

XTT9,10

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

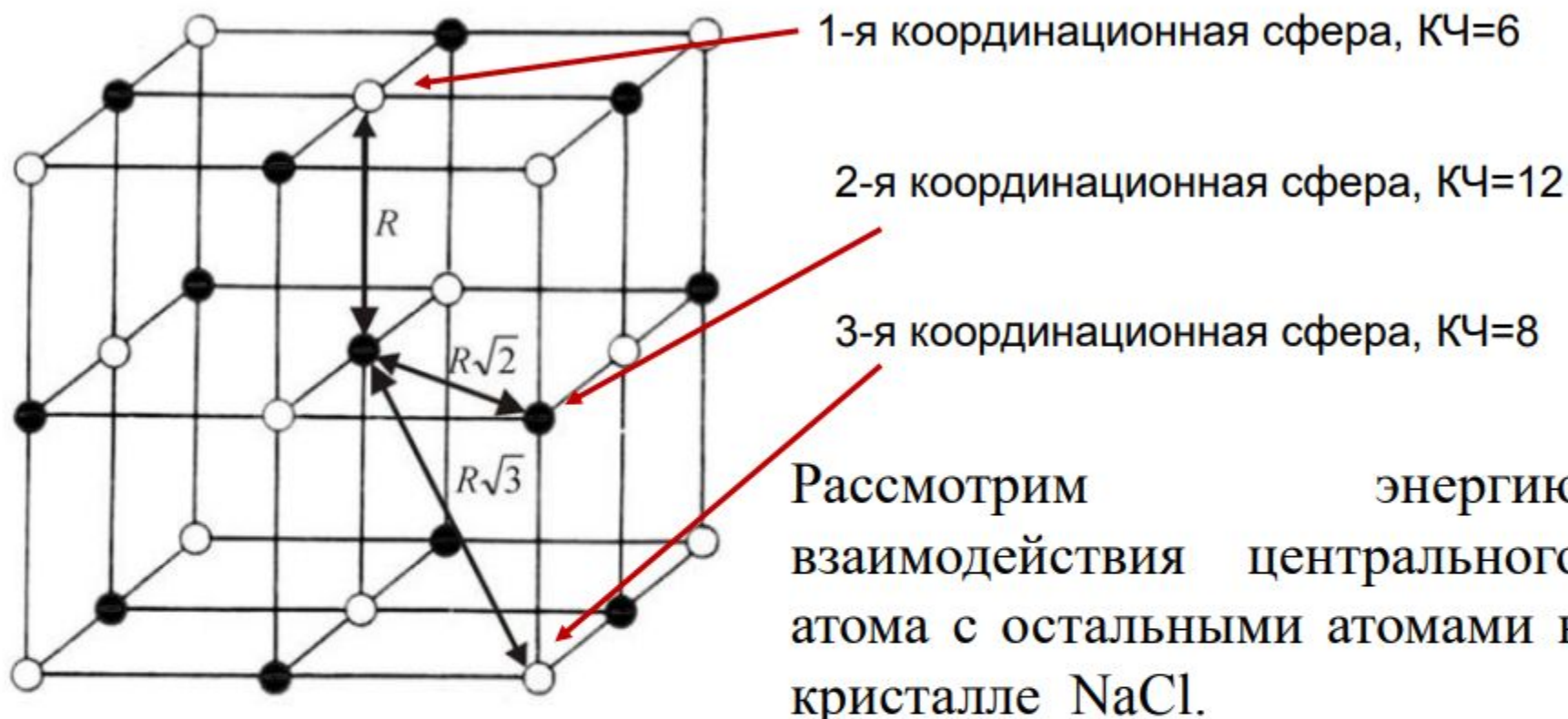
$$\frac{z^2 e^2}{R^2}$$

• с энергией

$$-\frac{z^2 e^2}{R}$$

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

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



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

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:



$$\alpha = \frac{2A}{mz_M z_X},$$

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

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

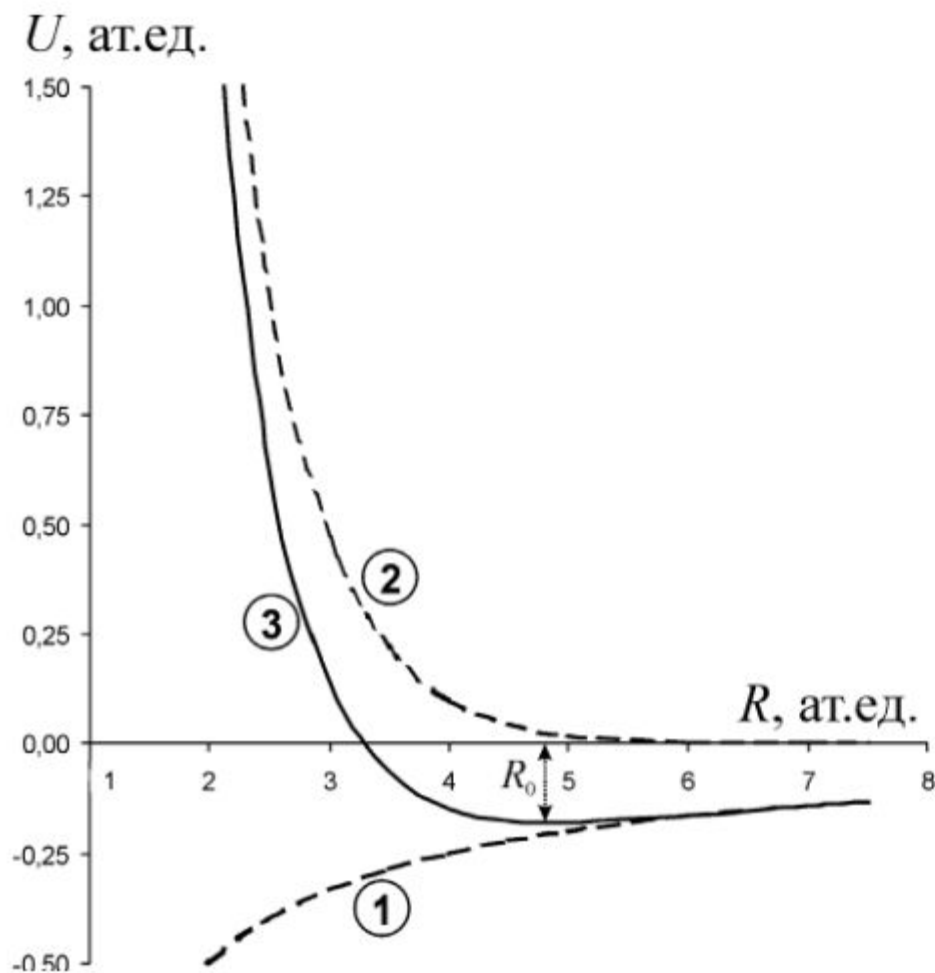
Однако *эвристический* (т. е. основанный на правильной догадке) подход был применен М. Борном и его сотрудниками еще до создания квантовой механики

- Обратнo-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

После дифференцирования получаем:

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

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

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

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

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

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

Для экспоненциального потенциала отталкивания (уравнение Борна-Майера)

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

n изменяется в пределах от 5 до 12 (в среднем 9), ρ в среднем равно $0,345 \text{ \AA}$.

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

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

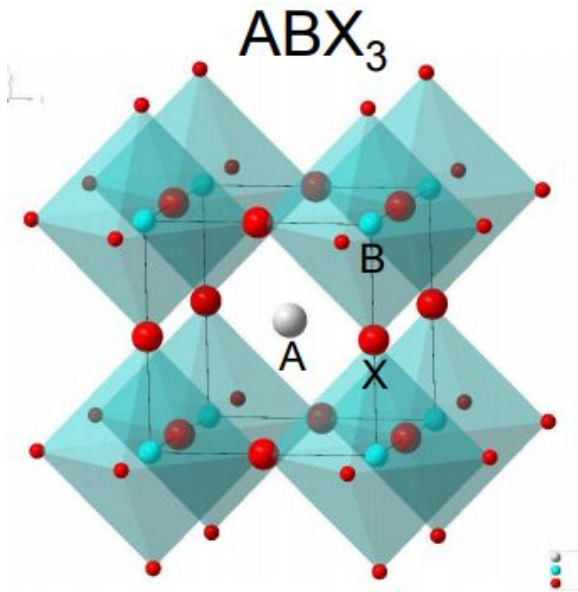
$$U_{\text{Б-Г}} = \Delta H_f - S - (1/2)D - I + F$$

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

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 X - в центрах ребер; КЧ(А) = 12 (кубооктаэдр), КЧ(В)=6 (октаэдр), КЧ (X) =6 (4А+2В). Длина связи А - X в $\sqrt{2}$ раза больше, чем В- X.

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

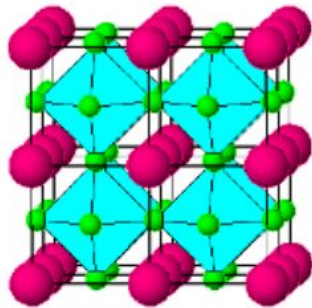
t - фактор толерантности (приспособляемости),
учитывающий искажение структуры

$$0.8 < t < 1.0$$

Когда фактор толерантности *t* выходит за указанные пределы, структура **перовскита** перестает существовать и заменяется другими структурными типами соединений **ABX₃**.

