

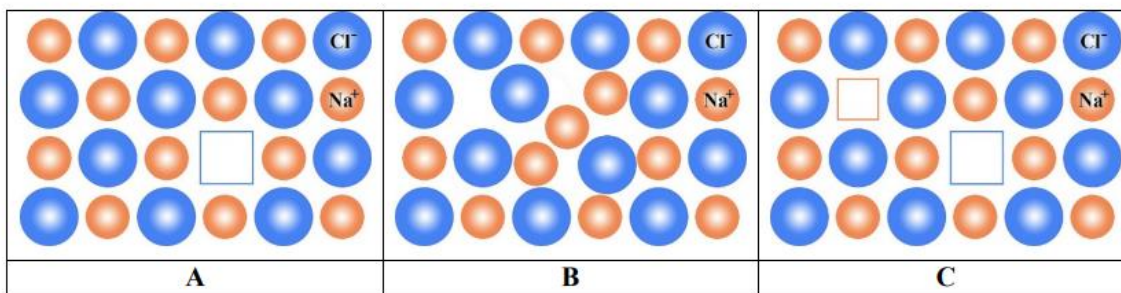
Задача 6.

Кристаллохимия – наука о кристаллических структурах веществ и о том, как связаны особенности кристаллической структуры вещества с его химическими и физическими свойствами. Обычно кристаллохимия имеет дело с идеальными кристаллическими структурами, в которых каждая позиция занята правильным атомом или ионом. Однако такое состояние возможно лишь при температуре, равной 0 К, поэтому в реальности мы почти всегда имеем дело не с идеальными кристаллами, а с дефектными, хотя эти дефекты и бывают незаметны. *Внутренними* дефектами называют дефекты, которые возникают в чистых веществах в отсутствие примесей.

Выделяют три основных типа внутренних дефектов:

- **Дефект Шоттки**, при котором в позициях, соответствующих катионам и анионам, отсутствуют атомы, причём для стехиометрии A_mB_n на каждые n отсутствующих атомов В приходится m отсутствующих атомов А.
- **Дефект Френкеля**, при котором атом занимает одну из пустот кристалла, оставляя узел решётки свободным.
- **F-центр**, который возникает, если электрон оказывается локализован в одной из позиций атома в кристаллической решётке («F» от немецкого *Farbe* – цвет).

1. На рисунке ниже изображены три типа дефектов решётки NaCl (в одном слое). Соотнесите изображения дефектов с их названиями.



2. Влияют ли дефекты Френкеля и Шоттки и F-центры на стехиометрию вещества?

Чтобы определять наличие и концентрацию дефектов используют разнообразные спектральные и дифракционные методы анализа. Так, для определения концентрации F-центров очень мощным методом является спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Она основывается на том, что в достаточно сильном магнитном поле неспаренные электроны могут находиться на двух энергетических уровнях: более выгодном по энергии, при котором спин электрона параллелен вектору магнитного поля, создаваемого прибором, и менее выгодном, при котором спин электрона антипараллелен вектору магнитного поля. По интенсивности сигнала в спектре ЭПР образца можно судить о количестве неспаренных электронов в нём.

3. Какие из следующих чистых веществ ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$, KMnO_4 , CdCl_2 , $\text{V}(\text{CO})_6$) можно обнаружить методом ЭПР?

Образец NaCl в течение 10 часов облучали рентгеновским излучением с энергией 50 кэВ. По результатам исследования полученного образца с помощью метода спектроскопии ЭПР концентрация F-центров составила 10^{18} см^{-3} .

4. Приведите уравнения процессов, протекающих при облучении NaCl и приводящих к образованию F-центров.

5. Формулу облучённого хлорида натрия можно записать в общем виде как Na_xCl . Рассчитайте величину x (либо её отклонение от целочисленного значения), если известно, что плотность NaCl равна $2,165 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

6. Обычные электронные аналитические весы имеют предел взвешивания 80 г и дискретность измерения массы 0,1 мг. Возможно ли с помощью этих весов по изменению массы найти концентрацию F-центров в описанном выше образце NaCl? Если да, то чему будет равна минимальная абсолютная погрешность величины x ?

