әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті

Химия және химиялық технология факультеті

Физикалық химия, катализ және мұнайхимия кафедрасы

«Физикалық химияның теориясы және мәселелері »

№2 лекция

Кристалдық тор энергиясын есептеу үшін Борн моделі, Капустинский теңдеуі және Борн–Габер циклі.

Автор: PhD Савденбекова Б.Е.



Дәрістің мақсаты:
Иондық кристалдардың түзілу табиғатын және кристалдық тор энергиясының физикалық-химиялық мәнін түсіндіру; Борн моделінің негізгі қағидаларын, Капустинский теңдеуінің қолданылуын және Борн–Габер циклінің термодинамикалық негіздерін қарастыру. Сонымен қатар кристалдық тор энергиясын есептеу әдістерін меңгерту және оның иондық қосылыстардың тұрақтылығына әсерін түсіндіру.

Бақылау сұрақтары:

1. Кристалдық тор энергиясы дегеніміз не және оның физикалық мағынасы қандай?
2. Иондық кристалдардың тұрақтылығы қандай факторларға тәуелді?
3. Борн моделінің негізгі қағидалары қандай?
4. Иондар арасындағы электростатикалық тартылыс және тебілу күштері кристалдық тор энергиясына қалай әсер етеді?
5. Борн теңдеуіндегі Борн көрсеткіші қандай физикалық мағынаға ие?
6. Иондардың зарядтары мен радиустары кристалдық тор энергиясының шамасына қалай әсер етеді?
7. Капустинский теңдеуінің Борн моделінен айырмашылығы неде?
8. Капустинский теңдеуі қандай жағдайларда қолданылады?
9. Борн–Габер циклі қандай термодинамикалық заңға негізделген?

Дәріс жоспары:

- Иондық кристалдар және кристалдық тор энергиясы туралы жалпы түсінік.
- Кристалдық тор энергиясының физикалық мәні және оның иондық қосылыстардың тұрақтылығындағы рөлі.
- Борн моделінің теориялық негіздері. Иондар арасындағы электростатикалық тартылыс және тебілу күштері.
- Борн теңдеуі және кристалдық тор энергиясына әсер ететін негізгі факторлар: ион зарядтары, ион радиустары және Борн көрсеткіші.
- Капустинский теңдеуі және оның кристалдық тор энергиясын жуықтап есептеудегі қолданылуы.
- Борн–Габер циклі және Гесс заңының термодинамикалық негіздері.
- Борн–Габер циклі арқылы иондық қосылыстардың кристалдық тор энергиясын есептеу.

= Борн моделі, Капустинский теңдеуі және Борн–Габер циклінің мүмкіндіктері мен шектеулерін салыстыру.

Ерітінділердің химиялық теориясы неліктен пайда болды?

Тарихи тұрғыдан алғанда, электролиттердің ерітінділер теориясын қалыптастыру процесінде Борн, Дебай, Хюккель және басқалар сияқты көрнекті физиктердің жұмыстары маңызды рөл атқарғаны анықталды.



Макс Борн



Пе́тер Йо́зеф Вильге́льм Деба́й



Эрих Арманд Артур Йозеф Хюккель

Иондық қосылыстар үшін бұрыннан белгілі болды:

1.Ең маңызды сипаттама-кристалды тордың энергиясы;

2. Оны жою үшін белгілі бір энергияны жұмсау керек;

3.Диссоциация процесінде ерітінділерде зарядталған бөлшектер-иондар пайда болады;

4. Еріткіштің табиғаты ерітіндіде иондар мен молекулалардың пайда болу формаларына

Кім дұрыс: Менделеев немесе Аррениус?

Бұл сұрақты тек химиктер, физиктер ғана емес, сонымен қатар технологтар, тіпті философтар да қойды!

Диссоциация процесі Аррениус теориясының немесе Менделеев гидратация теориясының дұрыстығын дәлелдеу үшін егжей-тегжейлі талдауды қажет етті.

