Хтт9,10

Билет 9 . Особенности строения ионных кристаллов. Постоянная Моделунга. Энергия кристаллической решётки. Цикл Борна-Габера.

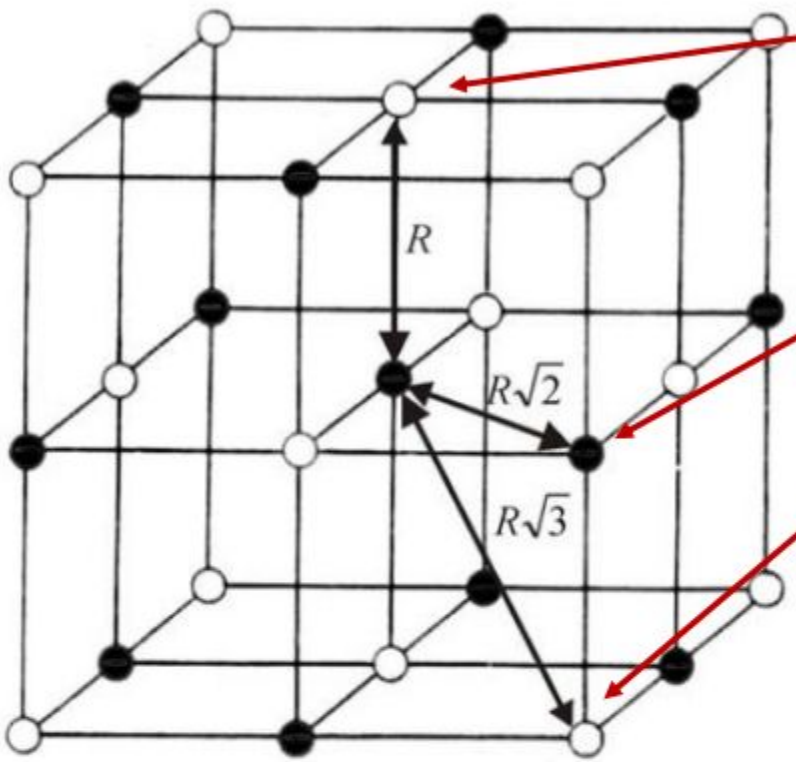
ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

- Объединение катионов и анионов в молекулу или кристалл осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов
- В молекуле $M^{z+}X^{z-}$ заряды взаимодействуют

- с силой $$\frac{z^2e^2}{R^2}$$
- с энергией $$-\frac{z^2e^2}{R}$$

- в кристалле типа NaCl кулоновское взаимодействие данного иона со всем его окружением будет определяться:

$$\varphi = -\frac{z^2e^2}{R}\left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \ldots\right) = -A\frac{z^2e^2}{R}$$



1-я координационная сфера, КЧ=6

2-я координационная сфера, КЧ=12

3-я координационная сфера, КЧ=8

Рассмотрим энергию взаимодействия центрального атома с остальными атомами в кристалле NaCl.

$$\varphi = -\frac{z^2e^2}{R}\left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \ldots\right) = -A\frac{z^2e^2}{R}$$

Величина A, получаемая в результате суммирования бесконечного ряда, заключенного в скобки, зависит от геометрического типа структуры, но не зависит от периода идентичности (межатомных расстояний). Она называется ***постоянной Маделунга***

A является геометрической характеристикой ***структурного типа***, а не конкретного кристаллического вещества

Чтобы найти кулоновскую энергию всей структуры, нужно умножить потенциал на число ионов в грамм-молекуле MX $2N$ (N - число Авогадро) и разделить на 2, поскольку каждое парное взаимодействие относится к двум ионам:

$$U = \varphi N = -NA\frac{z^2e^2}{R}$$

M_kX_l

$$\alpha = \frac{2A}{mz_Mz_X},$$

α- *приведенная константа Маделунга.*

m = (k+l) - число ионов в формульной единице. Очевидно, при $k = l = 1$, $m = 2$, и для кристалла MX $A = \alpha$.

