

Лекция 3

Строение ионных кристаллов

План лекции

1. Физические свойства ионных соединений.
2. Ионная модель. Координационные числа. Ионные радиусы.
3. Основные структурные типы ионных соединений.
4. Влияние отношения ионных радиусов на устойчивость кристаллической структуры.
5. Энергия кристаллической решетки. Постоянная Маделунга.
6. Уравнения Борна - Ланде и Борна - Майера.
7. Уравнение Капустинского.
8. Влияние размеров ионов на растворимость ионных соединений в воде.

Свойства ионных соединений

Ионное соединение как правило имеет:

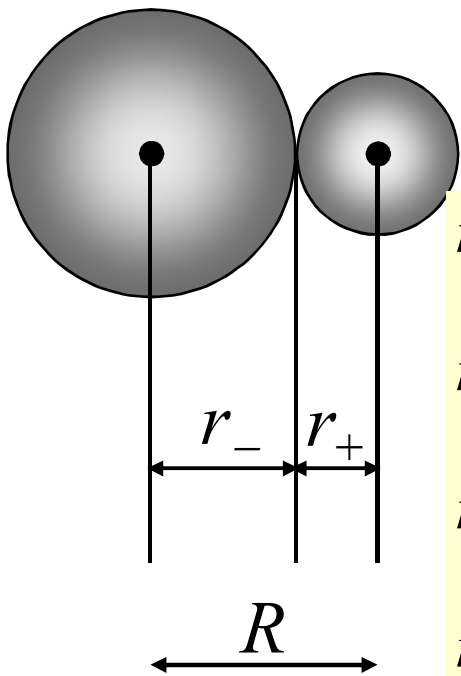
- Высокую температуру плавления
- Высокую хрупкость
- Низкую электропроводность в твердом состоянии
- Высокая электропроводность в расплаве
- Хорошую растворимость в полярных растворителях

Ионная модель

Твердое вещество – совокупность противоположно заряженных сфер

Координационные числа в ионных кристаллах обычно низкие

Ионные радиусы



$$r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+} = R_{\text{KF}} - R_{\text{NaF}} = 350 \text{ пм}$$

$$r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+} = R_{\text{KCl}} - R_{\text{NaCl}} = 330 \text{ пм}$$

$$r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+} = R_{\text{KBr}} - R_{\text{NaBr}} = 320 \text{ пм}$$

$$r_{\text{K}^+} - r_{\text{Na}^+} = R_{\text{KI}} - R_{\text{NaI}} = 300 \text{ пм}$$

	Z	$Z_{\text{эфф.}}$
Ne	10	5.85
Na⁺	11	6.85
F⁻	9	4.85

$$r_+, r_- \sim \frac{1}{Z_{\text{эфф.}}}$$

пред-
положение

$$r_{\text{Na}^+} + r_{\text{F}^-} = R(\text{Na} - \text{F}) = 231 \text{ пм}$$

$$\frac{r_{\text{F}^-}}{r_{\text{Na}^+}} = \frac{6.85}{4.85} = 1.41$$

$$r_{\text{F}^-} = 135 \text{ пм}$$

$$r_{\text{Na}^+} = 96 \text{ пм}$$

$$r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ пм}$$

На основе обобщения
большого массива данных

Радиус одного и того же
иона зависит от КЧ
(растет с его увеличением)

Радиусы ионов

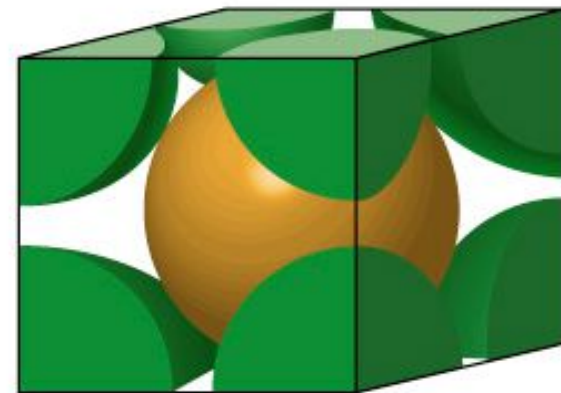
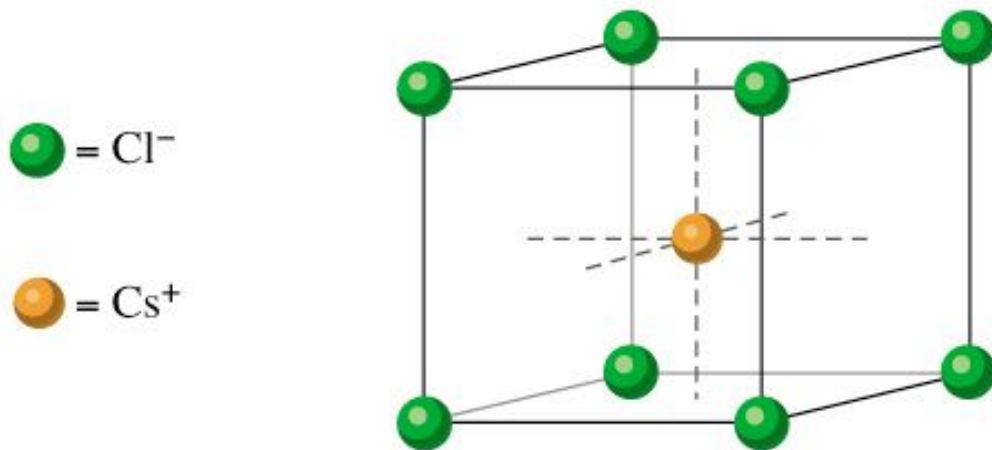
1A	2A
Li 152 59 Li ⁺	Be 111 31 Be ²⁺
Na 186 99 Na ⁺	Mg 160 65 Mg ²⁺
K 227 K ⁺ 138	Ca 197 99 Ca ²⁺
Rb 248 Rb ⁺ 148	Sr 215 113 Sr ²⁺
Cs 265 Cs ⁺ 169	Ba 217 135 Ba ²⁺

