediment experimental

2.1. Seguiment de la cinètica de la reacció

2.1.1. Dissolucions

Per cada parella, es prepararen 100 mL d'una dissolució de $P(C_6H_5)_3$ de concentració M utilitzant com a dissolvent CH_3CN de qualitat HPLC. Pel fet que el dissolvent està en contacte amb l'atmosfera se saturarà d'oxigen durant el procés de preparació. Una vegada preparada la dissolució mantingueu-la en la foscor.

2.1.2. Eluent

En cas de no estar preparat, es prepararà 1 L d'eluent mesclant en una botella neta i seca 0.9L de CH_3CN i 0.1L d'aigua destil·lada de qualitat mQ. La mescla es filtrarà a continuació utilitzant el Kitasato, la placa filtrant i la bomba de buit subministrats. Després de filtrar, mantingueu el buit en el Kitasato durant un parell de minuts. La filtració elimina les partícules sòlides que pogueren obstruir els circuits capil·lars del cromatògraf i elimina la major part de l'aire clos durant el procés de mescla. Per a acabar la desgasificació, transvaseu curosament el contingut del Kitasato a un matràs aforat d'1 L i introduïu el matràs en el bany d'ultrasons durant 15 min.

2.1.3. Muntatge del reactor fotoquímic

Com a reactor, utilitzarem el muntatge mostrat en la figura 1. Aquest consta d'un contenidor cilíndric de vidre rodejat d'una camisa per a la seua termostatació, en el qual es pot introduir en posició axial el sistema de refrigeració addicional (A) que envolta un cilindre de quars (C) que conté la llum (B), vegeu la figura 2.

La font d'il·luminació és un llum de H_2 , que es connecta a una font d'alta tensió (9, vegeu la figura (1)). La font es maneja amb dos interruptors: el d'alimentació, on, i el d'encesa del llum, start. *Aquests llums són perillosos perquè la radiació UV que emeten pot destruir de forma irreversible els teixits de la retina i causar ceguesa permanent*, per la qual cosa NO han d'encendre's mai si el reactor no està **perfectament aïllat lumínicament. Sempre que ens acostem al reactor haurem de protegir-nos la vista amb ulleres de protecció UV.**

Per a muntar el reactor fotoquímic cal seguir les instruccions que es donen a continuació:

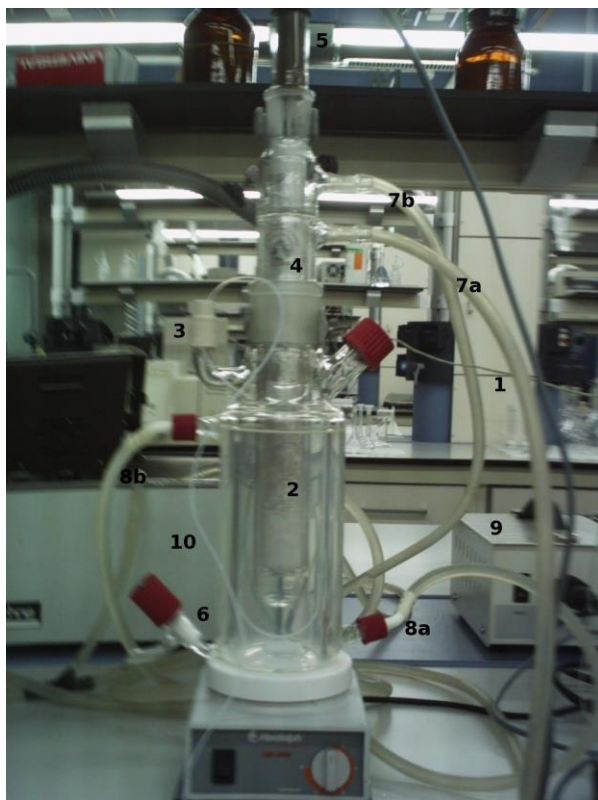


Figura 1: Reactor completament muntat: **1** Sensor del termoparell; **2** Cos central del reactor; **3** Boca d'admissió dels reactants; **4** Camisa de refrigeració del llum; **5** El llum en recipient de quars; **6** Clau per a la neteja del reactor; **7a,b** Circuit de refrigeració del llum; **8a,b** Circuit de refrigeració del cos del reactor; **9** Font d'alimentació del llum; **10** Tub de tefló de presa de mostra; **11** Boca d'admissió d'oxigen.

1. Assegureu-vos que la font d'alta tensió està desconnectada.
2. Netegeu el matràs amb uns quants mil·lilitres de CH_3CN i eixugueu-lo amb corrent d'aire.
3. Col·loqueu el reactor sobre l'agitador magnètic i introduïu un imant en el seu interior.
4. Assegureu la posició del reactor amb les pinces disposades a aquest efecte.
5. Introduïu el cilindre de quars C a través de la camisa de refrigeració del llum A.
6. Introduïu la camisa de refrigeració A a través de la boca del cos del reactor. Assegureu-vos que els esmerilats estan en ferm contacte per a evitar fugues de l'aigua que actua com a refrigerant.
7. Introduïu el llum B en el cilindre de quars C.
8. Connecteu els tubs de goma de la camisa de termostatació del reactor i els de la camisa de refrigeració del llum.

9. Introduïu el tub de presa de mostra, amb l'agulla de 9 mm muntada al final d'aquest, a través del septe i per la boca d'admissió de reactants 3.
10. Introduïu el termoparell a través de l'orifici 11.
11. Comproveu que l'agitador magnètic funciona abans de tancar el reactor.
12. Cobriu tot el muntatge, inclosa la base, amb paper d'alumini de manera que no pugui escapar radiació de l'interior del reactor (el paper d'alumini fa d'espill i permet il·luminar de manera homogènia la mescla de reacció; a més, evita la fuga de radiació UV cap al laboratori).
13. Connecteu el bany termostàtic a la temperatura de treball (20 °C) i enceneu el "dit fred".
14. Enceneu la font d'alta tensió polsant la tecla `on`.
15. Enceneu el llum polsant una vegada la tecla `start`.
16. Espereu que el termoparell marqui una temperatura constant.
17. Reserveu aproximadament 2 ml de la mescla de reacció en un vial i manteniu-la en la foscor. Introduïu la resta de la dissolució de $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ a través de la boca 3 del reactor utilitzant un embut. Assegureu-vos que tant el termoparell (1) com el tubet de presa de mostra 10 estan submergits prop del fons del matràs. **A partir d'aquest moment poseu el cronòmetre en marxa per a mesurar el temps de reacció.**
18. Connecteu l'agitador magnètic i assegureu-vos que agiteu de manera vigorosa la mescla de reacció trencant les petites bombolles d'aire en el si d'aquesta.

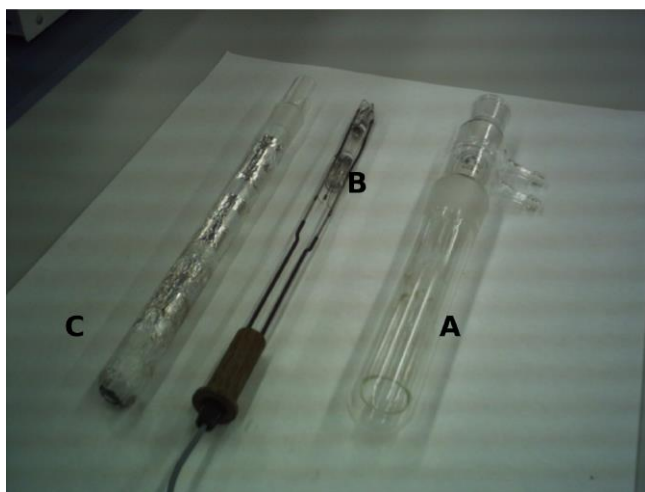


Figura 2: Elements del muntatge del llum d'hidrogen: **A** Camisa de refrigeració del llum; **B** Llum d'hidrogen; **C** Suport de quars per a introducció del llum en el bany de refrigeració de la camisa.

2.1.4. Presa de mostra

La presa de mostres es durà a terme cada 10-15 minuts. Les mostres s'extrauran del reactor seguint el procediment que s'exposa a continuació:

1. Connecteu la xeringa de 2.5 mL al tubet de presa de mostra.
2. Extraieu 0.5 mL del reactor i netegeu amb ells la xeringa.
3. Extraieu 1.0 mL de la mescla de reacció i reserve'ls en un vial net i sec disposat a aquest efecte. Anoteu, en aquest moment, les lectures del cronòmetre i del termòmetre digital.

2.2. Injecció de la mostra en el cromatògraf

Una vegada presa la mostra, s'ha de procedir a l'anàlisi cromatogràfica. Per a injectar la mostra, heu de seguir el procediment que es detalla a continuació:

1. Assegureu-vos que el cromatògraf estiga preparat per al registre del cromatograma.
2. Gireu el volant d'injecció fins a aconseguir la posició *load*.
3. Netegeu de la xeringa: Agafeu $\approx 25 \mu\text{L}$ de mostra i rebutgeu-ne el contingut. Repetiu el procés d'ompliment/buidatge quatre vegades més.
4. Amb la xeringa plena introduïu l'agulla per l'orifici d'injecció. Assegureu-vos que l'agulla arriba fins al fons i introduïu la dissolució en l'injector. Repetiu aquest procés dues vegades més.
5. Gireu el volant de l'injector a la posició *inject*.
6. Quan aparega el primer pic del cromatograma gireu novament el volant de l'injector a la posició *load* i retireu la xeringa de l'injector.

Cal tenir en compte les següents precaucions quan s'injecte la mostra: No injecteu la bombolla d'aire que queda al principi de l'èmbol i injecteu sempre una quantitat superior als 20 μL , la capacitat del circuit d'injecció ("loop").

2.3. Procediment general de mesurament

Es faran en l'ordre especificat les següents tasques per a dur a terme amb èxit la pràctica:

1. Poseu en marxa el detector UV100 (assegureu-vos que la longitud d'ona d'observació és igual a 265 nm).
2. Prepareu l'eluent segons el procediment de la secció (2.1.2).
3. Poseu en marxa la bomba cromatogràfica segons secció (B)
4. Prepareu les dissolucions de trifenilfosfina, vegeu secció (2.1.1).
5. Munteu el reactor fotoquímic, secció (2.1.3).

6. Agafeu una mostra de la mescla de reacció i realitzeu l'anàlisi cromatogràfica *abans* d'encendre el llum i guardeu aquesta mostra en la foscor.
7. Enceneu el llum i espereu que el termoparell marque una temperatura constant.
8. Introduïu la resta de la dissolució i poseu en marxa el cronòmetre.
9. Realitzeu l'anàlisi cromatogràfica de la mescla de reacció a intervals de 10-15 min durant almenys 2 h 30 min.
10. Analitzeu la concentració de $P(C_6H_5)_3$ en la mostra no irradiada.

3. Resultats

1. Calculeu l'àrea dels pics corresponents a la $P(C_6H_5)_3$ per a cada un dels cromatogrames. Utilitzeu per a això el programa AZUR.
2. Determineu la fracció α per a cada un dels temps de reacció a partir de l'àrea dels pics cromatogràfics de la $P(C_6H_5)_3$.
3. Calculeu $\ln \alpha$ i $(1/\alpha)$, per a cada un dels temps de reacció.
4. Determineu el valor de l'orde de reacció respecte de la $[P(C_6H_5)_3]$ i el valor de k^* amb el seu error a partir de la gràfica dels valors de α vs. temps. Calculeu el valor de k a partir del valor de k^* .
5. Determineu la quantitat de $P(C_6H_5)_3$ que es consumeix en la foscor a partir dels valors de les àrees de la mostra no irradiada.
6. Fent servir les qüestions postlaboratori discuteu els resultats obtinguts. Analitzeu la viabilitat del mecanisme de reacció proposat en la qüestió 5. Indiqueu les aproximacions considerades i relacioneu la k determinada experimentalment amb una o més constants de velocitat del mecanisme proposat.

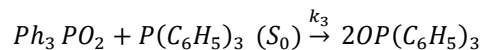
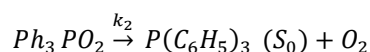
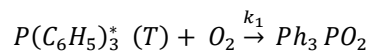
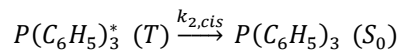
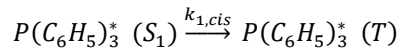
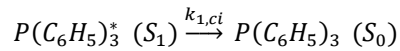
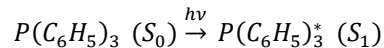
4. Qüestions prèvies

1. Abans de començar la pràctica, llegiu atentament els articles citats en les referències [2] i [3].

5. Qüestions postlaboratori

1. Per què s'ha escollit una longitud d'ona d'observació igual a 265 nm? A quina longitud d'ona es complirà que $\frac{[P(C_6H_5)_3]}{[OP(C_6H_5)_3]} = \frac{A_{P(C_6H_5)_3}}{A_{OP(C_6H_5)_3}}$? Per què no observem a aquesta última longitud d'ona?
2. Deduïu l'equació (3) a partir de l'equació (2).
3. Cerqueu a la bibliografia la solubilitat de l'oxigen en CH_3CN i estimeu-ne la concentració en la mescla de reacció. Quant de $P(C_6H_5)_3$ faria falta per a consumir tot l'oxigen si el reactor estiguera tancat? Quin és el reactiu limitant? Suposeu que el volum del reactor és de 500 mL.

4. Quin reactant creu vostè que s'excitarà, l'oxigen o la trifenilfosfina? Per què?
5. Suposeu el següent mecanisme de reacció:



Explica aquest mecanisme l'ordre observat respecte de la intensitat i la concentració de $P(C_6H_5)_3$? Quin ordre prediu respecte de la concentració d'oxigen?

6. Quines són les diferències principals que hi ha entre el mecanisme proposat per a la fotooxidació de fosfines terciàries en la referència [2] i el mecanisme proposat en la qüestió 5?

Apèndix A. Utilització del detector UV100

Per a posar a punt el detector UV-100 seguiu les instruccions que es donen a continuació:

1. Connecteu el detector.
2. Connecteu la bomba cromatogràfica (flux d'eluent 1 ml/min).
3. Seleccioneu la longitud d'ona de treball (265 nm) girant amb suavitat el comandament corresponent. Heu de seleccionar la longitud d'ona des d'una longitud *inferior* a la de treball.
4. Seleccioneu el valor màxim de l'absorbància que mesurarà l'aparell (3 u.a.)
5. Seleccioneu la sensibilitat en la mesura de l'absorbància (0.001 u.a.).
6. Després de 15-20 min de funcionament del detector i de la bomba cromatogràfica, polseu la tecla zero.

Una vegada posat en marxa el detector, enceneu l'ordinador (usuari: hpclab, contrasenya: cromat01). Inicieu el programa azur. Una vegada en marxa, veureu la pantalla de benvinguda del programa. Seleccioneu instrument. Veureu una pantalla on es dibuixa el valor de l'absorbància en funció del temps

de manera contínua.¹ A la part esquerra de la pantalla veureu tres botons. Polseu el botó `acquisition`; apareixerà una pantalla amb un formulari que demana informació per a controlar l'adquisició de dades. Ompliu els camps següents:

- `length`: temps d'adquisició, 6 min.
- `name`: nom de l'arxiu de presa de dades.²
- `information`: comentari identificatiu del cromatograma; per exemple, indiqueu número d'ordre i el temps i temperatura a què va ser arreplegada la mostra.

