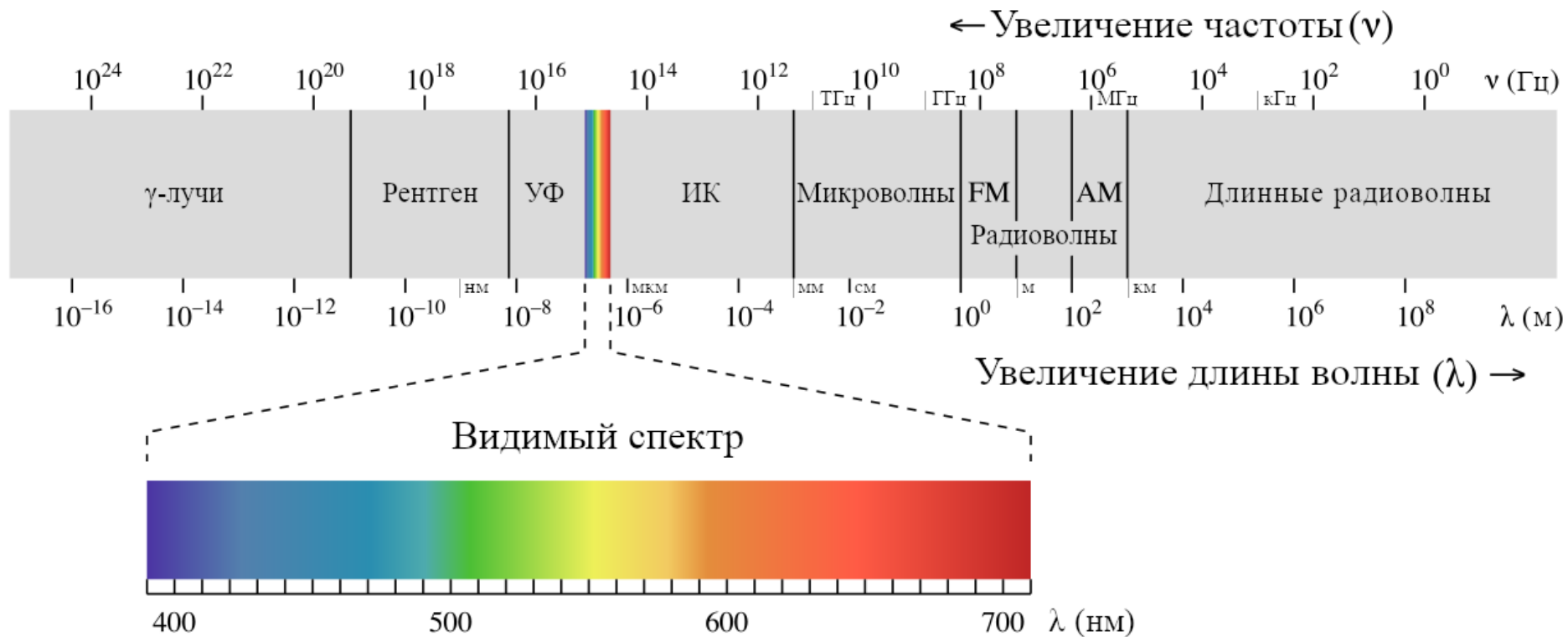


Фотохимические реакции

Хохлов Даниил Витальевич

Олимпиадный сезон 2020-21

Электромагнитное излучение

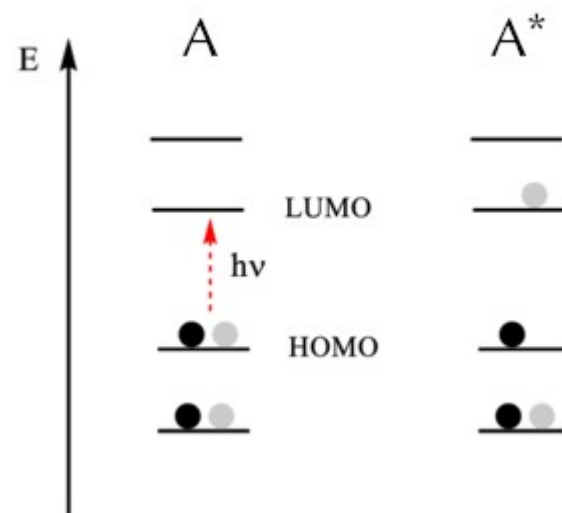
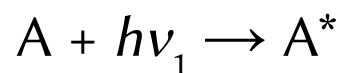


