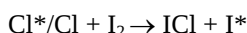


Принцип детального равновесия

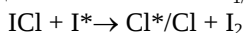
Задача 1_ДР

Известно, что при возбуждении атома хлора в состояние $^2P_{1/2}$ (Cl^*) константа скорости реакции его с молекулой иода



возрастает в 206 раз ($T=300\text{ K}$) по сравнению с реакцией атома хлора в основном состоянии $^2P_{3/2}$ (Cl).

Используя принцип детального равновесия, рассчитайте, какова вероятность образования атома хлора в возбужденном состоянии $^2P_{1/2}$ (Cl^*) в обратной реакции



при той же температуре, если разница в энергии этих состояний составляет

$$\Delta E = E(^2P_{1/2}) - E(^2P_{3/2}) = 882\text{ см}^{-1}.$$

Задача 2_ДР

Реакция молекулярного кислорода O_2 с триметиламином $N(CH_3)_3$ в водном растворе протекает с участием электронно возбужденного синглетного состояния кислорода $O_2(^1\Delta_g)$, которое по энергии лежит выше основного электронного состояния $O_2(^3\Sigma_g^-)$ на $\Delta E = 0.973\text{ эВ}$,



Реакция (1) протекает без активационного барьера с константой скорости, равной $k_1 = 10^{-11}\text{ см}^3/\text{с}$ при температуре $t = 100^\circ\text{C}$. Рассчитайте, за какое время концентрация триметиламина, равная в начальный момент времени $[N(CH_3)_3]_0 = 0,1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, уменьшится в 2 раза, если концентрация кислорода в воде поддерживается постоянной и равной $[O_2] = 10^{18}\text{ 1/см}^3$. Время релаксации кислорода из синглетного состояния $^1\Delta_g$ в основное электронное состояние $^3\Sigma_g^-$



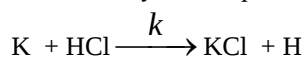
в обычной воде H_2O составляет $\tau = 3,5\text{ мкс}$.

Как изменится скорость реакции триметиламина при замене обычной воды H_2O на дейтерированную D_2O ? В дейтерированной воде время релаксации (2) синглетного кислорода составляет $\tau = 70\text{ мкс}$.

Теория столкновений

Задача 3_ТС

Для реакции атома калия K с молекулой хлористого водорода HCl

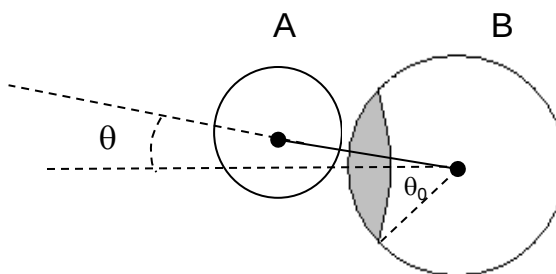


найдена зависимость сечения реакции σ от энергии относительного поступательного движения реагентов E_t следующим образом:

$$\sigma(E_t) = \begin{cases} 0 & \text{при } E_t < E_0 = 1,7\text{ ккал/моль} \\ \sigma_0 \cdot (1 - E_0/E_t) & \text{при } E_t > E_0, \text{ где } \sigma_0 = 2,3 \cdot 10^{-16}\text{ см}^2. \end{cases}$$

Рассчитайте константу скорости k этой реакции при $T = 300\text{ K}$. Распределение по скоростям относительного движения реагентов описывается максвелловской функцией распределения. Массу атома хлора положить равной массе изотопа Cl^{35} .

Задача 4_ТС



Рассчитайте стерический фактор бимолекулярной реакции в рамках модифицированной модели «линии центров». Молекулы А и В – шары. Каждое столкновение характеризуется значением угла θ между осью молекулы В и

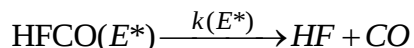
радиус-вектором $\vec{R}$, соединяющим центры молекул А и В в момент столкновения. Реакция происходит, если энергия относительного движения вдоль линии, соединяющей центры частиц, в момент столкновения ($|\vec{R}| = R_{AB}$) превышает величину активационного барьера $E(\theta)$, зависящую от θ , для двух вариантов зависимости:

- а) $E(\theta) = E_0$ при $\theta \leq \theta_0$, и
 $E(\theta) = \infty$ при $\theta > \theta_0$;
 б) $E(\theta) = E_0 + \varepsilon \cdot (1 - \cos \theta)$, при этом $\varepsilon \gg kT$ становится равным

Мономолекулярные реакции

Задача 5_МР

Используя квантовый и классический варианты теории Касселя, рассчитать константу скорости мономолекулярного распада молекул формилфторида HFCO, имеющих фиксированную колебательную энергию E^* .



