

Михаил Владимирович Морозов
кафедра минералогии, кристаллографии и петрографии
Санкт-Петербургский горный институт

 morozov.minsoc.ru 

Кристаллохимия

лекция 12.
Энергия кристаллической структуры.
Полиморфизм.

специальность «Прикладная геохимия, минералогия, петрология», 3 семестр
2011

к чему клонит препод?

Из атомов, как из кусочков пластилина, мы лепим кристалл.

- нужно знать геометрический порядок (*прошли*)
- нужно знать, какие силы держат атомы вместе (*прошли*)
- направления сил определяют укладку атомов (*прошли*)
- силы сдерживают кристалл от распада
- \Rightarrow определяют количество энергии для химических реакций
- если определить, какая энергия накоплена в кристалле, можно предсказать ход его образования и его дальнейшие превращения при изменении физ/хим условий

2

Энергия кристаллической структуры

Энергия ионной связи

Самая подходящая модель – ионный кристалл, т.к. сила в нём = электростатическое (кулоновское) притяжение:

количество элементарных зарядов (валентность) 1-го и 2-го ионов

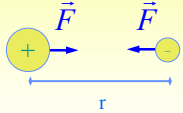
$$F = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r^2}$$

заряд электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл)

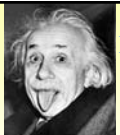
единственная переменная (для данной пары ионов)

электрическая постоянная ($8,8542 \cdot 10^{-12}$ Ф/м) («проницаемость вакуума»)

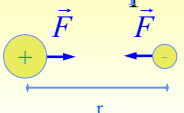
площадь сферы действия силы (показывает «рассеяние» силы в пространстве как луча фонаря)



4




вспомним: сила и энергия



если сила притяжения «скрепляет» два объекта – чтобы их разнять = развести на дистанцию, на которой сила уже «не чувствуется» (для эл. поля – бесконечную) надо проделать **работу** (= потратить определенную энергию)

поэтому



энергия* = работа = сила \times путь

* не «вся» E , а только накопленная («экономленная») за счет соединения объектов в единое целое

5

Энергия ионной связи

Сила притяжения:



$$F = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r^2}$$

Энергия = работа, необходимая для образования молекулы из двух ионов (сила \times путь):



$$U = \int_{\infty}^{r_0} \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r^2} dr = - \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_0}$$

6

Энергия крист. структуры

постоянная · переменная

$$U = - \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_0} = - \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_0}$$

а) «Электрическая» сила притяжения попарно связывает **каждый** атом кристалла с **каждым** ⇒ общая энергия кристалла является **суммой** энергий всех «парных» связей.

б) если атомы только двух сортов (1 катион + 1 анион), то формулы «парных» энергий отличается только множитель $1/r_0$ ⇒ после суммирования в скобках получится **коэффициент** вида $\pm n_A/r_{0A} + \pm n_B/r_{0B} + \pm n_C/r_{0C} + \pm n_D/r_{0D} \dots$, где n_A – число атомов, удаленных от «центрального атома» на расстояние r_{0A} , \pm – учёт знака заряда (**константа** для данной геометрии структуры).

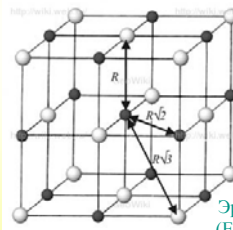
7

константа Маделунга

число соседей в n-й коорд. сфере

притяжение (+) или отталкивание (-)

$$M_{Cl^- (NaCl)} = \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \approx 1,748$$



расстояние до соседа из n-й сферы (по сути – корень квадратный из номера координационной сферы)



Эрвин Маделунг
(Erwin Madelung)
немецкий физик

Урсов, Ервлин. Кристаллохимия

<http://books.google.ru/books?id=08579100000>

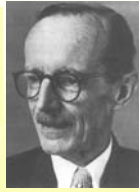
<http://www.rossijskij-akademik.ru/ru/erwin-madelung>

константа Маделунга

т.е. константа Маделунга вводится, чтобы учитывать взаимодействие иона с **каждым** прочим ионом

формула в общем виде неверна, что доказал Эмерслебен (1951):

константа выражает электростатический потенциал отдельного иона в кристалле, если окружающие ионы приняты за **точечные заряды**



Эрвин Маделунг
(Erwin Madelung)
немецкий физик

<http://www.rossijskij-akademik.ru/ru/erwin-madelung>

Константа Маделунга

NaCl	Cl ⁻	1,748
NaCl	Na ⁺	-1,748
ZnS	S ²⁻	1,892
ZnS	Zn ²⁺	-1,892

10

Удельная энергия

Кулоновская энергия одного моля кристалла.

число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$)

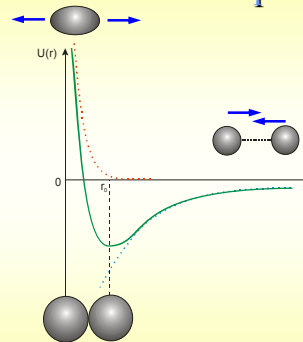
константа Маделунга

$$U_{кул} = - \frac{N_A M z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \approx -1389 \frac{M z_1 z_2}{r_0}$$

Энергию посчитали, но неверно: есть силы отталкивания, иначе бы кристалл сразу стал чёрной дырой.