Сондықтан диссоциацияның себебі туралы мәселені шешу кристалды тордың энергиясын сандық сипаттау қажеттілігімен тікелей байланысты болды.

Ерітінділердің тұрақтылығын және осы жүйелердегі зарядталған бөлшектерді табу формасын түсіндіру қажет болды.



Егер ерітіндіде иондар болса, онда олардың арасындағы электростатикалық әрекеттесулер туралы неге ақпарат жоқ?

Жұмыстың бұл бөлігін физик М. Борн керемет орындады.

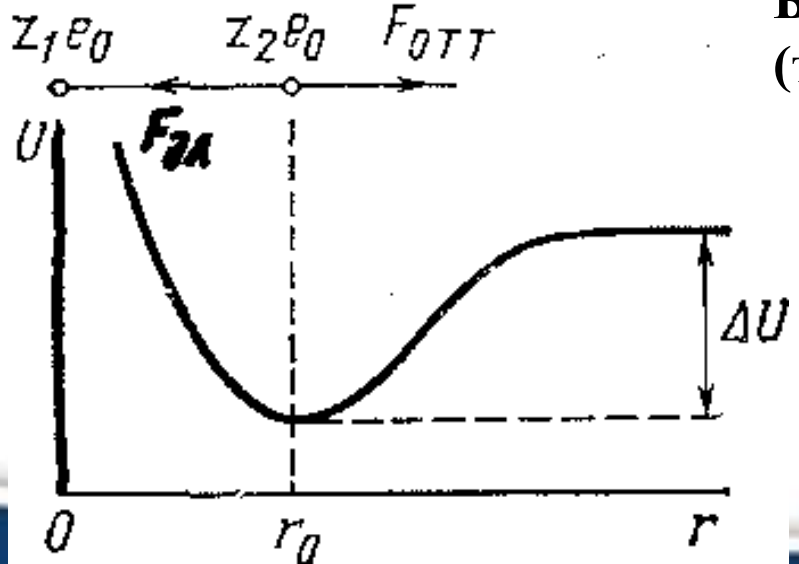
Кристалды тордың энергиясын есептеу үшін Борн моделі

Борн өз жұмысында ең алдымен кристалды тордың энергиясы туралы түсінік береді.

Кристалдық тордың энергиясы - бұл қатты қосылыстың бір грамм молын жоюға, яғни оның құрайтын иондарын вакуумда шексіз үлкен қашықтыққа сұйылтуға жұмсалуы керек жұмыс.

Бұл энергияны есептеу үшін біз М. Борн ұсынған модельді қолданамыз.

Абсолютті заряды z_1e_0 және z_2e_0 болатын және бір-бірінен r арақашықтықта орналасқан кристалдық тордың шетін құрайтын екі қарама-қарсы зарядталған иондарды қарастырайық (сурет).



Бұл иондар арасындағы электростатикалық өзара әрекеттесудің (тартылыс) күшін Кулон заңы бойынша анықтауға болады.

$$F_{эл} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \quad (1),$$

мұнда ε_0 - диэлектрлік тұрақты, $0{,}88542*10^{-11}$ Ф/м тең.

Суретте екі ионның өзара әрекеттесуінің потенциалдық энергиясының өзгерісі көрсетілген.

Борн моделін талдау

1. Суреттен бірінші ион r = 0 позициясында бекітілген деп санауға болады, ал $F_{эл}$ күші екінші ионға бірінші ионның бағытымен әсер етеді (сурет).
2. $F_{эл}$ күшінің бағыты r - осінің бағытына қарама-қарсы болғандықтан, $F_{эл}<0$ болады.
3. Сонымен қатар, иондарға F итеру күші әсер етеді, бұл электронды қабықтардың өзара әрекеттесуіне байланысты және иондардың бір-біріне шексіз жақындауына жол бермейді.
4. Бұл күштің бағыты r осінің бағытымен сәйкес келетіндіктен, $F_{ИТЕРУ}>0$. $F_{ИТЕРУ}$ күші келесі түрде ұсынылуы мүмкін:



$$F_{ОТТ} = \frac{B}{r^{n+1}} \quad (2),$$

мұндағы B және n тұрақтылар, және n > 1.

