



# Chemia ciała stałego

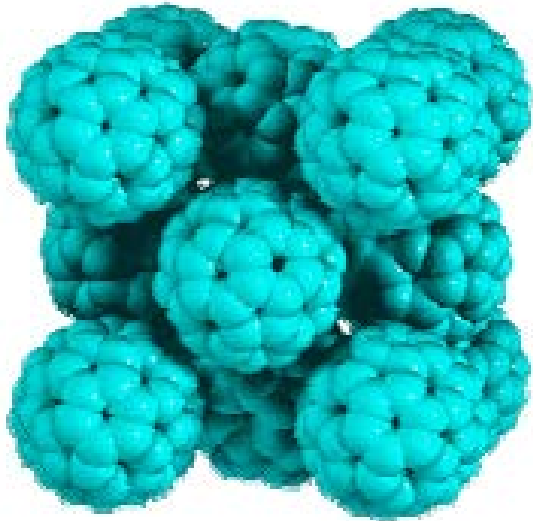
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Magisterskie studia niestacjonarne uzupełniające

Kierunek: Technologia Chemiczna

I Rok, Semestr zimowy 2013/14



Dr hab. inż. Tomasz Brylewski

AGH, WIMiC, bud. A3, I p., pokój 105

E-mail: [brylew@agh.edu.pl](mailto:brylew@agh.edu.pl)

Tel. służbowy: 12 617 5229

Wykład 1:

# Istota ciała stałego - wprowadzenie

- sprawy organizacyjne,
- wykaz literatury oraz program wykładów i seminariów,
- istota ciała stałego.

# Egzamin i zaliczenie przedmiotu

## **Egzamin testowy**

test wyboru (1 z 4), 50 pytań, 90 min.

## **Dodatkowy egzamin ustny**

na ocenę bardzo dobrą, poprawa niedostatecznej

## **Warunkiem zdawania egzaminu**

jest uzyskanie zaliczenia z seminarium

## **Ocena końcowa – średnia ważona**

70% egzamin + 20% seminarium + 10% obecność na wykładzie  
zaokrąglona do pół stopnia w górę (5,0; 4,5; 4,0; 3,5; 3,0)

# Cel przedmiotu

– zapoznanie się z zależnościami pomiędzy budową chemiczną ciała stałego a właściwościami: mechanicznymi, elektrycznymi, magnetycznymi i optycznymi.



## Fizyka ciała stałego

– zapoznanie się z podstawami chemii ciała stałego, z uwzględnieniem przyczyn i istoty reaktywności w stanie stałym oraz z typami reakcji chemicznych w fazie stałej lub z jej udziałem.



## Chemia ciała stałego

# Program wykładów

## *Wykład 1 – Istota ciała stałego – wprowadzenie*

- sprawy organizacyjne,
- wykaz literatury oraz program wykładów i seminariów,
- istota ciała stałego.

## *Wykład 2 – Wiązania i elektrony*

– model pojedynczego atomu, rodzaje wiązań międzyatomowych, klasyfikacja kryształów ze względu na rodzaj wiązania, energia sieciowa kryształów, wpływ wiązań na właściwości ciał stałych, stan energetyczny elektronów, modele pasmowe ciał stałych, rodzaje ciał stałych, teoria pola ligandów.

# Program wykładów, cd.

## *Wykład 3 – Kryształy rzeczywiste i chemia defektów*

– źródła defektów w ciałach stałych i ich klasyfikacja, trwałość termodynamiczna kryształów zdefektowanych, defekty termodynamicznie nieodwracalne (liniowe, płaskie, przestrzenne), defekty termodynamicznie odwracalne (atomowe, elektronowe), wpływ domieszek na zdefektowanie kryształów, defekty złożone, roztwory stałe.

## *Wykład 4 – Granice rozdziału*

– powierzchnia ciał stałych (strukturalny i chemiczny charakter warstw przypowierzchniowych, napięcie powierzchniowe a swobodna energia powierzchniowa oraz metody ich wyznaczania), niektóre procesy zachodzące na powierzchni (adsorpcja, kataliza, zwilżanie, powierzchnie i złącza w półprzewodnikach) oraz granice ziarnowe w polikryształach.

## *Wykład 5 – Wędrówka atomów i jonów*

– fenomenologiczny opis dyfuzji w stanie stałym, mechanizmy atomowe dyfuzji, dyfuzja własna i bezładny ruch cieplny, efekt korelacji, rodzaje dyfuzji w materiałach polikrystalicznych (sieciowa, powierzchniowa i po granicach ziaren), wpływ zdefektowania kryształu na dyfuzję, współczynnik dyfuzji chemicznej, dyfuzja reakcyjna, dyfuzja a przewodnictwo jonowe, metody pomiaru współczynnika dyfuzji.

## *Wykład 6 – Przemiany strukturalne*

– równowagi fazowe, zarodkowanie, przemiany bezdyfuzyjne, przemiany porządek-nieporządek.

# Program wykładów, cd.

## *Wykład 7 – Reakcje chemiczne*

–systematyka reakcji w fazie stałej, kinetyka i mechanizm reakcji utleniania ciał stałych, kinetyka i mechanizm reakcji rozkładu ciał stałych, kinetyka i mechanizm reakcji między ciałami stałymi, czynniki wpływające na reaktywność ciał stałych, przykłady wybranych reakcji w stanie stałym ważnych dla technologii.

## *Wykład 8 – Otrzymywanie kryształów*

–rozważania ogólne na temat wzrostu kryształów, ważniejsze metody otrzymywania kryształów z substancji stopionych, z roztworów i z fazy gazowej.



# Program seminariów

## *Seminarium 1 i 2*

– **trwałość termodynamiczna związków chemicznych:** przykłady zastosowań diagramów Ellinghama-Richardsona do obliczeń termodynamicznych.

## *Seminarium 3-7*

– **defekty atomowe i elektronowe w kryształach jonowych:** zasady opisu struktury defektów punktowych i elektronowych (symbolika Krögera-Vinka, reguły zapisu i bilansowania reakcji defektowych), termodynamika defektów punktowych (równowagi defektowe w związkach stechiometrycznych i niestechiometrycznych, wpływ domieszek i parametrów termodynamicznych na strukturę zdefektowania punktowego).

# Podręczniki i inne źródła (wykłady, raporty, internet)

## Podręczniki obowiązujące:

J. Dereń, J. Haber, R. Pampuch: *Chemia Ciała Stałego* (PWN, Warszawa 1975)

N.B. Hannay: *Chemia Ciała Stałego* (PWN, Warszawa 1972)

S. Mrowec: *Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych* (PWN, Warszawa 1974)

S. Mrowec: *Teoria dyfuzji w stanie stałym* (PWN, Warszawa 1989)

## Podręczniki uzupełniające:

H. Schmalzried: *Reakcje w stanie stałym* (PWN, Warszawa 1978)

M. Handke: *Krystalografia krzemianów* (AGH Uczelniane Wydawnictwo N-D, Kraków 2005)

R. Pampuch: *Współczesne materiały ceramiczne* (AGH Uczelniane Wydawnictwo N-D, Kraków 2005)

A.R. West: *Basic Solid State Chemistry* (Wiley, 1999)

Y.M. Chiang, D.P. Birnie, W.D. Kingery: *Physical Ceramics* (John Wiley&Sons, Inc., 1997)

## Wybrane materiały z wykładów:

Prof. dr hab. Stanisław Komornicki – wykłady z chemii ciała stałego dla studentów Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Tarnowie,

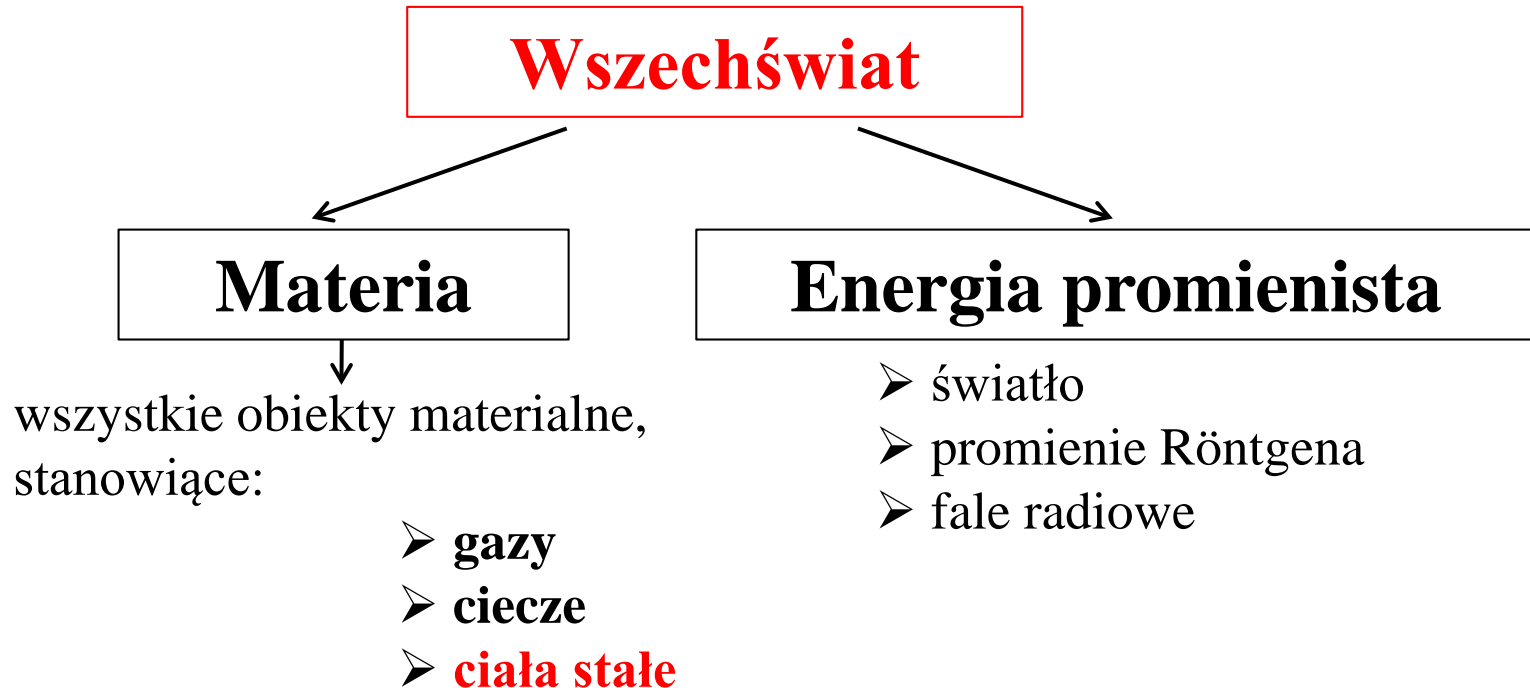
Prof. dr hab. Zbigniew Sojka – wykłady z chemii ciała stałego dla studentów Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie

Prof. dr hab. Wiesław Ptak – wykłady z nauki o materiałach dla studentów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie.