• Значение *U,* вычисленное таким образом, было бы правильной оценкой ***энергии решетки***, которая выделяется при образовании кристалла из газа невзаимодействующих ионов, только при допущении, что ионы - твердые недеформируемые шарики нулевого радиуса (материальные точки)

• Однако, все твердые тела сжимаемы, т. е. атомы и ионы могут до известной степени деформироваться

• Ионы отталкиваются друг от друга, и силы отталкивания быстро возрастают по мере сближения ионов друг с другом. Поскольку отталкиваются электронные оболочки ионов, проникающие одна в другую, то полное и точное описание этих сил возможно только на основе квантовой механики

ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

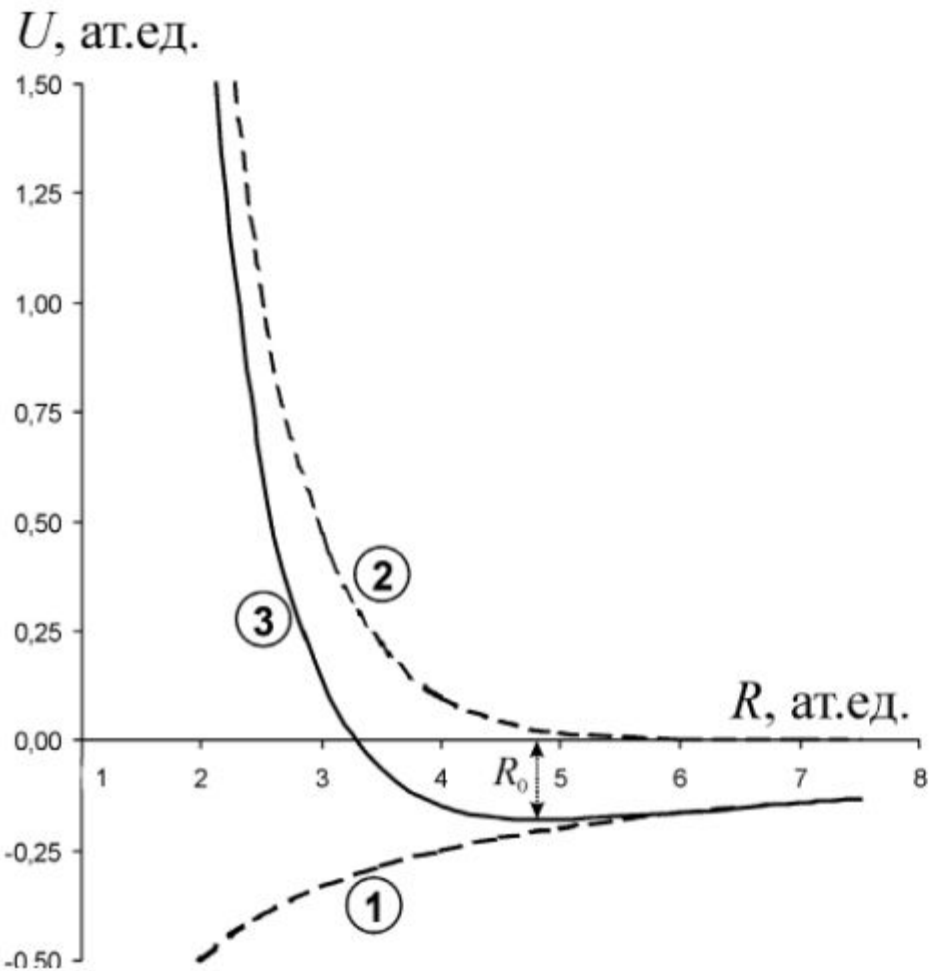
Однако *эвристический* (т. е. основанный на правильной догадке) подход был применен М. Борном и его сотрудниками еще до создания квантовой механики

• Обратно-степенной потенциал отталкивания

$$U = -\frac{Az^2}{R} + \frac{b}{R^n}$$

• Экспоненциальный потенциал отталкивания

$$U = -\frac{Az^2}{R} + B\exp\left(\frac{-R}{\rho}\right)$$



- Потенциальная кривая для кристалла KCl.
- 1- кулоновское притяжение,
- 2- отталкивание,
- 3 – суммарная кривая.

Расстояние и энергия выражены в атомных единицах. Атомная единица энергии 1 ***хартри*** $= e^2/a_0$=627,5 *ккал/моль* = 2625 *кДж/моль*= 27,212 *эВ*.

В состоянии статического равновесия энергия решетки минимальна

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0} = 0$$

ИОННАЯ МОДЕЛЬ И ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ

В состоянии статического равновесия энергия решетки минимальна

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0} = 0$$

После дифференцирования получаем:

$$\frac{A \cdot z^2}{R_0^2} - \frac{n \cdot b}{R_0^{n+1}} = 0$$

$$\frac{A \cdot z^2}{R_0^2} - \frac{R_0 \cdot B}{\rho} \cdot e^{-R_0/\rho} = 0$$

Эти условия позволяют избавиться от констант ***b*** и ***B*** и перейти к окончательным простым уравнениям:

Для обратно-степенного потенциала отталкивания (уравнение Борна-Ланде)

$$U_{Б-Л} = -\frac{A \cdot z^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Для экспоненциального потенциала отталкивания (уравнение Борна-Майера)

$$U_{Б-М} = -\frac{A \cdot z^2}{R_0}\left(1 - \frac{\rho}{R_0}\right)$$

n изменяется в пределах от 5 до 12 (в среднем 9), ρ в среднем равно 0,345Å.

