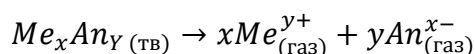


9 класс.

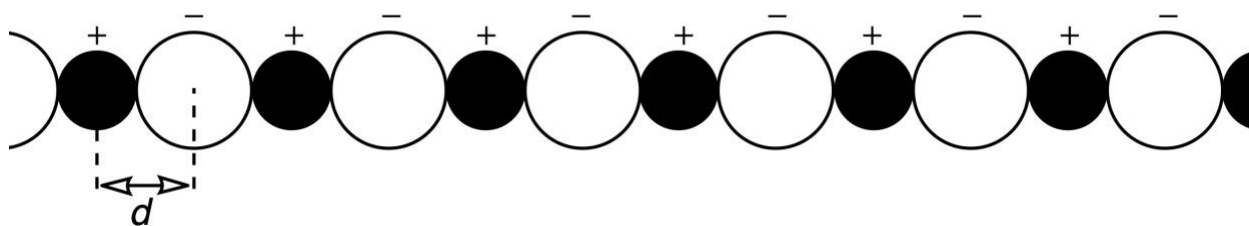
Х.1	Х.2	Х.3	Х.4	Х.5	Х.6	Всего	% от общего
8	1	2	3	3	4	21	

Очень многие свойства неорганических веществ кажутся нам абсолютно случайными и никак не связанными друг с другом. К сожалению, не мало учеников перестали интересоваться химией поскольку посчитали, что химия – это набор, эмпирически найденных, фактов, которые мы не можем объяснить. И, в правду, почему натрий при сгорании в кислороде образует пероксиды, а калий супероксиды? Почему HI более сильная кислота по сравнению с HF несмотря на то, что F гораздо более электроотрицательный? На многие эти вопросы может ответить физическая химия и в благодарность за вашу приверженность химии, мы покажем вам путь, который в конце концов приведет к ответам.

Этот путь долгий, и вам, как 9-классникам, мы лишь расскажем первую часть. Во многих физико-химических расчетах полезно знать энергию кристаллической решетки соединения. Энергия кристаллической решетки – это энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы разрушить кристаллическую решетку на составные ионы и удалить их друг от друга на бесконечно большое расстояние в газовой фазе. Иными словами, энергия кристаллической решетки соответствует энтальпии следующей реакции:



Представим себе бесконечный одномерный кристалл $KatAn$, состоящий из катиона Kat^{z+} и аниона An^{z-} . Фрагмент этого кристалла представлен ниже:



С уроков физики вам может быть известно, что потенциальная энергия Кулоновского взаимодействия двух ионов разного знака:

$$V_{12} = -\frac{(z * e)(z * e)}{4\pi\epsilon_0 * d} \quad (1)$$

Где z заряд ионов (натуральное число), d – расстояние между ионами (как правило считается равным сумме радиусов двух ионов), а e – элементарный заряд $1.6 * 10^{-19}$ Кл. К сожалению, иногда обозначения в науке могут иметь несколько значений и e может еще быть экспонентой 2.718. В этой задаче мы будем называть элементарный заряд буквой e , а экспоненту будем расписывать как exp . Для удобства вычислений, примите значение $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ равным $8.992 * 10^9$

1. Выведите формулу потенциальной энергии *одного* иона в бесконечном одномерном кристалле. *Подсказка:* вам может пригодиться следующее математическое тождество:

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{1}{i} x^i$$



2. Выведите формулу потенциальной энергии одномерного кристалла в кДж/моль.
Подсказка: ваш ответ скорее всего будет выглядеть следующим образом:

$$V_{\text{кр1D}} = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * d} * C \quad (2)$$

Если повторить логические рассуждения, примененные при выводе формулы (2), для трехмерного кристалла (а также обобщить заряды ионов на z_1 и z_2), можно получить выражение:

$$V_{\text{кр}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * d} * N_a * A \quad (3)$$

В данном случае A уже имеет название – это постоянная Маделунга, которая отражает Кулоновские взаимодействия всех ионов в кристалле. В таблице ниже приводятся значения постоянной Маделунга для разных типов кристаллических структур:

Структурный тип	Постоянная Маделунга (A)
Хлорид Цезия	1.763
Флюорит	2.519
Хлорид натрия	1.748
Рутил	2.408
Корундум (Al_2O_3)	4.172

3. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида натрия, если радиус иона натрия равен 116 пм (пико = 10^{-12}), а радиус хлорид иона равен 167 пм. Сравните полученный ответ с экспериментальным значением в 787 кДж/моль. Какая погрешность использования формулы (3) в %?
-

4. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида серебра, если считать, что структурный тип кристаллической решетки хлорид натрия. Радиус иона серебра равен 129 пм. В зависимости от источника, экспериментальное значение энергии

кристаллической решетки варьируется от 50 до 150 кДж/моль. Соответствует ли ваш ответ экспериментальным данными? Почему?

Рассмотрим реакцию гидратирования иона натрия:



Энтальпия этой реакции, которая называется энтальпией гидратирования, равна -406 кДж/моль. Аналогично, энтальпия гидратирования хлорид иона равна -378 кДж/моль.

5. Посчитайте энтальпию реакции растворения хлорида натрия. Выделяется или поглощается тепло в ходе этой реакции? Если вы не смогли найти энергию кристаллической решетки в пункте 3, примите значение равным 800 кДж/моль.

Известно, что $S^{\circ}(Na^+_{(водн)}) = 59.00 \frac{\text{Дж}}{\text{К*моль}}$, $S^{\circ}(NaCl_{(тв)}) = 72.13 \frac{\text{Дж}}{\text{К*моль}}$, $S^{\circ}(Cl^-_{(водн)}) = 56.50 \frac{\text{Дж}}{\text{К*моль}}$

6. Посчитайте константу равновесия растворения хлорида натрия при 298К . Что вы можете сказать о полученном значении? Если вы не смогли найти энтальпию

реакции растворения хлорида натрия в пункте 5, примите значение равным 40 кДж/моль

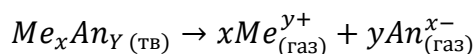
Полезные формулы: $\Delta G = -RT \cdot \ln K$, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta_r X = \sum c * X(\text{продукты}) - \sum c * X(\text{реагенты})$, где c – стехиометрические коэффициенты, а в качестве X могут быть $S, \Delta H, \Delta G$. $R = 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$

10 класс.

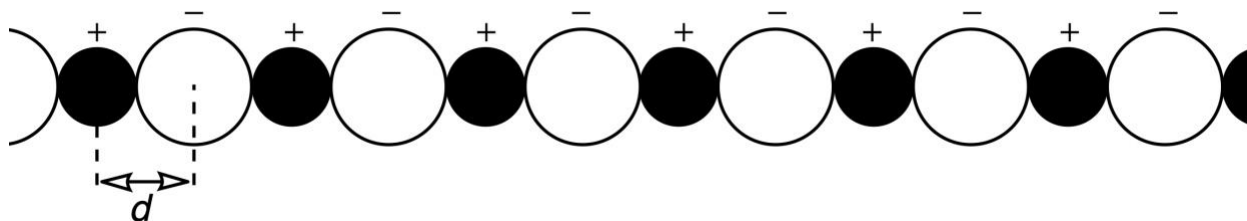
Х.1	Х.2	Х.3	Х.4	Х.5	Х.6	Всего	% от общего
8	1	2	2	2	2	17	

Очень многие свойства неорганических веществ кажутся нам абсолютно случайными и никак не связанными друг с другом. К сожалению, не мало учеников перестали интересоваться химией поскольку посчитали, что химия – это набор, эмпирически найденных, фактов, которые мы не можем объяснить. И, в правду, почему натрий при сгорании в кислороде образует пероксиды, а калий супероксиды? Почему HI более сильная кислота по сравнению с HF несмотря на то, что F гораздо более электроотрицательный? На многие эти вопросы может ответить физическая химия и в благодарность за вашу приверженность химии, мы покажем вам путь, который в конце концов приведет к ответам.

