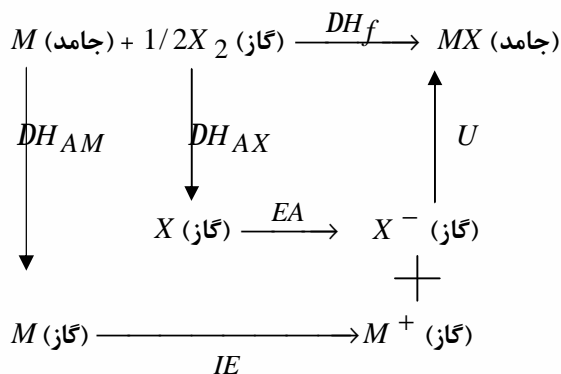


تعیین انرژی شبکه بلوری با استفاده از چرخه بورن - هابر

چون معمولاً روش تجربی مستقیمی برای اندازه‌گیری انرژی شبکه‌ای وجود ندارد، روش محاسبه این انرژی برای ترکیبات یونی اهمیت بسیاری می‌یابد. اما مقداری انرژی شبکه‌ای با استفاده از داده‌های تجربی معین و با استفاده از چرخه "بورن - هابر"، که اکنون به بحث درباره آن خواهیم پرداخت، قابل اندازه‌گیری است. طبق قانون هس، آنتالپی یک واکنش، چه آن واکنش طی یک مرحله انجام شود یا چند مرحله‌ای باشد، مقدار یکسانی است. این نتیجه‌ای است که از قانون اول ترمودینامیک (اصل بقای انرژی) گرفته می‌شود. "بورن" و "هابر" قانون هس را در مورد آنتالپی تشکیل (DH_f) جامدات یونی، مورد استفاده قرار دادند. چرخه "بورن - هابر" برای تشکیل یک بلور یونی از عناصر مربوطه (فلز M و غیرفلز X) به ساده‌ترین شکل خود به صورت زیر نشان داده می‌شود:



طبق قانون هس:

$$DH_f = DH_{AM} + DH_{AX} + IE + EA + U$$

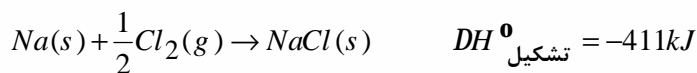
(آنتالپی تشکیل)

جمله‌های DH_{AM} و DH_{AX} و U بترتیب آنتالپی‌های اتمی شدن فلز و غیرفلز و انرژی شبکه

بلوری است. IE انرژی یونیزاسیون فلز M و EA الکترونخواهی غیرفلز X است. برای غیرفلزات دو اتمی

گازی، DH_{AX} برابر با آنتالپی تفکیک مولکول دو اتمی است (DH_d). در فلزاتی که به شکل گاز یک اتمی تبخیر می‌شوند، DH_{AM} برابر آنتالپی تصعید (DH_s) است. اگر تصعید منجر به تشکیل مولکول دو اتمی شود، آنتالپی تفکیک مولکول دو اتمی را نیز باید در نظر بگیریم. برای روشن شدن مطلب به مثال زیر توجه کنید:

می‌دانیم تغییر آنتالپی تولید یک مول $NaCl(s)$ در یک مرحله از $Na(s)$ و $Cl_2(g)$ ، آنتالپی تشکیل این ترکیب است.



می‌توانیم تولید یک مول $NaCl(s)$ را از $Na(s)$ و $Cl_2(g)$ در چند مرحله تصور کنیم. جمع جبری مقادیر ΔH در این مراحل باید بر اساس قانون هس برابر آنتالپی تشکیل $NaCl(s)$ ، که مقدار DH واکنش در یک مرحله است، باشد. مراحل مزبور به قرار زیر است:

1. فلز سدیم بلورین تصعید می‌شود و به اتمهای گازی سدیم تبدیل می‌گردد. در این عمل

برای هر مول Na ، 108 KJ انرژی جذب می‌شود (انرژی تصعید سدیم)

