

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. Я. СВЕШНИКОВ

**О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В РАСТВОРАХ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 31 III 1937)

Нами была выдвинута гипотеза⁽¹⁾, согласно которой константа скорости реакции в растворе определяется в первом приближении тремя факторами: энергией активации, средней длительностью жизни молекулы в активном состоянии и числом эффективных соударений между молекулами обеих компонент реакции.

Было указано также, что наблюдающаяся нередко зависимость скорости реакции от вязкости заставляет предположить для целого ряда реакций время пребывания молекулы в активном состоянии значительно большим, чем среднее время между двумя последующими соударениями растворенной молекулы с молекулами растворителя. К этому же заключению можно прийти и из факта уменьшения константы скорости реакции с повышением концентрации реагирующих веществ. Последний вопрос и является темой настоящей статьи.

Дальнейшие выводы, строго говоря, относятся лишь к частному случаю некоторых необратимых фотохимических реакций, так как они основаны на следующих предположениях.

1. Мы предполагаем, что для реакции необходимо, чтобы молекула одной определенной компоненты реакции была предварительно каким-нибудь образом активирована, состояние же молекул второй компоненты безразлично для успеха реакции.

2. Деактивация активных молекул подчиняется закону мономолекулярной реакции.

3. Появление молекул продукта реакции не оказывает никакого влияния на условия активации и деактивации непрореагировавших.

Обозначим общее число молекул первой компоненты, состояние активации которых важно для успеха реакции, через n_0 , а число молекул второй компоненты через c . Для каждого момента времени имеем:

$$n_0 = n_1 + n_2 + n_3, \quad (1)$$

где n_1 — число возбужденных молекул к этому моменту, n_2 — число невозбужденных молекул к этому моменту, n_3 — число прореагировавших молекул к этому моменту.

Очевидно, что в каждый промежуток времени от t до $t + dt$ число активирующихся молекул пропорционально наличному числу невозбужденных, т. е. равно

$$\alpha n_2 dt, \quad (2)$$

где α —коэффициент пропорциональности.

Число дезактивирующихся за время от t до $t + dt$ аналогично будет

$$\beta n_1 dt, \quad (3)$$

где β —вероятность дезактивации и

$$\beta = \frac{1}{\tau}. \quad (4)$$

Через τ здесь обозначена средняя длительность активного состояния молекулы первой компоненты.

Наконец число молекул, успевших прореагировать за указанный промежуток времени, будет равно

$$k(c - n_3) n_1 dt. \quad (5)$$

Если время существования активного состояния молекулы имеет значение 10^{-13} — 10^{-12} сек., то с возбужденной молекулой могут реагировать лишь те молекулы второй компоненты, которые находятся на длине свободного пробега от нее и, как мной было указано в цитируемой выше статье, константа скорости реакции k не будет зависеть от вязкости. Если же время существования молекулы в активном состоянии имеет порядок 10^{-9} сек., то k определяется на основании диффузионных подсчетов:

$$k = 4\pi pDR, \quad (6)$$

где D —коэффициент диффузии, R —радиус сферы действия и p —эффективность встречи. Последняя величина является функцией вязкости вследствие влияния повторных соударений⁽¹⁾.

Из (2), (3) и (5) мы очевидно имеем:

$$\frac{dn_1}{dt} = \alpha n_2 - [k(c - n_3) + \beta] n_1, \quad (7)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \beta n_1 - \alpha n_2, \quad (8)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = k(c - n_3) n_1. \quad (9)$$

Решение этой системы в общем случае весьма затруднительно, поэтому ограничимся рассмотрением случая, когда

$$c \gg n_0.$$

Тогда, принимая во внимание (1), мы имеем:

$$\frac{dn_1}{dt} = \alpha(n_0 - n_1 - n_3) - [kc + \beta] n_1, \quad (10)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = kcn_1. \quad (11)$$

Исключая из (10) и (11) n_3 , получаем:

$$\frac{d^2 n_1}{dt^2} + (\alpha + \beta + kc) \frac{dn_1}{dt} + \alpha kcn_1 = 0. \quad (12)$$

Характеристическое уравнение для (12) имеет лишь действительные корни, и общее решение (12)

$$n_1 = C_1 e^{-(a-b)t} + C_2 e^{-(a+b)t}, \quad (13)$$

где

$$a = \frac{1}{2} (\alpha + \beta + kc), \quad (14)$$

$$b = \sqrt{a^2 - \alpha kc}. \quad (15)$$

Так как начальные условия для (13):

$$n_1 = 0 \quad \text{при} \quad t = 0, \quad (16)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = \alpha n_0 \quad \text{при} \quad t = 0, \quad (17)$$

то

$$C_1 = -C_2, \quad (18)$$

и

$$C_1 = \frac{\alpha n_0}{2b}. \quad (19)$$

Следовательно

$$n_1 = \frac{\alpha n_0}{2b} \{ e^{-(a-b)t} - e^{-(a+b)t} \}. \quad (20)$$

Для n_3 очевидно имеем из (11):

$$n_3 = kc \int_0^t n_1 dt + C_3. \quad (21)$$

При начальных и конечных условиях

$$n_3 = 0 \quad \text{при} \quad t = 0, \quad (22a)$$

$$n_3 = n_0 \quad \text{при} \quad t = \infty. \quad (22b)$$

Из (21), принимая во внимание (22) и сокращая на $\alpha kc = a^2 - b^2$, имеем:

$$n_3 = n_0 \left[1 - \frac{1}{2b} \{ (a+b) e^{-(a-b)t} - (a-b) e^{-(a+b)t} \} \right]. \quad (23)$$

Формула (23) может быть легко упрощена. В самом деле, коэффициент α , определяющий отношение числа возбуждаемых молекул к общему числу невозбужденных, обычно всегда меньше коэффициента дезактивации β . В случае оптического возбуждения это легко может быть показано экспериментально. Действительно, если бы α было одного порядка с β , то присутствие возбужденных молекул могло бы быть обнаружено по изменению абсорбции у интенсивно освещенного раствора.

Однако опыты С. И. Вавилова и В. Л. Левшина⁽²⁾ показали отсутствие такого эффекта даже у тех флуоресцирующих веществ, у которых τ относительно велико ($> 1 \cdot 10^{-6}$ сек.).

Следовательно можно принять, что всегда

$$\alpha \ll \beta. \quad (24)$$

Разлагая (15) в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами, мы имеем:

$$b = a - \frac{1}{2} \frac{\alpha kc}{a}. \quad (25)$$

Подставим значение b из (25) в (23) и предположим t не слишком малым, тогда очевидно, так как

$$e^{-(a+b)t} \ll e^{-(a-b)t}$$

и

$$a + b \approx 2b,$$