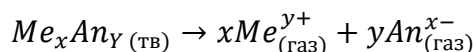


## 9 класс.

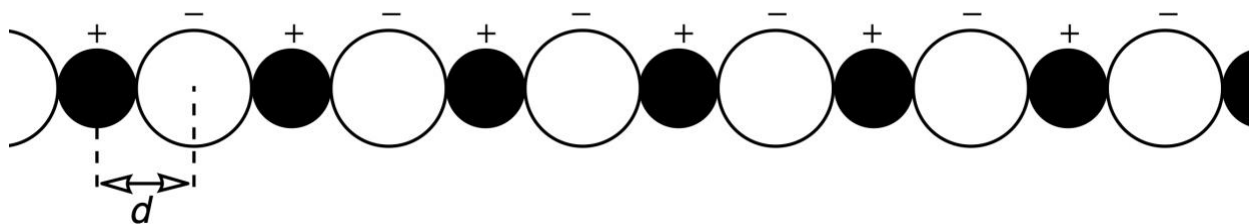
X.1	X.2	X.3	X.4	X.5	X.6	Всего	% от общего
8	1	2	3	3	4	21	

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:

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

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  $1.6 \cdot 10^{-19}$  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  $8.992 \cdot 10^9$

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

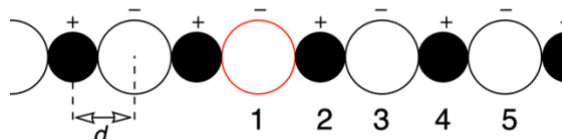
$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{1}{i} x^i$$

Рассмотрим один ион – например 1.

Ион 1 испытывает притяжение к иону 2,

Отталкивание от иона 3, притяжение к

к иону 4, отталкивание от иона 5 и так далее.



Обозначим общий множитель  $\frac{|z_1 z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0}$  как  $V_i$ . Тогда потенциальная энергия от взаимодействий с правой половиной кристалла:

$$V_{\text{прав}} = -\frac{V_i}{d} + \frac{V_i}{2d} - \frac{V_i}{3d} + \frac{V_i}{4d} + \dots = -\frac{V_i}{d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right)$$

Заметим, что бесконечная сумма в скобках это ничто иное, как экспансия  $\ln(1+x)$  при  $x=1$ . Т.е. эта вся сумма равна  $\ln 2$ .

$$V_{\text{прав}} = -\frac{V_i}{d} * \ln 2$$

Энергия взаимодействий со всем кристаллом в два раза больше одной половины кристалла. Тогда

$$V_{\text{ион}} = 2V_{\text{прав}} = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d} * 2 * \ln 2 \quad (1.1)$$

8 баллов за вывод уравнения (1.1). 0 баллов если указано уравнение без вывода.

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

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

Потенциальная энергия одномерного кристалла в кДж/моль – это ничто иное, как результат из пункта 1 помноженный на постоянную Авогадро (1 балл)

$$V_{\text{кр1D}} = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * d} * 2\ln 2 * N_a$$

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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	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 %?

Воспользуемся уравнением (3):

$$V = -(8.992 * 10^9) \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(116 + 167) * 10^{-12}} * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = -855.9 \text{ кДж/моль}$$

Энергия кристаллической решетки – по определению в задаче – это энергия, необходимая на разрыв кристалла. Т.е., она имеет одинаковое значение с потенциальной энергией, но обратное по знаку.  $E_{\text{кр}} = 855.9$  кДж/моль (1 балл за правильное значение). Если неправильный знак – 0 баллов.

Разница с экспериментальными данными (1 балл). 0 баллов если за истинное значение взято 855.9.

$$\frac{855.9 - 787}{787} * 100\% = 8.8\%$$

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?

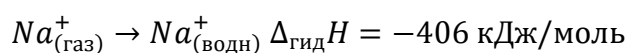
Воспользуемся уравнением (3):

$$V = -(8.992 * 10^9) \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(129 + 167) * 10^{-12}} * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = -818.4 \text{ кДж/моль}$$

$E_{\text{кр}} = 818.4$  кДж/моль (1 балл за правильное значение). Если неправильный знак – 0 баллов.

