

Практическое занятие 2. Строение твердых тел.

Задача 1. Каждая связь С-С в алмазе имеет энергию $W_{св} = 3,7 \text{ эВ}$. Сколько энергии необходимо затратить для испарения 0,1 г алмаза?

Решение

Число атомов, содержащихся в объеме вещества массой m ,

$$N = mN_0/A,$$

где N_0 – число Авогадро; A – атомная (или молярная) масса.

Для алмаза массой 0,1 г

$$N = 0,1 * 10^{-3} * 6,02 * 10^{23} / (12 * 10^{-3}) = 5 * 10^{21}.$$

Каждый атом углерода в структуре алмаза участвует в четырех ковалентных связях, поэтому число связей вдвое превышает число атомов. Энергия, необходимая для испарения 0,1 г алмаза,

$$W = 2NW_{св} = 2 * 5 * 10^{21} * 3,7 * 1,6 * 10^{-19} = 5920 \text{ Дж}.$$

Задача 2. Исходя из постулата Магнуса о том, что у ионных бинарных соединений устойчивой является лишь такая кристаллическая решетка, в которой меньший по размеру катион окружен более крупными анионами, найдите отношения радиусов ионов противоположного знака $K = r_K/r_A$, при которых возможно образование устойчивых структур с координационными числами 4, 6, 8 и 12.

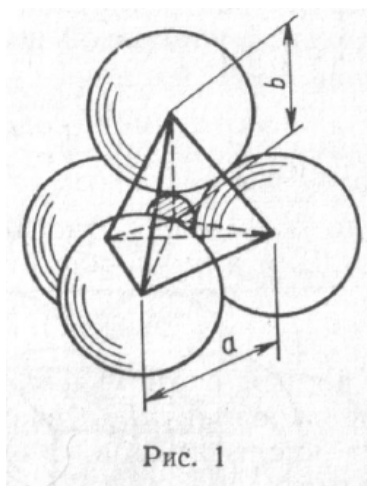
Решение

Если координационное число равно четырем, то анионы располагаются по вершинам правильного тетраэдра, а катион – в его центра (рис.1). Длина отрезка b , соединяющего вершину с центром тетраэдра, связана с длиной a

ребра соотношением $b = a \sqrt{6/4}$. В предельном случае для данной

координации выполняются равенства: $r_A + r_K = b$, $r_A + r_A = a$. Отсюда имеем

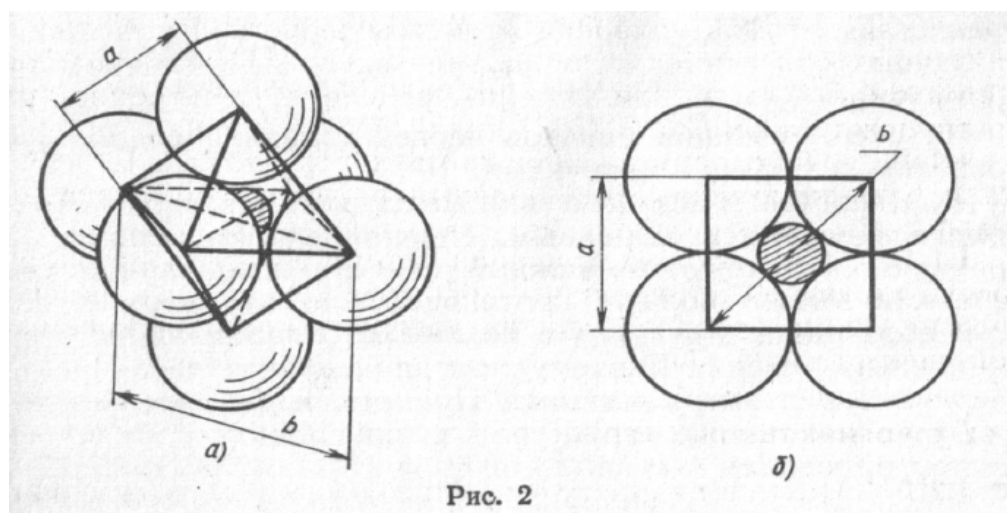
$$r_K = b - r_A = 2r_A \sqrt{6/4} - r_A = 0,225r_A.$$



При отношении ионных радиусов $r_K/r_A < 0,225$ структура с координационным числом 4 становится неустойчивой, так как отталкивание анионов друг от друга сильнее их кулоновского притяжения к положительно заряженному иону.

Если координационное число равно шести (рис.2, а) или восьми (рис.3, а), то предельные отношения радиусов ионов можно найти из рис 2,б и 3, б. При октаэдрическом окружении катиона (рис. 2, б) $b = 2(r_A + r_K) = a\sqrt{2} = \sqrt{2} * (r_A + r_A)$, откуда

$$r_K = r_A(\sqrt{2} - 1) = 0,414r_A.$$



Если координационное число равно восьми, то анионы располагаются по вершинам куба (рис. 3, б) и выполняются соотношения:

$$b = 2(r_A + r_K) = a\sqrt{3} = \sqrt{3}(r_A + r_A),$$

откуда следует, что

$$r_K = r_A(\sqrt{3} - 1) = 0,732r_A.$$

Координационное число, равное 12, реализуется лишь в структурах с плотной кубической (рис. 4) или плотной гексагональной упаковкой шаров ионов. В этом случае

$$b = 2(r_A + r_K) = 2a = 2(r_A + r_A),$$

откуда получаем, что $r_K = r_A$.