$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} [\text{см}^{-1}]$$



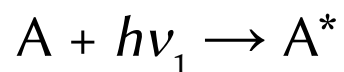
Фотохимические и фотофизические процессы

Поглощение света

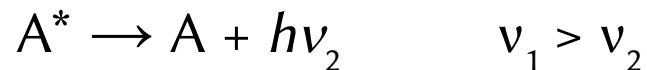


Фотохимические и фотофизические процессы

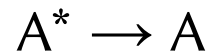
Поглощение света



Люминисценция



Безызлучательная релаксация



Химическая реакция

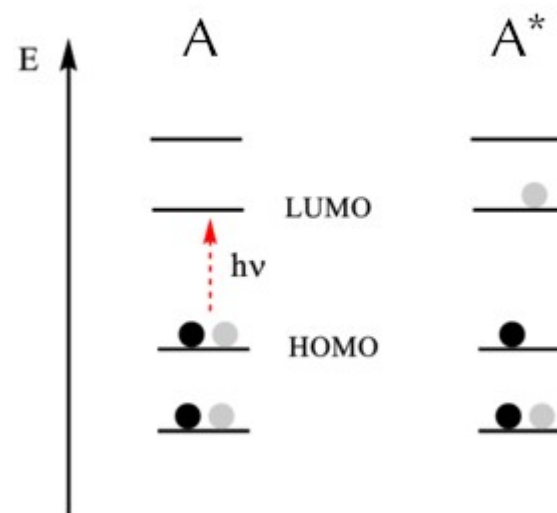
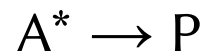