Assegureu-vos que en el grup de botons `start mode` està seleccionat el botó `from instrument`. Una vegada omplit el formulari, polseu el botó `signal`; apareixerà una pantalla que visualitza l'adquisició de dades. Polseu ara el botó d'adquisició de dades situada en la barra de ferramentes localitzada en la part superior de la pantalla. Veureu dos cronòmetres en la part superior del gràfic: un parat a zero i l'altre a 6 min. Introduïu la mostra en l'injector i poseu aquest en la posició `inject`; en aquest moment començarà de manera automàtica la presa de dades. Veureu que la pantalla canvia per a visualitzar només el senyal actual i que els cronòmetres es posen en marxa.³ Una vegada hagen transcorregut els sis minuts, el programa guardarà el cromatograma de manera automàtica i veureu, de nou, el senyal registrat durant els últims 30 minuts. No oblideu posar l'injector una altra vegada en la posició `load`. El programa està preparat per a adquirir i registrar un nou cromatograma.

Per a integrar els arxius seguiu les instruccions que es donen a continuació:

1. Seleccioneu la icona de dades. Veureu que, en la part esquerra, es desplega una llista amb el nom de tots els arxius registrats.
2. Seleccioneu el cromatograma que desitja integrar. Apareixerà una pantalla amb la gràfica del cromatograma.⁴
3. Polseu el botó de `add peak` (barra de ferramentes d'integració manual). Seleccioneu el temps de començament de la integració picant amb el ratolí sobre la traça del cromatograma; seleccioneu, arrossegant el ratolí, el temps final de la integració. Aquesta operació es realitza automàticament: veureu que el pic apareix identificat pel seu temps de retenció i es dibuixa la línia base de la integració.
4. Apliqueu el procediment tant al pic de l'òxid com al de la trifenilfosfina.
5. En la part esquerra del cromatograma veureu una sèrie de botons. Polseu l'identificat com `results`. Veureu una taula on s'indica per a cada pic el seu temps d'elució i la seua àrea entre altres propietats.

1 El programa *no* desa aquest senyal.

2 Aquest nom es donarà a tots els arxius que es generen a partir d'aquest moment, de manera que aquests diferiran només en un sufix de tres dígits que permet identificar un cromatograma en particular.

3 El primer marca el temps corrent d'elució mentre que el segon el restant per a concloure la presa de dades.

4 Podeu canviar entre el senyal actual i un cromatograma polsant la pestanya que apareix en la part inferior de la gràfica

6. Eixiu de la pantalla `results` polsant el botó `chromatogram`. Tornareu al cromatograma integrat. Polseu ara el botó `print` (barra de ferramentes) i trieu l'opció `normalize`: s'imprimirà un informe del cromatograma integrat.

Apèndix B. Posada a punt de la bomba HPLC

Pel fet que les columnes HPLC estan densament empaquetades cal una bomba de precisió que desenvolupe una gran diferència de pressió entre el cap i el final de la columna. La pressió ha de romandre estable perquè l'eluent circule a velocitat constant i que, en conseqüència, els temps de retenció siguin reproduïbles.

S'utilitzarà com eluent una dissolució $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ 10:90 v/v que es farà circular per la columna a 1.5 mL/min. Aquesta velocitat de flux s'aconsegueix, depenent de l'estat de la columna, a més de 140 bar. En tot cas, ha d'observar-se que la lectura de la pressió roman constant (± 5 bar) i estable abans de començar el registre dels cromatogrames. Les lectures estables s'aconsegueixen només amb eluents desgasificats i en absència d'aire en l'interior de la bomba. Per a connectar la bomba al circuit cromatogràfic heu de seguir les instruccions que es donen a continuació:

- a) Encebament de la bomba. L'encebament de la bomba té com a objecte eliminar l'aire que s'introdueix en els circuits d'injecció cada vegada que s'acaba l'eluent. Amb la bomba parada, introduïu la xeringa de plàstic en l'orifici d'encebament. Gireu a l'esquerra $\frac{1}{4}$ de volta el volant d'encebament i extraïeu entre 5 i 10 mL d'eluent amb la xeringa lentament; aquesta operació elimina l'aire del circuit. Tanqueu el volant girant-ho cap a la dreta i lleveu la xeringa.
- b) Amb la bomba parada pressioneu el botó `edit`. Polsant repetidament aquest botó podreu accedir als diversos dígit de la pantalla LCD que permeten seleccionar el consum en mL/min. Una vegada situat en un dígit determinat, pot modificar-se prement les tecles del cursor. Seleccionem un consum 1.500 mL/min.
- c) Pressioneu el botó `menu` i a continuació `run`. La bomba comença a funcionar i la pressió s'estabilitza al cap de pocs minuts. Si no fora així, torneu a repetir el procés d'encebament o desgasifiqueu altra vegada el dissolvent.
- d) Acabada la sessió de pràctiques, heu de parar el flux. Per a fer-ho, pareu la bomba prement la tecla `stop`, canvieu el flux a 0.01 mL/min i pressioneu novament el botó `run`. Aquest consum residual evita que s'asseque la columna cromatogràfica.

Apèndix C. Material

1. Material per cada parella:

- 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.
- 1 xeringa de 2.5 mL.
- 30 cm de tub de tefló d'1 mm de diàmetre.
- 1 cronòmetre.
- 1 embut.
- 1 matràs aforat de 100 mL.
- 2 vasos de precipitats de 50 mL.
- 12 vials.
- 1 motle per a suport de vials.
- 2 ulleres de protecció UV.

2. Material compartit per quatre parelles:

- 2 banys termostàtics.
- 2 "dits freds".
- tub de silicona i tubs en "T" per a fer el muntatge termostàtic.
- 1 matràs aforat de 1 L.
- 1 proveta de 1000 mL.
- 1 proveta de 100 mL.
- 1 Kitasato.
- 1 placa filtrant.
- 1 bomba de buit.
- 1 bany d'ultrasons.
- 2 xeringues de 25 µL.
- 1 xeringa de plàstic de 5 ml.
- 2 equips de cromatografia (bomba, injector i detector UV).

- paper d'alumini.

3. Reactius:

- CH₃CN qualitat HPLC.
- aigua qualitat mQ.
- trifenilfosfina.

Apèndix D. Seguretat

Dissolvents orgànics. En la pràctica s'utilitza CH₃CN que s'absorbeix per la pell. Utilitzeu guants per a manipular les dissolucions orgàniques i manteniu el laboratori ben ventilat.

Radiació UV. En la pràctica s'utilitzen fonts de radiació UV extremadament perilloses per a la retina i que poden causar ceguesa permanent. Per això, no obriu *mai* el reactor amb els llums encesos i utilitzeu ulleres de protecció en la proximitat.

Referències

- [1] C. Franco and J. Olmsted III. Photochemical determination of the solubility of oxygen in various media. *Talanta*, 37:905–909, 1990.
- [2] R. Gao, D.G. Ho, T. Dong, D. Khuu, N. Franco, O. Sezer, and M. Selke. Reaction of arylphosphines with singlet oxygen: Intra- vs intermolecular oxidation. *Organic Letters*, 3:3719–3722, 2001.
- [3] G.L. Geoffroy, D.A. Denton, and C.W. Eigenbrot. Photoinduced oxidation of tertiary arylphosphines. *Inorg. Chem.*, 15(9):2310–2311, 1976.
- [4] S. Horstmann, A. Grybat, and R. Kato. Experimental determination of gas solubility data for oxygen in acetonitrile. *J. Chem. Thermodynamics*, 36:1015–1018, 2004.
- [5] A. Sheldon and A. Buckler. Autoxidation of trialkylphosphines. *J. Am. Chem. Soc.*, 84(20):3093–3097, 1962.

PRÀCTICA 6: TEORIA CINÈTICA DE GASOS PART I. VISCOSITAT D'UN GAS: ESTIMACIÓ DEL DIÀMETRE MOLECULAR

Objectius

- Mesurament de les viscositats de diversos gasos: nitrogen i diòxid de carboni.
- Estimar el diàmetre molecular de cadascun dels gasos emprats mitjançant la teoria cinètica de gasos.

Conceptes relacionats: teoria cinètica de gasos, recorregut lliure mitjà, propietats de transport, equació de Poiseuille, tècniques alternatives.

Actualització: 2019-2020

1. Introducció

1.1. Obtenció de la viscositat d'un gas

La viscositat d'un fluid (gas o líquid), en la seua definició més simple, ens dona la seua resistència a fluir. En particular, la viscositat d'un gas es determina, la majoria de les vegades, per la velocitat de transferència del moment del flux des de les làmines que es mouen més ràpides a les més lentes.

En aquesta pràctica, la velocitat de flux del gas (que és inversament proporcional a la seua viscositat) és obtinguda mesurant el temps de buidatge d'una xeringa a través d'un tub capil·lar sota una diferència de pressió constant.

Considerem un fluid sota un règim ideal laminar de plans paral·lels en la direcció X. La velocitat de flux varia linealment des de la làmina estacionària inferior a la làmina superior que es desplaça a la velocitat. La força F que compensa el moviment relatiu dels plans en capes és proporcional a l'àrea de contacte A entre capes adjacents de fluid i al gradient de velocitat de flux (dv_x/dz) en el fluid:

$$F = -\eta A \frac{dv_x}{dz} \quad (1)$$

La constant de proporcionalitat η , és la viscositat del fluid. F/A és la força (per unitat d'àrea) tangencial o esforç tallant que travessa el contorn d'una capa i d'acord amb la segona llei de Newton és igual a la velocitat de canvi del moment de flux entre capes.

En els experiments realitzats suposem que el flux del gas és laminar a través del cilindre capil·lar, la qual cosa permet que la velocitat del flux del gas a través del tub pugui calcular-se usant l'equació de Poiseuille:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\rho r^4 (p_1^2 - p_2^2)}{16 l h p} \quad (2)$$

on:

- dV/dt , és la velocitat de flux del volum.
- p_1 i p_2 , les pressions al principi i al final del capil·lar respectivament.
- r , el radi del tub capil·lar (= 0.075 mm).
- l , la longitud del tub capil·lar (= 98 mm).
- p , pressió a la qual es mesura el volum (p_1).

A partir de l'equació 2 podem calcular els valors absoluts de les viscositats dels gasos si coneixem les dimensions del capil·lar, mantenim el diferencial de la pressió constant i mesurem la velocitat de buidatge del capil·lar.

La pressió del gas en la xeringa és p_1 que és igual a la pressió atmosfèrica (aproximadament 101325 Pa) mentre que la pressió p_2 al final del capil·lar es determina a través de la lectura màxima del manòmetre digital adaptat a la trompa de buit utilitzada $p_b = -1000$ mbar ($p_2 = p_1 + p_b$).

1.2. Estimació del diàmetre molecular

Un tractament del flux de quantitat de moviment a través d'una superfície utilitzant la teoria cinètica per a gasos d'esferes rígides permet expressar la viscositat en termes de les propietats cinètiques de les molècules que constitueixen el gas:

$$\eta = \frac{5\rho}{32} \frac{M}{N_A} r l \langle v \rangle \quad (3)$$

on M és la massa molecular, N_A el nombre d'Avogadro, ρ és la densitat del gas, l el recorregut lliure mitjà de les molècules del gas i $\langle v \rangle$ la seua velocitat de translació mitjana, propietats totes elles mesurades a la pressió i temperatura de l'experiment. Per a una distribució maxwelliana de les velocitats moleculars, la velocitat molecular mitjana és definida per l'expressió

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (4)$$

on T és la temperatura absoluta, R la constant dels gasos ($8.31451 \text{ J}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ mol}$); mentre que, si es tracta d'un gas pur, el recorregut lliure mitjà és:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} \rho d^2} \frac{RT}{PN_A} \quad (5)$$

on p és la pressió i d el diàmetre de l'esfera rígida. Si suposem que en les condicions de treball el gas es comporta com a ideal, i substituïm les equacions 4-5 en l'equació 3, obtenim una expressió que ens relaciona la viscositat del gas amb el diàmetre de l'esfera rígida, a partir de la qual és possible aïllar aquesta darrera magnitud, resultant:

$$d^2 = \frac{5}{16\sqrt{p}} \frac{(MRT)^{1/2}}{N_A h} \quad (6)$$

2. Procediment experimental

L'equip es munta tal com es mostra en la figura 1. Hi ha dos muntatges idèntics, cadascun amb el seu gas corresponent. Cal destacar que el pistó de parada està col·locat per a evitar la caiguda de l'èmbol.

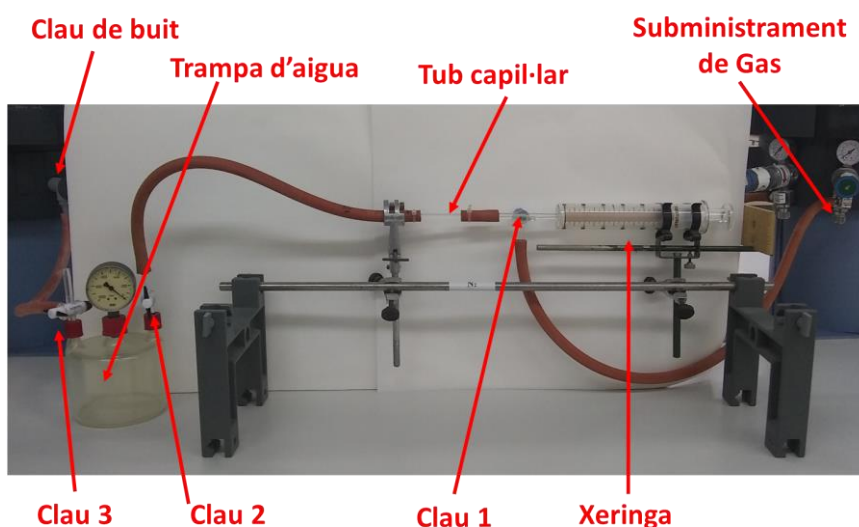


Figura 1: Muntatge experimental per al mesurament de la viscositat d'un gas

Confirmeu que el professor ha obert l'estació de gasos. Mitjançant la clau de tres vies (clau 1) es gira de manera que connecte la xeringa buida amb el circuit de gas i la resta de la línia quede aïllada.

Pas 1 (observeu Figura 2): Obriu lleugerament el manoreductor de la torre de serveis (en sentit horari) fins que marqui una sobrepressió d'aproximadament 0.5-1 bar. Aleshores s'obri la clau de pas fins que l'èmbol de la xeringa es desplace fins a un volum determinat (vg. 60 mL).

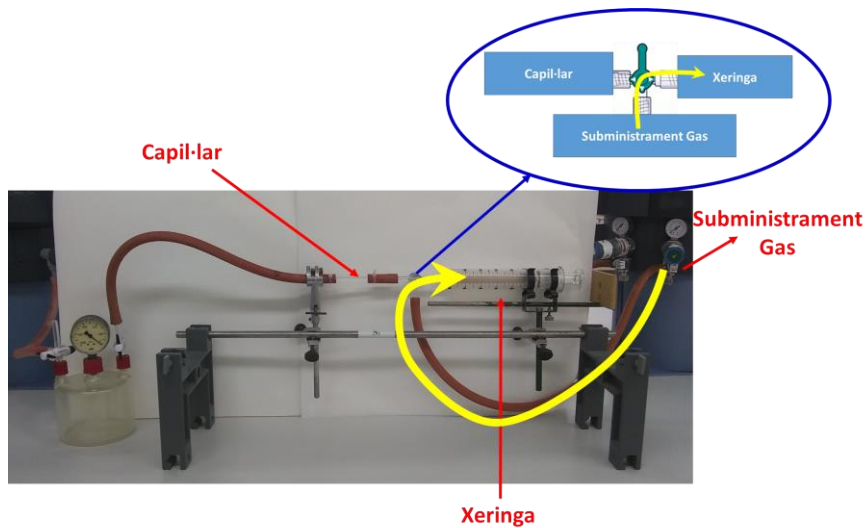


Figura 2: Primer pas en la determinació de la viscositat d'un gas. Conducció del gas des del subministrador fins a la xeringa.

