**Методические указания и задания для СРМ по курсу «Теории и проблемы физической химии» на 2023-2024 учебный год**

**Модуль 1-2 Современные проблемы электрохимии**

**СРМ 1А - Расчеты энергии кристаллической решетки**

Задача 1. Определите значение постоянной Маделунга: а) для одномерного кристалла, образованного путем чередования положительных и отрицательных ионов единичного заряда, находящихся на расстоянии *r* один от другого; б) для кристаллической решетки типа NaCl. Каков будет результат, если учесть только первые пять членов математического ряда?

Задача 2. Найдите значение параметра *n* в уравнении Борна для фторида лития с кристаллической решеткой типа NaCl, используя значения изотермического коэффициента сжимаемости кристалла *kT* = 1,34⋅10-11 Па и радиусов ионов по Полингу =0,060 и = 0,136 нм.

Задача 3. Вычислите энергию разрушения кристаллической решетки фторида лития по уравнениям: а) Борна; б) Борна-Майера; в) первой формуле Капустинского; г) второй формуле Капустинского, используя значения параметров *n* = 5,86, *l* = 0,029 нм, радиусов по Полингу  = 0,060,  = 0,136 нм.

**СРМ 1Б - Расчеты энергии кристаллической решетки (индивидуальные задания по карточкам)**

**Вариант 1**

1. Вычислите энергию кристаллической решетки бромида калия (= 0,133 нм и  = 0,195 нм; *КМ* =1,748; *kT* = 6,66⋅10-11 Па-1) по уравнениям: а) Борна; б)Борна-Майера; в) первой и второй формулам Капустинского. Сравните полученные результаты между собой и со справочными данными.

## Вариант 2

1. Определите энергию кристаллической решетки хлорида цезия ( = 0,169 нм и  = 0,181 нм; *КМ* =1,763; *kT* = 5,9⋅10-11 Па-1) по уравнениям: а) Борна; б)Борна-Майера; в) первой и второй формулам Капустинского. Сравните полученные результаты между собой и со справочными данными.

## Вариант 3

1. Рассчитайте энергию кристаллической решетки фторида рубидия (= 0,148 нм и  = 0,136 нм; *КМ* =1,763; *kT* = 3,64⋅10-11 Па-1) по уравнениям: а) Борна; б)Борна-Майера; в) первой и второй формулам Капустинского. Сравните полученные результаты между собой и со справочными данными.

## Вариант 4

1. Определите энергию кристаллической решетки иодида натрия (= 0,095 нм и  = 0,216 нм; *КМ* =1,748; *kT* = 7,1⋅10-11 Па-1) по уравнениям: а) Борна; б)Борна-Майера; в) первой и второй формулам Капустинского. Сравните полученные результаты между собой и со справочными данными.

## Вариант 5

1. Определите энергию кристаллической решетки гидрида лития при *n* = 5,0 и *l* = 0,0345 нм; = 0,060 нм и = 0,153 нм; *КМ* =1,748; по уравнениям: а) Борна; б)Борна-Майера; в) первой и второй формулам Капустинского. Сравните полученные результаты между собой и со справочными данными.

## Вариант 6

1. Вычислите энергию кристаллической решетки хлорида натрия, если = 0,095 нм и  = 0,181 нм; *КМ* =1,748; *kT* = 4,16⋅10-11 Па-1) по уравнениям: а) Борна; б)Борна-Майера; в) первой и второй формулам Капустинского. Сравните полученные результаты между собой и со справочными данными.

**Вариант 7**

1. Определите энергию кристаллической решетки бромида рубидия (= 0,148 нм и = 0,195 нм; *КМ* =1,763; *kT* = 7,4⋅10-11 Па-1) по уравнениям: а) Борна; б)Борна-Майера; в) первой и второй формулам Капустинского. Сравните полученные результаты между собой и со справочными данными.