# Istota chemii ciała stałego

## Dlaczego studiuje się chemię ciała stałego?

- gdyż to dzięki chemii i stosowanym gałęziom nauki człowiek – duch ludzki – osiąga władzę nad materią.



**Chemia ciała stałego - nauka zajmuje się substancjami w stanie stałym**

# Istota chemii ciała stałego, cd.

## Materiały – ciała stałe

### Jednorodne

(homogeniczne)

-jednakowe właściwości w całej rozciągłości

(kwarc, mika, skaień)

### Niejednorodne

(heterogeniczne)

-składa się z części o różnych właściwościach

(granit)

### Roztwory stałe

(materiały jednorodne)

-nieokreślony skład chemiczny

(stop złota i miedzi)

### Czyste substancje

(materiały jednorodne)

-określony skład chemiczny

(czyste żelazo)

### Pierwiastki

-substancje nie dające się rozłożyć

(złoto, węgiel)

### Związki chemiczne

-substancje dające się rozłożyć na dwie lub więcej innych substancji

(chlorek sodu, tlenek miedzi)

# Istota ciała stałego – wprowadzenie

→ liczba

pierwiastków ~ 100  
 związków podwójnych ~ 5 000  
 związków potrójnych ~ 160 000  
 związków poczwórnych ~ 4 000 000

UKŁAD OKRESOWY

1	2												13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uub	Uub		Uuq		Uuh		Uuo
Lantanowce			Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu															
Aktynowce			Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr															



→ w warunkach normalnych 90% to ciała stałe  
 → w odpowiednich warunkach  $T$  i  $p$  100%

# Istota ciała stałego – wprowadzenie, cd.

- ❖ Ciała stałe spełniały zawsze ważną rolę w życiu społeczeństw, w równym stopniu jest to ważne i dziś.
- ❖ W rozwiniętej cywilizacji odpowiednie wykorzystanie właściwych ciał stałych jest istotne dla:
  - uzyskania dużej wydajności i niezawodności działania urządzeń,
  - wydajnej konwersji energii,
  - osiągnięcia lub utrzymania wysokiego poziomu **zdrowia i bezpieczeństwa.**

*Innymi słowy ⇒ istotne dla osiągnięcia równowagi pomiędzy dążeniem do wysokiego poziomu życia a koniecznością ochrony środowiska.*

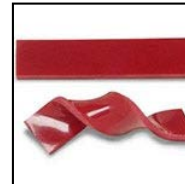
# Istota ciała stałego – wprowadzenie, cd.

*Współczesne ciała stałe dzielimy na trzy grupy:*

– **metale**



– **polimeryczne**



– **ceramiczne**



# Istota ciała stałego – wprowadzenie, cd.

## *Immanentne właściwości, tj.:*

- odporność termiczna,
- twardość,
- sztywność,
- przezroczystość,
- zdolność do polaryzacji elektrycznej,
- reaktywność,
- odporność na korozję i erozję,
- przewodnictwo cieplne,
- plastyczność
- kruchość, itp.

trzech grup ciał stałych są bardzo wyraźnie *zróżnicowane* i *specyficzne* z uwagi na różne typy dominującego w ich strukturze wiązania chemicznego.



## Wykład 2: Wiązania i elektrony

- model pojedynczego atomu,
- rodzaje wiązań międzyatomowych,
- klasyfikacja kryształów ze względu na rodzaj wiązania,
- energia sieciowa kryształów,
- wpływ wiązań na właściwości ciał stałych,
- stan energetyczny elektronów,
- modelę pasmową ciał stałych,
- rodzaje ciał stałych,
- teoria pola ligandów.

# Model pojedynczego atomu – siły międzyatomowe

→ Gdy dwa atomy znajdują się nieskończenie daleko od siebie, wówczas siły działające między nimi są **równe zero**  $\Rightarrow$  energia potencjalna ich wzajemnego oddziaływania jest **równa zero**.

→ Gdy atomy zbliżają się do siebie, przy czym proces ten zachodzi przy określonym ciśnieniu  $p$  i w danej temperaturze  $T$ , wówczas występują:

- siły odpychające,
- siły przyciągające.

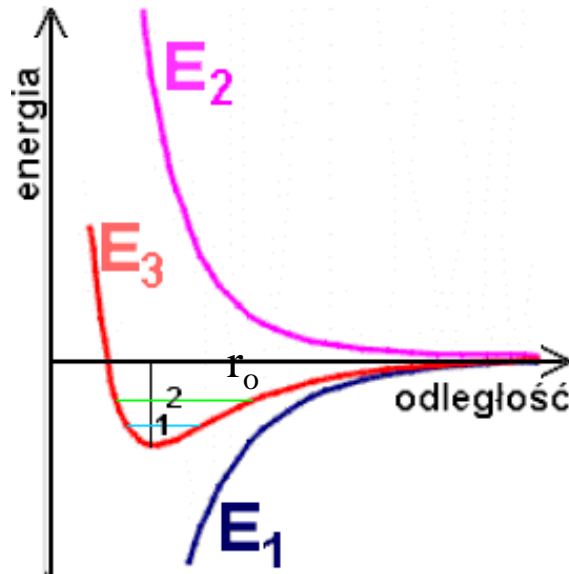
→ W zależności od odległości atomów energia potencjalna wzajemnego oddziaływania jest:

- **dodatnia** lub **ujemna**.

→ Siły działające na większych odległościach  $\Rightarrow$  **siły przyciągające**  $\Rightarrow$  wzajemne oddziaływanie elektrostatyczne atomów .

→ Siły działające na mniejszych odległościach  $\Rightarrow$  **siły odpychające**  $\Rightarrow$  wzajemne oddziaływanie jednakowych ładunków atomów.

# Model pojedynczego atomu – siły międzyatomowe, cd.



$E_1$  – energia przyciągania  
 $E_2$  – energia odpychania  
 $E_3$  – energia wypadkowa  
 $r_0$  – odległość międzyatomowa

Energia w zależności od odległości dwu jąder

**Odległość międzyatomowa** – minimum energii potencjalnej  $\Rightarrow$  odległość w stanie równowagi w temperaturze 0K  $\Rightarrow$  siła wypadkowa jest równa zero  $\Rightarrow$  siły przyciągania i odpychania równoważą się.

# Rodzaje wiązań międzyatomowych

Typ wiązania	Rząd wielkości energii wiązania [eV]	Przykład wiązań
Wiązania pierwszorzędowe		
Kowalencyjne	1-10	C-C w diamencie
Jonowe	1-10	Na <sup>+</sup> -Cl <sup>-</sup> w NaCl
Metaliczne	1-10	M <sup>+</sup> -e* w Cu
Wiązania drugorzędowe		
Wzbudzony dipol-wzbudzony dipol	0,2	Ne-Ne
Trwały dipol-trwały dipol	0,1-1	H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> O

