

## 19. КЛАСИЧЕСКА МАКРОСКОПИЧНА ТЕОРИЯ НА КРИСТАЛИТЕ С ЙОННА ВРЪЗКА

### 1. Енергия на връзката

$U$  - Разлика между енергията на свързаното състояние на съвкупност от частици и енергията на състоянието, при което частиците са безкрайно отдалечени една от друга.

$|U|$  - работата за разпадането на системата на съставлящите я частици.

$U < 0$ , тъй като при образуване на свързано състояние се отделя енергия  $\equiv$  енергията, необходима, за да се раздели кристалът на отделни йони, безкрайно отдалечени един от друг.

**Основната задача** на класическата теория на йонните кристали е намирането на енергията на връзката (Борн, Хабер, Ланде, Маделунг, Евалд, Фаяне и др.).

Исторически тя подготвя създаването на квантовата теория.

Разглеждаме кристала на NaCl като съставен от неподвижни йони.

Енергията на взаимодействие между  $i$ -тия и  $j$ -тия йон от КР е:

$$W_{ij} = \frac{B}{r_{ij}^n} \mp \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} \quad (1)$$

$\mp \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$  – кулонова потенциална енергия на взаимодействие;

знак: + при едноименни йони; - при разноименни йони;  $q$  – заряд;  $r_{ij}$  – разстояние;

$\frac{B}{r_{ij}^n}$  – потенциална енергия на взаимодействие между два йона, в следствие Борновите сили

на отблъскване;  $B$  – константа на Борн;  $n$  – се определя експериментално.

$\frac{B}{r_{ij}^n}$  не се обяснява класически и бързо намалява с  $r_{ij}$ . Вместо  $B$  се изчислява  $BA_n$ , като се

въвежда равновестно разстояние -  $a_0$

Пълната енергия на  $i$ -тия йон, вследствие на взаимодействието му с всички останали йони от КР е:

$$W_i = \sum_j^{(i)} W_{ij} \quad (2)$$

Знакът  $(i)$  при сумирането означава сумиране по  $j \neq i$ .

Т.к. сумата е бързо сходяща,  $W_i$  не зависи от заряда на йона (+ или -) и не зависи от положението на йона (дали е на повърхността на кристала или не).

Пълната енергия на кристала  $U$  (ако се пренебрегнат повърхностните ефекти), съставен от  $2N$  йона или  $N$  молекули е:

$$U = N \cdot W_i = N \cdot W \quad (3)$$

Фигурира  $N$ , а не  $2N$ , т.к. при пресмятане на  $U$ , всяка йонна двойка трябва да бъде отчетена само 1 път.

Представяме:

$$r_{ij} = p_{ij} \cdot a \quad (4)$$

$p_{ij}$  - числа, зависещи от типа КР;  $a$  - най-късо разстояние между съседни йони.

За всеки йон на NaCl:

$p_{ij} = 1$  : за 6 най-близки противоположни по знак йони,

$p_{ij} = \sqrt{2}$  : за следващите 12 едноименни йони,

$p_{ij} = \sqrt{3}$  : за следващите 8 разноименни йони и т.н..

Записваме:

$$W = \frac{B \cdot A_n}{a^n} - \frac{\alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot a} \quad (5)$$

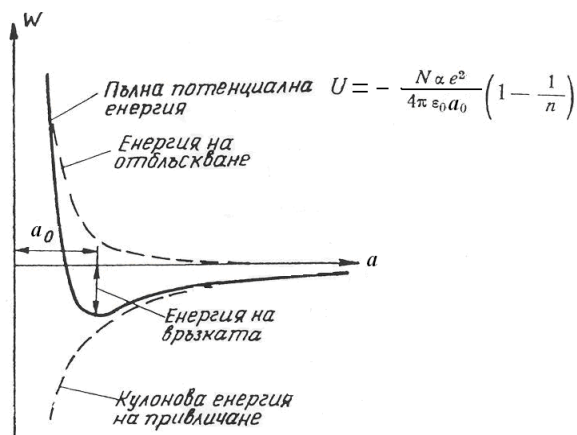
$$A_n = \sum_j' p_{ij}^{-n} \quad (6)$$

Това е бързо сходящ ред, т.к.  $n_{NaCl} \sim 10$ .

$$\alpha = \sum_j' (\pm p_{ij}^{-1}) \quad (7)$$

Това е бавно сходящ ред,  $\alpha_{NaCl} = 1.747558$ ,  $\alpha$  - константа на Маделунг.

Има смисъл да се пресметне  $B \cdot A_n$ . За целта се въвежда равновесното разстояние  $a_0$  между два съседни йона.



**Фиг. 1.** Зависимост на енергията на взаимодействие  $W$  между йоните в КР на йонен кристал от разстоянието между два съседни йона -  $a$ :  $W = f(a)$ .

