Ιοντικός Δεσμός

- Θεωρητικός προσδιορισμός της ενωτικής ενέργειας του κρυσταλλικού πλέγματος U από την εξίσωση Born-Lande:

$$U = \frac{N_A A Z^+ Z^- e^2}{4\pi\varepsilon_o r_o}\left(1-\frac{1}{n}\right)$$

- *Όπου N_A ο αριθμός Avogadro*
- *A, η σταθερά Madelung που καθορίζεται από τη γεωμετρία του κρυσταλλικού πλέγματος*
- *Z^+ και Z^-, το φορτίο των θετικών και αρνητικών ιόντων*
- *e, το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο, 1,6 10^{-19} C*
- *r_o, το μήκος του ιοντικού δεσμού*
- *ε_o, η διηλεκτρική σταθερά του κενού, 8,85 10^{-12} $C^2m^{-1}s^{-1}$*
- *n, ο εκθέτης του Born, που παίρνει τιμές από 5 έως 12 ανάλογα με το μέγεθος των ιόντων.*

Ιοντικός Δεσμός

- *Σταθερές Madelung (A) για μερικά κοινά κρυσταλλικά πλέγματα*

Τύπος δομής	Αριθμός ένταξης	A
NaCl	6:6	1,748
CsCl	8:8	1,763
β-ZnS (σφαλερίτης / κυβικό)	4:4	1,638
α-ZnS (βουρτσίτης / εξαγωνικό)	4:4	1,641
CaF_2 (φθορίτης)	8:4	2,519
TiO_2 (ρουτίλιο)	6:3	2,408
TiO_2 (ανατάσης)	6:3	2,400
Al_2O_3 (κορούνδιο)	6:4	4,172

Ιοντικός Δεσμός

- *Τιμές εκθέτη του Born για μια ιοντική ένωση της μορφής MA*

Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ιοντικής ένωσης $[M^{m+}][A^{m-}]$, όπου m = 1, 2	Παραδείγματα ιόντων	n
[He][He]	H^-, Li^+	5
[Ne][Ne]	F^-, O^{2-}, Na^+, Mg^{2+}	7
[Ar][Ar] ή $[3d^{10}][Ar]$	Cl^-, S^{2-}, K^+, Ca^{2+}, Cu^+	9
[Kr][Kr] ή $[4d^{10}][Kr]$	Br^-, Rb^+, Sr^{2+}, Ag^+	10
[Xe][Xe] ή $[5d^{10}][Xe]$	I^-, Cs^+, Ba^{2+}, Au^+	12

Ιοντικός Δεσμός

- Όταν είναι άγνωστη η κρυσταλλική δομή μίας ένωσης, τότε είναι δυνατό να προσδιοριστεί κατ' εκτίμηση η ενέργεια του πλέγματος με βάση την εξίσωση:

$$U = \frac{1{,}21 \cdot 10^5 \cdot \nu \cdot Z^+ Z^-}{r_o}\left(1 - \frac{34{,}5}{r_o}\right)$$

Όπου,

- *Z^+ και r^+ το φορτίο και η ακτίνα του κατιόντος*
- *Z^- και r^- το φορτίο και η ακτίνα του ανιόντος*
- *$r_o = r^+ + r^-$ εκφρασμένο σε pm*
- *ν: ο αριθμός των ιόντων στο «μοριακό τύπο» της ένωσης*
- *U: η ενέργεια του πλέγματος εκφρασμένη σε KJ mol^{-1}*