M<sup>+</sup> - zjonizowane atomy pierwiastków metalicznych

e<sup>-</sup> - elektrony wspólne dla całego materiału

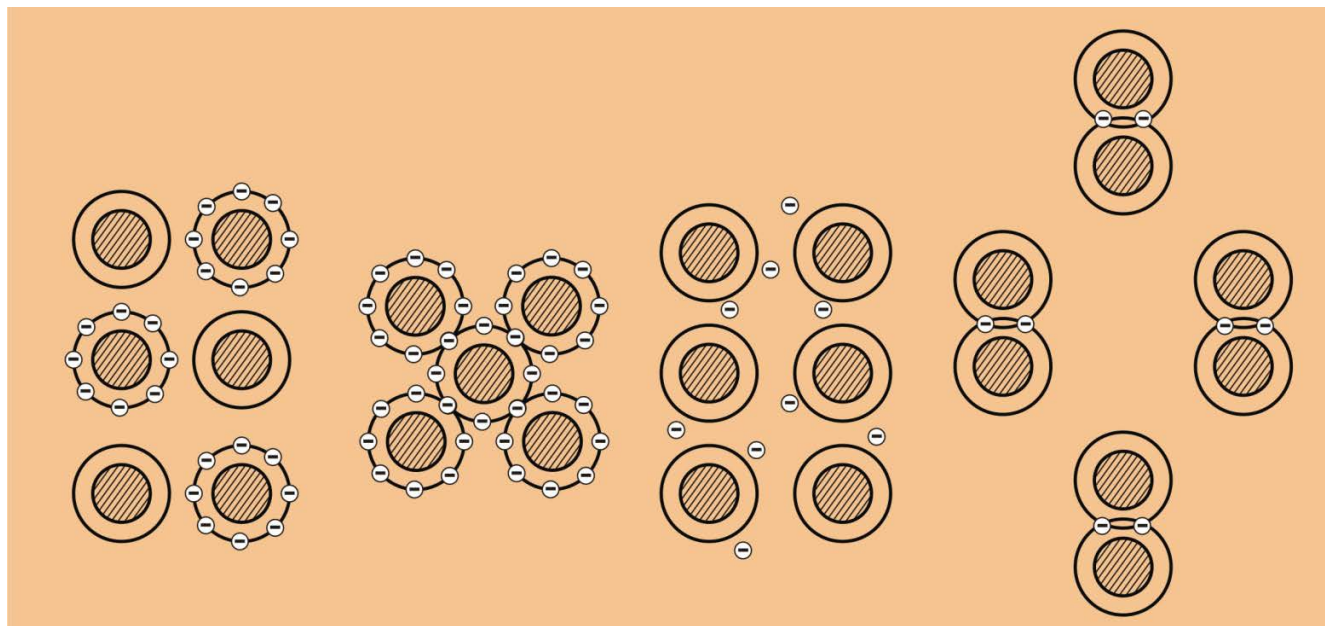
# Przyczyna tworzenia się wiązania chemicznego

Stany energetyczne elektronów pojawiające się podczas tworzenia się wiązania chemicznego odpowiadają niższym energiom niż w izolowanych atomach

# Wiązania międzyatomowe

W wiązaniu chemicznym uczestniczą elektrony walencyjne, więc różnice między poszczególnymi typami wiązań można schematycznie scharakteryzować, poprzez:

- rozdział tych elektronów,
- oddziaływanie między nimi.



jonowe  
(NaCl)

kowalencyjne  
(C)

metaliczne  
(Na)

cząsteczkowe  
(H<sub>2</sub>)

# Wiązanie jonowe

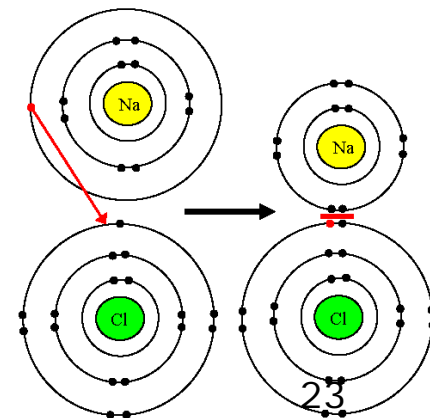
**Wiązanie jonowe** tworzy się podczas reakcji atomu o niskim potencjale jonizacyjnym z atomem o dużym powinowactwie elektronowym.

→ [Na]  $1s^2 2s^2 2p^6 \underline{3s^1}$  – niski potencjał jonizacyjny  $\Rightarrow$  wymaga małego nakładu energii na oderwanie elektronu walencyjnego.

→ [Cl]  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \underline{3p^5}$  – duże powinowactwo elektronowe  $\Rightarrow$  wydzielona się znaczna ilość energii po przyłączeniu elektronu (spełnienie reguły oktetu).

*Wiązanie jonowe w NaCl tworzy się w trzech etapach:*

- jonizacja atomu sodu,
- przyjęcie elektronu przez chlor,
- wzajemne przyciąganie elektrostatyczne jonów.



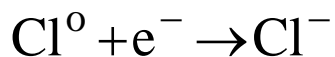
# Wiązanie jonowe, cd.



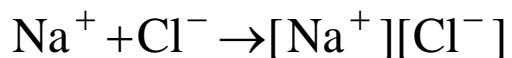
Bilans energetyczny tworzenia się wiązania jonowego w NaCl



$$\Delta E = +5,14 \text{ eV}$$



$$\Delta E = -3,61 \text{ eV}$$



$$\Delta E = -5,10 \text{ eV}$$



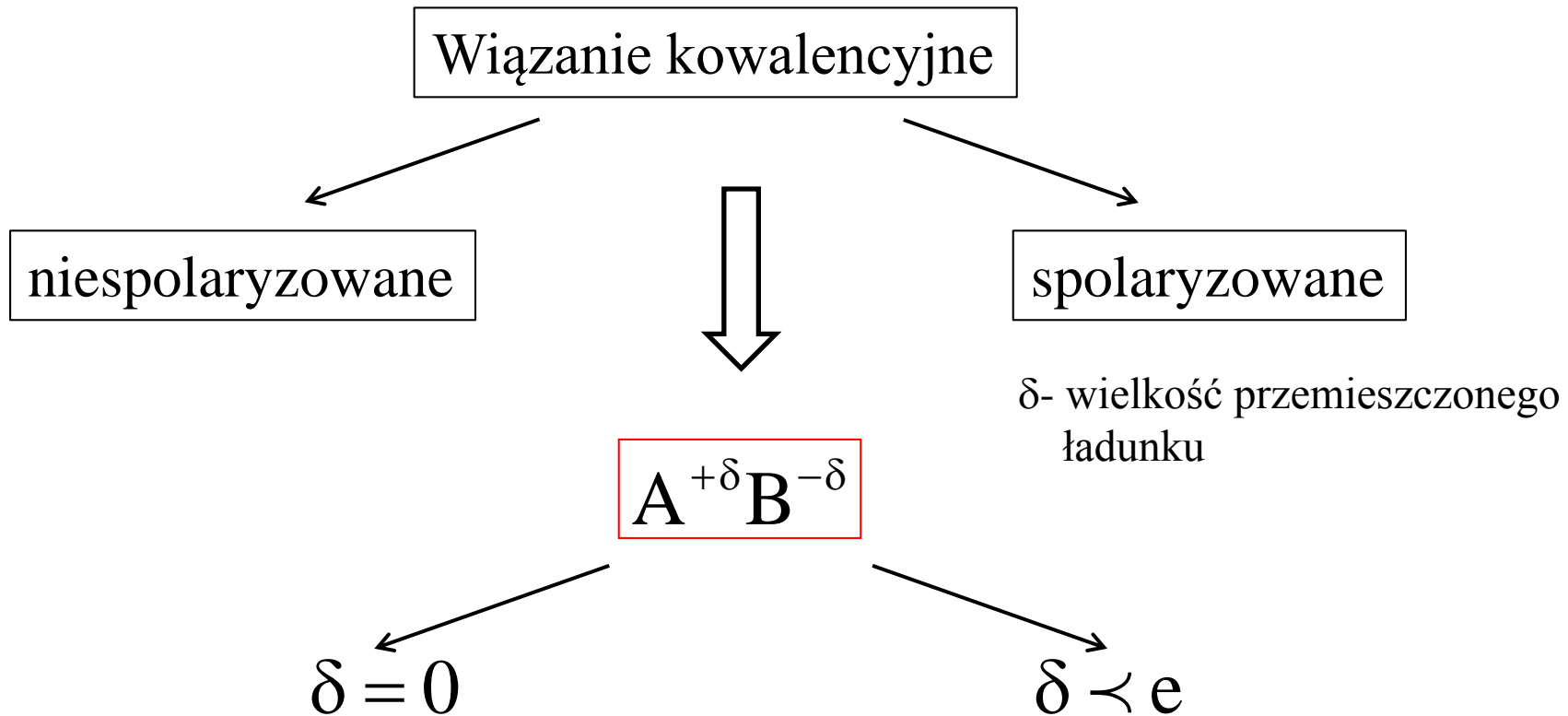
$$\Delta E = -3,60 \text{ eV}$$

**Wniosek: Obniżenie energii układu NaCl**



# Wiązanie kowalencyjne

Wiązanie kowalencyjne powstaje w wyniku „uwspólnienia” elektronów dostarczanych przez jeden lub dwa atomy.

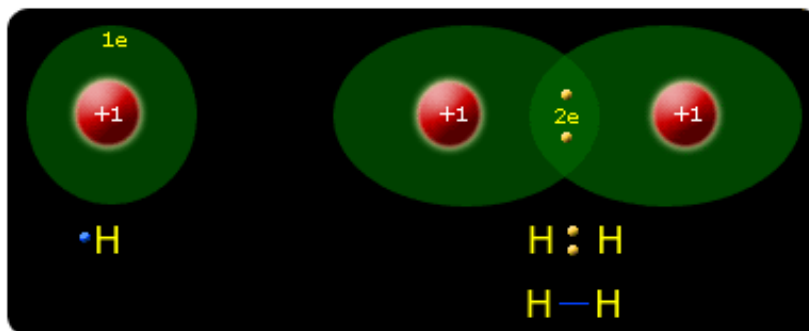


Dla  $\delta = e \Rightarrow$  przeniesienie elektronu od A do B  $\Rightarrow$  wiązanie jonowe

# Wiązanie kowalencyjne niespolaryzowane

**Wiązanie kowalencyjne** powstaje w wyniku „uwspólnienia” elektronów dostarczanych przez jeden lub dwa atomy.

→ Dwa atomy wodoru łączą się z sobą ⇒ w wyniku nakładania się orbitali wiązaniowych powstaje para wspólnych elektronów ⇒ zapełniają zewnętrzną powłokę walencyjną każdego z atomów.

