



Ιωάννης Πούλιος, Καθηγητής

Εργ. Φυσικοχημείας

Α.Π.Θ.

Τηλ. 2310-997785

poulios@chem.auth.gr

photocatalysisgroup.web.auth.gr



ΕΚΡΗΞΕΙΣ

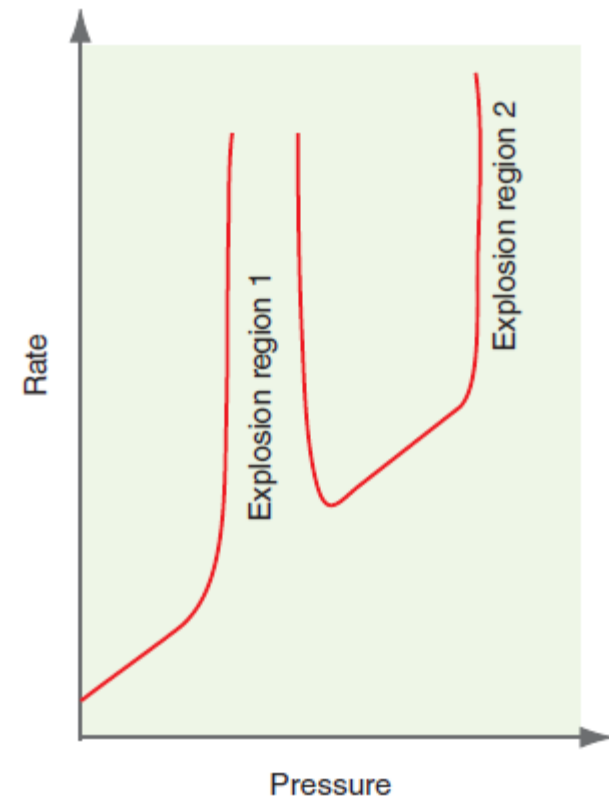


Εκρήξεις

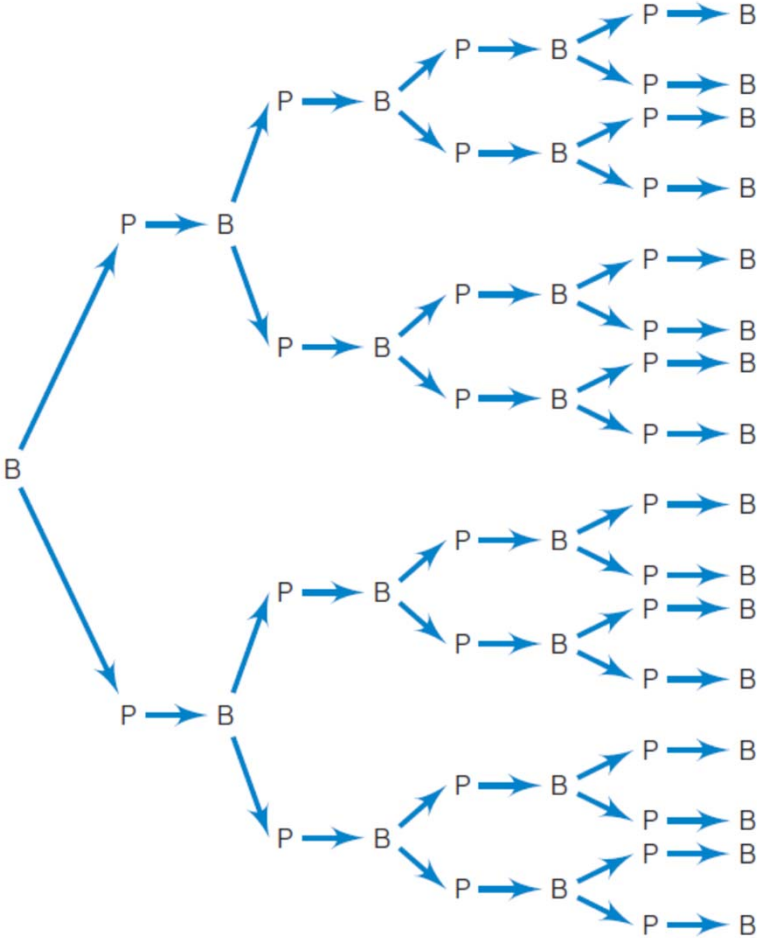
Ορισμένες εξώθερμες αντιδράσεις, των οποίων η ταχύτητα αυξάνεται ανεξέλεγκτα οδηγούν σε έκρηξη, είτε λόγω σχεδιασμού, είτε λόγω ατυχήματος. Υπάρχουν δύο ειδών τύποι έκρηξης.

Η **θερμική έκρηξη** κατά την οποία η ενέργεια της εξώθερμης αντίδρασης δεν μπορεί να διαφύγει, η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνεται και η αντίδραση επιταχύνεται. Η έκλυση θερμότητας προκαλεί την εκτόνωση των αερίων αυξάνοντας τοπικά την πίεση σε τεράστιες τιμές. Αυτός ο απότομος σχηματισμός και η εκτόνωση τεραστίων ποσοτήτων αερίου συνιστά την έκρηξη.

Η **διακλαδούμενη αλυσιδωτή έκρηξη**: Όταν σε μία αλυσιδωτή αντίδραση υπάρχουν στάδια διακλάδωσης με αποτέλεσμα ο αριθμός των δραστικών ειδών (ελευθέρων ριζών) που διαδίδουν την αλυσίδα να αυξάνεται εκθετικά οδηγεί σε τεράστια αύξηση της ταχύτητας, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη.



Διακλαδούμενη Αλυσιδωτή Αντίδραση

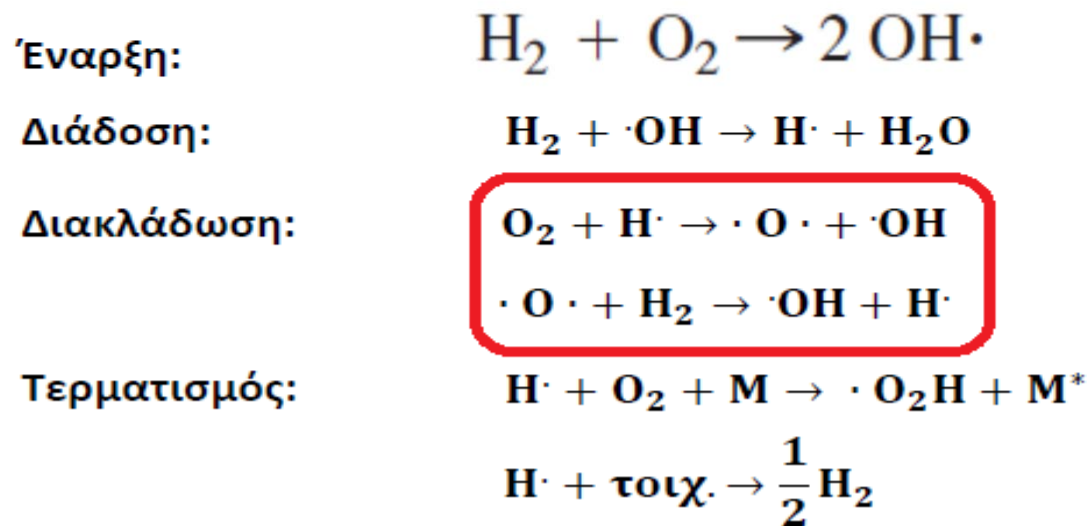




Εκρήξεις

Η αντίδραση Οξυγόνου - Υδρογόνου

Μία αντίδραση που υπό ορισμένες συνθήκες μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη είναι η αντίδραση καύσης του υδρογόνου $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. Αυτή η φαινομενικά απλή αντίδραση έχει έναν εξαιρετικά πολύπλοκο μηχανισμό που ακόμη και σήμερα δεν έχει κατανοηθεί πλήρως. Είναι σίγουρο ότι πρόκειται για μία αλυσιδωτή αντίδραση με στάδια διακλάδωσης στην οποία οι μεταφορείς αλυσίδας είναι είδη όπως $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{O}\cdot$ και $\cdot\text{OH}$. Κάποια από τα βήματα που συνιστούν το μηχανισμό της αντίδρασης αυτής και αφορούν τις ρίζες $\text{H}\cdot$ είναι

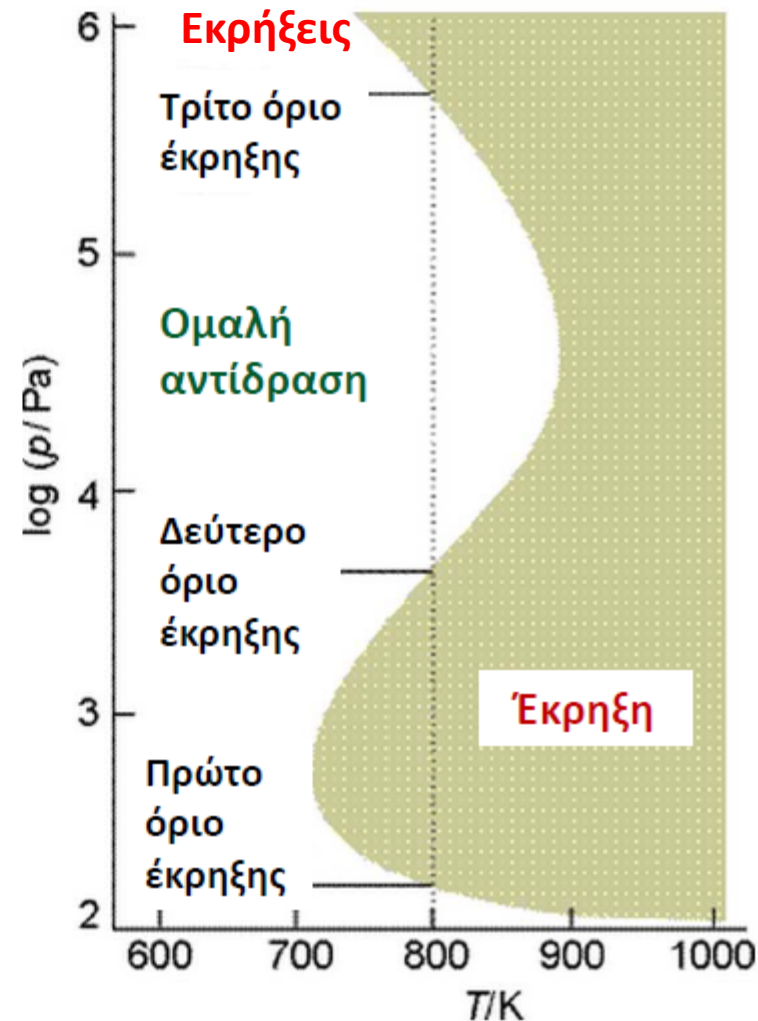


Χαμηλές πιέσεις: Τα $\text{O}\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$ απενεργοποιούνται στα τοιχώματα του δοχείου. Εξάρτηση από τη γεωμετρία και τη φύση του δοχείου.



Το αν θα συμβεί έκρηξη εξαρτάται από την πίεση και τη θερμοκρασία του συστήματος. Οι περιοχές έκρηξης για την αντίδραση φαίνονται στο σχήμα. Σε χαμηλές πιέσεις το σύστημα βρίσκεται εκτός της περιοχής έκρηξης και αντιδρά ομαλά. Στις συνθήκες αυτές οι μεταφορείς αλυσίδας που παράγονται κατά τα στάδια διακλάδωσης μπορούν να φτάσουν στα τοιχώματα του δοχείου όπου συνδυάζονται. Καθώς αυξάνουμε την πίεση κατά μήκος της κατακόρυφης γραμμής του σχήματος, περνάμε το **πρώτο όριο έκρηξης** όπου οι μεταφορείς δεν έχουν το χρόνο να φτάσουν στα τοιχώματα και αντιδρούν παράγοντας επιπλέον ελεύθερες ρίζες οδηγώντας σε **έκρηξη διακλάδωσης**. Η αντίδραση γίνεται ομαλή όταν περνάμε το **δεύτερο όριο έκρηξης** καθώς η συγκέντρωση των M γίνεται πολύ μεγαλύτερη από αυτή των ριζών και οι αντιδράσεις τερματισμού είναι

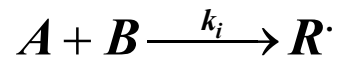
πλέον ταχύτερες από τις αντιδράσεις διακλάδωσης. Όταν η πίεση υπερβεί το **τρίτο όριο έκρηξης** η όλη αντίδραση γίνεται τόσο ταχεία και παράγεται τέτοια ποσότητα θερμότητας ώστε να οδηγούμαστε σε **θερμική έκρηξη**.



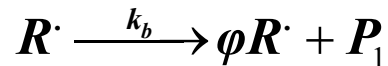


Εκρήξεις

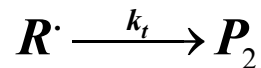
Κινητική εξίσωση διακλαδούμενης αλυσιδωτής αντίδρασης με στοιχεία έκρηξης



Έναρξη



Διάδοση



Τερματισμός

$$\frac{d[R^\cdot]}{dt} = k_i[A][B] - k_b[R^\cdot] + \phi k_b[R^\cdot] - k_t[R^\cdot] = \Gamma + k_{eff}[R^\cdot]$$

$$\Gamma = k_i[A][B] \quad k_{eff} = k_b(\phi - 1) - k_t$$

ϕ : απόδοση στη δημιουργία ριζών ($\phi \sim 2$ ή 3)

Η ολοκλήρωση οδηγεί στη γενική εξίσωση

Οι συνθήκες δεν επιτρέπουν την έκρηξη

$$[R^\cdot] = \frac{\Gamma}{k_t} (1 - e^{-k_t t})$$

Για $k_t \gg k_b(\phi - 1)$

$$[R^\cdot] = \frac{\Gamma}{k_{eff}} (e^{k_{eff} t} - 1)$$

$$k_{eff} = k_b(\phi - 1) - k_t$$

Οι συνθήκες οδηγούν σε έκρηξη

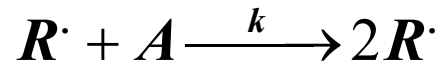
$$[R^\cdot] = \frac{\Gamma}{k_b(\phi - 1)} (e^{k_b(\phi - 1)t} - 1)$$

Για $k_t \ll k_b(\phi - 1)$



Εκρήξεις

Στη παρακάτω διακλαδούμενη αντίδραση σε κάθε κύκλο δημιουργούνται 2 ρίζες σύμφωνα με την αντίδραση



α) Σε περίπτωση που καμία από τις ρίζες δεν καταστρέφεται να υπολογισθεί ο αριθμός των ριζών που δημιουργούνται μετά από 30 κύκλους.

| Αριθμός κύκλων | Αριθμός ριζών |
|----------------|--------------------|
| 1 | 2 |
| 2 | 4 |
| 3 | 8 |
| 4 | 16 |
| 5 | 32 |
| 10 | 1024 |
| 20 | 1.05×10^6 |
| 30 | 1.07×10^9 |

β) Αν η σταθερά ταχύτητας της διακλαδούμενης αντίδρασης είναι $k=6 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$, να υπολογισθεί ο χρόνος που χρειάζεται για την επίτευξη των 30 κύκλων.

Σε χρόνο $t=0$ η συγκέντρωση των ριζών είναι C_0 ενώ μετά από χρόνο t (30 κύκλοι) είναι $C_t=1.07 \times 10^9$.