3A	4A	5A	6A	7A
B 80 20 B ³⁺	C 77	N 75 N ³⁻ 171	O 73 O ²⁻ 140	F 71 F ⁻ 133
Al 143 50 Al ³⁺	Si 118	P 110 P ³⁻ 212	S 103 S ²⁻ 184	Cl 99 Cl ⁻ 181
Ga 122 62 Ga ³⁺	Ge 123	As 125 69 As ³⁺	Se 116 Se ²⁻ 198	Br 114 Br ⁻ 196
In 163 92 In ³⁺	Sn 141 93 Sn ²⁺	Sb 145 89 Sb ³⁺	Te 143 Te ²⁻ 221	I 133 I ⁻ 220
Tl 170 149 Tl ⁺	Pb 175 132 Pb ²⁺	Bi 155 96 Bi ³⁺		

3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
Sc 161 83 Sc ³⁺	Ti 145 80 Ti ²⁺	V 132 72 V ²⁺	Cr 125 Cr ³⁺ 64 84 Cr ²⁺	Mn 124 91 Mn ²⁺	Fe 124 Fe ³⁺ 67 82 Fe ²⁺	Co 125 Co ³⁺ 64 82 Co ²⁺	Ni 125 78 Ni ²⁺	Cu 128 Cu ²⁺ 72 96 Cu ⁺	Zn 133 83 Zn ²⁺

Структурный тип CsCl [1:1]

CaS, CsCN, CuZn, NH₄Cl



Примитивная кубическая (ПК) упаковка анионов.

Катионы – в **центре куба**.

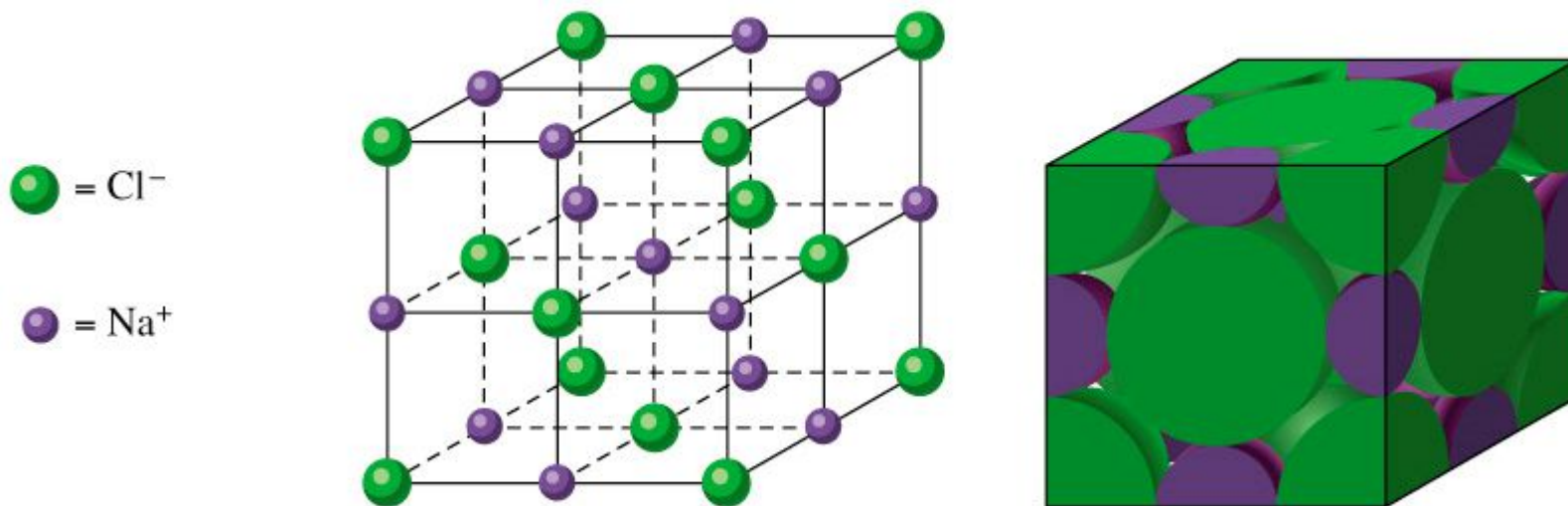
Координация (8,8)

$$N(\text{Cs}^+) = 1$$
$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times (1/8) = 1$$