Pas 2 (observeu la figura 3): La clau 2 es gira de manera que connecte la línia de flux amb la trampa d'aigua i la clau 3 connecta la trampa al circuit de buit i tancada a l'exterior. Espereu que el manòmetre indique una diferència de pressió aproximadament de -1000 mil·libars i gireu la clau 1 de tres vies de la xeringa connectant el gas a la línia de flux. En fer el buit, l'èmbol de la xeringa es desplaçarà i quan passe per un volum determinat, per exemple 50 mL, poseu en marxa el cronòmetre, el qual el parareu quan s'arribe al buidatge complet de la xeringa. Una vegada finalitzada l'operació de mesurament, gireu la clau 1 connectant de nou la xeringa a la bala de gas. Cal repetir el mesurament de la velocitat de flux del volum almenys 4 vegades.

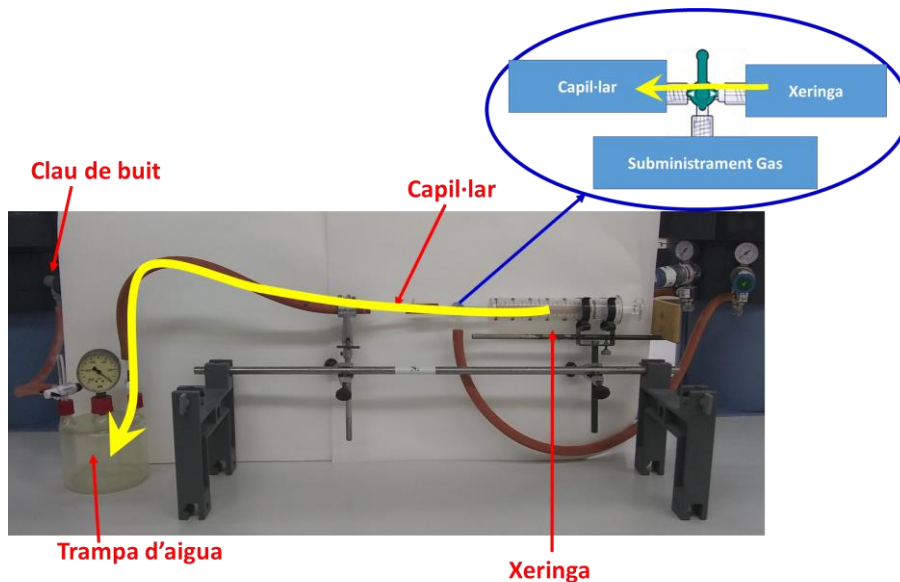


Figura 3: Segon pas en la determinació de la viscositat d'un gas. Conducció del gas des de la xeringa al parany de buit a través del capil·lar.

En finalitzar totes les mesures cal tancar la clau de buit i obrir la clau 3 a l'exterior. Canvieu de muntatge (lloc contigu de treball) per a mesurar el gas restant. Cal anotar tant la temperatura ambient del laboratori com la pressió atmosfèrica.

Observacions: En realitat la primera vegada que fem aquesta operació de buidatge serveix per a purgar la línia de flux eliminant l'aire de la conducció.

3. Càlculs i resultats

1. Calculeu mitjançant l'equació 2 la viscositat dels diferents gasos.
2. Obtingueu el diàmetre molecular dels gasos emprats utilitzant l'equació 6.
3. A partir dels diàmetres moleculars obtinguts amb l'equació 6, calculeu la conductivitat tèrmica i el coeficient de difusió per a cadascun dels gasos emprats.
4. Compareu els valors obtinguts per a la viscositat, el diàmetre molecular, la conductivitat tèrmica i el coeficient de difusió amb què apareixen en la bibliografia.
5. Expressar les magnituds determinades amb el seu error.

PART II. DETERMINACIÓ DE LA MASSA MOLECULAR D'UN GAS MITJANÇANT LA LLEI DELS GASOS NOBLES

Objectius

- Determinació de la massa molecular de dos gasos: nitrogen i diòxid de carboni.
- Comprovació de l'interval de validesa de la llei de gasos ideals en aquests dos casos.

Conceptes relacionats: Gasos ideals i reals.
Equacions d'estat dels gasos.

1. Introducció

En primera aproximació, el comportament dels gasos pot ser descrit per l'equació d'estat dels gasos ideals, la qual relaciona la pressió (p), volum (V), temperatura (T) i quantitat de substància (n) d'un gas.

$$P\bar{V} = RT \quad (7)$$

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad (8)$$

La quantitat de gas n s'expressa com el nombre de mols i és igual a m/M , on m és la massa del gas present i M és la massa d'un mol d'aquest gas. Així, si el volum ocupat per una massa coneguda de gas és mesurat a una pressió i temperatura donades, l'equació d'estat dels gasos ideals (7) es pot usar per a estimar la massa molecular del gas.

En determinades condicions l'equació anterior no descriu correctament el comportament dels gasos, i cal recórrer a equacions d'estat que tinguen en compte les interaccions entre les molècules que el componen. Dues de les equacions més utilitzades per a descriure el comportament dels gasos reals són l'equació del virial (9) i la de van der Waals (10),

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \dots \quad (9)$$

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad (10)$$

2. Procediment experimental

Hi ha dos muntatges com el mostrat en la figura 4, un connectat amb una bala de nitrogen i l'altre amb una bala de diòxid de carboni.

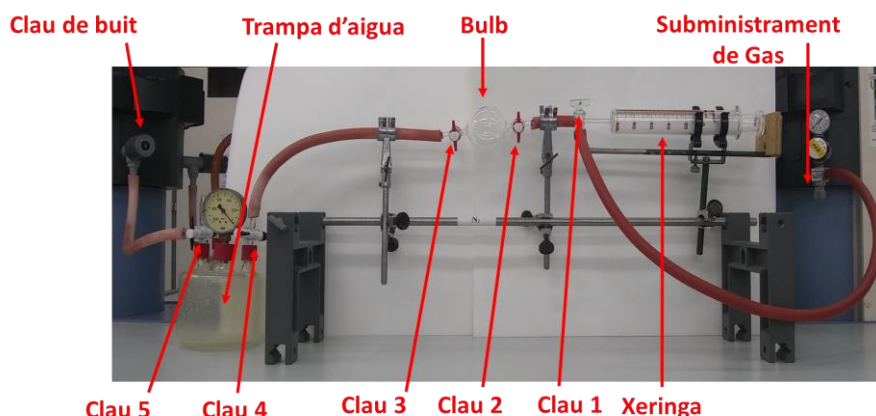


Figura 4: Muntatge experimental per al mesurament de la massa molecular d'un gas.

Pas 1 (observeu les figures 4 i 5): Per a calcular la massa del bulb de vidre s'ha de pesar buit. Per a fer-ho, es connecta la bomba de buit amb el rellotge de la torre de serveis central i s'obri la clau de buit de la torre de serveis lateral. La clau 4, de tres vies, s'ha de girar connectant la trampa d'aigua amb el circuit i la clau 5 haurà de connectar la trampa a la bomba de buit. Tenint la clau 2 tancada i la clau 3 oberta es fa el buit dins del bulb durant 1-2 minuts. A continuació es tanquen les claus 3 i 4. Es desconnecta el bulb de la línia de buit i es pesa almenys tres vegades, netejant prèviament la superfície exterior del bulb abans de pesar. Una vegada determinada la massa del bulb buit, aquest es torna a connectar a la línia de buit.

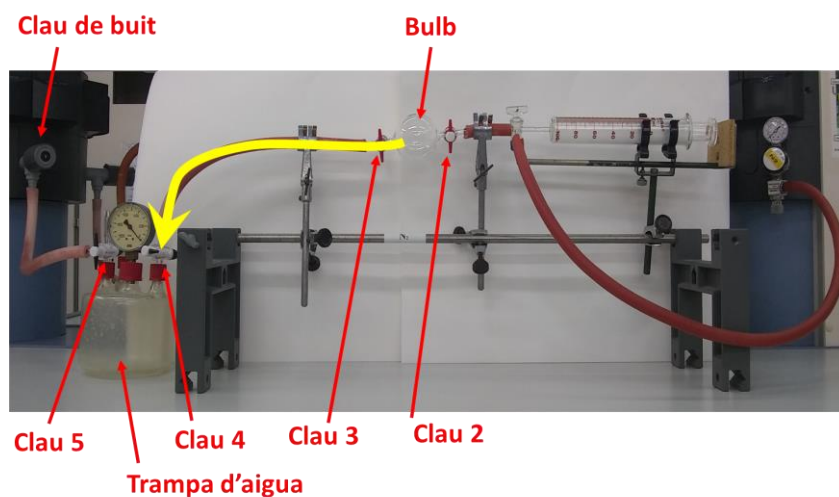


Figura 5: Primer pas en la determinació del pes molecular d'un gas. Procediment de buit en bulb.

Abans de procedir a l'ompliment del bulb amb el gas corresponent verifiquem que el professor ha connectat l'estació de gasos. A continuació, la clau 1 se situa en la posició en què estiga connectada la xeringa amb el bulb i el circuit de gas queda aïllat. Es fa el buit durant 1 minut més, comprovant que les claus 3 i 4 estiguen correctament situades (vegeu paràgraf anterior).

Pas 2 (observeu Figura 6): Poseu la clau 1 en la posició de connectar la xeringa amb el circuit de gas. Per a això s'obri primer el manoreductor situat a la torre de serveis (girant en el sentit de les agulles del rellotge) fins que marqui una

sobrepressió aprox. de 0.5-1 bars. Després s'obri la clau de pas omplint acuradament la xeringa de gas fins a 100 ml. Es procedeix a tancar la clau de pas. El bulb s'ompli girant la clau 1 de manera que connecte aquest amb la xeringa i obrint la clau 2.

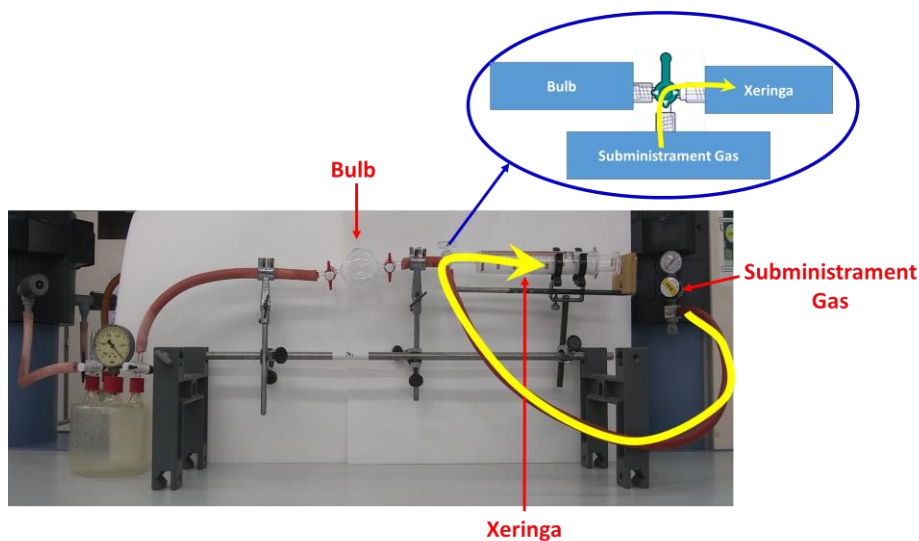


Figura 6: Segon pas en la determinació del pes molecular d'un gas. Conducció del gas des del subministrament a la xeringa.

Pas 3 (observeu la figura 7): Una vegada buidada la xeringa, es tanca la clau 2 ràpidament, es tanca la clau 4 per a eliminar el buit i finalment es desconnecta el bulb de la línia per a procedir a la seua pesada. Feu les pesades per triplicat, netejant prèviament la superfície externa del bulb abans de pesar.

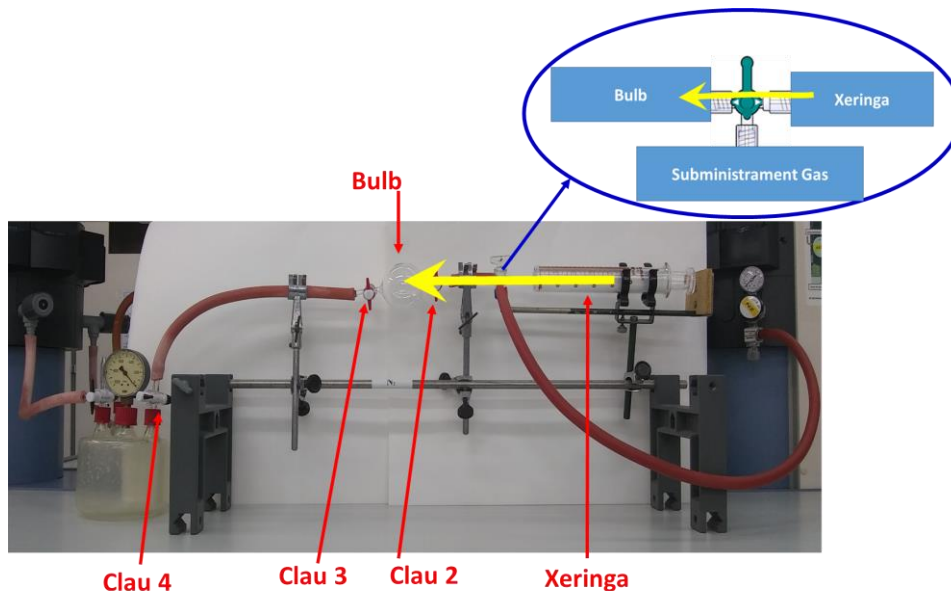


Figura 7: Tercer pas en la determinació del pes molecular d'un gas. Conducció del gas des de la xeringa al bulb (amb buit).

El bulb és reemplaçat i el procediment es repeteix tres vegades abans de mesurar el següent gas.

3. Càlculs i resultats

La massa del gas continguda en el bulb es determina a partir de la diferència entre la massa mitjana del bulb ple i buit.

1. A partir d'aquesta dada i del volum que ocupa a la pressió de treball es pot determinar la massa molecular del gas utilitzant l'equació (7). Compareu els resultats d'aquesta pràctica amb els valors obtinguts a partir de la taula de masses atòmiques. Determineu les possibles fonts d'error.

Taula 1. Masses moleculars determinades fent ús de la llei de gasos ideals

2. Comproveu l'exactitud proporcionada per l'equació dels gasos ideals (7) en

GAS	Volum / mL	Massa buit /g	Massa ple /g	Massa gas /g	M /g.mol ⁻¹
N ₂					
mitjana					
CO ₂					
mitjana					

les condicions de treball recalculant la massa molecular mitjançant l'equació del virial (9) truncada en el seu segon terme. El valor de B(T) pot obtenir-se a través de l'expansió: Els coeficients a_i (cm³/mol) per al nitrogen i diòxid de carboni són

$$B(\text{cm}^3/\text{mol}) = \sum_i a_i \left[\frac{298.15}{T(K)} - 1 \right]^{i-1} \quad (11)$$

Els coeficients a_i (cm³/mol) per al nitrogen i el diòxid de carboni es recullen a la Taula 2.

Taula 2. Coeficients a_i en cm³/mol, de l'expansió de B (T) per N₂ i CO₂.

Gas	a ₁	a ₂	a ₃
N ₂	-4	-56	-12
CO ₂	-127	-288	-118

3. Repetiu l'apartat anterior però ara utilitzant l'equació de van der Waals (10). Les constants d'aquesta equació per al nitrogen i diòxid de carboni es recullen a la Taula 3.

Taula 3. Constants de l'equació de van der Waals per N₂ i CO₂.

Gas	a (bar L ² mol ⁻²)	b (L mol ⁻¹)
N ₂	1.370	0.0387
CO ₂	3.658	0.04286

4. Qüestions

4.1. Qüestions prèvies

1. Deduïu l'equació (6) a partir de la (3) utilitzant (4) i (5).
2. Cerqueu les expressions que ens relaciona la conductivitat tèrmica i el coeficient de difusió en gasos amb el diàmetre de l'esfera rígida.
3. Deduïu l'equació de Poiseuille per a la velocitat de flux d'un fluid a través d'un tub capil·lar de radi r .
4. L'equació de Poiseuille va ser deduïda per a un fluid incompressible. Es pot aplicar a gasos? Com es té aquest fet en compte? (Compareu l'equació que s'utilitza per a líquids i per a gasos).