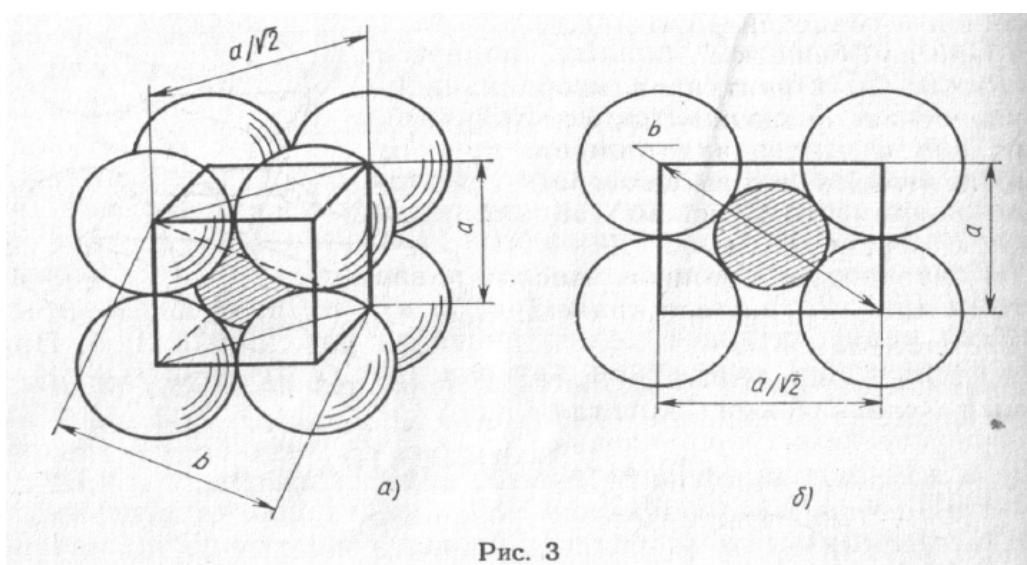


Рис. 3

На рис. 4 позиции анионов первой координационной сферы показаны светлыми кружочками. Кулоновское взаимодействие между ионами является ненаправленным и ненасыщенным. Ненасыщенность ионной связи проявляется в том, что каждый ион стремится приблизить к себе как можно больше противоположно заряженных ионов, т. е. образовать структуру с возможно более высоким координационным числом. Поэтому координационное число растет с увеличением размера катиона. Пределы изменения отношения радиусов ионов для структур с различным координационным числом приведены в табл. 1.

Таблица 1

Координационное число	4	6	8	12
$K = r_K / r_A$	$0,225 \leq K \leq 0,414$	$0,414 \leq K \leq 0,732$	$0,732 \leq K \leq 1,0$	1,0

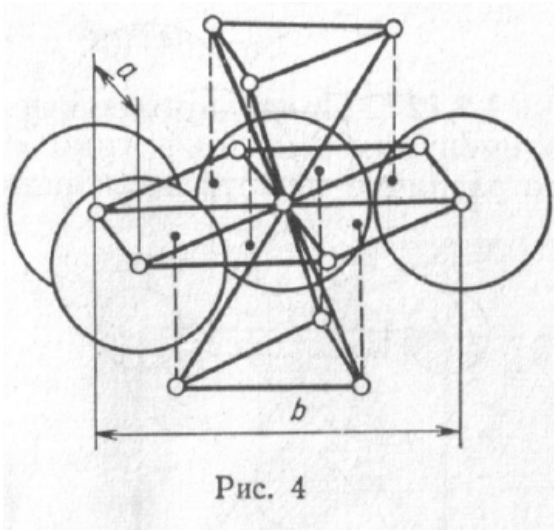


Рис. 4

Задача 3. Вычислить, сколько атомов располагается на 1 мм^2 плоскостей (100) и (111) в кристаллической решетке кремния, если межатомное расстояние $l = 0,2352 \text{ нм}$.

Решение

Кремний кристаллизуется в решетке алмаза, где межатомное расстояние l равно $\frac{1}{4}$ большей диагонали куба. Поэтому период решетки $a = 4l/\sqrt{3} = 4 * 0,2352 * 10^{-9} / \sqrt{3} = 5,43 * 10^{-10} \text{ м}$.

Из рис. 5 следует, что на плоскости (100) элементарной ячейки находится два атома кремния (поскольку каждый угловой атом одновременно принадлежит четырем соседним ячейкам): $n = 4 * \frac{1}{4} + 1 = 2$. Отсюда поверхностная плотность атомов

$$N_s = n/S = n/a^2 = 2/(5,43 * 10^{-10})^2 = 6,78 * 10^{18} \text{ м}^{-2} = 6,78 * 10^{12} \text{ мм}^{-2}.$$

На рис. 6 показано расположение атомов на плоскости (111). Равностороннему треугольнику площадью $S = (a\sqrt{2})^2 * \sqrt{3}/4 = a^2 \sqrt{3}/2$ принадлежит в среднем два атома: $n = 3 * \frac{1}{6} + 3 * \frac{1}{2} = 2$. Поверхностная плотность атомов в этой плоскости

$$N_s = 2n/(a^2 * \sqrt{3}) = 4/[\sqrt{3}(5,43 * 10^{-10})^2] = 7,84 * 10^{18} \text{ м}^{-2} \\ = 7,84 * 10^{12} \text{ мм}^{-2}.$$