**СРМ 1С - Расчеты теплового эффекта разрушения кристаллической решетки**

Задача 1. Рассчитайте тепловой эффект разрушения кристаллической решетки LiF при 298 К на основании цикла Борна-Габера и следующих данных, кДж/моль: Δf H0 (LiF) = -616,0; ΔсублН (Li) =148,0; Δдисс Н (F2) =154,8; потенциал ионизации лития Eu, 1 = 520,3; сродство фтора к электрону Ес.э. = -328,0. Сравните полученное значение теплового эффекта с величиной энергии кристаллической решетки, рассчитанной из уравнения Борна на предыдущем занятии. Какой можно сделать вывод?

Задача 2. Галогениды серебра AgCl и AgBr в первом приближении можно рассматривать как ионные кристаллы, имеющие решетку типа NaCl.

а) Найдите значения тепловых эффектов кристаллической решетки для этих соединений, если все энергетические величины при 298 К выражены в кДж/моль: стандартные энтальпии образования ΔfHAgCl (т) -129,9; AgBr (т) -99,4; энтальпии образования иона *i* в водной среде Δf:  105,8;  -167,3;  -120,8; энтальпии гидратации *i® → i(aq)* иона i *Δh*: Ag+ -489,0; Cl - -362,8; Br- -335,68; ионные радиусы по Полингу: Ag+ 0,126; Cl – 0,181; Br- 0,195 нм; постоянная Маделунга 1,7476.

б) Вычислите энергии кристаллической решетки этих солей на основании уравнения Борна, которое в данном случае имеет вид

*Uc = NAKM *.

Какой вывод можно сделать при сравнении полученных в пп. 1 и 2 результатов? Каким образом можно объясчнить разную растворимость в воде солей AgCl и AgBr, для которых  соответственно равны 10 и 13?

Задача 3. Определите тепловой эффект разрушения кристаллической решетки оксида магния при 298 К, используя цикл Борна-Габера и следующие данные, кДж/моль: стандартные энтальпии образования ΔfMgO (т) -601,6; Mg (г) 147,1; O (г) 249,2; потенциалы ионизации магния Eu, 1 = 737,7; Eu, 2 = 1450,7; сродство кислорода к электрону Ес.э. (о) = -141,0; Ес.э. (О-) = 851.

**СРМ 1Д - Расчеты энергии и энтальпии гидратации (сольватации)**

Задача 1. Определить энтальпию гидратации *NaCl*, используя цикл Борна-Габера, если для *NaCl* известны энтальпия растворения *ΔLH (NaCl)* = 4 кДж/моль; константа *n* = 7,50; константа Маделунга *КМ* = 1,748; радиусы ионов по Полингу  = 0,950⋅10-8 и  = 1,810⋅10-8 см.

Задача 2. Рассчитайте для ионов лития и фтора при 298 К: а) энергию гидратации по уравнению Борна; б) энтальпию гидратации по уравнению Борна-Бъеррума; в) энтропию гидратации. Сравните полученное значение энтальпии гидратации соли с величиной, найденной из термодинамического цикла с учетом теплоты растворения ΔрастН и теплового эффекта разрушения кристаллической решетки ΔНТ фторида лития. Известны следующие данные при 298 К:  = 78,3;  = -0,356 К -1; ΔрастН = 4,60 кДж/моль; ΔНТ = - 1033,7 кДж/моль; радиусы ионов по Полингу  = 0,060 и  = 0,136 нм.

 **Групповые проекты, п индивидуально-исследовательские работы по СРМ № 1.**

**Расчет энергии сольватации (индивидуальные задания по карточкам)**

##### **Задание 1**. Рассчитать энергию сольватации для хлоридов лития, натрия, калия и рубидия, имеющих кристаллические решетки типа NaCl. Величины кристаллических радиусов взять из «Краткого справочника физико-химических величин».

На основании полученных данных сделать вывод о зависимости энергии сольватации от величины ионного радиуса.

## Задание 2. Рассчитать теплоту гидратации по уравнению Борна-Бьеррума для бромидов лития, натрия, калия и рубидия, имеющих кристаллические решетки типа NaCl. Величины кристаллических радиусов взять из «Краткого справочника физико-химических величин».

На основании полученных данных сделать вывод о зависимости теплоты гидратации от величины ионного радиуса.

## Задание 3. Рассчитать энергию сольватации для фторидов лития, натрия, калия и рубидия, имеющих кристаллические решетки типа NaCl. Величины кристаллических радиусов взять из «Краткого справочника физико-химических величин».