Элементарная ячейка
содержит 1 формульную
единицу

Структурный тип NaCl [1:1] (каменная соль)

KBr, AgCl, MgO, TiO, UC



ГЦК упаковка анионов.

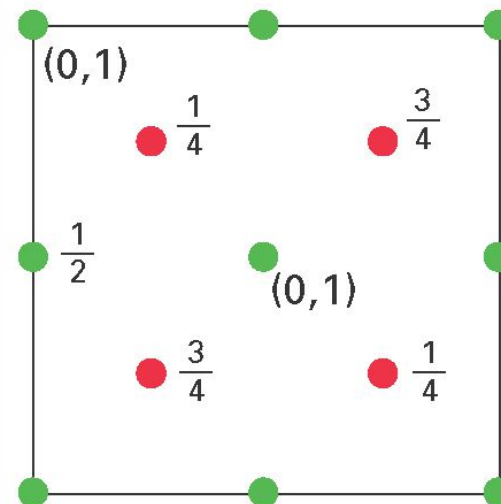
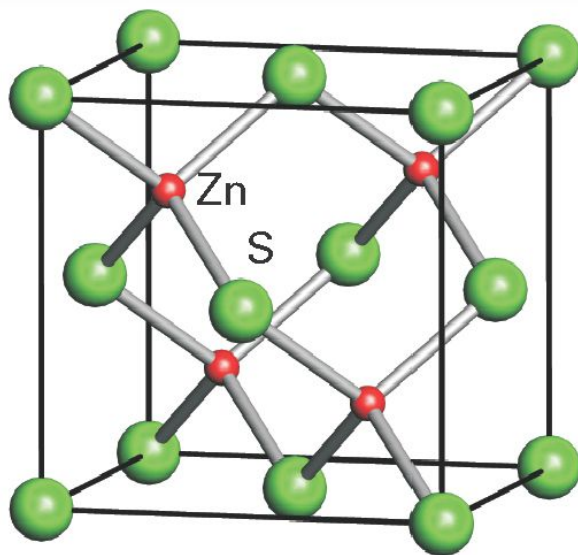
Катионы – в **октаэдрических** пустотах.

Координация (6,6)

$$N(\text{Na}^+) = 1 + 12 \times (1/4) = 4$$
$$N(\text{Cl}^-) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

Элементарная ячейка
содержит 4 формульные
единицы

Структурный тип β -ZnS [1:1] (цинковая обманка или сфалерит) CuCl, HgS, GaP



ГЦК упаковка анионов.

Катионы – в **тетраэдрических** пустотах **1-го типа**.

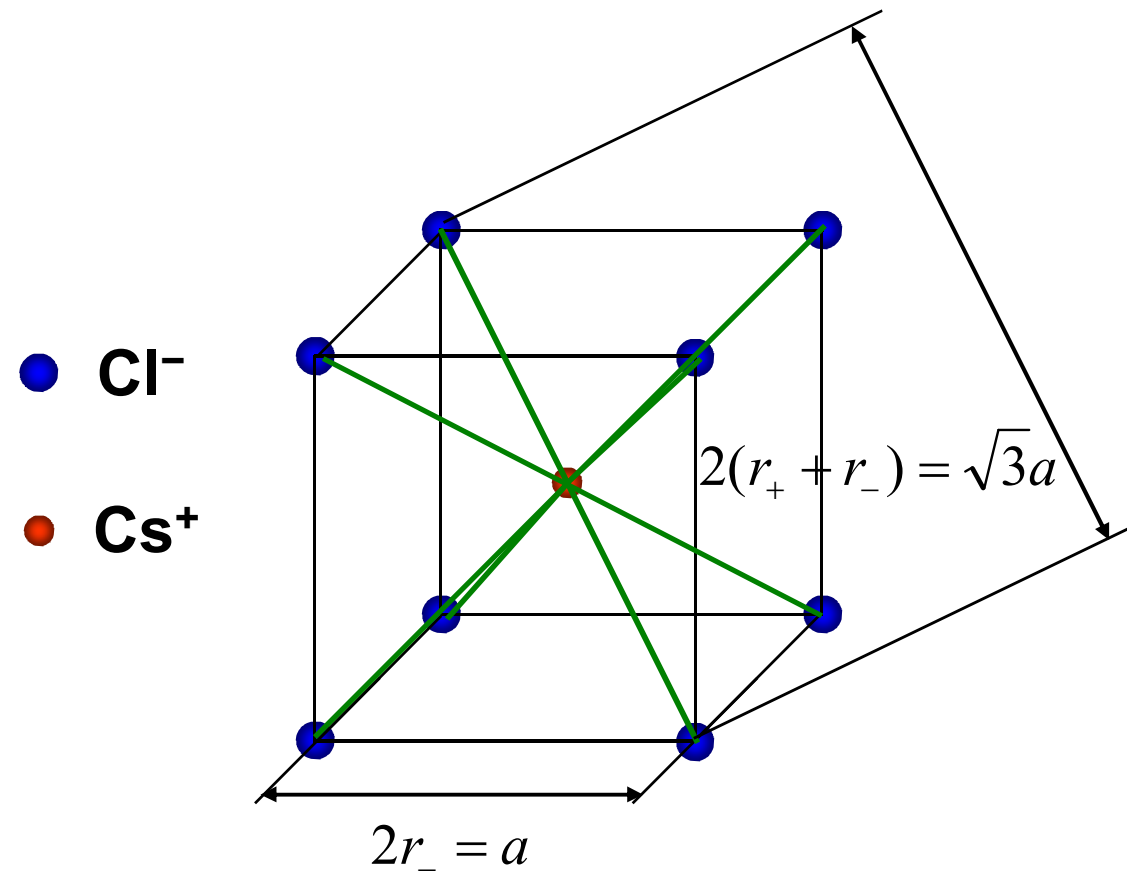
Координация (4,4)