11

Равновесие сил в кристалле



12

Уравнение Борна-Майера

Zur Gittertheorie der Ionenkristalle. Z. Phys., 1932, 75, 1-18.



Макс Борн
(Max Born)
немецкий, английский физик



Джозеф Эдвард Майер
(Joseph Edward Mayer)
американский физик

13

Уравнение Борна-Майера

константа, учитывающая силы отталкивания
(та же единица измерения, что и r_0 – пм или Å)

$$U_{B-M} = -\frac{N_A M z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$$

Для ионных кристаллов $\rho \approx 35$ пм

$$U_{B-M} \approx -1389 \frac{M z_1 z_2}{r_0} \left(1 - \frac{35}{r_0}\right)$$

14

Уравнение Борна-Майера

Для NaCl:

$M = 1,748$

$z_1 = z_2 = 1$

$r_0 = a/2 = 282$ пм

$U_{B-M} = -754$ кДж/моль

на 100 г:

$U_{B-M}(\text{NaCl}) = -315\,473,6$ кДж

сосиски баварские с сыром - 1 313,8 кДж



15

Энергия точнее

Необходимы поправки:

наличие ван-дер-ваальсовых сил «нулевая энергия» (квантовая) - 24 кДж/моль
6 кДж/моль

ИТОГО: - 772 кДж/моль

16

Как проверить: термохимия

Вспоминаем: энтальпия

= количество энергии, которое можно преобразовать в теплоту

закон Гесса (было на химии, следствие I начала т/д):

энергетический эффект реакции не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния

17

Цикл Борна-Габера

Измеряем значения энтальпии для каждого этапа процесса:

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_s^0 + 0,5 \cdot \Delta H_D^0 + I^+ + I^- + U_{B-M}$$

-411 109 121 494 -356 кДж/моль



$$U_{B-M(\text{эсп.})} = -779 \text{ кДж/моль}$$

$$U_{B-M(\text{теор.})} = -772 \text{ кДж/моль}$$

18

Ковалентные кристаллы

Т.к. ионизация здесь не имеет смысла, критерий оценки энергии кристалла – это энергия атомизации.

тип связи	кристалл	$E_{атт}$, кДж/моль
К	алмаз	705
И	NaCl	641 !
М	Cu	340
М	Na	109-110
ВДВ	Ag	7,5
(молекулярные кристаллы – разложение на молекулы, а не на атомы)		
ВДВ	CH ₄	10
	лёд	50 !

19

Морфотропия и CaCO₃

r^+ , пм		сингония:
72	MgCO ₃	тригональная магнетит ромбическая
74	ZnCO ₃	смитсонит
78	FeCO ₃	сидерит
83	MnCO ₃	родохрозит
100	CaCO ₃	кальцит арагонит
118	SrCO ₃	стронцианит
119	PbCO ₃	церуссит
135	BaCO ₃	витерит

20

Морфотропия и CaCO₃

друза кристаллов кальцита



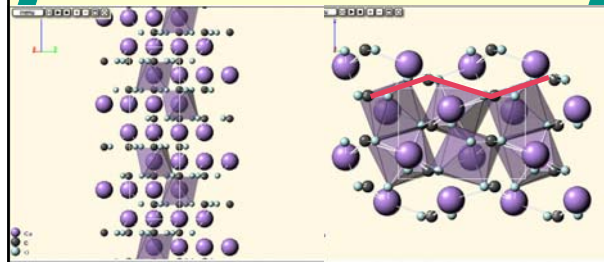
индивид = ромбоэдр + скаленоэдр

сросток тройников арагонита



индивид = ромбическая призма

Морфотропия и CaCO₃



кальцит CaCO₃

аргонит CaCO₃

22

Первооткрыватели

Явление впервые обнаружил Мартин Генрих Клапрот (1798).



23

Полиморфизм

Первооткрыватели



1819

Na_3PO_4
серы
и др.

Эйльхард Митчерлих
(Eilhard Mitscherlich)
немецкий химик и
кристаллограф

25

Полиморфизм

= способность твёрдых веществ существовать в нескольких структурных формах.

Разновидности вещества, имеющие **различную** кристаллическую структуру = **полиморфные модификации** (синоним: **полиморфы**)

Что это значит?

Аллотропные формы твёрдых веществ:

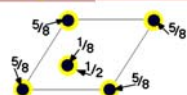
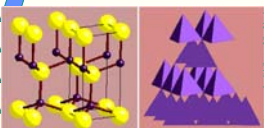
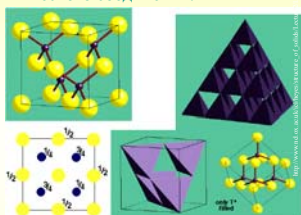
C алмаз
графит

26

Полиморфизм

Разные структуры одного химического соединения:

ZnS сфалерит
вюрцит



27

Полиморфный переход

= превращение одной полиморфной модификации в другую (т.е. перестройка структуры химического соединения).