4.2. Qüestions postlaboratori

1. Podem fer-nos una idea de l'interval de validesa de l'equació dels gasos ideals (7) a la temperatura de treball, calculant la pressió en la qual el segon terme de l'equació del virial (9) introdueix una correcció significativa, per exemple un 1%. Calculeu aquesta pressió per als dos gasos emprats en la pràctica i expliqueu els valors relatius en funció de la magnitud de les forces intermoleculares posades en joc en cadascun dels gasos.

Apèndix A. Material

- Suport base amb forma d'H.
- Suport de varetes, $l=759$ mm.
- Suport xeringa pel gas amb fre.
- Xeringa pel gas de 100 ml amb clau de tres vies.
- Tub capil·lar de vidre, $d=0.15$ mm, $l=98$ mm i baló de 100 mL.
- Trampa d'aigua.
- Trompa de buit o bomba.
- Cronòmetre digital, 1/100 s.
- Baròmetre.
- Termòmetre.
- Nitrogen a pressió.
- Diòxid de carboni a pressió.

Referències

- [1] Handbook of Chemistry and Physics. 77 edition CRC Press. 1996.
- [2] I.N. Levine. Físicoquímica. McGraw-Hill, Madrid, 4 edition, 1996.
- [3] W.J. Moore, Química Física, URMO, s.a. de Ediciones (2a ed.). 1978.

PRÀCTICA 7: ESTUDI QUÍMICOQUÀNTIC DE LA TRANSFERÈNCIA ELECTRÒNICA EN CABLES MOLECULARS POLIÈNICS I POLICÍCLICS CONJUGATS

Objectius: La pràctica introdueix l'alumne en els principals mètodes de càlculs semiempírics. El mètode PM3 s'utilitzarà per a obtenir l'estructura electrònica i propietats de l'estat fonamental, i el mètode INDO/S per a calcular les propietats relacionades amb els estats excitats. La determinació d'aquestes propietats permetrà a l'estudiant determinar i analitzar el canvi de transferència electrònica intramolecular (TEI) que es produeix en cables moleculars amb espaiadors π conjugats de diferent naturalesa i longitud, i establir els factors que faciliten el transport d'electrons i, per tant, la seua capacitat de comportar-se com a bons fils moleculars.

Actualització: 2019-2020

1. Introducció

La química quàntica és juntament amb l'espectroscòpia el principal mitjà d'investigació del nivell molecular, i a diferència d'aquesta presenta l'avantatge que en ser teòrica permet determinar propietats que en un laboratori convencional serien molt complicades de mesurar. Algunes d'aquestes propietats són les geometries moleculars, especialment en molècules les estructures de les quals no estan disponibles, energies relatives que ens indiquen la seua estabilitat, propietats moleculars elèctriques i magnètiques o espectres.

Els diferents mètodes de càlcul utilitzats per a l'estudi de l'estructura electrònica i les propietats moleculars podríem dividir-los en dos grans grups, aquells que utilitzen models semiclàssics, en què inclouríem els càlculs de mecànica molecular i de dinàmica molecular, i un segon grup en què inclouríem els que utilitzen models químicocuantics. Dins d'aquest segon grup podem diferenciar entre els mètodes *ab initio* i els semiempírics. Qualifiquem de *ab initio* els mètodes que calculen de manera exacta totes les integrals que apareixen, mentre que en els mètodes semiempírics algunes d'aquestes no s'avaluen directament, sinó que els diferents mètodes són parametritzats utilitzant dades experimentals. Precisament en aquesta pràctica utilitzarem dos mètodes de càlcul químicocuantic semiempírics en l'estudi de polièns conjugats i hidrocarburs aromàtics policíclics. Amb això es pretén investigar, en funció de la seua naturalesa i longitud, com varia la seua capacitat de transferència electrònica, amb l'objectiu d'avaluar si poden ser utilitzats com a cables moleculars. Utilitzarem el mètode PM3 per a obtenir l'estructura geomètrica dels sistemes en

estudi i el mètode INDO/S per a calcular la seua estructura electrònica.

1.1. El mètode INDO/S

El mètode INDO (*intermediate neglect of differential overlap*) és una millora del mètode CNDO (*complete neglect of differential overlap*). El mètode CNDO va ser introduït per Pople i col·laboradors en 1965. Jaffé i Del Bene van fer una modificació del mètode CNDO/2 per a així poder calcular espectres electrònics al qual van denominar CNDO/S. Aquesta metodologia va suposar un gran avanç perquè no està restringida al càlcul d'espectres π -electrònics. A partir del mètode CNDO/S es va formular el mètode INDO/S, que es va parametritzar per a reproduir els valors del màxim d'absorció en lloc de l'origen de les bandes de l'espectre d'absorció, tal com es va fer en el model CNDO/S. En tots dos casos, la parametrització es va fer a nivell CIS, és a dir, d'interacció de configuracions amb monoexcitacions únicament. Tots dos mètodes proposen valors similars d'energia per a les excitacions $\pi \rightarrow \pi^*$ per a molècules que contenen àtoms d'H i de la primera sèrie, en canvi el mètode INDO/S dona valors més satisfactoris en el càlcul d'excitacions $n \rightarrow \pi^*$. A més, el mètode INDO/S ha sigut estès a pràcticament la totalitat d'àtoms del sistema periòdic, incloent-hi fins i tot els elements lantànids. En general, el model INDO/S reproduïx els valors d'energies d'excitació inferiors a 40000 cm^{-1} amb una precisió d'uns 2000 cm^{-1} a nivell CIS. No obstant això, aquest model no és capaç de reproduir adequadament les transicions que apareixen per sobre de 2 eV i per sota del primer potencial d'ionització. En relació amb els valors del moment de transició calculats a nivell INDO/S són raonablement precisos per a transicions febles, és a dir, valors inferiors a 0.2 de la força d'oscil·lador, però solen ser massa grans per a bandes molt intenses. La inclusió d'excitacions de major ordre en la interacció de configuracions sol millorar els valors de la força d'oscil·lador. El model INDO/S és utilitzat avui dia en molts grups de recerca i és possible aplicar-ho a sistemes amb una grandària de l'ordre dels 1000 àtoms.

1.2. El mètode PM3

En 1975, Dewar i col·laboradors van introduir el model MINDO/3, la tercera parametrització d'un model INDO modificat. Aquest model va ser desenvolupat per a reproduir diverses propietats experimentals com són: la geometria molecular, les calors de formació, moments dipolars i potencials d'ionització. En 1983 va ser presentada la primera versió del programa MOPAC que contenia els models MINDO/3 i MNDO. Aquest programa permetia l'optimització geomètrica, la localització d'estats de transició utilitzant la "coordinada de reacció" i el càlcul de freqüències vibracionals. En 1985, Dewar va presentar el model AM1 (Austin model 1), la millora més substancial d'aquest mètode va ser incloure un nou terme amb relació al MNDO amb l'objecte de corregir l'excés de les repulsions a distàncies van der Waals. El PM3 (*parametric method 3*) va ser introduït per Stewart en 1990, és una variació de l'AM1, en el qual la parametrització s'ha realitzat de diferent manera.

El PM3 (*parametric method 3*) fou introduït per Stewart en 1990, és una variació de l'AM1, en el que la parametrització s'ha realitzat de manera diferent.

1.3. Cables moleculars

Els cables moleculars són components essencials en l'electrònica molecular, on s'utilitzen per a connectar unitats funcionals dins d'un circuit electrònic. Tenen una estructura altament conjugada que facilita la transferència de càrrega d'un extrem a un altre del cable. Hi ha molts tipus de cables moleculars, però els més simples són les cadenes d'hidrocarburs conjugats en els quals l'estructura π deslocalitzada facilita la conducció d'electrons.

Un procediment senzill per a avaluar les possibilitats de nous materials com a cables moleculars és l'estudi de la transferència electrònica intramolecular (TEI), entre els extrems del sistema, quan actuen com a pont entre un centre dador i un altre acceptor (Figura 1).

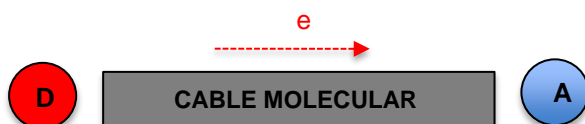


Figura 1. Cable molecular com a pont entre un dador (D) i un acceptor (A)

L'estudi teòric químicocuantic de les característiques estructurals i electròniques d'aquests sistemes moleculars permet obtenir informació específica del procés de la transferència electrònica i de la potencial capacitat conductora dels sistemes estudiats. Així:

- **Geometria molecular:** Proporciona informació de la longitud dels enllaços CC. La tendència a igualar-se en els sistemes conjugats és indicativa de la deslocalització del sistema d'electrons π entre els extrems del cable molecular i, per tant, de la seua capacitat de transferir intramolecularment la càrrega elèctrica.
- **Moment dipolar:** Indica la polarització de la densitat electrònica produïda per la transferència de càrrega intramolecular i proporciona informació de la propensió i direcció del desplaçament de la càrrega i per tant del TEI.
- **Orbitals moleculars frontera (FMO):** La forma i energia dels orbitals moleculars HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) i LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) són paràmetres importants per a avaluar la transferència electrònica a través d'una molècula. Un HOMO d'energia alta indica una molècula amb caràcter dador i un LUMO d'energia baixa de caràcter acceptor. La diferència d'energia entre l'HOMO i el LUMO (*gap*) és una mesura de la mobilitat electrònica. Un menor *gap* facilita la TEI.
- **Distribució electrònica i càrrega atòmiques (Q):** Les variacions de càrrega entre el dador, el pont i l'acceptor en potencials cables moleculars permet analitzar com tenen lloc la transferència electrònica intramolecular i en quin grau és afavorida.
- **Espectres electrònics:** A mesura que augmenta la conjugació en els polièns decreix la diferència energètica entre HOMO i LUMO, absorbint a majors longituds d'ona. Es produeix un desplaçament batocròmic (desplaçament al roig) de les transicions òptiques de l'UV al visible, associat amb una major TEI. A més, poden aparèixer bandes de transferència de càrrega corresponent a una transferència dador-acceptor.

- **Índexs d'electró frontera:** l'estudi de la reactivitat dels cables moleculars proporciona informació de com interaccionarà amb altres unitats moleculars. El mètode aproximat de l'electró frontera proporciona informació de les preferències d'un reactiu per a acostar-se a una posició particular i del caràcter oxidant i reductor:

Atac electròfil i nucleòfil: Un reactiu electròfil busca electrons i reaccionarà amb els electrons de l'orbital ocupat de major energia (*HOMO), i ho farà en la posició on hi haja més densitat electrònica, $\rho_{\text{àtom}}^{\text{HOMO}} = n_{\text{ocupació}} c_{\text{àtom}}^2 = 2c_{\text{àtom}}^2$. Per contra, un reactiu nucleòfil aporta electrons que situarà en l'OM desocupat de menor energia (LUMO), i ho farà en la posició amb més capacitat per a acceptar-los $\rho_{\text{àtom}}^{\text{LUMO}} = n_{\text{ocupació}} c_{\text{àtom}}^2 = 2c_{\text{àtom}}^2$.

Caràcter oxidant i reductor: Un reductor (dador d'electrons) cedeix electrons i s'oxida. Els electrons s'extrauen de l'HOMO i com més gran siga l'energia de l'HOMO s'oxidarà més fàcilment i serà més ben reductor. Un oxidant (acceptor d'electrons) capta electrons i es redueix. Els electrons s'introdueixen en el LUMO, i com més petita siga l'energia del LUMO es reduirà més fàcilment i serà més bon oxidant.

En aquesta pràctica s'estudiarà, mitjançant càlculs mecanicoquàntics, la transferència electrònica intramolecular, TEI, en ponts de tipus poliènic conjugat —etè, butandiè i hexatriè— i policíclic aromàtic —benzè, naftalè i antracè— en situar-los entre un sistema dador, NH₂, i un acceptor, NO₂. Així mateix, s'avaluarà la variació d'aquesta propietat amb la naturalesa i la longitud del pont.

2. Procediment de càlcul

Determinar l'estructura geomètrica i electrònica, així com els espectres electrònics d'absorció dels següents polièns i policicles aromàtics: R₁-(CH=CH)-R₂, R₁-(CH=CH)₂-R₂, R₁-(CH=CH)₃-R₂, R₁-C₆H₄-R₂, R₁-C₁₀H₆-R₂ i R₁-C₁₄H₈-R₂, amb R₁=NO₂ i R₂=NH₂ situats al principi i al final de la cadena (Figura 2).

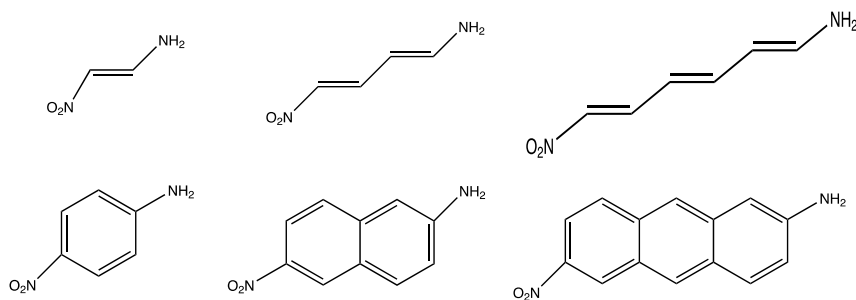


Figura 2. Molècules objecte d'estudi.

El primer pas és la determinació de la geometria molecular de mínima energia. L'optimització de geometria es durà a terme amb el mètode PM3.

2.1. Optimització de Geometria

- ♦ Programa WINMOPAC
- ♦ File → New (botó roig) Background → White
- ♦ **Construir la molècula:** per a poliens lineals selecciona sp^2 (sp^2 (2H)), afegint tants grups com siga necessari; per als cicles aromàtics, a partir dels models del programa {template}. Afegir, al principi de la cadena NH_2 { sp^3 (2H)} i al final un NH_2 { sp^2 (2H)} i substituir els H del NH_2 { sp^3 (2H)} per O.
- ♦ **Mesureu els valors inicials** de la distància d'enllaç carboni-carboni, angles d'enllaç i angles diedres, independents per simetria, abans d'optimitzar la geometria i després per a comprovar que s'han optimitzat.

Aneu a la columna *Information* → picar *Atom type* (numeració)

Feu clic en Measure, seleccioneu àtom 1 i àtom 2 → distància entre àtoms

De la mateixa forma s'obté l'angle d'enllaç (1-2-3) i el diedre (1-2-3-4).

- ♦ **Optimitzeu la geometria** de la molècula amb el mètode PM3 (programa MOPAC97).

Es pot optimitzar la geometria triant en la columna *Edit* l'opció *Z-matrix*

Es posa el nom de la molècula en *Name* i es trien les *keywords*:

- keywords (si cal més d'una línia, s'afegeix el signe “+” en la 1 línia):
PM3 EF PRECISE VECTORS ALLVEC BONDS LET GNORM=0.001
- comments: els vostres noms
- el nom de la molècula (total 2 línies)

→ *Aplicar i Acceptar*

→ *Calculation* (Cliqueu en *Start*)

- ♦ **Anoteu els valors** de l'energia, del moment dipolar, de les distàncies optimitzades i de les càrregues atòmiques.
- ♦ **Guardeu la molècula optimitzada** amb el nom de “molecula-opt.dat”.