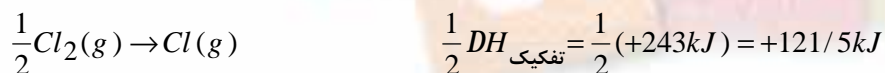


2. نیم مول از مولکولهای Cl_2 گازی، تفکیک می‌شود و به یک مول اتم Cl گازی تبدیل

می‌گردد. آنتالپی تفکیک $Cl_2(g)$ ، که انرژی پیوندی $Cl - Cl$ نیز نامیده می‌شود، برابر

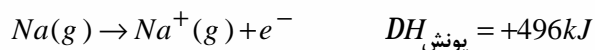
$+243kJ$ برای هر مول Cl_2 است. از آنجا که تنها نیم مول Cl_2 در این عمل مورد نیاز

است انرژی تفکیک نیز نصف می‌شود.



3 اتمهای سدیم گازی، یونیده می‌شوند و به یونهای سدیم گازی تبدیل می‌گردند. مقدار

انرژی لازم همان انرژی اولین یونش سدیم است.



4 اتمهای کلر گازی، الکترون می‌گیرند و به یونهای کلرید گازی تبدیل می‌شوند. تغییر

آنتالپی برای هر مول $Cl(g)$ برابر اولین الکترونخواهی کلر است. در این فرآیند انرژی

آزاد می‌شود.



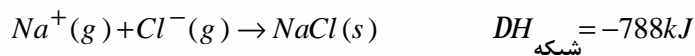
این اولین مرحله‌ای است که در آن انرژی آزاد می‌شود. اما انرژی آزاد شده، انرژیهای

مورد نیاز مراحل پیشین را تأمین نمی‌کند.

5 در آخرین مرحله، یونهای گازی به صورت یک مول بلور سدیم کلرید متراکم می‌شوند.

تغییر آنتالپی این عمل، یعنی انرژی شبکه $NaCl(s)$ برابر $-788kJ/mol$ است که نشانه

آزاد شدن انرژی است.

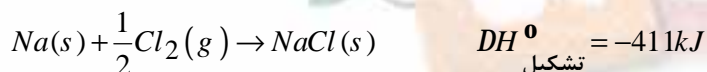


روشن است که بیشتر انرژی آزاد شده در کل واکنش از این مرحله ناشی می‌شود. یعنی این

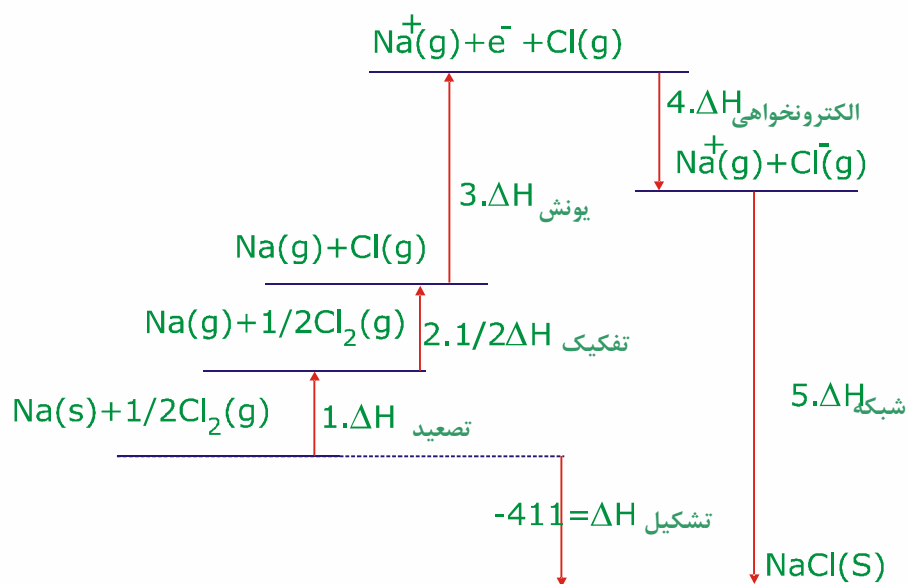
مرحله است که زمینه انجام این فرایند را از نظر انرژی مساعد می‌کند.