Величина активационного барьера этой реакции составляет $E_0 \approx 40$ ккал/моль ≈ 14000 см⁻¹. Молекула HFCO-нелинейная. Волновые числа колебаний молекулы положить одинаковыми и равными $\bar{\nu}_i = \bar{\nu} = 1000$ см⁻¹.

Рассмотреть два варианта, при которых энергия возбуждения E^* молекулы превышает активационный барьер E_0 на 1000 и 5000 см⁻¹. Фактор вырождения пути реакции равен $L^\# = 1$.

Задача 6_МР

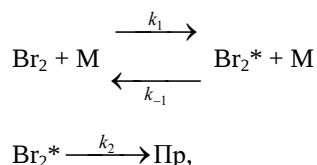
Рассчитать в рамках теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса (РРКМ) и представить графически зависимость $k(E^*)$ для реакции (1)



используя для вычисления плотности состояний «полуклассическое» приближение Маркуса-Райса, а для вычисления суммы состояний активированного комплекса-прямой расчет. Величина активационного барьера этой реакции составляет $E_0 \approx 72$ ккал/моль ≈ 25000 см⁻¹. Молекула NO₂-нелинейная. Волновые числа для колебаний молекулы и переходного состояния положить одинаковыми и равными $\bar{\nu}_i = \bar{\nu}_j^\# = \bar{\nu} = 1000$ см⁻¹. Осуществить расчет для энергии возбуждения в интервале значений $E^* = 25000 - 28000$ см⁻¹. Фактор вырождения пути реакции равен $L^\# = 2$.

Задача 7_МР

Элементарные процессы, протекающие при мономолекулярном распаде брома Br₂, могут быть представлены схемой Линдемана



включающей процессы столкновительной активации (деактивации) с участием буферного газа М и собственно распада молекул брома, возбужденных выше активационного барьера. В рамках этой модели, для распада молекулярного брома Br₂ в буферном газе гелии (М=He) требуется оценить, насколько отличается значение константы скорости (k_{uni}) термического распада ($T=700$ К) молекулярного брома $\text{Br}_2 \xrightarrow{k_{\text{uni}}} 2\text{Br}$ при давлении буферного газа гелия $P_{\text{He}}=1$ атм от ее значения в пределе высокого давления (k_∞). Предполагается, что дезактивирующие столкновения являются "сильными", то есть дезактивация происходит при каждом столкновении $\text{Br}_2^* + \text{He}$. Предполагается, что молекула Br₂ при возбуждении выше барьера диссоциации распадается с частотой колебаний, равной 10^{13} с⁻¹.

Теория переходного состояния.

Задача 8_ТПС

Для реакции



рассчитано сечение поверхности потенциальной энергии вдоль координаты реакции. Найдены классическая величина активационного барьера $\varepsilon_0^\ddagger = 7.4$ ккал/моль и следующие характеристики переходного состояния: комплекс (O-H-Cl)[‡] - линейный с расстояниями $r^\ddagger(\text{O-H}) = 1.14$ Å и $r^\ddagger(\text{H-Cl}) = 1.44$ Å, и частотами колебаний $\bar{\nu}_1^\ddagger = 484$ см⁻¹, $\bar{\nu}_2^\ddagger = \bar{\nu}_3^\ddagger = 514$ см⁻¹.

Нужно рассчитать константу скорости этой реакции по теории переходного состояния (k_{TSC}) при температуре $T=300$ К. Параметры молекулы HCl : $r(H-Cl)=1.44$ Å, $\bar{\nu}_{HCl}=2990$ см⁻¹. Массу атома хлора положить равной $m_{Cl}=35$ а.е.м..

Кратность вырождения основного электронного состояния для активированного комплекса $g_{эл}^*$ принять равной кратности вырождения для основного электронного состояния реагентов.

Определить температурную зависимость предэкспонента константы скорости в пренебрежении вкладом колебательных статсумм. Какую температурную зависимость предсказывает теория переходного состояния для треугольного активированного комплекса.

Диффузионно-контролируемые процессы

Задача 9

В результате действия фотолизующего импульса в водном растворе появляется органическая кислота AH в концентрации $[AH]_0=10^{-3}$ моль/л. В растворе происходит обратимая диссоциация кислоты на ионы



Найдите равновесное значение pH. Рассчитайте кинетику и оцените время установления кислотного равновесия (1), если считать, что образование кислоты AH в результате фотолиза происходит мгновенно. Константа равновесия (1) равна $K_a=10^{-5}$ моль/л ($pK_a=5$). Также известно, что обратная реакция с константой скорости k_{-1} является диффузионно-контролируемой (коэффициенты диффузии $D(H^+)=9,3 \cdot 10^{-5}$ см²/с и $D(A^-)=1 \cdot 10^{-5}$ см²/с, реакционный радиус $R_{AH}=3$ Å).