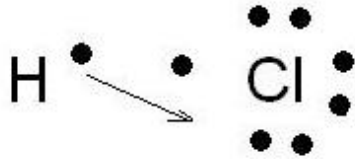


*Konsekwencje:*

- wzrasta gęstość elektronowa pomiędzy jądrami atomów,
- zmniejsza się odpychanie,
- **obniża się energia układu.**

# Wiązanie kowalencyjne spolaryzowane

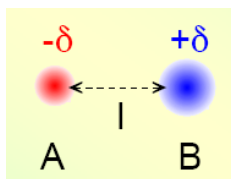
**Wiązanie atomowe spolaryzowane** występuje w cząsteczkach heterojądrowych, w których środki ciężkości rozmieszczenia ładunku dodatniego i ujemnego nie pokrywają się.



*Działa to na zasadzie antagonizmu  
- próby kradzieży, zabrania elektronu dla siebie.*

- w cząsteczce HCl wspólna para elektronów przebywa dłużej przy pierwiastku bardziej elektroujemnym Cl, niż przy atomie wodoru,
- przy Cl ⇒ cząstkowy ładunek ujemny, przy H ⇒ cząstkowy ładunek dodatni,
- ładunek niewspólnionych elektronów jest zrównoważony przez większy ładunek dodatni jądra chloru.

## Moment dipolowy



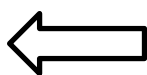
$$\mu = \delta \cdot l$$

$$\mu \uparrow \left\{ \begin{array}{l} \Rightarrow \uparrow \text{przemieszczenie ładunku} \\ \Rightarrow \uparrow \text{odległość przesunięcia} \end{array} \right.$$

# Granica pomiędzy wiązaniem kowalencyjnym a jonowym

Aby przewidzieć charakter wiązania pomiędzy atomami A i B bez konieczności obliczania energii nakładających się orbitali atomowych korzysta się z względnej skali elektroujemności  $\Rightarrow$  względnej zdolności przyciągania dodatkowego elektronu przez atomy w cząsteczkach.

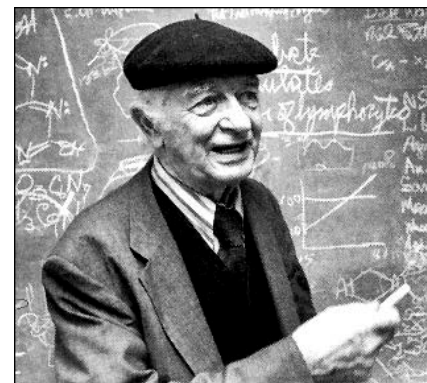
$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$$



Różnica elektroujemności pierwiastków tworzących wiązanie

Najbardziej znane skale elektroujemności pierwiastków:

- Mullikana (interpretacja)
- **Paulinga** (pojęcie)
- Alfreda-Rochowa
- Görlicha, itd.



Linus Pauling  
1991-1994

# Skala elektroujemności według Paulinga

- zmienność elektroujemności pierwiastków grup głównych

H 2,2							He ?
Li 1,0	Be 1,6	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne ?
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,8	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar ?
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,8	Ge 1,7	As 2,2	Se 2,5	Br 3,0	Kr ?
Rb 0,8	Sr 0,9	In 1,8	Sn 1,7	Sb 2,0	Te 2,1	I 2,7	Xe ?
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2	Rn ?
Fr 0,7	Ra 0,9						

O<sub>2</sub> ⇒  $\Delta\chi = 3,5 - 3,5 = 0$

KCl ⇒  $\Delta\chi = 3,2 - 0,8 = 2,4$

NO ⇒  $\Delta\chi = 3,5 - 3,0 = 0,5$

H<sub>2</sub>O ⇒  $\Delta\chi = 3,5 - 2,2 = 1,3$

Si-O (krzemiany) ⇒  $\Delta\chi = 3,5 - 1,8 = 1,7$

C-O (węglany) ⇒  $\Delta\chi = 3,5 - 2,5 = 1,0$

⇒ wiązanie kowalencyjne niespolaryzowane

⇒ wiązanie jonowe

⇒ wiązanie kowalencyjne spolaryzowane

⇒ wiązanie kowalencyjne spolaryzowane

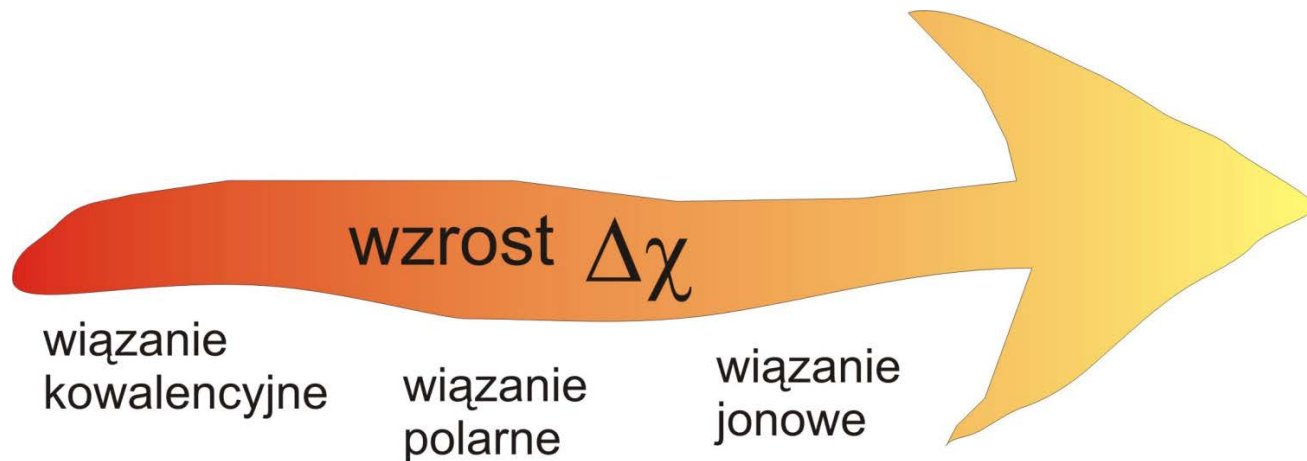
⇒ wiązanie kowalencyjne spolaryzowane

⇒ wiązanie kowalencyjne spolaryzowane

# Granica pomiędzy wiązaniem kowalencyjnym a jonowym

Pomiędzy wiązaniem kowalencyjnym, polarnym i jonowym  
**nie istnieje ostra granica.**

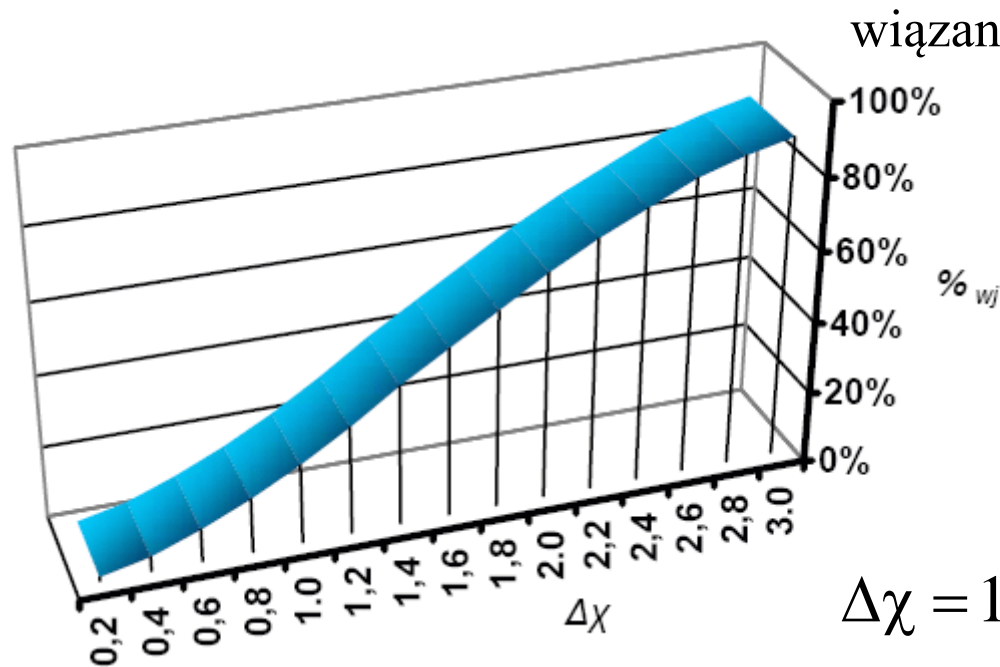
Schemat relacji pomiędzy wiązaniami:



# Granica pomiędzy wiązaniem kowalencyjnym a jonowym

Aby określić typ wiązania wprowadzono pojęcie: **procentowy udział wiązania jonowego (%wj)**.

$$\frac{\mu}{e \cdot l} \cdot 100\%$$

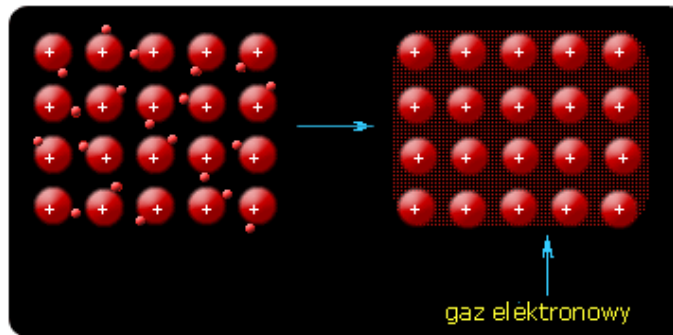


$$\Delta\chi = 1,7 \Rightarrow 51\% \text{ wj}$$

wiązanie kowalencyjne

# Wiązanie metaliczne

**Wiązanie metaliczne** tworzy się wskutek oddziaływania elektrostatycznego sieci dodatnich jonów z gazem elektronowym, stanowiącym elektrony walencyjne.



