

Задача 1. (а) Частоты валентных колебаний C—H составляют около 3000 см^{-1} . Определите, какова энергия этих колебаний в эВ и при какой температуре равновесная заселенность первого колебательно-возбужденного уровня достигнет 0.1 (пренебрегая заселением высших уровней);

(б) Частота валентных колебаний H-Xe в молекуле HXeSH, полученной в ксеноновой матрице при криогенных температурах, составляет 1119 см^{-1} . Показано, что этот гидрид разлагается под действием ИК-излучения в области второго обертона. Оцените энергию диссоциации HXeSH.

Задача 2. 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. До какой дозы надо облучить раствор, чтобы превратилось 20% исходного вещества при его начальной концентрации 0.01 М в каждом случае. Можно ли таким образом осуществить полную фото- или радиационно-индуцированную конверсию одного изомера в другой? Ответ обоснуйте.

Задача 3. При облучении некоторого органического вещества с плотностью 1 г/см^3 было обнаружено, что при дозах до 100 кГр кривая накопления продукта X хорошо описывается уравнением $C(X) = A*[1 - \exp(-bt)]$, причем при мощности дозы 5 Гр/с значения параметров составляют $A = 0.02 \text{ моль/л}$, $b = 7.2*10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Определите начальный (истинный) радиационно-химический выход образования продукта X и его эффективный выход при дозах 45 и 90 кГр . Предложите пример схемы процессов, которая могла бы соответствовать такому кинетическому уравнению.

Задача 4. Оцените величину потенциалов ионизации молекул метана в жидком неоне и жидком ксеноне с использованием табличных данных (диаметр молекулы метана принять равным 0.4 нм).

Задача 5. 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 6. Известно, что при повышении температуры наблюдается «красный» сдвиг максимума оптического поглощения гидратированного электрона с коэффициентом $dE_{\text{max}}/dT = -2.9*10^{-3} \text{ эВ/ К}$. 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 7. Константа скорости реакции гидратированного электрона с молекулами диоксида углерода в воде при 298 К составляет $7.7*10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. 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 CO_2 равен 0.33 нм, оцените эффективный «кинетический» радиус гидратированного электрона в данной реакции. Прокомментируйте полученный результат. Предложите акцепторы, которые позволят получить более адекватное значение «кинетического» радиуса гидратированного электрона в предположении справедливости простых моделей кинетики диффузионно-контролируемых реакций.

Задача 8. 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 9. 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 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 ?

Задача 10. В 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 ⁻)	(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.

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 ν_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.

В 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 ⁻)	(0.025 М NO ₃ ⁻)
0,1 с	0.7	0.49
100 с	0.55	0.38

Приведите аргументы в пользу туннельного механизма реакций стабилизированных электронов в данных условиях, определите эффективные радиусы 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 $9.6 \cdot 10^9$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, соответственно. Прокомментируйте корреляцию между параметрами туннелирования при низких температурах и реакционной способностью акцепторов по отношению к гидратированному электрону в жидкой фазе.