

Kristālķīmijas pamati

MĀJAS DARBS 1. GADA SKOLĒNIEM

1. uzdevums

Atomu blīvākie pakojumi I.

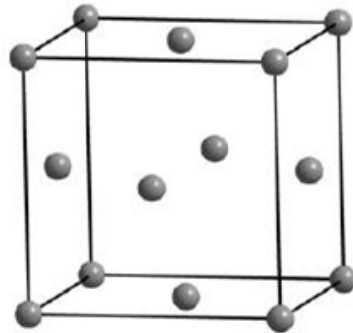
Aptuveni $\frac{2}{3}$ visu metālu ir blīvāk pakotās atomu struktūras, kur šo metālu apņem pēc iespējas vairāk kaimiņu atomu, kas ir tādi paši kā centrā esošais atoms.

Uzzīmēt divdimensionālu modeli blīvākajam pakojumam, atomus uzskatot par apaļām lodītēm.

Pārveido šo uzzīmēto divdimensionālo modeli par trīsdimensionālu. Cik daudz dažādu iespēju ir novietoties slāņiem vienam virs otra? a) trīs; b) nenoteikts skaits

Kāds ir katra atoma koordinācijas skaits?

Atomu blīvākajos pakojumos izvietojas tā, lai tie aizņemtu pēc iespējas mazāku tilpumu (atomus uzskatīt par nesaspiežamām lodītēm). Šāda pakojuma efektivitāti aprēķina kā atomu tilpuma attiecību pret kopējā atomu agregāta (kristālrežģa šūnas) tilpumu. Šī efektivitāte ir vislielākā, ja atomiem ir kubiskais pakojums (apzīmē ar burtu "F"). Šāds atomu pakojums redzams attēlā:



Kubiskais atomu pakojums.

Dotajā zīmējumā iekrāsot blīvākā pakojuma slāņus!

Aprēķināt pakojuma efektivitāti un salīdzināt to ar pakojuma efektivitāti kubiskajām primitīvajām elementāršūnām.

Atzīmēt tetraedriskos un oktaedriskos tukšumus!

Jonu izkārtojums dažādu vielu kristālos ir atkarīgs no šo jonu rādiusiem. Tas labi redzams zemāk dotajā tabulā.

Apzīmējumi: X – daļiņas (joni), kas veido kristāliskā režģa pamatu

r – daļiņu X režģa tukšumu rādiuss

Daļiņu rādiusi, lielākajām daļiņām M, kas var ievietoties tukšumos nedeformējot X režģa struktūru:

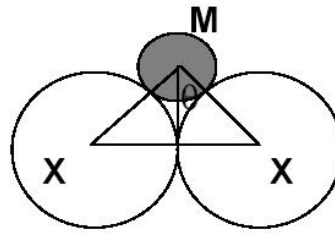
$0,225 \times r$ – tetraedriskajā tukšumā

$0,441 \times r$ – oktaedriskajā tukšumā

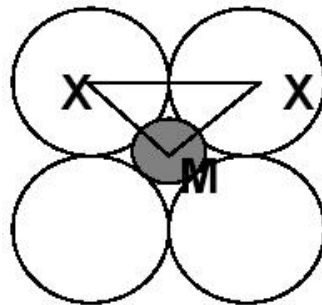
Daļiņu rādiusu attiecības:

M koordinācijas skaits	daļiņu X izkārtojums	rādiusu attiecība $r(M^{m+})/r(X^{x-})$	kristāla struktūra, kas attiecas uz koordinācijas skaitli
2	lineārs	$< 0,150$	
3	trijstūrveida	$0,150 - 0,225$	
4	tetraedriska	$0,225 - 0,441$	ZnS
6	oktaedriska	$0,441 - 0,732$	NaCl
8	kubiska	$0,732 - 1,00$	CsCl
12	kubooktaedriska	1,00	blīvākais pakojums

Pierādīt, ka ideāla r_M / r_X vērtība priekš katjonu – anjonu un anjonu – katjonu tetraedriskā izkārtojuma ir 0,225. Skat. Arī zīmējumu, kur redzama viena tetraedra daļa, kur divi anjoni saskaras ar vienu katjonu, kas atrodas tetraedra centrā. ($2 \cdot \theta = 109,5^\circ$).



Aprēķināt ideālo rādus attiecības (r_M / r_X) vērtību oktaedriskā katjonu – anjonu, anjonu – katjonu izkārtojuma gadījumā, kur anjoni apņem centrā esošo katjonu, kā tas parādīts nākamajā zīmējumā, kur redzams jonu izkārtojums oktaedra plaknē.



