

ボルン-ハーバーサイクル

哲猫

2006年11月12日

ボルン-ハーバーサイクル (Born-Haber cyclic process) は、イオン結晶の格子エネルギーを実験的に求める手段として、ボルンとハーバーがそれぞれ独立に提出したサイクル (循環過程) である。ここで、格子エネルギー (格子エンタルピー) というのは、結晶をその構成要素である原子 (またはイオン, 分子) に分けてばらばらにするのに必要なエネルギーで、通常は1モル当たりの量で表される。例えば、NaClの格子エネルギー (格子エンタルピー) U を熱化学方程式で示すと



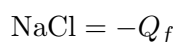
となる。

NaCl結晶の格子エネルギー U は、NaCl結晶の標準生成熱 Q_f 、Naの昇華熱 Q_c 、Cl₂の結合エネルギー D 、Naのイオン化エネルギー I 、Clの電子親和力 A から求めることができる。これらの反応熱を熱化学方程式で記述すれば



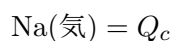
となる。ここで注意すべきことは、電子親和力は、気体状態にある原子が電子を受け取って陰イオンになるときに、**放出される**エネルギーであるということである。従って、熱化学方程式 (6) で、 A の符号は+となるのである。これらの反応熱のデータを使って、NaCl結晶の格子エネルギー U が求めるプロセスがボルン-ハーバーサイクルである。

では、実際にNaCl結晶の格子エネルギー U と、これらの反応熱との関係を導くことにする。単体のエネルギーを0(基準)にすると、(2)式より、

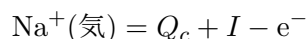


が得られる。

また、(3)式より

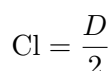


となるので、これを(5)式に代入すると

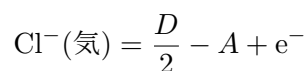


が得られる。

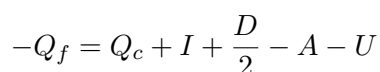
更に、(4)式より



となるので、これを(6)式に代入すると



となる。よって、これらを(1)式に代入すると



となるので、結局、NaClの格子エネルギー U は

$$U = Q_f + Q_c + I + \frac{D}{2} - A \quad (7)$$

で求めることができる。尚、ボルン-ハーバーサイクルをエネルギーの図で示すと、Fig.1 となる。

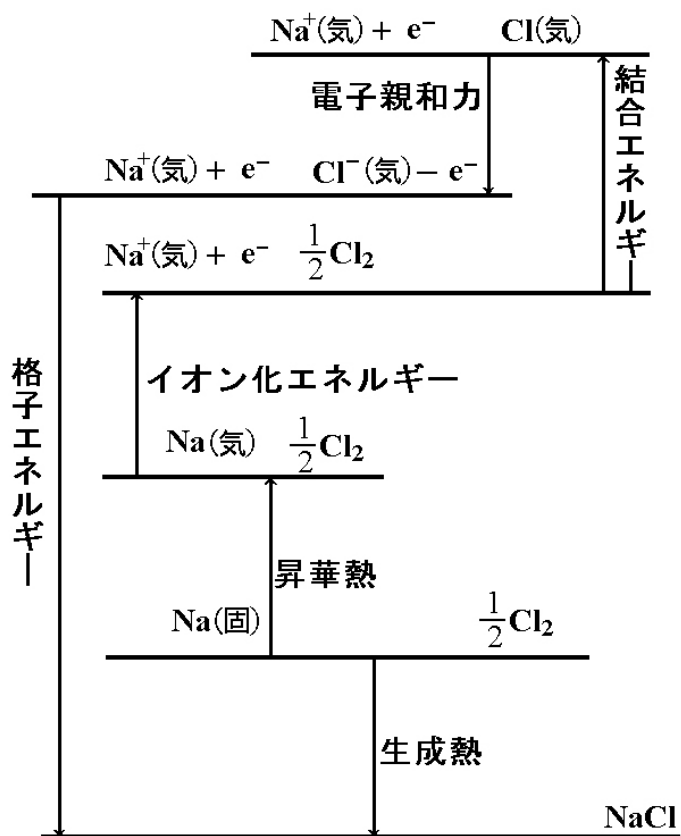


Fig. 1: NaCl 結晶のボルン-ハーバーサイクルの図