$$N(\text{Zn}^{2+}) = 4$$

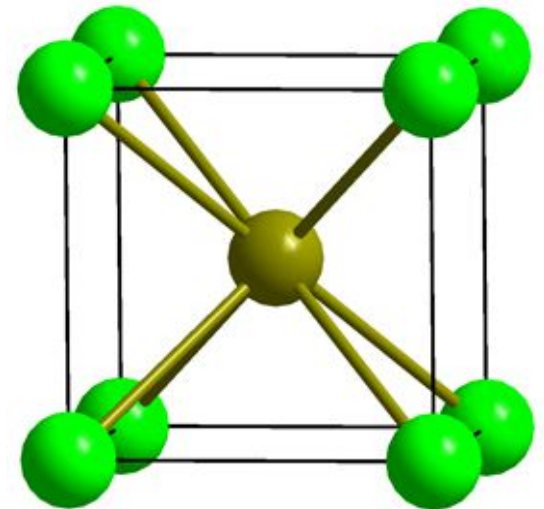
$$N(\text{S}^{2-}) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

Элементарная ячейка содержит
4 формульные единицы

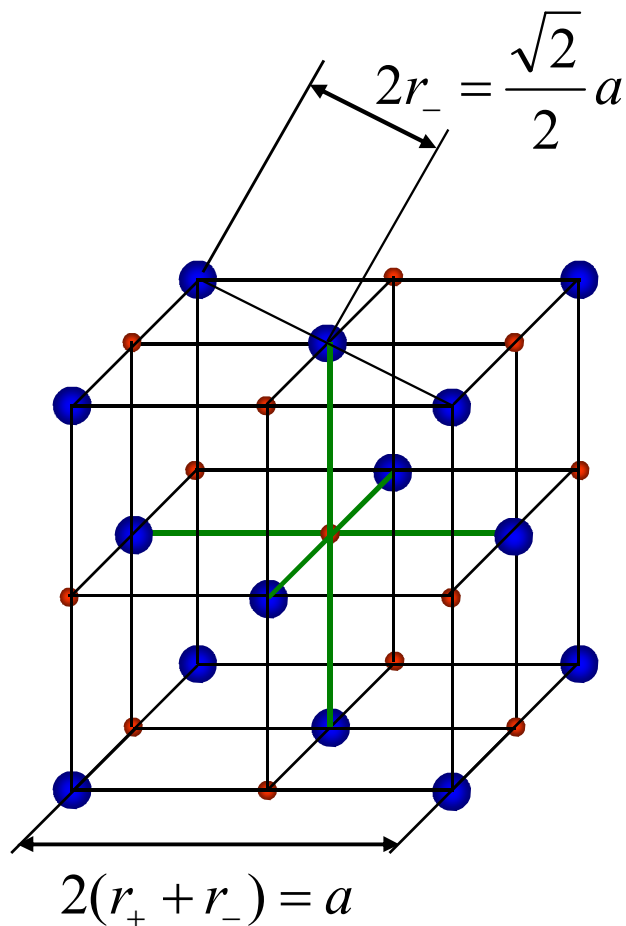
Отношение радиусов: 1). Тип CsCl.