Разница с экспериментальными данными просто огромная (1 балл за словесное сравнение). Уравнение (3) подразумевает, что образуются полноценные ионы, связанные ионной связью. Экспериментальные данные указывают на то, что возможно, AgCl не обладает сильным ионным характером – возможно, преобладают ковалентные связи. Это, от части, подтверждается небольшой разницей в электроотрицательности. (1 балл за аргумент о неполном ионном характере). Всего 3 балла за пункт.

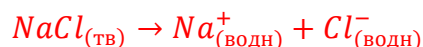
Рассмотрим реакцию гидратирования иона натрия:



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.

Реакция растворения хлорида натрия:



Таким образом (по закону Гесса):

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= \Delta_{гидр} H(Na^+) + \Delta_{гидр} H(Cl^-) - \Delta_{крист} H = \Delta_{гидр} H(Na^+) + \Delta_{гидр} H(Cl^-) + E_{кр} \\ &= -406.0 - 378.0 + 855.9 = 71.90 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

2 балла за ответ с вычислением. Тепло поглощается (1 балл – за соответствие с полученным знаком).

Если ученик использовал значение  $800$  кДж/моль,  $\Delta_r H = 16 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$  (2 балла)

Всего за пункт 3 балла.

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  $298\text{K}$ . 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

Найдем изменение энтропии (0.5 балла)

$$\Delta_r S = S^\circ(Na^+) + S^\circ(Cl^-) - S^\circ(NaCl) = 59 + 56.5 - 72.13 = 43.37 \text{ кДж/моль}$$

Найдем изменение энергии Гиббса (0.5 балла)

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S = 71.9 - 298 * \frac{43.37}{1000} = 58.98 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Найдем константу равновесия (1 балл):

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{58980 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 298 \text{ К}}\right) = 4.59 \cdot 10^{-11}$$

Это очень маленькое значение, которое противоречит здравому смыслу – соль то растворяется в воде. Возможно, проблема с уравнением (3) (что, в принципе, и является правдой). 1 балл за упоминание того, что значение не соглашается с повседневными наблюдениями. Если ученик каким-то образом получил отрицательное значение  $\Delta_r G$  и указал, что константа не противоречит эмпирическим данными – 1 балл.

Если ученик использовал значение энтальпии в 16 кДж/моль, то:

$$\Delta_r G = 3.08 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (0.5 балла)}, K = 0.288 \text{ (1 балл)}$$

Если ученик использовал значение энтальпии в 40 кДж/моль, то:

$$\Delta_r G = 27.08 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (0.5 балла)}, K = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ (1 балл)}$$

Всего за пункт 3 балла.

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

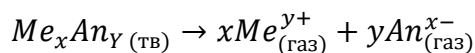
## 10 класс.

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

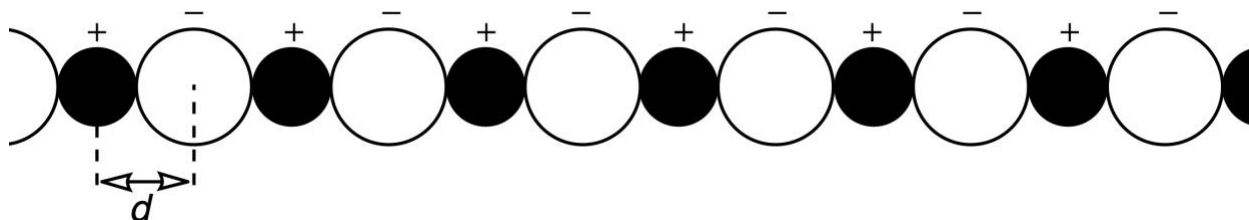
Очень многие свойства неорганических веществ кажутся нам абсолютно случайными и никак не связанными друг с другом. К сожалению, не мало учеников перестали интересоваться химией поскольку посчитали, что химия – это набор, эмпирически найденных, фактов, которые мы не можем объяснить. И, в правду, почему 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 одного 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:

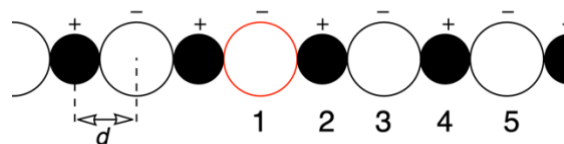
$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{1}{i} x^i$$

Рассмотрим один ион – например 1.