Диаграмма Яблонского

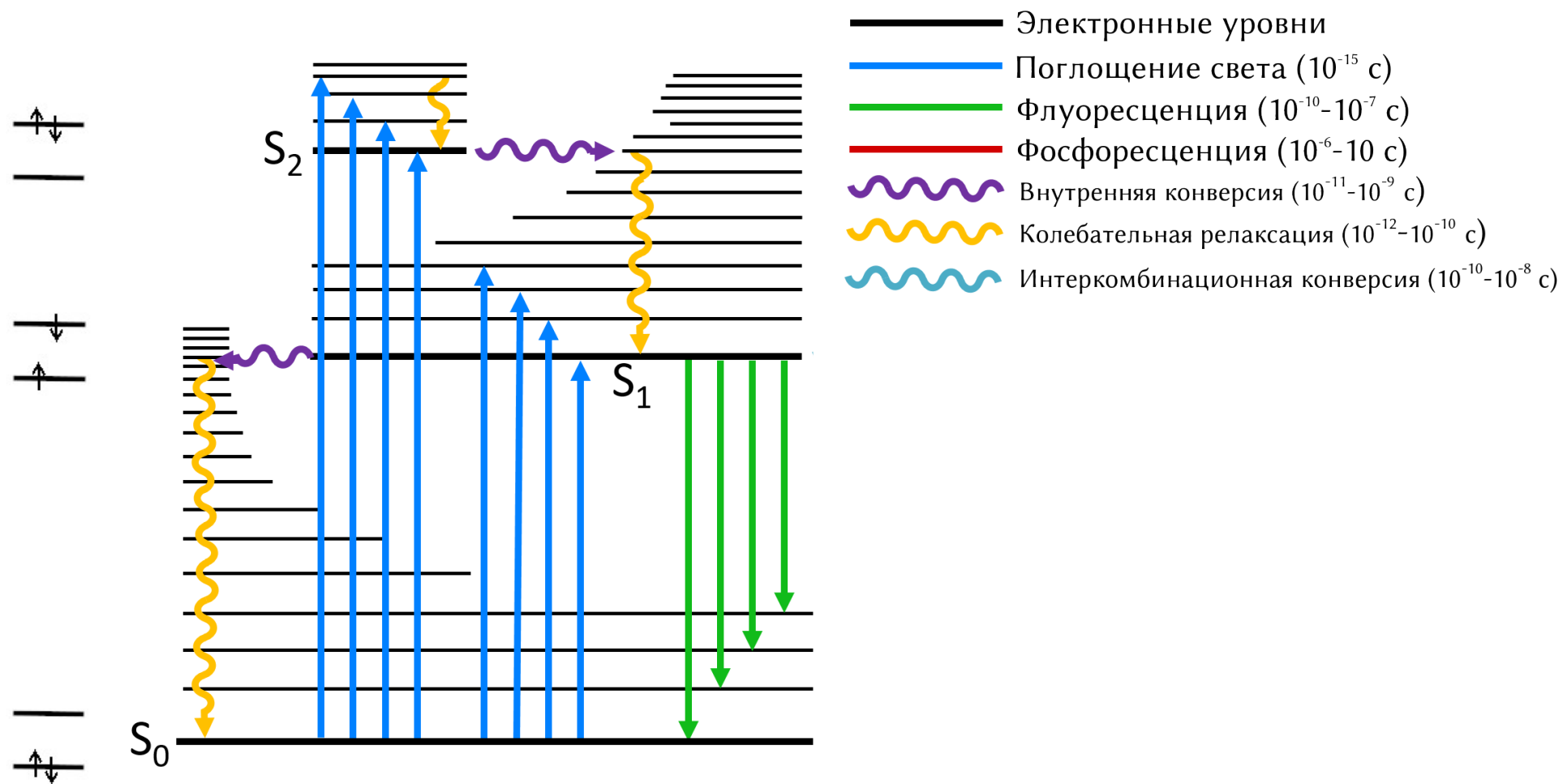