- metale cechuje elektrododatniość  $\Rightarrow$  tendencja do pozbywania się elektronów walencyjnych,
- w nieobecności niemetalu  $\Rightarrow$  chmura wolnych elektronów (gaz elektronowy),
- atomy pozbawione elektronów walencyjnych to dodatnie zręby atomowe,
- niechciane elektrony stają się niczyje  $\Rightarrow$  przemieszczają się dookoła zrębów.

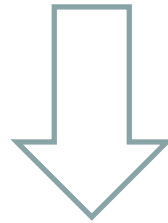
## *Konsekwencje:*

- wzrasta gęstość elektronowa pomiędzy dodatnimi zrębami,
- zmniejsza się odpychanie,
- **obniża się energia układu.**



# Wiązanie międzycząsteczkowe (Van der Waalsa)

**Siłami van der Waalsa – siłami międzycząsteczkowymi** nazywamy siły wzajemnego przyciągania się cząsteczek  
⇒ siły działają między cząsteczkami substancji gazowych, ciekłych i w sieciach krystalicznych molekularnych.

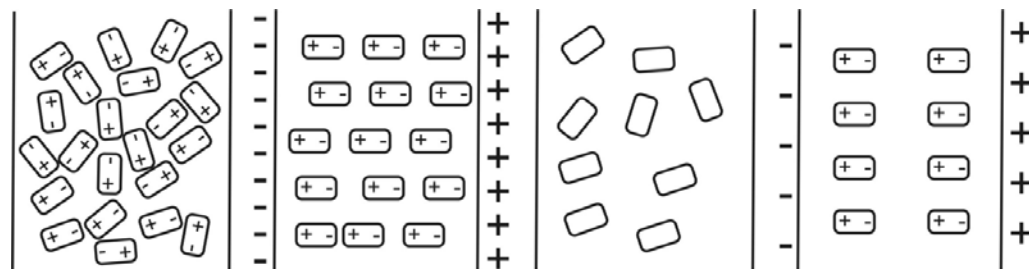


**Siły van der Waalsa są wynikiem działania trzech różnych czynników:**

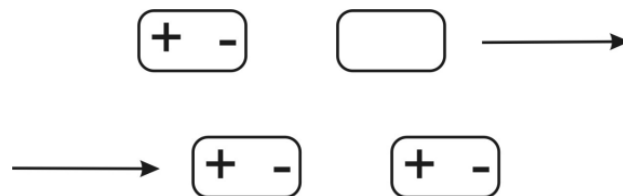
- sił orientacyjnych (*efekt Keesoma*),
- sił indukcyjnych (*efekt Debye'a*),
- sił dyspersyjnych (*efekt Londona*).

# Wiązanie międzycząsteczkowe, cd.

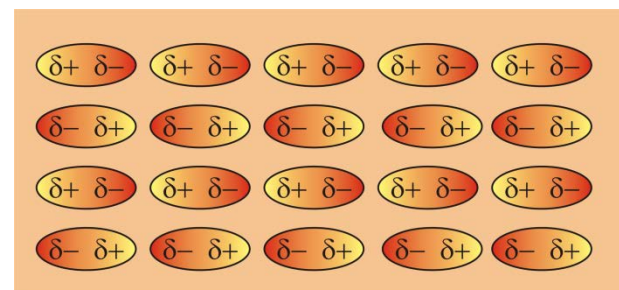
**Siły orientacyjne** – wzajemne oddziaływanie na siebie trwałych dipoli  $\Rightarrow$  ciecze polarne.



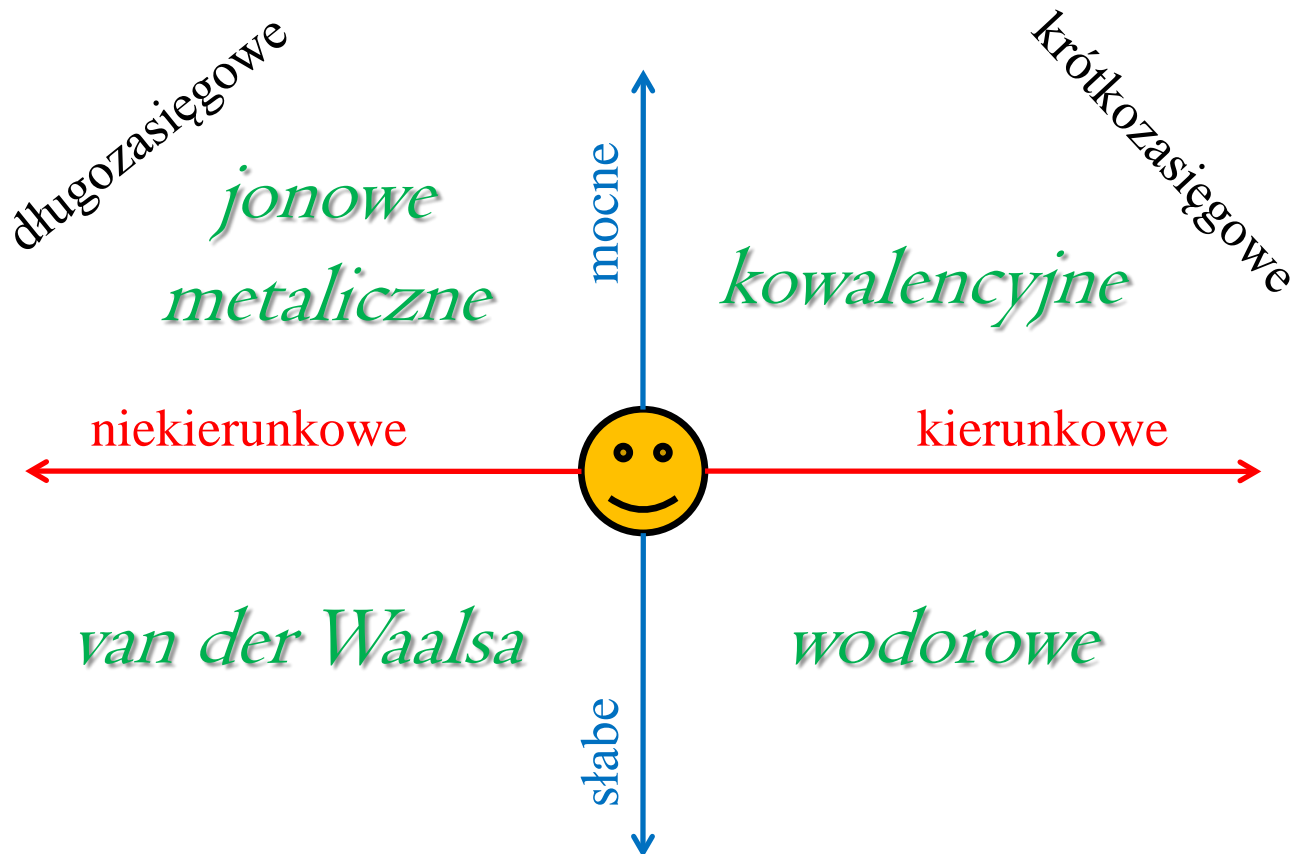
**Siły indukcyjne** – wzajemne oddziaływanie między trwałym dipolem a dipolem przez niego indukowanym (nietrwałym) w sąsiednich cząsteczkach  $\Rightarrow$  gazy szlachetne z wodą (hydraty).



**Siły dyspersyjne** – siły przyciągające, polegające na wzajemnym wpływie poruszających się elektronów  $\Rightarrow$  zestalone gazy szlachetne.



# Wiązania międzyatomowe – podsumowanie



# Klasyfikacja ciał stałych

W zależności od dominującego typu wiązania chemicznego między elementami struktury kryształu wyróżnia się:

- kryształy jonowe,
- kryształy kowalencyjne,
- kryształy metaliczne,
- kryształy cząsteczkowe.

# Klasyfikacja ciał stałych, cd.

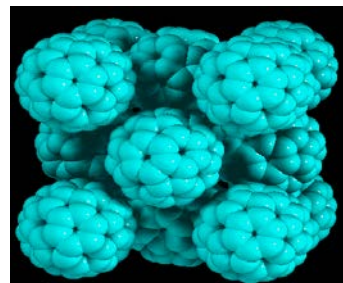
W zależności od tego, czy elementy strukturalne kryształu są z sobą połączone takimi samymi wiązaniami, czy też w kryształach występują różne typy wiązań, dzielimy struktury na dwie rodziny:

- struktury homodesmiczne (ten sam typ wiązań),



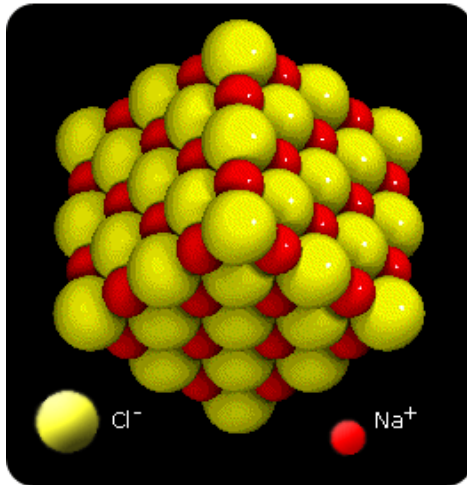
Diament

- struktury heterodesmiczne (różne typy wiązań).



