

Poglobljena vsebina: Struktura kristalov

Priporočena literatura:

Burdge, J. (2023). *Chemistry*. McGraw Hill LLC.

Burrows, A., Holman, J., Lancaster, S., Overton, T., Parsons, A., Pilling, G. in Price, G. (2021). *Chemistry*³. Oxford University Press.

Petrucchi, R. H., Herring, F. G., Madura, J. D. in Bissonnette, C. (2023). *Petrucchi's General Chemistry: Principles and Modern Applications*. Pearson Education Limited.

Standardi znanja

Tekmovalec:

- pozna razporeditev in število gradnikov ter koordinacijsko število v primitivni, telesno centrirani in ploskovno centrirani osnovni celici;
- pozna običajne enote za izražanje atomskega (ionskega) polmera in dolžine roba osnovne celice (nm, pm, Å)
- izračuna prostornino osnovne celice in delež zasedenega prostora znotraj osnovne celice (kubični, tetragonalni in ortorombski kristalni sistem);
- ugotovi povezavo med atomskimi (ionskimi) polmeri in dolžino roba osnovne celice ter jo uporabi v računih;
- pozna povezavo med gostoto kristala, številom gradnikov znotraj osnovne celice in njeno prostornino ter jo uporabi v računih;
- pozna razporeditev gradnikov v osnovnih celicah NaCl in CsCl;
- iz prikazane osnovne celice kristala razbere razporeditev gradnikov.

Od tekmovalcev se pričakuje, da poznajo ustrezne enačbe za izračun opisanih veličin.

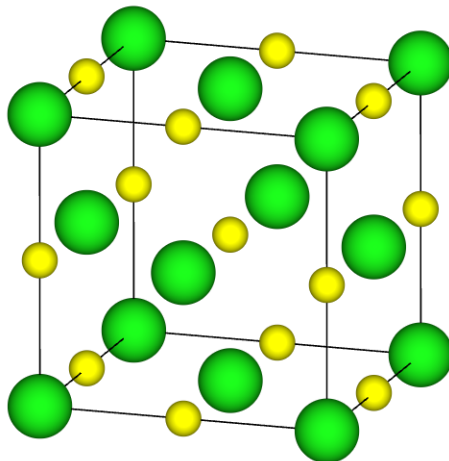
Primeri nalog

1. Železo pri sobni temperaturi kristalizira v kubični telesno centrirani osnovni celici. Atomski polmer železa je 124 pm.
 - 1.1 Opišite razporeditev atomov železa v opisani osnovni celici.
 - 1.2. Koliko atomov železa je znotraj opisane osnovne celice?
 - 1.3. Kolikšno je koordinacijsko število železa?
 - 1.4. Zapišite podatek za atomski polmer v osnovni enoti SI za dolžino.
 - 1.5. Izračunajte dolžino roba in prostornino opisane osnovne celice.
 - 1.6. Izračunajte delež zasedenega prostora v opisani osnovni celici.
 - 1.7. Izračunajte teoretično gostoto železa.

2. Natrijev klorid ima kubično osnovno celico, dolžina roba osnovne celice v NaCl je 5,64 Å, polmer kloridnega iona pa 1,81 Å. Osnovno celico NaCl opišemo tako, da so anioni v vseh ogliščih osnovne celice.
 - 2.1. Kje v osnovni celici so še preostali anioni? Kje v osnovni celici so kationi?
 - 2.2. Kako imenujemo vrsto osnovne celice, ki jo opredeljuje opisani položaj anionov?
 - 2.3. Koliko formulskih enot NaCl je znotraj opisane osnovne celice?
 - 2.4. Kolikšno je koordinacijsko število NaCl?
 - 2.5. Opredelite geometrijsko razporeditev anionov okoli posameznega kationa.
 - 2.6. Zapišite podatek za dolžino roba osnovne celice v osnovni enoti SI za dolžino.
 - 2.7. Izračunajte polmer natrijevega iona in prostornino opisane osnovne celice.
 - 2.8. Izračunajte delež zasedenega prostora v opisani osnovni celici.
 - 2.9. Izračunajte razdaljo med središčema najbližjih natrijevih ionov.
 - 2.10. Izračunajte teoretično gostoto NaCl.