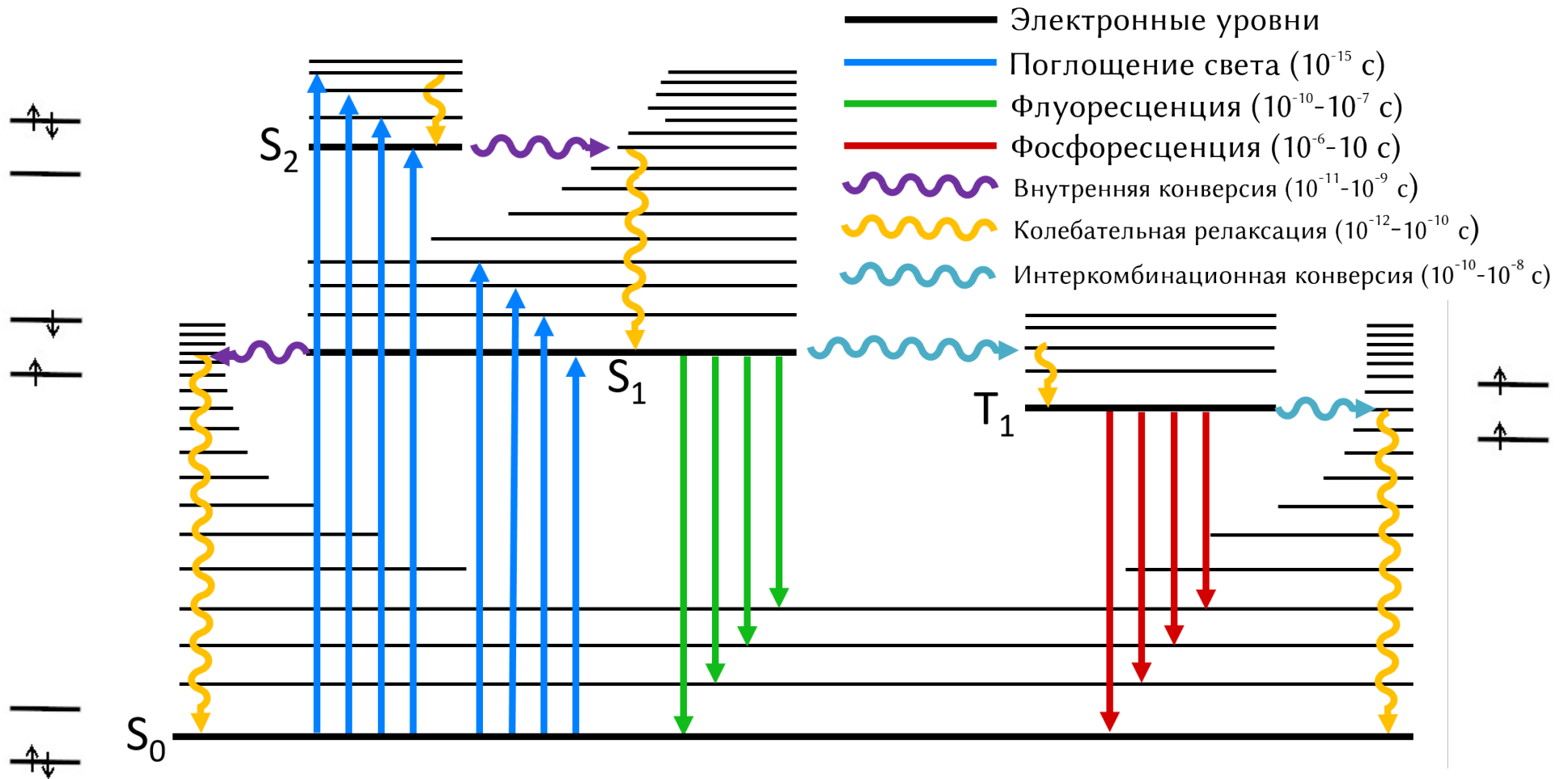