اگر معادلات گرمایشیمیایی مراحل 1 تا 5 را جمع کنیم، نتیجه عبارت از معادله آنتالپی تشکیل

$NaCl(s)$ خواهد بود:



بنابراین چرخه بالا را می‌توان به روش زیر کنترل کرد: (مطابق شکل زیر)



$$\Delta H_{\text{تشکیل}}^{\circ} = \Delta H_{\text{تصعید}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{تفکیک}} + \Delta H_{\text{یونش}} + \Delta H_{\text{الکترونخواهی}} + \Delta H_{\text{شبکه}}$$

$$\Delta H_{\text{تشکیل}}^{\circ} = +108\text{KJ} + 122\text{KJ} + 496\text{KJ} - 349\text{KJ} - 788\text{KJ} = -411\text{KJ}$$

جدول زیر مقادیر تجربی (با استفاده از چرخه بورن - هابر) و محاسبه‌ای انرژی شبکه‌ای را برای

هالیدهای قلیایی نشان می‌دهد.



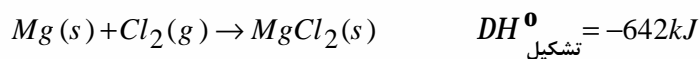
مقادیر انرژی شبکه‌ای تجربی و محاسبه‌ای هالیدهای قلیایی (بر حسب $K \text{ cal/mole}$)

نمک	مقادیر تجربی	مقادیر محاسبه‌ای
<i>LiF</i>	247/2	240/8
<i>LiCl</i>	200/8	193/9
<i>LiBr</i>	186/7	183/1
<i>LiI</i>	171/7	169/3
<i>NaF</i>	218/5	215/6
<i>NaCl</i>	184/1	180/5
<i>NaBr</i>	174/1	171/8
<i>NaI</i>	162/7	158/5
<i>KF</i>	194/1	190/6
<i>KCl</i>	167/6	164/3
<i>KBr</i>	160/4	157/7
<i>KI</i>	151/1	148/9
<i>RbF</i>	186/5	181/9
<i>RbCl</i>	163/1	158/1
<i>RbBr</i>	156/3	152/1
<i>RbI</i>	147/4	144/0
<i>CsF</i>	177/8	172/8
<i>CsCl</i>	150/5	148/8
<i>CsBr</i>	146/4	143/3
<i>CsI</i>	139/7	135/8

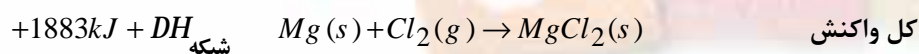
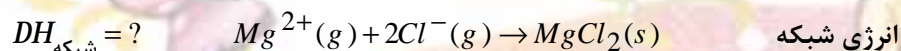
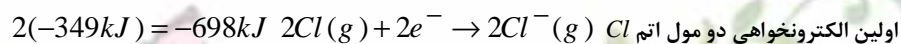
مثال.

انرژی شبکه $MgCl_2(s)$ را محاسبه کنید. آنتالپی تصعید منیزیم $150kJ/mol$ ، انرژی اولین یونش آن $+738kJ/mol$ و انرژی دومین یونش آن $+1450kJ/mol$ است. انرژی تفکیک کلر، $+243kJ$ برای هر مول $Cl_2(g)$ و اولین الکترونخواهی آن $-349kJ$ برای هر مول اتم $Cl(g)$ است. آنتالپی تشکیل $MgCl_2(s)$ ، $-642kJ/mol$ است.

حل. جمع جبری معادلات گرمایشیمیایی مراحل چرخه، باید معادله گرمایشیمیایی برای آنتالپی تشکیل یک مول $MgCl_2(s)$ را بدست دهد.