Цикл Борна-Габера

Второй :

- Металл Na переводится в одноатомный пар, - затрачивается ***энергия сублимации*** *S;*
- Диссоциация молекулы Cl_2 на атомы, - затрачивается ***энергия диссоциации*** *D*, (в расчете на один грамм-атом (1/2) *D).*
- Отрыв электрона от атома Na - затрачивается потенциал ионизации *I*,
- Присоединить электрон к Cl – выделяется сродство к электрону *F.*
- Образование кристалла с выигрышем энергии решетки *U*

$$\Delta H_f = S + (1/2)D + I - F + U$$

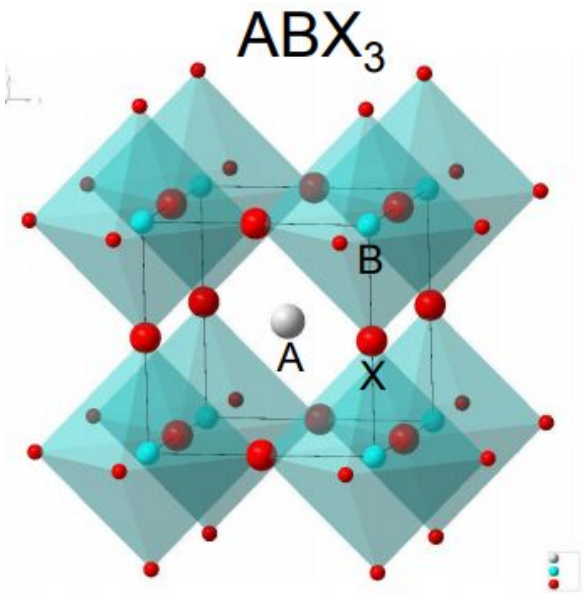
$$U_{Б-Г} = \Delta H_f - S - (1/2)D - I + F$$

$$U_{Б-Г} = \Delta H_f - \sum_m \Delta H_{am} - \sum_k I + \sum_l F$$

2. Определение фазы. Полиморфные фазовые переходы и реакции выделения. Фазовые переходы 1-го и 2-го рода (по классификации Эренфеста). Связь с классификацией Гиббса.

Билет 10. Структурный тип перовскита. Какие изменения (вариации) возможны в семействе перовскитов? Нормальная и обращенная шпинель. Примеры.

Фактор толерантности



Ионы А расположены в центре куба, В - в вершинах куба, а Х - в центрах ребер; КЧ(А) = 12 (кубооктаэдр), КЧ(В)=6 (октаэдр), КЧ (Х) =6 (4А+2В). Длина связи А - Х в √ 2 раза больше, чем В- Х.

$$r_A + r_X = \sqrt{2} \cdot t \cdot (r_B + r_X)$$

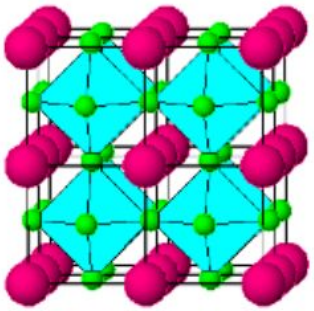
t - фактор толерантности (приспособляемости), учитывающий искажение структуры

$$0.8 < t < 1.0$$

Когда фактор толерантности ***t*** выходит за указанные пределы, структура перовскита перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений ABX_3.

Семейство перовскитов
(тема с вариациями)

Тема:



Идеальный кубический Перовскит,
$SrTiO_3$ (Pm-3m)

Вариации:

Наклон октаэдров

Искажение октаэдров

Искажение куба (тригональное, тетрагональное, ромбическое)