En realitzar el càlcul es generen diversos fitxers, la informació important es pot obtenir dels fitxers molecula.arc i molecula.out

- ♦ Per a **representar els OMs** → *Information Menu* → *Molecular Orbital*

- ♦ **Representeu esquemàticament el diagrama d'orbitals moleculars.**

Indiqueu l'energia i la simetria de cada orbital, indicant si és de tipus σ o π . El fitxer molecula.out conté els OM. Recordeu que els orbitals moleculars σ són combinació d'orbitals atòmics s i p (s-s, p-p, s-p o p-s), mentre que els π són combinació d'orbitals atòmics p perpendiculars a l'eix d'enllaç.

- ♦ Analitzeu la **forma dels orbitals** moleculars de tipus π : H-1, H, L, L+1.
- ♦ **Guardeu la molècula optimitzada** amb el nom de “molecula-opt.dat”.

Amb la geometria optimitzada determineu l'espectre electrònic d'absorció amb el mètode INDO/S.

2.2. Càlcul d'estats excitats. Espectre d'absorció

- ♦ Si no el teniu obert, obriu el fitxer “molecula-opt.dat”.
- ♦ Trieu en “Z-matrix (edit)” el programa MOS-F, en el mètode: “INDO/S”, en el tipus de càlcul: “difference electron density”. *Apliqueu i Accepteu. Calculation*

(Start), *Information* → Excited States, introduïu “coord=Mcart” en keywords.

- ♦ Per a l'obtenció de la Taula de transicions electròniques que inclou la ΔE entre estats, força d'oscil·lador, composició de les transicions, etc., s'ha d'obrir el fitxer molecula-opt.oms.

- ♦ Per a l'obtenció de la gràfica força d'oscil·lador versus λ (nm) per a cadascuna de les transicions \Rightarrow Si està actiu *Excited States* en *Information Menu*, retalleu directament la gràfica corresponent.

Alternativa: Obriu el fitxer molecula-opt.wms amb el programa WinMOPAC i si està actiu *Excited States* en *Information Menu*, retalleu directament la gràfica corresponent.

3. Resultats

3.1. Estructura geomètrica i electrònica dels cables moleculars

Determineu l'estructura geomètrica i electrònica de cadascuna de les molècules estudiades ajudant-se de figures i taules que haurà de discutir. Dediqueu un apartat per a cada molècula estudiada en el qual s'ha d'incloure la informació següent:

- 1- Representació de la molècula optimitzada amb els àtoms numerats per a poder fer-hi referència en les taules i en el text. Indiqueu el pla en què se situen els àtoms de C per a poder analitzar els OM.
- 2- Taula amb la calor de formació, energia total PM3, repulsió core-core i els paràmetres geomètrics optimitzats. Discutiú l'ordre dels diferents enllaços.
- 3- Taula amb el moment dipolar i les càrregues atòmiques. Expliqueu la direcció del moment dipolar i analitzeu la variació de les càrregues al llarg del fil molecular.
- 4- Diagrama energètic d'orbitals moleculars incloent-hi únicament els més alts ocupats i més baixos virtuals (interval d'energies de $-13.00 \text{ eV} < E_{\text{OM}} < 1.90 \text{ eV}$). Indiqueu la simetria de cada orbital, si és de tipus σ o π , l'HOMO i LUMO i calculeu el *gap*.
- 5- Representació dels OM H-1, H, L, L+1 en una única figura. Analitzeu la forma dels orbitals moleculars i la seua distribució espacial.
- 6- Representació de l'espectre electrònic d'absorció.
- 7- Taula de les transicions electròniques permeses més importants que incloga: energia d'excitació (nm), força d'oscil·lador i descripció de les transicions identificant els OM entre els quals es produeix ($H \rightarrow L$, $H-$

1→L, ...). Recordeu que la descripció dels OM és en l'arxiu *molecula.out*. Compareu amb els espectres experimentals dels polièns i policíclics sense els grups dador i acceptor ($R_1=H$ i $R_2=H$).

3.2. TEI en cables poliènics conjugats

A partir de la informació de les estructures electròniques i els espectres dels apartats anteriors, analitzeu com varia la TEI en funció de la longitud del poliè per als diferents cables moleculars estudiats d'aquest tipus. Compareu moment dipolar, càrregues atòmiques dels carbonis units als grups dadors i acceptors, conjugació dels enllaços, *gap* i desplaçament batocròmic de les transicions de l'espectre UV.

- 1- Reuniu la informació de les tres molècules en una única taula per a facilitar la comparació. Discutiu l'evolució de moment dipolar, càrrega i conjugació d'enllaços amb la longitud de la cadena.
- 2- Representeu en un diagrama l'evolució de l'energia de l'HOMO i del LUMO en funció de la longitud del poliè i discuti-lo.
- 3- Analitzeu l'evolució de les propietats redox. Com varia el caràcter oxidant i reductor amb la longitud del poliè.
- 4- Analitzeu l'evolució de les propietats òptiques amb la longitud del poliè.
- 5- Determineu la posició propícia en el cable molecular per a un atac electrofílic i nucleofílic, mitjançant les càrregues atòmiques i mitjançant les densitats electròniques amb el mètode de l'electró frontera. Discutiu l'aplicabilitat d'aquest últim.

3.3. TEI en cables policíclics aromàtics

A partir de la informació de les estructures electròniques i els espectres dels apartats anteriors, analitzeu com varia la TEI en funció del nombre d'anells fusionats en els policíclics aromàtics per als diferents cables moleculars estudiats d'aquest tipus. Seguiu el mateix procediment que en l'apartat anterior.

3.4. Efecte de la naturalesa de l'espaiador π en la TEI

Feu una anàlisi comparativa de la TEI en els dos tipus de cables estudiats, lineals i cíclics, en funció de la seua naturalesa i longitud, i discutiu quin tipus de cable sembla més eficient com a prototip per al disseny de dispositius electrònics a escala nanomètrica.

4. Qüestions prèvies

- 1- Calculeu el nombre d'electrons i d'OM ocupats per a les molècules proposades.
- 2- Calculeu el nombre d'OM ocupats i virtuals en el càlcul PM3, i prediu com serà l'HOMO i el LUMO en cada molècula.
- 3- Busqueu la distància experimental C-C en l'età (enllaç simple), en l'età (enllaç doble) i en el butandiè, i analitzeu-ne les diferències. Doneu els valors amb la seua referència bibliogràfica.
- 4- Busqueu l'espectre UV experimental de l'età, t-butandiè, 1,3,5-hexatriè, benzè, naftalè i antracè i doneu les bandes d'absorció característiques.

5. Qüestions postlaboratori

- 1- Com canvia la conjugació en els compostos estudiats en augmentar la longitud de la cadena?
- 2- Quin efecte tenen la conjugació sobre les bandes d'absorció en UV?
- 3- Com afecta la longitud de la cadena al color del compost que forma el cable molecular? Prediu els colors dels diferents compostos.
- 4- Quin compost dels estudiats presenta una major TEI i per què?

Referències

- [1] J. Bertrán, V. Branchadell, M. Moreno, M. Sodupe. Química Cuántica. Síntesis, Madrid, 2002.
- [2] I. N. Levine. Química Cuántica. Prentice Hall, N. York, 2001.
- [3] F. Meyers, J. L. Brédas, J. Zyss. J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 2914–2921.
- [4] R. García López. Estudio computacional de transferencia electrónica intramolecular en tríadas conjugadas ferroceno-puente-aceptor, <http://hdl.handle.net/10803/362906>.

PRÀCTICA 8: ESTUDI DE SISTEMES ELECTRÒNICS AMB EL MÈTODE DE HÜCKEL

Objectius. L'objectiu de la pràctica és familiaritzar l'alumne amb el model d'orbitals moleculars construïts com a combinació lineal d'orbitals atòmics (OM-CLOA). S'utilitzarà el mètode d'OM més simple de tots, el mètode de Hückel, que va ser proposat per E. Hückel el 1931. La simplicitat del model utilitzat converteix aquest mètode en una ferramenta excel·lent per a il·lustrar conceptes químicocòntics d'estructura molecular com ara ordres d'enllaç, densitats electròniques i energies orbitals. Els exercicis proposats mostraran com utilitzar aquests conceptes per a predir propietats moleculars com ara distàncies d'enllaç, capacitat donadora i/o acceptora d'electrons, reactivitat, etc. Cal destacar que, malgrat la seua antiguitat, el mètode de Hückel continua sent utilitzat en investigació i que el seu coneixement és part del currículum de qualsevol estudiant de química orgànica o inorgànica.

La concepció de la pràctica és totalment interactiva, no solament amb l'ordinador, sinó també amb els professors. És molt important que es compreguen tots els conceptes. No us limiteu a veure passar els resultats sobre la pantalla de l'ordinador, discutiu els resultats en profunditat amb els vostres companys i pregunteu tot el que no entengueu al professor.

Actualització: 2019-2020

Part I. Estudi de sistemes electrònics amb el mètode de Hückel

1. Programa Hückel

El programa Hückel representa en mode gràfic o per mitjà de taules els orbitals moleculars, les seues energies i propietats relacionades (densitat electrònica, ordres d'enllaç, etc.) calculats per a hidrocarburs conjugats utilitzant el mètode de Hückel. El programa pot ser executat tantes voltes com siga necessari. Preneu nota de tots els resultats que obtingueu i que considereu significatius.

1.1. Procediment de posada en marxa del programa

a) Enceneu l'ordinador.

b) Polseu la icona del programa Internet Explorer que apareix en l'escriptori.

c) Obriu des del programa el fitxer LaboratorioQF2/Huckel/SHMo2.htm

1.2. Definició d'una molècula

- Per a crear un àtom, només cal polsar **Add** (ferramentes d'edició) i després el botó esquerre del ratolí en qualsevol posició de la finestra. Per a esborrar un àtom preneu **Erase** i després feu clic damunt de l'àtom a esborrar. El botó **Clear** esborra tots els àtoms creats fins al moment. Per defecte l'àtom creat és de Carboni. Es pot canviar prement **Change** i fent clic damunt de l'àtom que es vol canviar. Una vegada definits dos àtoms per aquest procediment, cal definir d'interacció entre ells. Seleccioneu el primer àtom fent clic damunt d'ell i arrossegant el ratolí fins al segon àtom. Apareixerà un enllaç entre ells, que indica que els orbitals p d'aquests àtoms poden interaccionar per a donar un enllaç de tipus .

- La resta de ferramentes d'edició compleixen una funció merament estètica, ja que el mètode de Hückel no té en compte la geometria molecular. El botó **Rotate** permet girar la molècula, **Move**, desplaçar un àtom i **Minimize** redibuixa la molècula en format estàndard (per exemple, si dibuixem un hexàgon irregular per a representar el benzè, la funció **Minimize** el converteix en regular).

- El programa assigna automàticament un electró per cada àtom. El nombre d'electrons pi d'un hidrocarbur conjugat neutre és el mateix que el nombre d'àtoms de carboni. Per a canviar el nombre d'electrons, si fos necessari, es disposa dels botons + i - que apareixen baix a l'esquerra.

- El programa mostra a la dreta el diagrama d'orbitals en funció de l'energia (en unitats beta). Els botons Show Orbitals, Up i Down, permeten mostrar, damunt l'esquelet de la molècula, la composició de cada orbital molecular. La grandària de l'orbital atòmic és funció del mòdul del coeficient de participació en l'OM i el color és funció del signe.

- La informació més detallada sobre els coeficients de l'OM, les poblacions electròniques i els ordres d'enllaç són accessibles polsant el botó **Show Data Table**.

2. Estudi de sistemes

Exercici 1: La molècula d'etilè

Familiaritzeu-vos amb les diferents opcions del programa i estudeu els resultats: energies orbitals, composició dels orbitals, densitats electròniques i ordres d'enllaç.

És important que compregueu el significat físic de cada una de les representacions i de les magnituds que proporciona el programa.

Exercici 2: Polièns lineals

a) Energia de deslocalització.

- Construïu una cadena lineal de 4 àtoms de carboni simulant la molècula d'1,3-butadiè. Definiu únicament els dos enllaços laterals, de manera que obtingueu dos etilens independents. Calculeu els OM d'aquest sistema i anoteu l'energia electrònica total.

- Construïu de nou la cadena de 4 àtoms, però ara definiu també l'enllaç central. Compareu l'OM, les seues energies i l'energia electrònica total amb els del cas anterior.

b) Influència de la feometria.

- Calculeu els OM del s-cis-1,3-butadiè i s-trans-1,3-butadiè. De quina manera influeix la geometria en els resultats?

c) Ordre d'enllaç i longitud d'enllaç.

- Construeix cadenes lineals de 6 (1,3,5-hexatriè) i 8 (1,3,5,7-octatetraè) àtoms de carboni completament conjugats. Compareu els ordres d'enllaç amb els obtinguts per a l'etilè i l'1,3-butadiè.

d) Propietats dels orbitals moleculars.

- Analitzeu la composició dels OM (caràcter enllaçant/antienllaçant i propietats nodals) del butadiè i hexatriè.

e) Energia dels orbitals moleculars.

- Construïu un diagrama representant l'evolució de l'energia de l'OM ocupat més alt en energia (HOMO) i de l'OM desocupat més baix en energia (LUMO) en funció de la longitud del poliè. Discutiueu, a partir d'aquest diagrama, l'evolució de les propietats redox i les propietats òptiques amb la longitud del poliè.

Exercici 3: Polièns cíclics. Anulens

a) Benzè. Aromaticitat.

- Construïu un sistema de 6 àtoms de carboni totalment conjugats, formant un hexàgon regular. Calculeu la seua energia de deslocalització i compareu-la amb la de l'1,3,5-hexatriè.

- Analitzeu el diagrama d'energies orbitals i la composició i propietats nodals dels OM.

b) Ciclobutadiè. Antiaromaticitat.

- Construïu un sistema de 4 àtoms de carboni totalment conjugats formant un quadrat. Calculeu la seua energia de deslocalització i compareu-la amb la de l'1,3-butadiè.

- Analitzeu l'energia i composició dels OM.

- Construïu un diagrama de correlació orbital en què es represente l'evolució energètica dels OM quan la molècula passa d'una geometria quadrada a una geometria rectangular.

- En funció de la informació obtinguda, discutiu l'estabilitat de la molècula de ciclobutadiè i predigieu la seua geometria.

c) Ciclooctatetraè

- Construïu cicles de major grandària (8, 10... àtoms) i analitzeu la seua energia de deslocalització.

Exercici 4: Sistemes cíclics no alternants

a) Ciclopropenil i ciclopentadienil.

- Calculeu els OM dels radicals ciclopropenil i ciclopentadienil. Analitzeu la seua estabilitat i la possible formació d'espècies aniòniques i/o catiòniques.

b) Sistemes bicíclics.

- Calculeu els OM de les molècules resultants d'unir dos cicles de 3 àtoms de carboni (triafulvalè) i de 5 àtoms (fulvalè), i la resultant d'unir un cicle de 3 amb un de 5 àtoms.

- Analitzeu les densitats electròniques i els ordres d'enllaç. Dibuixeu l'estructura geomètrica.

- Discutiu l'estabilitat del sistema i la seua capacitat donadora/acceptora d'electrons.

- Predigieu, en funció de la composició dels OM, l'efecte que tindria sobre l'estructura geomètrica l'addició o subtracció d'electrons depenent si la molècula té tendència a formar anions o cations, respectivament. Comproveu aquest efecte calculant el respectiu ió.

Exercici 5: Sistemes policíclics. Reactivitat

a) Sistemes alternants. Naftalè.

- Disposeu 10 àtoms de carboni formant dos hexàgons aproximadament regulars compartint un costat. Calculeu els seus OM i analitzeu els seus ordres d'enllaç.

- Estudieu amb detall les densitats electròniques i la composició de l'HOMO i el LUMO. En quina posició tindrà lloc preferentment la substitució electròfila? I la substitució nucleòfila?

b) Sistemes no alternants. Azulè.