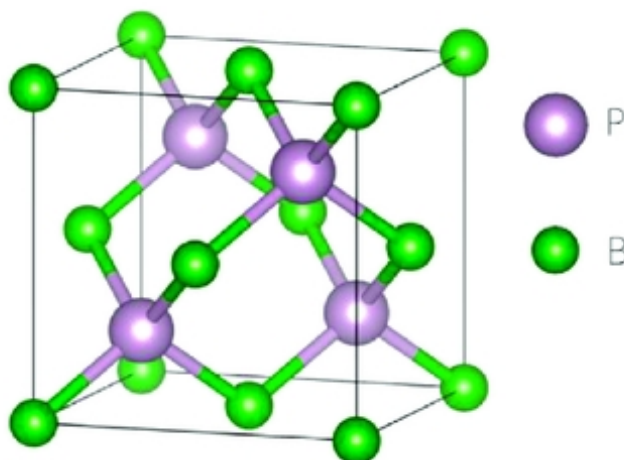
Naslednje naloge so povzete ali prilagojene po pripravljalnih nalogah za Mednarodno kemijsko olimpijado (»The Preparatory Problems from the International Chemistry Olympiads«, luventa, Bratislava, 2018)

3. Prikazana je kristalna struktura natrijevega klorida.



- 3.1. Opišite kristalno mrežo natrijevih in kloridnih ionov v kristalu NaCl.
- 3.2. Kolikšno je koordinacijsko število natrijevega iona v prikazani strukturi?
- 3.3. Kolikšno je število formulskih enot NaCl v osnovni celici?
4. Nikelj kristalizira v ploskovno centrirani kubični osnovni celici. Dolžina roba osnovne celice je 352,4 pm. Izračunajte:
- 4.1. polmer nikljevega atoma;
- 4.2. prostornino osnovne celice;
- 4.3. gostoto niklja.
5. Polmer atoma kroma je 126 pm. Gostota kroma je 7,14 g cm⁻³. Krom kristalizira v kubičnem kristalnem sistemu.
- 5.1. Ugotovite vrsto osnovne celice, v kateri kristalizira krom.
6. Pirit (FeS₂) tvori enako vrsto kristalov kot NaCl. Poenostavljeno si lahko predstavljamo, da so Fe²⁺ ioni na položaju natrijevih ionov, ioni S₂²⁻ pa na položaju kloridnih ionov. Gostota pirita je 5,011 g cm⁻³.
- 6.1. Izračunajte dolžino roba osnovne celice.

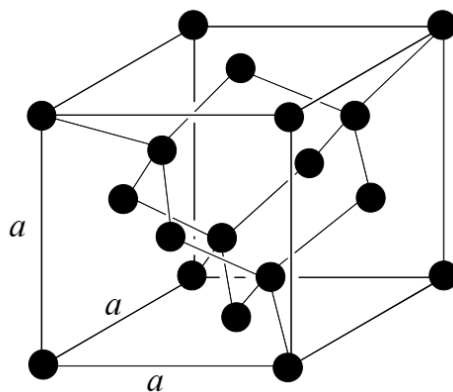
7. Prikazana je kristalna struktura spojine bora in fosforja. Spojina kristalizira v kubičnem kristalnem sistemu, dolžina roba osnovne celice je $4,78 \text{ \AA}$.



- 7.1. Napišite formulo spojine in pojasnite položaj gradnikov znotraj osnovne celice.
 7.2. Izračunajte gostoto spojine v kg m^{-3} .
 7.3. Izračunajte razdaljo med središčema borovega in fosforjevega atoma.

8. Beli kositer in sivi kositer sta dve alotropni modifikaciji tega elementa.

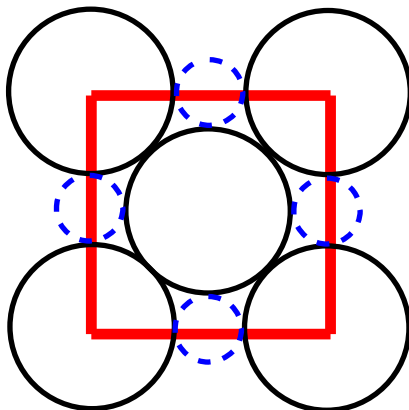
- 8.1. Kristaliničen beli kositer ima dokaj kompleksno osnovno celico, ki je tetragonalna z dimenzijami $a = b = 583,2 \text{ pm}$ in $c = 318,1 \text{ pm}$ ter vsebuje 4 atome kositra. Izračunajte gostoto belega kositra v g cm^{-3} .
 8.2. Sivi kositer ima enako strukturo kot diamant (prikazana spodaj) z dolžino roba osnovne celice $649,1 \text{ pm}$. Izračunajte gostoto sivega kositra v g cm^{-3} .



