Курс «Теории и проблемы физической химии»

Лекция 2

Тема:Модель Борна, Капустинского и цикл Борна-Габера для расчета энергии кристаллической решетки.

Цель: Дать понятие об энергии кристаллической решетки и сопоставить различные метода расчета энергии кристаллической решетки.

**Энергия кристаллической решетки представляет собой рабо­ту, которую нужно затратить для разрушения одного грамм-моля твердого соединения, т. е. для разведения составляющих ее ионов на бесконечно большое рас­стояние в вакууме.** Энергию кристаллической решетки рассчиты­вают на моль исследуемого вещества. Для оценки этой энергии воспользуемся модельным методом, который был предложен М. Борном. Рассмотрим два противоположно заряженных иона, составляющих данную кристаллическую решетку, которые имеют абсолютные заряды z1e0 и z2e0 и находятся друг от друга на расстоянии r. Силу электростатического взаимодействия (притя­жения) между этими ионами можно определить по закону Ку­лона:

 (1),

где ε0 - диэлектрическая постоянная, равная 0,88542\*10-11 Ф/м. Можно предположить, что первый ион закреплен в положении r=0, а сила Fэл действует на второй ион в направлении первого иона (рисунок 1).

Поскольку направление силы Fэл противоположно направлению оси r, то Fэл<0. Одновременно на ионы дей­ствует сила отталкивания Fотт, обу­словленная взаимодействием электрон­ных оболочек и не позволяющая ионам бесконечно близко подойти друг к другу.



Рисунок 1 – Изменение потенциальной энергии взаимодействия двух ионов

Предположим, что сила Fотт также приложена ко второму иону (рис.1). Поскольку направление этой силы совпадает с направлением оси r, то Fотт>0. Силу Fотт мож­но представить в виде

 (2),

где В и n — константы, причем n>1.

Таким образом, суммарная сила взаимодействия ионов может быть представлена уравнением (3):

 (3)

По определению, F=-dU/dr, где U - потенциальная энергия системы. Поэтому, интегрируя величину F от равновесного рас­стояния (r0) между ионами в кристаллической решетке до, находим изменение потенциальной энергии ΔU, соответству­ющее удалению двух рассматриваемых ионов на бесконечно боль­шое расстояние (рис.1):

 (4)

Константу В можно рассчитать по уравнению (3), так как в равновесном состоянии, когда r=r0, F=0. Следовательно,  и уравнение (4) можно переписать в виде:

 (5)

Формула (5) получена для одной пары ионов. Чтобы перей­ти к энергии кристаллической решетки, рассчитываемой на моль вещества, необходимо умножить ΔU на число Авогадро NA и учесть взаимодействие между всеми ионами, которое определяет­ся их взаимным расположением в объеме решетки. Последняя по­правка эквивалентна введению еще одного множителя A - кон­станты Маделунга, которая рассчитывается, как сумма ряда, и зависит от типа кристаллической решетки. Например, для хлорида натрия A=1,7476.

Таким образом, модель Борна, связывающая свободную энер­гию кристаллической решетки с потенциальной энергией взаимо­действия образующих ее ионов, приводит к формуле (6):

 (6)

Рентгеноструктурный анализ позволяет установить геометрию кристаллов и определить параметры А и г0. Константа n обычно рассчитывается из данных по сжимаемости кристаллов по фор­муле:

 (7),

где β - коэффициент сжимаемости. Для NaCl n=7,5; для дру­гих солей значение n колеблется от 5 до 12.

Расчет по формуле (6) показывает, что для хлорида натрия энергия кристаллической решетки составляет ΔG=762 кДж/моль. Столь же значительные величины получаются и для других со­лей. Полученные экспериментальные данные вызывают сомнение в правильности теории Аррениуса, потому что для разрыва связей между ионами в кристаллической решетке необходимо затратить значительные силы, которые были бы адекватны энергиям кристаллических решеток веществ, либо превышали бы эти значения. Работы Борна послужили толчком для дальнейших исследований в области растворов, и значительный вклад был внесен со стороны ученых химиков. Результаты исследований Борна подтвердили правильность взглядов русской школы химиков на процесс растворения. Позднее, кроме модели Борна для расчета энергии кристаллической решетки был предложен термодинамический цикл Габера-Борна, суть которого можно представить следующей схемой для NaCl:

NaCl (кр)

ΔНNaCl

Na+ (газ)

+ Cl- (газ)

Na(газ)

ΔН1

+ e-

ΔН2

-e-

Cl(газ)

ΔН3

ΔН4

Na(тв)

+ 1/2Cl2

ΔН5

Схема 1. Термодинамический цикл для NaCl

где ΔΗNaCl - тепловой эффект разрушения кристаллической решетки NaCl;

ΔΗ1 - работа ионизации натрия;

ΔΗ2 - энергия сродства электрона к атому хлора;

ΔΗ3- тепловой эффект при конденсации паров натрия;

ΔΗ4 - тепловой эффект реакции рекомбинации атомов хлора;

ΔΗ5 - тепловой эффект сгорания натрия в токе хлора.

Используя закон Гесса можно записать:

ΔΗNaCl = -│ΔΗ1+ΔΗ2+ΔΗ3+ΔΗ4+ΔΗ5│ и тогда энергия кристаллической решетки определяется по уравнению Гиббса-Гельмгольца: .

Рассчитанные термодинамическим методом энергии кристаллических решеток веществ показали значительные количественные характеристики, адекватные практически рассчитанным по методу Борна. Это подтвердило версию о том, что образование ионов требует затраты значительной энергии и возражения противников теории Аррениуса были вполне обоснованными.

Рекомендуемая литература:

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2003.-527. 193 экз.

2.Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с..25 экз.