Starpatomu attālumi parastākajos metālos (298 K).

Metāls	Struktūra	Starpatomu attālums (nm)
Ag	<i>fcc</i>	0,40857
Al	<i>fcc</i>	0,40496
Au	<i>fcc</i>	0,40782
Cd	<i>hcp</i>	0,29793
Co	<i>hcp</i>	0,25071
Co	<i>fcc</i> (> 417 °C)	0,35447
Cr	<i>bcc</i>	0,38848
Cu	<i>fcc</i>	0,36146
Fe (α)	<i>bcc</i> (< 912 °C)	0,28665
Fe (γ)	912 °C < <i>fcc</i> < 1400 °C	0,36467
Mg	<i>hcp</i>	0,32094
Mo	<i>bcc</i>	0,31470
Ni	<i>fcc</i>	0,31470
Pb	<i>fcc</i>	0,49502
Pt	<i>fcc</i>	0,39236
Sn ^o		
Ti (α)	<i>hcp</i> (< 880 °C)	0,29506
Ti (β)	<i>bcc</i> (> 880 °C)	0,33065
W	<i>bcc</i>	0,31652
Zn	<i>hcp</i>	0,26650

^o Alvai Sn ir trīs kristāliskās struktūras:

2. uzdevums **Dolomīts (kristālķīmijas un analītiskās ķīmijas skatījumā)**

Dolomīts lielos daudzumos atrodams Baltijas valstu zemes dzīlēs. Tā sastāvā ietilpst divi metāliskie elementi **A** un **B**. Metāls **A** kristalizējas heksagonāli blīvākajā pakojumā (elementāršūnas parametri: $a = 3,2094 \text{ \AA}$, $b = 3,2094 \text{ \AA}$, $c = 5,2108 \text{ \AA}$ un $\gamma = 120^\circ$), bet metāls **B** - kubiski blīvākajā pakojumā (elementāršūnas parametrs $a = 5,5884 \text{ \AA}$).

1. *Kas ir metāli **A** un **B**? Aprēķināt šo elementu atomu rādījumus!*
2. *Par cik procentiem (no metāla atoma rādijuma) samazinās abu metālisko elementu rādijumi, veidojoties to joniem, ja zināms, ka abu elementu oksīdiem ir nātrija hlorīda tipa kristāliskais režģis, oksīdjonu rādijums ir $1,28 \text{ \AA}$. Oksīdu kristāliskā režģa parametri attiecīgi $4,213 \text{ \AA}$ un $4,811 \text{ \AA}$.*

Rūpnieciski metālu **A** var iegūt no jūras ūdens. Metāla **A** hlorīdu attīra no citu sāļu piemaisījumiem, jūras ūdenim pievienojot metāla **B** hidroksīdu. Iegūtās baltās nogulsnes šķīdina sālsskābē un ietvaicē, veidojas metāla **A** sāls kristālhidrāts, to izkarsē un pēc tam izkausē un elektrolizē.

3. *Uzrakstīt visu notikušo reakciju vienādojumus un aprēķināt, cik ilgi jāveic elektrolīze ar $9,0 \text{ kA}$ stipru strāvu, lai iegūtu $1,0$ tonnu metāla **A**. (Faradeja konstante $F = 96\,485 \text{ C/mol}$)*

Metāls **A** deg gaisā. Reakcijā izdalās liels daudzums UV starojuma, un rodas divi bināri ķīmiskie savienojumi, no kuriem viens ir metāla **A** oksīds.

4. *Kas ir otrs savienojums, kas rodas šajā ķīmiskajā reakcijā? Uzrakstīt notikušo reakciju vienādojumus un piedāvāt papildus ķīmiskās reakcijas, kas būtu jāveic, lai otra savienojuma veidošanos pierādītu eksperimentāli!*

Metālu **A** izmantoto ASV armijā, ēdiena uzsildīšanai lauka apstākļos. Alumīnija folijā ietītas maltītes uzsildīšanai izmanto sildītāju (*angļu val.* Flameless Ration Heater), kas satur 30 mL ūdens. Sildošais materiāls ir kompozīts, kurā metāla **A** un dzelzs sakausējuma pulveris ir saistīts augsta blīvuma polietilēna matricā. Hlorīdjonu klātienē metāls **A** reaģē ar ūdeni, veidojot hidroksīdu un ūdeņradi, ko var sadedzināt, iegūstot papildus siltumu.

