

Задачи по материалам лекций 2 и 3 (В.И.Фельдман)

Задача 1. Принимая свободную энергию гидратации электрона при 298 К равной - 157 кДж/ моль (лекция 2), оцените «термодинамический» радиус гидратированного электрона в рамках приближения Борна и сопоставьте его с «борновскими» радиусами галоид-анионов. Определите свободную энергию гидратации электрона при 360 К в рамках того же приближения, предполагая, что радиус не зависит от температуры. Является эта оценка завышенной или заниженной ?

Дополнительный вопрос: В чем состоят возможные причины различий между «термодинамическим» и «кинетическим» радиусами гидратированного электрона ?

Задача 2. Известно, что при повышении температуры наблюдается «красный» сдвиг максимума оптического поглощения гидратированного электрона с коэффициентом $dE_{max}/dT = -2.9 \cdot 10^{-3}$ эВ/ К. Предполагая, что это смещение обусловлено только изменением энергии гидратации (т.е., свободная энергия гидратации изменяется на такую же величину, как и E_{max}), оцените, как изменится эффективный радиус гидратированного электрона при изменении температуры от 25 до 85⁰С. Принять свободную энергию гидратации электрона при 25⁰С равной - 157 кДж/ моль (лекция 2). Расчет провести в рамках приближения Борна.

Дополнительный вопрос: как и почему такое повышение температуры может повлиять на скорость диффузионно-контролируемых реакций гидратированного электрона с органическими молекулами в растворах ?

Задача 3. Средний эффективный «кинетический» радиус гидратированного электрона, определенный для ряда диффузионно-контролируемых реакций, составляет 0.25 нм, а его коэффициент диффузии равен $4.96 \cdot 10^{-5}$ см²/с (лекция 3). Оцените константу скорости диффузионно-контролируемой реакции гидратированного электрона с гексафторидом серы в водном растворе при 298 К (диаметр квазисферических молекул SF₆ принять равным 0.53 нм).

Задача 4. Константа скорости реакции гидратированного электрона с молекулами диоксида углерода в воде при 298 К составляет $7.7 \cdot 10^9$ М⁻¹с⁻¹. Принимая, что эта реакция является диффузионно-контролируемой, коэффициент диффузии гидратированного электрона равен $4.96 \cdot 10^{-5}$ см²/с (лекция 3), а эффективный диаметр молекулы СО₂ равен 0.33 нм, оцените эффективный «кинетический» радиус гидратированного электрона в данной реакции. Каковы возможные причины неточности этой оценки ?

Задача 5. Константа скорости реакции гидратированного электрона с молекулами иода при 298 К составляет $5.3 \cdot 10^{10}$ М⁻¹с⁻¹. Оцените эффективный радиус реакции в предположении диффузионного контроля, считая, что коэффициент диффузии гидратированного электрона равен $4.96 \cdot 10^{-5}$ см²/с (лекция 3). Прокомментируйте полученное значение. Оцените ожидаемое значение константы скорости диффузионно-контролируемой реакции между этими реагентами, принимая «кинетический» радиус гидратированного электрона равным 0.25 нм и используя реалистичное значение для эффективного радиуса I₂.

Задача 6. Константа скорости реакции гидратированного электрона с нитробензолом составляет $3.4 \cdot 10^{10}$ М⁻¹с⁻¹, с нафталином – $5.1 \cdot 10^9$ М⁻¹с⁻¹, с атомом водорода – $2.3 \cdot 10^{10}$ М⁻¹с⁻¹. Является ли какая-либо из этих реакций диффузионно-контролируемой ? Аргументируйте ответ с помощью количественных оценок параметров реакций (кинетический радиус гидратированного электрона принять равным 0.25 нм, коэффициент диффузии – равным $4.96 \cdot 10^{-5}$ см²/с).

Задача 7. В классической работе Миллера (J.R. Miller, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 1070) была измерена скорость гибели стабилизированных электронов, образующихся при наносекундном импульсном облучении стеклообразных замороженных водно-щелочных растворов, содержащих различные акцепторы, при 77 К. Для этой цели регистрировали кинетику спада оптического поглощения стабилизированных электронов при длине волны 550 нм. В частности, для растворов, содержащих 6 М NaOH и различные концентрации комплекса Со(III) с этилендиамином Co(en)_3^{3+} были получены следующие результаты:

Время после импульса	A/A_0 при различных концентрациях Co(en)_3^{3+}		
	0.005 М	0.025 М	0.05 М
1 мкс	0.91	0.48	0.23
1 мс	0.78	0.26	0.05

Здесь A – поглощение при 550 нм для исследуемого раствора, A_0 – поглощение при той же длине волны для контрольного образца облученного стеклообразного щелочного раствора, не содержащего Co(en)_3^{3+} . В условиях эксперимента величина A_0 практически не зависит от времени в изученном диапазоне.

Приведите аргументы в пользу туннельного механизма реакций стабилизированных электронов в данных условиях. Предложите дополнительные эксперименты, которые позволили бы усилить эти аргументы. Пренебрегая возможностью захвата электронов до стабилизации, оцените радиус туннелирования электрона при указанных временах, эффективный частотный фактор и эффективный параметр затухания волновой функции. Прокомментируйте полученные значения. При каких временах пренебрежение захватом электрона до стабилизации может оказаться неоправданным ?

Задачи 8 - 10. В классической работе Миллера (J.R. Miller, *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 1070) была измерена скорость гибели стабилизированных электронов, образующихся при наносекундном импульсном облучении стеклообразных замороженных водно-щелочных растворов (6 М NaOH), содержащих различные акцепторы, при 77 К. Для этой цели регистрировали кинетику спада оптического поглощения стабилизированных электронов при длине волны 550 нм. Для некоторых растворов (в частности, содержащих анионы бромата и нитрата) значительное поглощение наблюдалось даже через 100 с после импульса (максимальное время эксперимента). При этом были получены следующие результаты:

Время после импульса	0.025 М BrO_3^-	0.025 М NO_3^-
	0,1 с	0.7
100 с	0.55	0.38

Здесь A – поглощение при 550 нм для исследуемого раствора, A_0 – поглощение при той же длине волны для контрольного образца облученного стеклообразного щелочного раствора, не содержащего акцепторов электрона. В условиях эксперимента величина A_0 практически не зависит от времени в изученном диапазоне.

Задача 8.

Приведите аргументы в пользу туннельного механизма реакций стабилизированных электронов в данных условиях. Пренебрегая возможностью захвата электронов до стабилизации, оцените радиус туннелирования электрона за 10 с и оцените ожидаемую величину A/A_0 после хранения образцов в жидком азоте в течение суток в случае нитрат-аниона-аниона.

Задача 9.

Приведите аргументы в пользу туннельного механизма реакций стабилизированных электронов в данных условиях. Пренебрегая возможностью захвата электронов до стабилизации, оцените радиус туннелирования электрона за сутки и оцените ожидаемую величину A/A_0 после хранения образцов в жидком азоте в течение недели в случае бромат-аниона.

Задача 10.

Приведите аргументы в пользу туннельного механизма реакций стабилизированных электронов в данных условиях, определите эффективный радиус туннелирования за указанные времена в обоих случаях. Известно, что константы скорости реакций гидратированного электрона с бромат- и нитрат-анионами в водных растворах при комнатной температуре составляют $2.8 \cdot 10^9$ и $9.6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, соответственно.

Прокомментируйте корреляцию между параметрами туннелирования при низких температурах и реакционной способностью акцепторов по отношению к гидратированному электрону в жидкой фазе.