

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 λ (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

ν - частота

c - скорость света = 299792458 м·с⁻¹ (в вакууме)

λ - 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 γ - 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 ℓ 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

ε - 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.

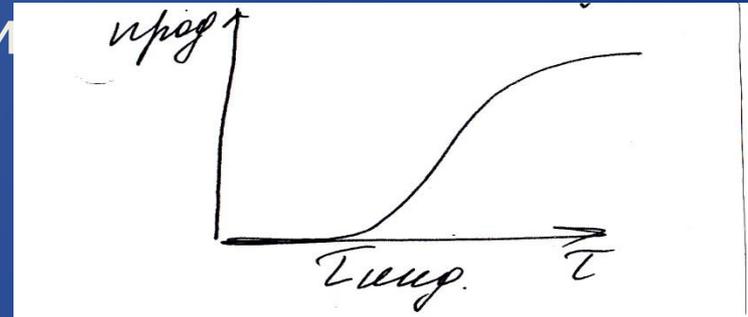
Топохимические реакции локализованы в так называемой зоне реакции на границе раздела между твердым исходным веществом и твердым продуктом химического превращения.

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

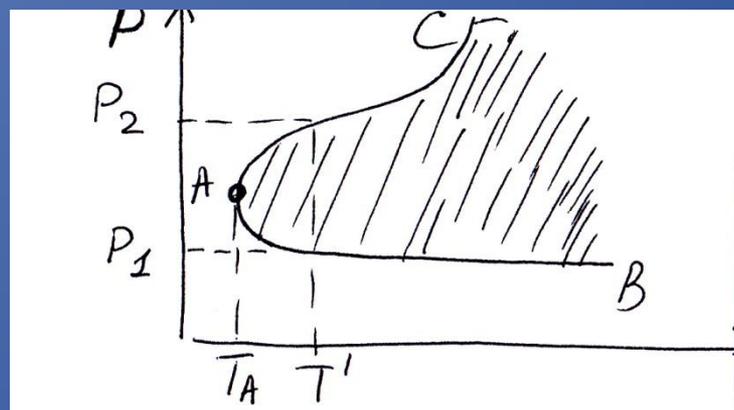
Горение - химическая реакция окисления, сопровождается свечением и значительным выделением теплоты.

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° и p



*Полуостров воспламенения.
Зависимость границ воспламенения
и взрываемости от t° и p .*