Ион 1 испытывает притяжение к иону 2,

Отталкивание от иона 3, притяжение к

к иону 4, отталкивание от иона 5 и так далее.



Обозначим общий множитель  $\frac{|z_1 z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0}$  как  $V_i$ . Тогда потенциальная энергия от взаимодействий с правой половиной кристалла:

$$V_{\text{прав}} = -\frac{V_i}{d} + \frac{V_i}{2d} - \frac{V_i}{3d} + \frac{V_i}{4d} + \dots = -\frac{V_i}{d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right)$$

Заметим, что бесконечная сумма в скобках это ничто иное, как экспансия  $\ln(1+x)$  при  $x=1$ . Т.е. эта вся сумма равна  $\ln 2$ .

$$V_{\text{прав}} = -\frac{V_i}{d} * \ln 2$$

Энергия взаимодействий со всем кристаллом в два раза больше одной половины кристалла. Тогда

$$V_{\text{ион}} = 2V_{\text{прав}} = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} * 2 * \ln 2 \quad (1.1)$$

8 баллов за вывод уравнения (1.1). 0 баллов если указано уравнение без вывода.

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

Потенциальная энергия одномерного кристалла в кДж/моль – это ничто иное, как результат из пункта 1 помноженный на постоянную Авогадро (1 балл)

$$V_{\text{кр1D}} = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * d} * 2 \ln 2 * N_a$$

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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.172

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

Воспользуемся уравнением (3):

$$V = -(8.992 * 10^9) \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(116 + 167) * 10^{-12}} * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = -855.9 \text{ кДж/моль}$$

Энергия кристаллической решетки – по определению в задаче – это энергия, необходимая на разрыв кристалла. Т.е., она имеет одинаковое значение с потенциальной энергией, но обратное по знаку.  $E_{\text{кр}} = 855.9$  кДж/моль (1 балл за правильное значение). Если неправильный знак – 0 баллов.

Разница с экспериментальными данными (1 балл). 0 баллов если за истинное значение взято 855.9.

$$\frac{855.9 - 787}{787} * 100\% = 8.8\%$$

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?

Воспользуемся уравнением (3):

$$V = -(8.992 * 10^9) \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(129 + 167) * 10^{-12}} * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = -818.4 \text{ кДж/моль}$$

$E_{\text{кр}} = 818.4$  кДж/моль (1 балл за правильное значение). Если неправильный знак – 0 баллов.

Разница с экспериментальными данными просто огромная. Уравнение (3) подразумевает, что образуются полноценные ионы, связанные ионной связью. Экспериментальные данные указывают на то, что возможно, AgCl не обладает сильным ионным характером – возможно, преобладают ковалентные связи. Это, от части, подтверждается небольшой разницей в электроотрицательности. (1 балл за аргумент о неполном ионном характере). Всего 2 балла за пункт.

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  $E_{\text{отталк}} = \frac{B}{a^n}$ , 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.

Ион  $Na^+$  имеет конфигурацию Ne, а ион  $Cl^-$  имеет конфигурацию Ar. Тогда  $n = \frac{1}{2}(7 + 9) = 8$ .