На основании полученных данных сделать вывод о зависимости энергии сольватации от величины ионного радиуса.

## Задание 4. Рассчитать энергию сольватации для иодидов лития, натрия, калия и рубидия, имеющих кристаллические решетки типа NaCl. Величины кристаллических радиусов взять из «Краткого справочника физико-химических величин».

На основании полученных данных сделать вывод о зависимости энергии сольватации от величины ионного радиуса.

## Задание 5. Рассчитать теплоту гидратации по уравнению Борна-Бьеррума для иодидов лития, натрия, калия и рубидия, имеющих кристаллические решетки типа NaCl, если при 250С  Величины кристаллических радиусов взять из «Краткого справочника физико-химических величин».

На основании полученных данных сделать вывод о зависимости теплоты гидратации от величины ионного радиуса.

## Задание 6. Рассчитать теплоту гидратации по уравнению Борна-Бьеррума для бромидов лития, натрия, калия и рубидия, имеющих кристаллические решетки типа NaCl, если при 250С  Величины кристаллических радиусов взять из «Краткого справочника физико-химических величин».

На основании полученных данных сделать вывод о зависимости теплоты гидратации от величины ионного радиуса.

## Задание 7. Рассчитать энергию гидратации для CsCl, CsBr и CsJ, имеющих кристаллические решетки типа NaCl. Величины кристаллических радиусов взять из «Краткого справочника физико-химических величин».

На основании полученных данных сделать вывод о зависимости энергии гидратации от величины ионного радиуса.

**СРМ 2А – Расчеты по формулам теории сильных электролитов**

Задача 1. Концентрационная константа диссоциации NH4OH в водном растворе при 25 оС равна 1,79⋅10 -5 (значение константы диссоциации приведено в шкале моляльных концентраций). При какой концентрации степень диссоциации NH4OH равна 0,02 и чему равна концентрация ионов ОН-?

Задача 2. Определить константу гидролиза цианида натрия и рН его водного раствора при концентрации 0,01 моль/кг и температуре 25 оС, если ионное произведение воды и термодинамическая константа диссоциации цианистоводородной кислоты равны 1,0⋅10-14 и 7,9⋅10-10 соответственно.

Задача 3. Рассчитать средний коэффициент активности раствора, содержащего 1 ммоль/л MgSO4 при 298,2 К, используя уравнение первого приближения теории Дебая-Хюккеля.

Задача 4. Вычислите степень диссоциации воды при 298 К, используя удельную электрическую проводимость воды, плотность и подвижности ионов: *χ* = 6,33⋅10-8 Ом-1⋅см-1;  = 349,8 Ом-1⋅ моль-1⋅см2;  = 198,3 Ом-1⋅моль-1⋅см2;  = 0,997 г/см3.

Задача 5. Рассчитать потенциальную энергию *Na+* в разбавленном водном растворе, содержащем 1 ммоль/л *NaCl*, и энергию взаимодействия иона с ионной атмосферой. Величину радиуса иона принять равной 0,095 нм, диэлектрическую проницаемость воды *ε* = 78,30 при 25 оС.

Задача 6. Определите, зная моляльности *m* = 1,2 моль/кг и средний ионный коэффициент активности *γ±* = 0,583 водного раствора ThCl4 при 298 К: а) среднюю ионную моляльность, среднюю и общую активность электролита; б) изменение энергии Гиббса при разбавлении раствора до моляльности *m* = 0,3 моль/кг (*γ±* = 0,253).

Задача 7. а) Установите количественную между ионной силой и моляльностью в следующих электролитах: LiI, CdBr2, CrCl3, Th(NO3)4, Zn3(PO4)2.

б) Определите ионную силу раствора, в котором находятся 10-3 *m* Cr(NO3)3 5⋅10-3 *m* CuSO4 и 10-2 *m* ZnCl2.

в) Рассчитайте ионную силу раствора, образующегося при смешении 100 см3 3,6⋅10-2 М ThCl4 , 200 см3 2,1⋅10-2 LaCl3 и 300 см3 10-2 CaCl2.