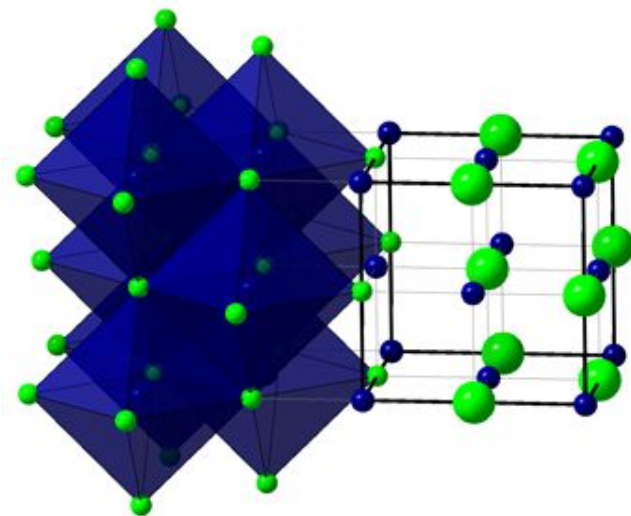
$$\frac{r_-}{r_+} = \frac{\sqrt{3} + 1}{2} = 1.366$$



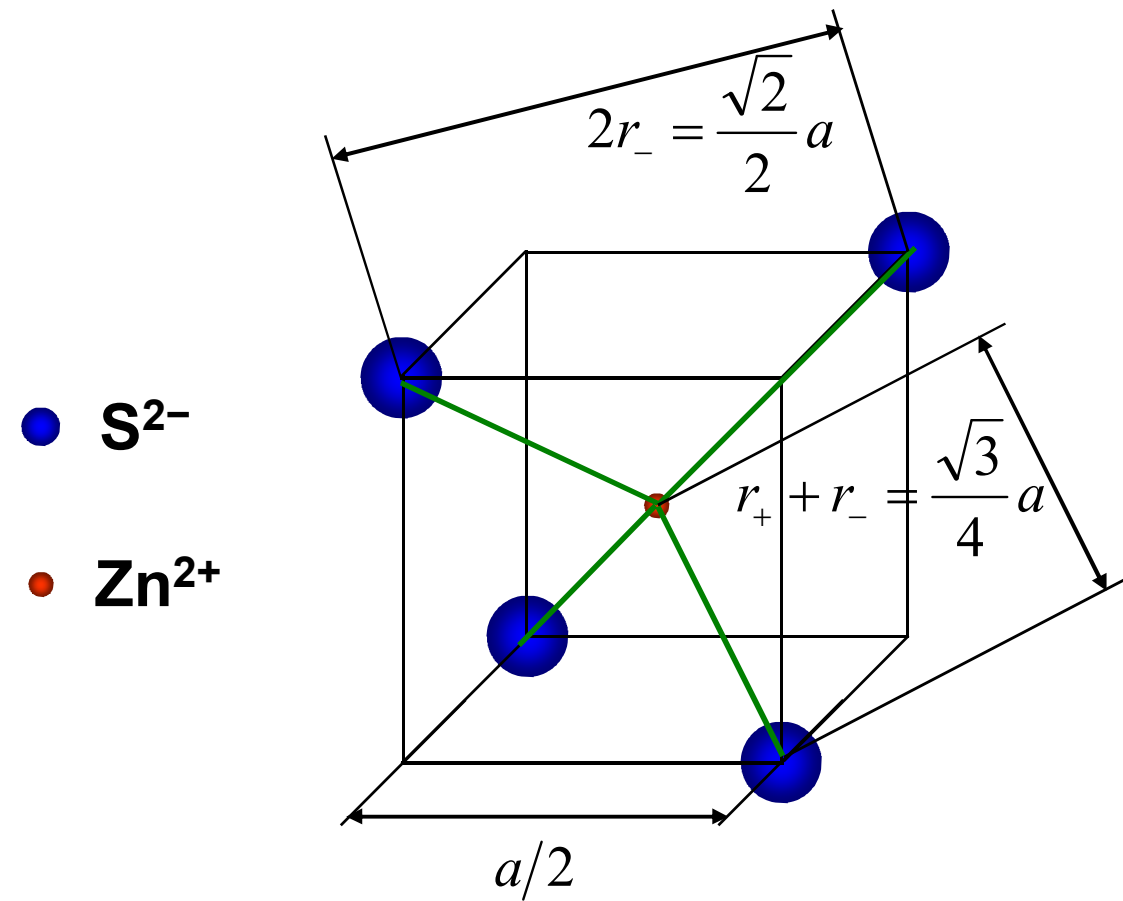
Отношение радиусов: 2). Тип NaCl.



