

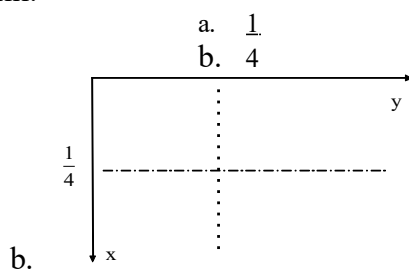
Оценочные материалы для промежуточной аттестации по дисциплине

Кристаллохимия

Код, направление подготовки	04.03.01 - Химия
Направленность (профиль)	Химия
Форма обучения	очная
Кафедра-разработчик	кафедра химии
Выпускающая кафедра	кафедра химии

Перечень вопросов и заданий контрольной работы

1. Выделить элементарную ячейку, определить сингонию, тип решетки Браве.
2. Обозначить пространственную группу.
3. Определить число формульных единиц в элементарном параллелепипеде.
4. Координационное число, координационный многогранник, гомо- или гетеродесмическая структура, тип химической связи.
5. Обозначьте формулы симметрии кристаллических многогранников: прямоугольного параллелепипеда; тетраэдра; куба; октаэдра.
6. Изобразите проекцию элементов симметрии, содержащихся в: косоугольном параллелепипеде; прямом параллелепипеде; тригональной пирамиде; тригональной призме; тригональной дипирамиде; тетраэдре; ромбоиде (параллелепипед, грани которого равные ромбы).
7. Изобразите на проекции расположение элементов симметрии в следующих точечных группах: $2/m$; mmm ; 32 ; 3 ; $3m$; 422 ; $42m$; $4/mmm$; 6 ; $6m2$; 23 ; $m3$; $43m$; $m3m$.
8. Привести матричное представление и графическое обозначение в той же системе координат элемента симметрии, получающегося в результате композиции изображенных на рисунке элементов симметрии.

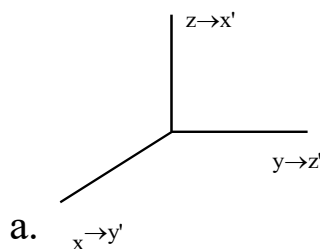


9. Какие элементы симметрии соответствуют приведенным матричным операторам? Приведите графическое обозначение для этих элементов

i. a) $r \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} r + \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 2 \end{pmatrix}$

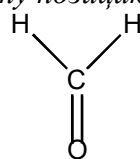
b) $r \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} r + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$

10. В системе координат **xyz** группы симметрии имеют символы **Bban, Iccn, Pbna, F4₃₂**. Какие символы будут иметь те же группы, если произвести смену системы координат **xyz** $\rightarrow$ **x'y'z'** так, как это показано на рисунке?



11. Постройте проекцию всех элементов симметрии группы **Pmcn** (в пределах одной элементарной ячейки). Приведите матричное представление генераторов группы и порожденных ими элементов симметрии

- a. Известно, что молекулы формальдегида, CH_2O , в твердой фазе образуют молекулярный кристалл с этой ПГС. Число формульных единиц в элементарной ячейке $Z = 4$. Какие позиции (с какой симметрией и кратностью) могут занимать молекулы? Какие позиции они **не** могут занимать? Пояснение: под термином "молекула занимает позицию" имеется в виду, что ее геометрический центр занимает эту позицию.



b.

12. Постройте проекцию всех элементов симметрии группы **Pbmm** (в пределах одной элементарной ячейки). Приведите матричное представление генераторов группы и порожденных ими элементов симметрии.

Пример контрольной работы

1. Какие элементы симметрии соответствуют приведенным матричным операторам? Приведите графическое обозначение для этих элементов

a) $r \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} r + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1/2 \end{pmatrix}$ б) $r \rightarrow \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} r + \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 2 \end{pmatrix}$

2. Постройте проекцию всех элементов симметрии группы **Pbmm** (в пределах одной элементарной ячейки). Приведите матричное представление генераторов группы и порожденных ими элементов симметрии.

