

Задаци за трећи колоквијум из Физичке хемије 2

Чврсто стање

1. Израчунати међураванско растојање са систем равни са Милеровим индексима а) (123) и б) (246) за орторомбични систем ако су дате димензије елементарне ћелије $a=0.82\text{ nm}$, $b=0.94\text{ nm}$ и $c=0.75\text{ nm}$.
2. Наћи међураванска растојања за сет равни које пресецају координатне осе на растојањима (2a,3b,2c) и (2a,2b,∞c) у кубној елементарној ћелији са димензијом 432 pm.
3. Угао Брагове рефлексије са сета кристалних равни међусобно размакнутих за 99.3 pm је 20.85° . Израчунајте таласну дужину употребљених x-зрака.
4. Које вредности 2θ имају прве три дифракционе линије запремински центрираног гвожђа (атомски радијус гвожђа је 126 pm) када је таласна дужина употребљених x-зрака 58 pm?
5. K_α линија бакра састоји се из две компоненте таласних дужина 154.433 pm и 154.051 pm. Израчунати растојање између дифракционих линија које потичу од ове две компоненте у дифрактограму кристалног праха снимљеног камером чији је радијус 5.74 cm (са узорком у центру) од сета равни код којих је међураванско растојање 77.8 pm.
6. Једињење Rb_3TlF_6 има тетрагоналну елементарну ћелију са димензијама $a=651\text{ pm}$ и $c=934\text{ pm}$. Израчунајте запремину елементарне ћелије.
7. Орторомбична елементарна ћелија NiSO_4 има димензије $a=634\text{ pm}$, $b=784\text{ pm}$ и $c=516\text{ pm}$, док је за густину овог једињења израчунато да је 3.9 gcm^{-3} . Израчунајте број структурних мотива по јединичној запремини ћелије и израчунајте прецизнију вредност за густину.
8. Супстанца за коју је познато да има кубну елементарну ћелију даје рефлексије на угловима 19.4° , 22.5° , 32.6° и 39.4° . Таласна дужина употребљеног x-зрачења је 154 pm. Рефлексија на 32.6° припада рефлексији са (220) равни. Идексирати остале рефлексије.
9. Калцијум карбонат кристалише у форми арагонита и има орторомбичну елементарну ћелију са димензијама $a=574.1\text{ pm}$, $b=796.8$, $c=495.9\text{ pm}$. Израчунати углове рефлексија за равни (100), (010) и (111) ако се користи упадно зрачење таласне дужине 83.42 pm.
10. Дифрактограм добијен са праха волфрама показује линије које су индексирание као (110), (200), (211), (220), (310), (222), (321), (400). Идентификовати Браваов тип елементарне ћелије.

1. Елементарна ћелија орторомбичног кристалног систем има све три различите странице, док је угао између њих 90° . Међураванско растојање у овом типу ћелије дато је изразом:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

У првом случају равни са Милеровим индексима (123) имаће међурастојање:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1^2}{(0.82 \text{ nm})^2} + \frac{2^2}{(0.94 \text{ nm})^2} + \frac{3^2}{(0.75 \text{ nm})^2}$$

$$\frac{1}{d^2} = 22.014 \text{ nm}^{-2}$$

$$d = \sqrt{\frac{1}{22.014 \text{ nm}^{-2}}}$$

$$d = 0.213 \text{ nm}$$

Равни са Милеровим индексима (246) имаће међусобно растојање:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{2^2}{(0.82 \text{ nm})^2} + \frac{4^2}{(0.94 \text{ nm})^2} + \frac{6^2}{(0.75 \text{ nm})^2}$$

$$\frac{1}{d^2} = 88.057 \text{ nm}^{-2}$$

$$d = \sqrt{\frac{1}{88.057 \text{ nm}^{-2}}}$$

$$d = 0.107 \text{ nm}$$

2.

Као прво, потребно је да нађемо вредности Милерових индекса из датих одсецака. То ћемо урадити налажењем реципрочне вредности одсецака и затим свођењем резултата на целе бројеве – множењем са заједничким имениоцем

$$(2a, 3b, 2c) \rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right) \rightarrow (3, 2, 3)$$

$$(2a, 2b, \infty c) \rightarrow \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{\infty}\right) \rightarrow (1, 1, 0)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + l^2 + k^2}{a^2}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{3^2 + 2^2 + 3^2}{(432 \text{ pm})^2}$$

$$\frac{1}{d^2} = 1.1788 \cdot 10^{-4} \text{ pm}^{-2}$$

$$d = 92.1 \text{ pm}$$

За други случај имамо :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{(432 \text{ pm})^2}$$

$$\frac{1}{d^2} = 1.0717 \cdot 10^{-5} \text{ pm}^{-2}$$

$$d = 305.47 \text{ pm}$$

3.