Во многих физико-химических расчетах полезно знать энергию кристаллической решетки соединения. Энергия кристаллической решетки – это энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы разрушить кристаллическую решетку на составные ионы и удалить их друг от друга на бесконечно большое расстояние в газовой фазе. Иными словами, энергия кристаллической решетки соответствует энтальпии следующей реакции:



Представим себе бесконечный одномерный кристалл $KatAn$, состоящий из катиона Kat^{z+} и аниона An^{z-} . Фрагмент этого кристалла представлен ниже:



С уроков физики вам может быть известно, что потенциальная энергия Кулоновского взаимодействия двух ионов разного знака:

$$V_{12} = -\frac{(z * e)(z * e)}{4\pi\epsilon_0 * d} \quad (1)$$

Где z заряд ионов (натуральное число), d – расстояние между ионами (как правило считается равным сумме радиусов двух ионов), а e – элементарный заряд $1.6 * 10^{-19}$ Кл. К сожалению, иногда обозначения в науке могут иметь несколько значений и e может еще быть экспонентой 2.718. В этой задаче мы будем называть элементарный заряд буквой e , а экспоненту будем расписывать как exp . Для удобства вычислений, примите значение $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ равным $8.992 * 10^9$

1. Выведите формулу потенциальной энергии *одного* иона в бесконечном одномерном кристалле. *Подсказка:* вам может пригодиться следующее математическое тождество:

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{1}{i} x^i$$

2. Выведите формулу потенциальной энергии одномерного кристалла в кДж/моль.

Если повторить логические рассуждения, примененные при выводе формулы (2), для трехмерного кристалла (а также обобщить заряды ионов на z_1 и z_2), можно получить выражение:

$$V_{\text{кр}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * d} * N_a * A \quad (3)$$

В данном случае A уже имеет название – это постоянная Маделунга, которая отражает Кулоновские взаимодействия всех ионов в кристалле. В таблице ниже приводятся значения постоянной Маделунга для разных типов кристаллических структур:

Структурный тип	Постоянная Маделунга (A)
Хлорид Цезия	1.763
Флюорит	2.519
Хлорид натрия	1.748

Рутил	2.408
Корундум (Al ₂ O ₃)	4.172

3. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида натрия, если радиус иона натрия равен 116 пм (пико = 10⁻¹²), а радиус хлорид иона равен 167 пм. Сравните полученный ответ с экспериментальным значением в 787 кДж/моль. Какая погрешность использования формулы (3) в %?

4. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида серебра, если считать, что структурный тип кристаллической решетки хлорид натрия. Радиус иона серебра равен 129 пм. В зависимости от источника, экспериментальное значение энергии кристаллической решетки варьируется от 50 до 150 кДж/моль. Соответствует ли ваш ответ экспериментальными данным? Почему?

Проблема в том, что даже если ионы обладают зарядами с противоположным знаком, если приблизить их слишком близко, между ними будет отталкивание, которое возникает между заполненными электронными орбиталями двух ионов. Два, безусловно, великих немецких ученых – Макс Борн и Альфред Ланде – предложили учесть этот фактор

добавлением слагаемого $E_{\text{отталкивание}} = \frac{B}{d^n}$, где B – константа, отражающая силу отталкивающего взаимодействия, а n – экспонента Борна, натуральное число между 5 и 12, отражающее резкость отталкивающего барьера.

Конфигурация иона	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Значение n	5	7	9	10	12