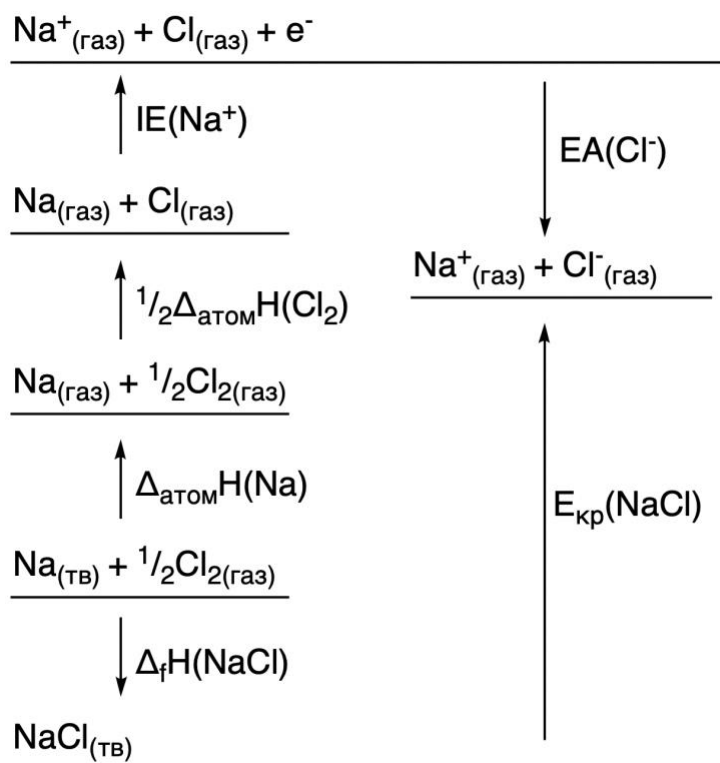
Тогда (1.5 балла за энергию кр. решетки, 0.5 балла если использовано неверное значение  $n$ )

$$E_{кр} = 8.992 * 10^9 \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(116 + 167) * 10^{-12}} * \left(1 - \frac{1}{8}\right) * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = 749.0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Отклонение от экспериментальных данных – 4.8%. Результат значительно ближе к действительности. (0.5 балла за сравнение с пунктом 3)

Всего 2 балла.

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,  $\Delta_{атом} H$  – 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.

Применяя закон Гесса:

$$-\Delta_f H(\text{NaCl}) + \Delta_{\text{атом}} H(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{атом}} H(\text{Cl}_2) + IE(\text{Na}^+) + EA(\text{Cl}^-) - E_{\text{кр}} = 0$$

Таким образом:

$$410.9 + 107.7 + \frac{243.4}{2} + 496 + x - 749 = 0$$

$$x = -387.3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

2 балла за численное значение с расчетом. Если ученик использовал  $E_{\text{кр}} = 700$ , то он должен получить  $-436.3$  кДж/моль (2 балла)

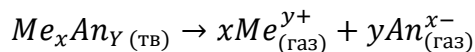
Справочные данные:

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

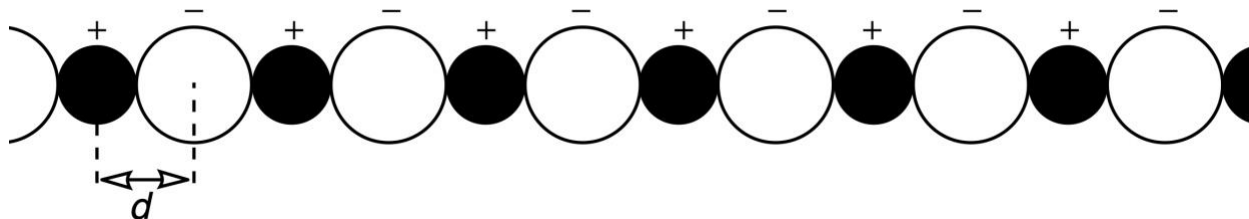
## 11 класс.

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  $Kat^{q+}$  и аниона  $An^{q-}$ . Фрагмент этого кристалла представлен ниже:



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

$$V_{12} = \frac{(z_1 * e)(z_2 * e)}{4\pi\epsilon_0 * d} \quad (1)$$

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:

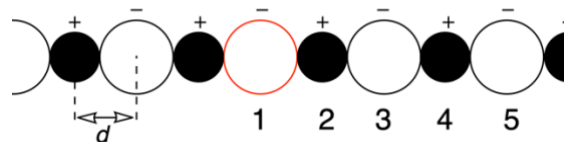
$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{1}{i} x^i$$

Рассмотрим один ион – например 1.

