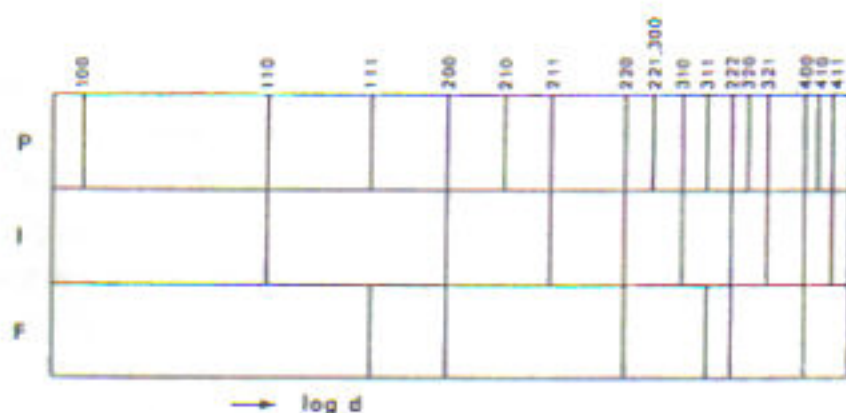


Χημεία Στερεάς Κατάστασης

1. Να υπολογιστεί η σταθερά Madelung της δομής ενός κανονικού οκταέδρου σε κάθε κορυφή του οποίου υπάρχει κατιόν A^+ και στο κέντρο του ένα ανιόν B^- .
2. Ο χαλκός (Cu) κρυσταλλώνεται σε κυβική δομή μέγιστης πυκνότητας. Οι γωνίες Bragg των δύο πρώτων ανακλάσεων σε διάγραμμα περιθλασιμετρίας σκόνης ακτίνων X ($CuK_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) είναι $2\theta = 43.2^\circ$ και 50.3° , αντίστοιχα. Να υπολογιστεί μια μέση τιμή της παραμέτρου a της μοναδιαίας κυψελίδας της δομής του Cu, καθώς και η ακτίνα του ατόμου του Cu στη στερεά δομή.



3. Ποια είναι η θεωρητική πυκνότητα του ασβεστίου (Ca) αν αυτό κρυσταλλώνεται σε εδροκεντρωμένη κυβική δομή με παράμετρο $a = 0.556 \text{ nm}$; Ποιος είναι ο αριθμός σύνταξης ενός ατόμου Ca στην μοναδιαία κυψελίδα του;
4. Πόσες τετραεδρικές και πόσες οκταεδρικές θέσεις παρεμβολής αντιστοιχούν σε μια μοναδιαία κυψελίδα κεντρωμένης εξαγωνικής δομής και γιατί; Ποιοι είναι οι αριθμοί σύνταξης των χημικών ειδών που καταλαμβάνουν τις θέσεις αυτές;
5. Να υπολογιστούν οι διαστάσεις a , b , c ορθορομβικής κυψελίδας αν οι χαρακτηριστικές αποστάσεις (d) για τα πλεγματικά επίπεδα με δείκτες (010), (001) και (111) είναι 4, 5 και 2.16 \AA , αντίστοιχα. Κρύσταλλος που περιγράφεται με απλή ορθορομβική κυψελίδα των παραπάνω διαστάσεων ακτινοβολείται με την K_{α} του Mo (0.71 \AA). Ποια είναι η μικρότερη γωνία 2θ στην οποία αναμένεται να παρατηρηθεί περίθλαση 1^{ης} τάξης;

6. Η πλεγματική ενέργεια του σφαλερίτη (ZnS) εκτιμάται βάσει της προσέγγισης Born-Landé ότι έχει την τιμή -3136 kJ/mol . Οι ενθαλπίες εξάχνωσης του μεταλλικού Zn και του στοιχειακού S είναι 130 και 223 kJ/mol , αντίστοιχα. Η $1^{\text{η}}$ και $2^{\text{η}}$ ενθαλπία προσάρτησης ηλεκτρονίου για το S είναι -206 και $+526 \text{ kJ/mol}$, ενώ η $1^{\text{η}}$ και $2^{\text{η}}$ ενθαλπία ιονισμού για τον Zn είναι 914 και 1736 kJ/mol . Υπολογίστε την πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του ZnS καταστρώνοντας έναν θερμοχημικό κύκλο Born-Haber και συγκρίνετε το αποτέλεσμα με την πειραματική τιμή -203 kJ/mol . Πως ερμηνεύετε την παρατηρούμενη ασυμφωνία; Να ληφθεί υπόψη ότι η διαφορά της πλεγματικής ενέργειας με την αντίστοιχη (πλεγματική) ενθαλπία στους 298K δεν είναι μεγαλύτερη των -6 kJ/mol .

