

# Фотохимические

## реакции

Химические процессы, идущие при воздействии света на вещество называют

**фотохимическими реакциями** или **фотолизом**.

Они могут протекать в твердых, жидких, газообразных телах. Возникают под влиянием видимого света, инфракрасных и ультрафиолетовых лучей с  $\lambda$  (длиной волны) от 100-1000 нм. Энергия этих квантов составляет 120-1200 кДж/моль.

В основе фотохимии лежат два закона:

**Закон Гротгуса-Дрепера**: только поглощаемое средой излучение может произвести её химическое превращение.

**Закон Эйнштейна-Штарка**: каждый поглощенный квант света в первичном акте способен активировать только одну молекулу.

Согласно закона Эйнштейна-Штарка количество энергии  $E_M$ , поглощаемой одним молем вещества:

$$E_M = N_A h \nu = \frac{N_A h c}{\lambda}$$

$h$ - постоянная Планка =  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с

$\nu$  - частота

$c$ - скорость света =  $299792458$  м·с<sup>-1</sup> (в вакууме)

$\lambda$ - длина волны

$$E_M = \frac{1,196 \cdot 10^6}{\lambda} \quad \text{кДж / моль}$$

Бóльшими энергией и химической активностью обладают колебания с меньшей длиной волны.

В видимом свете **наиболее активными являются фиолетовые лучи**  $\lambda = 400\text{ нм}$ ;  $E = 297 \text{ кДж/моль}$

Наименее активна красная часть спектра, где  $\lambda = 750\text{ нм}$ ;  $E = 159 \text{ кДж/моль}$

Число молей вещества, которое в единицу времени в единице объема активируется под действием радиации и может участвовать в первичной фотохимической реакции, можно рассчитать по уравнению:

$$\omega_0 = \frac{E}{E_M} = \frac{E}{N_A h\nu}$$

$E$  - световая энергия, которая поглощается единицей объема системы в единицу времени.

На опыте закон Эйнштейна – Штарка не всегда выполняется. Обнаруживается расхождение между числом частиц, которые активируются под действием радиации и числом прореагировавших молекул. При поглощении видимого или УФ света молекула переходит в возбужденное состояние



Возбужденная молекула может испытать последующие превращения- первичные фотофизические и фотохимические процессы.

### ***Первичные фотофизические процессы:***

**1. Колебательная релаксация**- безызлучательный процесс, который приводит к рассеиванию (диссипации) колебательной энергии по внутренним степеням свободы в данном электронном состоянии. Колебательные релаксации происходят за время  $10^{-11} - 10^{-12}$  с.

**2. Флуоресценция**- излучательный переход между состояниями одной и той же мультиплетности, например, синглет-синглет. При испускании света происходит переход в исходное электронное состояние:



Частота испускаемого света меньше или равна частоте поглощаемого в первичном процессе света:

$$\nu_f \ll \nu$$

Время жизни первого синглетного состояния, из которого происходит флуоресценция, составляет обычно  $10^{-8} - 10^{-9}$  с.

**3. Внутренняя конверсия**- безызлучательный переход между электронными состояниями одинаковой мультиплетности.

**4. Интеркомбинационная конверсия**- безызлучательный переход между электронными состояниями разной мультиплетности, например синглет-триплет.

**5. Фосфоресценция**- излучательный переход между состояниями разной мультиплетности. Испускание света происходит с некоторой задержкой по времени, которая необходима для того, чтобы молекула за счет безызлучательных процессов перешла в триплетное состояние. Триплетные состояния живут гораздо более, чем синглетные. Время жизни составляет  $10^{-6} - 10^{-2}$  с.

**Правило Каша**: флуоресценция (фосфоресценция) происходит с низшего возбужденного уровня (первого синглетного или низшего триплетного).