Брагова релација је :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Како се ради о првом реду рефлексije $n = 1$

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$$\lambda = 2 \cdot 99.3 \text{ pm} \cdot \sin(20.85^\circ)$$

$$\lambda = 70.69 \text{ pm}$$

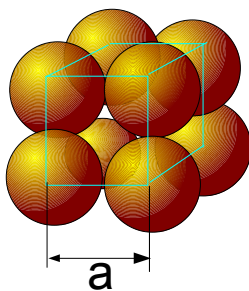
4.

У дифрактограму запремински центриране кубне ћелије јављају се само рефлексije које потичу од равни за које је збир квадрата Милерових индекса паран број $h^2 + k^2 + l^2 = 2n$, $n = 1, \dots$

Стога ће се у дифрактограму јавити рефлексije :

(110), (200), (211), ...

Изглед запремински центриране кубне ћелије :



По великој дијагонали коцке налазе се три атома гвожђа, тако да је њена дужина

$$D = r + 2r + r = 4r$$

Са друге стране из математике знамо да је велика дијагонала коцке :

$$D^2 = (a\sqrt{2})^2 + a^2 = 3a^2$$

$$(4r)^2 = 3a^2$$

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} r = 290.98 \text{ pm}$$

Ивица елементарне ћелије у овом случају представља радијус атома гвожђа
Међупланарна растојања за поменуте четири рефлексије су

$$\frac{1}{d_{110}^2} = \frac{1^2 + 1^2 + 0^2}{(290.98 \text{ pm})^2} = 2.36 \cdot 10^{-5} \text{ pm}^{-2}$$

$$d_{110} = 205.75 \text{ pm}$$

$$\frac{1}{d_{200}^2} = \frac{2^2 + 0^2 + 0^2}{(290.98 \text{ pm})^2} = 4.72 \cdot 10^{-5} \text{ pm}^{-2}$$

$$d_{200} = 145.56 \text{ pm}$$

$$\frac{1}{d_{211}^2} = \frac{2^2 + 1^2 + 1^2}{(290.98 \text{ pm})^2} = 7.08 \cdot 10^{-5} \text{ pm}^{-2}$$

$$d_{211} = 118.85 \text{ pm}$$

Из Брагове релације добијамо углове дифракције:

$$2d \sin \theta = \lambda$$

$$\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d}\right)$$

$$\theta_{110} = \arcsin\left(\frac{58 \text{ pm}}{2 \cdot 205.75 \text{ pm}}\right) = 8.1^\circ$$

$$\theta_{200} = \arcsin\left(\frac{58 \text{ pm}}{2 \cdot 145.56 \text{ pm}}\right) = 11.5^\circ$$

$$\theta_{211} = \arcsin\left(\frac{58 \text{ pm}}{2 \cdot 118.85 \text{ pm}}\right) = 14.1^\circ$$

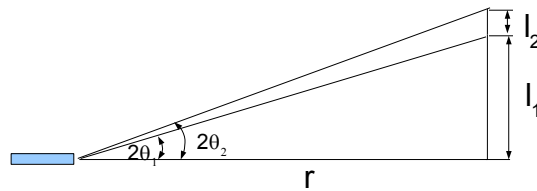
$$2\theta_1 = 16.2^\circ$$

$$2\theta_2 = 23^\circ$$

$$2\theta_3 = 28.2^\circ$$

5.

Код дифракционог експеримента са кристалним прахом узорак се налази у центру круга по ком се креће детектор. У тренутку кад се детектор нађе на положају дифракционог максимума у њему ће се појавити сигнал.



$$2d \sin \theta = \lambda$$

$$\theta_1 = \arcsin \frac{\lambda}{2d_1} = \arcsin \frac{154.433 \text{ pm}}{2 \cdot 77.8 \text{ pm}} = 82.98^\circ$$

$$\theta_2 = \arcsin \frac{\lambda}{2d_2} = \arcsin \frac{154.051 \text{ pm}}{2 \cdot 77.8 \text{ pm}} = 81.91^\circ$$

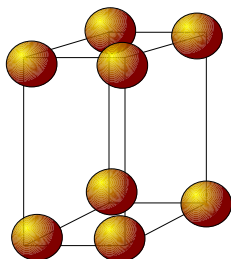
$$l_1 = r \operatorname{tg}(2\theta_1) = 5.74 \text{ cm} \cdot \operatorname{tg}(2 \cdot 82.98^\circ) = -1.435 \text{ cm}$$

$$l_2 = r \operatorname{tg}(2\theta_2) = 5.74 \text{ cm} \cdot \operatorname{tg}(2 \cdot 81.91^\circ) = -1.665 \text{ cm}$$

$$\Delta l = l_1 - l_2 = -1.435 \text{ cm} - (-1.665) \text{ cm} = 0.23 \text{ cm}$$

6.

