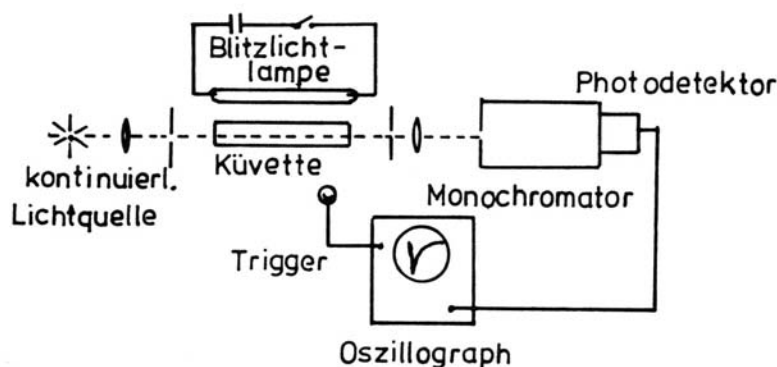


Blitzlichtphotolyse

Theorie

Die Blitzlichtphotolyse ist eine Untersuchungsmethode für schnelle kinetischer Prozesse. Mit einem durch Blitzlichtlampen oder Laser erzeugten Lichtimpuls werden Moleküle angeregt, deren weitere Reaktionen anschließend spektroskopisch beobachtet werden. Bei der sogenannten kinetischen Spektroskopie (siehe Skizze) wird mittels einer kontinuierlichen Messung der zeitliche Konzentrationsverlauf einer oder mehrerer Substanzen, deren Absorptionsspektren bekannt sind, ermittelt.



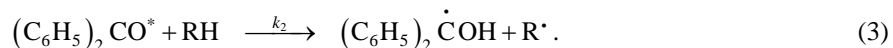
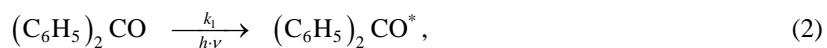
Die mit dem Photodetektor gemessene Spannung $\Delta U(t)$ ist direkt proportional zur Intensität $I(t)$, für diese gilt das Lambert-Beer'sche Gesetz, wobei ε der Extinktionskoeffizient und d die durchstrahlte Probenlänge ist:

$$\log \frac{I_0}{I(t)} = \varepsilon \cdot c(t) \cdot d .$$

Mit Kenntnis der Spannung zum Zeitpunkt null U_0 , die der Intensität zum Zeitpunkt null I_0 direkt proportional ist, kann die Konzentration $c(t)$ zu jedem Zeitpunkt t berechnet werden:

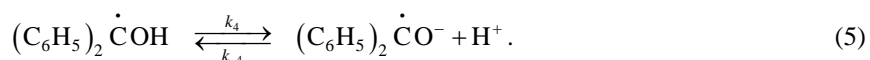
$$c(t) = \frac{1}{\varepsilon \cdot d} \cdot \log \left(\frac{1}{1 - \frac{\Delta U(t)}{U_0}} \right) . \quad (1)$$

Hier wird die Photoreaktion der Benzpinakolbildung aus Benzophenon in einem Lösungsmittel RH untersucht. Durch Strahlung wird das Benzophenon angeregt und entzieht dem Lösungsmittel ein Wasserstoffatom:

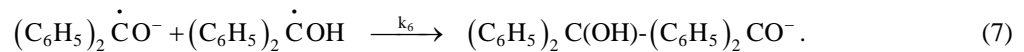
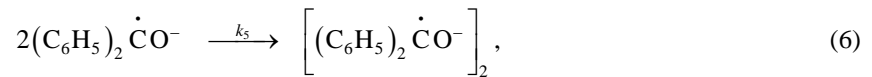


In Lösungsmitteln, deren Wasserstoffbindungsenergien größer als 400 kJ/mol sind, z.B. Wasser oder Benzol, findet keine Wasserstoffabstraktion statt und somit keine Reaktion, die Quantenausbeute ist gleich null. In Lösungsmitteln deren Wasserstoffbindungsenergien unterhalb 400 kJ/mol liegen, z.B. Isopropanol, findet die Reaktion mit einer Quantenausbeute die größer als eins ist statt; im Folgenden wird die Reaktion in Isopropanol betrachtet.