Η ταχύτητα διακλάδωσης r ισούται με

$$r = \frac{dR\cdot}{dt} = k[R\cdot][A]$$

Η σταθερά k είναι δευτέρας τάξεως. Στην αρχή της αντίδρασης η συγκέντρωση του A $C_0=10^{-2} \text{ M}$ είναι μεγάλη και μπορούμε να θεωρήσουμε, χωρίς σημαντικό σφάλμα, ότι η αντίδραση είναι ψευδο-πρώτης τάξεως.

$$r = \frac{dR\cdot}{dt} = k[R\cdot][A] = k'[R\cdot] \quad \longrightarrow \quad \ln \frac{C_t}{C_0} = \ln \frac{1.0710^9 C_0}{C_0} = k't \quad \longrightarrow \quad t = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$$

$k' = k[A] = 6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$



ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ



Φωτοχημεία- Φωτοχημικές Αντιδράσεις

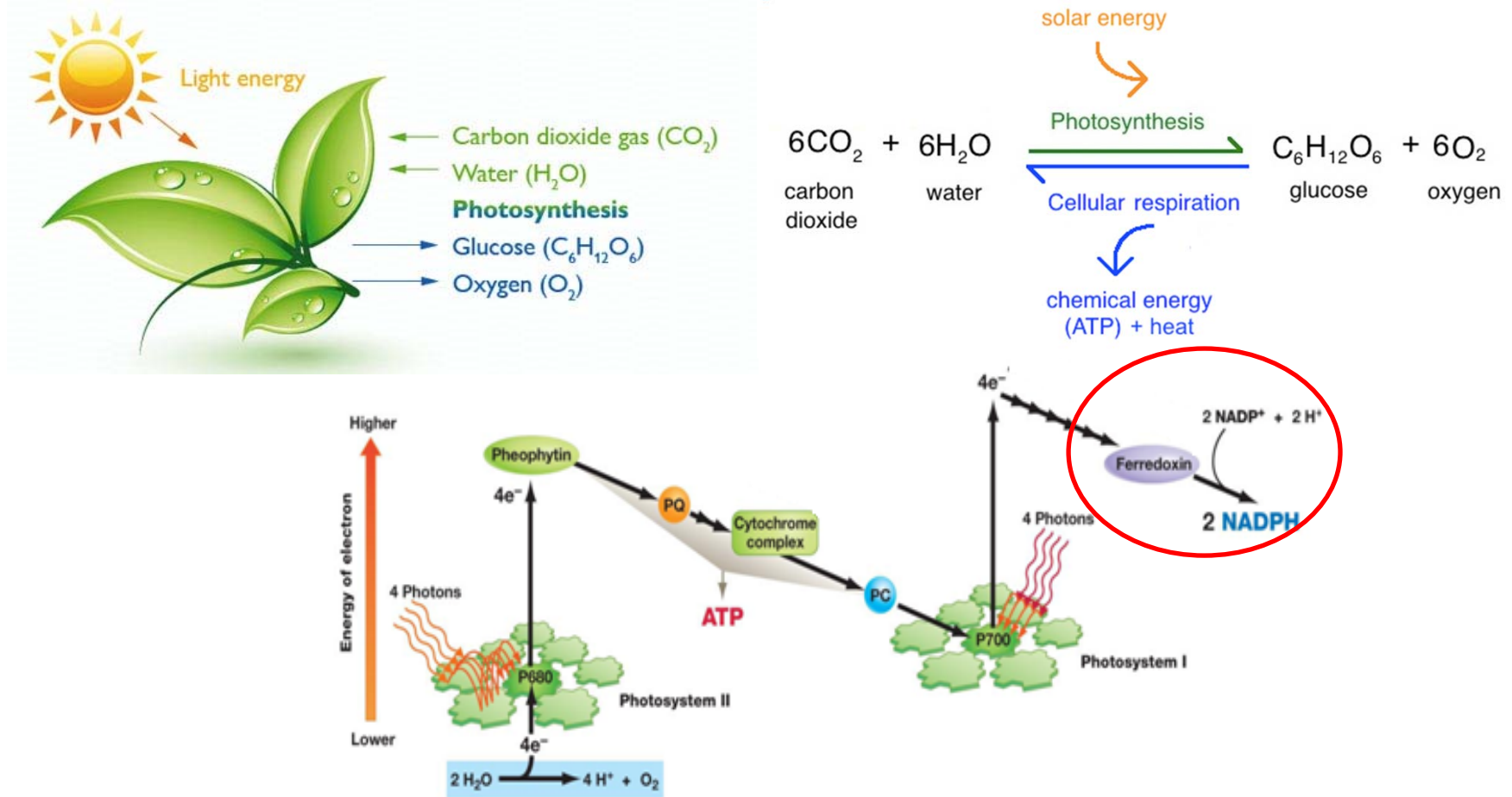
Η **Φωτοχημεία** αποτελεί κεφάλαιο της Φυσικοχημείας και μελετά τις διεργασίες (αλλαγές) που λαμβάνουν χώρα κατά την απορρόφηση του φωτός από τα χημικά συστήματα. Η απορρόφηση του φωτός μπορεί να οδηγήσει σε μία χημική αντίδραση (χημική μεταβολή) ή στη διέγερση των μορίων, χωρίς όμως μεταβολή της σύστασης του χημικού συστήματος (φυσική μεταβολή). Η διεξαγωγή μιας χημικής αντίδρασης όπου συμμετέχει και το φως ονομάζεται **φωτόλυση**. Το φως, ως μορφή ενέργειας, συνήθως προέρχεται από το υπεριώδες (UV), το ορατό (Vis) ή το υπέρυθρο τμήμα (IR) της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και έχει σαν αποτέλεσμα την διέγερση των μορίων από τη κατάσταση αφετηρίας σε μια διεγερμένη κατάσταση, η οποία είναι τελείως διαφορετική από την αρχική και η οποία στις χημικές αντιδράσεις οδηγεί τελικά στη μετατροπή των αντιδρώντων σε συγκεκριμένα προϊόντα, ενώ στις φυσικές μεταβολές στη διέγερση και αποδιέγερση του μορίου.

Γενικά φωτοχημικές αντιδράσεις ονομάζουμε όλες εκείνες τις αντιδράσεις που επιταχύνονται ή προκαλούνται από το φως και στις οποίες συγκαταλέγονται οι φωτοοξειδώσεις, φωτοαναγωγές, φωτοπολυμερισμοί, φωτοσυνθέσεις κ.α. Η σημαντικότερη φωτοχημική αντίδραση στη φύση, στην οποία οφείλεται και η ζωή στον πλανήτη, είναι η **φωτοσύνθεση**, κατά την οποία η απορρόφηση φωτός, συγκεκριμένου μήκους κύματος, από τη χλωροφύλλη των φυτών, μετά από πολλά στάδια παράγει υδατάνθρακες, χρησιμοποιώντας ως αντιδρώντα το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Η **φωτογραφική τέχνη** από την άλλη μεριά αποτελεί μια σημαντική, ανθρωπογενούς προέλευσης, δραστηριότητα η οποία αξιοποιεί την επίδραση του φωτός σε κόκκους AgCl ή AgBr για τη δημιουργία της φωτογραφίας. Άλλη σημαντική διεργασία είναι η αλληλεπίδραση στη στρατόσφαιρα του φωτός με το οξυγόνο προς δημιουργία του **στρώματος του όζοντος**.

Η σημασία της φωτοχημείας με τη πάροδο του χρόνου κερδίζει έδαφος σε πολλούς τομείς όπως, στην αποθήκευση της ηλιακής ενέργειας, στη παρασκευή χημικών ουσιών, στην ιατρική, στη βιολογία κ.α.



Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας σε Χημική-Φωτοσύνθεση Σχήμα Z



Δημιουργία βιομάζας 2×10^{11} τόνοι = 3×10^{21} J

Δεκαπλάσιο της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται από τον άνθρωπο



Ιδιότητες του Φωτός

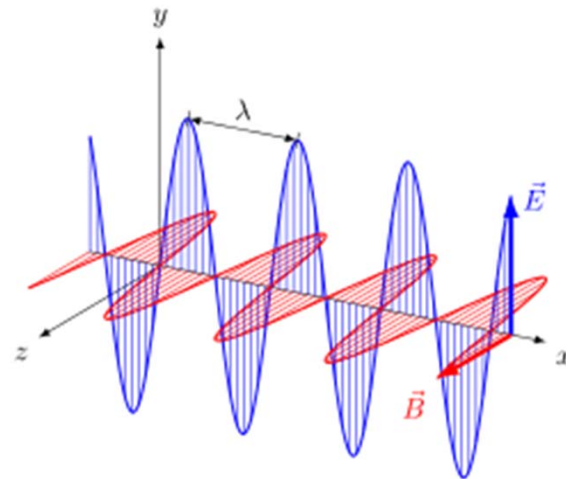
Για τη καλύτερη κατανόηση της αλληλεπίδρασης του φωτός με την ύλη είναι απαραίτητη η γνώση μερικών βασικών εννοιών, που σχετίζονται με τη φύση του φωτός και τους νόμους που το διέπουν.

Το φως (φωτεινή ακτινοβολία) είναι μια μορφή ενέργειας, της οποίας οι ιδιότητες μπορούν να εξηγηθούν, είτε με τη θεωρία του κύματος (κυματική φύση του φωτός), είτε με τη θεωρία των κβάντα ή αλλιώς φωτονίων (σωματιδιακή φύση του φωτός). Η άποψη που επικρατεί μέχρι και σήμερα αποδίδει σε κάθε ακτινοβολία μία διττή υπόσταση. Η ακτινοβολία συνιστά μία υλική οντότητα, αλλά σε ορισμένα από τα φαινόμενα με τα οποία εκδηλώνεται η ύπαρξή της – διάθλαση, συμβολή, περίθλαση, πόλωση,- μπορούμε να ερμηνεύσουμε και να προβλέψουμε τη συμπεριφορά της επικαλούμενοι την κυματική της υπόσταση. Σε άλλες πάλι περιπτώσεις, όπως είναι το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο ή το φαινόμενο που δίνει το σκεδασμό ακτινοβολιών υψηλής ενέργειας, (γ-ακτίνες), για να ερμηνεύσουμε και να προβλέψουμε τη συμπεριφορά τους, θεωρούμε ότι το φως αποτελείται από φωτόνια. Η θεωρία των κβάντα δεν αναιρεί την κυματική φύση του φωτός, διότι το φωτόνιο έχει και κυματικές ιδιότητες, λόγω του ότι η ενέργειά του εξαρτάται από τη συχνότητα του (το μήκος κύματος), που είναι κατ' εξοχήν κυματική ιδιότητα.

Η πιο σημαντική εξέλιξη τον 19ου αιώνα, σχετικά με τη μελέτη του φωτός, υπήρξε το έργο του Maxwell, ο οποίος το 1873 διατύπωσε τη θεωρία της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, το φως είναι εγκάρσια ηλεκτρομαγνητικά κύματα, τα οποία ξεκινούν από τη φωτεινή πηγή και διαδίδονται προς όλες τις κατευθύνσεις. Ο Maxwell απέδειξε ότι, όταν ένα ηλεκτρικό φορτίο ταλαντώνεται, παράγει ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Σύμφωνα με τη κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού, τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα είναι συγχρονισμένα ταλαντούμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, τα οποία ταλαντώνονται σε κάθετα επίπεδα μεταξύ τους και κάθετα προς την διεύθυνση διάδοσης (Σχ. 9.1). Διαδίδονται στο κενό με ταχύτητα ίση με τη ταχύτητα του φωτός ($c=299.792.458 \text{ ms}^{-1}$), αλλά και μέσα στην ύλη με ταχύτητες λίγο μικρότερες απ' τη ταχύτητα του φωτός.



Ιδιότητες του Φωτός



Σχήμα 9.1: Διάδοση του φωτός με ηλεκτρικά (E) και μαγνητικά ανύσματα (B).



Ιδιότητες του Φωτός

Η μονάδα μέτρησης της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι το **μήκος κύματος (μ.κ.)**, το οποίο συμβολίζεται με λ και εκφράζει την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών σημείων που έχουν την ίδια φάση. Το μήκος κύματος μετράται σε μικρά ($\mu = 10^{-6}\text{m}$) στην περίπτωση της φασματοσκοπίας υπερύθρου, ενώ στην ηλεκτρονική φασματοσκοπία χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον τα νανόμετρα ($1 \text{ nm} = 10^{-9}\text{m}$).

Ο αριθμός των κυμάτων που διέρχεται από ένα σημείο στη μονάδα του χρόνου, καλείται **συχνότητα της ακτινοβολίας** και συμβολίζεται με ν . Η συχνότητα της ακτινοβολίας, είναι αντιστρόφως ανάλογη του μήκους κύματος και έχει ως μονάδα μέτρησης το *Hertz* ($1 \text{ Hz} = 1 \text{ κύμα sec}^{-1}$).

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Όπου c η ταχύτητα διάδοσης του φωτός στο κενό $c \sim 3 \cdot 10^8 \text{ms}^{-1} \sim 300.000 \text{ kms}^{-1}$

Έτσι, μεγάλα μήκη κύματος παραπέμπουν σε χαμηλές συχνότητες και το αντίστροφο. Τα προαναφερθέντα ισχύουν με τη προϋπόθεση ότι η ακτινοβολία διαδίδεται με την ταχύτητα του φωτός.

Τέλος εκτός του μήκους κύματος (λ) και της συχνότητας (ν), ως μονάδα ενέργειας χρησιμοποιείται επίσης και ο **κυματαριθμός**, ο οποίος είναι το αντίστροφο του μήκους κύματος και δίνει τον αριθμό των κυμάτων στη μονάδα μήκους. Εκφράζεται ως επί το πλείστον σε cm^{-1}



Ιδιότητες του Φωτός

Παρ' όλο που η κλασική θεωρία του ηλεκτρομαγνητισμού ερμήνευσε σωστά ορισμένα φαινόμενα του φωτός, όπως η συμβολή, η περίθλαση, η πόλωση κ.ά., δεν κατόρθωσε να ερμηνεύσει κάποια άλλα, που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση της φωτεινής ακτινοβολίας με την ύλη. Πολλά πειραματικά δεδομένα δεν μπορούσαν να ερμηνευτούν με την παραδοχή ότι το φως είναι μόνο κύμα, όπως π.χ. εκείνο της μελέτης του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, δηλαδή της εκπομπής ηλεκτρονίων κατά την ακτινοβόληση ενός μετάλλου με φως κατάλληλου μήκους κύματος.

Για την ερμηνεία της εκπομπής και της απορρόφησης του φωτός δεν αρκούσαν μόνο κάποιες επεκτάσεις της κλασικής θεωρίας. Το 1900 ο Planck, για να ερμηνεύσει την ακτινοβολία που παράγει ένα θερμαινόμενο σώμα, εισήγαγε τη **θεωρία των κβάντα (φωτονίων) φωτός**, την οποία εφάρμοσε αργότερα ο Einstein, για να ερμηνεύσει το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο. Σύμφωνα με τη κβαντική θεωρία του Planck, το φως (και γενικότερα κάθε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) εκπέμπεται και απορροφάται από τα άτομα της ύλης όχι κατά συνεχή τρόπο, αλλά, ασυνεχώς. Δηλαδή κάθε άτομο εκπέμπει ή απορροφά στοιχειώδη διακριτά ποσά ενέργειας, που ονομάζονται **κβάντα φωτός ή φωτόνια**. Από το άτομο λοιπόν δεν εκπέμπονται συνεχή κύματα, αλλά φωτόνια, καθένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένη συχνότητα και έχει συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας E .



Ιδιότητες του Φωτός

Όταν το φως προσπίπτει πάνω στην ύλη, τα άτομα της ύλης απορροφούν την ακτινοβολία ασυνεχώς, που σημαίνει ότι κάθε άτομο απορροφά μεμονωμένα φωτόνια. Η ενέργεια κάθε φωτονίου δίνεται από τη παρακάτω σχέση, η οποία αποτελεί τη **θεμελιώδη εξίσωση της θεωρίας των κβάντων**.

$$E = h\nu$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Το h είναι μια σταθερά, που ονομάζεται **σταθερά του Planck**, και έχει τιμή $h=6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, ν η συχνότητα, λ το μήκος κύματος και c η ταχύτητα του φωτός.

Ποσότητα φωτονίων ίση με **1 mole ($6,02 \times 10^{23}$)** ονομάζεται **1 einstein** και η ενέργεια που περιέχει είναι:

$$E = N h \nu = 6,02 \times 10^{23} \frac{hc}{\lambda} = \frac{1,196 \times 10^8}{\lambda} \text{ Jeinstein}^{-1}$$

Γενικά η θεωρία του κύματος είναι απαραίτητη για την εξήγηση των φαινομένων που σχετίζονται με τη διάδοση του φωτός (διάθλαση, περίθλαση, πόλωση, κ.α.), ενώ η θεωρία των κβάντα χρειάζεται για τις αλληλεπιδράσεις του φωτός με την ύλη (π.χ. απορρόφηση, εκπομπή).



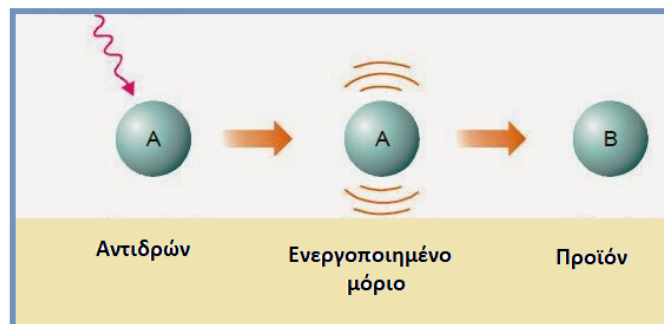
Θεμελιώδεις νόμοι φωτοχημείας

Νόμος των Grothuss-Draper

Από όλες τις ακτίνες που προσπίπτουν σε ένα χημικό σύστημα, μόνο εκείνες που απορροφούνται από το αντιδρών συστατικό μπορούν να οδηγήσουν σε χημικές αντιδράσεις. Ο νόμος αυτός αποτελεί θεμελιώδη αρχή όλων των φωτοχημικών αντιδράσεων. Η απορρόφηση φωτός όμως από ένα χημικό σύστημα δεν σημαίνει οπωσδήποτε ότι θα λάβει χώρα κάποια χημική μεταβολή (χημική αντίδραση). Υδατικά διαλύματα, όπως π.χ. του KMnO_4 και του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ απορροφούν φως από τη περιοχή του ορατού φάσματος χωρίς την τέλεση κάποιας αντίδρασης. Στις περιπτώσεις που οι συνθήκες δεν είναι κατάλληλες για να λάβει χώρα η χημική αντίδραση, η απορροφημένη ακτινοβολία μπορεί να μετατραπεί σε θερμότητα, ακτινοβολία με χαμηλότερη ενέργεια (μεγαλύτερο $\mu\text{.κ.}$) ή να παραμείνει αχρησιμοποίητη.