7. Каким ещё способом можно получить хлорид натрия с F-центрами?

Решение

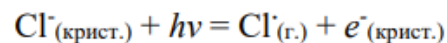
1. На изображении **A** нет только аниона, но электронейтральность кристалла нужно как-то сохранять, поэтому на его месте останется электрон, а значит, что это F-центр. На изображении **B** и анион, и катион присутствуют, однако катион находится не в своей позиции, а в междоузлии, поэтому это дефект Френкеля. На изображении **C** отсутствуют как анион, так и катион, поэтому это дефект Шоттки. Итого: **A** – F-центр, **B** – дефект Френкеля, **C** – дефект Шоттки.

2. Дефекты Френкеля **не влияют**, так как общее число атомов в решетке остаётся таким же, как и в случае идеального кристалла и стехиометрия сохраняется. Дефекты Шоттки **не влияют**, так как при удалении из решетки атомов в стехиометрическом соотношении стехиометрическое соотношение в дефектном кристалле сохраняется. F-центры **влияют**, так как их образование вызвано потерей одного типа атомов/ионов, однако другой тип сохраняется, что приводит к нарушению стехиометрии.

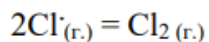
3. В медном купоросе содержится атом меди с конфигурацией d^9 , что соответствует четырем парам электронов и одному неспаренному электрону, а значит его можно наблюдать в спектре ЭПР, хлорид хрома (III) имеет конфигурацию атома хрома d^3 , поэтому хотя бы один из трёх электронов будет неспаренным и CrCl_3 мы тоже увидим в спектре ЭПР. $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ существует в виде димера, в котором все d -электроны хрома спарены и образуют связь Cr-Cr. Соединение в итоге диамагнитно и не проявляется в спектре ЭПР. В перманганате калия все атомы обладают устойчивой оболочкой идеальных газов, поэтому неспаренных электронов нет и соединение диамагнитно, а значит оно не проявляется в спектре ЭПР. В хлориде кадмия конфигурация $4d$ -подуровня атома кадмия d^{10} , то есть все электроны спарены, а значит, что хлорид кадмия тоже диамагнитен и не появится в спектре ЭПР. В гексакарбониле ванадия 6 молекул CO донируют 12 электронов на орбитали ванадия, у которого изначально было 5 валентных электронов. В итоге на валентном слое у ванадия всего 17 электронов, то есть останется хотя бы один неспаренный, поэтому $\text{V}(\text{CO})_6$ мы увидим в спектре ЭПР.

Итого: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – ДА, CrCl_3 – ДА, $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ – **НЕТ**, KMnO_4 – **НЕТ**, CdCl_2 – **НЕТ**, $\text{V}(\text{CO})_6$ – ДА.

4. При облучении высокоэнергетическим электромагнитным излучением происходит ионизация. В кристалле хлорида натрия проще всего ионизировать анион хлора, причём образующийся электрон останется в кристаллической решетке на месте атома хлора:



Получающиеся атомы хлора затем будут рекомбинировать:



5. Судя по уравнениям процессов, формулу хлорида натрия можно записать в виде: $\text{Na}^+\text{Cl}_{1-y}(\text{e}^-)_y$. Для упрощения расчёта разумно предположить, что плотность хлорида натрия осталась примерно такой же, то есть, если объем хлорида натрия равен 1 см^3 , то

$$v_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{V_{\text{NaCl}} \rho_{\text{NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} = \frac{1 \text{ см}^3 \cdot 2.165 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}}{58.44 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.037 \text{ моль}$$

При этом на каждый F-центр приходится один электрон, то есть

$$v_{e^-} = \frac{N_F}{N_A} = 1.66 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

И тогда у можно найти как отношение количества электронов к количеству атомов натрия:

$$y = \frac{v_{e^-}}{v_{\text{NaCl}}} = \frac{1.66 \cdot 10^{-6} \text{ моль}}{0.037 \text{ моль}} = 4.5 \cdot 10^{-5}$$