Ион 1 испытывает притяжение к иону 2,

Отталкивание от иона 3, притяжение к

к иону 4, отталкивание от иона 5 и так далее.



Обозначим общий множитель  $\frac{|z_1 z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0}$  как  $V_i$ . Тогда потенциальная энергия от взаимодействий с правой половиной кристалла:

$$V_{\text{прав}} = -\frac{V_i}{d} + \frac{V_i}{2d} - \frac{V_i}{3d} + \frac{V_i}{4d} + \dots = -\frac{V_i}{d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right)$$

Заметим, что бесконечная сумма в скобках это ничто иное, как экспансия  $\ln(1+x)$  при  $x=1$ . Т.е. эта вся сумма равна  $\ln 2$ .

$$V_{\text{прав}} = -\frac{V_i}{d} * \ln 2$$

Энергия взаимодействий со всем кристаллом в два раза больше одной половины кристалла. Тогда

$$V_{\text{ион}} = 2V_{\text{прав}} = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} * 2 * \ln 2 \quad (1.1)$$

8 баллов за вывод уравнения (1.1). 0 баллов если указано уравнение без вывода.

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

Потенциальная энергия одномерного кристалла в кДж/моль – это ничто иное, как результат из пункта 1 помноженный на постоянную Авогадро (1 балл)

$$V_{\text{кр1D}} = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * d} * 2 \ln 2 * N_a$$

Если повторить логические рассуждения, примененные при выводе формулы (2), для трехмерного кристалла, 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 %?

Воспользуемся уравнением (3):

$$U = -(8.992 * 10^9) \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(116 + 167) * 10^{-12}} * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = -855.9 \text{ кДж/моль}$$

Энергия кристаллической решетки – по определению в задаче – это энергия, необходимая на разрыв кристалла. Т.е., она имеет одинаковое значение с потенциальной энергией, но обратное по знаку.  $E_{кр} = 855.9$  кДж/моль (1 балл за правильное значение). Если неправильный знак – 0 баллов.

Разница с экспериментальными данными (1 балл). 0 баллов если за истинное значение взято 855.9.

$$\frac{855.9 - 787}{787} * 100\% = 8.8\%$$

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?

Воспользуемся уравнением (3):

$$V = -(8.992 * 10^9) \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(129 + 167) * 10^{-12}} * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = -818.4 \text{ кДж/моль}$$

$E_{кр} = 818.4$  кДж/моль (1 балл за правильное значение). Если неправильный знак – 0 баллов.

Разница с экспериментальными данными просто огромная. Уравнение (3) подразумевает, что образуются полноценные ионы, связанные ионной связью. Экспериментальные данные указывают на то, что возможно, AgCl не обладает сильным ионным характером – возможно, преобладают ковалентные связи. Это, от части, подтверждается небольшой разницей в электроотрицательности. (1 балл за аргумент о неполном ионном характере). Всего 2 балла за пункт.

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  $E_{отталк} = \frac{B}{d^n}$ , 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:

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

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):

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



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

Чтобы найти значение  $B$  при равновесном расстоянии  $r$ , необходимо взять производную и приравнять ее к нулю:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{|z_1 z_2| e^2 * A}{4\pi\epsilon_0} * \frac{1}{r^2} + \frac{n * B}{r^{n+1}} = 0$$

$$B = \frac{|z_1 z_2| e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * n} * r^{n-1} \text{ (3 балла)}$$

Подставляя это значение в уравнение (3), получим:

$$E_{кр} = \frac{|z_1 z_2| e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * r} - \frac{|z_1 z_2| e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * n} * \frac{r^{n-1}}{r^n} = \frac{|z_1 z_2| e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{ (3 балла)}$$

Итого 6 баллов за вывод. Если дана финальная формула без вывода – 0 баллов.

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

Ион  $Na^+$  имеет конфигурацию Ne, а ион  $Cl^-$  имеет конфигурацию Ar. Тогда  $n = \frac{1}{2}(7 + 9) = 8$ .