Νόμος των Einstein-Stark

Κατά τη τέλεση μιας φωτοχημικής αντίδρασης, κάθε μόριο που υφίσταται χημική μεταβολή απορροφά ένα φωτόνιο. Η απορρόφηση από ένα μόριο ενός φωτονίου, είναι το πρώτο στάδιο, το οποίο δημιουργεί ένα ενεργοποιημένο μόριο το οποίο στη συνέχεια μπορεί να μην αντιδράσει ή να ξεκινήσει μια αλυσιδωτή αντίδραση με τη συμμετοχή πολλών μορίων (chain mechanism).





Θεμελιώδεις νόμοι φωτοχημείας

Νόμος των Bunsen-Roscoe

Η συγκέντρωση του προϊόντος (C) μιας φωτοχημικής αντίδρασης, είναι ανάλογη της έντασης (I) και του χρόνου (t) της προσπίπτουσας μονοχρωματικής ακτινοβολίας

$$C = aIt$$

Νόμος του Lambert

Σύμφωνα με το νόμο του Lambert, η ένταση της μονοχρωματικής ακτινοβολίας (I) που εξέρχεται από μια καθαρή χημική ουσία, είναι εκθετική συνάρτηση του πάχους της στοιβάδας της ουσίας (d), μέσω της οποίας διέρχεται η ακτινοβολία, και της αρχικής της έντασης (I_0).

$$I = I_0 e^{-kd}$$

Νόμος των Lambert-Beer

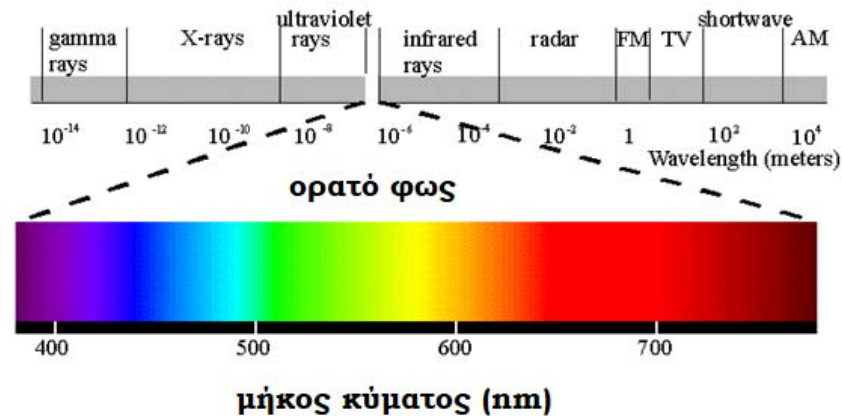
Στην περίπτωση των διαλυμάτων, για την απορρόφηση του φωτός ισχύει ο νόμος των Lambert-Beer, σύμφωνα με τον οποίο ισχύει ότι η ένταση του εξερχομένου μονοχρωματικού φωτός από ένα διάλυμα είναι εκθετική συνάρτηση της συγκέντρωσης του διαλύματος και του πάχους της στοιβάδας, δια της οποίας διέρχεται το μονοχρωματικό φως.

$$I = I_0 e^{-aCd}$$

Όπου a μια σταθερά, C η συγκέντρωση του διαλύματος και d το πάχος της στοιβάδας.



Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

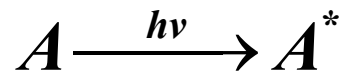


Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία ανάλογα με το μήκος κύματος (ή τη συχνότητα των κυμάτων της) και αντίστοιχα της ενέργειας που μεταφέρει, όπως φαίνεται και στο σχήμα, χωρίζεται σε περιοχές. Αυτές είναι τα [ραδιοκύματα](#), τα [μικροκύματα](#), οι [υπέρυθρες ακτίνες](#), το ορατό [φως](#), οι [υπεριώδεις ακτίνες](#), οι [ακτίνες X](#) και οι [ακτίνες γάμμα](#). Η περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας στην οποία αποκρίνεται ο ανθρώπινος οφθαλμός εκτείνεται μεταξύ των 400 και 800 nm και αντιπροσωπεύει το ορατό φως, το οποίο δεν είναι παρά ένα μικρό μόνο τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

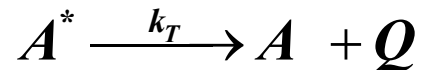


Αλληλεπίδραση ύλης-φωτός

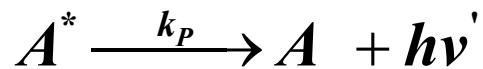
Η απορρόφηση φωτός από ένα χημικό σύστημα οδηγεί στις παρακάτω αντιδράσεις



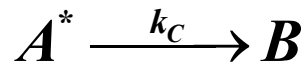
Απορρόφηση και δημιουργία διεγερμένης κατάστασης



Αποδιέγερση και μετατροπή της απορροφούμενης Ενέργειας σε θερμική Q



Αποδιέγερση και μετατροπή της απορροφούμενης ενέργειας σε φωτεινή ενέργεια μικρότερου μ.κ. (Φωτοφυσικά φαινόμενα)



Η απορροφούμενη φωτεινή ενέργεια οδηγεί στην έναρξη μιας χημικής αντίδρασης (Φωτοχημικά φαινόμενα)



Φωτοχημεία

Φωτοφυσικές διεργασίες



Πρωτογενής απορρόφηση
Φθορισμός
Φωσφορισμός
Εσωτερική μεταπήδηση, κ.α.

Φωτοχημικές διεργασίες



Πρωτογενής απορρόφηση
Άμεση χημική μετατροπή
Ευαισθητοποιημένη χημική μετατροπή



Φωτοφυσικά φαινόμενα

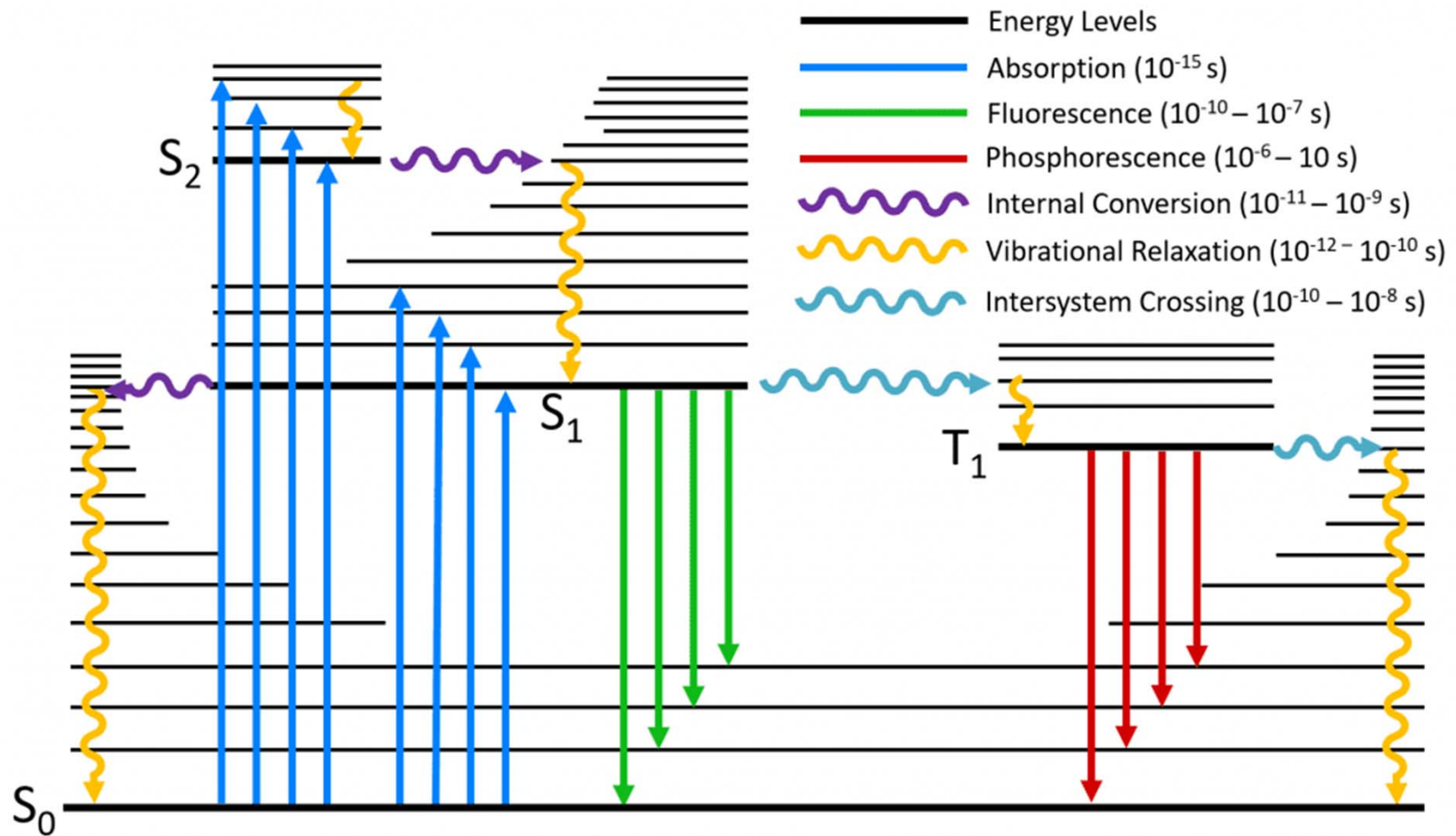
Πίνακας 21.6 Συνήθεις φωτοφυσικές διεργασίες[†]

| | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| Πρωτογενής απορρόφηση | $S + h\nu \rightarrow S^*$ |
| Απορρόφηση διεγερμένης κατάστασης | $S^* + h\nu \rightarrow S^{**}$ |
| Φθορισμός | $T^* + h\nu \rightarrow T^{**}$ |
| Εξαναγκασμένη εκπομπή | $S^* \rightarrow S + h\nu$ |
| Εσωτερική μεταπήδηση (ISC) | $S^* + h\nu \rightarrow S + 2h\nu$ |
| Φωσφορισμός | $S^* \rightarrow T^*$ |
| Εσωτερική μετατροπή (IC) | $T^* \rightarrow S + h\nu$ |
| Εκπομπή επαγόμενη από κρούση | $S^* \rightarrow S$ |
| Απενεργοποίηση μέσω κρούσης | $S^* + M \rightarrow S + M + h\nu$ |
| | $S^* + M \rightarrow S + M$ |
| | $T^* + M \rightarrow S + M$ |
| Ηλεκτρονιακή μεταφορά ενέργειας: | |
| Μονή-μονή | $S^* + S \rightarrow S + S^*$ |
| Τριπλή-τριπλή | $T^* + T \rightarrow T + T^*$ |
| Σχηματισμός διεγερμένου διμερούς | $S^* + S \rightarrow (SS)^*$ |
| Απαγωγή ενέργειας | |
| Μονή-μονή | $S^* + S^* \rightarrow S^{**} + S$ |
| Τριπλή-τριπλή | $T^* + T^* \rightarrow S^* + S$ |

[†] Το S δηλώνει μονή κατάσταση, το T τριπλή κατάσταση, και το M είναι ένα τρίτο σώμα.



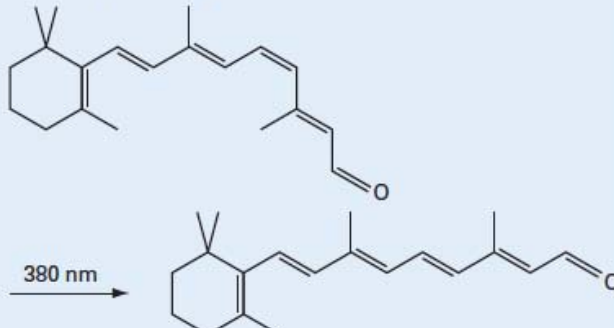
Φωτοφυσικά φαινόμενα Διάγραμμα Jablonski





Φωτοχημικά φαινόμενα

Πίνακας 21.5 Παραδείγματα φωτοχημικών διεργασιών

| Διεργασία | Γενική μορφή | Παράδειγμα |
|--------------------------|--|---|
| Ιονισμός | $A^* \rightarrow A^+ + e^-$ | $NO^* \xrightarrow{134 \text{ nm}} NO^+ + e^-$ |
| Μεταφορά ηλεκτρονίων | $A^* + B \rightarrow A^+ + B^-$ ή $A^- + B^+$ | $[Ru(bpy)_3^{2+}]^* + Fe^{3+} \xrightarrow{452 \text{ nm}} Ru(bpy)_3^{3+} + Fe^{2+}$ |
| Διάσπαση | $A^* \rightarrow B + C$ | $O_3^* \xrightarrow{1180 \text{ nm}} O_2 + O$ |
| Προσθήκη | $A^* + B-C \rightarrow A + B + C$ $2 A^* \rightarrow B$ $A^* + B \rightarrow AB$ | $Hg^* + CH_4 \xrightarrow{254 \text{ nm}} Hg + CH_3 + H$ $2 \left(\text{cyclohexene} \right)^* \xrightarrow{230 \text{ nm}} \text{cyclohexane}$ |
| Αφαίρεση | $A^* + B-C \rightarrow A-B + C$ | $Hg^* + H_2 \xrightarrow{254 \text{ nm}} HgH + H$ |
| Ισομερισμός ή αναδιάταξη | $A^* \rightarrow A'$ |  |

* Διεγερμένη κατάσταση.

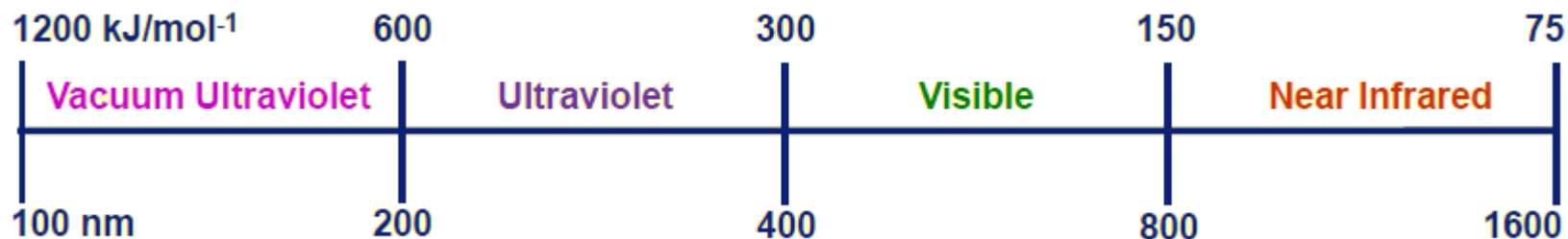
Ισχύς δεσμών (kJmol⁻¹)

| Δεσμός | Ισχύς | Δεσμός | Ισχύς | Δεσμός | Ισχύς |
|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| H-S | 340 | N-O | 200 | Si-I | 215 |
| H-Cl | 432 | N-F | 270 | P-P | 215 |
| H-Br | 370 | N-P | 210 | P-S | 230 |
| H-I | 295 | N-Cl | 200 | P-Cl | 330 |
| C-C | 345 | N-Br | 245 | P-Br | 270 |
| C=C | 611 | O-O | 140 | P-I | 215 |
| C≡C | 837 | O=O | 498 | S-S | 215 |
| C-N | 290 | O-F | 160 | S-Cl | 250 |
| C=N | 615 | O-Si | 370 | S-Br | 215 |
| C≡N | 891 | O-P | 350 | Cl-Cl | 243 |
| C-O | 350 | O-Cl | 205 | Cl-Br | 220 |
| C=O | 741 | O-I | 200 | Cl-I | 210 |
| C≡O | 1080 | F-F | 160 | Br-Br | 190 |
| C-F | 439 | F-Si | 540 | Br-I | 180 |
| C-Si | 360 | F-P | 489 | I-I | 150 |
| C-P | 265 | F-S | 285 | | |

Η ενέργεια των φωτονίων που προέρχεται από τη περιοχή ορατής-υπεριώδους ακτινοβολίας (UV/Vis) είναι συγκρίσιμη με την ενέργεια των δεσμών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η απορρόφηση των κατάλληλων φωτονίων να οδηγεί σε λύση των δεσμών εντός των μορίων (φωτοδιάσπαση).