Сложность общего течения фотохимических реакций зависит от последующих вторичных реакций, идущих без воздействия света, поэтому введено понятие квантового выхода  $\gamma$ - который равен отношению числа действительно прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов.

$$\gamma = \frac{N_{\text{молекул}}}{N (h\nu)_{\text{квантов}}}$$

Скорость фотохимической реакции:

$$V = \gamma C O_0 = \frac{dC}{d\tau} = \frac{\gamma}{N_A h \nu} E$$

По **закону Бугера-Ламберта-Бэра** интенсивность  $\mathcal{J}$  светового потока после прохождения через слой вещества толщиной  $\ell$  равна:

$$\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 \ell^{-\varepsilon C \ell}$$

$\mathcal{J}_0$  - интенсивность (энергия в единицу времени) падающего света

$\mathcal{J}$  - интенсивность поглощенного света

$\varepsilon$  - молярный коэффициент поглощения

$C$  - концентрация вещества, поглощающего свет

Поглощенная энергия:

$$E = \mathcal{J}_0 - \mathcal{J} = \mathcal{J}_0 (1 - \ell^{-\varepsilon C \ell})$$

или

$$\lg \frac{\mathcal{J}_0}{\mathcal{J}_0 - \mathcal{J}} = \varepsilon C \ell$$

$\lg \frac{J_0}{J_0 - J} = \mathfrak{D}$  - оптическая плотность

T – коэффициент пропускания

$$T = \frac{J_0 - J}{J_0}$$

$$V = \frac{Y}{N_A h \nu} J_0 (1 - e^{-\epsilon C \ell})$$

если  $\epsilon C \ell \ll 1$ , то  $1 - e^{-\epsilon C \ell} \approx \epsilon C \ell$

$$V = k C, \text{ где } k = \frac{Y J_0 \epsilon \ell}{N_A h \nu}$$

Квантовый выход  $Y$  меняется от  $10^{-3} - 10^6$  с.

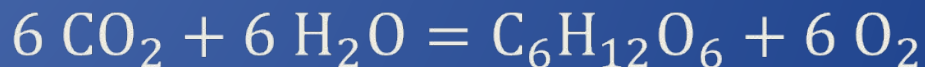
$Y < 1$  световая энергия, поглощаемая молекулами, частично расходуется на какие-нибудь побочные процессы: на соударение с молекулами другого вещества, или она поглощается молекулами других веществ, не участвующих в реакции.



Квантовый выход может снижаться вследствие самопроизвольного протекания обратного процесса.

$\gamma > 1$  наблюдается, если реакция цепная.

**Реакция фотосинтеза:**



$$\Delta G^0 = 2860 \text{ кДж}$$

Характерной особенностью фотохимических реакций является слабая зависимость их скорости от  $t^\circ\text{C}$ .

$\varepsilon = f(t)$  слабая

$\varepsilon = f(\text{природы})$  сильная

$\varepsilon = f(\lambda)$  сильная

Фотография (Ньепс 1826г.) открытая и осуществленная Дагером (1839г.) – практическое применение фотохимических процессов (первое).

# Топохимические

Твердофазные реакции лежат в основе многочисленных процессов химической промышленности и металлургии.



тригидрат сульфата меди

Образуется продукт не по всему объему реагента, а в виде отдельных островков, называемых зародышами или ядрами. Центры этих зародышей располагаются, как правило, на поверхности кристаллических частиц и связаны с какими-либо дефектами структуры, а сами зародыши прорастают вглубь кристалла сначала независимо друг от друга (а), а затем сливаясь и образуя общий реакционный фронт (б).



а)



б

)

**Топохимической реакцией** называется гетерогенная реакция , в которой участвует по крайней мере одно твердое исходное вещество и один твердый продукт реакции.

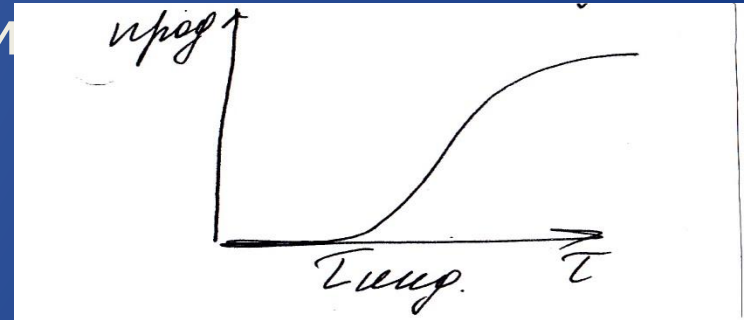
Топохимические реакции локализованы в так называемой зоне реакции на границе раздела между твердым исходным веществом и твердым продуктом химического превращения.

Скорость топохимического процесса будет определяться как числом зародышей так и скоростью их роста, т.е. суммарной протяженностью реакционной зоны во всем образце в каждый момент времени.