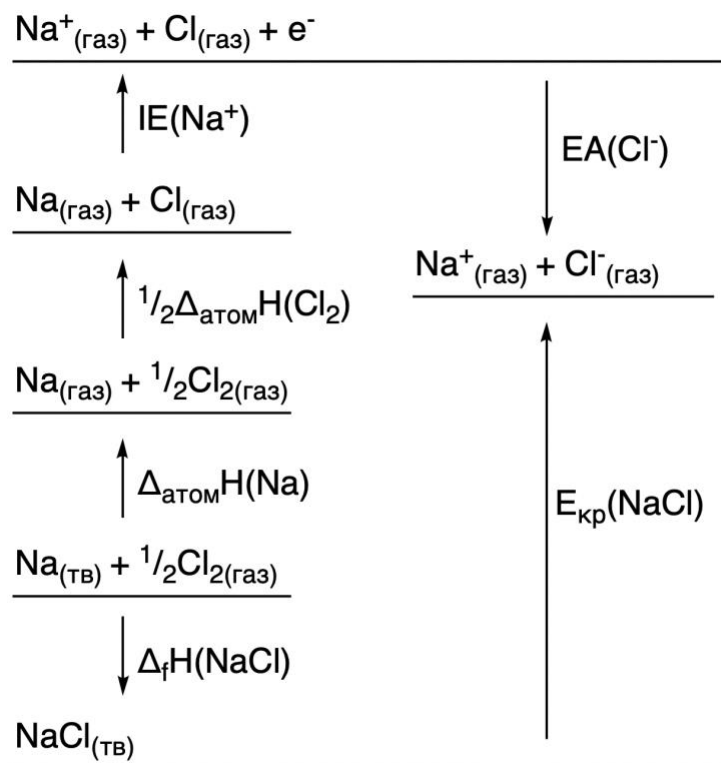
После математических преобразований, уравнение (3) получает вид:

$$E_{\text{кр}} = \frac{|z_1 z_2| * e^2}{4\pi\epsilon_0 * r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) * A * N_a \quad (4)$$

Где n – среднее значение экспоненты Борна для двух ионов. Уравнение (4) называется уравнением Борна-Ланде. Знак модуля нужен потому, что энергия кристаллической решетки – по определению, положительное число.

5. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида натрия с помощью уравнения (4). Сравните результат с ответом, полученным в пункте 3.

Еще один важный физико-химический концепт – цикл Борна-Габера. С помощью этого цикла можно находить те значения, которые очень сложно измерить экспериментальным путем. Цикл Борна-Габера является ничем иным, как применением закона Гесса. Рассмотрим этот цикл для хлорида натрия.



Комментарии: $\Delta_f H$ – энтальпия образования, $\Delta_{\text{атом}} H$ – энтальпия атомизации, IE – энергия ионизации, EA – сродство к электрону. Вертикальная ось – ось энергии.

6. Применяя закон Гесса к циклу Борна-Габера, вычислите сродство к электрону атома хлора. Если вам не удалось посчитать энергию кристаллической решетки в пункте 5, примите значение равным 700 кДж/моль. *Подсказка:* вспомним, что закон Гесса гласит, что изменение энтальпии в ходе реакции зависит только от начального и конечного состояния. Иными словами, в циклическом процессе, суммарное изменение энтальпии равно нулю.



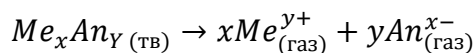
Справочные данные:

Величина	$\Delta_f H(\text{NaCl})$	$IE(\text{Na}^+)$	$\Delta_{\text{атом}} H(\text{Na})$	$\Delta_{\text{атом}} H(\text{Cl}_2)$
Значение (кДж/моль)	-410.9	496.0	107.7	243.4

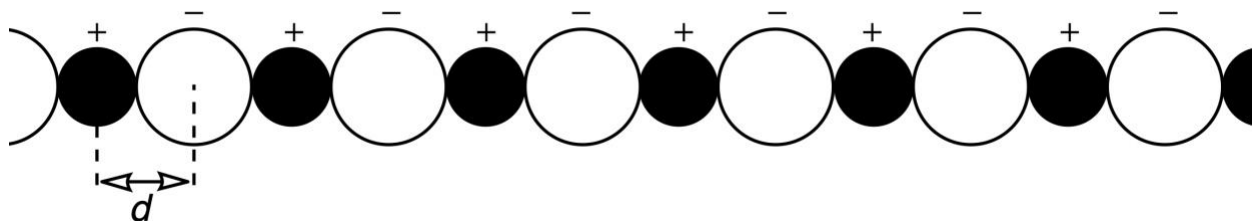
11 класс.

