

## Tema 7.- Principios de fotoquímica

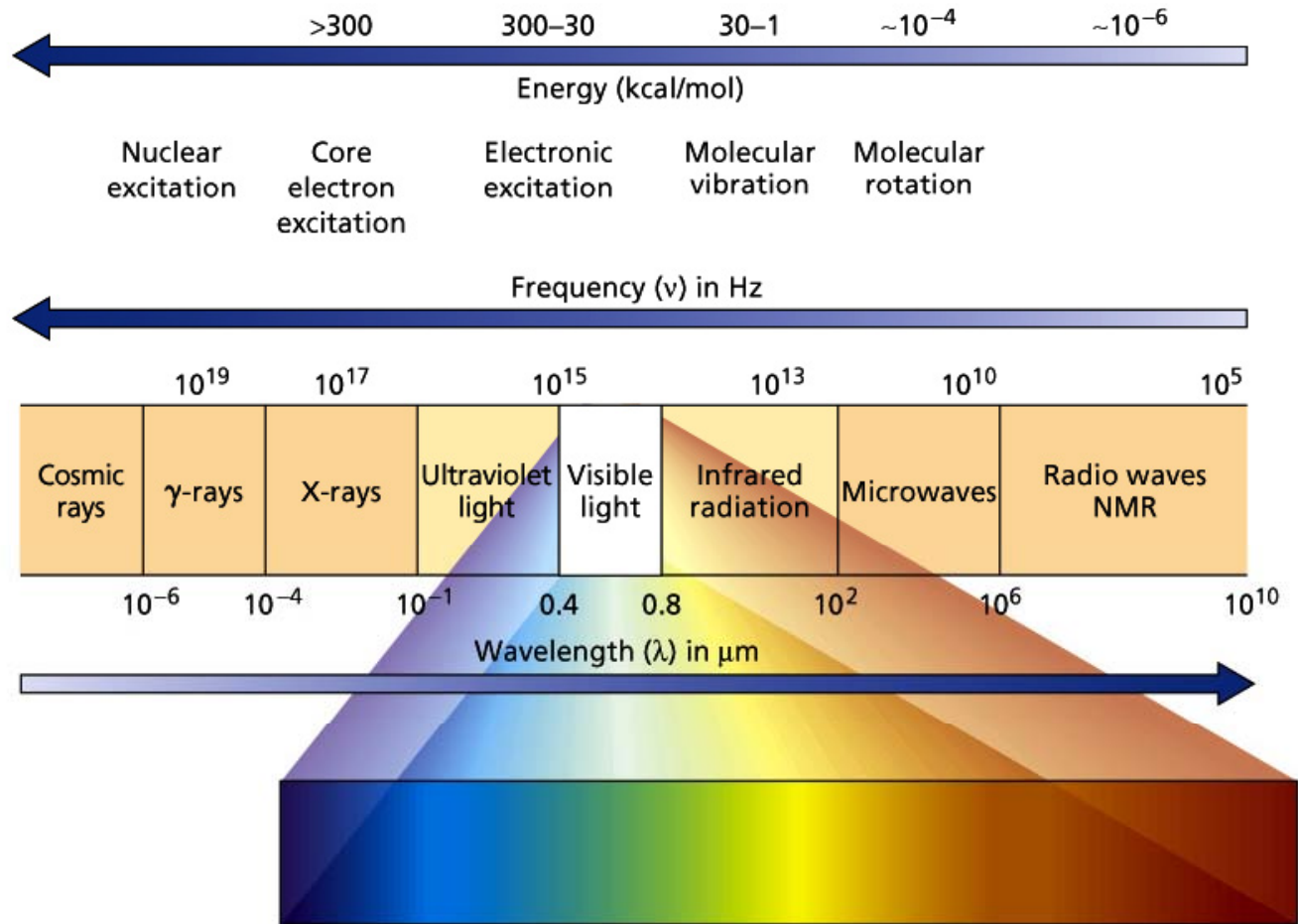




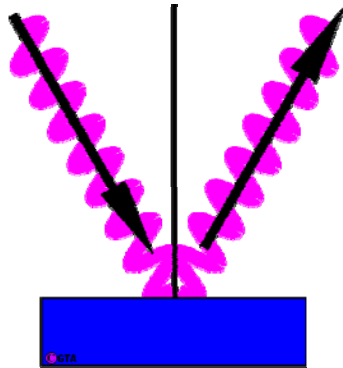
# Introducción

- **La rama de la química que estudia las transformaciones de las moléculas producidas por la absorción de energía electromagnética**
- Muchas especies en la atmósfera absorben luz, especialmente en la zona UV/visible