$r = \infty$

Борн моделіне сәйкес иондардың өзара әрекеттесу күшін (3) теңдеуімен көрсетуге болады:

$$F = F_{эл} + F_{ОТТ} = -\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}} \qquad (3)$$

Анықтама бойынша F = -dU / dr, мұндағы U - жүйенің потенциалдық энергиясы. Сондықтан F мәнін кристалдық тордағы иондар арасындағы тепе-теңдік қашықтықтан (r_0), $r = \infty$ -ге дейін интегралдай отырып, қарастырылып отырған екі ионның жойылуына сәйкес келетін потенциалдық энергияның ΔU өзгеруін шексіз үлкен қашықтықта табамыз (сурет):

$$\Delta U = -\int_{r_0}^{\infty}\left(-\frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} + \frac{B}{r^{n+1}}\right)dr = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} - \frac{B}{nr^n} \qquad (4)$$

Тұрақты B -ны (3) теңдеуіне сәйкес есептеуге болады, өйткені тепе-теңдікте күйінде $r = r_0$, F = 0. Сондықтан (4) теңдеуді келесі түрде жазуға болады:

$$\Delta U = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (5)$$

Бордың негізгі формуласын негіздеу

Кристалдық тордың энергиясын есептеу үшін Борнның негізгі формуласын алу үшін мыналарды ескеру қажет:

1. **Заттың молыіне есептелген кристалды тордың энергиясына көшу үшін ΔU-ны Авогадро N_A санына көбейту керек;**
2. **Барлық иондардың өзара әрекеттесуін ескеру қажет болды, бұл олардың тор көлемінде өзара орналасуымен анықталады;**
3. **Ол үшін Борн A түзету коэффициентін енгізеді - Маделунг тұрақтысы, ол қатардың қосындысы ретінде есептеледі және кристалды тордың түріне байланысты болады. Мысалы, натрий хлориді үшін a=1,7476.**
4. **Барлық болжамдарды ескере отырып, Борнның соңғы формуласы келесідей:**

$$\Delta G = N_A A \frac{z_1 z_2 e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (6)$$

Борн формуласын қалай қолдануға болады

1. **Барлық физикалық және химиялық сипаттамаларды әртүрлі анықтамалық кітаптардан алуға болады.**
2. **Рентгендік құрылымдық талдау кристалдардың геометриясын, А және r_0 параметрлерін анықтауға мүмкіндік береді. Тұрақты n әдетте кристалдардың сығылуы туралы мәліметтерден формула бойынша есептеледі:**

$$n = 1 + \frac{18 r_0^4}{\beta A e_0^2} \qquad (7),$$

мұнда β - сығылу коэффициенті.

3. NaCl үшін n = 7,5; басқа тұздар үшін n мәні 5-тен 12-ге дейін.

4. Маделунг тұрақтысы рентгендік құрылымдық талдау арқылы табылған.

(7) формула бойынша есептеу натрий хлориді үшін кристалдық тордың энергиясы

ΔG = 762 кДж / моль екенін көрсетеді. Басқа тұздар үшін бірдей маңызды мәндер алынады.

Күмән немесе дәлел !?