Диаграмма Яблонского



Скорость фотохимической реакции



В условиях квазистационарного приближения по A^*

$$[A^*] = \frac{I}{k_r} \Rightarrow r = I$$

Закон Бугера-Ламберта-Бэра

$$\lg \frac{I_{\text{пр}}}{I_0} = \lg \frac{I_0 - I}{I_0} = -\varepsilon l [A]$$

$$I = I_0 (1 - 10^{-\varepsilon l [A]}) = I_0 (1 - e^{-\varepsilon l [A] \ln 10})$$



Скорость фотохимической реакции



В условиях квазистационарного приближения по A^*

$$[A^*] = \frac{I}{k_r} \Rightarrow r = I$$

Закон Бугера-Ламберта-Бэра

$$\lg \frac{I_{\text{пр}}}{I_0} = \lg \frac{I_0 - I}{I_0} = -\varepsilon l [A]$$

$$I = I_0(1 - 10^{-\varepsilon l [A]}) = I_0(1 - e^{-\varepsilon l [A] \ln 10})$$

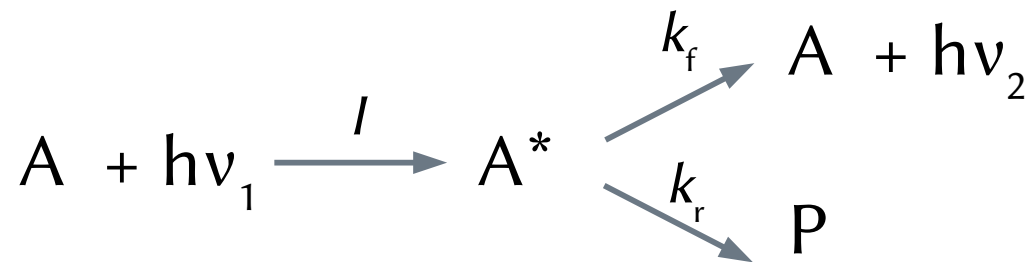
$$r = I_0(1 - e^{-k[A]}), k = \varepsilon l \ln 10$$