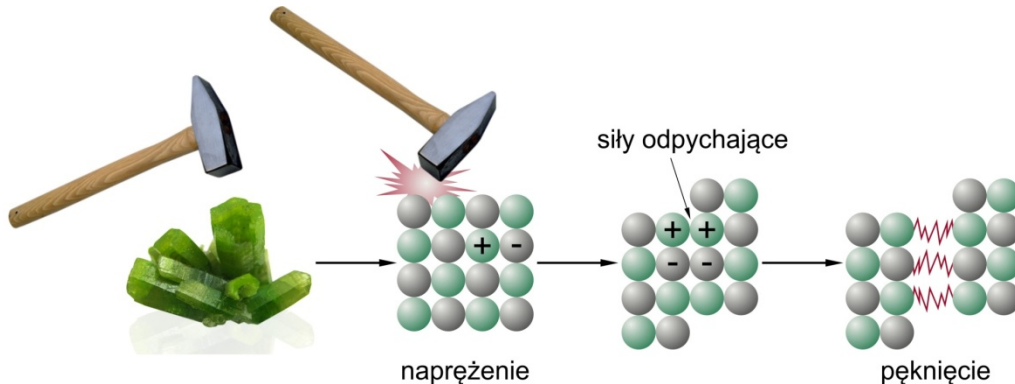
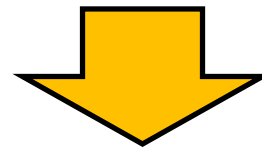
$C_{60}$

# Kryształy jonowe (heteropolarne)



Model sieci NaCl

- twarde i kruche,
- złe przewodnictwo elektryczne i ciepłne,
- wysokie temperatury topnienia,
- przezroczyste w paśmie widzialnym,
- silna absorpcja w IR,
- rozpuszczalne w rozpuszczalnikach polarnych.



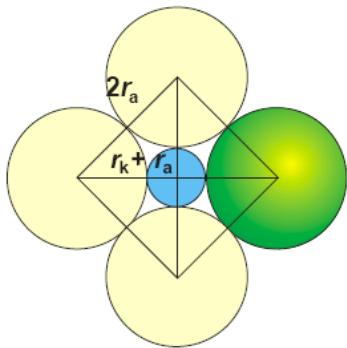
Temperatura topnienia:

- $\text{PbCl}_2 \Rightarrow 774 \text{ K}$
- $\text{NaCl} \Rightarrow 1074 \text{ K}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow 1867 \text{ K}$
- $\text{TiO}_2 \Rightarrow 2097 \text{ K}$

# Kryształy jonowe (heteropolarne), cd.

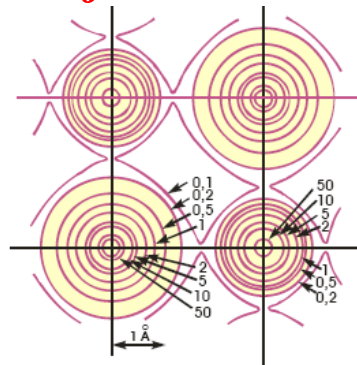
## *Założenia uproszczonego jonowego modelu sieci krystalicznej:*

- jon są naładowanymi, sztywnymi kulami, niepolaryzowalnymi kulami,
- liczba koordynacyjna, tzn. liczba najbliższych sąsiadów jednego znaku otaczających jon znaku przeciwnego, osiąga wartość maksymalną,
- ligandy układają się tak, aby energia odpychania elektrostatycznego między nimi była minimalna (**kształt wielościanu koordynacyjnego**),
- układ jonów jednego znaku wokół jonu znaku przeciwnego jest trwały tylko wtedy, kiedy jon centralny styka się z każdym ze swoich najbliższych sąsiadów.

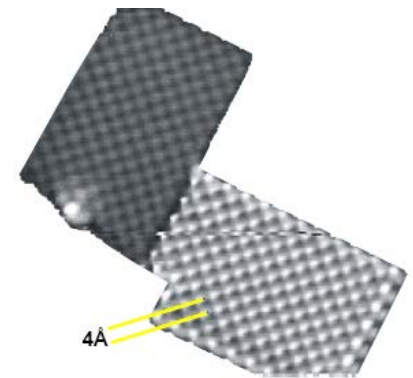


Model służący do obliczenia promienia  $\text{Cl}^-$

## *Weryfikacja modelu sztywnych kul*

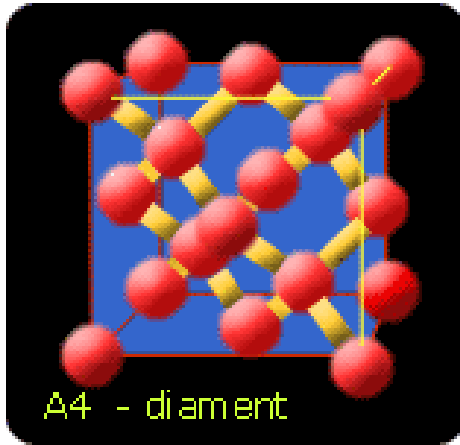


Rozkład gęstości elektronowej w płaszczyźnie  $\{100\}$  NaCl



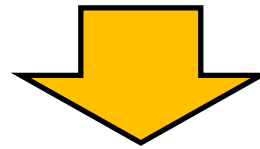
Obraz płaszczyzny  $\{100\}$  NaCl otrzymany przy użyciu STM

# Kryształy kowalencyjne



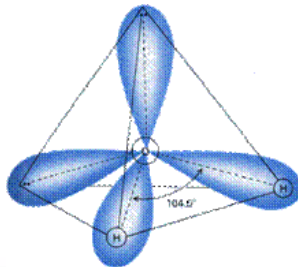
Model sieci diamentu

- bardzo twarde i trwałe,
- wysoka temperatura topnienia,
- dobre izolatory elektryczności i ciepła,
- nie absorbują światła,
- siły kohezji większe ( $\sim 10$  eV) niż w ciałach jonowych.



Si

Atom C  $\Rightarrow$  cztery zhybrydyzowane orbitale typu  $sp^3$   
 - obszary max. gęstości elektronowej w narożach tetraedru.

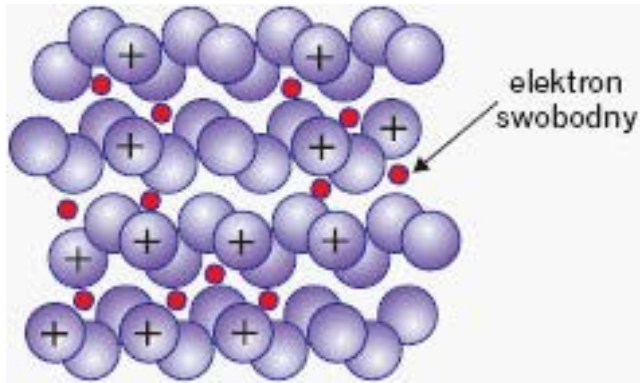


Temperatura topnienia:

- $SiO_2 \Rightarrow 1973$  K
- B  $\Rightarrow 2573$  K
- BN  $\Rightarrow 3273$  K
- $C_{\text{diam}} \Rightarrow 3823$  K



# Kryształy metaliczne



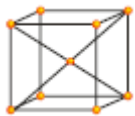
## Koncepcja Hume-Rothery

W stopach i metalach jednakowe:

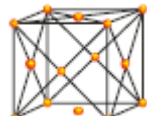
- stężenie elektronowe
- siły wiązań



Struktury o najgęstszym upakowaniu



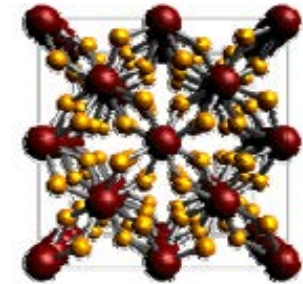
<1,5



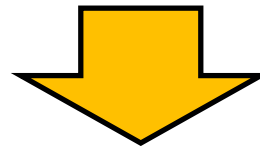
2,5-3,0

Liczba zewnętrznych elektronów *s* i *p*

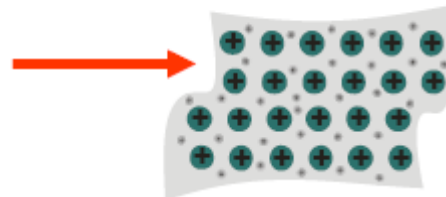
- twardość zmienna od miękkich do b. twardych,
- temperatura topnienia zmienna w szerokim zakresie,
- bardzo dobre przewodniki elektryczności i ciepła,
- połysk lustrzany,
- kowalne.



Związki międzymetaliczne Al<sub>2</sub>Cu



*plastyczność*



Temperatura topnienia:

- Hg ⇒ 234 K
- In ⇒ 430 K
- Cu ⇒ 1357 K
- Fe ⇒ 1809 K

# Kryształy molekularne

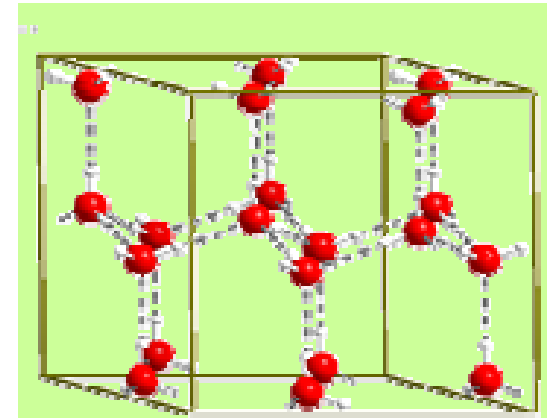


$C_{60}$  bezkierunkowe wiązania dyspersyjne  
→ struktura najgęstszego upakowania.

Temperatura topnienia:

- $C_{10}H_8 \Rightarrow 353 \text{ K}$
- $I_2 \Rightarrow 386 \text{ K}$
- $CO(NH_2)_2 \Rightarrow 408 \text{ K}$
- $C_{12}H_{22}O_{18} \Rightarrow 454 \text{ K}$

- miękkie,
- niskie temperatury topnienia,
- dobre izolatory elektryczności i ciepła.