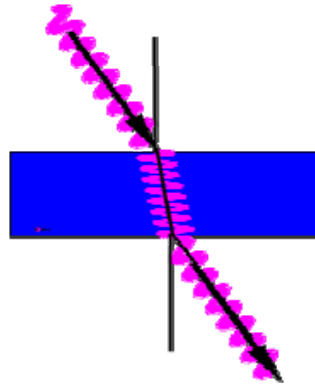
# Espectro electromagnético



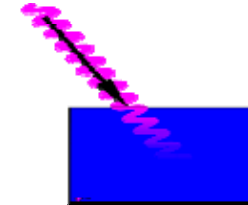
# Interacción de la radiación con la materia



Reflexión



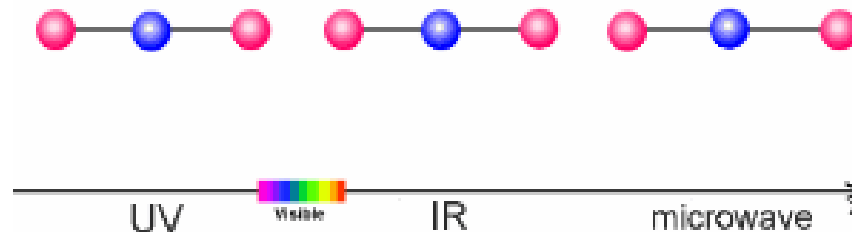
Refracción



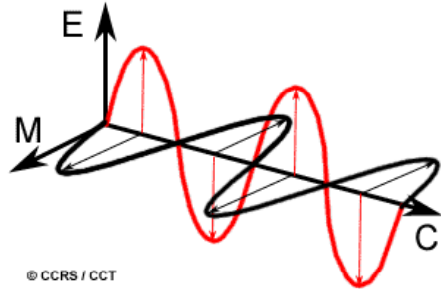
Absorción

# Efectos de la radiación

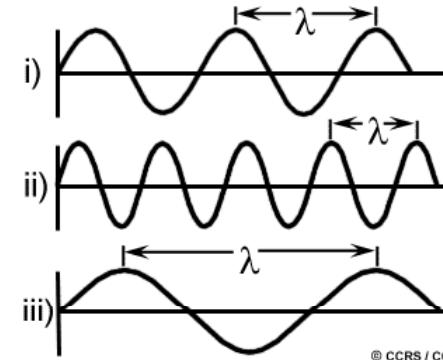
- Micro-ondas: rotación
- Infrarojo: vibración
- UV-visible: transiciones electrónicas
- RX y otras: rotura de enlaces.  
Ionización...



# Radiación electromagnética



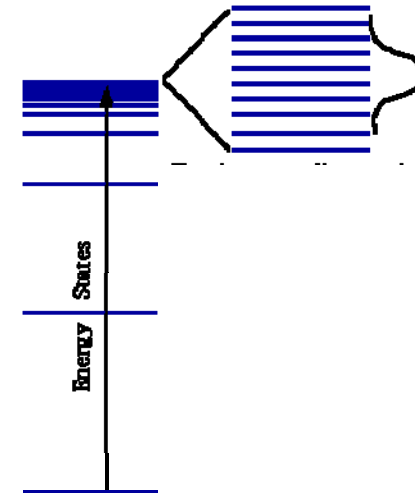
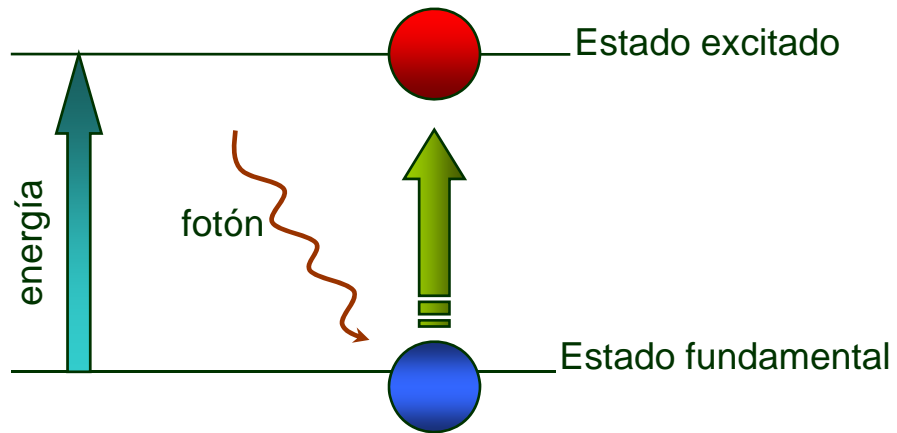
© CCRS / CCT