Ιοντικός Δεσμός

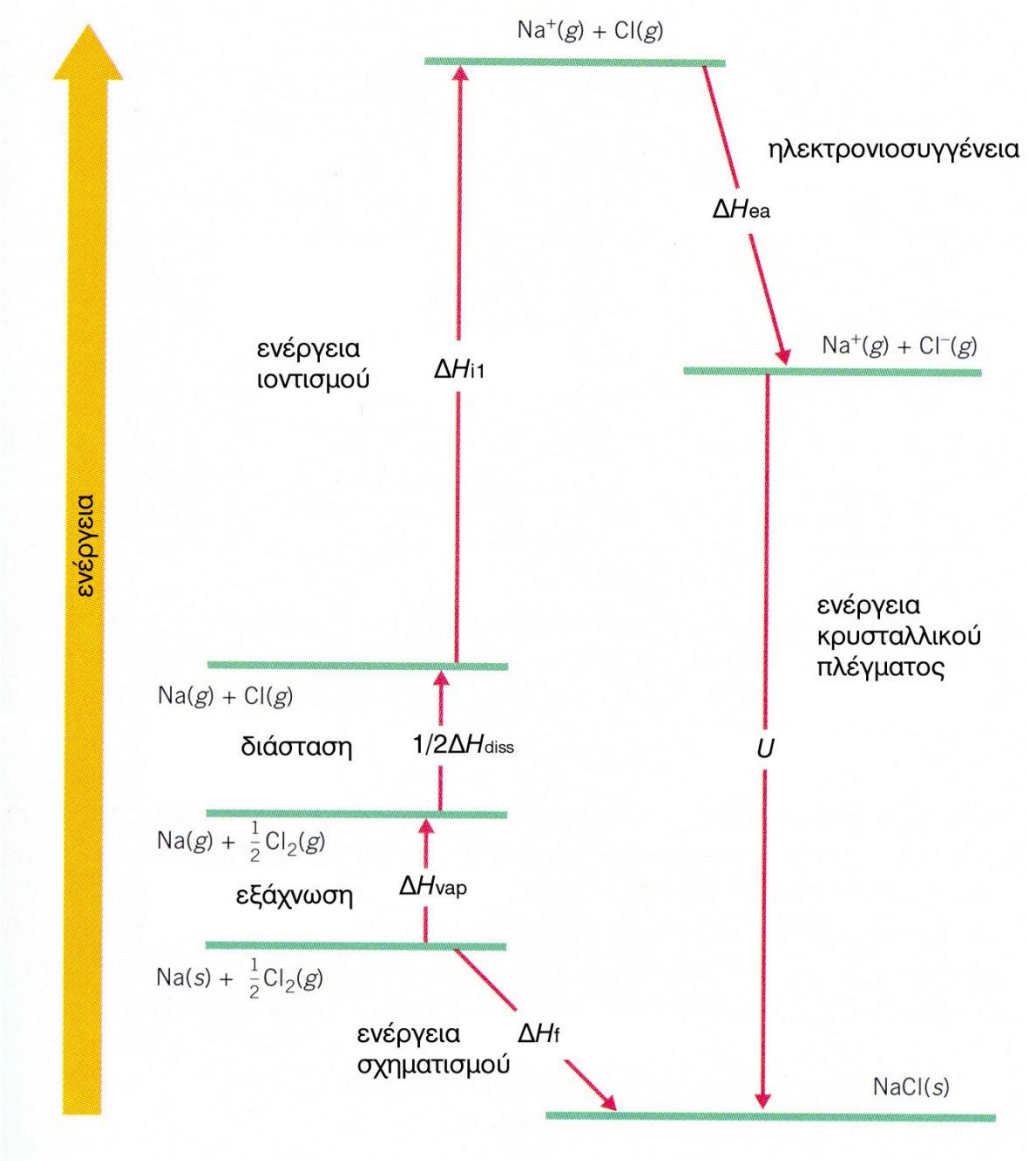
- Ο άμεσος προσδιορισμός της ενωτικής ενέργειας του κρυσταλλικού πλέγματος U από την εξίσωση Born-Lande απαιτεί δύσκολους υπολογισμούς, καθώς επίσης θα πρέπει να είναι γνωστή η κρυσταλλική δομή της ιοντικής ένωσης.