Пример топохимических реакций:



**Топохимические реакции** характеризуются специфическими кинетическими закономерностями. В начале топахимической реакции скорость ее мала (индукционный период). Затем она возрастает, проходит через  $\max$  и снижается до 0. Скорость превращения при этом обычно меняется по сигмоидальной (S-образной) кривой.



Такой характер кинетических закономерностей топахимических реакций можно объяснить след. образом: по мере образования зародышей фазы твёрдого продукта реакций, появляется реакционная поверхность раздела фаз, которая растёт во времени как вследствие роста имеющихся, так и из-за образования новых зародышей. Скорость реакции в начале процесса мала, а затем возрастает. По мере развития поверхности раздела фаз растущие зародыши фазы твёрдого продукта начинают

Из-за отсутствия свободной поверхности образования новых зародышей практически не происходит, реакционная поверхность раздела твёрдых фаз и соответственно скорость реакции проходят через  $\max$ . В дальнейшем слияние отдельных зародышей приводит к уменьшению реакционной поверхности раздела твёрдых фаз и образованию сплошного слоя твёрдых продуктов, граница которого постепенно продвигается вглубь зёрен исходного твёрдого вещества. При этом скорость реакции постепенно падает до нуля.

Для описания зародышеобразования используют уравнение Аврами (уравнение сложное и на практике не используется).

$$N_3 = N_0 (1 - e^{-K_1 T}) *$$

Обычно число зародышей рассчитывают по уравнению \* или по уравнению Ерофеева (модель Ерофеева)

$$N_3 = K_n T^n$$

# Горение и взрыв

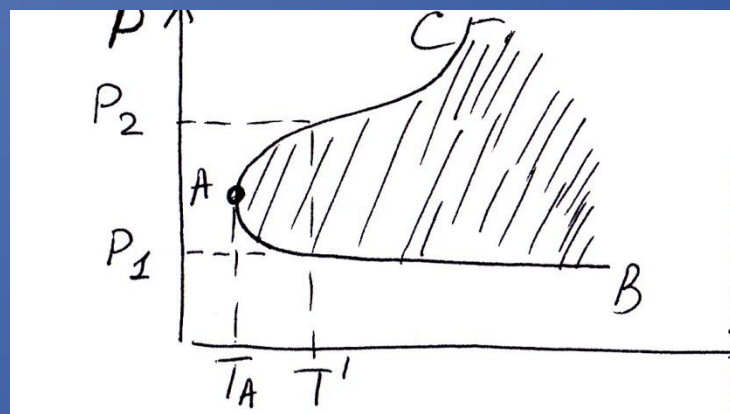
**Горение** - химическая реакция окисления, сопровождается свечением и значительным выделением теплоты.

**Взрыв** - процесс быстрого выделением энергии, связанного с внезапным изменением состояния вещества, в результате чего в среде образуется ударная или взрывная волна.

Цепной взрыв, или воспламенение наблюдается при протекании цепных реакций с разветвлёнными цепями.

Эти реакции характеризуются верхним и нижним пределами воспламенения. Они зависят от температуры, формы сосуда и содержания примесей в газовой смеси. Например для водородно-кислородной смеси при 298 К и  $P_{\text{общ}}=1033$  ГПа нижний предел воспламенения составляет около 6% (объёмных) кислорода, верхний предел около 95% объём. кислорода.

Зависимость нижнего и верхнего пределов воспламенения от  $t^\circ$  и  $p$



*Полуостров воспламенения.  
Зависимость границ воспламенения  
и взрываемости от  $t^\circ$  и  $p$ .*

Кривая САВ является границей самовоспламенения горючей смеси. АВ- нижний и АС- верхний предел давления. В заштрихованной области реакция достигает стадии самовоспламенения или взрыва (полуостров воспламенения), вне этой области реакция течет медленно и стационарно. Ниже температуры  $T_A$  самовоспламенение не наступает ни при каких давлениях.  $T$  - температуре соответствует нижний предел давления  $p_1$  и верхний  $p_2$ , ниже и выше которых самовоспламенение невозможно. Полуостров самовоспламенения характерен для реакций с разветвленными цепями.