г) Вычислите моляльность растворов солей CdSO4, NaCO3, K4[Fe(CN)6] и Cr2(SO4)3, имеющих одинаковую ионную силу *I* = 0,54 моль/кг.

Задача 8. Сравните потенциальную энергию ионов калия, бария и лантана в разбавленных растворах хлоридов при 298 К для разных растворителей воды, ацетона и N-метилформамида. Радиусы ионов по Полингу соответственно равны 0,133; 0,135 и 0,115 нм.

Задача 9. Определите энергию взаимодействия ионов лития, магния и алюминия с ионной атмосерой в 5⋅10-3 М растворах нитратов при 298 К в воде (*ε* = 78,25), ацетоне (*ε* = 20,9) и N-метилформамиде (*ε* = 182).

Задача 10. а) Определите в водной среде при 298 К: а) коэффициенты активности отдельных ионов Mg2+ и Cl -, а также средний ионный коэффициент активности в 0,0015 *m* растворе хлорида магния; б) средний ионный коэффициент активности нитрата лантана по первому приближению теории Дебая-Хюккеля и уравнению Гюнтельбеога в растворе, содержащем 10-3 *m* La(NO3)3 и 2⋅10-3 NaCl.

Задача 11. Оцените значение параметра *а* в уравнении второго приближения теории Дебая-Гюккеля, используя экспериментальные данные зависимости среднего ионного коэффициента активности водного раствора хлорида натрия от моляльности при 298 К:

*m*, моль/кг 0,001 0,002 0,005 0,01 0,02 0,05 0,10

*γ±, m* 0,9649 0,9519 0,9273 0,9022 0,8706 0,8192 0,7784

**Задания для групповых проектов или индивидуально –исследовательские работы по СРМ № 2 :**

 **Расчеты по формулам теории сильных электролитов (индивидуальная работа по карточкам, групповые проекты)**

**Вариант № 1**

Для соединения K2SO4 концентрации 0,001; 0,01; 0,1;0,2; 0,5 М рассчитать толщину ионной атмосферы и средне-ионный коэффициент активности по первому и второму приближению Дебая-Гюккеля, по уравнению Гюнтельберга при 250, 350, 450, 650:

а) в водной среде;

б) а среде ацетона.

На основании полученных расчетных данных сделать выводы о влиянии различных факторов на средне-ионный коэффициент активности и толщину ионной атмосферы.

**Вариант № 2**

Для соединения CuSO4 концентрации 0,001; 0,01; 0,1;0,2; 0,5 М рассчитать толщину ионной атмосферы и средне-ионный коэффициент активности по первому и второму приближению Дебая-Гюккеля, по уравнению Гюнтельберга при 250, 350, 450, 650:

а) в водной среде;

б) а среде N-метилформамида.

На основании полученных расчетных данных сделать выводы о влиянии различных факторов на средне-ионный коэффициент активности и толщину ионной атмосферы.

**Вариант № 3**

Для соединения Cr2(SO4)3 концентрации 0,001; 0,01; 0,1;0,2; 0,5 М рассчитать толщину ионной атмосферы и средне-ионный коэффициент активности по первому и второму приближению Дебая-Гюккеля, по уравнению Гюнтельберга при 250, 350, 450, 650:

а) в водной среде;

б) а среде ацетона.

На основании полученных расчетных данных сделать выводы о влиянии различных факторов на средне-ионный коэффициент активности и толщину ионной атмосферы.

**Вариант № 4**

Для соединения CrCl3 концентрации 0,001; 0,01; 0,1;0,2; 0,5 М рассчитать толщину ионной атмосферы и средне-ионный коэффициент активности по первому и второму приближению Дебая-Гюккеля, по уравнению Гюнтельберга при 250, 350, 450, 650:

а) в водной среде;

б) а среде N-метилформамида.

На основании полученных расчетных данных сделать выводы о влиянии различных на средне-ионный коэффициент активности и толщину ионной атмосферы.

**Вариант № 5**

Для соединения K3PO4 концентрации 0,001; 0,01; 0,1;0,2; 0,5 М рассчитать толщину ионной атмосферы и средне-ионный коэффициент активности по первому и второму приближению Дебая-Гюккеля, по уравнению Гюнтельберга при 250, 350, 450, 650:

а) в водной среде;

б) а среде ацетона.