9. Trdni ogljikov dioksid imenujemo suhi led. Suhi led je molekulski kristal, ima ploskovno centrirano kubično osnovno celico in je sestavljen iz molekul ogljikovega dioksida.
 9.1. Izračunaj gostoto suhega ledu, če je dolžina roba kubične osnovne celice $0,560 \text{ nm}$.
 9.2. Izračunaj število molekul ogljikovega dioksida v kvadru suhega ledu dimenzij $20 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 5,0 \text{ cm}$.

Naslednja naloga je prilagojena po nalogi z državnega tekmovanja iz znanja kemije v letu 2021.

10. Podana je skica ene plasti gradnikov v ionski snovi, ki kristalizira podobno kot NaCl. Večji (črno obrobljeni) krogi predstavljajo anione, manjši (modro obrobljeni) pa katione. Iz sheme je razvidno, da se stikajo tudi anioni.



- 10.1. Na tri zanesljiva mesta natančno izračunajte razmerje med polmeroma kationa in aniona: R_K/R_A .

Rešitve:

- 1.1. Atomi so v vseh ogliščih osnovne celice, eden pa je še v njenem središču.
 - 1.2. Atom v središču osnovne celice (1), osem atomov v ogliščih pa prispeva še po 1/8, skupaj torej 2.
 - 1.3. Osem.
 - 1.4. $r = 1,24 \cdot 10^{-10} \text{ m}$
 - 1.5. V telesno centrirani osnovni celici se trije gradniki (4r) stikajo po telesni diagonali kocke ($4r = a \cdot 3^{0,5}$). $a = 2,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $V = 2,35 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$.
 - 1.6. Delež zasedenega prostora izračunamo kot količnik med prostorninami atomov (obravnavamo jih kot popolne stikajoče krogle) in prostornino osnovne celice.
Prostornina krogle = $4\pi \cdot r^3/3$
delež = 0,680 oz. 68,0 %
 - 1.7. $\rho = N \cdot M / (V \cdot N_A) = 7,90 \text{ g cm}^{-3}$
-
- 2.1. Anioni so v vseh ogliščih osnovne celice in še na središčih vseh ploskev.
 - 2.2. Kubična ploskovno centrirana osnovna celica.
 - 2.3. Štiri.
 - 2.4. Okoli vsakega natrijevega iona je 6 kloridnih ionov, okoli vsakega kloridnega iona pa 6 natrijevih ionov, zato: $\text{NaCl}_{6/6}$.
 - 2.5. Oktaedrična.
 - 2.6. $a = 5,64 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
 - 2.7. Vzdlž roba osnovne celice se stikata natrijev in kloridni ion, zato velja:
 $a = 2r(\text{Na}^+) + 2r(\text{Cl}^-)$. $r(\text{Na}^+) = 1,01 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
 - 2.8. Delež zasedenega prostora izračunamo kot količnik med prostorninami ionov (štirje natrijevi ioni in štirje kloridni ioni, ki jih obravnavamo kot krogle) in prostornino osnovne celice. Prostornina krogle = $4\pi \cdot r^3/3$
 $V(\text{ioni}) = 4V(\text{Na}^+) + 4V(\text{Cl}^-) = 1,17 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$.
 $V(\text{osn. celica}) = a^3 = 1,79 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$.
delež = 0,650 oz. 65,0 %
 - 2.9. Bližnja natrijeva iona sta na sredinah robov osnovne celice. Uporabimo Pitagorov izrek (razdalja je diagonala, stranici enakokrakega trikotnika pa je enaka polovici dolžine roba osnovne celice). $D = 3,99 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.
 - 2.10. Uporabimo enačbo: $\rho = N \cdot M / (V \cdot N_A)$.
Vstavimo podatke oz. izračunamo:
 N = število formulskih enot znotraj osnovne celice = 4
 M = molska masa NaCl = $58,44 \text{ g mol}^{-1}$
 V = prostornina osnovne celice = a^3
Izračunamo: $\rho = 2,16 \text{ g cm}^{-3}$

- 3.1. V kristalu NaCl so natrijevi ioni razporejeni v ploskovno centrirani (kubični) osnovni celici. Tudi kloridni ioni so razporejeni v ploskovno centrirani (kubični) osnovni celici.
- 3.2. Koordinacijsko število je šest, ker je natrijev ion obdan s šestimi bližnjimi kloridnimi ioni.
- 3.3. Štiri.

Za NaCl je število ionov Na^+ naslednje: Dvanajst ionov Na^+ se nahaja v središčih robov. Ker je vsak tak ion enakomerno deljen med štiri osnovne celice, vsak prispeva $1/4$ iona na osnovno celico. Skupni prispevek je torej $12 \times 1/4 = 3$ ioni Na^+ na osnovno celico. Poleg tega je en ion Na^+ v središču telesa (prostorske diagonale) osnovne celice. Skupno je zato v eni osnovni celici: $3 + 1 = 4$ ioni Na^+ .

