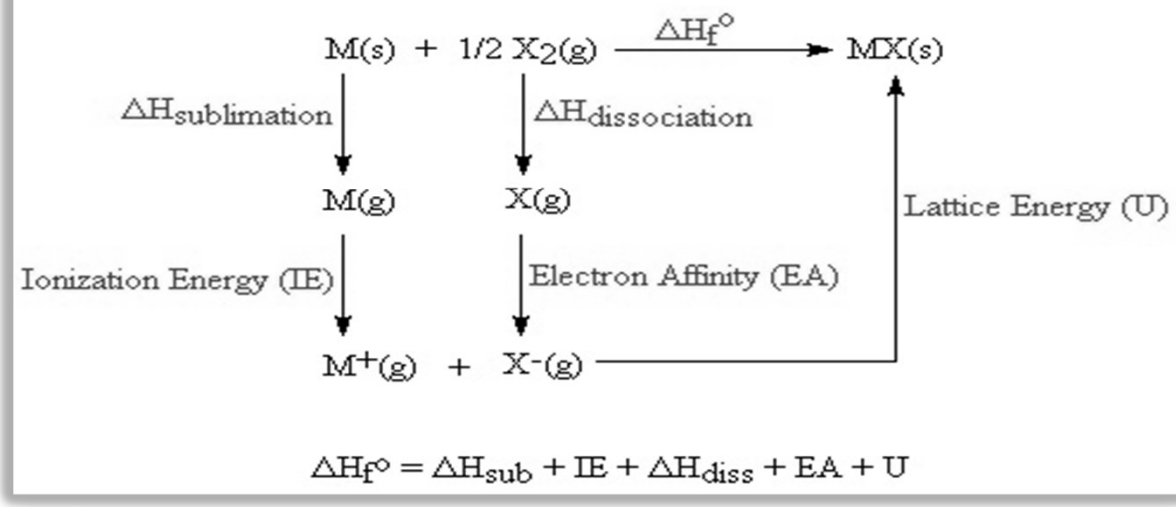
المركبات الايونية

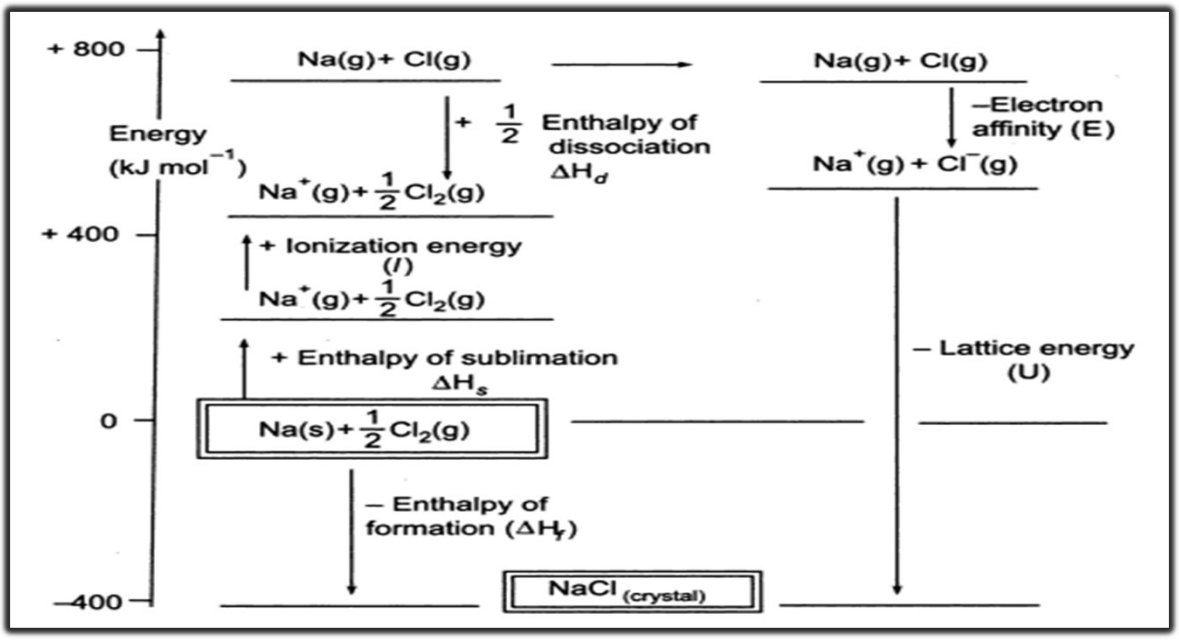
طاقة الشبكة البلورية

اعداد
أ.م.د. نهى حسين مزهر

Born - Haber Cycle



$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{sub} + IE + \Delta H_{diss} + EA + U$$



طاقة الشبكة البلورية

طاقة الشبكة البلورية : هي الطاقة اللازمة لفصل أيونات (١ مول) من المركب الايوني .

*** تزداد طاقة الشبكة البلورية بزيادة قوة التجاذب .**

عوامل تؤثر على طاقة الشبكة البلورية :

١ _ مقدار شحنة الايون
فالطاقة التي تتكون من أيونات كبيرة الشحنة أكبر من طاقة الايونات ذات الشحنة الأقل
٢ _ حجم الايونات المرتبطة معا
فان الايونات صغيرة الحجم تكون قوى تجاذب كبيرة وطاقة شبكة بلورية كبيرة

ناقشنا فيما سبق أهمية وجود تركيب إلكترونى ثابت فى غلاف الطاقة الخـــارجى لتكوين الأيون الثابت لكن العامل الأكثر أهمية من ذلك هو ميل المركب موضع الإختيـــار وموافقته من ناحية