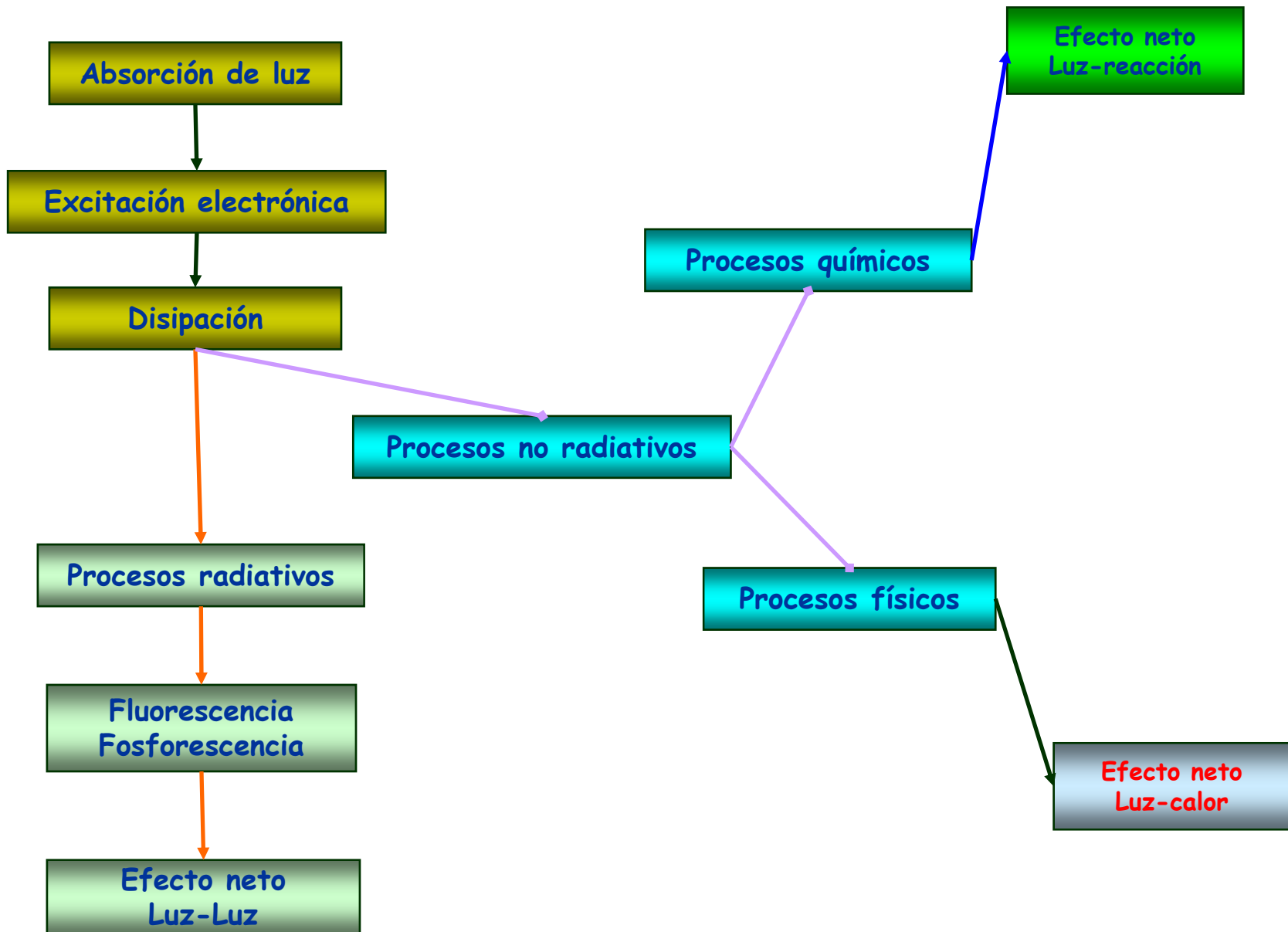
© CCRS / CCT

- La luz se comporta como una onda y como una partícula
  - $\lambda \cdot \nu = c$
  - $E = h\nu$
- $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$  constante de Planck
- $\lambda =$  longitud de onda (nm)
- $\nu =$  frecuencia (sec<sup>-1</sup>)
- $c = 2.997 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  velocidad de la luz
  