Задача 10.

Для увеличения размера аэрозольных частиц радиусом $R_0=100$ нм, их пропускают через зону, содержащую разбавленный воздухом пересыщенный пар малолетучего вещества дибутилфталата ($m=278$ а.е.м.) при концентрации, равной $n=1 \cdot 10^{15}$ 1/см³. Конденсация частиц дибутилфталата на частицах аэрозоля лимитируется диффузией. Рассчитать, до какого радиуса R укрупняются частицы аэрозоля, если время пребывания их в зоне укрупнения составляет $\tau=0.1$ с. Плотность адсорбированного дибутилфталата $\rho=1$ г/см³. Коэффициент диффузии молекулы дибутилфталата в воздухе положить равным $D=0.1$ см²/с. В процессе укрупнения частицы сохраняют сферическую форму.

До какого радиуса R укрупняются частицы аэрозоля с начальным размером $R_0=10$ нм ?

Цепные реакции.

Задача 11_ЦР

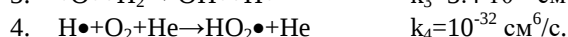
В газовой смеси водорода и хлора ($[H_2]_0=[Cl_2]_0=10^{17}$ см⁻³) излучением ртутной лампы ($\lambda=330$ нм) интенсивностью 0.5 мВт/см² инициируется цепная реакция :



Рассчитать квазистационарную концентрацию атомов хлора и длину цепи реакции в начальный момент времени, полагая, что квазистационарный режим протекания реакции устанавливается мгновенно. Известно, что сечение поглощения фотона молекулой хлора на длине волны 330 нм равно $\sigma=10^{-19}$ см², а квантовый выход атомов хлора при этом равен $\phi=2$. Предполагается, что константа скорости k_4 не зависит от типа частицы M . Изменением интенсивности по длине реактора, связанным с поглощением, можно пренебречь.

Задача 12_ЦР

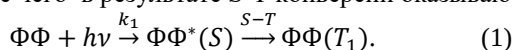
В смеси водорода с кислородом, разбавленной гелием ($[H_2], [O_2] \ll [He]$), при температуре $T=700$ К, в результате искрового разряда образуются радикалы OH и H в небольшой концентрации. При каком давлении гелия (P_{He}) смесь не воспламеняется, если в системе протекают следующие химические реакции



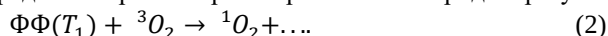
Кинетика фотоиницируемых химических реакций

Задача 13_ФР

Молекулы фотосенсибилизатора Фотофрин (ФФ), растворенного в воде ($[ФФ]=10^{-4}$ М), возбуждаются в синглетное состояние $ФФ^*(S)$ излучением непрерывного диодного лазера с длиной волны 632 нм и интенсивностью 10 Вт/см², после чего в результате S-T конверсии оказываются в триплетном состоянии $ФФ(T_1)$:



и далее в результате быстрой передачи энергии на растворенный кислород образуется синглетный кислород 1O_2



Рассчитайте стационарную концентрацию синглетного кислорода, если известно, что время релаксации синглетного кислорода

$${}^1O_2 \xrightarrow{\tau} {}^3O_2$$

в воде равно $\tau = 3.5$ мкс. Сравните полученное значение стационарной концентрации с равновесной концентрацией синглетного кислорода ($T=300$ K).

Коэффициент экстинкции фотофрина равен $\epsilon_{632} = 3000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а концентрация растворенного кислорода равна $[{}^3O_2] = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Энергия синглетного состояния кислорода равна 0.977 эВ, кратность вырождения равна 2.

Для основного состояния кислорода кратность вырождения равна 3.

Задача 14_ФР

Фотовозбуждение молекул бензофенона в состояние S_2 сопровождается внутренней конверсией в состояние S_1 с константой скорости $k_{IC}=10^{12} \text{ с}^{-1}$. Далее следуют процессы внутренней конверсии из состояния S_1 в состояние S_0 с константой скорости $k_S=10^7 \text{ с}^{-1}$, и параллельно флуоресценция с характерным временем $\tau_f=1$ мкс и интеркомбинационный S-T переход в триплетное состояние T_1 с константой скорости $k_{S-T}=10^{11} \text{ с}^{-1}$. Из триплетного состояния T_1 идут процессы T-S конверсии ($k_{T-S}=20 \text{ с}^{-1}$) и фосфоресценции ($\tau_{ph}=7$ мс).