X.1	X.2	X.3	X.4	X.5	X.6	X.7	X.8	Всего	% от общего
8	1	2	2	6	2	2	8	31	

Во многих физико-химических расчетах полезно знать энергию кристаллической решетки соединения. Энергия кристаллической решетки – это энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы разрушить кристаллическую решетку на составные ионы и удалить их друг от друга на бесконечно большое расстояние в газовой фазе. Иными словами, энергия кристаллической решетки соответствует энтальпии следующей реакции:



Представим себе бесконечный одномерный кристалл KatAn , состоящий из катиона Kat^{z+} и аниона An^{z-} . Фрагмент этого кристалла представлен ниже:



С уроков физики вам может быть известно, что потенциальная энергия Кулоновского взаимодействия двух ионов разного знака:

$$V_{12} = -\frac{(z * e)(z * e)}{4\pi\epsilon_0 * d} \quad (1)$$

Где z_1 и z_2 являются зарядами ионов (натуральные числа), d – расстояние между ионами (как правило считается равным сумме радиусов двух ионов), а e – элементарный заряд $1.6 * 10^{-19}$ Кл. К сожалению, иногда обозначения в науке могут иметь несколько значений и e может еще быть экспонентой 2.718. В этой задаче мы будем называть элементарный заряд буквой e , а экспоненту будем расписывать как exp . Для удобства вычислений, примите значение $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ равным $8.992 * 10^9$

1. Выведите формулу потенциальной энергии *одного* иона в бесконечном одномерном кристалле. *Подсказка:* вам может пригодиться следующее математическое тождество:

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{1}{i} x^i$$

2. Выведите формулу потенциальной энергии одномерного кристалла в кДж/моль.

Если повторить логические рассуждения, примененные при выводе формулы (2), для трехмерного кристалла (а также обобщить заряды ионов на z_1 и z_2), можно получить выражение:

$$V_{\text{кр}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * d} * N_a * A \quad (3)$$

В данном случае А уже имеет название – это постоянная Маделунга, которая отражает Кулоновские взаимодействия всех ионов в кристалле. В таблице ниже приводятся значения постоянной Маделунга для разных типов кристаллических структур:

Структурный тип	Постоянная Маделунга (А)
Хлорид Цезия	1.763
Флюорит	2.519
Хлорид натрия	1.748
Рутил	2.408
Корундум (Al ₂ O ₃)	4.172

3. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида натрия, если радиус иона натрия равен 116 пм (пико = 10^{-12}), а радиус хлорид иона равен 167 пм. Сравните полученный ответ с экспериментальным значением в 787 кДж/моль. Какая погрешность использования формулы (3) в %?

4. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида серебра, если считать, что структурный тип кристаллической решетки хлорид натрия. Радиус иона серебра равен 129 пм. В зависимости от источника, экспериментальное значение энергии кристаллической решетки варьируется от 50 до 150 кДж/моль. Соответствует ли ваш ответ экспериментальными данным? Почему?

Проблема в том, что даже если ионы обладают зарядами с противоположным знаком, если приблизить их слишком близко, между ними будет отталкивание, которое возникает между заполненными электронными орбиталями двух ионов. Два, безусловно, великих немецких ученых – Макс Борн и Альфред Ланде – предложили учесть этот фактор добавлением слагаемого $E_{\text{отталк}} = \frac{B}{d^n}$, где B – константа, отражающая силу

отталкивающего взаимодействия, а n – экспонента Борна, натуральное число между 5 и 12, отражающее резкость отталкивающего барьера.

Конфигурация иона	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Значение n	5	7	9	10	12

С учетом нового слагаемого, уравнение (3) получает вид:

$$E_{\text{кр}} = + \frac{|z_1 z_2| * e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * r} - \frac{B}{r^n} \quad (4)$$

Заметим, что мы здесь учли, что произведение $z_1 z_2$ отрицательно для любого ионного соединения и поэтому мы вынесли отрицательный знак, а к произведению добавили модуль.