- Combinando ambas ecuaciones
  - $E = hc / \lambda$
  - $\lambda = hc / E$  longitud de onda de un fotón
- La materia absorbe y emite cantidades discretas de energía  $E_{ad} = nh\nu$

# Estado fundamental y excitado



# Procesos radiativos





# Transiciones electronicas

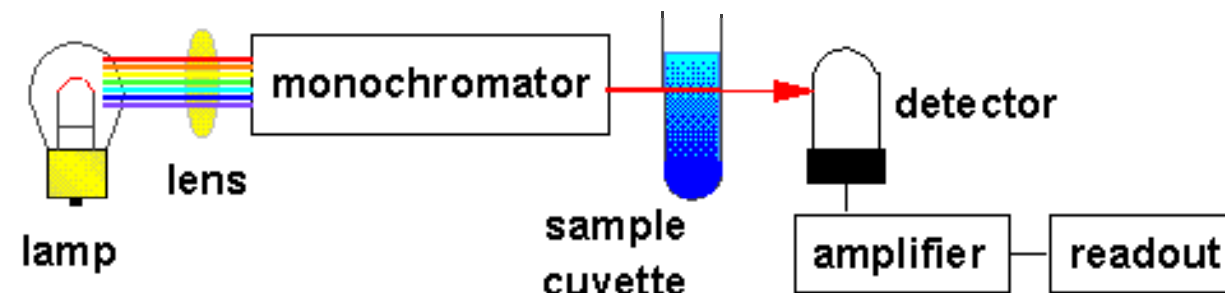
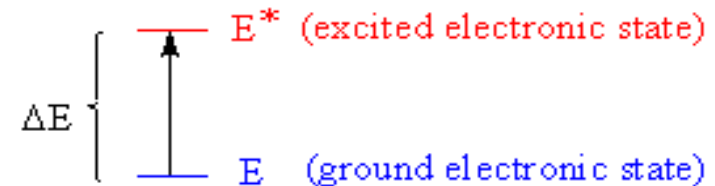
- **Cromóforos: Grupos responsables de las transiciones**

