

Задача 1. При облучении раствора органического вещества УФ-светом с длиной волны 185 нм квантовый выход фотоизомеризации составляет 0.18, а светом с длиной волны 225 нм – 0.08. При радиационно-химической изомеризации этого же соединения радиационно-химический выход составляет 2.3 молекулы/ 100 эВ. Сопоставьте энергетическую эффективность превращений во всех случаях.

Задача 2. При облучении некоторого органического вещества с плотностью 1 г/см³ было обнаружено, что при дозах до 100 кГр кривая накопления продукта X хорошо описывается уравнением $C(X) = A \cdot [1 - \exp(-bt)]$, причем при мощности дозы 5 Гр/с значения параметров составляют $A = 0.02$ моль/л, $b = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Определите начальный (истинный) радиационно-химический выход образования продукта X и его эффективный выход при дозах 45 и 90 кГр.

Задача 3. 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 4.

Известно, что при повышении температуры наблюдается «красный» сдвиг максимума оптического поглощения гидратированного электрона с коэффициентом $dE_{\max}/dT = -2.9 \cdot 10^{-3} \text{ эВ/ К}$. 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 5. 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 6. Константа скорости реакции гидратированного электрона с молекулами диоксида углерода в воде при 298 К составляет $7.7 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Принимая, что эта реакция является диффузионно-контролируемой, коэффициент диффузии гидратированного электрона равен $4.96 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а эффективный диаметр молекулы CO₂ равен 0.33 нм, оцените эффективный «кинетический» радиус гидратированного электрона в данной реакции. Каковы возможные причины неточности этой оценки ?

Задача 7. Константа скорости реакции гидратированного электрона с молекулами иода при 298 К составляет $5.3 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. Оцените эффективный радиус реакции в

предположении диффузионного контроля, считая, что коэффициент диффузии гидратированного электрона равен $4.96 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. 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 I_2 .

Задача 8. Константа скорости реакции гидратированного электрона с нитробензолом составляет $3.4 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, с нафталином – $5.1 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$, с атомом водорода – $2.3 \cdot 10^{10} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. 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 $4.96 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$).

Задача 9. 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, 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 10 - 12. 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 (0.025 М BrO ₃ ⁻)	A/A ₀ (0.025 М NO ₃ ⁻)
	0,1 с	0.7
100 с	0.55	0.38

Здесь А – поглощение при 550 нм для исследуемого раствора, А₀ – поглощение при той же длине волны для контрольного образца облученного стеклообразного щелочного раствора, не содержащего акцепторов электрона. В условиях эксперимента величина А₀ практически не зависит от времени в изученном диапазоне.

Задача 10.

Приведите аргументы в пользу туннельного механизма реакций стабилизированных электронов в данных условиях. Пренебрегая возможностью захвата электронов до стабилизации, оцените радиус туннелирования электрона за 1 с и параметры туннельной кинетики (a_e и v_e) для нитрат-аниона. Через какое время при хранении в жидком азоте такой образец практически обесцветится (поглощение уменьшится в 100 раз) для каждого из растворов?

Задача 11.

Приведите аргументы в пользу туннельного механизма реакций стабилизированных электронов в данных условиях. Пренебрегая возможностью захвата электронов до стабилизации, оцените параметры туннельной кинетики (a_e и v_e) в случае бромат-аниона. При какой концентрации бромат аниона можно ожидать, что поглощение практически не будет наблюдаться (менее 1% от исходного) уже через 1 с после импульса ?

Задача 12.

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 $9.6 \cdot 10^9$ М⁻¹с⁻¹, соответственно. Прокомментируйте корреляцию между параметрами туннелирования при низких температурах и реакционной способностью акцепторов по отношению к гидратированному электрону в жидкой фазе.