$a_0$  е равновесното разстояние между йоните, съответстващо на минимума на  $W$ ,

т.е. за  $\frac{dW}{da} = 0$ .

$$\frac{dW}{da} = -n \cdot B A_n \cdot a_0^{-n-1} + \frac{\alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot a_0^{-2} = 0, \quad a = a_0 \quad (8)$$

$$\frac{\alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot a_0^2} = n \cdot B A_n \cdot a_0^{-n-1}$$

$$BA_n = \frac{\alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot n} \cdot a_0^{n-1} \quad (9)$$

$$W = -\frac{\alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot a_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad a = a_0 \quad (10)$$

$$\boxed{U = -\frac{N \cdot \alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot a_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)} \quad (11)$$

## 2. Опитно определяне на степента $n$ в израза за потенциалната енергия на Борновите сили на отблъскване.

Определя се от експерименталните данни за обемната свиваемост на кристала ( $k$ ):

$$k = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dp} \quad (12)$$

Предполагаме адиабатно свиване:  $\delta Q = 0$

От I принцип на термодинамиката  $dU = dA$

$$dU = -p \cdot dV \quad (13)$$

$$\frac{dp}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2} \quad (14)$$

$$\frac{1}{k} = \frac{d^2U}{dV^2} \cdot V \quad (15)$$

Пълната енергия на кристала  $U$  е функция на обема посредством  $a$ :

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{da} \cdot \frac{da}{dV} \quad (16)$$

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d^2U}{da^2} \cdot \left(\frac{da}{dV}\right)^2 + \frac{dU}{da} \cdot \frac{d^2a}{dV^2} \quad (17)$$

$$\text{За } a = a_0, \quad \frac{dU}{da} = 0 \Rightarrow \frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d^2U}{da^2} \cdot \left(\frac{da}{dV}\right)^2 \quad (18)$$

$$\boxed{U = NW}$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2U}{da^2} &= N \frac{d^2W}{da^2} \stackrel{(8)}{=} N \left[ (-n) \cdot (-n-1) BA_n \cdot a_0^{-n-2} - 2 \frac{\alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot a_0^{-3} \right] \stackrel{(9)}{=} \\ &= N \left[ n \cdot (n+1) \cdot \frac{\alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot n} \cdot a_0^{n-1} \cdot a_0^{-n-2} - 2 \frac{\alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot a_0^{-3} \right] = N \frac{\alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot a_0^3} \cdot (n-1) \end{aligned} \quad (19)$$

За NaCl:  $V = 2Na^3$  (20)

За  $a = a_0$ ,  $\frac{dV}{da} = 6Na_0^2$  или  $\frac{da}{dV} = \frac{1}{6Na_0^2}$  (21)

$$\frac{1}{k} \stackrel{(15,18,19)}{=} V \cdot \frac{d^2U}{da^2} \cdot \left(\frac{da}{dV}\right)^2$$

$$\frac{1}{k} = 2N \cdot a^3 \cdot \frac{N\alpha \cdot q^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot a_0^3} \cdot (n-1) \cdot \frac{1}{36N^2 \cdot a_0^4} = \frac{\alpha \cdot q^2}{72\pi\epsilon_0 \cdot a_0^4} \cdot (n-1) \quad (22)$$

От ур.(22) се пресмята  $n$ , като се знае  $k$ .

За NaCl:

$$k = 3,3 \cdot 10^{-11} \frac{m^2}{N}, \quad n = 9,1$$

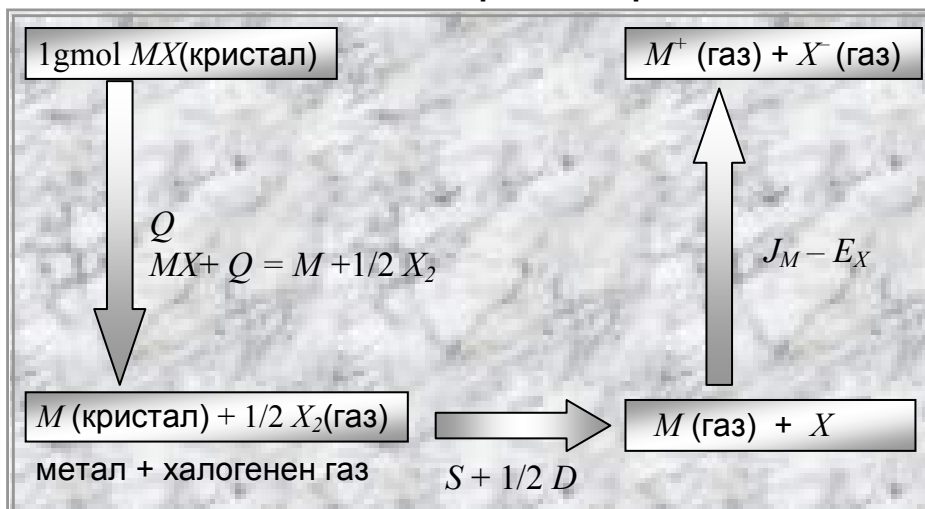
$$\frac{1}{K} = \frac{\alpha e^2}{72 \pi \epsilon_0 a_0^4} (n-1)$$

Кристал	$n$	Теоретично* $ U  \cdot 10^5, \text{ J/mol}$	Експериментално
LiF	5,9	10,06	—
LiCl	7,0	8,31	8,27
NaF	7,0	8,94	—
NaCl	9,1	7,67	7,66
KF	8,0	7,95	—
KCl	9,0	6,93	6,87
RbF	7,6	7,60	—
RbCl	9,5	6,71	6,7
CsF	7,2	7,25	—
CsCl	10,5	6,36	6,47

\* Теоретичните стойности на  $|U|$  са пресметнати не по класическата, а по квантовомеханичната теория за йонната връзка в съответните кристали.

### 3. Експериментално определяне на енергията на връзката

#### Цикъл на Борн и Хабер



$Q$  – енергия на разлагане,

$S$  – енергия на сублимация,

$D$  – енергия на дисоциация

$J_M$  – енергия на йонизация или откъсване на електроните от  $M$ ,

$E_X$  – енергия на сродство на атомите към електроните или електронен афинитет на халогенида  $X$ .

Общата работа необходима за превръщането на алкалохалогенния кристал в газ от противоположно заредени йони е:

$$A = -U = Q + S + \frac{1}{2}D + J - E$$