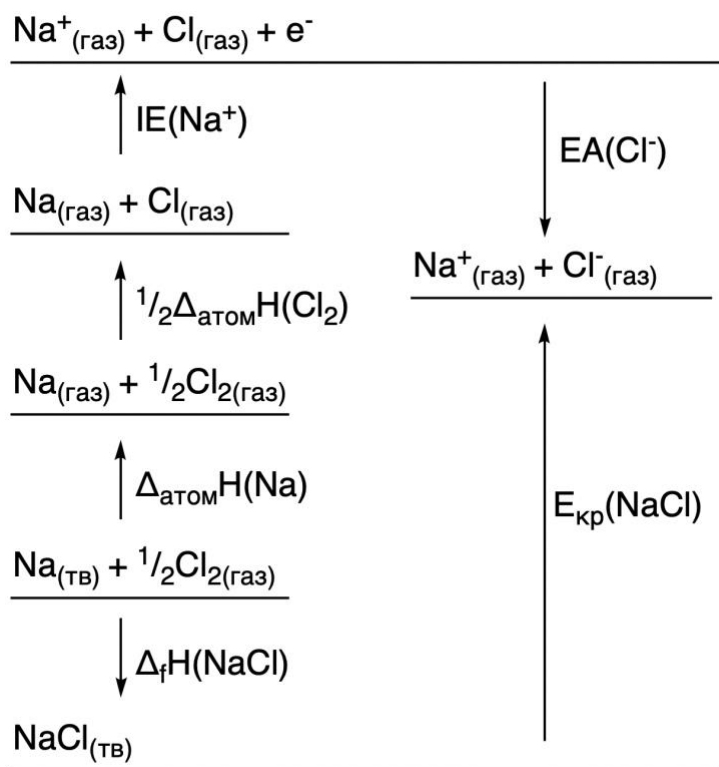
5. Преобразуйте выражение (4) так, чтобы в нем не было константы B . *Подсказка:* найдите значение B при равновесном расстоянии r и подставьте это значение в уравнение (4). В итоге, у вас должно получиться уравнение (5):

$$E_{\text{кр}} = \frac{|z_1 z_2| * e^2}{4\pi\epsilon_0 * r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) * A \quad (5)$$

Где n – среднее значение экспоненты Борна для двух ионов. Уравнение (4) называется уравнением Борна-Ланде.

6. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида натрия с помощью уравнения (5). Сравните результат с ответом, полученным в пункте 3.

Еще один важный физико-химический концепт – цикл Борна-Габера. С помощью этого цикла можно находить те значения, которые очень сложно измерить экспериментальным путем. Цикл Борна-Габера является ничем иным, как применением закона Гесса. Рассмотрим этот цикл для хлорида натрия.



Комментарии: $\Delta_f H$ – энтальпия образования, $\Delta_{\text{атом}}H$ – энтальпия атомизации, IE – энергия ионизации, EA – сродство к электрону. Вертикальная ось – ось энергии.

7. Применяя закон Гесса к циклу Борна-Габера, вычислите сродство к электрону атома хлора. Если вам не удалось посчитать энергию кристаллической решетки в пункте 5, примите значение равным 700 кДж/моль.

Справочные данные:

Величина	$\Delta_f H(\text{NaCl})$	$IE(\text{Na}^+)$	$\Delta_{\text{атом}} H(\text{Na})$	$\Delta_{\text{атом}} H(\text{Cl}_2)$
Значение (кДж/моль)	-410.9	496.0	107.7	243.4

8. Используя цикл Борна-Габера, посчитайте третью энергию ионизации алюминия.

Справочные данные: радиус иона Al^{3+} равен 54 пм. Радиус иона O^{2-} равен 140 пм.

Величина	$\Delta_f H(Al_2O_3)$	$IE(Al)$	$IE(Al^+)$	$\Delta_{\text{атом}} H(Al)$	$\Delta_{\text{атом}} H(O_2)$	$EA(O) + EA(O^-)$
Значение (кДж/моль)	-1675.7	577.6	1816.6	326.0	498.0	657.0