$$E = N \frac{hc}{\lambda} = \frac{119600}{\lambda} (\text{kJmol}^{-1})$$

λ σε nm





Φωτοχημικές αντιδράσεις

Ενεργοποίηση της αντίδρασης ως συνάρτηση του μήκους κύματος

| Reaction | λ/nm |
|--|---------------------|
| $\text{H}_2 + h\nu \rightarrow \text{H}(1s) + \text{H}^*(2s \text{ or } 2p)$ | < 84.5 |
| $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3P) + \text{O}^*(^1D)$ | < 175.9 |
| $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}^*$ | < 478.5 |
| $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Br}^*$ | < 511.0 |
| $\text{I}_2 + h\nu \rightarrow \text{I}(^2P_{3/2}) + \text{I}^*(^2P_{1/2})$ | < 499.0 |
| $\text{HI} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{I}$ | < 327 |
| $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ | < 366 |
| $\text{NH}_3 + h\nu \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}$ | $< \sim 220$ |
| $\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ | < 242 |
| $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + h\nu \rightarrow \text{R} + \text{CHO}$ | $< \sim 330$ |
| $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R} + h\nu \rightarrow \text{R} + \text{RCO}$ | $< \sim 330$ |



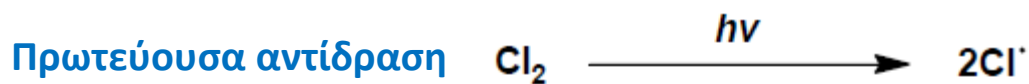
Φωτοχημικές αντιδράσεις-

Διαφορά μεταξύ των φωτοχημικών και θερμικών αντιδράσεων

| Φωτοχημικές αντιδράσεις | Θερμοχημικές αντιδράσεις |
|--|--|
| Απαραίτητη η απορρόφηση φωτός συγκεκριμένου μ.κ. | Οι αντιδράσεις συνοδεύονται με απορρόφηση ή εκπομπή θερμότητας |
| Η παρουσία του φωτός αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την έναρξη της αντίδρασης. | Μπορούν να λάβουν χώρα τόσο στο σκοτάδι, όσο και παρουσία φωτός |
| Η θερμοκρασία παίζει έναν πολύ μικρό ρόλο στη τέλεση της αντίδρασης. | Η θερμοκρασία αποτελεί σημαντική παράμετρο επηρεασμού της ταχύτητας. |
| Η φωτοχημική ενεργοποίηση είναι ιδιαίτερα επιλεκτική. Τα απορροφούμενα φωτόνια διεγείρουν συγκεκριμένα άτομα ή ομάδες ατόμων, τα οποία κατόπιν συμμετέχουν στην αντίδραση. | Η θερμοχημική ενεργοποίηση δεν είναι επιλεκτική. Η ΔG είναι πάντα < 0 |



ΦΩΤΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ



Έναρξη: Οι πρώτες ρίζες παράγονται με τη φωτοδιάσπαση του διχλωρίου

Δευτερεύουσες αντιδράσεις



Διάδοση: Οι υπάρχουσες ρίζες οδηγούν στην παραγωγή άλλων ριζών

Δευτερεύουσες αντιδράσεις

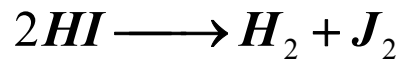


Τερματισμός: Οι ρίζες συνδυάζονται δίνοντας σταθερά μόρια

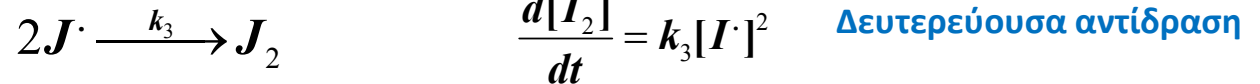
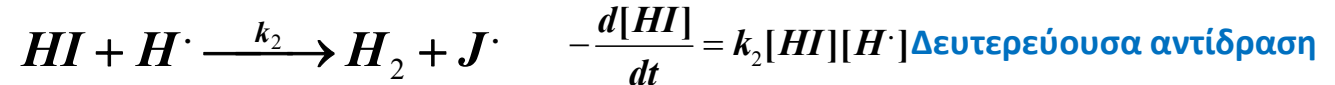
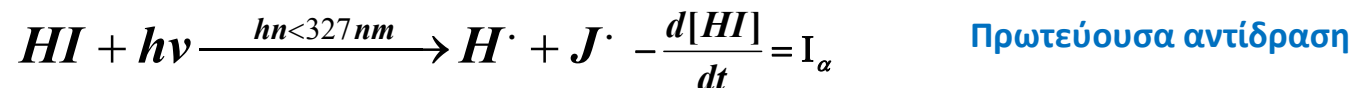
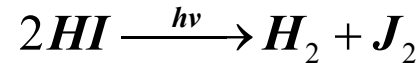
**ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1**

Διάσπαση του HI θερμοχημικά και φωτοχημικά

Θερμοχημική αντίδραση



$$-\frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} = k[HI]^2$$

Φωτοχημική αντίδραση με $\lambda < 327 \text{ nm}$, με ένταση ακτινοβολίας I_α 

$$-\frac{d[HI]}{dt} = I_\alpha + k_2[HI][H\cdot]$$

Για τη σταθερή κατάσταση για το $H\cdot$ ισχύει

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = I_\alpha - k_2[HI][H\cdot] = 0$$

Η αντικατάσταση του $[H\cdot]$ στη εξίσωση της ταχύτητας διάσπασης του HI οδηγεί σε

$$-\frac{d[HI]}{dt} = 2I_\alpha$$

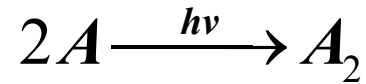
Να βρεθεί η κβαντική απόδοση της αντίδρασης



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2

Φυσικοχημεία III, Χημική Κινητική

Φωτοχημικός διμερισμός του ανθρακενίου ($C_{14}H_{10}$)



Κινητική εξίσωση για το διμερισμό

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A\cdot][A] - k_4[A_2]$$

Μέθοδος σταθερής κατάστασης, υπολογισμός του $[A\cdot]$

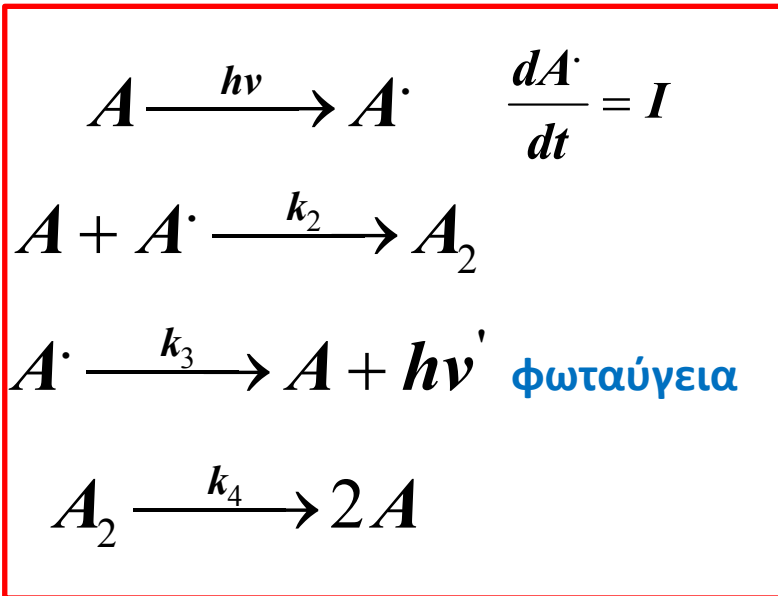
$$\frac{d[A\cdot]}{dt} = I - k_2[A][A\cdot] - k_3[A\cdot] = 0 \quad [A\cdot] = \frac{I}{k_2[A] + k_3}$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = \frac{k_2 AI}{k_2[A] + k_3} - k_4[A_2] \quad \text{Σε περίπτωση που } k_4=0 \text{ και } k_3=0 \text{ (καμία φωταύγεια), η εξίσωση γίνεται}$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = I$$

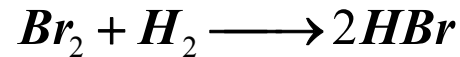
Κβαντική απόδοση:

$$\frac{d[A_2]}{I} = 1$$

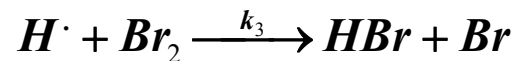
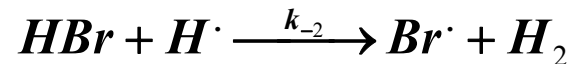
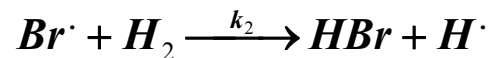
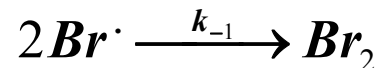
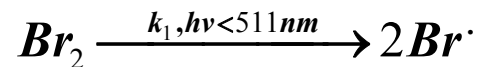


**ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1**

Να βρεθεί η κινητική εξίσωση της φωτοχημικής αντίδρασης



Η μόνη διαφορά σε σχέση με την αντίδραση θερμικής παρασκευής του HBr είναι ότι η έναρξη της αλυσιδωτής αντίδρασης γίνεται με τη βοήθεια του φωτός



I: Ένταση της απορροφούμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας

$$\frac{1}{2} \frac{d[Br\cdot]}{dt} = I$$

Κινητική εξίσωση μέσω μηχανισμού

????????

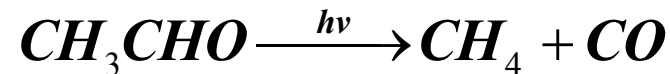
Να βρεθεί η κβαντική απόδοση της αντίδρασης

Εμπειρική Κινητική εξίσωση

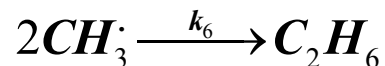
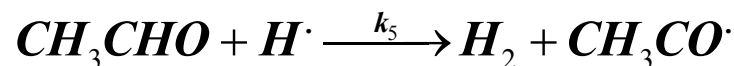
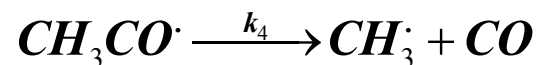
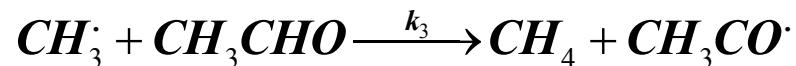
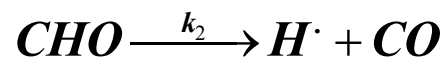
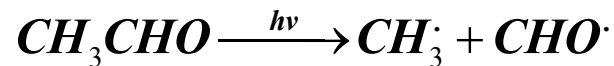
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k_{hv} I^{1/2} [H_2]}{1 + [HBr] / k'_{hv} [Br_2]}$$

**ΠΡΟΒΛΗΜΑ 2**

Να αποδειχθεί ο νόμος της ταχύτητας της παρακάτω φωτοχημικής αντίδρασης



Κινητική εξίσωση μέσω μηχανισμού



$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_3 \left(\frac{2I}{k_6} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]$$

I: ένταση της ακτινοβολίας

Να μην ληφθεί υπόψιν το $\text{CHO}\cdot$

Να υπολογισθεί η κβαντική απόδοση της αντίδρασης



Φωτοχημικές αντιδράσεις

Κβαντική απόδοση φωτοχημικών αντιδράσεων

Με τον όρο κβαντική απόδοση, η οποία συμβολίζεται με Φ , μιας φωτοχημικής αντίδρασης, εννοούμε τον λόγο του αριθμού των μορίων που υπέστησαν μια μεταβολή, προς τον αριθμό των φωτονίων μονοχρωματικής ακτινοβολίας που απορροφήθηκαν.

$$\Phi = \frac{\text{μόρια που αντιδρούν στη μονάδα του χρόνου}}{\text{φωτόνια που απορροφούνται στη μονάδα του χρόνου}}$$

Ή στη περίπτωση που αντί για αριθμό μορίων χρησιμοποιηθούν τα γραμμομόρια (moles) μιας ουσίας, η κβαντική απόδοση δίνεται από τη παρακάτω σχέση

$$\Phi = \frac{\text{mols που αντιδρούν στη μονάδα του χρόνου}}{\text{einstein που απορροφούνται στη μονάδα του χρόνου}} = \frac{\text{ταχύτητα αντίδρασης}}{\text{ρυθμός απορρόφησης φωτονίων}}$$

Όταν η κβαντική απόδοση αναφέρεται μόνο στη πρωτεύουσα χημική αντίδραση, τότε σύμφωνα με το νόμο των Einstein-Stark, ο οποίος λέει ότι, κατά τη τέλεση μιας φωτοχημικής αντίδρασης, κάθε μόριο που υφίσταται χημική μεταβολή απορροφά ένα φωτόνιο, η απόδοση θα είναι ίση με τη μονάδα. Στις περιπτώσεις όμως που η πρωτεύουσα συνοδεύεται με δευτερεύουσες αντιδράσεις, η κβαντική απόδοση της συνολικής αντίδρασης μπορεί να διαφέρει σημαντικά από τη μονάδα. Υπάρχουν περιπτώσεις που η απορρόφηση ενός φωτονίου μπορεί να προκαλέσει μεγάλο πλήθος προϊόντων με $\Phi > 1$ (φωτοχημικές αντιδράσεις που περιλαμβάνουν αλυσιδωτές αντιδράσεις μεταξύ ελευθέρων ριζών) και άλλες στις οποίες η δημιουργία ενός μορίου του προϊόντος χρειάζεται πλήθος φωτονίων ($\Phi < 1$).



Ακτινομετρία-Μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας

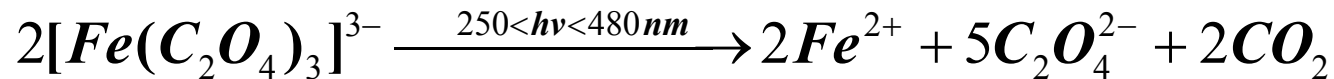
Η **ακτινομετρία** επιτρέπει τον καθορισμό της προσπίπτουσας ροής φωτονίων (αριθμός φωτονίων ανά μονάδα χρόνου) για ένα φωτοχημικό σύστημα συγκεκριμένων γεωμετρικών χαρακτηριστικών και για συγκεκριμένο μήκος κύματος. Η χημική ακτινομετρία αποτελεί μία από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους μέτρησης του αριθμού των φωτονίων στη μονάδα του χρόνου, η οποία βασίζεται σε μία ουσία αναφοράς (χημικό ακτινόμετρο) γνωστής κβαντικής απόδοσης. Στη περίπτωση αυτή, η φωτοχημική μετατροπή είναι ανάλογη με τη ποσότητα των φωτονίων που απορροφώνται. Υπάρχουν διάφορα ακτινόμετρα για διάφορα μήκη κύματος. Σε κάθε περίπτωση, η ακτινομετρική μέθοδος πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- ✚ Το φωτοχημικό σύστημα πρέπει να είναι απλό και η αντίδραση του χημικού ακτινόμετρου να είναι επαναλήψιμη, υπό καθορισμένες, ελεγχόμενες συνθήκες. Η απόδοση φωτονίων πρέπει να είναι γνωστή για όλο το εύρος των μηκών κύματος της μελετούμενης ακτινοβολίας.
- ✚ Η απόδοση φωτονίων πρέπει να είναι ανεξάρτητη από την έντασή της, από τη συγκέντρωση του χημικού ακτινόμετρου και από τη θερμοκρασία.
- ✚ Τα αντιδραστήρια και τα προϊόντα πρέπει να είναι αρκετά σταθερά για να μην προκύπτουν σφάλματα λόγω του χρόνου που θα μεσολαβήσει από τη στιγμή που θα ληφθεί το δείγμα μέχρι τη στιγμή της ανάλυσής του.
- ✚ Οι αναλυτικές μέθοδοι πρέπει να είναι απλές και τα αντιδραστήρια να παρασκευάζονται εύκολα ή και να είναι έτοιμα εμπορικά σκευάσματα. Ειδικά στη περίπτωση αντιδραστήρων μεγάλου όγκου αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, λόγω της μεγάλης ποσότητας χημικού ακτινόμετρου που απαιτείται.
- ✚ Το σύστημα πρέπει να είναι αρκετά ευαίσθητο για χαμηλές εντάσεις ακτινοβολίας και ο υπολογισμός των φωτονίων να γίνεται με απλό τρόπο.