Рассчитать отношение квазистационарных концентраций бензофенона в возбужденных состояниях S_1 и T_1 , а также квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции молекулы бензофенона.

Неадиабатические процессы

Задача 15_НП

1. На рис.1 схематически показаны потенциальные кривые для ионного и ковалентного диабатических термов молекулы йодистого лития. Потенциал ионного состояния справа от минимума ($R>4 \text{ \AA}$) описывается кулоновским потенциалом притяжения двух точечных зарядов, стартующим на бесконечности со значения энергии $E=5.91 \text{ эВ}$ для пары невзаимодействующих зарядов $Li^+ + I^-$. Первое ковалентное состояние является разлетным термом с экспоненциально уменьшающейся потенциальной энергией, выходящей (при $R>4 \text{ \AA}$) на постоянное значение, равное значению энергии ковалентного разрыва Li-I связи (3.58 эВ). Рассчитайте положение точки пересечения диабатических термов.

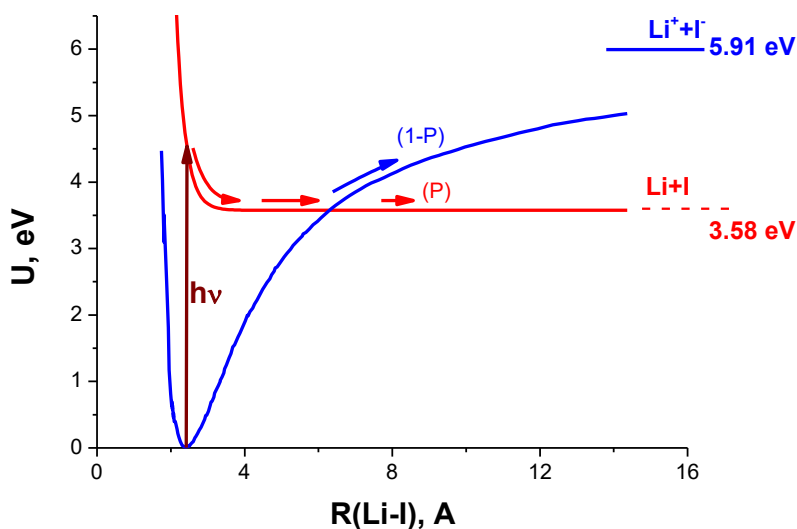


Рис. 1. Схема потенциальных кривых диабатических ионного (синий) и ковалентного (красный) термов молекулы йодистого лития LiI.

2. Молекула LiI возбуждается квантом света с энергией $h\nu=4.66 \text{ эВ}$ (длина волны 266 нм), как показано на рис. 1. При прохождении области пересечения диабатических термов с вероятностью P происходит диссоциация с образованием ковалентной пары $Li + I$. Рассчитайте в рамках модели Ландау-Зинера вероятность P , если матричный элемент взаимодействия диабатических термов (адиабатическое взаимодействие) равен $V=670 \text{ см}^{-1}$.

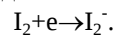
3. В начальный момент времени пара ионов $Li^+ + I^-$ разделена на бесконечное расстояние и начинает сближаться с начальной кинетической энергией, близкой к 0. При сближении ионов, в области пересечения диабатических термов, показанных на рис. 1, осуществляются переходы между термами, в результате чего при

разлете пары с вероятностью P_{cov} она разлетается в виде ковалентной пары $Li+I$, и с вероятностью P_{ion} – в виде ионной пары Li^++I^- . Рассчитайте эти вероятности в рамках модели Ландау-Зинера.

Туннельные реакции

Задача 16_ТР

В криогенной аргоновой матрице равномерно распределены молекулы иода. Молекулы иода в матрице можно полагать расположенными в узлах простой кубической решетки с расстоянием до ближайших молекул иода равным $10 \text{ \AA}$. При попадании в матрицу электрона происходит образование аниона



Далее электрон движется по матрице в результате туннельного переноса с одной молекулы иода на другую (из одного узла решетки в другой). Рассчитайте время жизни электрона в одном узле решетки, предполагая независимость вероятности туннелирования от взаимной ориентации молекул иода. Энергия сродства к электрону для молекулы иода равна $2,5 \text{ эВ}$. Частоту колебаний электрона в анионе положить равной $\nu = 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Как изменится время жизни электрона в узле решетки, если анион возбудить квантом с энергией $h\nu = 2 \text{ эВ}$.

Выполнить расчет в предположении параболического и прямоугольного барьеров.