- Auxocromos

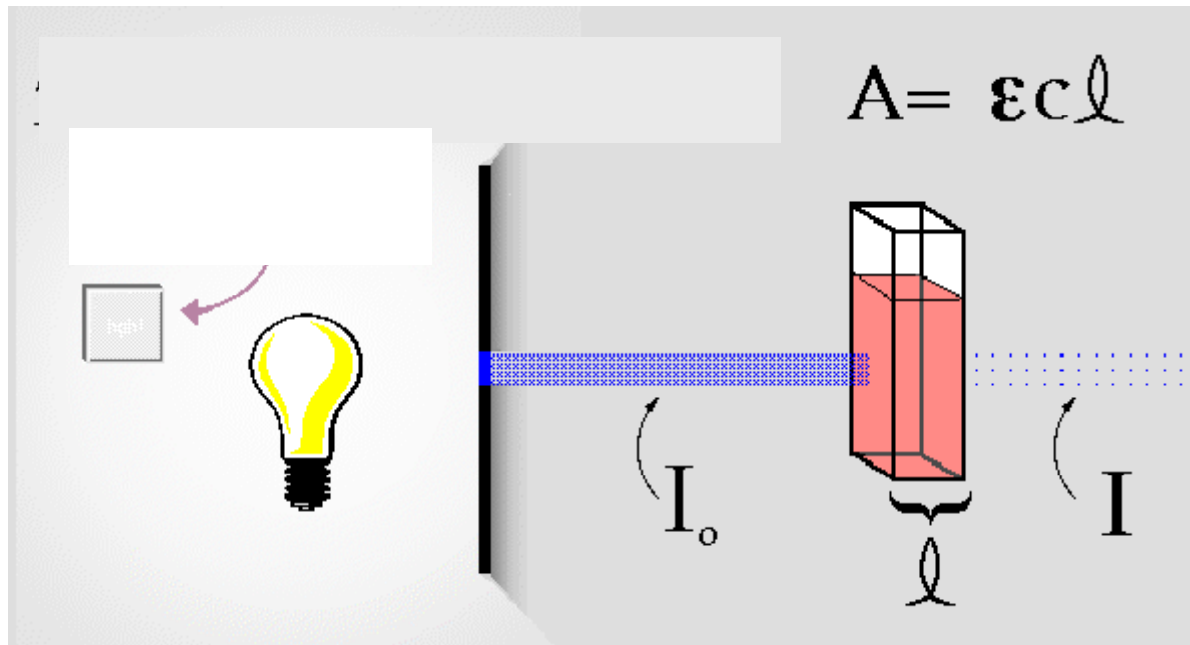
- **Tipos de transiciones:**

- Prohibidas (menos probables, baja intensidad)

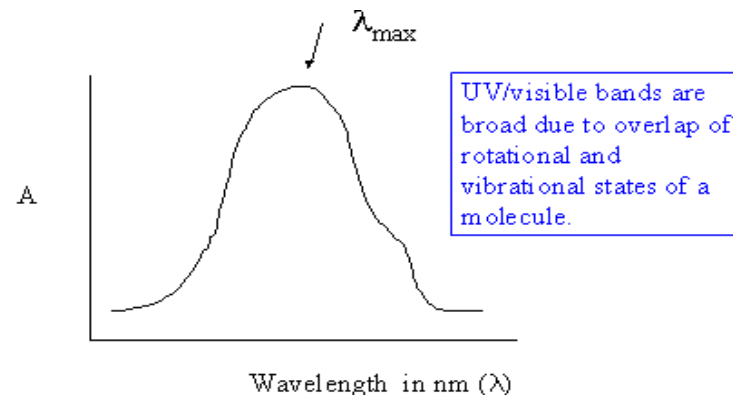
- Permitidas: (más probables, alta intensidad)



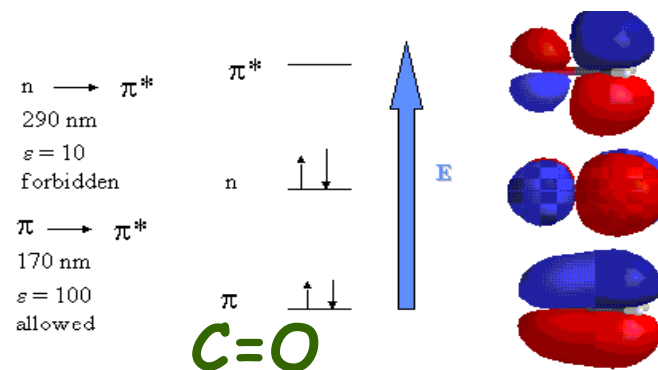
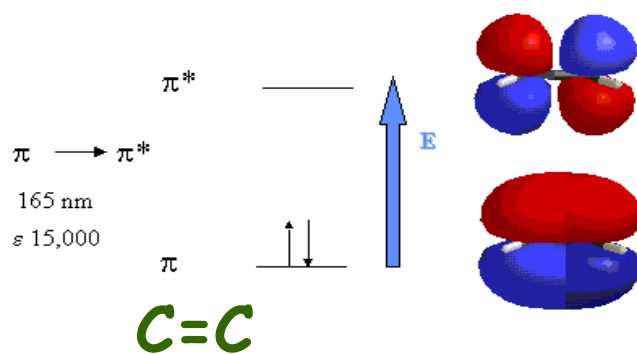
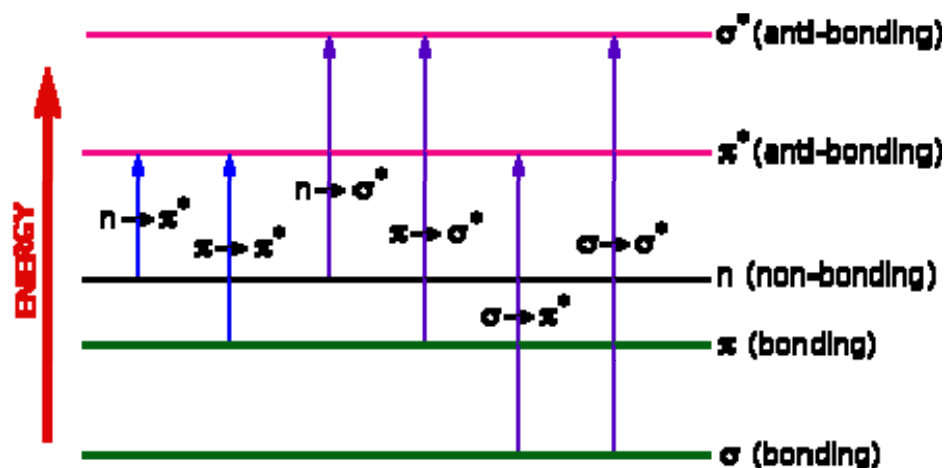
# Ley de Lambert-Beer