Ακτινομετρία-Μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας

Παρά το γεγονός ότι έχουν χρησιμοποιηθεί στη χημική ακτινομετρία πολλές ουσίες, το πλέον διαδεδομένο ακτινόμετρο για μετρήσεις στο εγγύς υπεριώδες, αλλά και σε τμήμα του ορατού φάσματος (350-500 nm) είναι το άλας του οξαλικού σιδήρου (III), με κάλιο ($K_3[Fe(III)C_2O_4]$). Η συνολική φωτοχημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα παρουσία φωτός οδηγεί στην αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε δισθενή, σύμφωνα με τη παρακάτω αντίδραση:



Η συγκέντρωση των παραγόμενων ιόντων δισθενούς σιδήρου υπολογίζεται φασματοφωτομετρικά στα 510 nm, όπου απορροφά το παραγόμενο σύμπλοκο του δισθενούς σιδήρου με 1,10-φαιναθρολίνη. Η συγκεκριμένη αναλυτική μέθοδος είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη.

Η ένταση των φωτονίων (ροή φωτονίων) υπολογίζεται κατόπιν από την παρακάτω εξίσωση.

$$I_o = \frac{n_{Fe}}{\Phi_\lambda t (1 - 10^{-E_t})} \quad \text{Einstein } s^{-1}$$

Φ_λ : Κβαντική απόδοση στο συγκεκριμένο μ.κ., E_λ : μοριακός συντελεστής απόσβεσης



Ακτινομετρία-Μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας



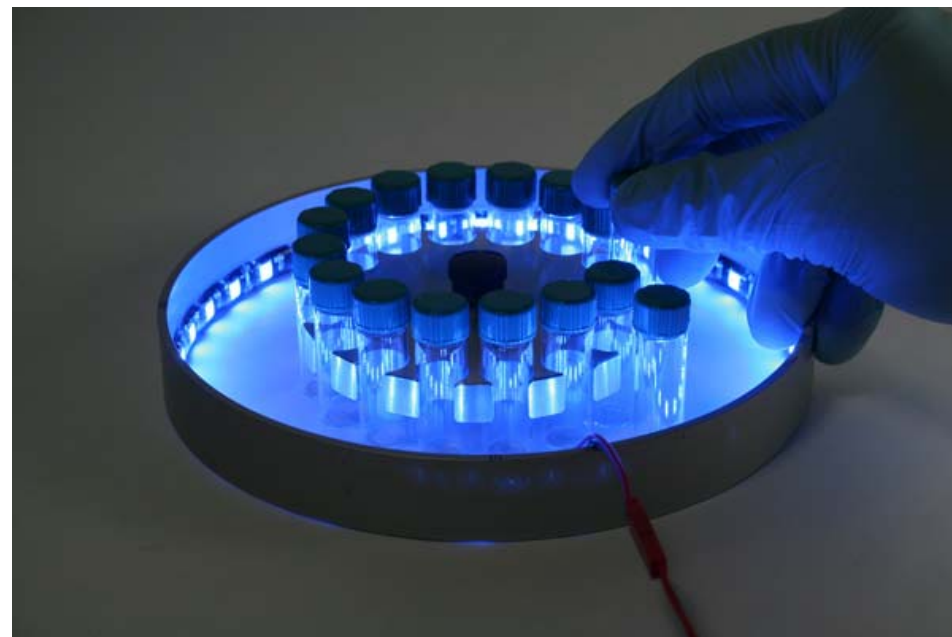
Πηγές Φωτός:

Λάμπες Υδραργύρου (χαμηλής και υψηλής πίεσης)
Λάμπες Xe, LEDs, Black light, κ.α.





Φωτοχημικοί αντιδραστήρες

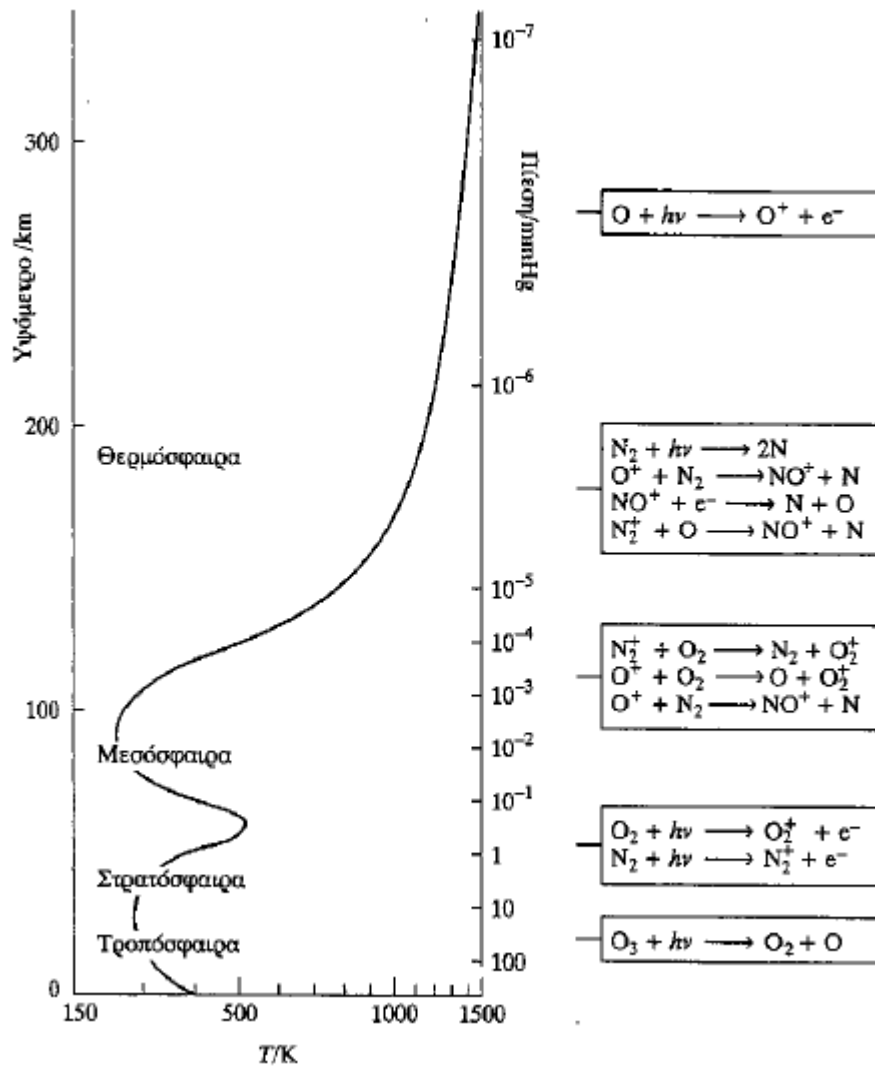




Φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα



Φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα



Σχ. 29.4: Η κατανομή της θερμοκρασίας στην ατμόσφαιρα, και μερικές από τις αντιδράσεις που συμβαίνουν. Το μέγιστο της θερμοκρασίας στα 50 km περίπου οφείλεται στην απορρόφηση της ηλιακής ακτινοβολίας μέσω των αντιδράσεων ιονισμού των O_2 και N_2 .



Φάσμα του Ηλιακού Φωτός

200 nm < UV-C < ~285 nm, 285 nm < UV-B < 315 nm, 315 nm < UV-A < 400 nm

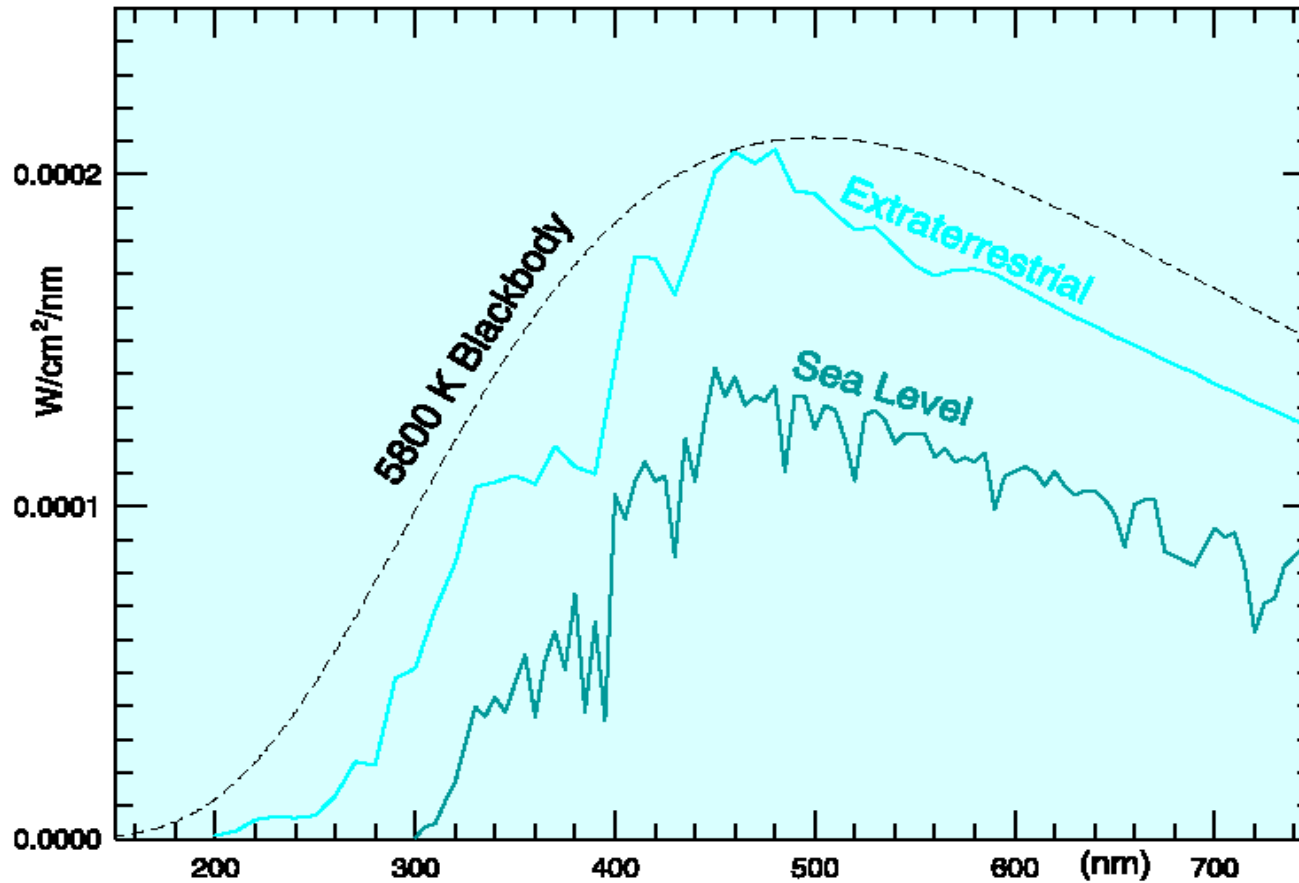


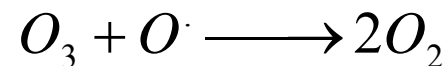
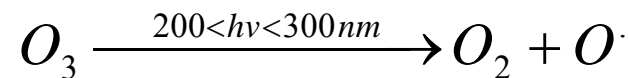
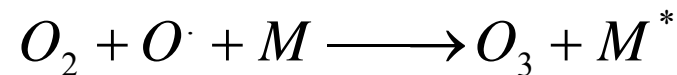
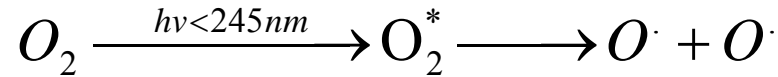
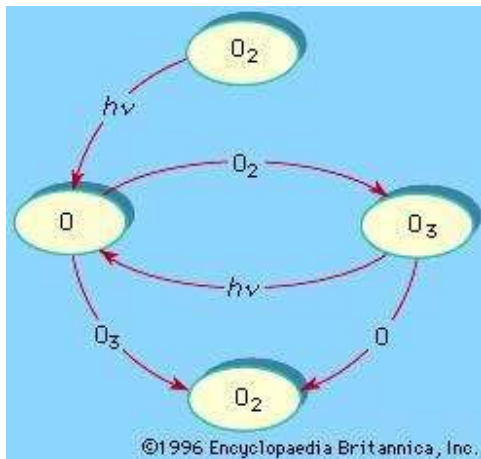
Fig. 5.8 Solar irradiance at sea level.



Σχηματισμός του όζοντος στη στρατόσφαιρα (καλό όζον)

Ένα πολύ σημαντικό και ενδιαφέρον φαινόμενο, το οποίο είναι αποτέλεσμα μιας φωτοχημικής αντίδρασης, είναι η δημιουργία και η καταστροφή του όζοντος στην στρατόσφαιρα, καθώς και η δημιουργία του στην τροπόσφαιρα, ως αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Το **στρατοσφαιρικό όζον ή αλλιώς το «καλό» όζον** δρα ως φίλτρο που προστατεύει όλα τα ένβια όντα από τις επιβλαβείς υπεριώδεις ακτινοβολίες. Η δημιουργία του είναι αποτέλεσμα της φωτοχημικής αντίδρασης του οξυγόνου με υπεριώδη ακτινοβολία μήκους κύματος μικρότερου των 245 nm, η οποία εκπέμπεται από τον ήλιο και εισέρχεται στην ατμόσφαιρα ή ως αποτέλεσμα ηλεκτρικών εκκενώσεων. Η απορρόφηση από ένα μόριο οξυγόνου ενός φωτονίου ενέργειας που αντιστοιχεί σε μήκη κύματος από την περιοχή του υπεριώδους ($\lambda < 245 \text{ nm}$) έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός ενεργοποιημένου μορίου, το οποίο κατόπιν διασπάται σε δύο ιδιαίτερα δραστικά άτομα οξυγόνου. Κάθε άτομο οξυγόνου κατόπιν αντιδρά με ένα μόριο O_2 προς δημιουργία ενός μορίου όζοντος (O_3).

Μηχανισμός Chapman, 1930



Σχηματισμός

Διάσπαση

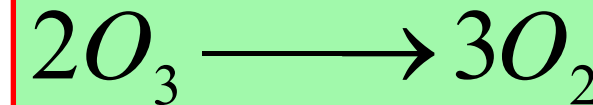
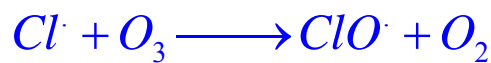
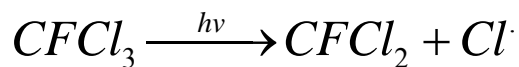
Ο σχηματισμός και η διάσπαση του O_3 είναι φυσικά φαινόμενα, ευρισκόμενα σε δυναμική ισορροπία, κρατώντας έτσι τη συγκέντρωση του O_3 σταθερή.



Τρύπα του όζοντος στη στρατόσφαιρα

Στη στρατόσφαιρα (15-50 km) βρίσκεται περίπου το 90% του ολικού όζοντος της ατμόσφαιρας της γης. Η μείωση του, γνωστή και ως «τρύπα του όζοντος», από την χρήση ανθρωπογενών χημικών προϊόντων, όπως οι χλωροφθοράνθρακες (CClF_3 , CCl_2F_2 , κ.α.), τις τελευταίες δεκαετίες του 20^{ου} αιώνα είναι ένα πρόβλημα παγκόσμιας κλίμακας και απασχολεί τόσο την επιστημονική κοινότητα, όσο και την κοινή γνώμη και τις κυβερνήσεις των κρατών. Το υπόλοιπο 10% του όζοντος βρίσκεται στο χαμηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, την τροπόσφαιρα (0-15 km).

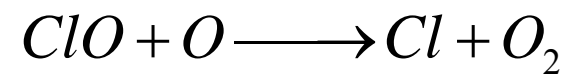
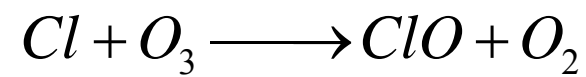
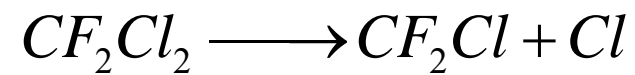
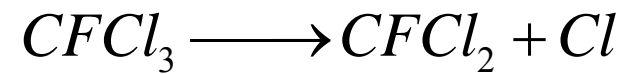
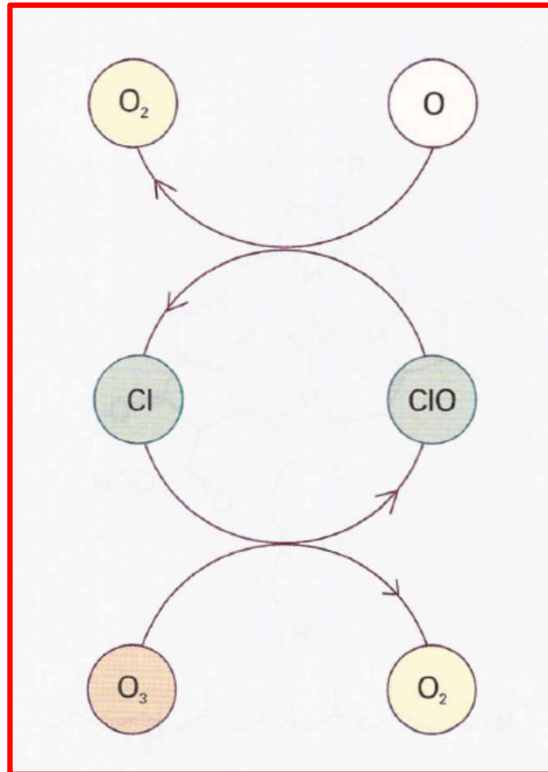
Οι χλωροφθοράνθρακες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά, προωθητικά για σπρέι και ως διογκωτικά μέσα, είναι σχετικά αδρανείς χημικές ενώσεις (χρόνος ημίσειας ζωής ~ 100 χρόνια), οι οποίες συσσωρεύονται στην ατμόσφαιρα και κατόπιν εισέρχονται στη στρατόσφαιρα. Ευρισκόμενα εκεί διασπώνται από την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου, δίνοντας ιδιαίτερα δραστικά άτομα χλωρίου, τα οποία αντιδρούν με το O_3 σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις



Η συνολική αντίδραση οδηγεί στην μείωση του O_3 από τη στρατόσφαιρα. Τα άτομα του χλωρίου παίζουν το ρόλο ενός ομογενούς καταλύτη και οδηγούν στη δημιουργία του ενδιάμεσου προϊόντος, του μονοξειδίου του χλωρίου (ClO). Κάθε άτομο χλωρίου μπορεί να οδηγήσει στην διάσπαση ~ 100.000 μορίων O_3 , πριν το ίδιο απενεργοποιηθεί μέσω άλλων αντιδράσεων.