Что управляет полиморфным превращением?

Сжатие, расширение кристалла = под давлением или при охлаждении
= при нагреве или снятии давления

Сжатие / растяжение происходят анизотропно !!!
(«жесткость» разных хим. связей различна)

→ меняются относительные расстояния между разными атомами = меняется топология («рисунок») структуры, и заодно – **объём** элементарной ячейки.

28

Полиморфизм CaCO_3

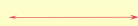


кальцит CaCO_3
 $Z = 6$
триг. с.
 $V = 367,78 \text{ \AA}^3$
 $V/Z = 61,30$

арагонит CaCO_3
 $Z = 4$
ромб. с.
 $V = 226,85 \text{ \AA}^3$
 $V/Z = 56,71$

фатерит CaCO_3
 $Z = 12$
гекс. с.
 $V = 748,61 \text{ \AA}^3$
 $V/Z = 62,38$

+ 8,1 %



+ 10,0 %

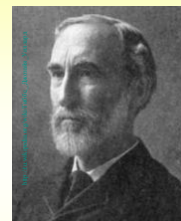
29

Свободная энергия Гиббса

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

$$\Delta G = V\Delta P - S\Delta T$$

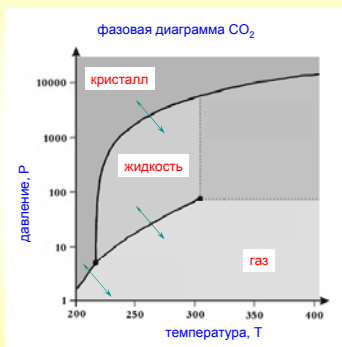
вклады объёма и «порядка»



Джозайя Уиллард Гиббс
(Josiah Willard Gibbs)
американский математик
и физик (1873)

30

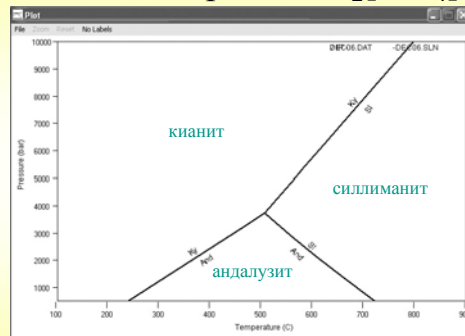
Фазовые диаграммы



некоторые возможные пути реакций
(плавление, кипение, возгонка)

31

Фазовая диаграмма $Al_2[SiO_4]O$

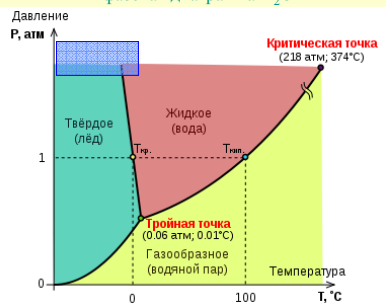


полиморфные модификации – это разные термодинамические фазы

32

Фазовые диаграммы

фазовая диаграмма H_2O



полиморфный переход = фазовый переход

33

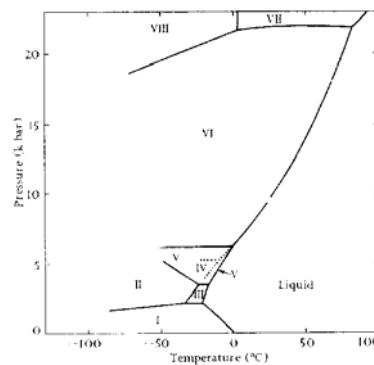


Fig. 3.11. Phase diagram of H_2O , based on data of Bridgman (1912, 1935, 1937) and Brown and Whalley (1966). The field of metastable ice IV is shown by dashed lines; it should be noted that this field was actually mapped by Bridgman only for D_2O . Adapted with changes from Kamb (1965 a).

Различие полиморфов

Разные положения атомов (разные расстояния между ними и углы между связями, разные координационные сферы).

→

Разная энергия кристаллической структуры.

→

Разные фазы → разные термодинамические свойства (внутренняя энергия, энтропия, теплоёмкость).

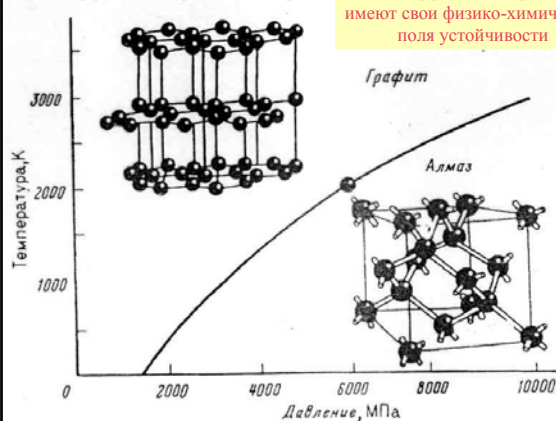
→

Разные условия вступления в химические реакции (т.е. условия существования = возникновения и исчезновения) – гл. обр. температура и давление.

35

полиморфные модификации углерода

полиморфные модификации имеют свои физико-химические поля устойчивости



AT Bross, 2002