

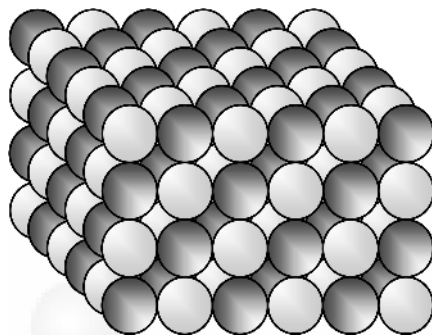
Условие

Задание 10.3. «Ионный кристалл».

Многие свойства кристаллов могут быть объяснены на основе законов классической физики. В данном задании вам необходимо оценить некоторые характеристики ионного кристалла, в качестве которого рассматривается кристалл поваренной соли $NaCl$.

Кристаллическая решетка поваренной соли является простой кубической, то есть ионы разных знаков (положительные Na^+ (относительная атомная масса $A_{rNa} = 23$) и отрицательные Cl^- ($A_{rCl} = 35$)) расположены в узлах кубической решетки. Радиусы этих ионов приблизительно равны.

В данном задании эти ионы следует рассматривать как жесткие равномерно заряженные непроводящие сферы одинаковых радиусов. При расстояниях между ионами большими или равными диаметру иона взаимодействие между ними является чисто электростатическим



Часть 1. «Ионные радиусы».

Плотность поваренной соли равна $\rho = 2,16 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Определите средний ионный радиус рассматриваемых элементов.

Часть 2. «Растворимость»

2.1 Рассчитайте энергию взаимодействия одного иона кристалла со всеми остальными.

2.2 Кристаллы поваренной соли могут растворяться в различных жидкостях, полностью распадаясь на отдельные ионы. Оцените, какова должна быть минимальная диэлектрическая проницаемость жидкости $\epsilon_{\min}$, чтобы соль могла растворяться в ней.

2.3 Диэлектрическая проницаемость воды равна $\epsilon = 81$. Рассчитайте удельную теплоту растворения (количество теплоты, выделяющейся при растворении единицы массы) поваренной соли в воде.

Заряд электрона $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, постоянная Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Диэлектрическая постоянная $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м

При решении задачи Вам может пригодиться следующая сумма:

$$C_1 = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^{k+l+m}}{[k^2 + l^2 + m^2]^{1/2}} \approx -1,75$$

Если же Вы столкнетесь с ещё какой-либо трудно вычисляемой суммой, обозначьте ее буквой, которая Вам нравится.

Решение

Задание 10.3. Решение.

Часть 1. «Ионные радиусы».

Рассмотрим кристалл поваренной соли объемом V . Его масса равна

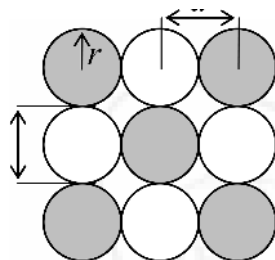
$$m = \rho V \quad (1)$$

С другой стороны масса кристалла равна

$$m = Nm_{Na} + Nm_{Cl} = N(M_{Na} + M_{Cl})/N_A \quad (2)$$

где N — число атомов одного и другого сорта в кристалле, $M_{Na} = 23,0 \cdot 10^{-3}$ кг/моль и $M_{Cl} = 35,5 \cdot 10^{-3}$ кг/моль — молярные массы натрия и хлора соответственно.

Расстояние между ионами равно их диаметру d . Радиус иона r . На каждый атом приходится объем