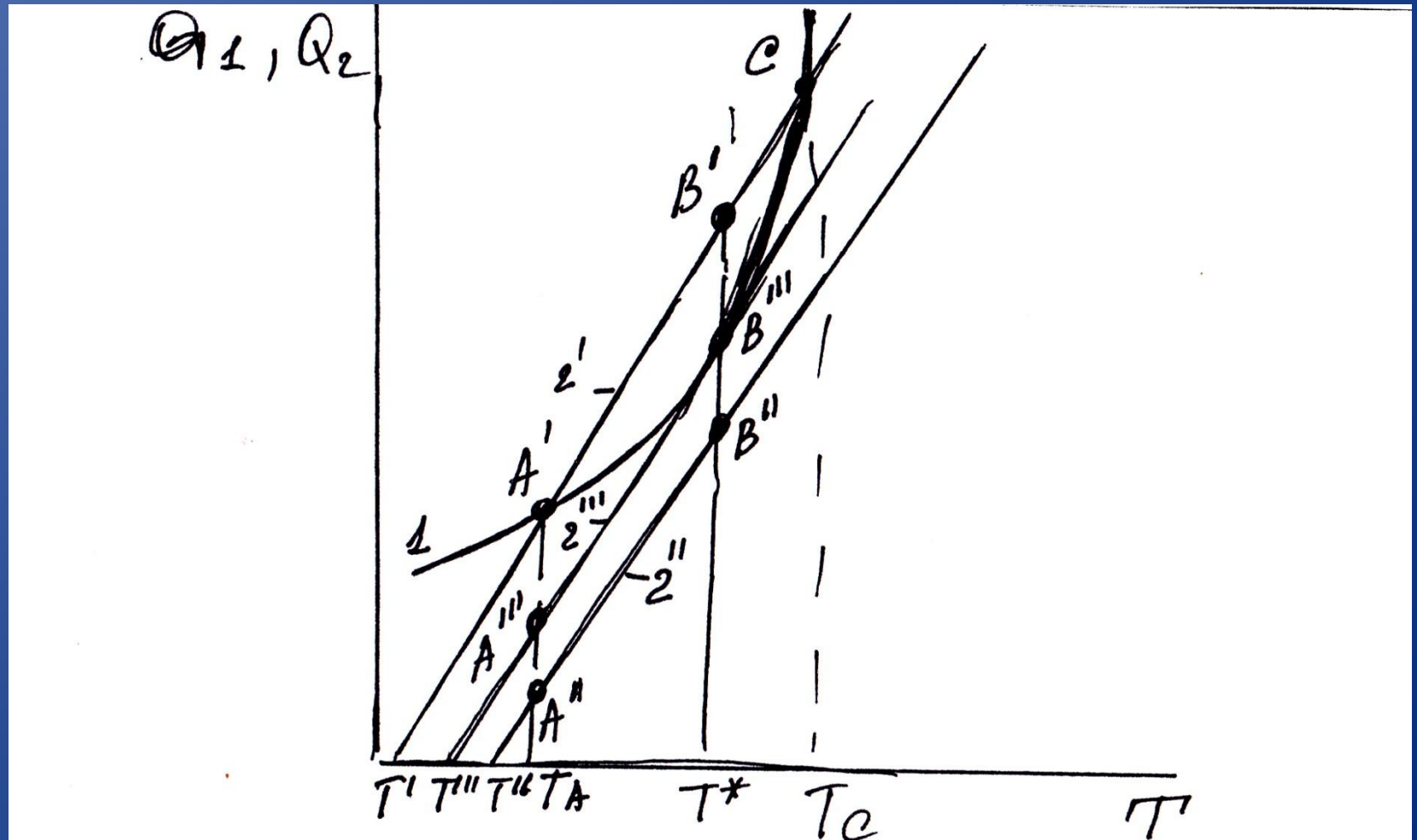


Если цепная реакция в горючей смеси протекает ниже нижнего предела давления, то цепи не развиваются из-за их обрыва на стенках сосуда. Поэтому нижний предел воспламенения зависит от состава смеси, диаметра сосуда и материала его стенок; от температуры он зависит незначительно. С ростом давления обрыв цепей затрудняется, они сильно разветвляются, реакция идет самоускоряясь и заканчивается самовоспламенением и взрывом. При достижении верхнего предела воспламенения разветвление цепей снова затрудняется. Из-за их обрыва в объеме в результате тройных столкновений с частицами загрязнений, концентрация которых растет с давлением. Верхний предел воспламенения зависит от  $t$ , природы и кол-ва примесей и мало зависит от формы сосуда, его диаметра и состояния стенок. Возникновение цепного воспламенения или взрыва объясняется лавинообразным нарастанием числа активных частиц (свободных радикалов) при постоянной  $t$  в

Тепловой взрыв возникает при обычной (не цепной) экзотермической реакции, когда выделение теплоты при химической реакции становится больше теплоотдачи. При медленном протекании реакции окисления теплота отводится в окружающее пространство и  $t$  в зоне реакции окисления лишь немного выше  $t$  окружающей среды.

