

**Задача 1.** (а) Частоты валентных колебаний C—H составляют около  $3000 \text{ см}^{-1}$ . 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  $1119 \text{ см}^{-1}$ . 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  $185 \text{ нм}$  квантовый выход фотоизомеризации составляет 0.18, а светом с длиной волны  $225 \text{ нм}$  – 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  $0.01 \text{ М}$  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  $1 \text{ г/см}^3$  было обнаружено, что при дозах до  $100 \text{ кГр}$  кривая накопления продукта X хорошо описывается уравнением  $C(X) = A*[1 - \exp(-bt)]$ , причем при мощности дозы  $5 \text{ Гр/с}$  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  $90 \text{ кГр}$ . 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  $0.4 \text{ нм}$ ).

**Задача 5.** Принимая свободную энергию гидратации электрона при  $298 \text{ К}$  равной -  $157 \text{ кДж/ моль}$ , оцените «термодинамический» радиус гидратированного электрона в рамках приближения Борна и сопоставьте его с «борновскими» радиусами галоид-анионов. Определите свободную энергию гидратации электрона при  $360 \text{ К}$  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  $E_{\text{max}}$ ), оцените до какого значения ( $T_2$ ) нужно повысить температуру, чтобы радиус гидратированного электрона увеличился на 5% по сравнению с радиусом при  $298 \text{ К}$ . Принять свободную энергию гидратации электрона при  $25^\circ\text{C}$  равной -  $157 \text{ кДж/ моль}$ . Расчет провести в рамках приближения Борна.

**Задача 7.** Константа скорости реакции гидратированного электрона с молекулами диоксида углерода в воде при  $298 \text{ К}$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{I}_2$ .

**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  $\text{Co(en)}_3^{3+}$  были получены следующие результаты:

Время после импульса	A/A <sub>0</sub> при различных концентрациях $\text{Co(en)}_3^{3+}$		
	0.005 М	0.025 М	0.05 М
<b>1 мкс</b>	<b>0.91</b>	<b>0.48</b>	<b>0.23</b>
<b>1 мс</b>	<b>0.78</b>	<b>0.26</b>	<b>0.05</b>

Здесь A – поглощение при 550 нм для исследуемого раствора, A<sub>0</sub> – поглощение при той же длине волны для контрольного образца облученного стеклообразного щелочного раствора, не содержащего  $\text{Co(en)}_3^{3+}$ . В условиях эксперимента величина A<sub>0</sub> 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 <sub>0</sub>	
	(0.025 М BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	(0.025 М NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
0,1 с	0.7	0.49
100 с	0.55	0.38

Здесь A – поглощение при 550 нм для исследуемого раствора, A<sub>0</sub> – поглощение при той же длине волны для контрольного образца облученного стеклообразного щелочного раствора, не содержащего акцепторов электрона. В условиях эксперимента величина A<sub>0</sub> 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  $\nu_e$ ) 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 <sub>0</sub>	
	(0.025 М BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	(0.025 М NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
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.