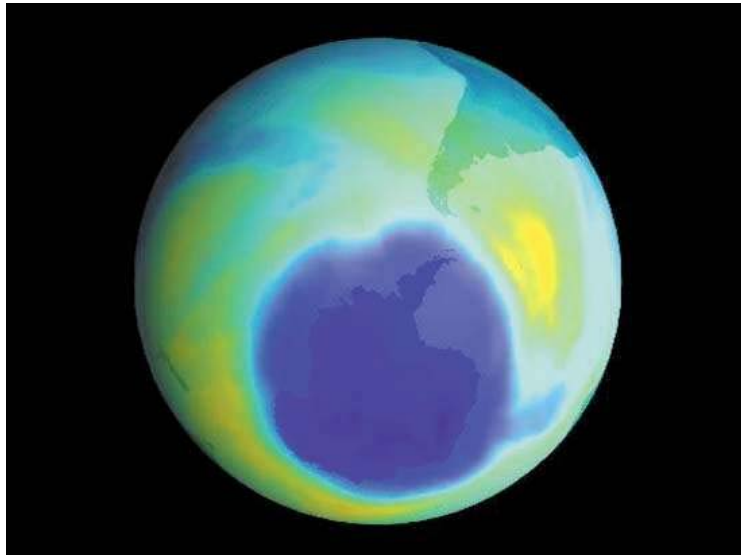


Τρύπα του όζοντος στη στρατόσφαιρα

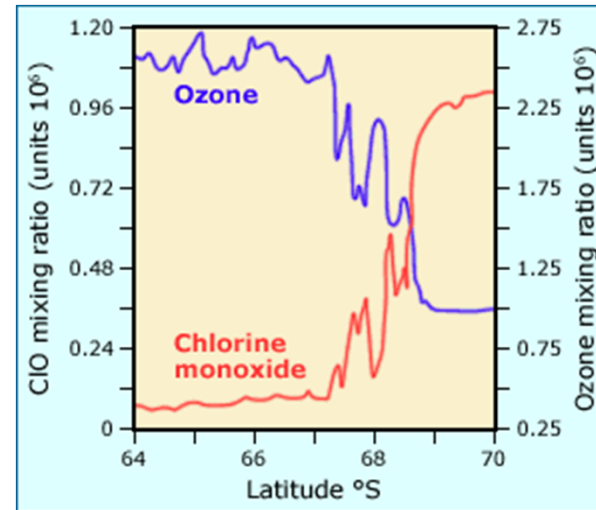




Τρύπα του όζοντος στη στρατόσφαιρα



Δορυφορική λήψη της Γης με εμφανή τη περιοχή με μειωμένη συγκέντρωση του O_3 στη στρατόσφαιρα.



Επίδραση του $ClO\cdot$ στη μείωση της συγκέντρωσης του O_3 στη στρατόσφαιρα,



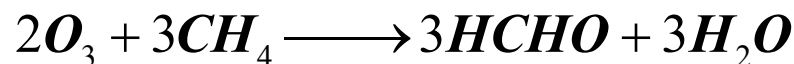
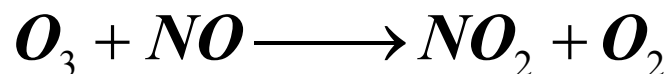
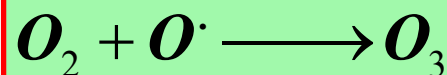
Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους στη Τροπόσφαιρα

Σχηματισμός του όζοντος στην τροπόσφαιρα (κακό όζον).

Ο σχηματισμός του φωτοχημικού νέφους αποτελεί συνέπεια των φωτοχημικών αντιδράσεων που προκαλούν οι πρωτογενείς ρύποι, κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα.

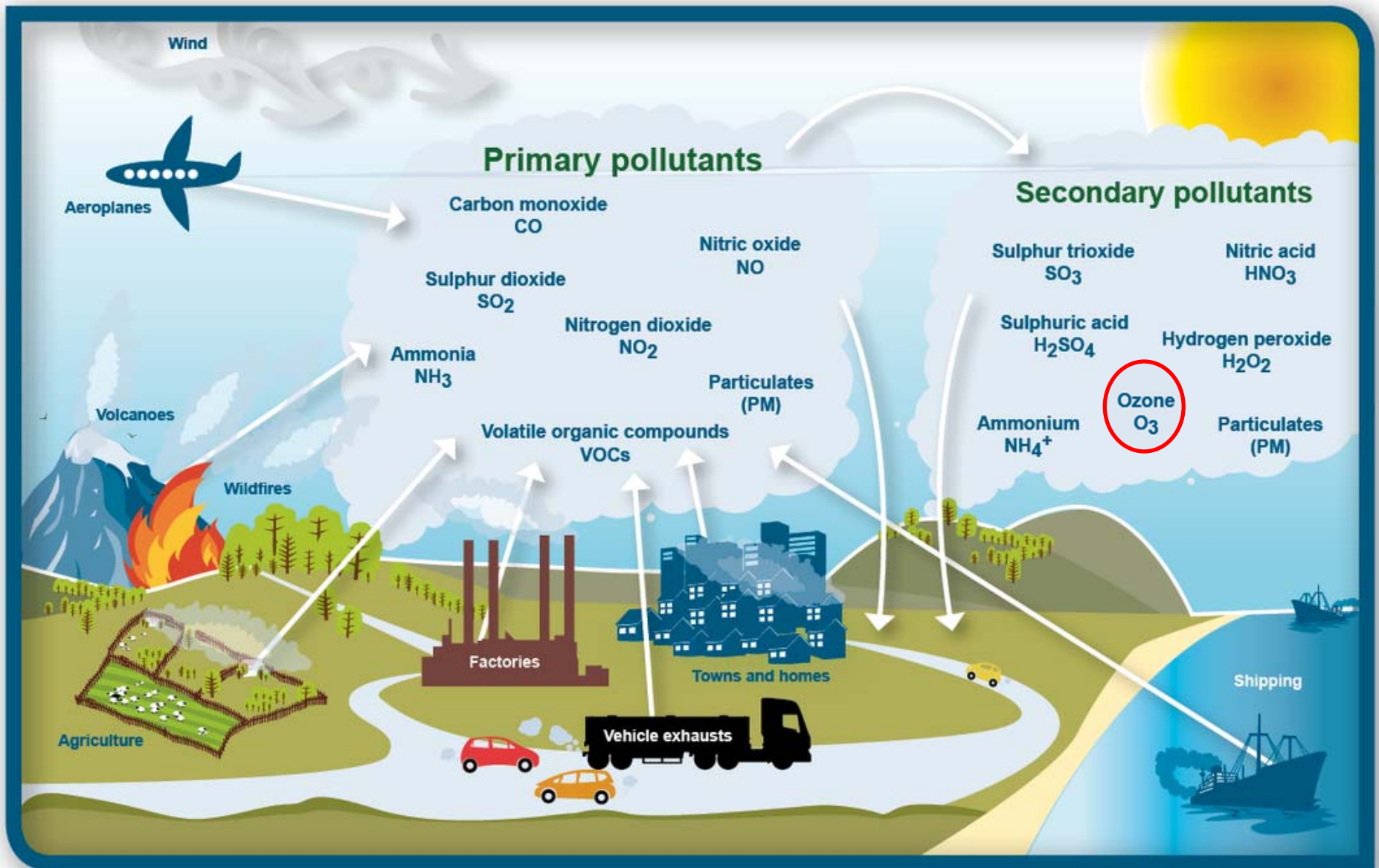
Προϋπόθεση αποτελεί η υψηλή ένταση ηλιακής ακτινοβολίας, το οξυγόνο, τα οξείδια του αζώτου και θείου (NO_x), SO_2 , οι υδρογονάνθρακες και τα σωματίδια. Το φωτοχημικό νέφος προξενεί επιβλαβείς επιδράσεις στην υγεία των ανθρώπων, στα φυτά και στα υλικά.

Η πιο σημαντική αντίδραση για την έναρξη του φωτοχημικού νέφους είναι η παραγωγή του όζοντος που παράγεται κατά τον κύκλο φωτοδιάσπασης του NO_2 ο οποίος είναι γνωστός και ως μηδενικός κύκλος.



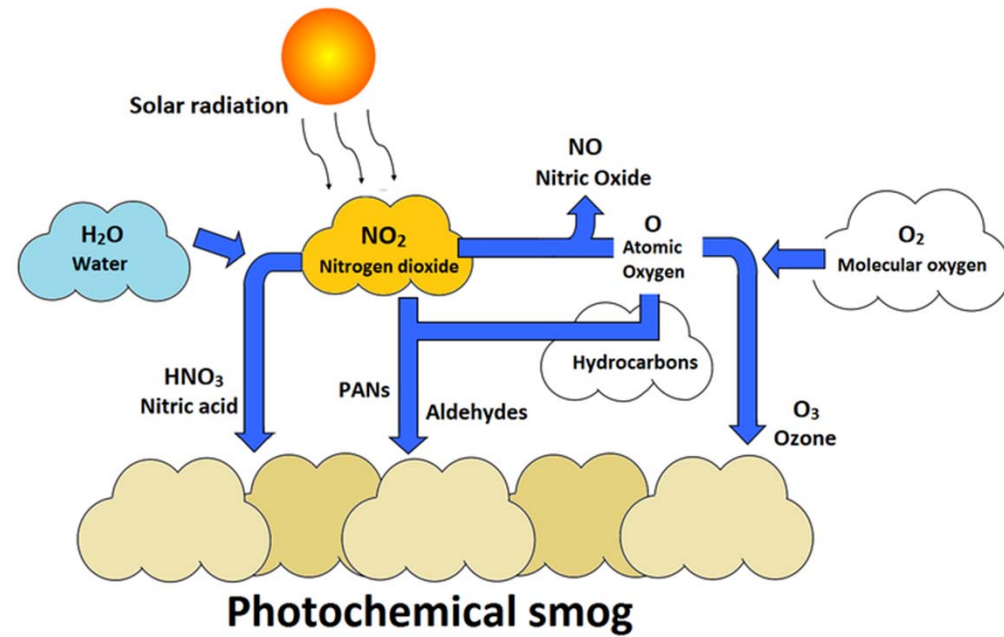


Σχηματισμός Φωτοχημικού Νέφους στη Τροπόσφαιρα





Φωτοχημικό Νέφος (κακό όζον)





Άσκηση 1

Το 1,3 κυκλοεξαδιένιο μετατρέπεται φωτοχημικά σε cis-εξατριένιο. Σε κάποιο πείραμα 2.5 mmol κυκλοεξαδιενίου μετατρέπονται στο cis-εξατριένιο κατά τον φωτισμό του συστήματος με 100 W μ.κ. 280 nm για 27 s. Θεωρείστε ότι όλη η φωτεινή ενέργεια των 280 nm απορροφήθηκε από το αντιδρών σύστημα. Να υπολογιστεί η κβαντική απόδοση της αντίδρασης.

Η συνολική απορροφούμενη ενέργεια E είναι

$$E_{abs} = (power)\Delta t = (100. \text{ J s}^{-1})(27.0 \text{ s}) = 2.70 \times 10^3 \text{ J}$$

Η ενέργεια ενός φωτονίου στα 280 nm είναι

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{2.80 \times 10^{-7} \text{ m}} = 7.10 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Ο συνολικός αριθμός φωτονίων που απορροφήθηκαν δίνεται από τη σχέση

$$\frac{E_{abs}}{E_{ph}} = \frac{2.70 \times 10^3 \text{ J}}{7.10 \times 10^{-19} \text{ J photon}^{-1}} = 3.80 \times 10^{21} \text{ photons}$$

Διαιρούμε τον αριθμό των φωτονίων δια του αριθμού του Avogadro ($6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) και βρίσκουμε τα mol των φωτονίων (Einstein) που απορροφήθηκαν από το σύστημα. = **$6.31 \times 10^{-3} \text{ mol}$**

$$\phi = \frac{moles_{react}}{moles_{photon}} = \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{6.31 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.396 \approx 0.40$$



Άσκηση 2

Κατά τη διάρκεια μιας φωτοχημικής αντίδρασης, η ουσία A εκτέθηκε σε φως μ.κ. 320 nm από μια πηγή φωτός ισχύος 87.5 W για 28 min. Η ένταση του εξερχόμενου φωτός ήταν 25,7% της έντασης του προσπίπτοντος φωτός. Κατά τη διάρκεια του φωτισμού αποσυντέθηκαν 0.324 mol της ουσίας. Να βρεθεί η κβαντική απόδοση.

N: σταθερά Avogadro

h: σταθερά Plank

P: ισχύς της λάμπας

$$\Phi = \frac{n_A}{n_{hv}} = \frac{n_A hcN}{(1 - 0.257)\lambda Pt} = \frac{(0.324 \text{ mol}) \times (6.62610^{-34} \text{ Js}) \times 2.99810^8 \text{ ms}^{-1} \times (6.02310^{23} \text{ mol}^{-1})}{(1 - 0.257) \times (32010^{-9} \text{ m}) \times (87.5 \text{ W}) \times (28 \times 60 \text{ s})}$$

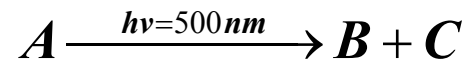


$$\Phi = 1.11$$



Άσκηση 3

Σε μια φωτοχημική αντίδραση



η κβαντική απόδοση με φως 500 nm είναι $120 \text{ mol Einstein}^{-1}$. Μετά από έκθεση 200 mmol του A στο φως σχηματίζονται 1.77 mmol του B. Πόσα φωτόνια απορροφήθηκαν από το A; (**8.810^{18}**)

Άσκηση 4

Αν 10% της ενέργειας μιας λάμπας ισχύος 100 W εκπέμπονται ως φως μ.κ. 600 nm πόσα φωτόνια εκπέμπονται από τη λάμπα; (**$3.02 \cdot 10^{19} \text{ hvs}^{-1}$**)

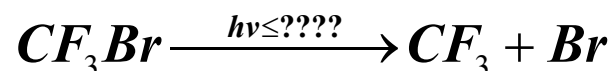
Άσκηση 5

Η κβαντική απόδοση της δημιουργίας CO κατά τη φωτόλυση της ακετόνης είναι, για τη περιοχή 250-320 nm, ίση με τη μονάδα. Μετά από 20 min φωτισμού με φως των 313 nm, παρήχθησαν 18.4 cm^3 CO (1 atm, 22° C). Να υπολογισθεί ο αριθμός των φωτονίων που απορροφήθηκαν, καθώς και η ένταση της απορροφηθείσας ακτινοβολίας. (**$4.58 \cdot 10^{20} \text{ h\nu}$, $I=0.241 \text{ Js}^{-1}$**)



Άσκηση 6

Η παρακάτω χημική ένωση του βρωμίου μπορεί, με ανάλογο τρόπο όπως οι χλωροφθοράνθρακες, να διασπάσει το όζον μέσω μιας φωτοχημικής αντίδρασης δημιουργίας ατόμων Br.