Тогда (1.5 балла за энергию кр. решетки, 0.5 балла если использовано неверное значение  $n$ )

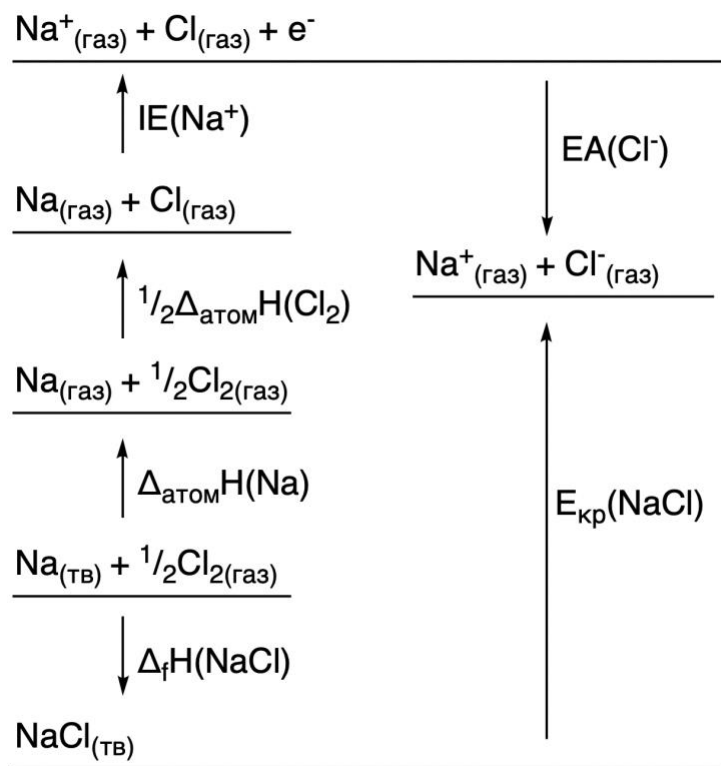
$$E_{кр} = 8.992 * 10^9 \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(116 + 167) * 10^{-12}} * \left(1 - \frac{1}{8}\right) * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = -749.0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Отклонение от экспериментальных данных – 4.8%. Результат значительно ближе к действительности. (0.5 балла за сравнение с пунктом 3)

Всего 2 балла.

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.

Применяя закон Гесса:

$$-\Delta_f H(\text{NaCl}) + \Delta_{\text{атом}} H(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{атом}} H(\text{Cl}_2) + IE(\text{Na}^+) + EA(\text{Cl}^-) - E_{\text{кр}} = 0$$

Таким образом:

$$410.9 + 107.7 + \frac{243.4}{2} + 496 + x - 749 = 0$$

$$x = -387.3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

2 балла за численное значение с расчетом. Если ученик использовал  $E_{\text{кр}} = 700$ , то он должен получить  $-436.3$  кДж/моль (2 балла)

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.

Для начала, найдем энергию кристаллической решетки оксида алюминия (3 балл):

$$E_{\text{кр}} = 8.992 * 10^9 * \frac{2 * 3 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(54 + 140) * 10^{-12}} * 4.172 * \left(1 - \frac{1}{7}\right) * 6.02 * 10^{23} \\ = 15326 \text{ кДж/моль}$$

Построим цикл Борна-Габера и применим к нему закон Гесса:

$$-\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2 * \Delta_{\text{атом}} H(\text{Al}) + \frac{3}{2} * \Delta_{\text{атом}} H(\text{O}_2) + 2 * (IE(\text{Al}) + IE(\text{Al}^+) + x) + 3 \\ * (EA(\text{O}) + EA(\text{O}^-)) - E_{\text{кр}} = 0$$

$$1675.7 + 2 * 326 + \frac{3}{2} * 498 + 2 * (577.6 + 1816.6 + x) + 3 * 657 - 15326 = 0$$

$$x = 2746 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

5 баллов за построение цикла Борна Габера, применение закона Гесса и нахождение третьей энергии ионизации алюминия. Если ученик забыл применить коэффициенты 3,

2 или 3/2 к соответствующим физическим коэффициентам, но все остальное сделал правильно – 3 балла из 5.

Всего 8 баллов.

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