DH	معادله شیمیایی	شرح مرحله
+150kJ	$Mg(s) \rightarrow Mg(g)$	تصعید Mg
+738kJ	$Mg(g) \rightarrow Mg^{+}(g) + e^{-}$	انرژی اولین یونش Mg
+1450kJ	$Mg^{+}(g) \rightarrow Mg^{2+}(g) + e^{-}$	انرژی دومین یونش Mg
+243kJ	$Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$	انرژی تفکیک Cl_2



انرژی کل واکنش باید برابر انرژی تشکیل $MgCl_2(s)$ باشد. بنابراین،

$$+1883kJ + DH_{\text{شبكة}} = -642kJ$$

$$DH_{\text{شبكة}} = -2525kJ$$

انرژی شبکه $MgCl_2(s)$ برابر -2525 kJ/mol است.

همانطور که گفتیم چرخه "بورن - هابر" برای محاسبه مقدار هر یک از مراحل، در صورتی که

مقادیر سایر عبارات مشخص باشد، بکار می‌رود. معمولاً DH_d, IE, DH_s, DH_f معلومند. اندازه‌گیری

مستقیم الکترونیخواهی (EA) مشکل است و فقط برای هالوژنها با دقت کافی امکان‌پذیر است. در

مواردی که الکترونیخواهی معلوم باشد، با استفاده از این چرخه، انرژی شبکه‌ای (U) بدست می‌آید برای

مثال مقدار محاسبه شده انرژی شبکه‌ای برای $NaCl$ برابر $7/94 \text{ eV}$ است و مقداری که از چرخه بورن -

هابر برای این ترکیب بدست می‌آید، برابر $7/86 \text{ eV}$ است. اختلاف فقط معادل 1% است.

چون این مقایسه نشان می‌دهد که انرژی شبکه‌ای محاسبه شده از روابط به قدر کافی دقیق

است، می‌توانیم مقادیر محاسبه شده انرژی شبکه‌ای را، با استفاده از چرخه بورن - هابر، برای محاسبه

الکترونیخواهی بکار ببریم.

به عنوان مثال صرف‌نظر از دلایل دیگر، لاقبل به دلیل گرماخواهی خیلی زیاد فرآیند اضافه شدن

الکترونها به اکسیژن، اندازه‌گیری مستقیم الکترونیخواهی این عنصر دشوار است. اما مقدار الکترونیخواهی

این عنصر با استفاده از چرخه بورن - هابر در مورد اکسیدهای یونی مختلف به آسانی قابل محاسبه

است.

چرخه بورن- هابر همچنین به عنوان وسیله‌ای برای نشان دادن علت پایداری ترکیبات یونی

مختلف، با ارزش است. برای مثال علیرغم گرماخواه بودن تشکیل یونهای Mg^{2+} ، O^{2-} و انرژی قابل

ملاحظه‌ای که برای تصعید (جامد) Mg و تفکیک (گاز) O_2 لازم است، می‌توانیم با استفاده از چرخه

"بورن - هابر"، پایداری MgO را به عنوان ترکیب یونی پایدار توجیه کنیم. دلیل این پایداری، زیاد بودن

انرژی شبکه‌ای بلوری MgO و در نتیجه منفی بودن ΔH_f (یعنی گرمازا بودن واکنش تشکیل MgO)

است. انرژی شبکه‌ای این ترکیب به اندازه‌ای زیاد است که حتی بیشتر از مقداری است که برای خنثی

کردن عوامل مخالف (گرماخواه بودن تشکیل یونها و ...) لازم است.

