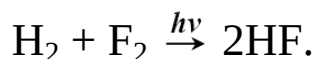


Раздел 4 ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

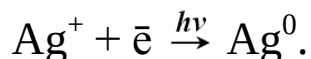
4.1 Законы фотохимии

Химические реакции, протекающие под воздействием электромагнитных излучений (света), называются фотохимическими.

Например, при смешении газов водорода и фтора в темноте реакция не проходит, однако при освещении системы она идет со взрывом:



При засвечивании фотопленок проходит реакция восстановления серебра, в результате которой образуется черный осадок высокодисперсного серебра:



Поглощение света необходимо для протекания реакции фотосинтеза, которая будет далее подробно рассмотрена.

Качественно фотохимические реакции подчиняются закону Гроттгуса-Дрейпера:

Химические превращения вещества может вызывать только тот свет, который этим веществом поглощается.

Явление поглощения света было исследовано в XVIII веке Бугером и Ламбертом, а в XIX веке Бером был сформулирован обобщенный закон поглощения света веществом, согласно которому количество поглощенного веществом светового излучения зависит от интенсивности и природы падающего света, толщины светопоглощающего слоя, природы и концентрации компонента, взаимодействующего со светом. В интегральном виде закон Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ) имеет вид:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c},$$

где I_0 и I – соответственно интенсивности падающего и прошедшего через раствор света, l – толщина поглощающего слоя, c – концентрация вещества в растворе, ε – молярный коэффициент светопоглощения, зависящий от длины волны света, природы вещества и температуры. Количество поглощенного света ΔI можно

найти по разнице интенсивности падающего и прошедшего через раствор излучения:

$$\Delta I = I_0 - I = I_0(1 - 10^{-\varepsilon l c})$$

Для удобства измерений светопоглощения вводят параметры T – светопропускания и D – оптической плотности среды:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l c, \quad T = \frac{I}{I_0}, \quad D = -\lg T.$$

Прямо пропорциональная зависимость оптической плотности от концентрации раствора и толщины поглощающего слоя используется в аналитической химии.

Далее Бунзеном было установлено, что химическое действие света прямо пропорционально произведению интенсивности света на время его действия.

В результате обобщения всех этих закономерностей Вант-Гоффом в 1904 г. был установлен закон:

Количество химически измененного вещества прямо пропорционально количеству поглощенной веществом световой энергии.

$$m = k w \tau,$$

где m – количество прореагировавшего вещества, w – мощность светового потока, τ – время (произведение $w \tau$ – световая энергия), k – коэффициент, зависящий от природы вещества и температуры.

Закон Вант-Гоффа позволяет понять, например, почему теплолюбивые растения не могут выращиваться в высоких широтах. В приполярных областях, несмотря на большой световой день летом, мощность светового потока настолько мала (лучи преимущественно падают под малым углом к земле, не выше 23°), что световой энергии недостаточно для развития растительных организмов. В экваториальных областях световой день составляет около 12 часов, но мощность светового потока очень высока (лучи Солнца падают почти под углом 90°), что и определяет высокую величину световой энергии. Конечно, другими факторами, влияющими на развитие растений, являются их природа и температура (коэффициент k).

Механизм фотохимических реакций определяет закон Штарка-Эйнштейна:

Каждому поглощенному кванту излучения $h\nu$ соответствует одна измененная молекула.

Энергия кванта $E = h\nu$, где h – постоянная Планка, ν – частота излучения. Так как длина волны света λ равна частному от деления скорости света c на частоту, то $E = hc/\lambda$. Поскольку произведение двух постоянных hc – величина постоянная (const), то энергия кванта обратно пропорциональна длине волны

$$E = \text{const} / \lambda$$

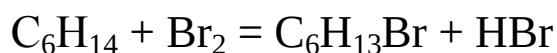
Таким образом, чем ниже длина волны света, тем выше энергия кванта. В видимой области спектра максимальной энергией обладают фиолетовые лучи, а минимальной – красные лучи. например, проявление фотопленки возможно в длинноволновом красном свете, а при освещении коротковолновым излучением видимой области она «засвечивается». Более мощными являются кванты ультрафиолетовой области, а еще более энергоемкими γ -лучи.

При попадании кванта света на молекулу поглощаемый фотон полностью передает им энергию. Иногда этой энергии достаточно для разрыва химической связи, что приводит к протеканию фотохимической реакции с образованием ее продуктов, а иногда нет, тогда молекула переходит в возбужденное состояние. Поэтому в формулировке закона Штарка-Эйнштейна используется слово «измененная», а не «прореагировавшая». Энергия химической связи лежит в интервале 100-500 кДж/моль и поэтому фотохимическую реакцию вызывают только излучения с фотонами, энергия которых не ниже этих величин. Такие кванты называются фотохимическими.