الطاقة وطبقا لقانون الديناميكا الحرارية، إذا كان المركـــب المتكـــون منتج الحرارة أى Exothermic ويحتوى على كمية عالية من حرارة التكوين فإن هـــذا المركب سيكون ثابتا. ويمكن حساب طاقة تكوين المركبات الأيونية بتطبيق دائرة بورن– هابر Born Haber cycleالمبنية على الإفتراض بأن البلورة الأيونية قد يتم تكوينها إما بالتوليف المباشر للعناصر المكونة لها، أو بواسطة عملية بديلة فيها تتبخر المواد المتفاعلة وتتحول الذرات فى صورتها الغازية الى أيونات ثم تتحد الأيونات فى صورتها الغازيـــة مكونة نواتج التفاعل. ويمكن توضيح ذلك بمثال:

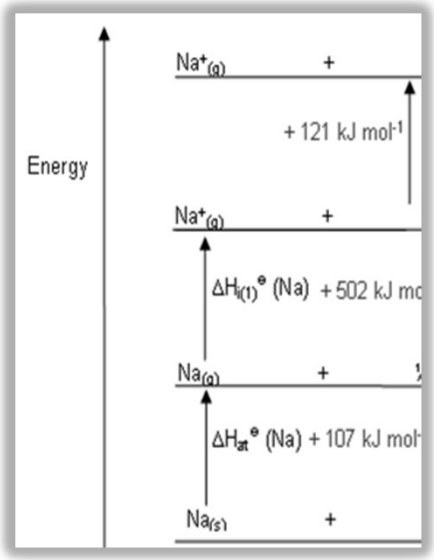
يتكون كلوريد الصوديوم من تفاعل الصوديوم مع الكلور على النحو التالى:

حرارة تكوين Q بلورة كلوريد الصوديوم المحسوبة تجريبيا من قوانين الـــديناميكا الحرارية تساوى –98.2 كيلو كالورى/ جرام جزيئى.وطبقا لـــدائرة بـــورن هـــابر تـــتم خطوات تكوين بلورة كلوريد الصوديوم على النحو التالى:

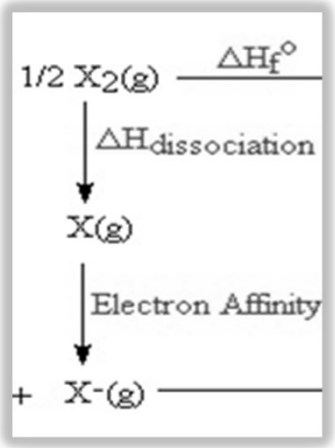
$$Na(s) \xrightarrow[\Delta H_s]{sublimation} Na(g)$$

$$\frac{1}{2}Cl_2 \xrightarrow[\frac{1}{2}\Delta H_d]{dissociation} Cl(g)$$

1- يتحول معدن الصوديوم وذراته إلى الحالة الغازية، يلزم ذلك طاقـــة تـــسمى بطاقـــة التسامى ويرمز لها بالرمز S وفى هذه الحالة تساوى 26 كيلو كالورى/ جـــرام ذرى من الصوديوم فى الحالة الغازية.



2- يزال إلكترون التكافؤ (الخارجى) من ذرة الصوديوم ويتكون أيون فى حالته الغازية. الطاقة اللازمة لذلك تسمى بجهد التأين ويرمز له بالرمز I ويساوى فى هذه الحالة 119.1 كيلو كالورى.



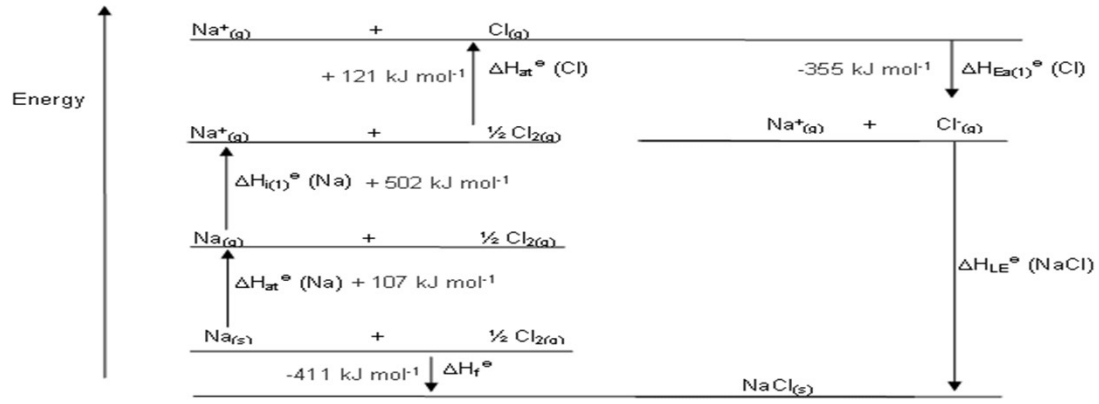
3- تتفكك جزيئات الكلور إلى ذرات فى حالة غازية. يلزم لذلك طاقة تسمى بطاقة التفكك dissociation energy ويرمز لها بالرمز D. تكون جرام جزئى واحد من كلوريد الصوديوم يتضمن جرام ذرى واحد من الكلور فأن طاقة التفكك فى هذه الحالة تساوى D/2 أى 29 كيلو كالورى.

$$Cl(g)\ v \xrightarrow[Addition\ of\ electrons - E]{Electron\ affinity} Cl^-(g)$$

4- يضاف إلكترون لكل ذرة من ذرات الكلورين فى الحالة الغازية ويتكون أيون الكلور.فى هذه الخطوة تنفرد كمية من الطاقة تسمى بطاقة الميل الإلكترونى Electron affinity ويرمز لها بالرمز Ea و الطاقة المتحررة لكل جرام ذرى من الكلورين تساوى 91 كيلو كالورى.