$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon [X] l$$



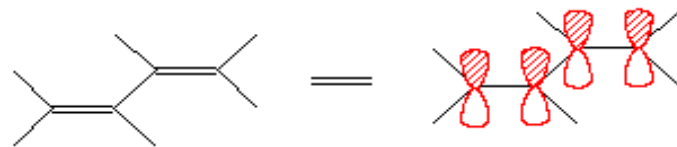
# Transiciones electrónicas



# Absorción de cromóforos

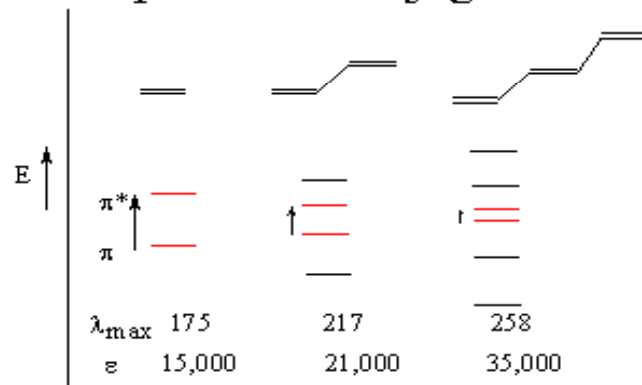
Chromoforo	Ejemplo	Transición	$\lambda_{\text{max}}$ , nm	$\epsilon$	Disolvent e
<b>C=C</b>	<b>Eteno</b>	$\pi \rightarrow \pi^*$	<b>171</b>	<b>15,000</b>	<b>hexano</b>
<b>C<math>\equiv</math>C</b>	<b>1-Hexino</b>	$\pi \rightarrow \pi^*$	<b>180</b>	<b>10,000</b>	<b>hexano</b>
<b>C=O</b>	<b>Etanal</b>	$n \rightarrow \pi^*$	<b>290</b>	<b>15</b>	<b>hexano</b>
		$\pi \rightarrow \pi^*$	<b>180</b>	<b>10,000</b>	<b>hexano</b>
<b>N=O</b>	<b>Nitrometano</b>	$n \rightarrow \pi^*$	<b>275</b>	<b>17</b>	<b>etanol</b>
		$\pi \rightarrow \pi^*$	<b>200</b>	<b>5,000</b>	<b>etanol</b>
<b>C-X X=Br X=I</b>	<b>Ioduro de metilo</b>	$n \rightarrow \sigma^*$	<b>205</b>	<b>200</b>	<b>hexano</b>
		$n \rightarrow \sigma^*$	<b>255</b>	<b>360</b>	<b>hexano</b>

# Conjugación



Conjugation lowers energy of  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition

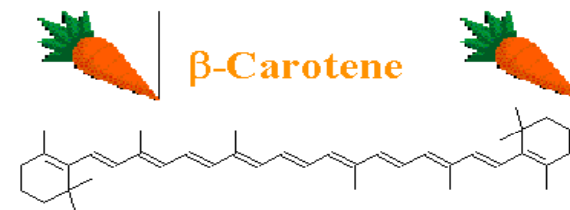
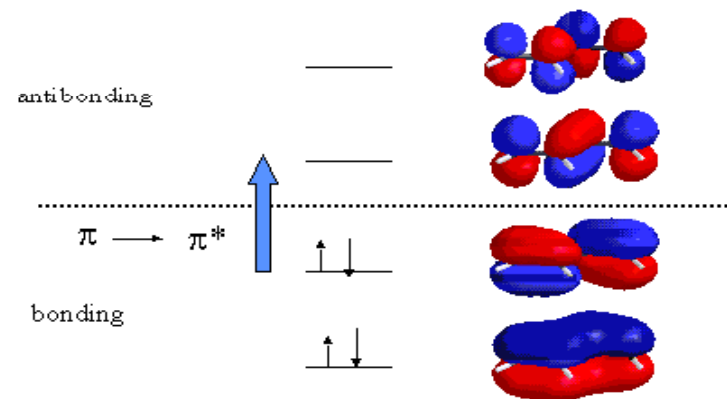
## UV Absorption of Conjugated Alkenes



Increasing conjugation gives:

- longer wavelength absorption
- more intense absorption

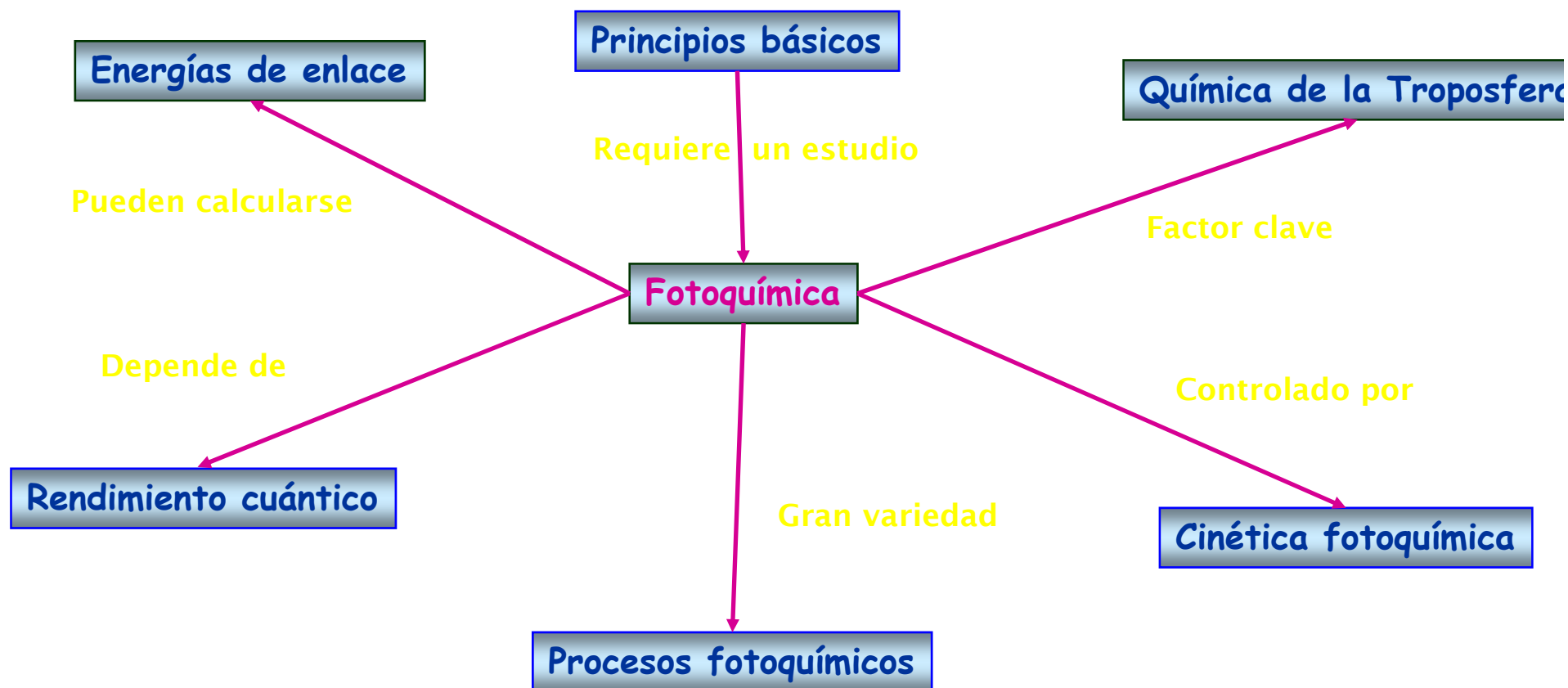
## 1,3-butadiene



11 double bonds

$\lambda_{\max}$  460 nm ( $\epsilon$  139,000)