При быстром протекании экзотермических реакций теплота не успевает отводиться в окружающую среду и  $t$  в зоне реакции начинает повышаться. По мере нагревания реагирующих веществ скорость реакции быстро увеличивается, а вместе с этим увеличивается и скорость тепловыделения. Одновременно растет и скорость теплоотдачи, но медленнее, чем скорость тепловыделения. Скорость реакции и, следовательно, скорость тепловыделения возрастет с повышением  $t^\circ$  по экспоненциальному закону (уравнение Аррениуса).

На рисунке представлены три случая взаимного расположения кривой тепловыделения при протекании реакции (кривая 1) и три возможных расположения кривой теплоотдачи в зависимости от  $t^\circ$  наружной стенки реактора  $T', T'', T'''$  (прямые  $2', 2'', 2'''$ ).



В первом случае (кривые 1 и 2') при температуре  $T < T_A$  скорость тепловыделения  $Q_1$ , больше скорости теплоотдачи  $Q_2'$  ( $Q_1 > Q_2'$ ) и температура будет повышаться. В т. А' когда  $Q_1 = Q_2'$  разогрев прекратится, так как при  $T > T_A$ , как видно из графика,  $Q_1 < Q_2'$  и система будет охлаждаться. Если ввести в реактор дополнительный источник теплоты (например, змеевик с паром) и поднять  $t^\circ$  выше  $T_C$ , то будем иметь  $Q_1 > Q_2'$  и начнется самопроизвольный разогрев, который может закончиться воспламенением или взрывом.

Во втором случае (1 и 2'') тепловыделение при протекании реакции  $Q_1$  всегда выше теплоотдачи, и поэтому при любой  $t^\circ$  процесс будет идти с саморазогревом.

В третьем случае (1 и 2''') кривая 1 и прямая 2''' касаются только в одной точке B'''. Температура  $T^*$ , соответствующая точке B''', называется температурой воспламенения данной реакционной смеси.

# Последовательные реакции

Последовательные реакции состоят из нескольких стадий, следующих друг за другом. Примером последовательной реакции-гидролиз трисахарида в  $H^+$  среде:



В общем виде:



Пусть концентрации участвующих в реакции веществ  $a, b, c$ . Прирост концентрации промежуточного вещества в первой и второй стадиях  $db_1$  и  $db_2$ . Пусть при  $\mathcal{F}=0$

$$a=a_0, b=c=0.$$

Составим кинетические уравнения отдельных стадий и уравнение для суммарной скорости изменения концентрации промежуточного продукта В.

$$\dot{V}_1 = -\frac{da}{dT} = \frac{db_1}{dT} = K_1 a$$

(a

$$V_2 = -\frac{db_2}{dT} = K_2 b$$

(б)

$$V_B = \frac{db}{dT} = \frac{db_1 + db_2}{dT} = K_1 a - K_2 b$$

(в

Решение уравнения (а)

$$a = a_0 e^{-K_1 T} *$$

(в) преобразуем

$$\frac{db}{dT} = K_1 a_0 e^{-K_1 T} - K_2 b$$

$$\frac{db}{dT} + K_2 b = K_1 a_0 e^{-K_1 T}$$

)

Для решения этого дифференциального уравнения умножим обе его части на  $e^{K_2 T}$

$$\frac{db}{dT} e^{K_2 T} + K_2 b e^{K_2 T} = K_1 a_0 e^{-K_1 T} e^{K_2 T},$$

учитывая что

$$\frac{db}{dT} e^{K_2 T} + b K_2 e^{K_2 T} = \frac{d}{dT} (b e^{K_2 T})$$

$$\frac{d}{dT} (b e^{K_2 T}) = K_1 a_0 e^{-K_1 T} \cdot e^{K_2 T}$$

$$\frac{d}{dT} (b e^{K_2 T}) = K_1 a_0 e^{(K_2 - K_1) T}$$

Интегрируя от  $b=0$  до  $b$  и от  $T=0$  до  $T$

$$b e^{K_2 T} = \frac{K_1 a_0}{K_2 - K_1} (e^{(K_2 - K_1) T} - 1)$$

Разделив обе части на  $e^{K_2 T}$  получим искомое выражение для  $b$

$$b = \frac{K_1 a_0}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 T} - e^{-K_2 T}) \quad *$$