7. α) Το θειούχο κάδμιο, CdS, κρυσταλλώνεται σε δομή σφαλερίτη με παράμετρο πλέγματος 5.82\AA . Η εισαγωγή ατόμων Cd σε θέσεις παρεμβολής της δομής της ένωσης έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό του μη στοιχειομετρικού κρυστάλλου CdS_{1-x} με πυκνότητα 5.07 g/cm^3 . Υπολογίστε την αναλογία των ατόμων θείου στη μη στοιχειομετρική ένωση.

β) Το ορυκτό *σαντλονίτης* κρυσταλλώνεται σε εδροκεντραμένο κυβικό πλέγμα με παράμετρο 10.91\AA και μπορεί να περιγραφεί με τον τύπο $(\text{Pb}_{3a}\text{Cd}_a)(\text{Fe}_{3\beta}\text{Cu}_\beta)\text{S}_8$. Ποιος είναι ο ακριβής χημικός τύπος του ορυκτού αν η πυκνότητά του είναι 4.61 g/cm^3 και $a=5x$; (αντικαταστήστε το x από το ερώτημα α).

8. Το πολόνιο (Po) είναι το μόνο χημικό στοιχείο το οποίο, στις συνήθεις συνθήκες, κρυσταλλώνεται σε δομή πυκνής διάταξης που μπορεί να περιγραφεί με θεμελιώδη κυψελίδα κυβικού συστήματος. Αν η ατομική μάζα του Po είναι 210 amu και η πλεγματική παράμετρος $a = 0.336 \text{ nm}$, να υπολογιστούν: α) η θεωρητική πυκνότητα του κρυστάλλου Po (σε $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), β) η κρυσταλλική ακτίνα, R, του ατόμου του Po (σε \AA), γ) ο κενός όγκος που αντιστοιχεί σε μια μοναδιαία κυψελίδα (σε nm^3) και σε 1 mol του κρυστάλλου (σε cm^3), και δ) η απόσταση διαχωρισμού (d) για τα πλεγματικά επίπεδα (100), (200), (101) και (111).

9. Ο λόγος των ιοντικών ακτίνων στον κρύσταλλο του φθοριδίου CoF_2 είναι περίπου ίσος με τον αντίστοιχο λόγο του οξειδίου MgO , που κρυσταλλώνεται σε δομή χλωριούχου νατρίου. Ποιοι είναι οι αριθμοί σύνταξης κατιόντων και ανιόντων στους κρυστάλλους CoF_2 και MgO και γιατί;

10. Η κυβική μοναδιαία κυψελίδα του οξειδίου του νικελίου, NiO , έχει μήκος πλευράς $a=0.417 \text{ nm}$ και περιέχει τέσσερα άτομα νικελίου και τέσσερα άτομα οξυγόνου. Δοθέντος ότι το κλάσμα των αταξιών Schottky στον κρύσταλλο του NiO , στους 1000°C , είναι 1.25×10^{-4} , να υπολογίσετε την αριθμητική πυκνότητα (m^{-3}) των κενών δομικών θέσεων Ni στον κρύσταλλο, στην παραπάνω θερμοκρασία.

11. Να υπολογιστεί ο παράγοντας ιοντικής στοιβαξης (IPF) για τους κρυστάλλους CaO και NiO, οι οποίοι παρουσιάζουν δομή χλωριούχου νατρίου. Δίνονται οι ακτίνες των ιόντων: $R(\text{Ca}^{2+}) = 0.106 \text{ nm}$, $R(\text{O}^{2-}) = 0.132 \text{ nm}$, $R(\text{Ni}^{2+}) = 0.078 \text{ nm}$.

(από τα εξαγόμενα θα διαπιστωθεί εάν η τιμή IPF για δομές τύπου χλωριούχου νατρίου είναι μοναδική ή όχι· σε κάθε περίπτωση να επισημανθεί από τι εξαρτάται το αποτέλεσμα).