3. В кристаллической структуре AxV_3Cy атомы С образуют плотнейшую шаровую упаковку, атомы А занимают 3/8 тетраэдрических пустот, а атомы В – половину октаэдрических. Найти x и y .

4. Вы исследуете окисление металлической пластинки никеля (Ni , $M=59$) на воздухе при 400°C с помощью порошковой дифрактометрии ($\lambda = 2.1 \text{ \AA}$). Основным продуктом реакции - NiO .

1) Определите число и индексы рефлексов, которые будут наблюдаться на порошковой дифрактограмме до и после реакции, если структура Ni относится к структурному типу Cu с $a=3.5 \text{ \AA}$, а оксид железа (NiO) имеет структуру подобную NaCl с $a=4.2 \text{ \AA}$.

2) Рассчитайте положение (угол 2θ) первых трех рефлексов до и после реакции.

5. Дифрактограмма соединения Fe_3O_4 (кубическая сингония), полученная на $\text{Fe K}\alpha$ -излучении ($1.94 \text{ \AA}$), содержит рефлексы на следующих углах Θ : $11.67; 19.29; 22.74; 23.86; 27.7; 34.6; 37.09^\circ$. Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметры элементарной ячейки.

Вы исследуете окисление металлической пластинки ниобия (Nb, $M=93$) в кислороде при 800°C с помощью порошковой дифрактометрии ($\lambda = 2.1 \text{ \AA}$). В результате реакции образуется NbO.

- 1) Определите число и индексы рефлексов, которые будут наблюдаться на порошковой дифрактограмме до и после реакции, если ниобий имеет структурный тип $\alpha\text{-Fe}$ ($\text{Im}\bar{3}\text{m}$) с $a=3.3 \text{ \AA}$, а оксид ниобия (NbO) имеет структуру подобную NaCl ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), $a=4.2 \text{ \AA}$.
 - 2) Рассчитайте положение и интенсивность (угол 2θ) трех рефлексов до и после реакции.
2. На дифрактограмме кристалла, относящегося к ромбической сингонии, отсутствуют рефлексы:
- | | |
|-------|----------|
| 0 k l | $k=2n+1$ |
| h 0 l | $l=2n+1$ |
| h k 0 | $h=2n+1$ |

Определите возможную(ые) ПГС.

3. Какой фактор повторяемости имеет рефлекс $\{203\}$ в тетрагональной (Лауэ-классы $4/\text{m}$, $4/\text{mmm}$), ромбической и моноклинной сингониях (угол моноклинности $\beta=100^{\circ}$)?
4. Кристалл вольфрама имеет объемноцентрированную кубическую решетку. Зная, что плотность вольфрама составляет $19,3 \text{ г/см}^3$, вычислить: 1) ребро элементарной ячейки, б) d_{200} , d_{110} и d_{222} .
5. Дифрактограмма соединения $\text{Na}_{0.8}\text{WO}_3$ (кубическая сингония), полученная на $\text{Cu K}\alpha$ - излучении ($1.54 \text{ \AA}$), содержит рефлексы на следующих углах Θ : 11.6 ; 16.57 ; 20.38 ; 23.71 ; 26.71 ; 29.5 ; 34.65° . Проиндицируйте эти рефлексы и рассчитайте параметры элементарной ячейки.