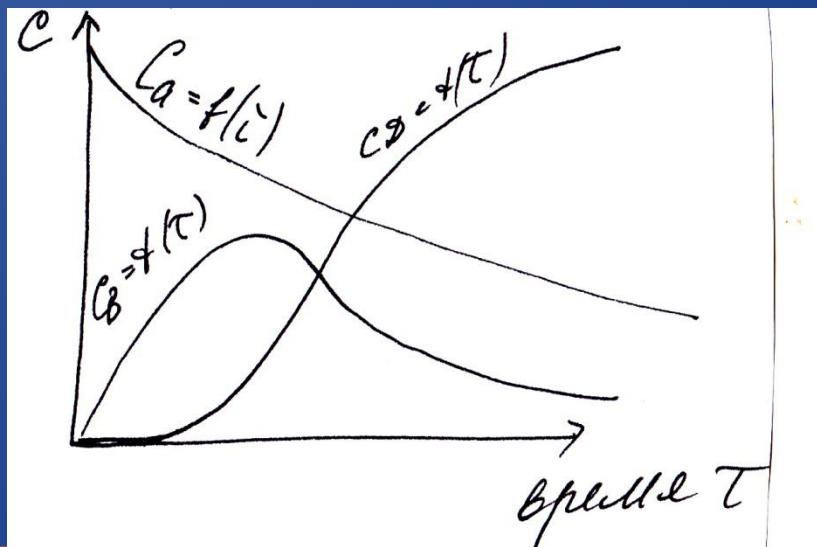
Ввиду того что обе стадии мономолекулярные, и израсходование некоторого количества молекул А приводит к образованию точно такого же количества молекул В, а затем С, выполняется равенство:

$$a + b + c = a_0$$

Отсюда можно найти концентрацию продукта С:

$$c = \frac{a_0}{K_2 - K_1} [K_2(1 - e^{-K_1 T}) - K_1(1 - e^{-K_2 T})] \quad *$$

Полученные уравнения для а, в, с (\*) выражают зависимость концентрации исходного, промежуточного и конечного веществ во времени.





Качественное изменение содержания всех участников реакции смотри на рисунке. Концентрация вещества А падает со временем. Концентрация В начиная от нуля проходит через  $\max$  и снова падает до нуля, так как вещество В полностью превращается в вещество Д. Скорость образования Д в любой момент времени пропорциональна концентрации В. В начале она (концентрация В) равна нулю, затем проходит через  $\max$ , когда концентрация В максимальна, а в конце реакции снова приближается к нулю. Кривые места кривой изменения концентрации Д со временем называют S-образными. На этой кривой имеется “индукционный период”, в течение которого не происходит образование Д. Существование такого периода указывает на то, что продукт образуется через промежуточное соединение. Наибольшее количество промежуточного вещества В зависит не от абсолютных скоростей обеих реакций, а от их отношения. Чем больше значение  $K_1/K_2$ , тем больше ордината максимума кривой  $C_B = f(T)$  и тем ближе этот  $\max$  к началу реакции.

Кривая  $C_D = f(T)$ , характеризующая накопление конечного продукта  $D$  во времени, имеет точку перегиба. В течение некоторого времени, называемого периодом индукции, продукт реакции практически не обнаруживается (кривая  $C_D = f(T)$ ), идёт вначале, почти сливаясь с осью абсцисс. Расчёты показывают, что чем меньше отношение  $K_1/K_2$ , тем больше период индукции.

Если какая-либо стадия протекания значительно медленнее других, то ее скорость и порядок определяют скорость и порядок всей реакции. Это обстоятельство является одной из причин того, что экспериментально найденный порядок последовательно протекающей реакции часто не совпадает с ее молекулярностью и может быть дробным.

Число различных типов кинетических кривых в случае последовательности двух реакций может достигать пяти.

