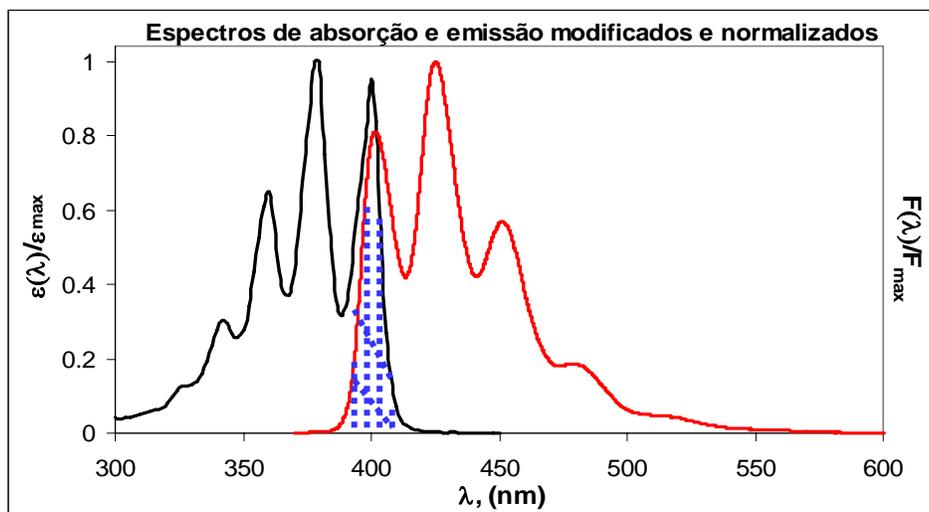


INTRODUÇÃO À FOTOQUÍMICA – LISTA 1

Questão 01:

Calcular o valor do R_0 do Förster para transferência de energia tipo dipolo-dipolo do doador 9,10-dicloroantreceno ao acceptor perileno. Supondo um meio rígido, uma concentração de perileno de $C_A = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ e um caminho óptico efetivo (b') de 0,50 cm, comparar as eficiências de transferência de energia pelos mecanismos dipolo-dipolo e radiativo. Utilizar a relação $R(\text{nm}) = 0,735/(C_A)^{1/3}$.

Dados: o espectro de absorção do perileno e de fluorescência do 9,10-dicloroantraceno na mesma escala de comprimento de onda. Utilizar $k^2 = 2/3$.



$$R_0^6 = \frac{9000 \times (\ln 10) \times \Phi_{D^* \rightarrow D} K^2}{128 \times \pi^5 N_{AV} \times n^4} J$$

$$J = \int F_D(\lambda) \times \epsilon_A(\lambda) \times \lambda^4 d\lambda = 5,44 \times 10^{-14} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^3$$

$$\Phi_{D^* \rightarrow A}^{Rad} = \Phi_{emD}^0 \int F_D^*(\lambda) \times \left[1 - 10^{-\epsilon(\lambda)b'[A]} \right] d\lambda$$

$$\int F_D^*(\lambda) \times \left[1 - 10^{-\epsilon(\lambda)b'[A]} \right] d\lambda = 0,75$$

Questão 02:

A fluorescência do antraceno é suprimida por bromobenzeno com uma constante de velocidade de segunda ordem $K_q = 8 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ em acetonitrila. Utilize os potenciais redox reversíveis da Tabela abaixo para decidir se a supressão se deve totalmente a um efeito de átomo pesado ou se existe a possibilidade de uma contribuição de transferência de um elétron no processo de supressão.

		$E_{1/2}^{\text{ox}}$	$E_{1/2}^{\text{red}}$	$E_{00} (S_1 \rightarrow S_0)$
Antraceno	(Doador)	1,20 V	-2,00 V	70 kcal/mol
Bromobenzeno	(Aceptor)	2,30 V	-2,07 V	90 kcal/mol

Questão 03:

Monte um diagrama de Jablonski explicando todos o possíveis mecanismos de absorção e dissipação de energia.

Questão 04:

Dois experimentos de actinometria química (ferrioxalato) foram realizados com o objetivo de determinar o fluxo de fótons que chegava dentro dos reatores fotoquímicos – um contruído de quartzo e o outro de vidro borossilicato - com uma determinada geometria. Para isso foi utilizado uma lâmpada de média pressão de vapor de mercúrio de 450 W da Hanovia. Calcule o fluxo de fótons para cada um dos reatores utilizados bem como a potência radiante total emitida pela lâmpada. Demonstre todas a etapas do calculo bem como compare e justifique as diferenças obsevasdas para os fluxos de fótons.

Dados:

poço do reator	$n\text{Fe}^{2+} (\text{mol s}^{-1} \text{L}^{-1})$	Volume (L)
vidro borossilicato	9.672×10^{-6}	2
quartzo	1.009×10^{-4}	2

Dados da lâmpada		actinômetro		Transmitância do poço (T (λ))	
λ (nm)	S_c (λ)	$F_{abs}(\lambda)$	Φ (λ)	Vidro borossilicato	quartzo
222.4	0.0210466	1	1.246	0.0002	0.9360
232	0.0085324	1	1.241	0.0005	0.9407
236	0.0130830	1	1.238	0.0005	0.9473
238	0.0130830	1	1.236	0.0005	0.9512
240	0.0108077	1	1.235	0.0007	0.9551
248.2	0.0130830	1	1.233	0.0003	0.9599
253.7	0.0329920	1	1.231	0.0002	0.9600
257.1	0.0085324	1	1.229	0.0004	0.9590
265.2	0.0227531	1	1.222	0.0011	0.9585
270	0.0056882	1	1.219	0.0079	0.9529
275.3	0.0039817	1	1.217	0.0268	0.9547
280.4	0.0136518	1	1.216	0.0749	0.9578
289.4	0.0091012	1	1.215	0.2775	0.9613
296.7	0.0244596	1	1.215	0.4405	0.9591
302.5	0.04	1	1.217	0.5927	0.9581
313	0.0750853	1	1.213	0.7928	0.9561
334	0.0136518	1	1.210	0.9522	0.9596
366	0.1456200	1	1.208	0.9835	0.9599
405	0.0625711	1	1.183	1.0035	0.9774
435.8	0.1149032	1	1.090	0.9908	0.9654
546.1	0.1393629	0.047	0.162	1.0310	1.0056
578	0.1137656	0.085	0.021	1.0163	0.9916