5- فى الخطوة الأخيرة، يتم تكون مركب كلوريد الصوديوم الصلب من الأيونات فى حالتها الغازية هذه الخطوة مصحوبة بإنفراد كمية من الطاقة تسمى بطاقة التشبك البلورى Lattic energy ويرمز لها بالرمز U_D وفى حالتنا هذه بتساوى 181.3 كيلو كالورى.

$$Q = (S + I) + (D - E_a) - U_D$$



معنى ذلك أن العملية منتجة للطاقة حيث حرارة التكوين هى -98 كيلو كالورى/ جرام جزيئى من كلوريد الصوديوم ولذا يتكون المركب الأيونى طالما أن العملية منتجة للطاقة وليس مستهلكة لها.

ويلاحظ فى دائرة بورن هابر أهمية كل من جهد التأين و الميل للإرتباط بالإلكترونات التشبك البلورى للمركب الناتج. فإذا كان جهد التأين للعنصر صغيرا نسبيا، و الميل لارتباط الإلكترونات للعنصر الثانى و طاقة التشبك البلورى للمركب الناتج عالية عندئذ تكون حرارة التكون كبيرة. وهذه الظروف ملائمة تماما لتكوين المركب الأيونى.

طاقة الشبكة البلورية Lactice energy

يمكن تعريف التشبك البلورى فى البلورات الأيونية بأنهـا الـنقص فـى الطاقـة المصاحبة لعملية جلب الأيونات.وبمعنى أخر هى كمية الطاقة المنفردة نتيجة جمع عـدد كبير من الأيونات الموجبة والسالبة فى حالتها الغازية و اللازمة لتكوين جـزئ جرامـى واحد من المركب الأيونى. ويرمز لها بالرمز U_D ويمكن الحصول على القيمة النظريـة لطاقة التشبك البلورى بتطبيق العلاقات التالية:

$$U_0 = \frac{e^2 z^2 NA(I - n^{-1})}{r_o}$$

حيث U_0 طاقة التشبك البلورى

Z العامل المشترك لأقصى تكافؤ الأيونين المكونان للبلور

e شحنة الإلكترون ، N عدد افوجادرو

r_o مسافة التوازن الداخلية ما بين الأيونات

n ثابت يسمى Born expent و يساوى تسعة لمعظم البلورات (= 9).

A ثابت يسمى مدلينج Madelung

طاقة التشبك البلورى تساوى كمية طاقة التفكك البلورى وتختلف عنها فى العلامة، وبزيادة طاقة التشبك البلورى عدديا تزداد القيمة العددية للطاقة اللازمة لتحطيم البلـورة إلى مكوناتها من الأيونات (طاقة التفكك).

مما سبق يمكن تلخيص العوامل التى تشجع على سهولة تكوين الأيونات بما يسمى بقوانين فاجان Fajan's Rule الخاصة بسهولة تكوين الأيونات وهى:

1- إذا كان الكاتيون المتكون ذى حجم كبير.

2- إذا كان الأيون المتكون ذى حجم صغير

3- الشحنة على أى من الأيون والكاتيون صغيرة.

4- إذا كان للأيونات المتكونة تركيب الكترونى ثابت، وهو المميز للغازات الخاملة.

$\Delta H_f^\circ (NaCl) = \Delta H_{at}^\circ (Na) + \Delta H_{i(1)}^\circ (Na) + \Delta H_{at}^\circ (Cl) + \Delta H_{EA(1)}^\circ (Cl) + \Delta H_{LE}^\circ (NaCl)$

Rearranging gives:

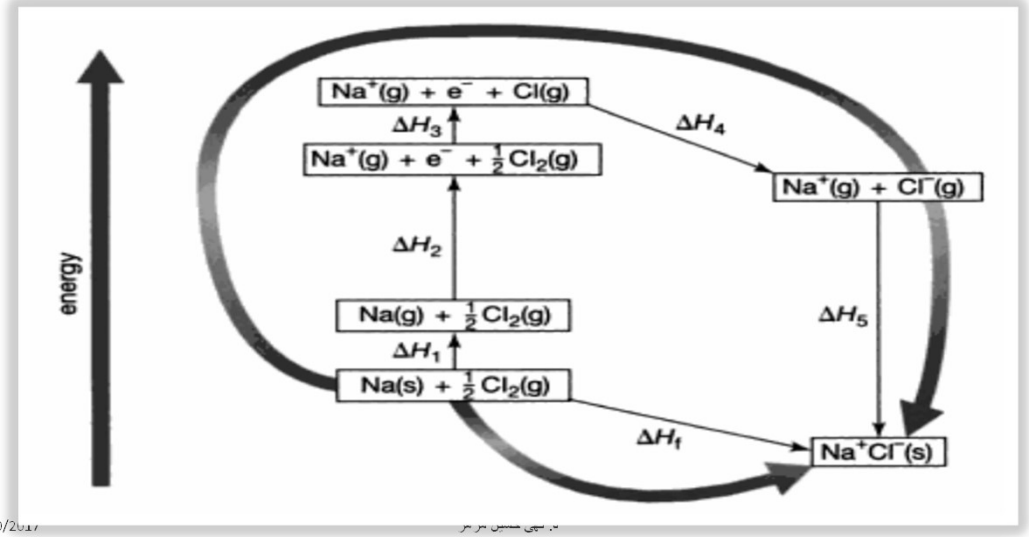
$\Delta H_{LE}^\circ (NaCl) = \Delta H_f^\circ (NaCl) - \Delta H_{at}^\circ (Na) - \Delta H_{i(1)}^\circ (Na) - \Delta H_{at}^\circ (Cl) - \Delta H_{EA(1)}^\circ (Cl)$

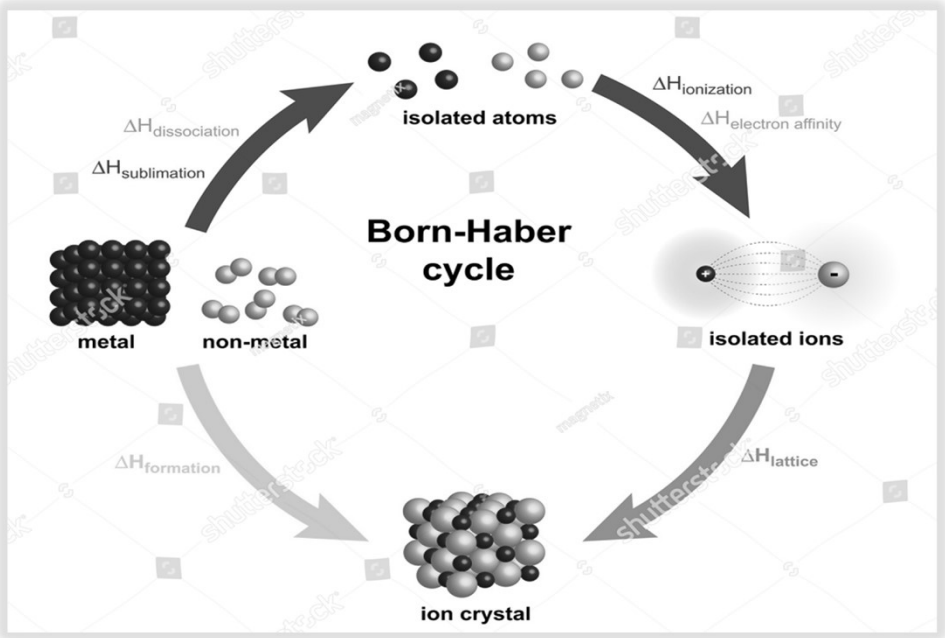
Substituting in the values:

$\Delta H_{LE}^\circ (NaCl) = (-411) - (107) - (502) - (121) - (-355)$

$= -786 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$-\Delta H_f = \Delta H_s + I + \frac{1}{2}\Delta H_d - E - U$$





Thank you