Схематично последовательность двух реакций:

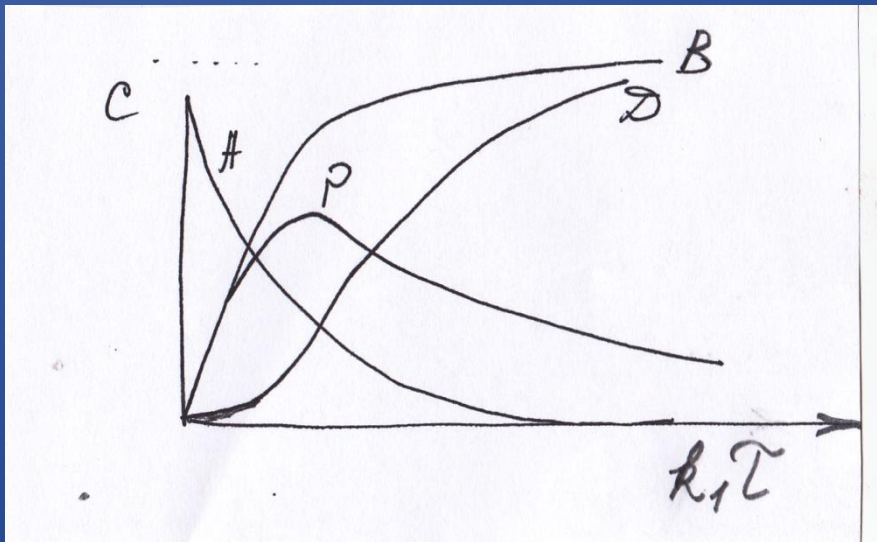


**А**- совокупность исходных веществ, принимающих участие в образовании промежуточного вещества Р;

**В**- конечные продукты, образующиеся в первой стадии наряду с промежуточным веществом (В взято в скобки, поскольку таких конечных продуктов может и не быть);

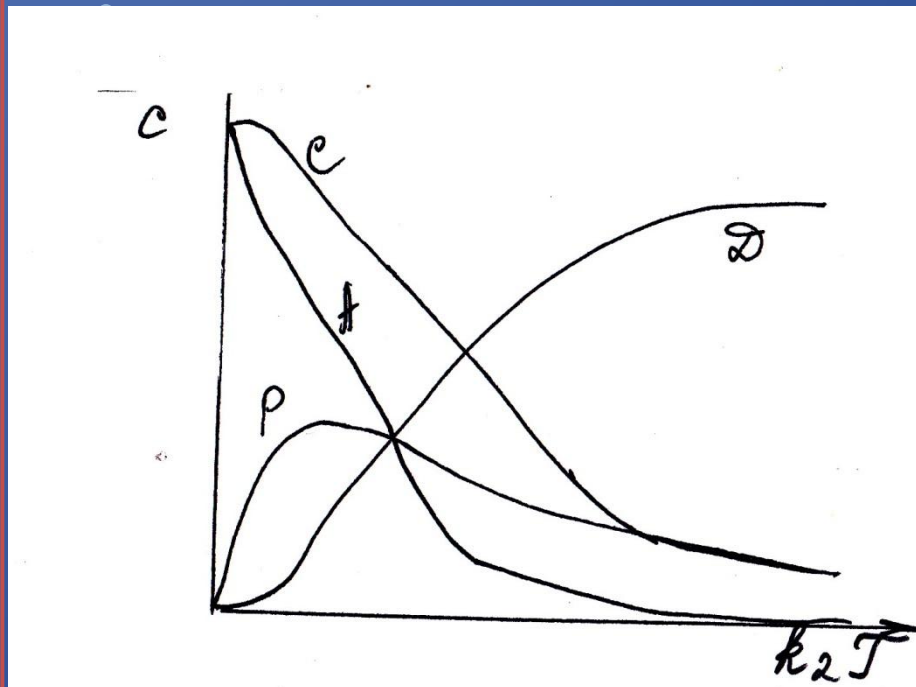
**С**- исходные вещества, взаимодействующие с промежуточным веществом (таких исходных веществ также может не быть);

**Д**- продукты реакции, образующиеся во второй стадии, т.е. при участии промежуточного вещества Р.



Кинетические кривые  
для последовательных реакций





Кинетические кривые  
для последовательных реакций