1. **Алынған тәжірибелік мәліметтер Аррениус теориясының дұрыстығына күмән туғызады:**
2. **Кристалл торындағы иондар арасындағы байланысты бұзу үшін заттардың кристалдық торларының энергиясына сәйкес келетін немесе осы шамалардан асатын маңызды күштер жұмсалуы керек.**
3. **Борнның жұмысы шешімдер саласындағы қосымша зерттеулерге серпін болды және ғалымдар, химиктер ғана емес, математиктер мен физиктер де айтарлықтай үлес қосты!**
4. **Борнның зерттеулерінің нәтижелері орыс химиктер мектебінің еріту процесіне деген көзқарастарының дұрыстығын растады.**
5. **Қарапайым тұздардың кристалдық торларының энергиясының жоғары құндылығы көптеген химиктердің зерттеулері арасында күмән тудырды!**

М. Борнның зерттеулері ерітінділер теориясының кейбір ережелерін қайта қарауға мәжбүр етті. Кейінірек, Борн моделінен басқа, Борн-Габердің термодинамикалық циклі кристалды тордың энергиясын есептеу үшін ұсынылды, оның мәні NaCl үшін келесі схемамен ұсынылуы мүмкін:

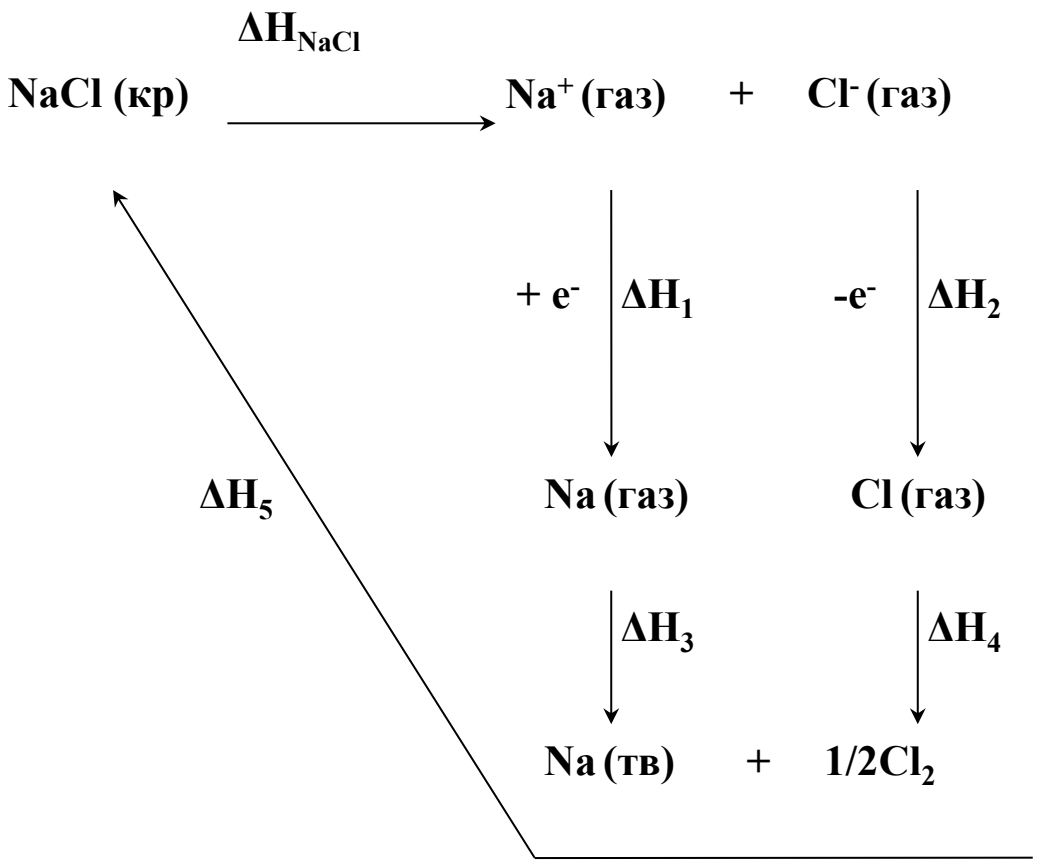


Схема. NaCl үшін термодинамикалық цикл

мұнда ΔH_{NaCl} - NaCl кристалл торының бұзылуының жылу эффектісі;

ΔH_1 - натрий ионизациясы;

ΔH_2 - хлор атомына электронның жақындау энергиясы.;

ΔH_3- натрий буларының конденсациясының жылу эффектісі;

ΔH_4 - хлор атомдарының рекомбинациясы реакциясының жылу эффектісі;

ΔH_5 - хлор ағынындағы натрийдің жануының жылу эффектісі.