- Disposeu ara 10 àtoms de carboni formant un cicle de 7 i un altre de 5 àtoms compartint un costat. Calculeu els seus OM i discutiu les mateixes propietats que per al naftalè.

Exercici 6: Reactivitat amb Heteroàtoms

a) Sistemes aromàtics amb un nitrogen: Piridina.

- Disposeu ara 6 àtoms de carboni formant un cicle i canvieu un d'ells per nitrogen per construir la piridina. Predigieu les posicions d'atac preferents per a nucleòfils i electròfils.
- Lleueu un electró per tal d'obtenir l'ió piridini. Predigieu les posicions preferents d'atac.

b) Nitrobenzè.

- Disposeu ara 6 àtoms de carboni formant un cicle i afegiu un grup NO_2 . Analitzeu la reactivitat del nitrobenzè enfront d'electròfils. Quines posicions (orto, meta o para) resulten activades pel grup nitro?

Part II. Modelització molecular: estructura i reactivitat

Objectius. Familiaritzar-se amb els següents conceptes: superfície de potencial, mínim local, mínim global, punt de cadira, barrera de potencial, optimització de la geometria, coordenades internes, camp de forces, mecànica molecular.

1. Introducció

L'aparició en les últimes dècades d'ordinadors més potents i més barats ha permès el desenvolupament i la popularització de noves ferramentes teòriques amb la finalitat de determinar propietats moleculars.

2. Experiments

Experiment 1

Localitzeu els mínims conformacionals de les següents molècules. Dibuixeu cada molècula. En el menú MM2 seleccioneu l'opció *Minimize Energy* i polseu el botó *RUN*. Anoteu l'energia de cadascun dels mínims que obtingueu i indiqueu quins són mínims locals i mínims globals. Tingueu en compte que per a localitzar els mínims és necessari que l'estructura de partida siga la més propera possible al mínim que desitgem obtenir.

a) $\text{ICH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$. En aquest cas existeixen diversos conformers deguts al gir al voltant de l'enllaç central C-C. El programa dibuixa automàticament un d'aquests conformers. Quin? Minimitzeu-lo i apunteu la seua energia. Per a trobar altres conformers aneu al menú *Structure*, submenú *Measurements* i escolliu l'opció *Generate All Dihedral Angles*. Apareixerà una taula amb els angles dièdres. Modifiqueu en aquesta finestra el valor del dièdre corresponent al gir al voltant del C-C central i torneu a minimitzar, anotant l'energia. Repetiu el procediment per a tants mínims com penseu que puguen existir.

b) Ciclohexà. El programa crea automàticament un dels conformers possibles. Minimitzeu i apunteu l'energia. Per obtenir l'altre cal deformar l'estructura a mà, seleccionant un o diversos àtoms i desplaçant-los apropiadament. Després de minimitzar comproveu que té la conformació desitjada i apunteu l'energia. Compareu la diferència amb dades bibliogràfiques.

Experiment 2

Fent ús del mètode MM2, obtingueu la variació de l'energia en funció del gir de la molècula al voltant de l'enllaç C-C de les següents molècules. Dibuixeu cada molècula i seleccioneu els 4 àtoms que defineixen l'angle díedre. Assegureu-vos que en el menú *File*, submenú *Preferences*, en la pestanya *Dihedral Driver* apareixen marcats *Enable Minimization* i una resolució de 5°. D'aquesta forma l'angle díedre anirà variant cada 5° i l'energia s'obtindrà minimitzant la resta de graus de llibertat. Aneu al menú *Calculations*, submenú *Dihedral Driver* i escolliu l'opció *Single Dihedral Plot*. Apareixerà un gràfic amb la superfície d'energia potencial. Picant sobre la corba podeu observar els diferents conformers. Amb el botó dret del ratolí podeu accedir a un menú per a copiar el gràfic i les dades.

Enganxeu els resultats en un full Excel.

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$.
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{I}$.
- $\text{ICH}_2 - \text{CH}_2\text{I}$.

Representeu conjuntament els resultats de les tres molècules i discutiu les diferències.

Experiment 3. Estudi de superfícies d'energia potencial obtinguda a través de la mecànica quàntica: rotació al voltant d'un enllaç

Com a exemple de l'estudi d'una superfície d'energia potencial, estudiarem la rotació de la molècula de fluorometanol. L'estabilitat de les diferents conformacions obtingudes en girar al voltant d'aquest enllaç serà determinada per diversos factors:

- La interacció entre els dipols d'enllaç C-F i O-H.

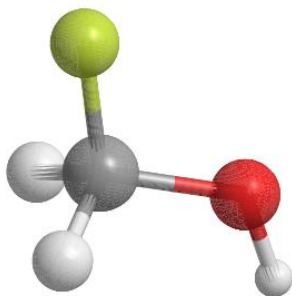


Figura 1: Molècula de fluorometanol.

- Hiperconjugació entre els orbitals solitaris de l'oxigen i el LUMO (orbital antienllaçant C-F).

- Repulsió estèrica entre els àtoms quan els enllaços es troben eclipsats.

La suma d'aquests tres factors determinarà la forma de la superfície d'energia potencial al llarg de la coordenada de rotació de l'enllaç. Lògicament, la mecànica molecular no és capaç de reproduir adequadament el segon dels efectes. Per a estudiar la superfície intentarem caracteritzar els mínims (mínims d'energia) i els màxims (estats de transició entre dos mínims) que presenta.

Realització:

a) Preparació

- Dibuixeu la molècula de metanol.
- Reemplaceu un dels hidrògens del carboni per fluor.
- Obteniu la corba de rotació clàssica utilitzant l'opció *Dihedral Driver*.

b) *Localització dels punts estacionaris utilitzant mecànica quàntica*. Calcularem ara la superfície d'energia potencial resolent l'equació de Schrödinger electrònica. Aquesta equació pot resoldre's usant diverses aproximacions. En concret nosaltres utilitzarem un mètode semiempíric, l'AM1, en què algunes de les integrals electròniques necessàries per a resoldre la funció d'ona se substitueixen per valors parametritzats per a reproduir resultats experimentals. Açò fa que els mètodes semiempírics resulten molt ràpids computacionalment, encara que el seu defecte és que no sempre produeixen resultats de la qualitat esperada. Per a localitzar diferents punts estacionaris hem de començar la recerca en les proximitats del conformer desitjat. Seleccionem els quatre àtoms (FC-O-H) que defineixen l'angle diedre i a continuació seleccionem l'opció *Display Dihedral Measurements* del submenú *Measurements* en el menú *Structure*. Apareixerà una finestra amb el valor de l'angle diedre. Aquest valor el podem modificar, adoptant aleshores la molècula el valor del diedre que li posem.

- Seleccionem un valor d'angle diedre proper a 0° . A continuació, en el menú *Calculations* anem al submenú *MOPAC Interface* (El programa MOPAC és un programa de càlcul amb mètodes semiempírics). Escollim l'opció *Minimize* per a intentar localitzar un mínim. Anoteu el resultat de l'angle final i la seua energia. A continuació repetim el procés escollint l'opció *Optimize to Transition State*. Anoteu el valor de l'angle i l'energia (si no apareix un resultat de l'energia, això indica que el càlcul no ha convergit, és a dir, que el programa no ha sigut capaç de trobar un punt estacionari a partir de l'estructura proposta. Açò sol ocórrer quan es busca una estructura de transició partint lluny de la zona del màxim).

- Repetiu el procés anterior seleccionant un valor del diedre prop de 60° .
- Repetiu el procés anterior seleccionant un valor del diedre prop de 120° .
- Repetiu el procés anterior seleccionant un valor del diedre prop de 180° .

Tenint en compte la naturalesa (mínim/estructura de transició) i el valor de l'energia representeu la superfície d'energia potencial. Compareu-la amb l'obtinguda mitjançant mecànica molecular (apartat a) i comenteu les diferències.

Experiment 4. Reacció de substitució nucleòfila bimolecular SN₂

Les reaccions SN₂ són aquelles que segueixen el següent esquema reactiu:

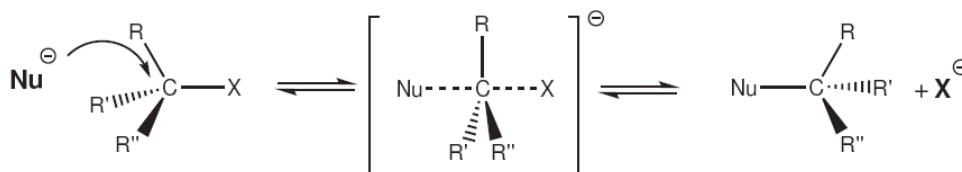


Figura 2: Mecanisme de reacció SN₂.

on **Nu** representa al nucleòfil i **X** al nucleòfug. La molècula que sofreix l'atac s'anomena electròfil. L'estructura entre claudàtors representa l'estat de transició (TS). Aquest tipus de reaccions són molt comuns en el camp de la química orgànica i han sigut objecte de nombrosos estudis. En aquesta pràctica anem a estudiar dos tipus de reaccions SN₂:

- **Tipus I:** el nucleòfil està carregat negativament. En l'estat de transició, la càrrega es reparteix entre el nucleòfil i el nucleòfug, amb la qual cosa presenta un moment dipolar baix i els productes tornen a presentar la càrrega localitzada.
- **Tipus II:** tant nucleòfil com electròfil són elèctricament neutres. Els productes estan carregats i l'estat de transició presenta un moment dipolar alt.

En aquest apartat estudiarem una reacció SN₂ de cada tipus. Localitzarem els mínims i l'estat de transició de cadascuna i en calcularem les propietats.

a) **Tipus I.** Com a reacció de tipus I estudiarem la reacció de substitució nucleòfila entre un anió clorur i el clorur de metil:

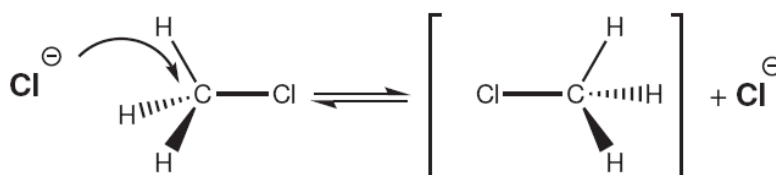


Figura 3: Mecanisme de reacció SN₂ de tipus I.

Aquesta reacció presenta la característica de ser simètrica, és a dir, que reactius i productes són químicament idèntics.

Realització:

- Construïu el sistema utilitzant una nova finestra de Chem3D. Poseu les molècules en una disposició similar a la de reactius. En el menú *View* seleccionar *Internal Coordinates Table*. D'aquesta manera disposarem de les coordenades internes de la molècula de treball, que ens servirà per a mesurar les distàncies i els angles. Ajusteu la finestra per a la completa visualització de la informació.
- Del submenú *Mopac Interface* seleccioneu l'opció *Minimize*. Seleccioneu el mètode AM1 i pressioneu el botó *Run*. Quan el procés haja finalitzat, en el panell *Output* de la part inferior de la finestra principal apareixerà el valor de la calor de

formació. Anoteu les distàncies del carboni al dels dos àtoms de clor (podeu visualitzar-les seleccionant l'àtom de carboni i situant el cursor a continuació sobre els àtoms de clor).

- Una vegada localitzat el mínim, calculeu, el moment dipolar i les càrregues atòmiques. Per a fer-ho, del submenú *Mopac Interface* seleccioneu l'opció *Compute properties*. Seleccioneu les propietats mencionades de la llista i pressioneu el botó *Run*. La informació apareixerà en el panell *Output*.

- Repetiu el procés, aquesta vegada per localitzar l'estat de transició. Disposeu les molècules en una disposició similar a la de l'estat de transició, és a dir amb valors similars de les distàncies carboni-clor i el grup CH₃ formant un pla. (Per a poder deformar la geometria assegureu-vos de tenir desactivada l'opció *Apply Standard Measurements* de la pestanya *Model Building* del submenú *Model Settings* que apareix en el menú *File*).

- Per a optimitzar la geometria a la de l'estat de transició, del menú *Mopac Interface* seleccioneu *Optimize to Transition State*.

b) Tipus II.

Com a exemple de la reacció de tipus II, estudiarem la reacció de Menshutkin. Aquesta reacció té lloc entre la molècula d'amoníac i el clorur de metil. Inicialment, cap de les dues molècules presenta una càrrega neta. Tanmateix, els productes són iònics, i per això podem esperar que en l'estat de transició es produïska una reordenació de les càrregues atòmiques, i per això serà molt polar.

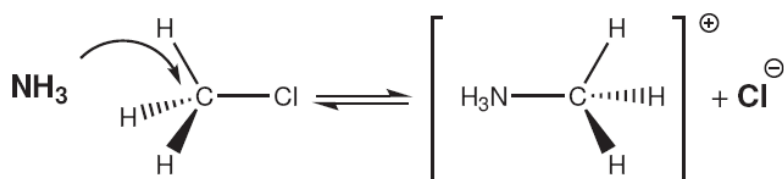


Figura 4: Mecanisme de reacció SN₂ de tipus II.

Realització:

- Procediu de la mateixa manera que en l'apartat anterior. Per a construir el model inicial és possible que hàgeu de girar un dels fragments respecte a l'altre per a situar-lo en disposició d'atac nucleòfil. Per a fer-ho, seleccioneu el fragment que s'ha de girar i seleccioneu l'opció de Rotació de la barra de ferramentes. Procediu a fer el gir mantenint polsada la tecla Shift. Localitzeu el mínim i calculeu-ne les propietats.

- Per a localitzar l'estat de transició haureu d'anar amb molt de compte a l'hora d'elegir el punt inicial per a assegurar-vos que el programa hi arribe sense problemes. En concret, haureu d'allunyar el clor del carboni, apropar el grup NH₃ i invertir lleugerament la disposició dels hidrògens del grup metil.

- Com que aquesta reacció no és simètrica, procedirem a localitzar també els productes. Per a fer-ho, partirem de l'estat de transició, allargarem lleugerament

la distància C-Cl i acurtarem la distància C-N. Aneu a l'opció *Minimize* del submenú *Mopac Interface*. Calculeu-ne les propietats.

3 Qüestions

1. Discutiu els resultats obtinguts per a ambdós tipus de reaccions.
2. La barrera de reacció per a la SN2 entre el clorur de metil i un anió clorur serà major en fase gas que en dissolució aquosa? O serà menor? Raoneu la resposta.
3. La reacció de Menshutkin és endotèrmica en fase gas; no obstant això, és exotèrmica en dissolució aquosa. Expliqueu per què a la vista dels càlculs realitzats.

Apèndix A. Comandaments bàsics del CHEM3D

El Chem3D és un programa de modelització molecular i anàlisi. És utilitzat per a representar molècules en tres dimensions i per a calcular algunes de les seues propietats.

La barra de ferramentes

Ens proporciona les ferramentes necessàries per a realitzar les tasques més comunes. És fonamental familiaritzar-se amb les operacions que poden realitzar-se amb aquesta barra. Destaca la ferramenta de selecció, que s'usa per a actuar sobre un grup determinat d'àtoms. Quan seleccionem un objecte (àtom, enllaç, angle, díedre, etc.) aquest apareix ressaltat. En funció de la selecció que hem fet, podrem dur a terme una sèrie de tasques o unes altres.

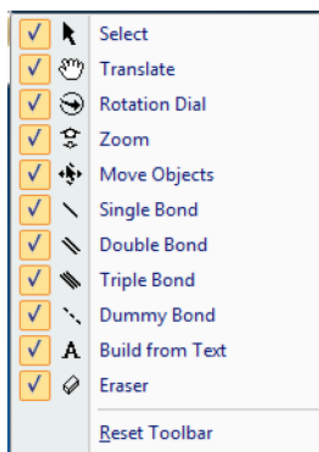


Figura 5: La barra de ferramentes.

Com dibuixem una molècula?