- Αντί του άμεσου προσδιορισμού, μπορεί εύκολα να υπολογιστεί έμμεσα η U από τον κύκλο Born-Haber που βασίζεται από τα αξιώματα της αρχικής και τελικής κατάστασης (νόμος του Hess) σύμφωνα με τον οποίο:

- *Η ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση από μια αρχική κατάσταση σε μία τελική, είναι ανεξάρτητη από τη διαδρομή που θα ακολουθηθεί προκειμένου να επιτευχθεί η μεταβολή αυτή.*

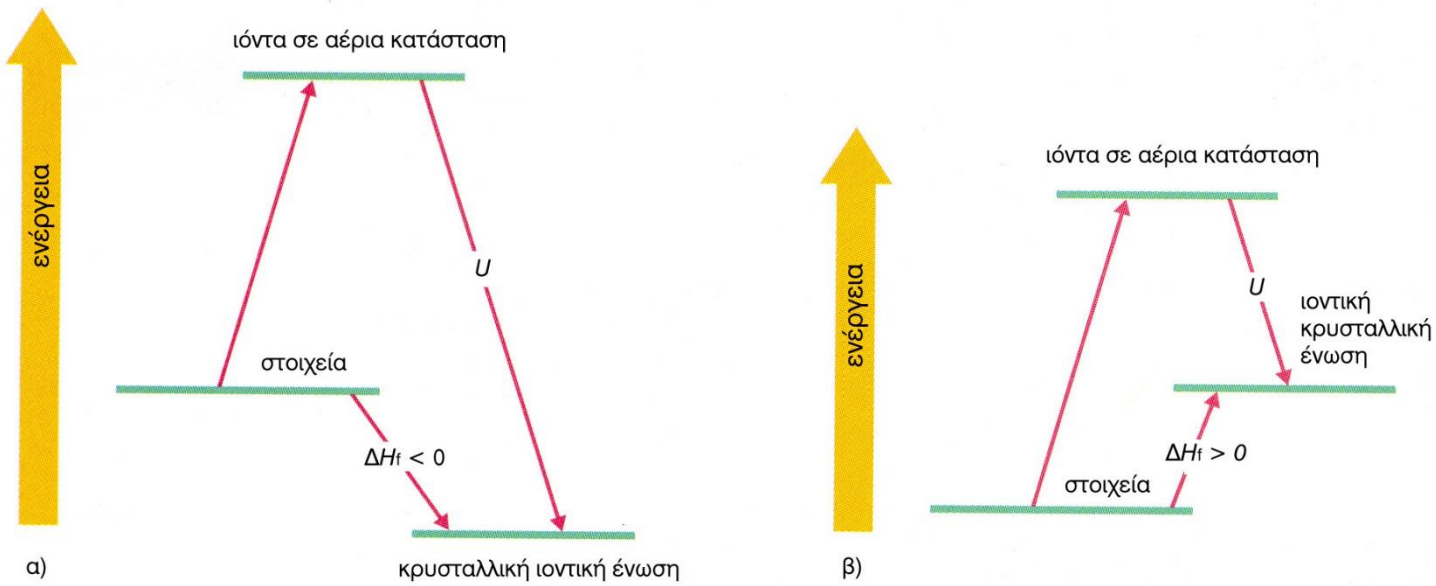
Ιοντικός Δεσμός

❖ κύκλος Born-Haber



Ιοντικός Δεσμός

❖ κύκλος Born-Haber



α) ενέργεια κρυσταλλικού πλέγματος, U, υψηλή και υπερκαλύπτει τις ενεργειακές απαιτήσεις για σχηματισμό των αερίων ιόντων.

β) ενέργεια πλέγματος μικρή και δεν καλύπτει τις ενεργειακές απαιτήσεις για σχηματισμό των αερίων ιόντων.

Ασκήσεις

Να σχεδιάσετε χωρίς να κάνετε υπολογισμούς, τον κύκλο Born-Haber για την ένωση CsCl, AlF_3, Al_2O_3.

Να σχεδιάσετε τον κύκλο Born-Haber της ένωσης $SrCl_2$ και να υπολογίσετε την ενωτική ενέργεια του κρυσταλλικού πλέγματος του. Δίνονται:

Ενθαλπία σχηματισμού $SrCl_2$ -828 KJ/mol

Ενθαλπία εξάχνωσης Sr +164 KJ/mol

Ενέργεια πρώτου ιοντισμού Sr +540 KJ/mol

Ενέργεια δεύτερου ιοντισμού Sr +1064 KJ/mol

Ενέργεια διάστασης του Cl_2 +242 KJ/mol

Πρώτη ενθαλπία δέσμευσης e- του Cl -349 KJ/mol