Перечень вопросов к зачету

1. Предмет и задачи кристаллохимии.
2. Закрытые элементы симметрии. Взаимодействие закрытых элементов симметрии (теоремы взаимодействия).
3. Открытые элементы симметрии.
4. Точечные и пространственные группы симметрии (символы Германа–Могена). Распределение по кристаллическим системам. Международные таблицы и содержащаяся в них информация о пространственных группах. Кристаллографический класс.
5. Трансляционная симметрия. Группа трансляций. Решетка Бравэ. Элементарная ячейка. Число формульных единиц в ячейке.
6. Правильные системы точек. Частные и общие позиции. Симметрия позиции. Кратность позиции.
7. Основные понятия, используемые при описании симметрии кристаллов: пространственная группа симметрии, кристаллографический класс, решетка Бравэ, группа Бравэ, кристаллическая система.
8. Зависимость физических свойств кристаллов от их симметрии.
9. Дифракция рентгеновского излучения на кристалле. Принцип работы и спектр рентгеновской трубки. Характеристические линии и тормозное излучение. Схема рентгеновского дифрактометра. Монохроматоры. Вид дифрактограммы.
10. Дифракция рентгеновского излучения на кристалле. Условия Лауэ. Уравнение Вульфа–Брэггов. Межплоскостные расстояния и индексы Миллера. Дифракционные методы исследования структуры кристаллов. Основные варианты дифракционных методов.
11. Метод порошка. Основные принципы. Рентгенофазовый анализ. Уравнение Вульфа–Брэггов. Интенсивность рефлексов на дифрактограмме.
12. Индицирование порошковых дифрактограмм (на примере кубической системы). Расчет параметров элементарной ячейки по рентгенографическим данным.

13. Основные этапы рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Структурная амплитуда. Атомный фактор рассеяния, параметры тепловых колебаний, R-фактор. Интенсивность дифракционного луча. Условия погасания. Уточнение кристаллической структуры.
14. Число формульных единиц в ячейке и рентгеновская плотность.
15. Координационные числа и координационные полиэдры.
16. Типы химической связи в кристаллах. Гомо- и гетеродесмические структуры. Координационные (монокристаллические), островные, цепочечные, слоистые, каркасные структуры.
17. Основные принципы описания кристаллических структур – ионных кристаллов, металлических кристаллов, ковалентных кристаллов, молекулярных кристаллов. Влияние характера химической связи на структуру кристалла.
18. Описание структур в терминах плотнейших шаровых упаковок (ПШУ). Координационные числа, координационные полиэдры и пустоты в ПШУ. Слоистость ПШУ.
19. Кристаллохимические радиусы атомов. Металлические и ионные радиусы. Коэффициент плотности упаковки металлических и ионных кристаллов. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы; их использование для построения моделей молекул.
20. Кристаллохимические явления. Изоструктурность. Изоморфизм. Типы изоморфизма.
21. Твердые растворы замещения, внедрения и вычитания. Фазы Юм-Розери.
22. Полиморфизм, политипия. Полиморфные переходы. Морфотропия.
23. Кристаллические структуры металлов. Основные структурные типы металлов. Аномальные металлические структуры.
24. Кристаллические структуры неметаллов. Изменение характера структуры в группах периодической таблицы элементов; сравнение структур, относящихся к разным группам (правило октета).
25. Структуры простых веществ р-элементов III группы Периодической системы.
26. Структуры простых веществ р-элементов IV группы Периодической системы.
27. Структуры простых веществ р-элементов V группы Периодической системы.
28. Структуры простых веществ р-элементов VI группы Периодической системы.
29. Структуры простых веществ р-элементов VII группы Периодической системы.
30. Структуры простых веществ р-элементов VIII группы Периодической системы.
31. Общая характеристика кристаллических структур бинарных соединений. Структуры AX, AX₂, A₂X и др. описываемые в терминах ПШУ.
32. Факторы, определяющие выбор структурного типа в бинарных соединениях. Примеры различных по характеру кристаллических структур бинарных соединений, не описываемых в терминах ПШУ.
33. Общая характеристика тернарных (тройных) кристаллических структур. Структурный тип перовскита. Сигнетоэлектрические свойства искаженных перовскитных структур.
34. Общая характеристика тернарных (тройных) кристаллических структур. Структурный тип шпинели (нормальные и обращенные шпинели). Связь строения и магнитных свойств соединений, кристаллизующихся по типу шпинели.
35. Правила Полинга.
36. Основные особенности строения силикатов. Классификация структур силикатов. Зависимость физических свойств силикатов от их строения.
37. Строение реальных кристаллов. Важнейшие типы дефектов. Точечные дефекты в кристаллах. Основные виды. Беспорядок по Френкелю и Шоттки. Влияние дефектов кристаллов на их свойства. Дислокации. Краевые и винтовые дислокации. Основные виды движения дислокаций. Влияние дислокаций на механические свойства твердых тел.