همچنین با استفاده از چرخه "بورن- هابر" می‌توان علت وجود یا عدم بعضی از ترکیبات را توجیه

کرد. برای مثال ترکیب فرضی سدیم دی کلرید $NaCl_2$ که از یونهای Na^{2+} ، Cl^{-} تشکیل شده است را

در نظر بگیرید. چون در این ترکیب بار روی یون سدیم 2+ است انتظار می‌رود که مقدار انرژی شبکه‌ای

بطور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از انرژی شبکه‌ای $NaCl$ باشد و در نتیجه سبب پایداری ترکیب شود. اما اگر

تمام عبارات چرخه بورن- هابر را مشخص کنیم، مشاهده می‌شود که انرژی لازم برای یونیزه شدن

سدیم به Na^{2+} به قدری زیاد است که انرژی شبکه‌ای که آزاد می‌شود کمتر از انرژی لازم برای این

یونیزه شدن است. با فرض اینکه مسافت بین هسته‌ای $NaCl_2$ مثل $NaCl$ باشد و نیز با توجه به اینکه

این ترکیب ممکن است به شکل ساختمان فلئوریت متبلور شده باشد. انرژی شبکه این

ترکیب $U_0 = -515Kcal / mole$ خواهد بود. حال با استفاده از چرخه بورن- هابر، می‌توانیم آنتالپی

تشکیل این ترکیب را بدست آوریم:

$$U_0 = -515$$

$$DH_{ANa} = +26$$

$$IE_1 = +118$$

$$IE_2 = +1090$$

$$2EA = -167$$

$$DH_{ACl} = +59$$

$$DH_f = 611 \text{ K cal/mole}$$

اگرچه با فرضهایی که کردیم ممکن است انرژی شبکه‌ای بدست آمده به میزان 10% تا 20% با مقدار واقعی فرق داشته باشد، ولی میزان این اختلاف نمی‌تواند 100% یا 600 Kcal/mol باشد. بنابراین علت عدم وجود NaCl_2 روشن می‌شود، همانطور که محاسبه نشان می‌دهد، انرژی شبکه‌ای بیشتر NaCl_2 ، که ناشی از وجود یون سدیم با دو بار مثبت (Na^{+2}) در شبکه بلوری است، برای جبران انرژی یونیزاسیون خیلی زیاد دومین الکترون سدیم کافی نیست. در نتیجه واکنش تشکیل این ترکیب بسیار گرماخواه است و به همین دلیل نیز این ترکیب در شرایط عادی نمی‌تواند وجود داشته باشد.

در بررسی حالت‌های اکسیداسیون پایین فلزات با مسئله دیگری مواجه می‌شویم. به عنوان مثال ترکیب CaF_2 پایدار است، ولی ترکیب CaF پایدار نیست. چرا؟ با فرض اینکه ساختمان بلوری CaF مانند KF ، و فاصله بین هسته‌ای نیز مانند KF باشد، انرژی شبکه‌ای این ترکیب را محاسبه کرده‌اند. انرژی شبکه‌ای محاسبه شده برای CaF ، $U = -190 \text{ K cal/mol}$ می‌شود.

جملات دیگر چرخه بورن - هابر را زیر U_0 می نویسیم:

$$U_0 = -190 \text{ K cal/mole}$$

$$DH_{ACa} = +48$$

$$IE = +141$$

$$EA = -80$$

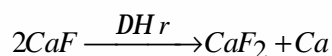
$$DH_{AF} = +19$$

$$DH_f = -62 \text{ K cal/mole}$$

این مقدار آنتالپی تشکیل (-62 Kcal/mole) مقدار بزرگی نیست و تقریباً برابر آنتالپی تشکیل

LiI است، لذا نمی تواند دلیل تشکیل نشدن CaF باشد. اما علت اینکه چرا CaF وجود ندارد اینست که

حتی اگر بتوانیم آن را تهیه کنیم، خود به خود و با آزاد کردن انرژی زیاد به Ca و CaF_2 تبدیل می شود:



$$2DH_f = -124 \quad DH_f = -297 \quad DH_f = 0 \quad \text{KCal / mol}$$

$$DH_r = -297 - (-124) = -297 + 124 = -173 \quad \text{KCal / mol}$$

پس بطور خلاصه، چرخه بورن - هابر، اطلاعات جالبی در مورد میزان پایداری ترکیبات، در اختیار

ما می گذارد و مهمتر اینکه مثالی از کاربرد روشهای ترمودینامیک در شیمی معدنی است.