Hi ha tres procediments senzills:

a) Dibuixar l'estructura "a mà": Seleccionem el tipus d'enllaç en la barra de ferramentes. Fem clic en la finestra i, sense soltar el botó, arrosseguem el cursor. Soltem el botó per a dibuixar l'enllaç. Per defecte, el programa afegeix un àtom de carboni a cada costat de l'enllaç. Per a afegir més àtoms, fem clic en un dels àtoms de carboni i l'arrosseguem. El programa afegirà un àtom de carboni més. Continuem fins a finalitzar la cadena carbonada desitjada.

Per a afegir els hidrògens corresponents, en cas de ser necessari, seleccionem l'estructura (menú *Edit*, elegim l'opció *Select all* o Ctrl+A) i del menú *Structure* elegim *Rectify*. Si a més a més, volem que les distàncies d'enllaç i els angles es corresponguen amb els valors estàndard, ho seleccionarem tot de nou i del menú *Structure* escollirem *Clean up*.

Una volta dibuixada una estructura, per a canviar el tipus d'àtom, hi farem clic amb el botó dret del ratolí i seleccionarem l'opció *Replace with text Tool*. Proveu per exemple de construir una molècula de propà. A continuació, mitjançant la ferramenta *Select* seleccioneu l'àtom de carboni central i amb el botó dret *Replace with text Tool*. Apareix un requadre en què escrivim O (d'oxigen). La molècula es transforma en dimetil èter.

Proveu a continuació de transformar el propà en 1-propè. Per a esborrar la molècula anterior en el menú *Edit*, elegiu l'opció *Select all* i a continuació esborreu amb la tecla corresponent. Comenceu dibuixant el propà. Seleccionem la ferramenta de doble enllaç i amb aquesta feu clic sobre un àtom de carboni i arrossegueu fins al següent.

b) Construcció per text. Seleccionem la ferramenta Construcció per text. El cursor canvia i es mostra com una creu i una lletra A. Cliquem en la finestra una vegada i apareixerà un quadre de text. Introduïm en ell la fórmula molecular del compost objectiu. Per exemple CH₃OCH₃. El programa dibuixarà la molècula, sempre que estiga en la seua base de dades.

c) El menú *View* conté diferents possibilitats per a visualitzar una molècula (Model Display). Una opció interessant en el menú *View* és el *ChemDraw Panel* que ens obri una finestra del programa ChemDraw on podem dibuixar la fórmula estructural del compost. Aquest ens apareixerà, a més, en el programa Chem3D.

Consultar les bases de dades

El Chem3D conté informació sobre una ampla sèrie de molècules i àtoms. Aquesta informació està a la nostra disposició en forma de taules. En el menú *View* hi ha totes les taules disponibles. Si en seleccionem una, se'ns obrirà una finestra amb tota la informació que el programa disposa sobre el tema. Els dos més interessants són *Atom types* i *Substructures*. El primer conté informació sobre els tipus d'àtoms i els seus noms en el programa. El segon conté els noms i els dibuixos d'alguns dels composts més comuns.

Exercicis bàsics

- Dibuixeu la molècula de ciclohexà (C₆H₁₂). Quina conformació proporciona el programa?
- Examineu la taula Atom Type. Dibuixeu un àtom de clor, i un anió clorur. Una volta dibuixats, situeu el cursor damunt d'ells. El programa mostrarà una petita finestra sobre l'àtom seleccionat on mostrarà quin tipus d'àtom és cada un.
- Examineu la taula Substructure. Dibuixeu una molècula a elecció vostra.

Referències

- [1] J. Bertrán, V. Branchadell, M. Moreno, and M. Sodupe. Química Cuántica. Síntesis, Madrid, 2002.
- [2] C.J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry. Wiley, N. York, 2002.
- [3] I.N. Levine. Q

PRÀCTICA 9: ESTUDI DE SISTEMES ELECTRÒNICS AMB EL MÈTODE DE HÜCKEL

Objectius. L'objectiu de la pràctica és familiaritzar l'alumne amb el model d'orbitals moleculars construïts com a combinació lineal d'orbitals atòmics (OM-CLOA). S'utilitzarà el mètode d'OM més simple de tots, el mètode de Hückel, que va ser proposat per E. Hückel el 1931. La simplicitat del model utilitzat converteix aquest mètode en una eina excel·lent per a il·lustrar conceptes químicocòntics d'estructura molecular com ara ordres d'enllaç, densitats electròniques i energies orbitals. Els exercicis proposats mostraran com utilitzar aquests conceptes per a predir propietats moleculars com ara distàncies d'enllaç, capacitat donadora i/o acceptora d'electrons, reactivitat, etc. Cal destacar que, malgrat la seua antiguitat, el mètode de Hückel continua sent utilitzat en investigació i que el seu coneixement és part del currículum de qualsevol estudiant de química orgànica o inorgànica.

La concepció de la pràctica és totalment interactiva, no solament amb l'ordinador, sinó també amb els professors. És molt important que entengueu tots els conceptes. No us limiteu a veure passar els resultats sobre la pantalla de l'ordinador, *discutiue els resultats en profunditat amb els vostres companys i pregunteu tot el que no entengueu al professor.*

Actualització: 2019-2020

1. El programa de Hückel

El programa Hückel representa en mode gràfic o per mitjà de taules els orbitals moleculars, les seues energies i propietats relacionades (densitat electrònica, ordres d'enllaç, etc.) calculats per a hidrocarburs conjugats utilitzant el mètode de Hückel. El programa pot ser executat tantes voltes com siga necessari. *Preneu nota de tots els resultats que obtingueu i que considereu significatius.*

1.1. Procediment de posada en marxa del programa

- Enceneu l'ordinador.
- Premeu la icona del programa Internet Explorer que apareix en l'escriptori.
- Connecteu-vos a www.chem.ucalgary.ca/SHMO.

1.2. Definició d'una molècula

Per a crear un àtom, només cal prémer **Add** (eines d'edició) i després el botó esquerre del ratolí en qualsevol posició de la finestra. Per a esborrar un àtom premeu **Erase** i després feu clic damunt de l'àtom que voleu esborrar. El botó **Clear** esborra tots els àtoms creats fins al moment. Per defecte l'àtom creat és de carboni. Es pot canviar prement **Change** i fent clic damunt de l'àtom que voleu canviar. Una vegada definits dos àtoms per aquest procediment, cal definir d'interacció π entre ells. Seleccioneu el primer àtom fent-hi clic i arrossegant el ratolí fins al segon àtom. Apareixerà un *enllaç* entre ells, que indica que els orbitals p d'aquests àtoms poden interaccionar per a donar un enllaç de tipus π .

La resta d'eines d'edició fan una funció merament estètica, ja que el mètode de Hückel no té en compte la geometria molecular. El botó **Rotate** permet girar la molècula, **Move**, desplaçar un àtom i **Minimize** redibuixa la molècula en format estàndard (per exemple, si dibuixem un hexàgon irregular per a representar el benzè, la funció **Minimize** el converteix en regular).

El programa assigna automàticament un electró per cada àtom. *El nombre d'electrons π d'un hidrocarbur conjugat neutre és el mateix que el nombre d'àtoms de carboni.* Per a canviar el nombre d'electrons, si fos necessari, es disposa dels botons + i – que apareixen baix a l'esquerra.

El programa mostra a la dreta, el diagrama d'orbitals en funció de l'energia (en unitats beta). Els botons **Show Orbitals**, **Up** i **Down** permeten mostrar, damunt l'esquelet de la molècula, la composició de cada orbital molecular. La mida de l'orbital atòmic és funció del mòdul del coeficient de participació en l'OM i el color és funció del signe.

La informació més detallada sobre els coeficients de l'OM, les poblacions electròniques i els ordres d'enllaç són accessibles amb el botó **Show Data Table**.

2. Estudi de sistemes

2.1 Exercici 1: La molècula d'etilè

Familiaritzeu-vos amb les diferents opcions del programa i estudeu els resultats: energies orbitals, composició dels orbitals, densitats electròniques i ordres d'enllaç. És important que compregueu el significat físic de cada una de les representacions i de les magnituds que proporciona el programa.

2.2 Exercici 2: Polièns lineals

a) Energia de deslocalització.

- Construïu una cadena lineal de 4 àtoms de carboni simulant la molècula d'1,3-butadiè. Definiu únicament els dos enllaços laterals, de manera que obtingueu dos etilens independents. Calculeu els OM d'aquest sistema i anoteu l'energia electrònica total.

- Construïu de nou la cadena de 4 àtoms, però ara definiu també l'enllaç central. Compareu l'OM, les seues energies i l'energia electrònica total amb els del cas anterior.

b) Influència de la geometria.

- Calculeu els OM del s-cis-1,3-butadiè i s-trans-1,3-butadiè. De quina manera influeix la geometria en els resultats?

c) Ordre d'enllaç i longitud d'enllaç.

- Construeix cadenes lineals de 6 (1,3,5-hexatriè) i 8 (1,3,5,7-octatetraè) àtoms de carboni completament conjugats. Compareu els ordres d'enllaç amb els obtinguts per a l'etilè i l'1,3-butadiè.

d) Propietats dels orbitals moleculars.

- Analitzeu la composició dels OM (caràcter enllaçant/antienllaçant i propietats nodals) del butadiè i hexatriè. Discutiu la longitud relativa dels enllaços carboni-carboni establida en l'apartat (c) a partir de la composició dels OM.

e) Energia dels orbitals moleculars.

- Construïu un diagrama representant l'evolució de l'energia de l'OM ocupat més alt en energia (HOMO) i de l'OM desocupat més baix en energia (LUMO) en funció de la longitud del poliè. Discutiu, a partir d'aquest diagrama, l'evolució de les propietats redox i les propietats òptiques amb la longitud del poliè.

2.3 Exercici 3: Polièns cíclics. Anulens

a) Benzè. Aromaticitat.

- Construïu un sistema de 6 àtoms de carboni totalment conjugats, formant un hexàgon regular. Calculeu la seua energia de deslocalització i compareu-la amb la de l'1,3,5-hexatriè.
- Analitzeu el diagrama d'energies orbitals i la composició i propietats nodals dels OM.

b) Ciclooctatetraè, ...

- Construïu cicles de mida més gran (8, 10... àtoms) i analitzeu la seua energia de deslocalització.

2.4 Exercici 4: Sistemes cíclics no alternants

a) Ciclopropenil i ciclopentadienil.

- Calculeu els OM dels radicals ciclopropenil i ciclopentadienil. Analitzeu-ne l'estabilitat i la possible formació d'espècies aniòniques i/o catiòniques.

b) Sistemes bicíclics.

- Calculeu els OM de les molècules resultants d'unir dos cicles de 3 àtoms de carboni (triafulvalè) i de 5 àtoms (fulvalè), i la resultant d'unir un cicle de 3 amb un de 5 àtoms.
- Analitzeu les densitats electròniques i els ordres d'enllaç. Dibuixeu l'estructura geomètrica.

- Discutiu l'estabilitat del sistema i la seua capacitat donadora/acceptora d'electrons.
- Predigieu, en funció de la composició dels OM, l'efecte que tindria sobre l'estructura geomètrica l'addició o subtracció d'electrons depenent de si la molècula té tendència a formar anions o cations, respectivament. Comproveu aquest efecte calculant el respectiu ió.

2.5 Exercici 5: Sistemes policíclics. Reactivitat

a) Sistemes alternants. Naftalè.

- Disposeu 10 àtoms de carboni formant dos hexàgons aproximadament regulars compartint un costat. Calculeu els seus OM i analitzeu els seus ordres d'enllaç.
- Estudieu amb detall les densitats electròniques i la composició de l'HOMO i el LUMO. En quina posició tindrà lloc preferentment la substitució electròfila? I la substitució nucleòfila?

b) Sistemes no alternants. Azulè.

- Disposeu ara 10 àtoms de carboni formant un cicle de 7 i un altre de 5 àtoms compartint un costat. Calculeu els seus OM i discutiu les mateixes propietats que per al naftalè.

2.6 Exercici 6: Reactivitat amb heteroàtoms

a) Sistema aromàtic amb un nitrogen: Piridina.

- Disposeu 6 àtoms de carboni formant un cicle i canvieu-ne un per nitrogen per a construir la piridina. Predigieu les posicions d'atac preferents per a nucleòfils i electròfils.

b) Nitrobenzè.

- Disposeu 6 àtoms de carboni formant un cicle i afegiu un grup NO₂. Analitzeu la reactivitat del nitrobenzè enfront d'electròfils. Quines posicions (orto, meta o para) resulten activades pel grup nitro?

c) Compareu la reactivitat enfront d'electròfils del nitrobenzè, el fenol i l'anilina. Per què l'anilina és més activa que el fenol?

Referències

[1] J. Bertrán, V. Branchadell, M. Moreno, M. Sodupe. Química Cuántica. Síntesis, Madrid, 2002.

[2] I. N. Levine. Química Cuántica. Prentice Hall, N. York, 2001.

PRÀCTICA 10: MODELITZACIÓ MOLECULAR: ESTRUCTURA I REACTIVITAT

Objectius. Familiaritzar-se amb els següents conceptes: superfície de potencial, mínim local, mínim global, punt de cadira, barrera de potencial, optimització de la geometria, coordenades internes, camp de forces, mecànica molecular.

Actualització: 2019-2020

1. Introducció

L'aparició en les últimes dècades d'ordinadors més potents i més barats ha permès el desenvolupament i la popularització de noves eines teòriques per a determinar propietats moleculars.

La propietat més important és l'energia molecular. Una molècula o un sistema molecular determinat tindrà un valor energètic en funció de com tinga distribuïts els àtoms en l'espai, és a dir, l'energia molecular dependrà de les coordenades dels seus àtoms. El conjunt de punts corresponents als valors de l'energia en funció de les coordenades atòmiques conformen les superfícies de potencial. Una superfície de potencial pot tenir des d'1 fins a $3N-6$ dimensions, on N és el nombre d'àtoms. Aquestes superfícies presenten uns punts especials que denominem estacionaris on la derivada de l'energia en funció de les coordenades és zero. Entre aquests punts hi ha els mínims i els punts de cadira. Aquests punts són de gran significació química, de fet, els mínims d'una superfície estan relacionats amb l'estructura que es pot observar experimentalment del nostre sistema i els punts de cadira estan relacionats amb els estats de transició en les reaccions químiques.

2. Experiments

2.1 Experiment 1: Localització de mínims conformacionals

Localitzeu els mínims conformacionals de les següents molècules. Dibuixeu cada molècula. En el menú *MM2* seleccioneu l'opció *Minimize Energy* i pressioneu el botó *RUN*. Anoteu l'energia de cadascun dels mínims que obtingueu i indiqueu quins són mínims locals i mínims globals. Tingueu en compte que per a localitzar els mínims cal que l'estructura de partida siga la més propera possible al mínim que desitgem obtenir.

a) ICH_2-CH_2I i ICH_2-CH_2Cl . En aquest cas hi ha diversos conformers deguts al gir al voltant de l'enllaç central C-C. El programa dibuixa automàticament un d'aquests conformers. Quin? Minimitzeu-lo i apunteu la seua energia. Per a trobar altres conformers aneu al menú *Structure*, submenú *Measurements* i escolliu l'opció *Generate All Dihedral Angles*. Apareixerà una taula amb els angles diedres. Modifiqueu en aquesta finestra el valor del diedre corresponent al gir al voltant del C-C central i torneu a minimitzar, anotant l'energia. Repetiu el procediment per a tants mínims com penseu que puguen existir.

b) *Ciclohexà*. El programa crea automàticament un dels conformers possibles. Minimitzeu i apunteu l'energia. Per obtenir l'altre és necessari deformar l'estructura a mà, seleccionant un o diversos àtoms i desplaçant-los apropiadament. Després de minimitzar comproveu que té la conformació desitjada i apunteu l'energia. Compare la diferència amb dades bibliogràfiques.