Смещение катионов внутри октаэдров

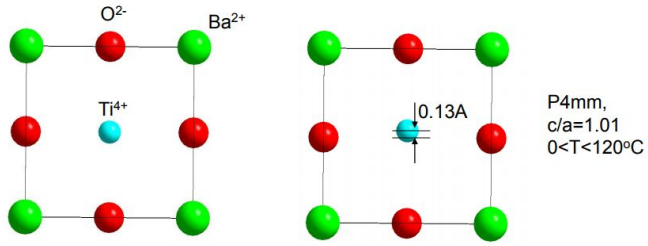
Дефицит по кислороду

Вставки фрагментов из других структур

Замещение части катионов, сопровождающееся искажениями

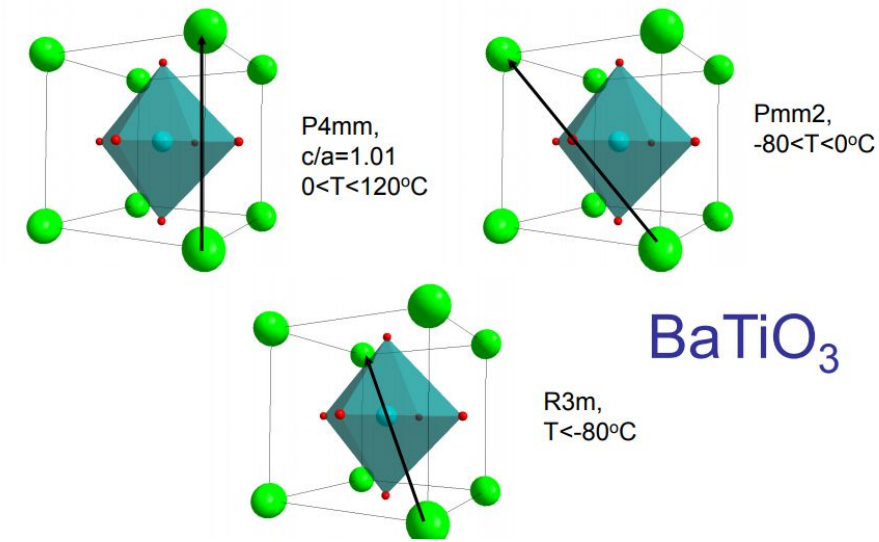
$BaTiO_3$

Pm-3m→P4mm



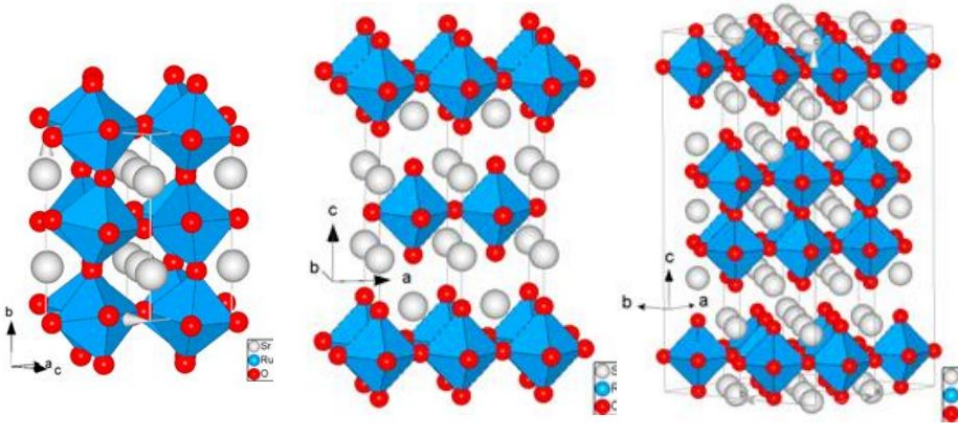
Фазовый переход сопровождается смещением ионов титана вдоль одной из осей 4 порядка. Это приводит к искажению октаэдра и деформации кубической решётки.

Вариации
(искажение кубической ячейки)



$BaTiO_3$

Вариации
(содержание кислорода)

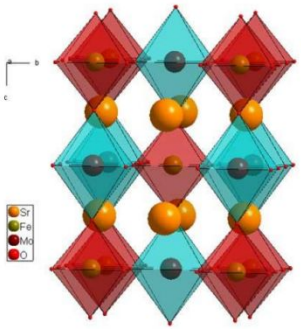


$SrRuO_3$
Pnma

$Sr_2Ru_2O_7$
I4/mmm

$Sr_3Ru_2O_7$
Bbcb

Вариации
(катионный состав)



«Двойные перовскиты»

Sr_2FeMoO_6

Fe и Mo чередуются внутри октаэдров в шахматном порядке

Шпинели

- нормальные $A(II)[B(III)_2]O_4$

  $MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$

- обращенные $B(III)[A(II)B(III)]O_4$

  Fe_3O_4, $NiFe_2O_4$

Степень обращенности *γ* шпинелей.
γ =0 – нормальная, γ=1 – обращенная.

M^{3+} \ M^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
Al^{3+}	0	0,3	0	0	0,75	0,4	0
Cr^{3+}	0	0	0	0	0	0	0
Fe^{3+}	0,9	0,2	1	1	1	1	0
Mn^{3+}	0	0	0,67	0	1	0	0
Co^{3+}	—	—	—	0	—	—	0

- нормальные $A(II)[B(III)_2]O_4$
- обращенные $B(III)[A(II)B(III)]O_4$

2. Реакции твёрдое + газ. Окисление металлов. Основные стадии. Теория Вагнера.