12. Οι κρύσταλλοι των αλογονιδίων του αργύρου είναι ιοντικού τύπου με δομή ορυκτού άλατος και εγγενή αταξία τύπου Frenkel.

i) Περιγράψτε μια αταξία Frenkel στον κρύσταλλο AgCl.

ii) Η ενθαλπία σχηματισμού μιας αταξίας Frenkel στον κρύσταλλο AgBr είναι 1.13 eV. Να εκτιμηθεί το κλάσμα των αταξιών σε θερμοκρασία 27°C. Πόσες αταξίες Frenkel περιέχονται σε 1 mol του κρυστάλλου στους 27°C;

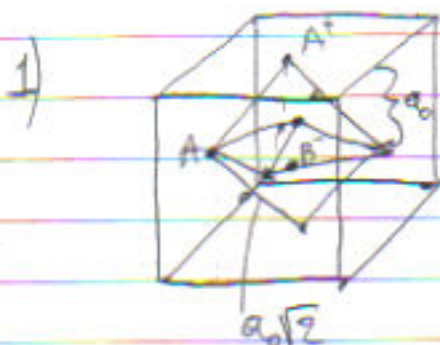
13. Ένα δείγμα β-ορείχαλκου (κράμα χαλκού και ψευδαργύρου που κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα) ακτινοβολείται με ακτίνες X μήκους κύματος 0.229 nm και δίνει διάγραμμα περίθλασης, στο οποίο οι τρεις πρώτες «ανακλάσεις» είναι οι (100) σε $\theta = 22.9^\circ$, (110) σε $\theta = 33.35^\circ$ και (111) σε $\theta = 42.35^\circ$. Προσδιορίστε το πλέγμα Bravais του κρυστάλλου και υπολογίστε την πλεγματική παράμετρο.

14. Ο μεθυλ-αιθυλ-αιθέρας, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (A) και το διβοράνιο, B_2H_6 (B) σχηματίζουν μια χημική ένωση (AB) που τήκεται με συγκλίνοντα τρόπο σε θερμοκρασία 133K. Το σύστημα των δύο συστατικών παρουσιάζει δύο ευτηκτικά σημεία, ένα σε σύσταση 25 mol % B στους 123K και ένα σε 90 mol % B στους 104K. Τα σημεία τήξης των καθαρών A και B είναι 131K και 110K, αντίστοιχα. α) Υποθέτοντας ότι η αναμεξιμότητα των A, B σε στερεά κατάσταση είναι αμελητέα, σχεδιάστε το διάγραμμα φάσεων του συστήματος, σημειώνοντας κατάλληλα τα συστατικά και τις φάσεις. β) Τήγμα με σύσταση 70 mol % B ψύχεται έως θερμοκρασίας 100K. Εκτιμήστε προσεγγιστικά τη σύσταση κάθε ξεχωριστής φάσης και τις αναλογίες των φάσεων στις θερμοκρασίες 120K, 105K και 100K.

ΧΗΜΕΙΑ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

14/7/08



$$U_1 = -\frac{e^2}{a_0}$$

$$U_1^0 = -6 \frac{e^2}{a_0} \quad (A^+ - B^-)$$

$$U_2 = \frac{6 \frac{e^2}{2a_0}}{2} = +\frac{3e^2}{2a_0} \quad (A^+ - A^+ \text{ σε απέναντι κορυφές})$$

$$U_3 = \frac{4 \frac{6e^2}{a_0\sqrt{2}}}{2} = \frac{12e^2}{a_0\sqrt{2}} \quad (A^+ - A^+ \text{ σε γειτονικές κορυφές})$$

$$U_{\text{ολ}} = U_1 + U_2 + U_3 = -\frac{e^2}{a_0} \left(6 - \frac{3}{2} - \frac{12}{\sqrt{2}} \right) \Rightarrow A_M = -3,99$$

Η σταθ. του Madelung είναι κανονικά θετική. Όταν είναι αρνητική δεν γίνεται να υπάρξει η συγκεκριμένη δομή

Δεν μπορεί να υπάρξει. Δεν μπορεί να ισορροπήσει

2) Cu CCP 2 πρώτες "αυακτώσεις" (111), (200)