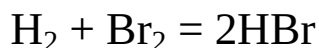
Эффективность фотохимической реакции характеризуется понятием «квантовый выход». Квантовым выходом γ называется отношение числа прореагировавших молекул n_p к числу поглощенных квантов n_n

$$\gamma = \frac{n_p}{n_n} .$$

Квантовый выход различных реакций колеблется в достаточно высоких пределах. Например, в реакции



он близок к единице, а в реакции

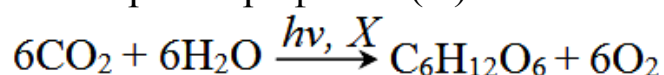


он колеблется от 0 до 2. Очень высокий квантовый выход имеют цепные реакции. Например, реакция между водородом и хлором, протекающая по цепному механизму, имеет квантовый выход от 10 тысяч до 1 миллиона.

4.2 Фотосинтез

Фотосинтез, протекающий в зеленых растениях – единственный первоисточник накопления органического вещества на Земле. В год за счет фотосинтеза образуется около 120 миллиардов тонн органического вещества, в том числе более 10 миллиардов тонн за счет сельскохозяйственной деятельности. Попутно выделяется жизненно необходимый для дыхания и других процессов кислород.

Фотосинтез – сложный, многостадийный процесс, в результате которого из низкомолекулярных соединений образуются углеводы. Процесс проходит в результате реакции между диоксидом углерода и водой под действием света в присутствии катализатора хлорофилла (X):



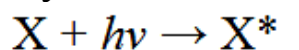
В отсутствие хлорофилла эта реакция невозможна, а при взаимодействии CO_2 с водой может образоваться только угольная кислота.

Впервые роль хлорофилла в фотосинтезе выявлена русским ученым Тимирязевым. Он показал, что хлорофилл является поглотителем света, передающим поглощенную энергию молекулам исходных веществ.

Механизм фотосинтеза очень сложен и до конца еще не выявлен. Существует ряд схем постадийного фотосинтеза. В биохимии как основные выделяют две стадии – световую и темновую. Однако внутри каждой из этих стадий существуют подстадии. Далее приводится одна из наиболее простых схем фотосинтеза.

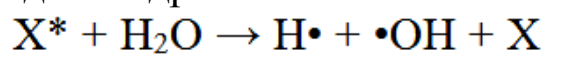
Световая стадия.

1) На этой стадии квант света реагирует с хлорофиллом, переводя его молекулу в возбужденное состояние X^* :

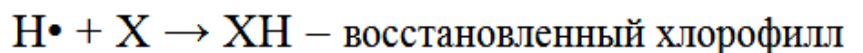


2) Возбужденный хлорофилл обладает повышенным запасом энергии и вследствие этого реагирует с молекулой воды с ее

распадом на свободные радикалы (частицы с неспаренными электронами) водорода и гидроксила:

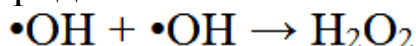


3) Радикал водорода $H\cdot$ обладает повышенной энергией и реагирует с выделившейся молекулой хлорофилла (восстанавливает его):

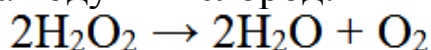


Восстановленный хлорофилл в соответствии с теорией катализа является промежуточным соединением.

4) Радикалы гидроксила $\cdot OH$, вследствие повышенного запаса энергии, являются неустойчивыми и, взаимодействуя между собой, образуют пероксид водорода:



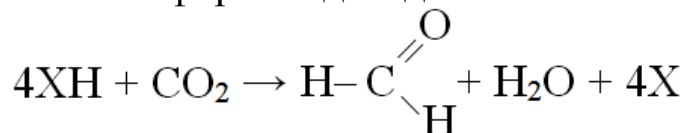
Пероксид водорода также неустойчив и в гетерогенной системе растения распадается на воду и кислород:



В результате этих процессов образуется один из продуктов фотосинтеза – кислород.

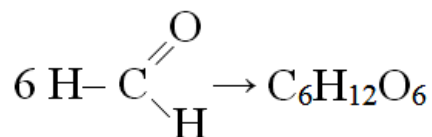
Темновая стадия.

1) На первом этапе этой стадии происходит передача водорода от молекулы восстановленного хлорофилла молекуле диоксида углерода с образованием формальдегида:



В результате катализатор выходит из реакции в неизменном состоянии и количестве, что соответствует основному принципу катализа.

2) Образующийся формальдегид полимеризуется по схеме:



в результате чего образуется второй продукт фотосинтеза – углеводы (глюкоза, фруктоза или другие моносахариды).

Далее в результате протекания биохимических процессов в растительном организме моносахариды могут превращаться в дисахариды и полисахариды – крахмал, клетчатку, пектин, инулин и

другие высшие углеводы. Не все поглощенные кванты идут на образование возбужденного хлорофилла. Квантовый выход фотосинтеза при освещении растений красным светом в среднем составляет 0,34 O₂/квант

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

1. Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии.
2. Фотосинтез как сложный химический процесс.