Термодинамикалық циклде жылу эффектілері қалай анықталады?

1. Қатты натрийдің газ тәрізді хлор молекулаларымен әрекеттесуінің жылу эффектісі (ΔH_5) калориметриялық әдіспен эксперименталды түрде өлшенеді.
2. Натрий ΔH_3 сублимациясының жылуы калориметриялық түрде өлшенеді немесе натрий буларының қысымының температураға тәуелділігі негізінде есептеледі.
3. Хлор ΔH_4 -нің диссоциациялану энергиясы хлор атомдары мен хлор молекулалары арасындағы тепе-теңдік константасы бойынша есептеледі.
4. Натрий ΔH_1 иондану энергиясы спектрлік мәліметтерден есептеледі.
5. ΔH_2 электронды хлор атомына қосу энергиясы жанама түрде анықталады;



Термодинамикалық цикл әдісімен кристалдық тордың энергиясын қалай анықтауға болады?

1. Жылу эффектісін есептеп, Гесс заңын қолдана отырып жаза аласыз:

$$\Delta H_{NaCl} = - \left| \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \right|$$

және тұздың кристалдық торының бұзылу процесінің энтальпиясын есептеңіз.

2. Кристалдық тордың энергиясы Гиббс-Гельмгольц теңдеуімен анықталады:

$$\Delta G = \Delta H_1 - T\Delta S$$

3. Кристалдық тордың энергиясын анықтау үшін бүкіл цикл абсолютті нөлдік температурада жүргізілуі керек, өйткені осы жағдайларда энтальпияның өзгерісі изобарлық потенциалдың өзгеруіне тең болады.

4. Кристалдық тордың энергиясын дәл анықтау үшін энтропияның өзгеруі туралы мәліметтер қажет.

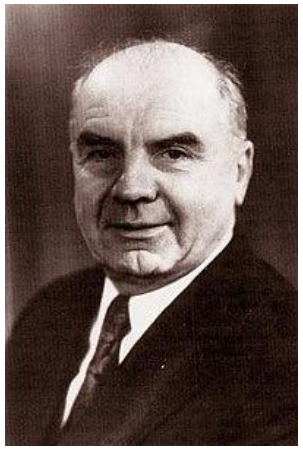
Кристалдық торлардың энергиясын анықтаудың басқа әдістері

Термодинамикалық әдіспен есептелген заттардың кристалдық торларының энергиясы иондардың пайда болуы едәуір энергия жұмсауды талап етеді және Аррениус теориясының қарсыластарының пікірлері өте орынды болды.

А.F. Капустинский және К.Б. Яцимирский көптеген химиялық қосылыстар үшін кристалдық тордың энергиясын есептеудің басқа әдістерін жасады.



А.Ф. Капустинский



К.Б. Яцимирский

Яцимирскийдің айтуынша, күрделі тұздың торлы энергиясы - қатты тұздың кристалл сияқты иондардан тұратын иондық газға ауысуы кезіндегі энтальпияның өзгеруі.

Осы анықтамадан

$$U_{KA} = -\Delta H^0_{KA} + \Delta H^0_{K+} + \Delta H^0_{A-}$$

где $-\Delta H^0_{KA}, \Delta H^0_{K+}$ **и** ΔH^0_{A-} **– сәйкесінше, кристалды тұздың, катион газының және анион газының түзілу жылуы.**

(1) теңдеуіне сәйкес есептелген кристалдық тордың энергиясы Яцимирский «тәжірибелік» деп атайды, өйткені бұл жағдайда ΔH-ге қатысты эксперименттік мәліметтер иондардың пайда болу жылуын анықтау үшін жиі қолданылады.