Die entstehenden Benzophenonradikale (Index R) können einerseits direkt dimerisieren und stehen andererseits im Gleichgewicht mit dem Benzophenonradikalanion (Index RA):



Das Radikalanion kann entweder mit einem anderen Radikalanion oder mit einem Radikal dimerisieren:



Unter Berücksichtigung aller möglichen Reaktionen folgt für den reaktionskinetischer Ansatz:

$$-\frac{d}{dt}(c_{\text{R}} + c_{\text{RA}}) = k_3 \cdot c_{\text{R}}^2 + k_5 \cdot c_{\text{RA}}^2 + k_6 \cdot c_{\text{R}} \cdot c_{\text{RA}}. \quad (8)$$

Aus (8) ergibt sich unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes (5) für das Benzophenonradikal

$$-\frac{dc_{\text{R}}}{dt} = k_b \cdot c_{\text{R}}^2 \Rightarrow \frac{1}{c_{\text{R}}} = -k_b \cdot t, \quad (9)$$

wobei die Ratenkonstante k_b mit der Standardkonzentration $c^{\ominus} = 1 \text{ mol/L}$ und der Gleichgewichtskonstanten K gegeben ist zu

$$k_b = \frac{k_3}{1 + \frac{K \cdot c^{\ominus}}{c_{\text{H}^+}}} + \frac{k_5}{\frac{c_{\text{H}^+}}{K \cdot c^{\ominus}} \cdot \left(1 + \frac{c_{\text{H}^+}}{K \cdot c^{\ominus}}\right)} + \frac{k_6}{1 + \frac{c_{\text{H}^+}}{K \cdot c^{\ominus}}}. \quad (10)$$

Im sauren Bereich ($\text{pH} < 7$) vereinfacht sich Gleichung (10) wegen $c_{\text{H}^+} \gg K \cdot c^{\ominus}$ zu

$$k_b = k_3 + k_5 \cdot \left(\frac{K \cdot c^{\ominus}}{c_{\text{H}^+}} \right)^2 + k_6 \cdot \frac{K \cdot c^{\ominus}}{c_{\text{H}^+}}. \quad (11)$$

Aus der Auftragung von $\log k_b$ gegen den pH-Wert zeigt sich keine messbare pH-Wertabhängigkeit, somit ist k_b gleich k_3 .

Versuch und Auswertung

Mittels der oben skizzierten Versuchsanordnung wurden für vier verschiedene pH-Werte, die mit einer Pufferlösung aus einem HCl/Glycin-Gemisch eingestellt wurden, jeweils drei Spannungs-Zeit-Kurven einer Benzophenonlösung ($c = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) gemessen. Daraus wurden nach (1) die zeitabhängige Konzentrationen des Benzophenonradikals berechnet und deren Reziprokwerte gegen die Zeit aufgetragen. Die Steigung der jeweiligen Ausgleichsgeraden entspricht der Ratenkonstante k_b . Nach Mittelwertbildung aus den drei Messungen für einen pH-Wert wurde der Logarithmus der jeweilige Ratenkonstante \bar{k}_b gegen den pH-Wert aufgetragen und aus dem Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden k_3 ermittelt. Alle relevanten Daten und Diagramme befinden sich im Anhang.

Unter Berücksichtigung aller vier Werte ergibt sich

$$\log(\bar{k}_b) = \log(k_3) = 5,648 \Rightarrow k_3 = 4,45 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Wird hingegen trotz der geringen Streuung der Wert mit der größten Abweichung ($\text{pH} = 2,5$) weggelassen, so ist

$$\log(\bar{k}_b) = \log(k_3) = 5,627 \Rightarrow k_3 = 4,24 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$