Kierunkowe wiązania wodorowe w heksagonalnej odmianie lodu → rozluźnienie struktury.

# Związek między wiązaniami chemicznymi a właściwościami kryształów

Właściwości fizyczne	Kryształy jonowe	Kryształy kowalencyjne	Kryształy metaliczne	Kryształy cząsteczkowe
Twardość	wysoka	wysoka	zmienna	niska
Przewodnictwo cieplne	niskie	dość niskie	wysokie	dość wysokie
Przewodnictwo elektryczne	dość wysokie	zerowe (izolatory)	wysokie (elektronowe)	zerowe (izolatory)
Przewodnictwo elektryczne od temperatury	wzrost	wzrost	-----	spadek
Temperatura topnienia	wysoka	bardzo wysoka	zmienna	bardzo niska
Wiązania	nieskierowane	skierowane	nieskierowane	skierowane

# Energia sieciowa kryształów

**Energia sieciowa** – energia pojawiająca się podczas tworzenia wiązań chemicznych pomiędzy elementami struktury.



**Energia sieciowa kryształu** – ilość energii, jaką należy dostarczyć, by 1 mol danej substancji krystalicznej rozłożyć na atomy lub jony znajdujące się w nieskończenie dużych odległościach od siebie.

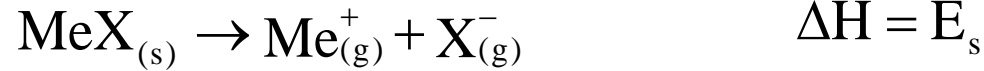


**Energia sieciowa** – miara sił spójności kryształu → związek z właściwościami, które zależą od tych sił:

- temperatura topnienia,
- rozszerzalność cieplna,
- ściśliwość, itp.

# Energia sieciowa kryształów – podstawy teoretyczne

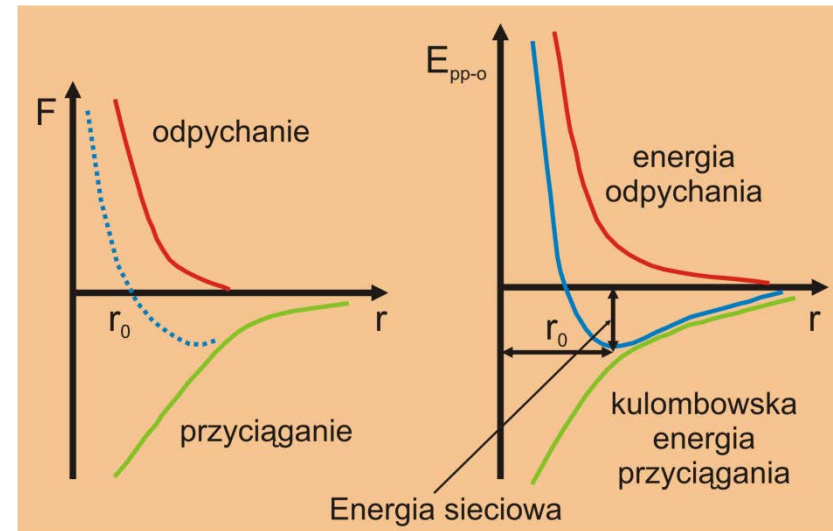
Rozpatrzmy przykład obliczenia energii sieciowej dla kryształu MeX wg następującej reakcji:



gdzie:  $E_s$  – energia sieciowa

Wartość energii sieciowej zależy od:

- struktury krystalicznej,
- ładunku jonów,
- międzyjądrowej odległości pomiędzy kationem i anionem.



# Energia sieciowa kryształów – podstawy teoretyczne, cd.

Zgodnie z wykresami zależności  $F(r)$  i  $E(r)$ , przy obliczaniu energii sieciowej kryształu jonowego należy uwzględnić dwa rodzaje oddziaływań:

a) **elektrostatyczne siły przyciągania i odpychania**. Na dwa jony  $Me^{2+}$  i  $X^{2-}$  oddzielone na odległość  $r$ , działa siła  $F$  dana prawem Coulomba:

$$F = \frac{Z_+ Z_- e^2}{r^2}$$

A kulombowska energia potencjalna, dana jest równaniem:

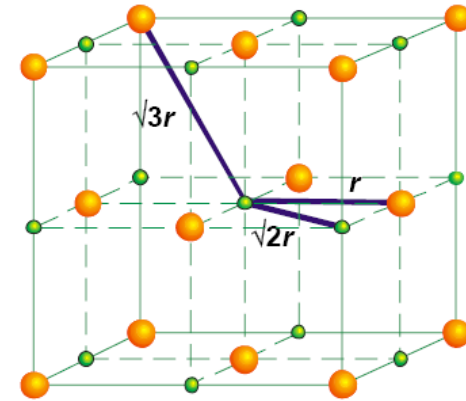
$$E_{pp_0} = \int_{\infty}^r F dr = -\frac{Z_+ Z_- e^2}{r}$$

b) **energia potencjalna jonu**, związana z siłami odpychania tego jonu przez pozostałe jony w kryształ w wyniku nakładania na siebie chmur elektronowych, tzw. siły odpychania krótkiego zasięgu, można wyrazić wzorem Borna:

$$E_{p0} = \frac{B}{r^n} \quad \text{gdzie: } \begin{array}{l} B - \text{stała} \\ n - \text{wykładnik Borna} \\ (5 \text{ dla He; } 12 \text{ dla Xe}) \end{array}$$

# Energia sieciowa kryształów – podstawy teoretyczne, cd.

Przy obliczaniu energii sieciowej NaCl, należy pamiętać, że dany jon  $\text{Na}^+$  otoczony jest przez 6 jonów  $\text{Cl}^-$  rozmieszczonych w odległości  $r$  od niego, dalej przez 12 jonów  $\text{Na}^+$  odległych o  $r\sqrt{2}$ , 8 jonów  $\text{Cl}^-$  położonych w odległości  $r\sqrt{3}$ .



Zatem kulombowskie energie potencjalne rozpatrywanego jonu w polu elektrostatycznym, wywołanym obecnością wszystkich pozostałych jonów wynoszą:

$$E_{\text{pp-o}}^1 = -6 \frac{Z_+ Z_- e^2}{r}$$

$$E_{\text{pp-o}}^2 = +12 \frac{Z_+ Z_- e^2}{r\sqrt{2}}$$

$$E_{\text{pp-o}}^3 = -8 \frac{Z_+ Z_- e^2}{r\sqrt{3}}$$

# Energia sieciowa kryształów – podstawy teoretyczne, cd.

Sumarycznie mamy:

$$E_{pp-O} = -\frac{Z_+Z_-e^2}{r} \left( 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right)$$

Oznaczmy wyrażenie w nawiasie przez **A – szereg zbieżny**, wówczas:

$$E_{pp-O} = -\frac{Z_+Z_-e^2}{r} A$$

gdzie: **A – stała Madelunga**, zależy od wzajemnego rozmieszczenia jonów w sieci krystalicznej  
⇒ wielkość charakterystyczna dla danej struktury krystalicznej.

- dla NaCl                    ⇒ A = 1,7476
- dla CsCl                    ⇒ A = 1,7627
- dla sfalerytu              ⇒ A = 1,6381
- dla korundu                ⇒ A = 25,0312

Odległość przy której siły kulombowskiego przyciągania są równe siłom odpychania, jest równowagową **odległością międzyjonową** w kryształach ( $r_0$ ).



# Energia sieciowa kryształów – podstawy teoretyczne, cd.

Całkowita energia potencjalna danego jonu jest równa sumie:

$$E_p = E_{PP-O} + E_{PO}$$

$$E_p = -A \frac{Z_+ Z_- e^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

a całkowita energia potencjalna kryształu, składającego się z N jonów dodatnich i z N jonów ujemnych, jako funkcja odległości międzyjonowej dana jest równaniem:

$$E(r) = N \cdot E_p = N \left[ -\frac{AZ_+Z_-e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \right]$$

Wartość  $r$ , dla której energia potencjalna osiąga minimum, jest **równowagową odległością międzyjonową**  $r_0$  w temperaturze  $0^\circ\text{K}$ , a wartość energii potencjalnej w punkcie minimum jest **energią sieciową**  $E_s$ .

Energię sieciową można obliczyć z warunku równowagi:

$$\left( \frac{dE}{dr} \right)_{r=r_0} = 0$$

# Energia sieciowa kryształów – podstawy teoretyczne, cd.

Różniczkując powyższe równanie, czyli:

$$E = -\frac{Z_+Z_-e^2NA}{r} + \frac{BN}{r^n}$$

mamy:

$$\frac{dE}{dr} = \frac{Z_+Z_-e^2NA}{r^2} + \frac{nBN}{r^{n+1}}$$

stąd:

$$\frac{Z_+Z_-e^2NA}{r_o^2} - \frac{nBN}{r_o^{n+1}} = 0$$

Zatem:

$$B = \frac{Z_+Z_-e^2NAr_o^{n-1}}{n}$$

Podstawiając powyższe równanie do postaci:

$$E(r) = N \left[ -\frac{Ae^2Z_+Z_-}{r} + \frac{B}{r^n} \right]$$

oraz porządkując wyrażenie otrzymujemy:

$$E_s = -NA \frac{Z_+Z_-e^2}{r_o} \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

Odległość międzyjonową  $r_o$

– metody dyfrakcyjne

Wykładnik Borna  $n$

– pomiary ściśliwości

# Energia sieciowa kryształów – podstawy teoretyczne, cd.

Oddziaływania kulombowskie oraz odpychanie – główne, ale nie jedyne siły występujące w kryształach jonowych.

