

Задачи по материалам лекций В.И.Фельдмана

Задача 1. Принимая свободную энергию гидратации электрона при 298 К равной - 157 кДж/моль, 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. 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. 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, 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. 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 Co(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, A₀ – поглощение при той же длине волны для контрольного образца облученного стеклообразного щелочного раствора, не содержащего Co(en)_3^{3+} . В условиях эксперимента величина A₀ 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	A/A ₀ при различных концентрациях акцепторов	
	0.025 М BrO ₃ ⁻	0.025 М NO ₃ ⁻
0,1 с	0.7	0.49
100 с	0.55	0.38

Здесь A – поглощение при 550 нм для исследуемого раствора, A₀ – поглощение при той же длине волны для контрольного образца облученного стеклообразного щелочного раствора, не содержащего акцепторов электрона. В условиях эксперимента величина A₀ 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/A₀ 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/A₀ 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.

Задача 11. Зная величину стандартного потенциала гидратированного электрона относительно НВЭ ($E^0 = -2.87 \text{ В}$, лекция 4) составьте термодинамический цикл, который позволил бы оценить величину стандартной свободной энергии гидратации атома Н.

Используйте следующие дополнительные данные:

1) Для процесса $\text{H}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{e}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$ константы скорости прямой и обратной реакции составляют 1.8×10^7 и $16 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, соответственно.

2) Для реакции $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{gas}) \rightarrow \text{H}(\text{gas})$ величина $\Delta G^0 = +203.5 \text{ кДж/ моль}$.

Задача 12. Известно, что при повышении температуры наблюдается «красный» сдвиг максимума оптического поглощения гидратированного электрона с коэффициентом $dE_{\text{max}}/dT = -2.9 \cdot 10^{-3} \text{ эВ/ К}$. Предполагая, что это смещение обусловлено только изменением энергии гидратации (т.е., свободная энергия гидратации изменяется на такую же величину, как и E_{max}), оцените до какого значения (T_2) нужно повысить температуру, чтобы радиус гидратированного электрона увеличился на 5% по сравнению с радиусом при 298 К. Принять свободную энергию гидратации электрона при 25°C равной - 157 кДж/ моль. Расчет провести в рамках приближения Борна.

Задача 13. Предположив, что реакции гидратированного электрона с тетрахлоруглеродом является диффузионно-контролируемой, оцените константу скорости при 298 К. Диаметр квазисферической молекулы CCl_4 составляет примерно 0,46 нм. Эффективный «кинетический» радиус гидратированного электрона, определенный для ряда диффузионно-контролируемых реакций, составляет 0.25 нм, а его коэффициент диффузии равен $4.96 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Сравните полученное значение с экспериментально определенной константой скорости для данной реакции ($3 \cdot 10^{10} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$), сделайте вывод о правомерности исходного предположения.

Задача 14. Максимумы оптического поглощения сольватированных электронов в воде и тетрагидрофуране при 298 К наблюдаются при 715 и 2100 нм, соответственно. Оцените отношение эффективных «термодинамических» радиусов гидратированного электрона в этих растворителях в рамках приближения Борна, предполагая что оптическая глубина ловушки близка к энергии сольватации. Насколько корректна такая оценка ?

Задача 15. Используя величину свободной энергии гидратации (-157 кДж/моль), определите радиус гидратированного электрона по Борну. Сравните эту величину с радиусом, определенным из диффузионной кинетики (0.25 нм). Каковы возможные причины различия ? Сравните радиус $\text{e}^-(\text{aq})$ с радиусами галогенид-анионов и прокомментируйте результат.