6. Если изначально взять максимально возможную навеску NaCl, то

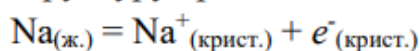
$$\begin{aligned}v_{NaCl} &= \frac{80 \text{ г}}{58.44 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 1.369 \text{ моль}, v_{e^-} = 1.369 \text{ моль} \cdot 4.5 \cdot 10^{-5} = \\&= 6.16 \cdot 10^{-5} \text{ моль} = \Delta v_{Cl} \\ \Delta m_{Cl} &= \Delta v_{Cl} \cdot M_{Cl} \approx 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ г}\end{aligned}$$

Полученное значение изменения массы хлора и будет разностью между массами образца до и после облучения. Эта разность масс существенно выше, чем дискретность весов, поэтому в целом рассчитать x для образца из измерений масс возможно. Чтобы найти абсолютную погрешность для x , достаточно пересчитать x для изменения массы, равного 0.1 мг:

$$\Delta x \approx \Delta y = \frac{\Delta \Delta v_{Cl}}{v_{NaCl}} = \frac{\Delta m}{M_{Cl} \cdot v_{NaCl}} = \frac{10^{-4} \text{ г}}{35.45 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 1.369 \text{ моль}} \approx 2 \cdot 10^{-6}$$

(относительная погрешность относительно отклонения от единицы оказалась равна 4.4%, что неплохо)

7. Хлорид натрия с F-центрами можно также получить реакцией хлорида натрия с кипящим натрием. Натрий при этом ионизируется и образующиеся заряженные частицы входят в структуру кристалла:



Критерии оценивания

1. По **1 баллу** за правильно соотнесенный тип дефекта (**итого 3**).
2. По **1 баллу** за правильный ответ про стехиометрию (**итого 3**) [если участник ответил «влияют» без привязки к конкретному типу дефекта, то ответ оценивается в 1 балл, если участник ответил «не влияют» без привязки к конкретному типу дефекта, то ответ оценивается в 2 балла].
3. По **0,5 балла** за каждый правильный ответ про ЭПР (**итого 3**) [если участник указал соединения без явного пояснения, можно или нельзя их определить с помощью ЭПР, то этим соединениям соотносится ответ ДА, а всем неуказанным – НЕТ и оценка выставляется, исходя из правильности этих ответов].
4. **1 балл** за приведенное уравнение ионизации иона хлора.
5. **4 балла** за правильно рассчитанную величину x [если отклонение такое же по модулю, но противоположное по знаку, то пункт оценивается тремя баллами].
6. **2 балла** за обоснованный ответ про возможность определения x из весового эксперимента, **2 балла** за расчёт абсолютной погрешности (**итого 4**) [в первой части пункта 1 балл выставляется за предположение, что масса хлорида натрия равна 80 г, 1 балл за верный расчёт изменения массы хлора. Если вместо изменения массы хлора правильно вычислено изменение массы натрия, ставится полный балл. При расчёте погрешности ответы $3,2 \cdot 10^{-6}$ (если считать, что изменение массы вызвано потерей атомов натрия), $1 \cdot 10^{-6}$ (если считать, что изменение массы вызвано потерей атомов хлора, а погрешность равна половине дискретности) и $1,6 \cdot 10^{-6}$ (если считать, что изменение массы вызвано потерей атомов натрия, а погрешность равна половине дискретности) оцениваются полным баллом].

7. **2 балла** за реакцию с металлическим натрием [Электролиз и подачу тока через хлорид натрия не оценивают, поскольку поваренная соль в кристаллическом состоянии – диэлектрик и не проводит ток, а в расплавленном состоянии создать дефект невозможно, так как нет определенной кристаллической структуры. Ответ «провести реакцию хлора и натрия с небольшим избытком натрия» оценивается в 1 балл, так как обычно эта реакция протекает между твердым натрием и газообразным хлором, а для получения NaCl с F-центрами необходим газообразный натрий. Использование других типов ионизирующих излучений и ядерных реакций также не оценивается].

Итого 20 баллов.