Przy dokładnych obliczeniach energii sieciowej należy także uwzględnić:

- **energię oddziaływań van der Waalsa**  $\Rightarrow$  wynika z większej podatności polaryzacyjnej jonów o dużych ich rozmiarach i większej liczbie elektronów, np. dla CsCl o LK.=8,
- **energię zerową układu**  $\Rightarrow$  związaną z drganiami jonów sieci krystalicznej wokół swoich położenia równowagi w temperaturze 0°K,

Udział wartości dla poszczególnych rodzajów energii sieciowej, np. dla związku **LiCl**:

$\Rightarrow -935,5$	} kJ/mol	(siły przyciągania kulombowskiego)
$\Rightarrow 11,2$		(siły odpychania)
$\Rightarrow -24,7$		(siły przyciągania van der Waalsa)
$\Rightarrow 10,1$		(energia zerowa)

# Energia sieciowa kryształów – podstawy doświadczalne

Energię sieciową kryształów jonowych można wyznaczyć eksperymentalnie na podstawie danych termodynamicznych, korzystając z:

- prawa Hessa,
- cyklu Borna-Habera.

Prawo Hessa (prawo stałej sumy ciepł):

Ciepło reakcji chemicznej przebiegającej w stałej objętości lub pod stałym ciśnieniem nie zależy od tego jaką drogą przebiega reakcja, a jedynie od stanu początkowego i końcowego.

Cykl Borna-Haber (cykl kołowy):

Sekwencja procesów fizykochemicznych (np. reakcji chemicznych, przejść fazowych, itp.) zaczynająca się i kończąca w tym samym stanie termodynamicznym, pozwalająca na obliczenie nieznanymi wielkościami przy pomocy innych, które można eksperymentalnie wyznaczyć.

# Energia sieciowa kryształów – cykl Born-Habera

Cykl Born-Habera - cykl kołowy składający się z czterech etapów:

- a)
- |  |                                |   |
|--|--------------------------------|---|
| $\text{Me}_{(s)} \rightarrow \text{Me}_{(g)}$            | $\Delta_r H_1 = S$             | → pochłonięcie energii równej ciepłu sublimacji |
| $\frac{1}{2} \text{X}_{2(g)} \rightarrow \text{X}_{(g)}$ | $\Delta_r H_2 = \frac{1}{2} D$ | → pochłonięcie energii równej ciepłu dysocjacji |
- b)
- |   |                     |   |
|---|---------------------|---|
| $\text{Me}_{(g)} \rightarrow \text{Me}_{(g)}^+ + e^-$ | $\Delta_r H_3 = I$  | → pochłonięcie energii równej energii jonizacji         |
| $\text{X}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{X}_{(g)}^-$   | $\Delta_r H_4 = -E$ | → wydzielanie energii równej powinowactwu elektronowemu |
- c)
- |   |                      |  |
|---|----------------------|--|
| $\text{Me}_{(g)}^+ + \text{X}_{(g)}^- \rightarrow \text{MeX}_{(s)}$ | $\Delta_r H_5 = E_s$ | → wydzielanie energii równej energii sieciowej |
|---|----------------------|--|
- d)
- |  |                              |  |
|--|------------------------------|--|
| $\text{MeX}_{(s)} \rightarrow \text{Me}_{(s)} + \frac{1}{2} \text{X}_{2(g)}$ | $\Delta_r H_6 = -\Delta H_t$ | → pochłonięcie energii równej ciepłu tworzenia |
|--|------------------------------|--|

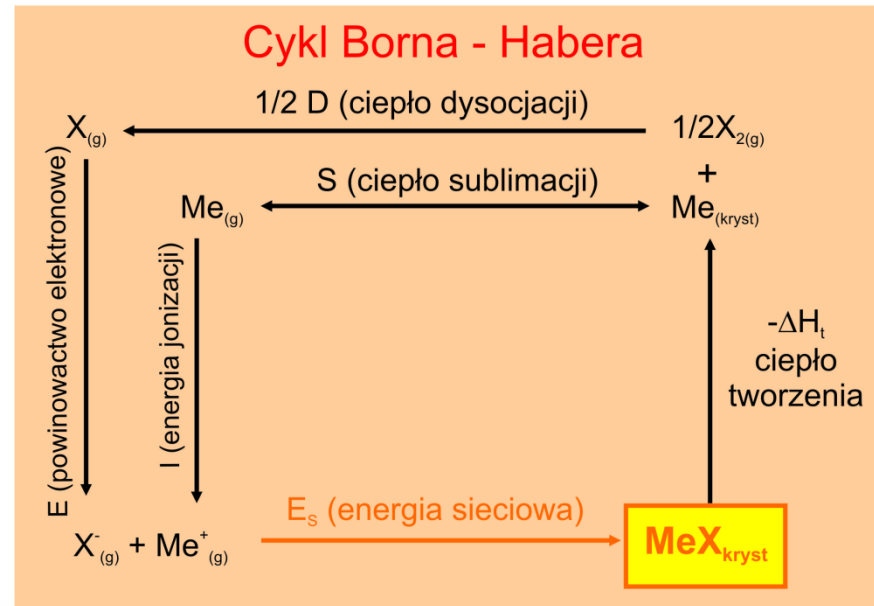
# Energia sieciowa kryształów – cykl Borna-Habera, cd.

→ zgodnie z prawem Hessa suma entalpii poszczególnych etapów procesu kołowego = zero:

$$\sum_{i=1}^6 \Delta_r H_i = 0$$

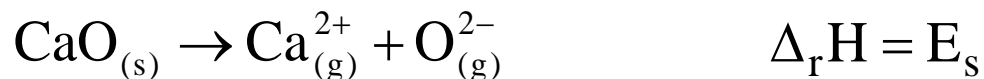


$$E_s = -\left(S + \frac{1}{2}D + I - E - \Delta H_t\right)$$



# Energia sieciowa kryształów – cykl Borna-Habera, cd.

→ przykład: energia sieciowa kryształu **CaO**



Ciepło tworzenia CaO:	$\Delta H_t = - 632$	} kJ/mol
Energia jonizacji atomu wapnia:	$I = 1737$	
Ciepło sublimacji wapnia:	$S = 176$	
Powinowactwo elektronowe tlenu:	$E = -712$	
Ciepło dysocjacji tlenu:	$1/2D = 248$	

**Energia sieciowa:**

$$E_s = - 3507 \text{ kJ/mol}$$

# Energia sieciowa kryształów – metoda Kapustńskiego

→ przybliżona metoda Kapustńskiego:

Założenia:

- wyłącznie energia przyciągania elektrostatycznego pomiędzy sztywnymi kulami,
- nieuwzględnienie różnic promieni jonowych tych samych jonów w różnych strukturach kryształów.

$$E_s = -256 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt[3]{\frac{4\pi N}{3}} \cdot z_k \cdot z_a \cdot \sum n \cdot \sqrt[3]{\frac{d}{M}}$$

gdzie:  $d$  - gęstość kryształu [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $M$  - masa cząsteczkowa [ $\text{g}$ ],  $N$  - liczba Avogadra,  $z_k$  i  $z_a$  - wartościowości kationów i anionów,  $\sum n$  suma liczby kationów i anionów we wzorze chemicznym danej soli (np. dla  $\text{CaO}$   $n=2$ ).

Dla  $\text{CaO}$ :

$$\left. \begin{array}{l} E_{s(K)} = -3604 \\ E_{s(c \text{ B-H})} = -3507 \end{array} \right\} \text{kJ/mol}$$

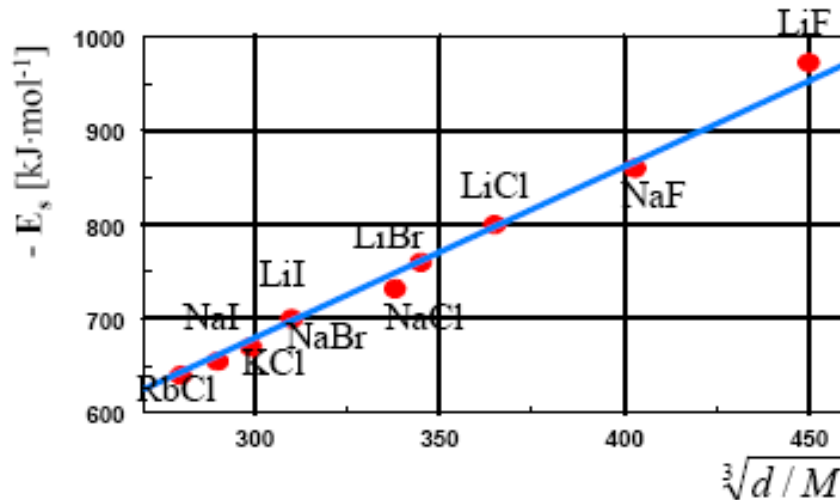


# Energia sieciowa kryształów – metoda Kapustńskiego, cd.

$$E_s = -256 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt[3]{\frac{4\pi \cdot N}{3}} z_k \cdot z_a \cdot \sum n \cdot \sqrt[3]{\frac{d}{M}}$$

$$E_s \propto \sqrt[3]{\frac{d}{M}}$$

liczba moli w jednostce objętości [ $\text{cm}^{-3}$ ]



**Wniosek:** Liniowa zależność  $E_s$  od  $d/M$  pozwala na wyznaczenie energii sieciowej kryształów, przy braku danych termodynamicznych.

Zależność energii sieciowych wybranych halogenków metali alkalicznych, wyznaczonych na podstawie cyklu Borna-Habera od pierwiastka trzeciego stopnia liczby moli w jednostce objętości.