$$v = d^3 = (2r)^3 \quad (3)$$

Всего в объеме V находится

$$N = \frac{1}{2} \frac{V}{v} = \frac{1}{2} \frac{V}{d^3} \quad (4)$$

атомов одного сорта. Из формул (1), (2), (4) определяем

$$\rho V = \frac{1}{2} \frac{V}{d^3} \frac{M_{Na} + M_{Cl}}{N_A}$$

$$\rho = \frac{1}{2d^3} \frac{M_{Na} + M_{Cl}}{N_A}$$

$$d = \sqrt[3]{\frac{M_{Na} + M_{Cl}}{2\rho N_A}} \quad (5)$$

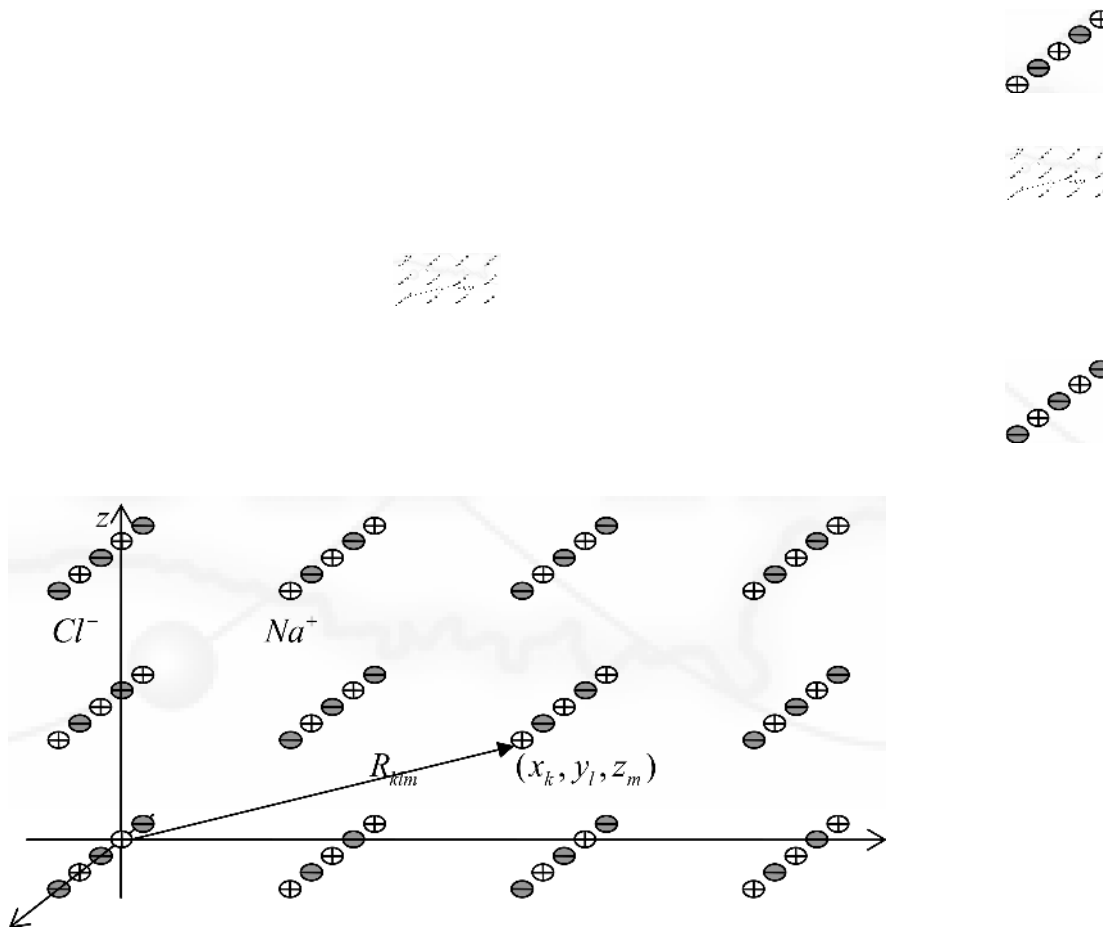
$$r = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{M_{Na} + M_{Cl}}{2\rho N_A}} \quad (6)$$

$$d \approx 2,82 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

$$r \approx 1,41 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Часть 2. «Растворимость»

2.1 Для расчета энергии взаимодействия иона со всеми остальными выберем систему координат с началом отсчета в центре некоторого иона (для определенности, пусть это будет ион Na^+), а оси системы координат направим вдоль ребер кубической решетки



(кружками на рисунке обозначены центры ионов).

Координаты некоторого иона $x_k = kd$, $y_l = ld$, $z_m = md$, где k, l, m — целые числа, порядковые номера иона по осям Ox , Oy , Oz соответственно. Расстояние от начала отсчета до иона (k, l, m) равно

$$R_{klm} = d\sqrt{k^2 + l^2 + m^2} \quad (7)$$

Заряд иона натрия в начале координат равен $+e$ (абсолютная величина заряда электрона), его ближайшие соседи с номерами $(1,0,0)$, $(0,1,0)$, $(0,0,1)$, $(-1,0,0)$, $(0,-1,0)$, $(0,0,-1)$ — ионы хлора с зарядом $-e$. Далее, ионы с номерами $(-2,0,0)$, $(-1,-1,0)$, $(1,1,0)$, $(2,0,0)$ — ионы натрия с зарядом $+e$, и т. д. Нетрудно заметить, что ионы, сумма индексов которых нечетное число

— это ионы хлора с зарядом $-e$, а ионы, сумма индексов которых четное число — это ионы хлора с зарядом $+e$. Удобно это записать так: заряд иона (k, l, m)

$$q_{klm} = (-1)^{k+l+m} e \quad (8)$$

Энергия электростатического взаимодействия двух зарядов q_1 и q_2 , расстояние между которыми R равна

$$W = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{R}. \quad (9)$$

При этом на каждый заряд приходится половина энергии, т.е.

$$W^* = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{R}. \quad (10)$$

Чтобы найти энергию электростатического взаимодействия, приходящуюся на один ион, надо просуммировать величины

$$W_{klm}^* = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{q_{000} q_{klm}}{R_{klm}} \quad (11)$$

для всех ионов кристалла (кроме иона $(0,0,0)$), т.е. найти такую сумму

$$W_{\text{вз}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 d} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \frac{(-1)^{k+l+m}}{[k^2 + l^2 + m^2]^{1/2}} = C_1 \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 d} \quad (12)$$

где $C_1 \approx -1,75$ численное значение тройной суммы. Численное значение искомой энергии равно

$$W_{\text{вз}} \approx -7,14 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = -4,46 \text{ эВ}.$$

2.2. В этом пункте задачи мы считаем растворяемый кристалл состоящим из ионов—жестких непроводящих сфер, а растворитель—сплошной диэлектрической жидкой средой, характеризующейся относительной диэлектрической проницаемостью ϵ , хотя на самом деле растворитель тоже состоит из отдельных молекул.