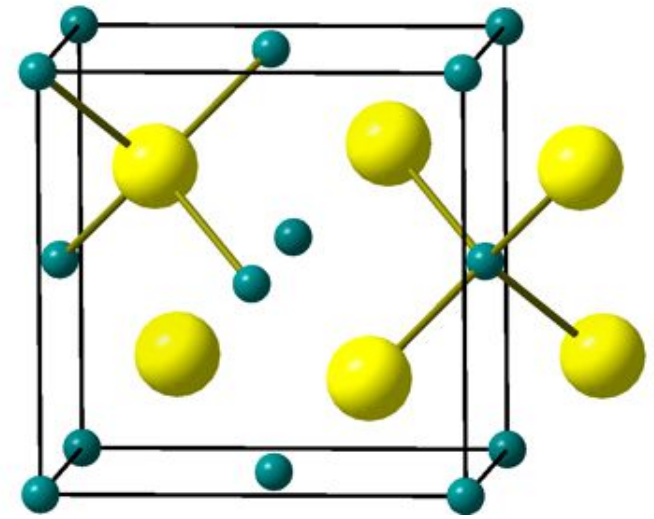
$$\frac{r_-}{r_+} = \sqrt{2} + 1 = 2.414$$



Отношение радиусов: 3). Тип β -ZnS.

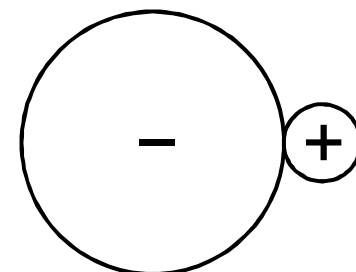
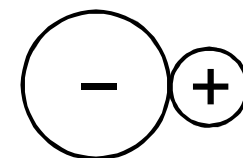
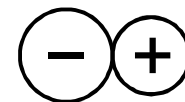


$$\frac{r_-}{r_+} = \sqrt{6} + 2 = 4.449$$



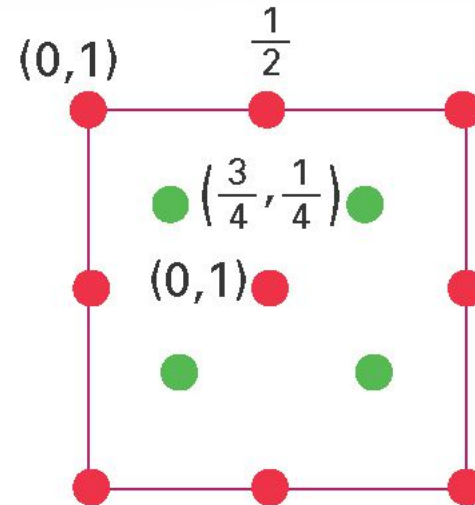
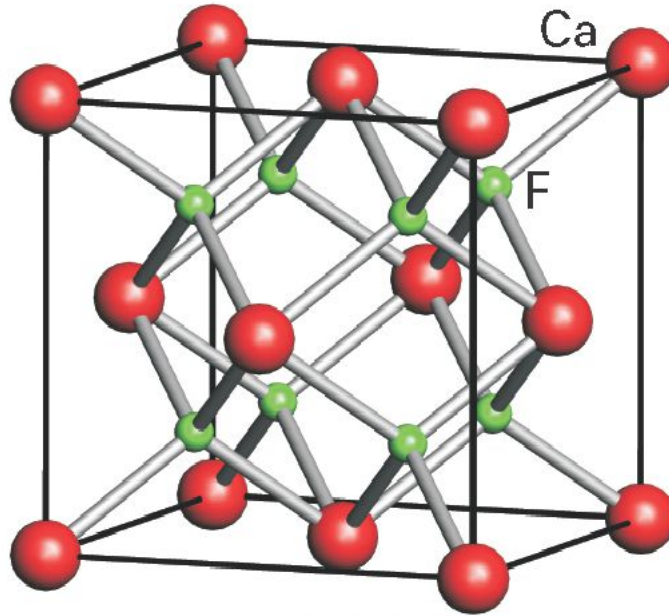
Области стабильности бинарных структур

Отношение радиусов	КЧ	Бинарный структурный тип
$r_- / r_+ = 1$	12	неизвестен
$1 < r_- / r_+ < 1.37$	8	CsCl
$1.37 < r_- / r_+ < 2.41$	6	NaCl
$2.41 < r_- / r_+ < 4.45$	4	ZnS



Структурный тип CaF_2 [1:2] (*флюорит*)

UO_2 , BaCl_2 , PbO_2



ГЦК упаковка катионов.

Анионы – в **тетраэдрических** пустотах **двух типов**.