# Fotoquímica



# Energías de enlace y radiación

Energías típicas de algunos enlaces y longitudes de onda correspondientes a esa

energía

Enlace	Energía de enlace (kJ/mol)	Longitud de onda (nm)
O-H	465	257
H-H	436	274
C-H	415	288
N-H	390	307
C-O	360	332
C-C	348	344
C-Cl	339	353
Cl-Cl	243	492
Br-Br	193	620
O-O	146	820

# Procesos fotoquímicos

Reaccion	Reacción	Descripción
$XY^* \rightarrow A + B$	Disociación	Rotura de un enlace covalente
$XY^* + CD \rightarrow E + F + \dots$	Reaccion	Formación de varios productos con moléculas en estado excitado
$XY^* \rightarrow XY^+ + e^-$	Fotoionization	Formación de iones
$XY^* + h\nu \rightarrow A + B$	Luminescencia	Absorción de un fotón y emisión de otro rápidamente (lento-fosforescencia).
$XY + XY^* \rightarrow XY^+ + XY$	Transferencia de energía intramolecular	Transferencia de energía entre moléculas
$XY^* + GH \rightarrow XY + GH^*$	Transferencia de energía intermolecular	Transferencia de energía entre moléculas diferentes
$XY^* + M \rightarrow XY + M$	Quenching	$XY^*$ reacciona con otra molécula que transfiere su energía y vuelve al estado fundamental





# Procesos frecuentes en la atmósfera

## ■ Fotoionización

- $O_2 + h\nu \rightarrow O^+ + e^-$
- $O + h\nu \rightarrow O_2^+ + e^-$
- $N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e^-$
- $NO + h\nu \rightarrow NO^+ + e^-$

## ■ Fotodisociación

- $N_2 + h\nu \rightarrow N + N$
- $NO + h\nu \rightarrow N + O$
- $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$
- $N_2O + h\nu \rightarrow N_2 + O$
- $H_2O + h\nu \rightarrow H + OH$
- $NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$



# Reacciones químicas y fotoquímicas

## ■ Reacciones químicas

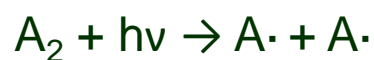
- Afectan a las moléculas en su estado elemental
- Los electrones ocupan orbitales enlazantes s y p
- Al aumentar la temperatura aumenta la E. Traslacional la E. vibracional y la E. rotacional pero el estado electrónico permanece.

## ■ Reacciones fotoquímicas

- Afectan a las moléculas en sus estados excitados
- Los electrones ocupan o. antienlazantes  $s^*$  y  $p^*$ .
- La variación de la temperatura no influye básicamente en estos procesos

# Reacciones químicas y fotoquímicas

- Para ambas clases de procesos se pueden calcular los valores de velocidades de reacción y en su caso constantes de equilibrio aunque en los procesos fotoquímicos hay que tener en cuenta la “concentración” de la luz



$$\frac{d[A]}{dt} = J[A_2] \quad J = \int I(\lambda)\sigma_A(\lambda, T)\Phi_A(\lambda, T)d\lambda$$

$I(\lambda)$  depende del número de fotones por intervalo de longitud de onda  
 $\sigma_A(\lambda, T)$  dependen de la sección de la molécula  
 $\Phi_A$  rendimiento cuántico

# Rendimiento cuántico

- Relacionado con la probabilidad de que se de un proceso
- **es la fracción de especies convertidas a un estado excitado que siguen un camino determinado**

$$\phi(\lambda) = \frac{\text{número de moléculas que sufren un proceso}}{\text{Número de fotones absorbidos}}$$

$\phi_i(\lambda) < 1$  normalmente

$\phi_i(\lambda) = 1$  Todas los  $E^*$  siguen el camino i

$\phi_i(\lambda) > 1$  r. en cadena



# Procesos fotoquímicos en la atmósfera

- La absorción de luz puede provocar reacciones químicas en la atmósfera
- Especies químicas involucradas
  - Moléculas excitadas por absorción de radiación UV o visible ( $A^*$ )
  - Radicales libres ( $A\cdot$ )
  - Iones ( $A^+$ )