Капустинский кристалдық тордың энергиясын есептеудің басқа әдісін ұсынды.

Есептеулерге қажет кристалдық тордың энергиясы Капустинский теңдеуін пайдаланып есептеледі

$$U_{KA} = 287{,}2\frac{\nu Z_K Z_A}{r_K + r_A}\left[1 - \frac{0{,}345}{r_K + r_A} + 0{,}0087(r_K + r_A)\right] \qquad (2)$$



А.Ф. Капустинский

ν - берілген тұздың молекуласын құрайтын иондар саны

Z_K Z_A **- ион заряды;**

r_K r_A **- ион радиусы**

Яцимирский Капустинский теңдеуі бойынша сілтілі метал галогенитерін есептеу қателіктері 1% аспайды деп санайды.

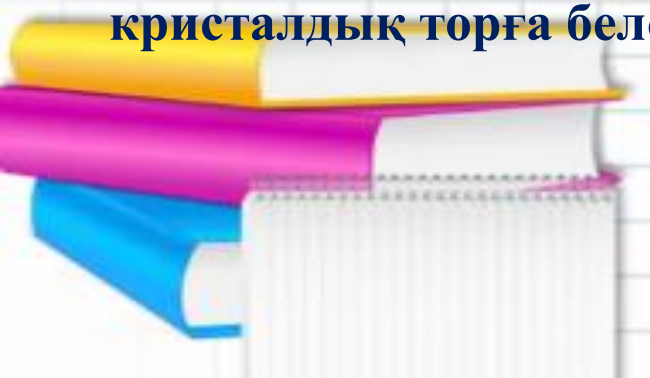
Кристалдық тордың энергиясын Фаянс теңдеуінің көмегімен де есептеуге болады.

$$U_{KA} = H_{K^+} + H_{A^-} - L_{еру} \qquad (3)$$

H_{K+} H_{A-} **тұз торын құрайтын иондардың гидратация жылуы;**

$L_{еру}$ **- нөлдік иондық күштегі тұздың еру жылуы.**

1. **Капустиндік теңдеу бойынша тұздардың кристалдық торының энергиясын есептеу үшін иондардың радиусы туралы мәліметтер болуы керек.**
2. **Яцимирский мен Капустинский бұл үшін құрылымдық мәліметтерден табылған радиустарды қолданды, ал егер олар белгісіз болса, онда Капустин енгізген иондардың термохимиялық радиустарын пайдаланды.**
3. **Яцимирскийдің анықтамасы бойынша: «термохимиялық радиус - берілген ионды тұзды кристалдық торға белсенді түрде алмастыратын гипотетикалық сфералық ионның радиусы».**



4. Сфералық ион үшін термохимиялық және кристаллохимиялық ион радиустарының арасында ешқандай айырмашылық жоқ.

Пайдаланылған дереккөздер тізімі

1. Оспанов Х.Қ., Қамысбаев Д.Х., Абланова Е.Х., Шабикова Г.Х. Физикалық химия. - Өскемен: ШҚМУ баспасы, 1997. - 575 с.
2. Ә. Қ.Оспанова., Г.А. Сейлханова Химиялық кинетика және электрохимия. – Алматы,2006, 2010. 2-ші басылым. – 200 б.
3. Ә.Қ. Оспанова., Г.А. Сейлханова Физикалық химияның таңдаулы тараулары. – Алматы, 2011 ж. – 149 б.
4. Шабикова Г.Х., Оспанова А.К., Ашимхан Н.С. Физикалық химия бойынша есептер мен мысал есептер. – Алматы: КазНУ, 2013. – 272
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос С, 2006. – 672 с.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства элдектролитов. М. 1984.
7. Г.Х. Шабикова, Л.И. Сыздыкова Современное состояние теории сольватации и растворения. Алматы.2010.
8. **Интернет-ресурстары**

Назарларыңызға рахмет!