$$r = I_0 [A] \rightarrow \infty$$

$$e^{-k[A]} \approx 1 - k[A] + \dots, [A] \rightarrow 0$$
$$r = k I_0 [A]$$



Квантовый выход



$$r = k_r [A^*]$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = I - k_f [A^*] - k_r [A^*] = 0 \Rightarrow [A^*] = \frac{I}{k_f + k_r}, \quad r = \frac{k_r I}{k_f + k_r},$$

Первичный квантовый выход $\phi = \frac{r}{I} = \frac{k_r}{k_f + k_r} \leq 1$



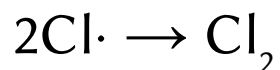
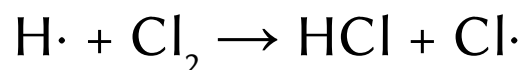
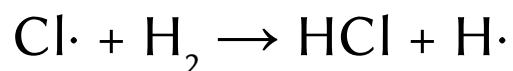
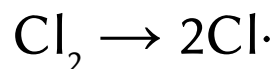
Квантовый выход

Вторичный квантовый выход $\phi = \frac{N(\text{прореагировавших молекул})}{N(\text{поглощенных фотонов})}$

Реакция	Условия	Длина волны, нм (поглощающее в-во)	Квантовый выход
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	газовая фаза	300 – 500 (Cl_2)	$10^4 \div 10^6$
$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$	-/-	400 – 436 (Cl_2)	10^3
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	-/-	500 – 578 (Br_2)	$0 \div 2$
$2\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	-/-	207 – 254 (HBr)	2
$3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$	-/-	207 – 254 (O_2)	2
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	-/-	172 (O_2)	1
$2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	-/-	200 – 220 (NH_3)	$0.14 \div 0.2$
$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \rightarrow \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$	-/-	313 (ацетон)	0.2
$2\text{HClO} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$	р-р в H_2O	366 – 436 (HClO)	2
$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	-/-	275 – 366 (H_2O_2)	$20 \div 500$
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-/-	185 – 230 (CH_3COOH)	0.5



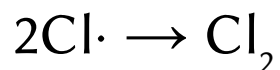
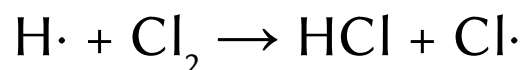
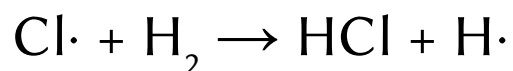
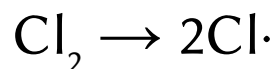
Квантовый выход » 1



Реакционную смесь, содержащую H_2 и Cl_2 , облучали светом с длиной волны 254 нм в течение 20 минут. Среднее количество поглощенной энергии составляло 4 мДж/с. После реакции в смеси содержалось 0.305 моль HCl . Определить квантовый выход.



Квантовый выход » 1



Реакционную смесь, содержащую H_2 и Cl_2 , облучали светом с длиной волны 254 нм в течение 20 минут. Среднее количество поглощенной энергии составляло 4 мДж/с. После реакции в смеси содержалось 0.305 моль HCl . Определить квантовый выход.

$$E_{\text{фотона}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{254 \cdot 10^{-9}} = 7.83 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

$$N_{\text{фотонов}} = \frac{E}{E_{\text{фотона}} N_A} = \frac{20 \cdot 60 \cdot 4 \cdot 10^{-3}}{7.83 \cdot 10^{-19} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}} = 1.02 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$\phi = \frac{0.305/2}{1.02 \cdot 10^{-5}} = 14950$$