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

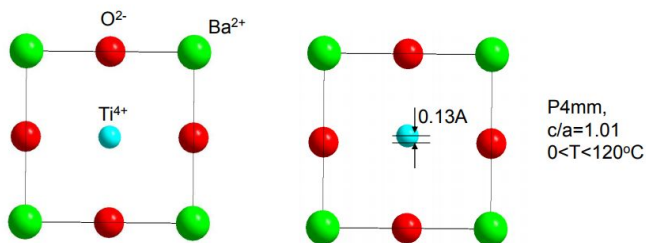
Дефицит по кислороду

Вставки фрагментов из других структур

*Замещение части катионов,
сопровождающееся искажениями*

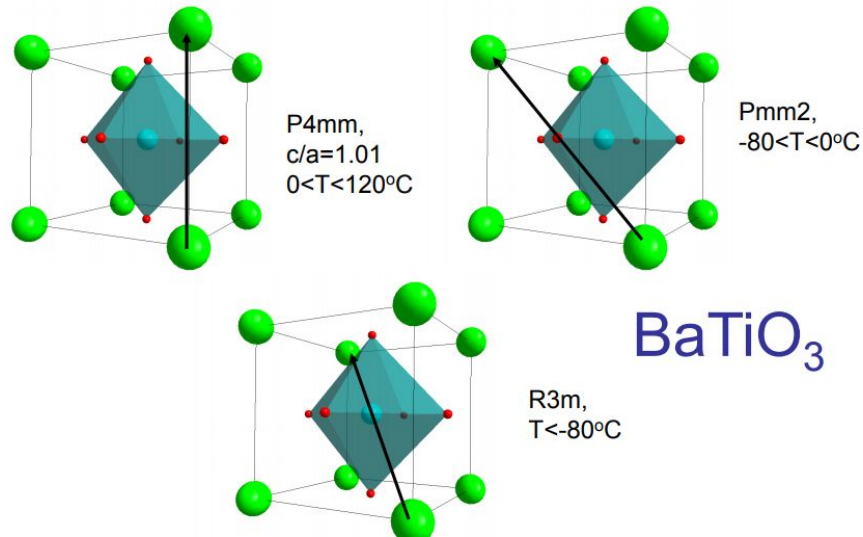


Pm-3m → P4mm

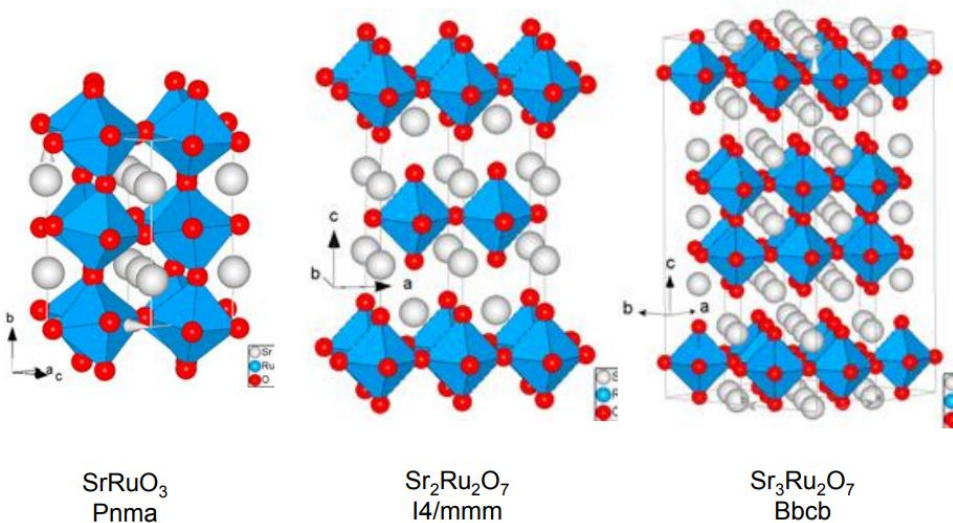


Фазовый переход сопровождается смещением ионов титана вдоль одной из осей 4 порядка. Это приводит к искажению октаэдра и деформации кубической решётки.

Вариации (искажение кубической ячейки)



Вариации (содержание кислорода)

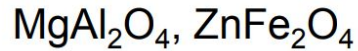


Вариации (катионный состав)

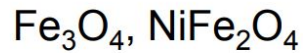


Шпинели

- нормальные $A(II)[B(III)_2]O_4$



- обращенные $B(III)[A(II)B(III)]O_4$



Степень обращенности γ шпинелей.
 $\gamma = 0$ – нормальная, $\gamma = 1$ – обращенная.

	M^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
M^{3+}								
Al^{3+}		0	0,3	0	0	0,75	0,4	0
Zr^{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.