Η ενθαλπία του δεσμού C-Br είναι 276 kJmol^{-1} . Να βρεθεί το μεγαλύτερο μ.κ. Της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απαιτείται για την διάσπαση του δεσμού. Η διάσπαση του CF_3Br μπορεί να συμβεί στην στρατόσφαιρα ή και στην τροπόσφαιρα;

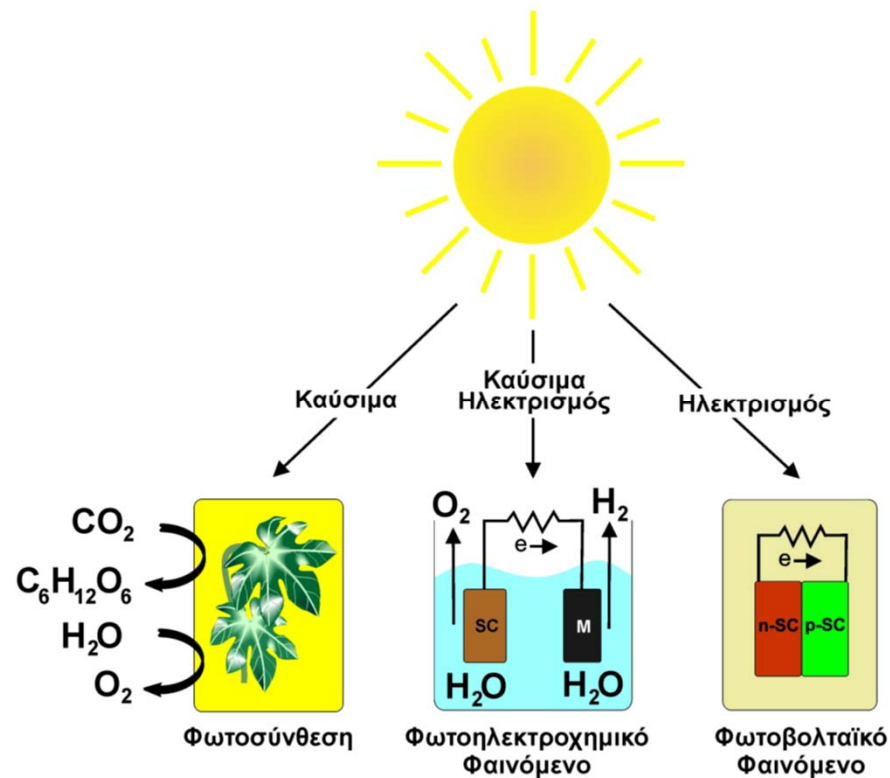
Άσκηση 7

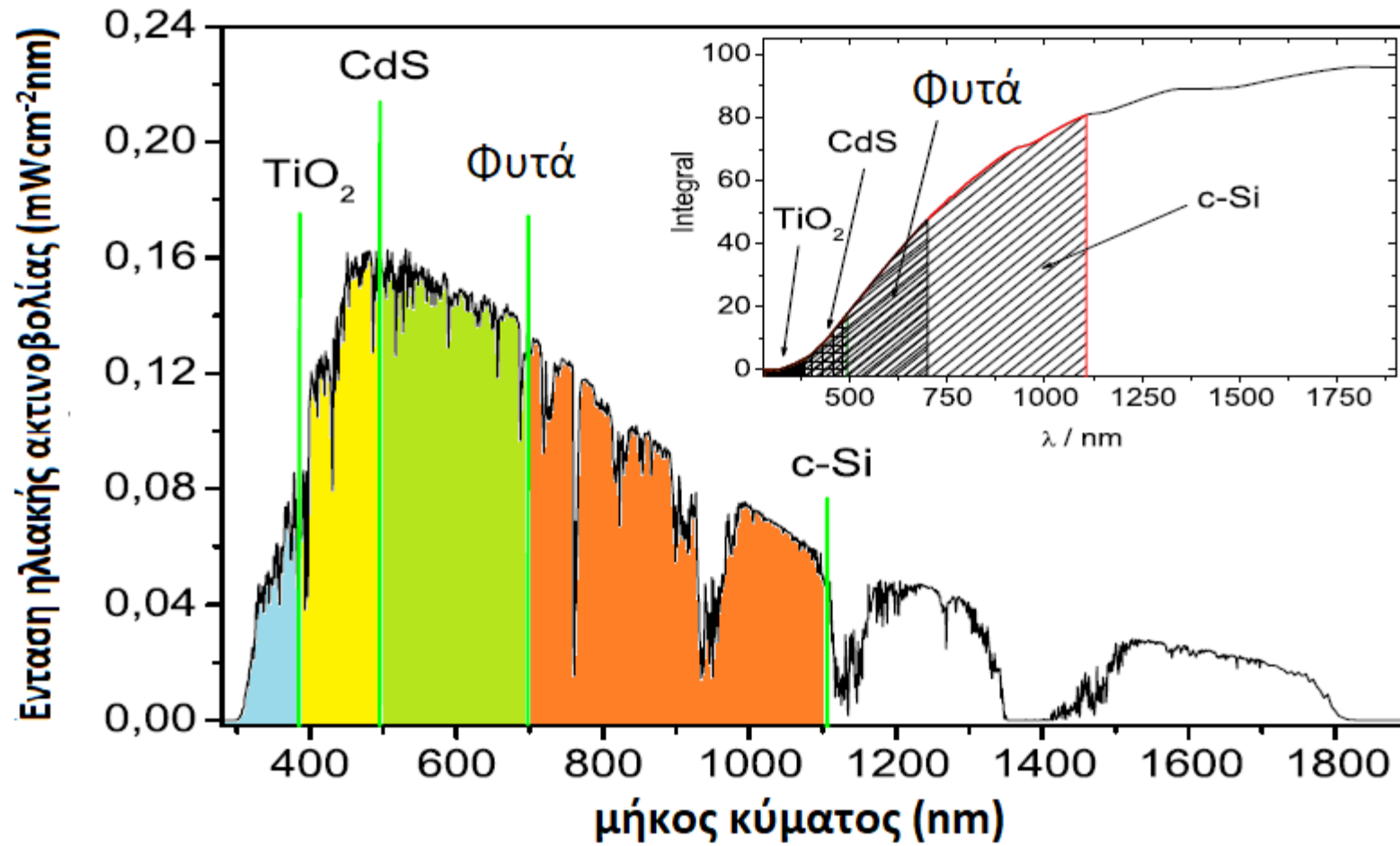
Η μέση τιμή ενθαλπίας των δεσμών των C-Cl και C-F είναι 485 kJmol^{-1} και 340 kJmol^{-1} αντίστοιχα . Βασιζόμενοι σε αυτές τις πληροφορίες υπολογίστε το μέγιστο μ.κ. της ηλιακής ακτινοβολίας που είναι απαραίτητη για τη διάσπαση των δεσμών.



Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας

Από τις διάφορες μεθόδους, που βρίσκονται σε εφαρμογή ή σε στάδιο ανάπτυξης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η **φωτοβολταϊκή** και **φωτοηλεκτροχημική** μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική ή χημική ενέργεια. Οι δύο αυτές μέθοδοι, μαζί με τη **φωτοσύνθεση**, αποτελούν τις μόνες μεθόδους, οι οποίες είναι ικανές να μετατρέψουν **άμεσα** την ηλιακή σε ωφέλιμη ενέργεια







Φωτοσύνθεση

Οι κυριότερες ιδιότητες της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

- Το φάσμα απορρόφησης του φωτός είναι ανεξάρτητο από το μ.κ. της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, για μ.κ. μικρότερα από 680 nm (1.8 eV). Αυτό σημαίνει ότι για όλα τα φωτόνια με ενέργεια μεγαλύτερη από 1.8 eV η κβαντική απόδοση είναι πρακτικά ίδια.
- Σε κάθε κέντρο αντίδρασης υπάρχουν εκατοντάδες μόρια, τα οποία απορροφούν τη φωτεινή ενέργεια και τη διοχετεύουν στα φωτοσυστήματα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη συγκέντρωση (αύξηση) της δεσμευόμενης ενέργειας, άρα και αύξηση των αποδόσεων της φωτοσύνθεσης.
- Μεταξύ των δύο φωτοσυστημάτων, τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου, υπάρχει μία περιοχή, η οποία λειτουργεί στιγμιαία ως χώρος αποθήκευσης των ηλεκτρονίων. Αυτή η αποθήκευση (~ 10 ηλεκτρόνια) σκοπό έχει το συγχρονισμό των δύο φωτοσυστημάτων.

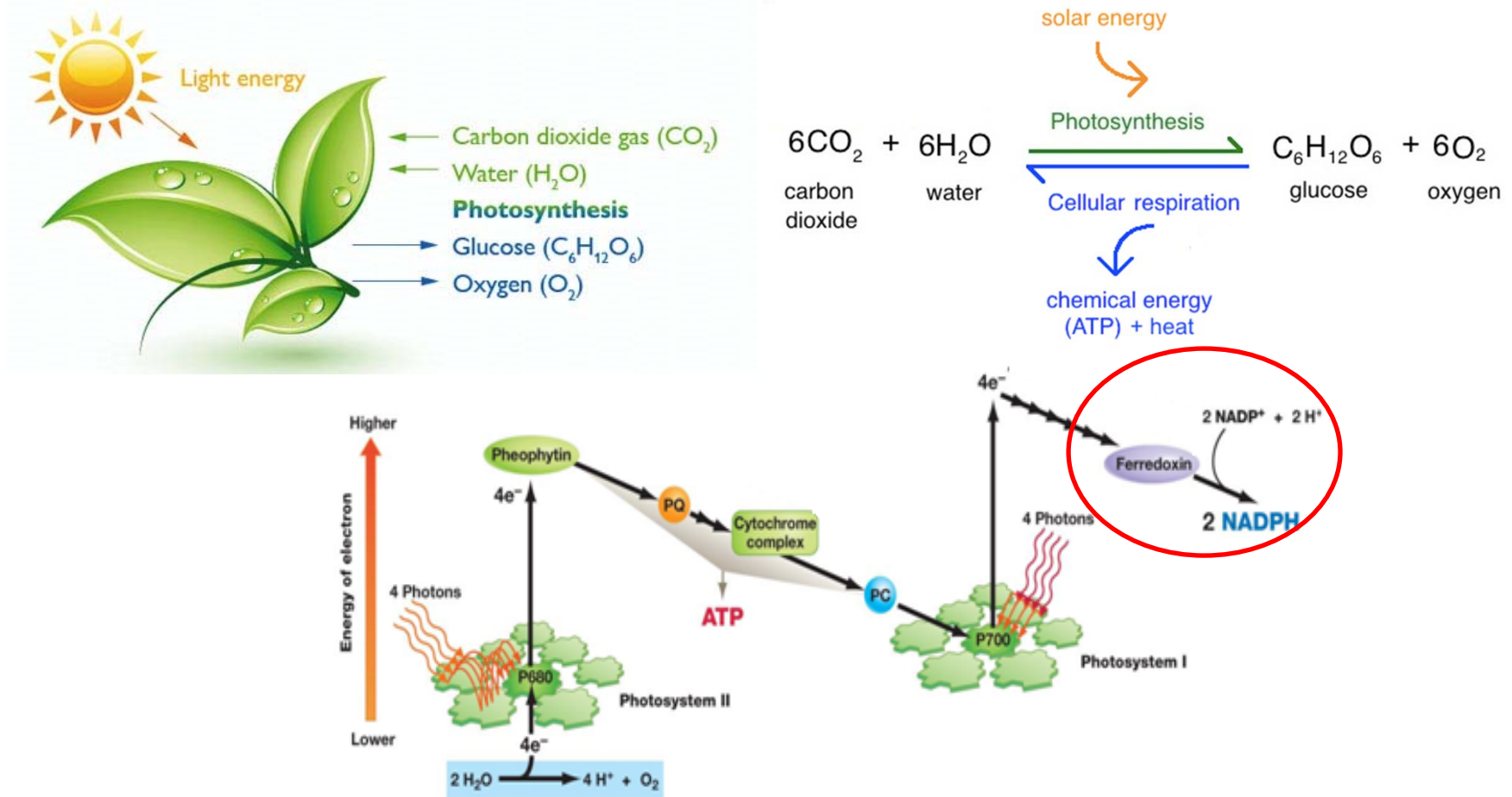
Η ταχύτητα της φωτοσυνθετικής διεργασίας εξαρτάται από την εκφόρτιση του αποθηκευτή. Με τον τρόπο αυτό μπορούν να εξομοιωθούν συνθήκες φωτισμού διαφορετικών εντάσεων (η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια της ημέρας είναι διαφορετική).

Η παραγωγή του O_2 και των υδατανθράκων λαμβάνει χώρα σε διαφορετικές περιοχές, οι οποίες χωρίζονται μεταξύ τους με μία μεμβράνη. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η οποιαδήποτε αντίδραση των προϊόντων που έχουν παραχθεί.

Ως καταλύτες για τη μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χημική χρησιμοποιούνται ένζυμα, τα οποία δεν συμμετέχουν στη δέσμευση του φωτός.



Μετατροπή της Ηλιακής Ενέργειας σε Χημική-Φωτοσύνθεση Σχήμα Z

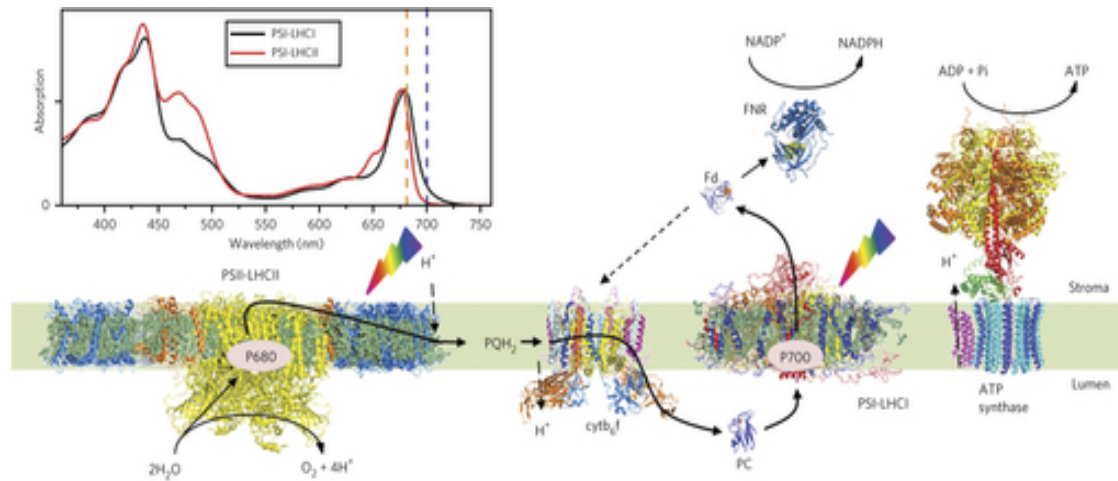


Δημιουργία βιομάζας 2×10^{11} τόνοι = 3×10^{21} J

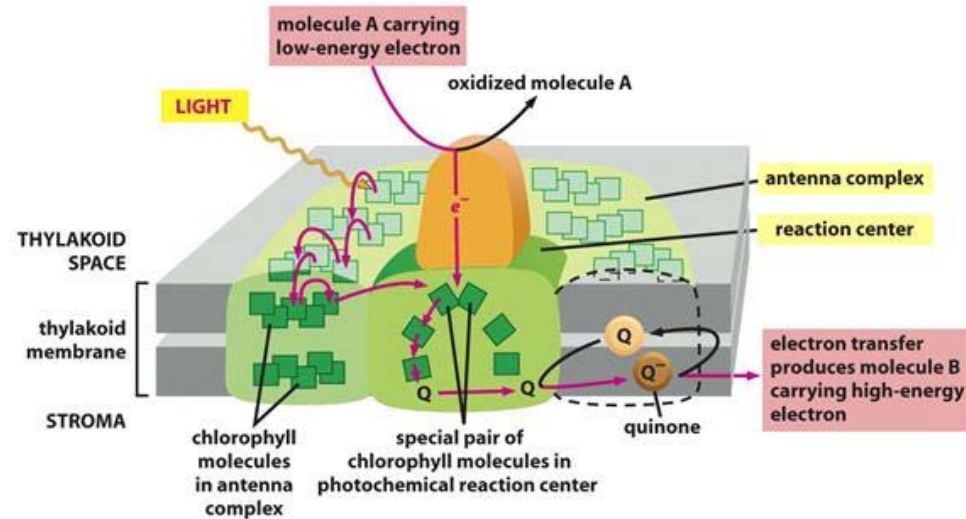
Δεκαπλάσιο της συνολικής ενέργειας που καταναλώνεται από τον άνθρωπο



Φωτοσύνθεση



Μεταφορά φορτίου μέσω των θυλακοειδών μεμβρανών κατά τη φωτοσυνθετική διεργασία.