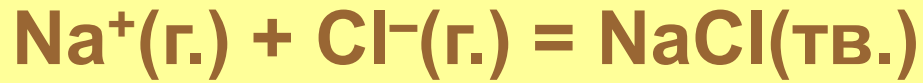
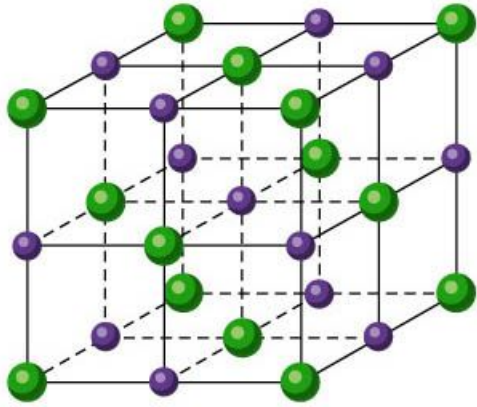
Координация (8,4)

$$N(\text{Ca}^{2+}) = 8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

$$N(\text{F}^-) = 8$$

Элементарная ячейка содержит
4 формульные единицы

Энергия решетки: модель точечных ионов

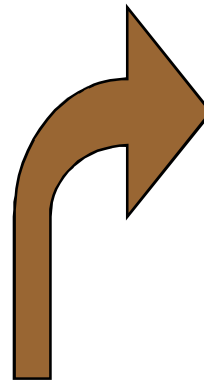


$$-\Delta_{\text{r}}H_0^\circ = -\Delta H_{\text{L}}^\circ = L_0$$

Lattice - решетка

Ион Na^+

6 ионов Cl^- на расстоянии R
 12 ионов Na^+ на расстоянии $R \times 2^{1/2}$
 8 ионов Cl^- на расстоянии $R \times 3^{1/2}$
 6 ионов Na^+ на расстоянии $R \times 2$
 24 иона Cl^- на расстоянии $R \times 5^{1/2}$



$$L_0 = \frac{AN_{\text{A}}|Z_+Z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

Энергия решетки

$$U_{\text{кул.}} = -\frac{N_{\text{A}}|Z_+Z_-|e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right)$$

Константа Маделунга A

Чисто электростатическая энергия образования решетки из бесконечно удаленных ионов

Структура	A
NaCl	1.748
CsCl	1.763
ZnS	1.638
CaF ₂	2.519

Энергия решетки: учет отталкивания электронных оболочек -1

$$L_0 = \frac{AN_A |Z_+ Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \frac{B}{R^n}$$

Энергия отталкивания

$$\left(\frac{dL_0}{dR} \right)_{R=R_0} = -\frac{AN_A |Z_+ Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 R^2} + \frac{nB}{R^{n+1}} = 0$$

При **равновесном** расстоянии энергия имеет минимум

$$B = \frac{AN_A |Z_+ Z_-| e^2 R_0^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n}$$

$$L_0 = \frac{AN_A |Z_+ Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

Уравнение Борна-Ланде

Соединение	$n_{\text{теор.}}$	$n_{\text{эксп.}}$
LiF	5.9	5
LiCl	8.0	7
LiBr	8.7	9
NaCl	9.1	10
NaBr	9.5	12

Энергия решетки: учет отталкивания электронных оболочек -2

$$L_0 = \frac{AN_A |Z_+ Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 R} - \underbrace{ae^{-\frac{R}{\rho}}}_{\text{Энергия отталкивания}}$$

$$\left(\frac{dL_0}{dR} \right)_{R=R_0} = 0$$

$$L_0 = \frac{AN_A |Z_+ Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

Уравнение Борна-Майера

Компоненты энергии решетки (эВ)

Энергия	LiF	NaCl	CsI
Кулоновская	-12.4	-8.92	-6.4
Отталкивание	+1.9	+1.03	+0.63
Ван-дер-Ваальсова	-0.17	-0.13	-0.48
Нулевых колебаний	+0.17	+0.08	+0.3

Уравнение Капустинского - 1

Структура	A	A/v	Среднее КЧ
Хлорид цезия (M^+X^-)	1.763	0.88	8
Хлорид натрия (M^+X^-)	1.748	0.87	6
Флюорит ($M^{2+}X_2^-$)	2.519	0.84	$5\frac{1}{3}$
Вюртцит (M^+X^-)	1.641	0.82	4
Рутил ($M^{2+}X_2^-$)	2.408	0.80	4
Анатаз ($M^{2+}X_2^-$)	2.400	0.80	4
Куприт ($M_2^+X^{2-}$)	2.221	0.74	$2\frac{2}{3}$

v - число ионов в формульной единице

Постоянство отношения A/R_0 соблюдается
еще лучше, чем A/v

Для каменной соли NaCl (КЧ = 6) $A/v = 0.874$

$$R_0 = r_+ + r_-$$

Уравнение Капустинского - 2

- ❖ $A/v = \text{const}$ для различных структур
- ❖ A/v и r_0 растут с увеличением КЧ