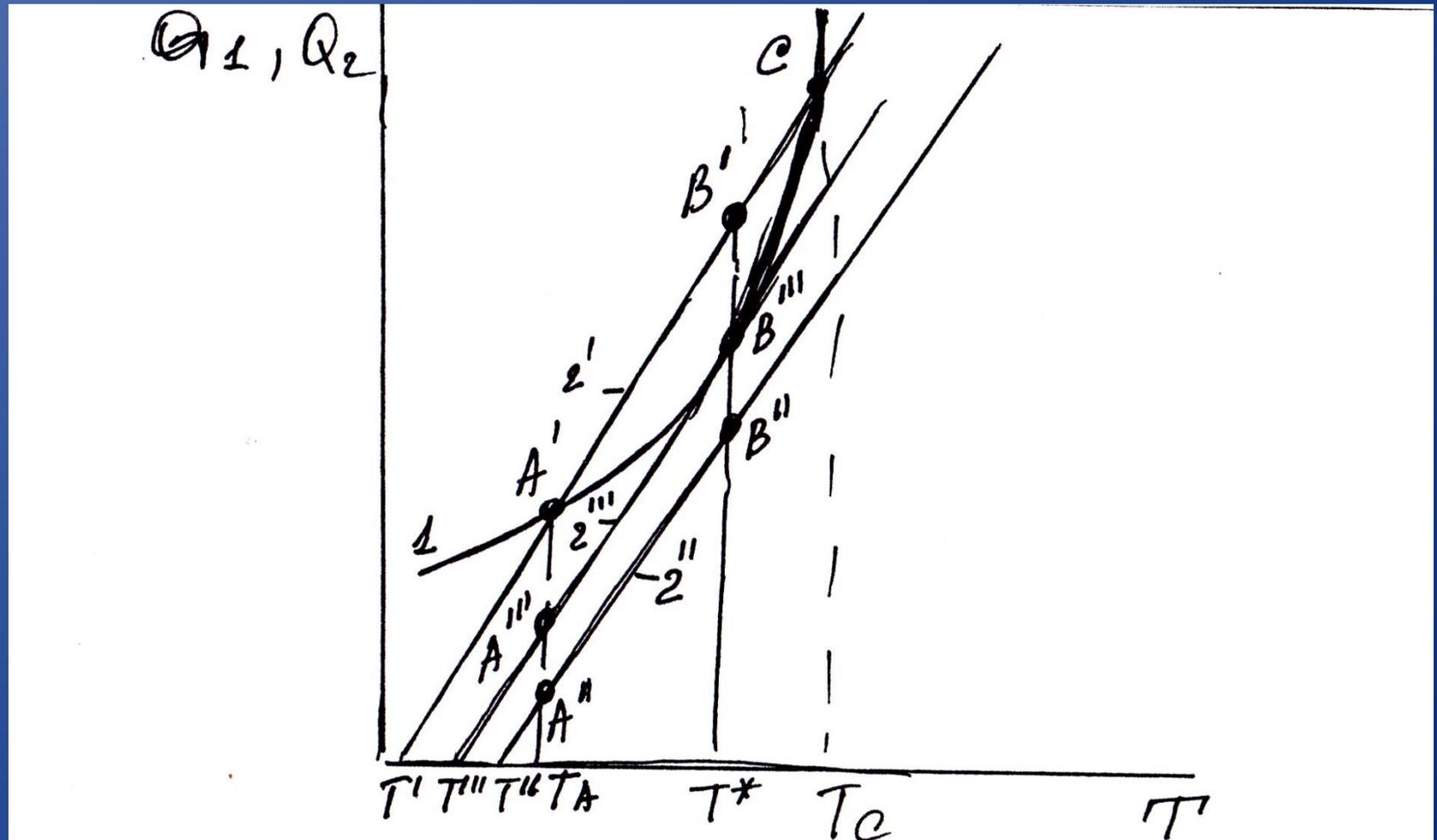
Кривая САВ является границей самовоспламенения горючей смеси. АВ- нижний и АС- верхний предел давления. В заштрихованной области реакция достигает стадии самовоспламенения или взрыва (полуостров воспламенения), вне этой области реакция течет медленно и стационарно. Ниже температуры T_A самовоспламенение 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° 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° 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° 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° 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

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

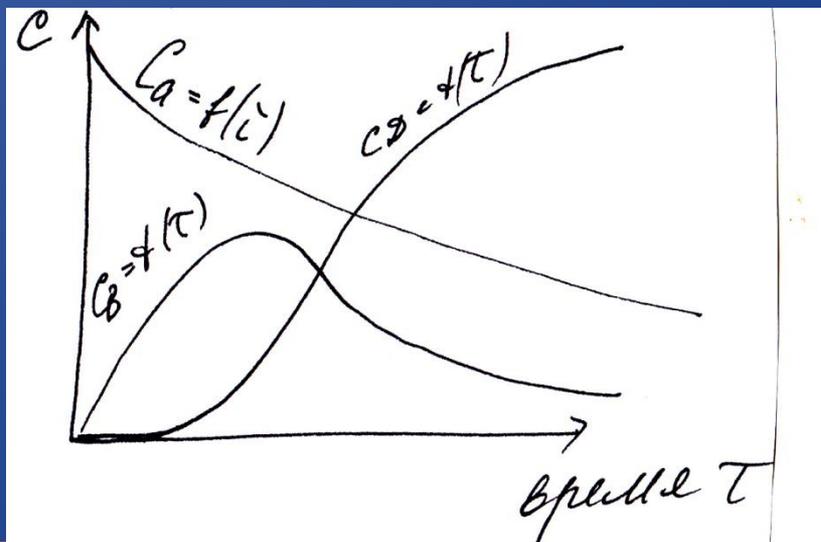
Ввиду того что обе стадии мономолекулярные, и израсходование некоторого количества молекул А приводит к образованию точно такого же количества молекул В, а затем С, выполняется равенство:

$$a + b + c = a_0$$

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:

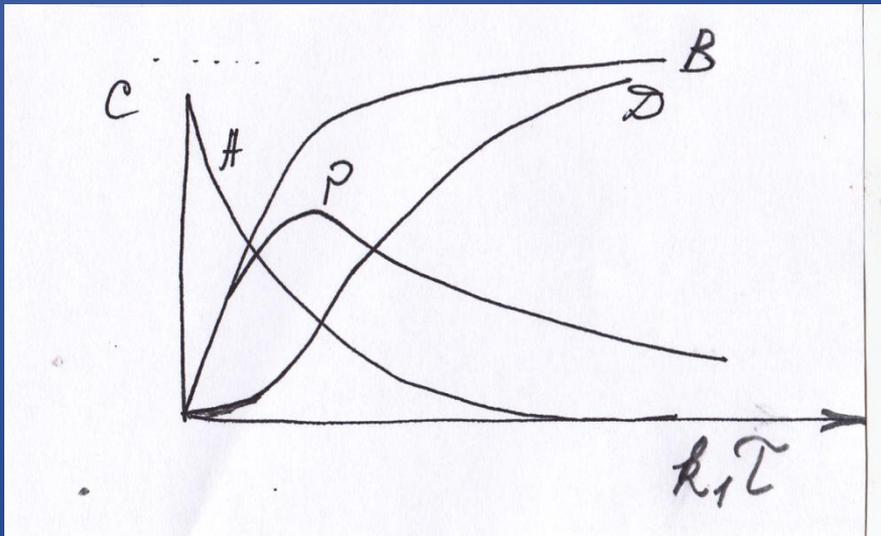


А- совокупность исходных веществ, принимающих участие в образовании промежуточного вещества Р;

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

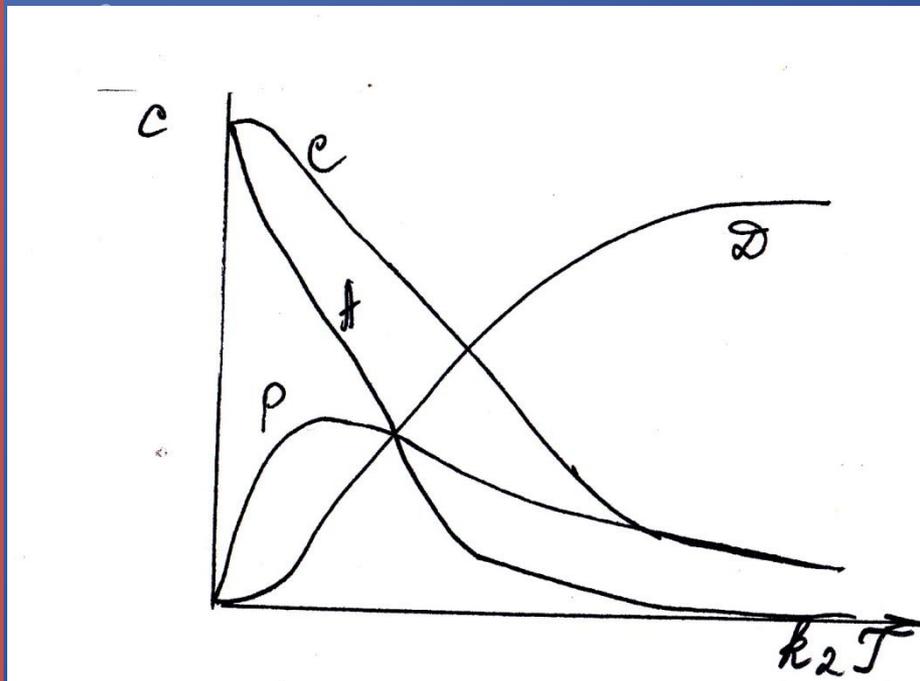
С- исходные вещества, взаимодействующие с промежуточным веществом (таких исходных веществ также может не быть);

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



Кинетические кривые
для последовательных реакций





Кинетические кривые
для последовательных реакций