5. *Izmantojot zemāk dotos termodinamiskos datus, aprēķināt minimālo metāla **A** masu, kas nepieciešama, lai sasildītu $1,0 \text{ L}$ ūdens no 20 līdz 100°C . Uzskatīt, ka visas ķīmiskās reakcijas norisinās standartapstākļos.*

Viela	$\Delta H_{f,298} \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta S^0 \text{ (J/(mol}\cdot\text{K))}$	$C_p \text{ (J/(mol}\cdot\text{K))}$
H_2, g	0	130,52	28,83
$\text{H}_2\text{O}, g$	-241,81	188,72	33,61
$\text{H}_2\text{O}, l$	-285,83	69,85	75,30
metāls A , s	0	32,68	24,89
metāla A hidroksīds, s	-924,66	63,18	76,99

6. *Radies metāla **A** hidroksīds ir mazšķīstošs. Aprēķināt minētā hidroksīda šķīdību (mg/L) destilētā ūdenī, ja atbilstošā $pK_s = 11,25$*

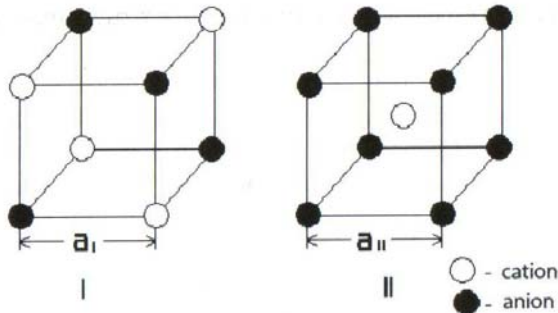
3. uzdevums

Kristāliskās struktūras veidošanās

In 1929 the eminent American scientist Linus Pauling published the five rules, which determine the structure of ionic crystals:

- 1) the shortest distance between ions is controlled by the sum of ionic radii, while the coordination number (CN) is determined by their ratio;
- 2) the sum of the cation charges converging to each anion is equal to the charge of the anion;
- 3) stability of the structure is considerably reduced in presence of adjacent sides and faces in the coordination polyhedrons (CP);
- 4) high-valent and small cations tend not to possess common anions;
- 5) the number of CPs with different construction tends to the minimum value.

Many binary compounds A^+B^- form a crystalline lattice with cubic structures **I** or **II** (stability of the compounds in the forms **I** and **II** is in concordance with Pauling's theory).



1. Calculate the density of CsF crystals. For this purpose, determine:
 - a) the cell parameters $a(\text{I})$ and $a(\text{II})$, knowing the ionic radii of the cation and the anion;
 - b) the number of formula units in the cells for the structures **I** and **II**.
 - c) give the expression for the density of cesium fluoride with structures **I** and **II**, write the results in kg/m^3 units. In your calculations use the following values: $R(\text{F}^-) = 1.33 \text{ \AA}$, $R(\text{Cs}^+) = 1.67 \text{ \AA}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; $M(\text{CsF}) = 0.1519 \text{ kg/mol}$; $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
2. Calculate the pressure (Pa) at which polymorphic transformation $\text{CsF}(\text{II}) \rightarrow \text{CsF}(\text{I})$ occurs at 25°C , using the obtained density values and the equality of free Gibbs energies:

$$\Delta G_{\text{I-II}} = \Delta U_{\text{I-II}} + p\Delta V_{\text{I-II}} - T\Delta S_{\text{I-II}} = 0;$$

Internal energy change is 2.98 kJ/mol , entropy change is -10 J/(mol K) (consider these values to be constant).

3. Choose the reasons for the rule (5) realization for **I** and **II**:
 - a) thermodynamic equilibrium in the crystal;
 - b) CPs with different distances between cations will not form a lattice;
 - c) CPs with different CN are not able to form a common lattice;
 - d) the preferable CP is concerned with the symmetry of A^+ orbitals;
 - e) the presence of unique minimum on the energy surface $G(p, T, A^+, B^-)$.
4. For **I** and **II** calculate the ratio $R_{\text{min}}/R_{\text{max}}$ for the ions, at which the contact of the ions of the same type is observed (the more dense structure is more stable, other conditions being equal):
 - a) on the segment $[0;1]$ of the graph $R_{\text{min}}/R_{\text{max}}$ mark the regions of stability for **I** and **II**;
 - b) what coordination numbers correspond to the ends of the segment in this consideration?
5. Propose explanations for the rules (3) and (4). In each case, what the destabilization is determined by:
 - a) repulsion between cations,
 - b) repulsion between anions?