2.2 Experiment 2: Determinació de potencials de rotació

Fent ús del mètode MM2, obtingueu la variació de l'energia en funció del gir de la molècula al voltant de l'enllaç C-C de les següents molècules. Dibuixeu cada molècula i seleccioneu els 4 àtoms que defineixen l'angle diedre i minimitzeu l'energia amb el mètode MM2.

Assegureu-vos que en el menú *File*, submenú *Preferences*, en la pestanya *Dihedral Driver* apareixen marcats *Enable Minimization* i una resolució de 5° . D'aquesta forma l'angle diedre anirà variant cada 5° i l'energia s'obindrà minimitzant la resta de graus de llibertat.

Aneu al menú *Calculations*, submenú *Dihedral Driver* i escolliu l'opció *Single Dihedral Plot*. Apareixerà un gràfic amb la superfície d'energia potencial. Picant sobre la corba podeu observar els diferents conformers. Amb el botó dret del ratolí podeu accedir a un menú per a copiar el gràfic i les dades. Enganxeu els resultats en un full Excel.

- a) CH_3-CH_3 .
- b) CH_3-CH_2I .
- c) ICH_2-CH_2I .

Analitzeu en cada molècula els resultats obtinguts: màxims, mínims i diferències d'energies relatives.

Representeu conjuntament els resultats de les tres molècules i discutiu les diferències.

2.3 Experiment 3: Estudi de superfícies d'energia potencial mitjançant la mecànica quàntica: rotació al voltant d'un enllaç.

Com a exemple de l'estudi d'una superfície d'energia potencial, estudiarem la rotació de la molècula de fluorometanol al voltant de l'enllaç C-O.

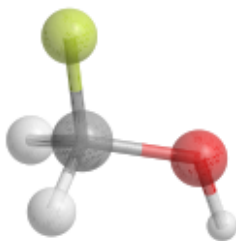


Figura 1: Molècula de fluorometanol.

L'estabilitat de les diferents conformacions obtingudes en girar al voltant d'aquest enllaç serà determinada per diversos factors:

- La interacció entre els dipols d'enllaç C-F i O-H.
- Hiperconjugació entre els orbitals solitaris de l'oxigen i el LUMO (orbital antienllaçant C-F).
- Repulsió estèrica entre els àtoms quan els enllaços es troben eclipsats.

La suma d'aquests tres factors determinarà la forma de la superfície d'energia potencial al llarg de la coordenada de rotació de l'enllaç. Lògicament, la mecànica molecular no és capaç de reproduir adequadament el segon dels efectes. Per a estudiar la superfície intentarem caracteritzar els mínims (mínims d'energia) i els màxims (estats de transició entre dos mínims) que presenta.

2.3.1 Realització

a) Preparació.

- Dibueixeu la molècula de metanol, CH_3OH .
- Reemplaceu un dels hidrògens del carboni per fluor.
- Obteniu la corba de rotació clàssica utilitzant l'opció *Dihedral Driver*.

b) Localització dels punts estacionaris utilitzant mecànica quàntica.

Calcularem ara la superfície d'energia potencial resolent l'equació de Schrödinger electrònica. Aquesta equació pot resoldre's usant diverses aproximacions. En concret nosaltres utilitzarem un mètode semiempíric, l'AM1, en què algunes de les integrals electròniques necessàries per a resoldre la funció d'ona se substitueixen per valors parametritzats per a reproduir resultats experimentals. Açò fa que els mètodes semiempírics resulten molt ràpids computacionalment, encara que el seu defecte és que no sempre produeixen resultats de la qualitat esperada.

Per a localitzar diferents punts estacionaris hem de començar la recerca en les proximitats del conformer desitjat. Seleccionem els quatre àtoms (F-C-O-H) que defineixen l'angle diedre i a continuació seleccionem l'opció *Display Dihedral Measurements* del submenú *Measurements* en el menú *Structure*. Apareixerà una finestra amb el valor de l'angle diedre. Aquest valor el podem modificar, adoptant aleshores la molècula el valor del diedre que li posem.

- Seleccionem un valor d'angle diedre proper a 0° . A continuació, en el menú *Calculations* anem al submenú *MOPAC Interface* (el programa MOPAC és un programa de càlcul amb mètodes semiempírics). Escollim l'opció *Minimize* per a intentar localitzar un mínim. Anoteu el resultat de l'angle final i la seua energia. A continuació repetim el procés escollint l'opció *Optimize to Transition State*. Anoteu el valor de l'angle i l'energia; si no apareix un resultat de l'energia, això indica que el càlcul no ha convergit, és a dir, que el programa no ha sigut capaç de trobar un punt estacionari a partir de l'estructura proposta. Açò sol ocórrer quan es busca una estructura de transició partint de lluny de la zona del màxim
- Repetim el procés anterior seleccionant un valor del diedre proper a 60° .
- Repetim el procés anterior seleccionant un valor del diedre proper a 120° .
- Repetim el procés anterior seleccionant un valor del diedre proper a 180° .

Tenint en compte la naturalesa (mínim/estructura de transició) i el valor de l'energia representeu la superfície d'energia potencial. Compareu-la amb l'obtinguda mitjançant mecànica molecular (apartat *a*) i comenteu les diferències

2.4 Experiment 4. Reacció de substitució nucleofílica bimolecular: S_N2.

Les reaccions S_N2 són aquelles que segueixen el següent esquema reactiu:

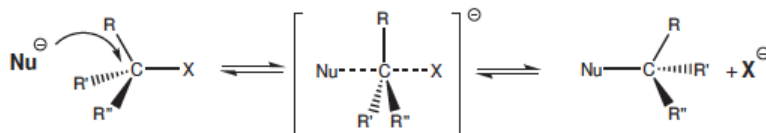


Figura 2. Mecanisme de reacció S_N2

on **Nu** representa al nucleòfil i **X** al nucleòfug. La molècula que sofreix l'atac s'anomena electròfil. L'estructura entre claudàtors representa l'estat de transició (TS). Aquestes reaccions són molt comunes en el camp de la química orgànica i han sigut objecte de nombrosos estudis. En aquesta pràctica estudiarem dos tipus de reaccions S_N2:

Tipus I: el nucleòfil és carregat negativament. En l'estat de transició, la càrrega es reparteix entre el nucleòfil i el nucleòfug, amb la qual cosa presenta un moment dipolar baix i els productes tornen a presentar la càrrega localitzada.

Tipus II: tant nucleòfil com electròfil són elèctricament neutres. Els productes estan carregats i l'estat de transició presenta un moment dipolar alt.

En aquest apartat estudiarem una reacció S_N2 de cada tipus. Localitzarem els mínims i l'estat de transició de cadascuna i calcularem les seues propietats.

a) Tipus I. Com a reacció de tipus I estudiarem la reacció de substitució nucleofílica entre un anió clorur i el clorur de metil. Aquesta reacció presenta la característica de ser simètrica, és a dir, que reactius i productes són químicament idèntics.

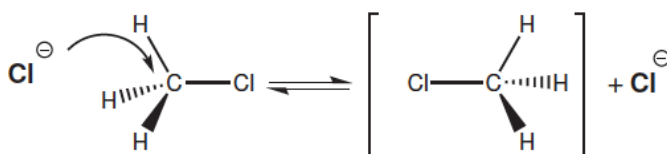


Figura 3. Mecanisme de reacció S_N2 de tipus I

Realització

- Construïu el sistema utilitzant una nova finestra de ChemBio3D. Poseu les molècules en una disposició similar a la de reactius. En el menú *View* seleccioneu *Internal Coordinates Table*. D'aquesta manera disposarem de les coordenades internes de la molècula de treball, que ens servirà per a mesurar les distàncies i angles. Ajustar la finestra per a la completa visualització de la informació.
- Del submenú *Mopac Interface* seleccioneu l'opció *Minimize*. Seleccioneu el mètode AM1 i pressioneu el botó *Run*. Quan el procés haja finalitzat, en el panell *Output* de la part inferior de la finestra principal apareixerà el

valor de la calor de formació. Anoteu les distàncies del carboni al dels dos àtoms de clor (podeu visualitzar-les seleccionant l'àtom de carboni i situant el cursor a continuació sobre els àtoms de clor).

- Una vegada localitzat el mínim, calculeu el moment dipolar i les càrregues atòmiques. Per a fer-ho, del submenú *Mopac Interface* seleccioneu l'opció *Compute properties*. Seleccioneu les propietats mencionades de la llista i pressioneu el botó *Run*. La informació apareixerà en el panell *Output*.
- Repetiu el procés, aquesta vegada per a localitzar l'estat de transició. Disposeu les molècules en una disposició similar a la de l'estat de transició, és a dir amb valors similars de les distàncies carboni-clor i el grup CH₃ formant un pla. (Per a poder deformar la geometria assegureu-vos de tenir desactivada l'opció *Apply Standard Measurements* de la pestanya *Model Building* del submenú *Model Settings* que apareix en el menú "File".)
- Per a optimitzar la geometria a la de l'estat de transició, del menú *Mopac Interface* seleccioneu *Optimize to Transition State*.
- Una volta localitzat, calculeu les mateixes propietats que per als reactius i compareu els resultats obtinguts.

b) Tipus II. Com a exemple de la reacció de tipus II, estudiarem la reacció de Menshutkin. Aquesta reacció té lloc entre la molècula d'amoníac i el clorur de metil. Inicialment, cap de les dues molècules no presenta una càrrega neta. No obstant això, els productes són iònics, i per això podem esperar que en l'estat de transició es produïska una reordenació de les càrregues atòmiques, per la qual cosa serà molt polar.

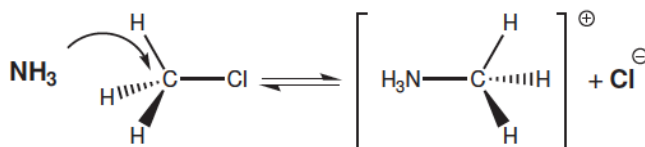


Figura 4. Mecanisme de reacció S_N2 de tipus II

Realització

- Procediu de la mateixa manera que en l'apartat anterior. Per a construir el model inicial és possible que hàgeu de girar un dels fragments respecte a l'altre per a situar-lo en disposició d'atac nucleofilic. Per a fer-ho seleccioneu el fragment que voleu girar i seleccioneu l'opció de Rotació de la barra de ferramentes. Procediu a fer el gir mantenint pressionada la tecla *Shift*. Localitzeu el mínim i calculeu-ne les propietats.
- Per a localitzar l'estat de transició haureu d'anar amb molt de compte a l'hora d'elegir el punt inicial per a assegurar-vos que el programa hi arribe sense problemes. En concret, haureu d'allunyar el clor del carboni, acostar el grup NH₃ i invertir lleugerament la disposició dels hidrògens del grup metil. Calculeu-ne les propietats.
- Com que aquesta reacció no és simètrica, procedirem a localitzar també els productes. Per a fer-ho, partirem de l'estat de transició, allargarem lleugerament la distància C-Cl i acurtarem la distància C-N. Aneu a l'opció *Minimize* del submenú *Mopac Interface*. Calculeu-ne les propietats.

3. Qüestions

1. Discutiu els resultats obtinguts per a ambdós tipus de reaccions.
2. La barrera de reacció per a la S_N2 entre el clorur de metil i un anió clorur serà major en fase gas que en dissolució aquosa? O serà menor? Raoneu la resposta.
3. La reacció de Menshutkin és endotèrmica en fase gas; això no obstant, és exotèrmica en dissolució aquosa. Expliqueu per què a la vista dels càlculs realitzats.

Apèndix A: Comandaments bàsics del ChemBio3D

El ChemBio3D és un programa de modelització molecular i anàlisi. És utilitzat per a representar molècules en tres dimensions i per a calcular algunes de les seues propietats.

La barra d'eines

Ens proporciona les eines necessàries per a fer les tasques més comunes. És fonamental familiaritzar-se amb les operacions que poden fer-se amb aquesta barra. Destaca l'eina seleccionar, que s'usa per a actuar sobre un grup determinat d'àtoms. Quan seleccionem un objecte (àtom, enllaç, angle, diedre, etc.) aquest apareix ressaltat. En funció de la selecció que hem fet, podrem dur a terme una sèrie de tasques o altres.

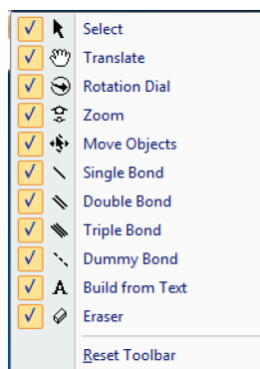


Figura 5: La barra de ferramentes

Com dibuixem una molècula?

Hi ha tres procediments senzills:

a) Dibuixar l'estructura "a mà": Seleccionem el tipus d'enllaç en la barra d'eines. Fem clic en la finestra i, sense soltar el botó, arrosseguem el cursor. Soltem el botó per a dibuixar l'enllaç. Per defecte, el programa afegeix un àtom de carboni a cada costat de l'enllaç. Per a afegir més àtoms, fem clic en un dels àtoms de carboni i l'arrosseguem. El programa afegirà un àtom de carboni més. Continuem fins a finalitzar la cadena carbonada desitjada.

Per a afegir els hidrògens corresponents, en cas de ser necessari, seleccionem l'estructura (menú *Edit*, elegim l'opció *Select all* o Ctrl+A) i del menú *Structure*

elegim *Rectify*. Si a més a més, volem que les distàncies d'enllaç i els angles es corresponguen amb els valors estàndard, ho seleccionarem tot de nou i del menú *Structure* escollirem *Clean up*.

Una volta dibuixada una estructura, per a canviar el tipus d'àtom, hi farem clic amb el botó dret del ratolí i seleccionarem l'opció *Replace with text Tool*.

Proveu per exemple de construir una molècula de propà. A continuació, mitjançant l'eina *Select*, seleccioneu l'àtom de carboni central i amb el botó dret *Replace with text Tool*. Apareix un requadre en què escrivim "O" (d'oxigen). La molècula es transforma en dimetilèter.

Proveu a continuació de transformar el propà en 1-propè. Per a esborrar la molècula anterior en el menú *Edit*, elegiu l'opció *Select all*, i a continuació esborreu amb la tecla corresponent. Comenceu dibuixant el propà. Seleccioneu l'eina de doble enllaç i amb aquesta feu clic sobre un àtom de carboni i arrossegueu-lo fins al següent.

b) Construcció per text. Seleccioneu l'eina *Construcció per text*. El cursor canvia i es mostra com una creu i una lletra "A". Cliquem en la finestra una vegada i apareixerà un quadre de text. Introduïu-hi la fórmula molecular del compost que voleu dibuixar. Per exemple "CH3OCH3". El programa dibuixarà la molècula, sempre que la tinga en la base de dades.

c) El menú *View* conté diferents possibilitats per a visualitzar una molècula (*Model Display*). Una opció interessant en el menú *View* és el *ChemDraw Panel*, que ens obri una finestra del programa ChemDraw on podem dibuixar la fórmula estructural del compost. Aquest ens apareixerà, a més, en el programa Chem3D.

Consultar les bases de dades

El ChemBio3D conté informació sobre una àmplia sèrie de molècules i àtoms. Aquesta informació està a la nostra disposició en forma de taules. En el menú *View* hi ha totes les taules disponibles. Seleccionem-ne una i se'ns obrirà una finestra amb tota la informació de què disposa el programa sobre aquest tema. Els dos més interessants són *Atom types* i *Substructures* que pegen del submenú *Parameters Table*. El primer conté informació sobre els tipus d'àtoms i els seus noms en el programa. El segon conté els noms i dibuixos d'alguns dels compostos més comuns.

Referències

- [1] J. Bertrán, V. Branchadell, M. Moreno, M. Sodupe. Química Cuántica. Síntesis, Madrid, 2002.
- [2] C. J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry. Wiley, N. York, 2002.
- [3] I. N. Levine. Química Cuántica. Prentice Hall, N. York, 2001.