На основании полученных расчетных данных сделать выводы о влиянии различных факторов на средне-ионный коэффициент активности и толщину ионной атмосферы.

**Вариант № 6**

Для соединения Li2SO4 концентрации 0,001; 0,01; 0,1;0,2; 0,5 М рассчитать толщину ионной атмосферы и средне-ионный коэффициент активности по первому и второму приближению Дебая-Гюккеля, по уравнению Гюнтельберга при 250, 350, 450, 650:

а) в водной среде;

б) а среде N-метилформамида.

На основании полученных расчетных данных сделать выводы о влиянии различных факторов на средне-ионный коэффициент активности и толщину ионной атмосферы.

**Вариант № 7**

Для соединения Cr(NO3)2 концентрации 0,001; 0,01; 0,1;0,2; 0,5 М рассчитать толщину ионной атмосферы и средне-ионный коэффициент активности по первому и второму приближению Дебая-Гюккеля, по уравнению Гюнтельберга при 250, 350, 450, 650:

а) в водной среде;

б) а среде ацетона.

На основании полученных расчетных данных сделать выводы о влиянии всех различных факторов на средне-ионный коэффициент активности и толщину ионной атмосферы.

**Модуль 3 – Основы статистической термодинамики**

**СРМ 3 А - Расчет заселенностей и энергий уровней**

*Задача 1*. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см-1. Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при 250 оС?

*Задача 2*. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией *Е*. При какой температуре: а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне; б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях; в) число молекул на нижнем уровне будет в три раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях?

*Задача 3*. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 1500 и 2800 см -1. Нижний уровень не вырожден, средний – трехкратновырожден, высший – пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см -1) и заселенность нижнего уровня при температуре 1900 К. Значение постоянной  = 1,44 см⋅К.

*Задача 4*. Начиная с какого колебательного уровня, заселенность уровней молекулы хлора (*ω* = 560 см -1) будет меньше 1 % при 1000 К?

*Задача 5*. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 100 см -1. Какова вероятность того, что молекула будет находиться на низшем уровне при 25 оС?

**СРМ 3Б - Расчет сумм по состояниям (статсумм)**

*Задача 1*. Определите поступательную составляющую суммы состояний молекулы *СО* при давлении 1,0133⋅105 Па и температуре 500 К.

*Задача 2*. Определите вращательную составляющую суммы состояний молекулы *СО* при 500 К. Момент инерции *СО* равен 14,49⋅10 -47 кг⋅м2.

*Задача 3*. Определите колебательную составляющую суммы состояний молекулы *СО* при 500 К, если частота колебательного движения составляет 2,170⋅105 м -1.

*Задача 4*. Определите сумму состояний для молекулы *СО* при 1,0133⋅105 Па и 500 К. Значения поступательной, вращательной и колебательной составляющих суммы состояний для данной молекулы возьмем из задач 1 – 3.

*Задача 5*. Определите долю молекул *СО*, находящихся на вращательном квантовом уровне *j* = 5, по отношению к нулевому колебательному уровню при 500 К, *Zвр =* 179,9.

*Задача 6*. Рассчитайте молекулярную поступательную сумму по состояниям для *N2* при 273 К и давлении 101,3 кПа, если известно, что молекулярная поступательная сумма по состояниям для *Н2* при температуре 298 К и равна 6,70⋅1028.

*Задача 7*. Определите долю молекул *СО*, находящихся на колебательном квантовом уровне *v* = 1 и на нулевом вращательном квантовом уровне при 500 К, если *Zкол* = 1,0019; *ωе* = 2,170⋅105 м -1; *ωехе* =13,37⋅102 м -1.

**СРМ 3Д - Расчет термодинамических функций по статсуммам**

*Задача 1*. Определите поступательную составляющую внутренней энергии для молекулы *СО* при 500 К.

*Задача 2*. Определите вращательную составляющую внутренней энергии для молекулы *СО* при 500 К.

*Задача 3*. Определите колебательную составляющую внутренней энергии для молекулы *СО* при 500 К, если  = 6,245.