Število ionov Cl^- je naslednje: Šest ionov Cl^- se nahaja v središčih ploskev. Ker je vsak tak ion enakomerno deljen med dve osnovni celici, vsak prispeva $1/2$ iona na osnovno celico. Skupni prispevek je torej $6 \times 1/2 = 3$ ioni Cl^- na osnovno celico. Poleg tega je osem ionov Cl^- v ogliščih osnovne celice. Ker je vsak ogliščni ion enakomerno deljen med osem osnovnih celic, vsak prispeva $1/8$ iona na osnovno celico. Skupni prispevek je torej $8 \times 1/8 = 1$ ion Cl^- na osnovno celico. Skupno je zato v eni osnovni celici: $3 + 1 = 4$ ioni Cl^- .

Zato je število formulskih enot NaCl v eni osnovni celici: $4 \text{Na}^+ + 4 \text{Cl}^- = 4 \text{NaCl}$.

- 4.1. V ploskovno centrirani osnovni celici se trije gradniki ($4r$) stikajo po diagonali kvadrata ($4r = a \cdot 2^{0,5}$). $r = 124,6 \text{ pm}$
- 4.2. $V = a^3 = 4,376 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$
- 4.3. $\rho = N \cdot M / (V \cdot N_A) = 8,91 \text{ g cm}^{-3}$

- 5.1. Izračunamo teoretično gostoto, $\rho = N \cdot M / (V \cdot N_A)$, za vse tri osnovne celice in jo primerjamo z dano vrednostjo.
 Primitivna ($N = 1$, $a = 2r$): $\rho = 5,40 \text{ g cm}^{-3}$
 Telesno centrirana ($N = 2$, $a \cdot 3^{0,5} = 4r$): $\rho = 7,01 \text{ g cm}^{-3}$
 Ploskovno centrirana ($N = 4$, $a \cdot 2^{0,5} = 4r$): $\rho = 7,63 \text{ g cm}^{-3}$
 Najboljše ujemanje teoretične gostote z realno je v primeru telesno centrirane osnovne celice.

- 6.1. Uporabimo enačbo: $\rho = N \cdot M / (a^3 \cdot N_A)$.
 Izrazimo a , vstavimo podatke oz. izračunamo:
 N = število formulskih enot znotraj osnovne celice = 4
 M = molska masa $\text{FeS}_2 = 119,97 \text{ g mol}^{-1}$
 Izračunamo: $a = 5,42 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

7.1. Formula spojine: BN. Borovi atomi so razporejeni kot v ploskovno centrirani osnovni celici, vsi štirje fosforjevi atomi pa so znotraj osnovne celice (v t.i. tetraedričnih prazninah).

7.2. Uporabimo enačbo: $\rho = N \cdot M / (V \cdot N_A)$.

Vstavimo podatke oz. izračunamo:

N = število formulskih enot znotraj osnovne celice = 4

M = molska masa BP = $0,04178 \text{ kg mol}^{-1}$

V = prostornina osnovne celice = a^3

Izračunamo: $\rho = 2542 \text{ kg m}^{-3}$

7.3. Opazujemo atom bora v oglišču osnovne celice in bližnji (vez) atom fosforja. Vez med atomoma poteka po telesni diagonalni kocke, dolžina vezi je enaka četrtini telesne diagonale. Zato velja $D = a \cdot 3^{0,5} / 4 = 2,07 \text{ Å}$.

8.1. $\rho = N \cdot M / (V \cdot N_A) = 7,29 \text{ g cm}^{-3}$

8.2. $\rho = N \cdot M / (V \cdot N_A) = 5,77 \text{ g cm}^{-3}$

9.1. $\rho = N \cdot M / (V \cdot N_A) = 1,67 \text{ g cm}^{-3} = 1,67 \text{ kg dm}^{-3}$

9.2. $V = 1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ dm}^3$; $N = N_A \cdot \rho \cdot V / M = 2,3 \cdot 10^{25}$.

10.1. Uporabimo Pitagorov izrek. Obe stranici enakokrakega trikotnika sta $2R_K + 2R_A$, diagonalna pa $4R_A$. Iz tega izračunamo:

$$2 \cdot (2 \cdot R_K + 2 \cdot R_A)^2 = (4 \cdot R_A)^2$$

$$8(R_K + R_A)^2 = 16(R_A)^2$$

$$R_K + R_A = 2^{0,5} \cdot R_A$$

$$R_K = R_A(2^{0,5} - 1)$$

$$R_K / R_A = 2^{0,5} - 1 = 0,414$$