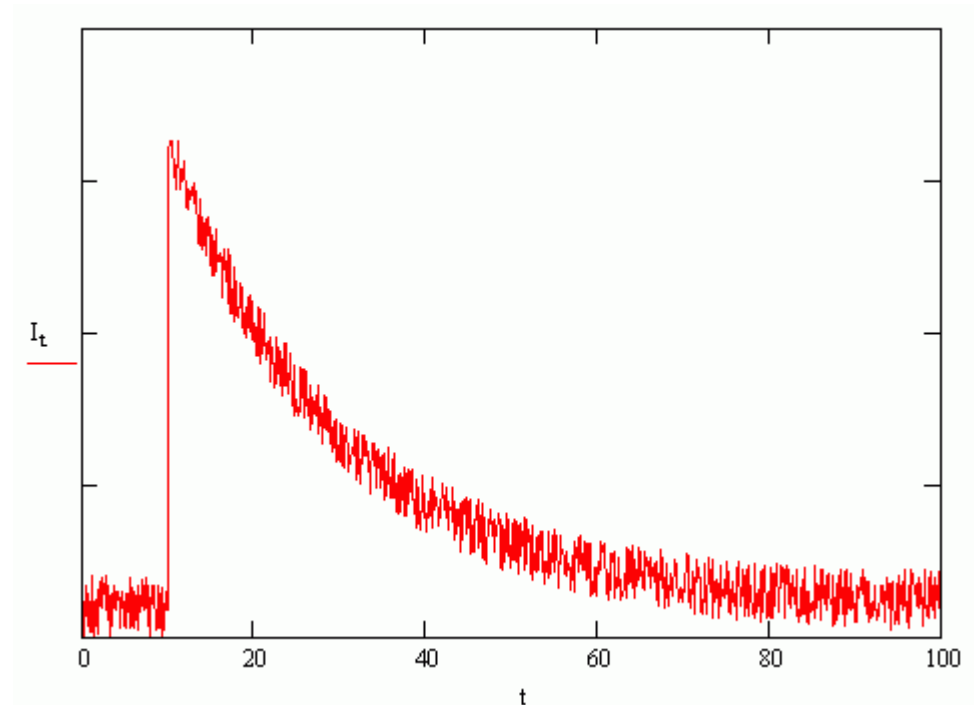


Кинетика затухания флуоресценции

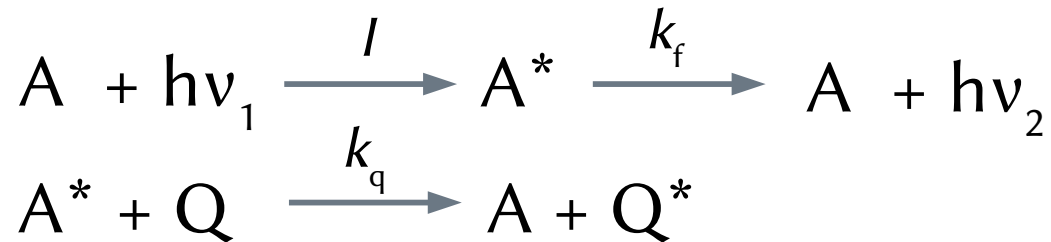


$$I_f = -\frac{d[A^*]}{dt} = k_f[A^*]$$

$$I_f = [A^*]_0 e^{-k_f t}$$



Кинетика затухания флуоресценции

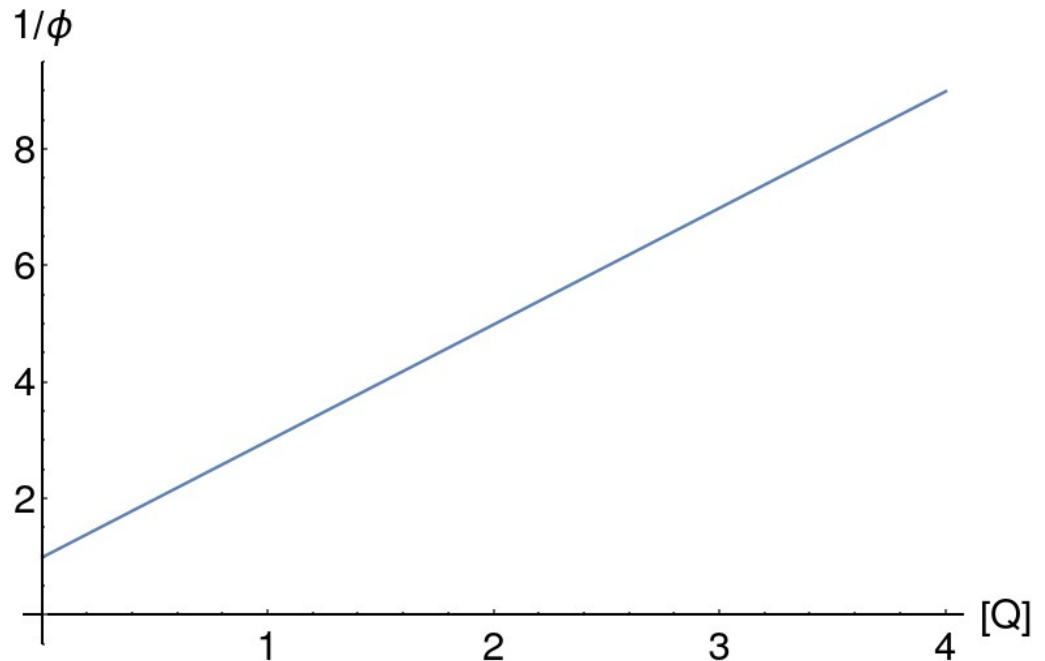


$$I_f = -\frac{d[A^*]}{dt} = k_f[A^*] + k_q[Q][A^*]$$

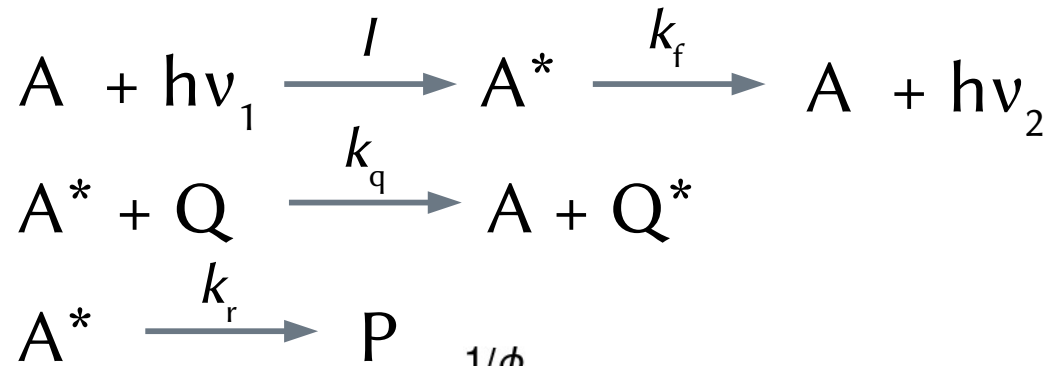
$$\phi = \frac{I_f}{I} = \frac{k_f}{k_f + k_q[Q]}$$

Уравнение Штерна-Фольмера

$$\frac{1}{\phi} = 1 + \frac{k_q}{k_f}[Q]$$



Кинетика затухания флуоресценции



$$\phi = \frac{I_f}{I} = \frac{k_f}{k_f + k_q[Q] + k_r}$$

Уравнение Штерна-Фольмера

$$\frac{1}{\phi} = \frac{k_f + k_r}{k_f} + \frac{k_q}{k_f}[Q] = \frac{1}{\phi_\infty} + \frac{k_q}{k_f}[Q]$$