$A/(vr_0)$ не зависит от КЧ



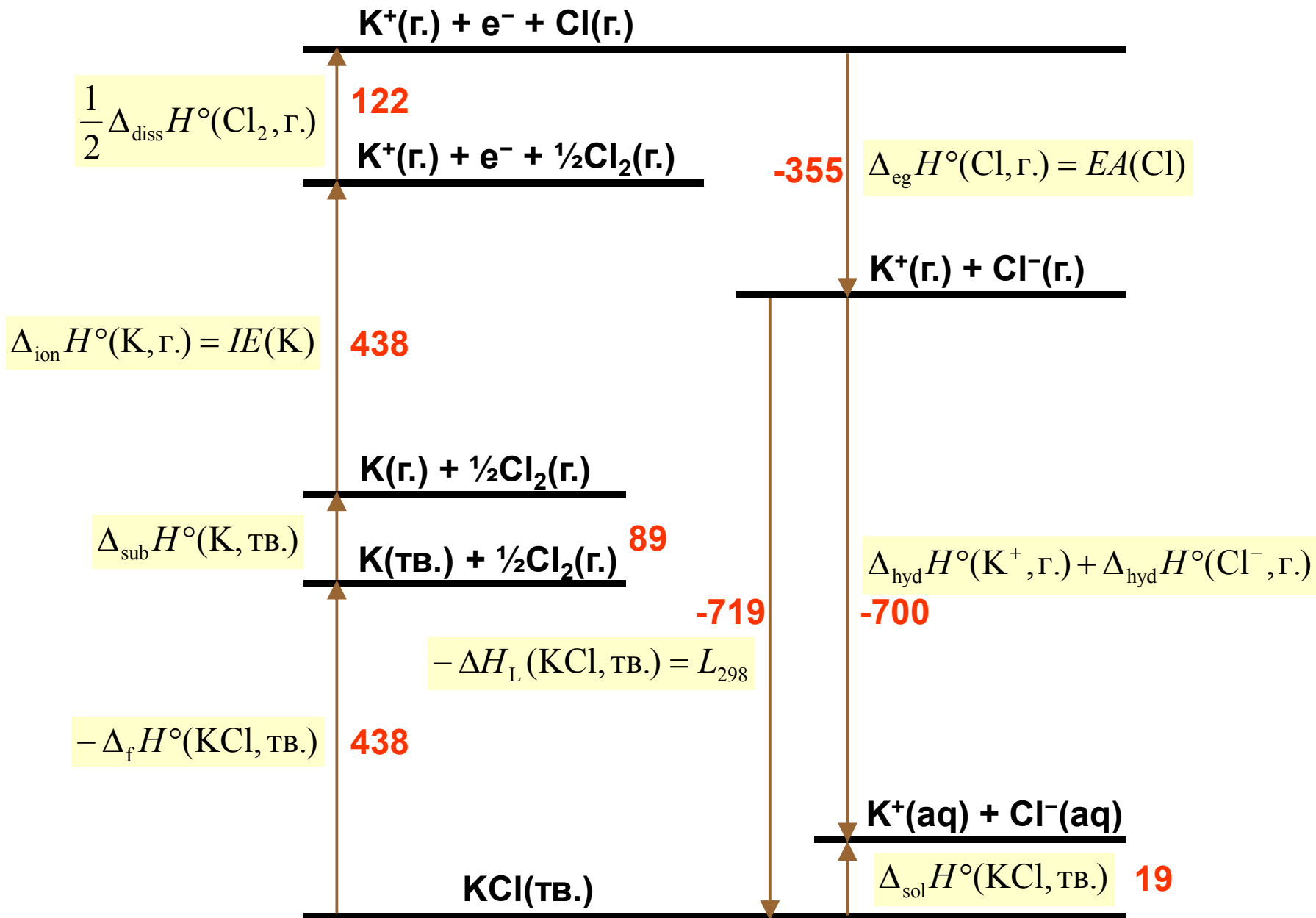
Для любой структуры существует эквивалентная по энергии гипотетическая структура типа NaCl

$$L_0 = \frac{0.874 \cdot v \cdot N_A |Z_+ Z_-| e^2}{4\pi\epsilon_0 (r_+ + r_-)} \left(1 - \frac{1}{n}\right), \quad n = 9$$

$$L_0 = W \cdot v \cdot \frac{|Z_+ Z_-|}{r_+ + r_-}, \quad W = 1.079 \cdot 10^5 \text{ кДж} \cdot \text{пм/моль}$$

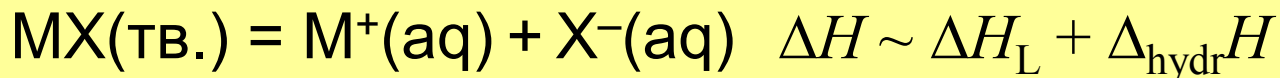
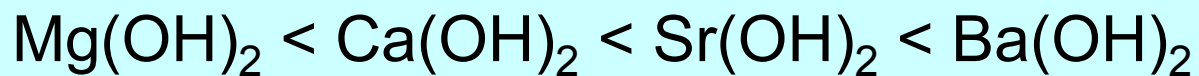
Уравнение Капустинского

Цикл Борна - Габера



Влияние размеров ионов на растворимость кристалла в воде

Соли с ионами близкого размера, как правило, хуже растворимы в воде, чем те, у которых размеры ионов сильно различаются



$$\Delta H_L \sim \frac{1}{r_+ + r_-} \quad \Delta_{\text{hydr}}H \sim \frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-}$$