Тетрагонална елементарна ћелија има две стране једнаке $a = b$ и страну c различитом. Углови између страница су 90°



Стога је запремина тетрагоналне елементарне ћелије:

$$V = a^2 \cdot c = (651 \text{ pm})^2 \cdot 934 \text{ pm} = 398.83 \text{ pm}^3$$

7.

Орторомбична елементарна ћелија има све три странице различите, док су углови међу њима 90° . Стога је њена запремина:

$$V = abc = 634 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cdot 784 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cdot 516 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 2.56 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$$

$$\rho = \frac{ZM}{VN_a}$$

где је Z број структурних мотива по елементарној ћелији, M релативна молекулска (атомска) маса, V запремина елементарне ћелије и N_a Авогадров број

$$Z = \frac{\rho VN_a}{M} = \frac{3900 \text{ kgm}^{-3} \cdot 2.56 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{152.74 \cdot 10^{-3} \text{ kgmol}^{-1}} = 3.93 \approx 4$$

Тачнија вредност за густину је сада:

$$\rho = \frac{4 \cdot 152.74 \cdot 10^{-3} \text{ kgmol}^{-1}}{2.56 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 3963 \text{ kgm}^{-3} = 3.963 \text{ gcm}^{-3}$$

8.

Задатак нам је да индексиремо равни од којих потичу рефлексије на наведеним угловима 2θ . Као први корак искомбиноваћемо Брагову релацију и релацију која повезује растојање међу равнима и ивицу елементарне ћелије:

$$2d\sin\theta = \lambda$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$d_{hkl}^2 = \frac{\lambda^2}{4\sin^2\theta}$$

$$h^2 + k^2 + l^2 = \frac{4a^2}{\lambda^2} \sin^2\theta$$

Из ове једначине можемо израчунати, што ћемо касније искористити за индексирање преосталих рефлексија.

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4\sin^2\theta} (h^2 + k^2 + l^2)} = \sqrt{\frac{(154 \text{ pm})^2}{4\sin^2 16.3^\circ} (2^2 + 2^2 + 0^2)} = 776 \text{ pm}$$

$$(h^2 + k^2 + l^2)_1 = \frac{4a^2}{\lambda^2} \sin^2\theta_1$$

$$(h^2 + k^2 + l^2)_1 = \frac{4 \cdot (776 \text{ pm})^2}{(154 \text{ pm})^2} \sin^2 9.7^\circ = 2.88 \approx 3 \rightarrow (111)$$

$$(h^2 + k^2 + l^2)_1 = \frac{4 \cdot (776 \text{ pm})^2}{(154 \text{ pm})^2} \sin^2 11.25^\circ = 3.86 \approx 4 \rightarrow (200)$$

$$(h^2 + k^2 + l^2)_1 = \frac{4 \cdot (776 \text{ pm})^2}{(154 \text{ pm})^2} \sin^2 9.7^\circ = 11.5 \approx 11 \rightarrow (311)$$

9.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{100}^2} = \frac{1^2}{(574.1 \text{ pm})^2} + \frac{0^2}{(796.8 \text{ pm})^2} + \frac{0^2}{(495.9 \text{ pm})^2} = 574.1 \text{ pm}$$

$$\frac{1}{d_{100}^2} = \frac{0^2}{(574.1 \text{ pm})^2} + \frac{1^2}{(796.8 \text{ pm})^2} + \frac{0^2}{(495.9 \text{ pm})^2} = 796.8 \text{ pm}$$

$$\frac{1}{d_{100}^2} = \frac{1^2}{(574.1 \text{ pm})^2} + \frac{1^2}{(796.8 \text{ pm})^2} + \frac{1^2}{(495.9 \text{ pm})^2} = 339.5 \text{ pm}$$

$$\theta = \arcsin \frac{\lambda}{2d}$$

$$\theta_1 = \arcsin \frac{\lambda}{2d_1} = \arcsin \frac{83.42 \text{ pm}}{2 \cdot 574.1 \text{ pm}} = 4.17^\circ \rightarrow 2\theta_1 = 8.33^\circ$$

$$\theta_2 = \arcsin \frac{\lambda}{2d_1} = \arcsin \frac{83.42 \text{ pm}}{2 \cdot 796.8 \text{ pm}} = 3^\circ \rightarrow 2\theta_2 = 6^\circ$$

$$\theta_3 = \arcsin \frac{\lambda}{2d_1} = \arcsin \frac{83.42 \text{ pm}}{2 \cdot 339.5 \text{ pm}} = 7.06^\circ \rightarrow 2\theta_3 = 14.1^\circ$$

10.

Пошто су зборови квадрата Милерових индекса парни бројеви ради се о базно центрираној кубној елементарној ћелији