*Задача 4*. Определите внутреннюю энергию для молекулы *СО* при 500 К

*Задача 5*. Определите поступательную составляющую теплоемкости для молекулы *СО* при 500 К и постоянном давлении.

*Задача 6*. Определите вращательную составляющую теплоемкости для молекулы *СО* при 500 К.

*Задача 8*. Определите теплоемкость  для молекулы *СО* при давлении 1,0133⋅105 Па и температуре 500 К.

*Задача 9*. Определите энтропию молекулы *СО* при давлении 1,0133⋅105 Па и температуре 500 К. Значение *I* = 14,49⋅10 -47, σ = 1 (гетероядерная молекула).

*Задача 10*. Поступательный вклад в энтропию молекулы *СО* при некоторых условиях равен 148,5 Дж/(моль⋅К). Рассчитайте поступательный вклад в энтропию кислорода при этих же условиях.

*Задача 12*. Рассчитайте мольные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного азота при температуре 289 К и давлении 1 атм. Вращательная постоянная *В* = 2,00 см-1, колебательная частота *ω* = 2360 см -1. Электронной и ядерной составляющими пренебречь.

*Задача 13*. Определите функцию  для метанола при 500 К и 1,0133⋅105 Па.

*Задача 14*. Определите функцию  для метанола.

*Задача 15*. Оцените мольную теплоемкость *СV* газообразного метана при комнатной температуре. (Экспериментальное значение: 27,2 Дж/(моль⋅К).

*Задача 16*. Рассчитайте константу равновесия *КР* для реакции диссоциации йода: *I2 ↔ 2I* при 500 К. Молекулярные постоянные *I2*: *ω* = 214,5 см -1, *В* = 0,037 см -1, *go* = 1. Основное электронное состояние атома йода четырехкратно вырождено. Энергия диссоциации *Едис* = 148,8 кДж/моль. Вырожденными электронными состояниями пренебречь. Объем системы 1 м3.

*Задача 17*. Рассчитайте величину константы равновесия реакции *N2 = 2N* при 500 К на основании следующей информации:  кг⋅м2, частота колебаний соответствует значению 2330⋅102 м -1, вырожденность основного электронного состояния атома азота равна 4, молекулы азота – 1; *Δr*= 708,35 кДж/моль.

*Задача 18*. Рассчитайте второй вириальный коэффициент газа, в котором взаимодействие молекул описывается потенциалом Сазерленда с *m* = 6. Найдите связь между параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса и параметрами потенциала.

*Задача 19*. При нагревании любой термодинамической системы заселенность одних уровней увеличивается, а других уменьшается. Используя закон распределения Больцмана, определите, какова должна быть энергия уровня для того, чтобы его заселенность увеличивалась с ростом температуры.

*Задача 20*. Найти электронную составляющую энергии Гиббса для молекулярного кислорода при 3000 К с учетом первого возбужденного уровня. Разность энергии первого возбужденного (вырождение равно 2) и основного (вырождение равно 3) уровней соответствует величине 7917⋅102 м -1.

*Задача 21*. Рассчитать энтропию  для *О2* , если известно, что межъядерное расстояние равно 1,2075⋅10 -1 нм, а частота колебаний соответствует значению 1580⋅102 м -1, *go* = 3.

*Задача 22*. Рассчитать  для *H2S*, если известно, что расстояние *H – S* равно 1,3356⋅10 -1 нм, угол *HSH* равен 92,11о, а частоты колебаний соответствуют значениям (2615, 1183, 2628)⋅102 м -1.

*Задача 23*. Сумма по состояниям некоторой термодинамической системы, состоящей из *N* одинаковых частиц, равна:

*Z (Т, V, N) = const⋅T3N/2⋅VN*.

Найдите внутреннюю энергию, энтропию и уравнение состояния этой системы.

*Задача 24*. Имеются две термодинамические системы: одна состоит из частиц, которые могут находиться на четырех уровнях с энергиями 0, *Е, Е, 2Е*, другая – из двухуровневых частиц с энергиями 0 и *Е*. При некоторой температуре *Т* внутренняя энергия и энтропия первой системы равны *U1* и *S1*, соответственно.