Для того, что бы ионный кристалл растворился в жидкости, энергия взаимодействия ионов с растворителем должна быть меньше энергии взаимодействия отдельного иона со всеми остальными в кристалле. Будем считать, что концентрация ионов в растворе мала, так что их электростатическим взаимодействием друг с другом можно пренебречь.

Подчеркнем, что рассчитанная в предыдущем разделе энергия взаимодействия является частью полной энергии электростатического поля. Последняя может быть представлена в идее суммы собственных энергий отдельных ионов (энергия поля, создаваемого уединенным ионом в вакууме)

$$W_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (13)$$

и рассчитанной энергии взаимодействия (12). Полная энергия электростатического поля иона в растворе находится по формуле

$$W_{\text{ж}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d}. \quad (14)$$

Она также равна сумме собственной энергии иона (13) и энергии взаимодействия иона с молекулами растворителя.

Следовательно, для оценки минимальной диэлектрической проницаемости, необходимой для растворения соли можно найти из соотношения

$$C_1 \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 d} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{\min}\epsilon_0 d} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d}, \quad (15)$$

из которого следует

$$\epsilon_{\min} = \frac{1}{1 + \frac{C_1}{2}} \quad (13)$$

или $\epsilon_{\min} \approx 8,0$.

2.3 Относительная диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon > \epsilon_{\min}$, значит, соль в ней будет растворяться. Поскольку энергия иона в воде будет меньше, чем энергия в кристалле, избыток энергии выделится в виде теплоты. При растворении одного иона выделяется теплота Q_0 . Её мы определим из закона сохранения энергии

$$W_{\text{кр}} + W_{\text{вз}} = W_{\text{ж}} + Q_0 \quad (14)$$

$$Q_0 = W_{\text{кр}} + W_{\text{вз}} - W_{\text{ж}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} + C_1 \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 d} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 d} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \left(1 + \frac{C_1}{2} - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (15)$$

Численное значение этой величины равно $Q_0 = 9,20 \cdot 10^{-20}$ Дж. В 1 кг поваренной соли содержится $N_1 = \frac{1,00 \text{ кг}}{(23,0+35,5) \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1,03 \cdot 10^{25}$ ионов, поэтому удельная теплота растворения

$$H = N_1 Q_0 \quad (16)$$

численно $H = 9,48 \cdot 10^5$ Дж/кг = 948 кДж/кг.

Дополнение.

*Позволим себе более подробное объяснение расчета энергии взаимодействия иона с растворителем.

Собственная электростатическая энергия иона в вакууме – это энергия электрического поля. Интеграл от плотности энергии поля по всему пространству дает*

$$W_0 = \int \frac{\varepsilon_0 \vec{E}^2}{2} dV = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \quad (\text{д1})$$

*что и есть собственная энергия равномерно заряженной сферы.

Интеграл от плотности электрической энергии по всему пространству для двух ионов в вакууме*

$$\begin{aligned} W_0 &= \int \frac{\varepsilon_0 \vec{E}^2}{2} dV = \int \frac{\varepsilon_0 (\vec{E}_1 + \vec{E}_2)^2}{2} dV = \int \frac{\varepsilon_0 \vec{E}_1^2}{2} dV + \int \frac{\varepsilon_0 \vec{E}_2^2}{2} dV + \int \varepsilon_0 \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 dV = \\ &= \frac{q_1^2}{8\pi\varepsilon_0 r} + \frac{q_2^2}{8\pi\varepsilon_0 r} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_1 q_2}{R} = W_1 + W_2 + W_{12} \end{aligned} \quad (\text{д2})$$

27

*представляет собой сумму собственных энергий каждого из ионов и энергии их взаимодействия. Первые два слагаемых в этой сумме являются постоянными величинами, не зависящими от расстояния между ионами. Поэтому при расчете изменения энергии при изменении расстояния достаточно учитывать только последнее слагаемое.

Аналогично, энергия иона в кристалле будет складываться из его собственной электростатической энергии и энергии взаимодействия со всеми остальными, приходящейся на один ион*

$$W_{\text{кр}} = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 r} + C_1 \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 d} \quad (\text{д3})$$

*Таким образом, полученная формула (12) описывает не полную энергию поля, только ее изменяющуюся часть (энергию взаимодействия).

При расчете изменения энергии при переходе иона в раствор также необходимо учитывать только эту изменяющуюся часть энергии – именно эта часть энергии равна разности между (14) и (13). Выражение для полной энергии поля (14), создаваемого ионом (и поляризационными зарядами!) вычисляется как интеграл по всему пространству от плотности энергии*

$$W_0 = \int \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \vec{E}^2}{2} dV = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \quad (\text{д4})$$

в ε раз меньше, чем для иона в вакууме из-за поляризации диэлектрика. Также следует отметить, что мы пренебрегли энергией взаимодействия ионов между собой в растворе, полагая расстояние между ними значительно большим размеров иона.