Φωτοσύνθεση/ Τεχνητή Φωτοσύνθεση

Τα συμπεράσματα, που μπορούμε να βγάλουμε από τη μελέτη της φωτοσύνθεσης, είναι ότι ο άνθρωπος είναι πρακτικά αδύνατο να μπορέσει να κατασκευάσει σύστημα όμοιο με αυτό, που κατασκεύασε η φύση κατά τη διάρκεια της εξελικτικής της πορείας. Παρά ταύτα όμως, από την κατανόηση της φωτοσυνθετικής δέσμευσης και μετατροπής της ηλιακής ενέργειας, μπορούν να βγουν ορισμένα θεμελιώδη συμπεράσματα, τα οποία να οδηγήσουν σε τεχνητά συστήματα αποδοτικής μετατροπής του ηλιακού φωτός σε ωφέλιμη ενέργεια.

Σύμφωνα με τον Gerischer, για ένα φωτοχημικό σύστημα μετατροπής της ηλιακής ενέργειας σε χημική ή ηλεκτρική πρέπει να ισχύουν τα ακόλουθα:

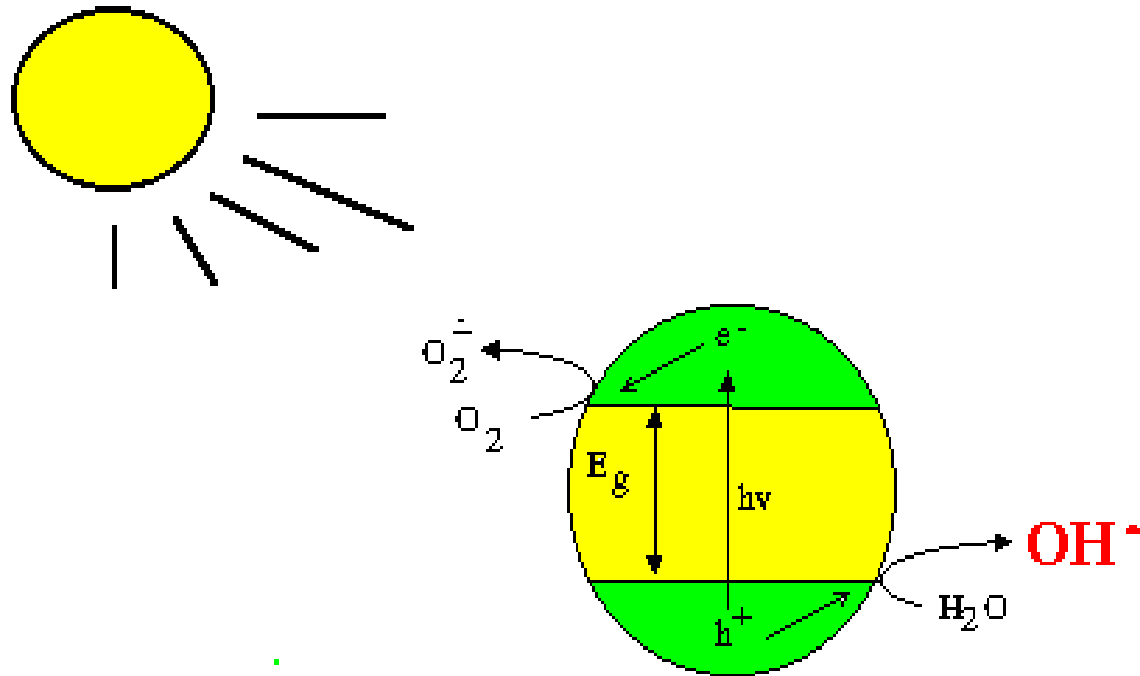
- αποτελεσματική απορρόφηση του φωτός
- γρήγορος διαχωρισμός φορτίου μετά την απορρόφηση του φωτός
- διαχωρισμός των προϊόντων προς αποφυγή αντίθετων αντιδράσεων
- ρύθμιση των δυναμικών οξειδοαναγωγής των διεγερμένων μορίων ως προς τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αποθήκευσης της ενέργειας
- σταθερότητα του συστήματος ή συνεχής αναγέννηση



ΕΤΕΡΟΓΕΝΗΣ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΣΗ



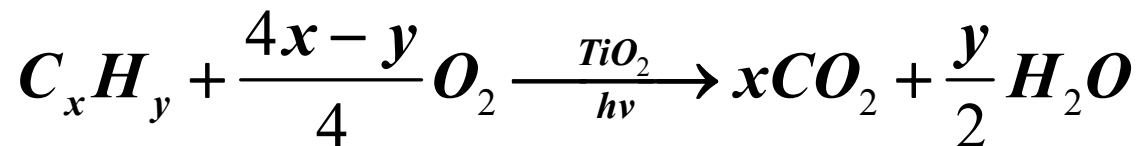
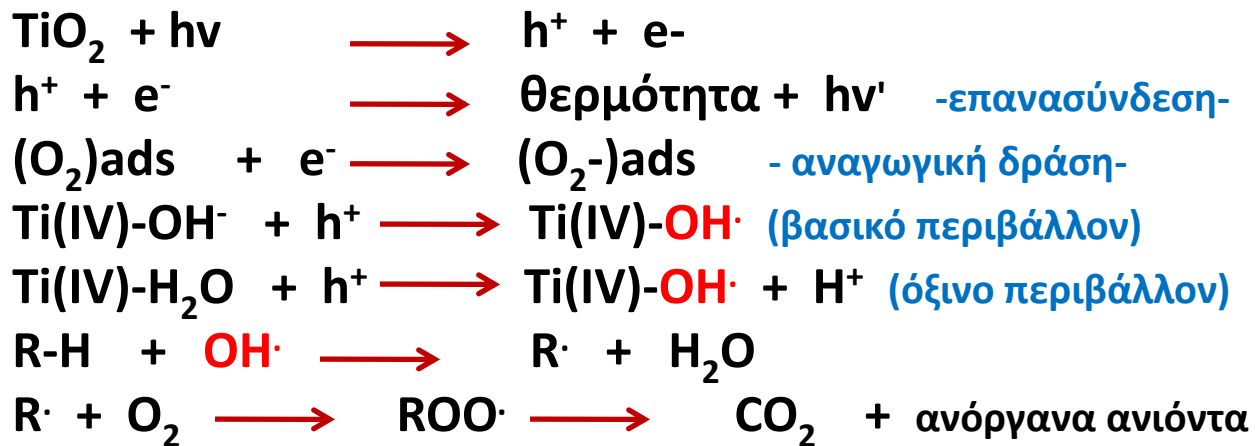
Προσομοίωση κόκκου ημιαγώγιμης σκόνης με μικροφωτοηλεκτροχημικό στοιχείο





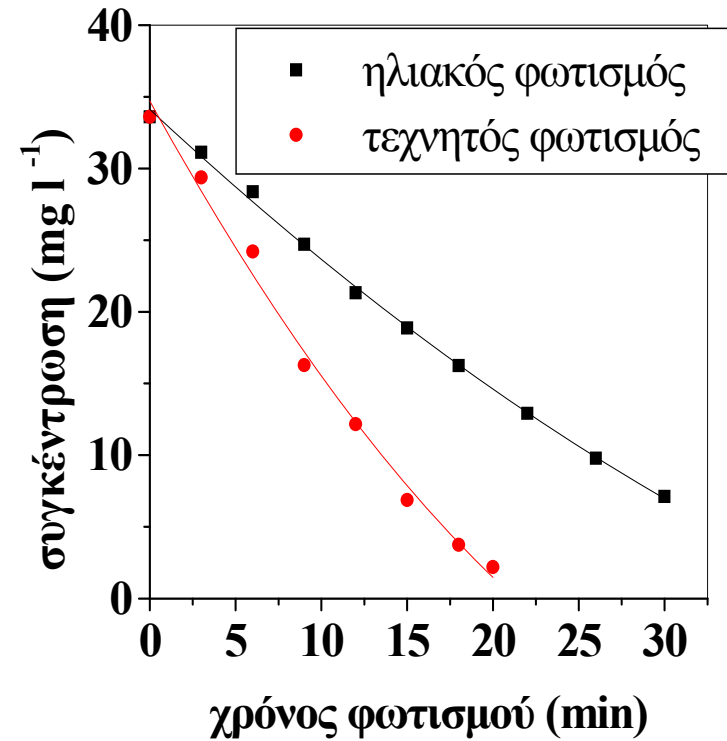
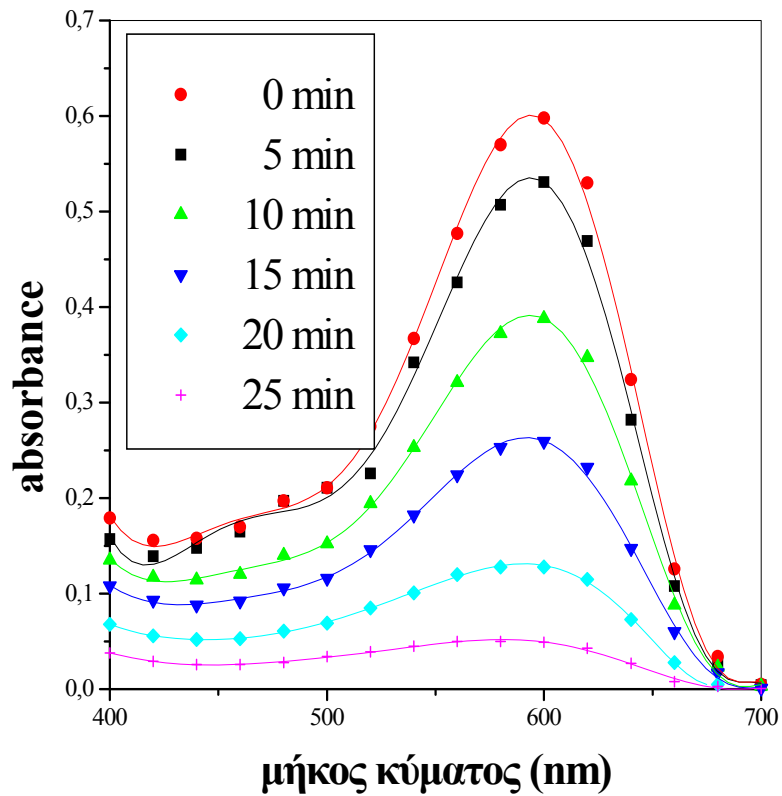
Ετερογενής Φωτοκαταλυτική Οξείδωση ($\lambda < 390 \text{ nm}$)

Οι φωτοκαταλυτικές δράσεις, που λαμβάνουν χώρα στην περίπτωση του TiO_2 , καταλύτη που κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για περιβαλλοντικές εφαρμογές, δίνονται συνοπτικά στις παρακάτω εξισώσεις





**Αποχρωματισμός διαλύματος της χρωστικής Reactive Black 5
(20 mg L⁻¹) παρουσία του TiO₂ και φωτός.**





Κινητική των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων

Εξίσωση των Langmuir- Hinshelwood

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta = \frac{k_r K C_o}{1 + K C_o}$$

- k_r** η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, η οποία αντιπροσωπεύει την τάση για μετατροπή της ουσίας, όταν αυτή είναι προσροφημένη,
- θ** ο βαθμός επικάλυψης (το κλάσμα της επιφάνειας που καλύπτεται από το αντιδραστήριο),
- K** σταθερά προσρόφησης

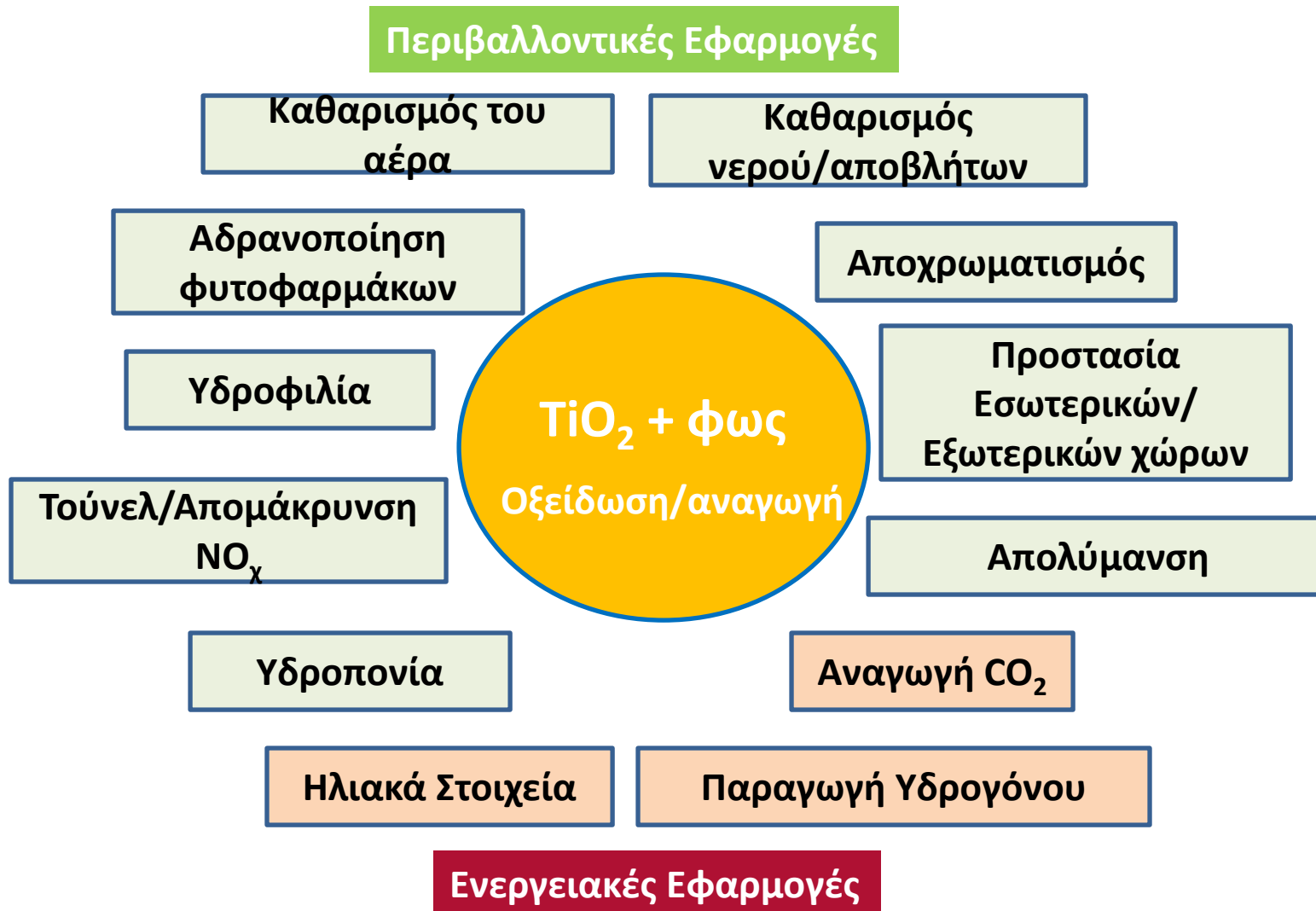
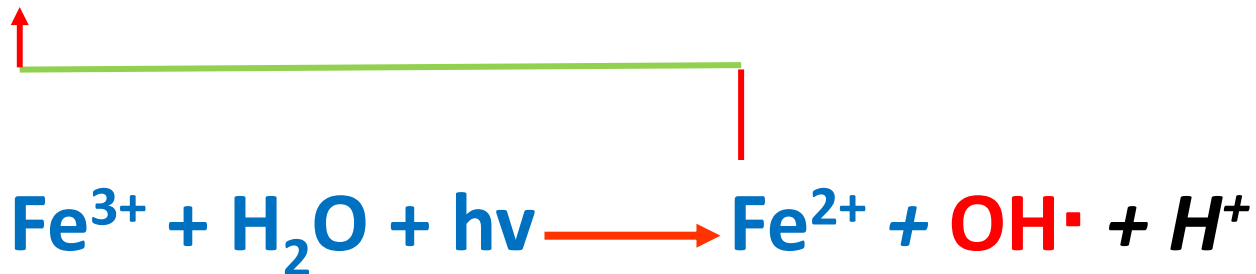


Photo-Fenton (Fenton+UV-A,B και ορατό) (254<hv<450 nm)
(ομογενής φωτοκατάλυση, solar detoxification)



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- P.W. Atkins, Φυσικοχημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 2020.
- Δ. Γιαννακουδάκη, Φυσική Χημεία Ομογενών και Ετερογενών Συστημάτων, Εκδόσεις Ζήτη.
- Κατσάνος, Φυσικοχημεία, Παπαζήση, Αθήνα, 1993.
- R. Chang, Physical Chemistry for the Chemical Sciences, 2000.
- T. Engel, P. Reid, Physical Chemistry, Pearson, 2006.
- R. Brdicka, Grundlagen der Physikalischen Chemie.
- G. Barrow, Physikalische Chemie, Bohmann, Vieweg, 1984.
- D. Ball, Physical Chemistry, 2011.
- Ira N. Levine, Physical Chemistry, Sixth Edition, 2009.
- G. Castellan, Physical Chemistry, Third Edition, Addison-Wesley Publishing Company, 1983.
- Ira Levine, Physical Chemistry, 6th Edition.