$2\theta = 43,2^\circ$
 $50,3^\circ$

$2d \sin\theta = \lambda \Rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta}$

$d_{111} = \frac{1,54}{2 \sin 21,6^\circ} = 2,09 \text{ \AA}$

$d_{200} = \frac{1,54}{2 \sin 25,15^\circ} = 1,81 \text{ \AA}$

$a = ?$
 $R_{Cu} = ?$
 $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$

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

$a = d_{111} \sqrt{3} = 3,62 \text{ \AA}$

$a = 2d_{200} = 3,62 \text{ \AA}$

Άρα $a = 3,62 \text{ \AA}$

$a\sqrt{2} = 4R_{Cu} \Rightarrow R_{Cu} = \frac{a\sqrt{2}}{4} = \dots$

3) $\rho = \frac{FW \cdot z}{V_{\text{κυβ}} \cdot N_A} = \frac{40 \cdot 4}{(0,3556 \text{ nm})^3 \cdot N_A} = \dots = 1,55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

S.I. μάζα = Kg

12 → το μέγιστο

4) Για κάθε άτομο 2 τετραεδρικές και 1 οκταεδρική

2 άτομα → 4 τετραεδρικές → 4

2 οκταεδρικές → 6

5) $a \neq b \neq c$

$d_{010} = 4,00 \text{ \AA}$

$d_{001} = 5,00 \text{ \AA}$

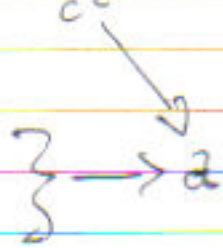
$d_{111} = 2,16 \text{ \AA}$

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

$a = 3 \text{ \AA}$

$(010) \rightarrow b = 4 \text{ \AA}$

$(001) \rightarrow c = 5 \text{ \AA}$



$M_{\text{Ka}} \rightarrow \lambda = 0,71 \text{ \AA}$

$$2d \sin \theta = \lambda \Rightarrow \sin \theta = \frac{\lambda}{2d} = \frac{0,71 \text{ \AA}}{2 \cdot 5 \text{ \AA}} \Rightarrow$$

Στα μεγαλύτερα d
αντιστοιχούν οι μικρότερες θ

$$\Rightarrow \theta = \arcsin 0,071 = 4,07^\circ \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2\theta = 8,14^\circ$$

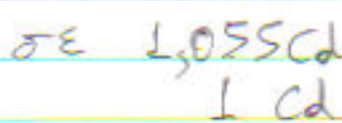
7) $a = 5,82 \text{ \AA}$

$\text{CdS}_{1-x} \rightarrow 5,07 \text{ g/cm}^3$

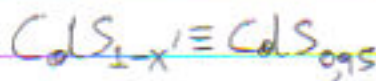
a) $\rho_{\text{theor}}(\text{CdS}) = \frac{(112,4 + 32) \cdot 4}{(5,82)^3} \cdot 1,66 = 4,87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$$\rho(\text{CdS}_{1-x}) = \frac{(4+x) \cdot 112,4 + 4 \cdot 32}{(5,82)^3} \cdot 1,66 = 5,07 \Rightarrow x = 0,22$$

σε 1 κρύβ.

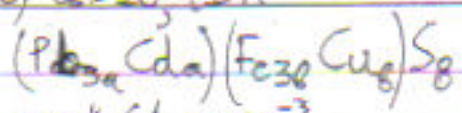


$$\frac{1}{1,055} = 0,95$$



Άρα $x' = 0,05$

b) $a = 10,91 \text{ \AA}$



$\rho = 4,61 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

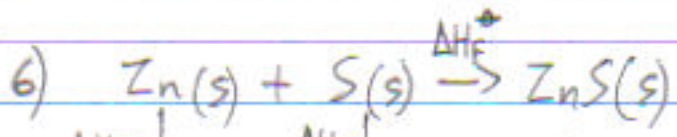
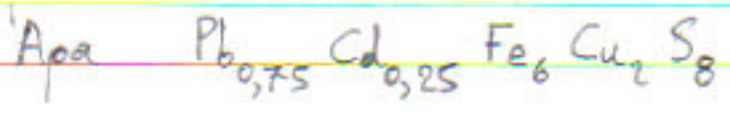
$a = 5x'$

$x' = 0,05 \Rightarrow a = 0,25$

$\rho = \frac{[(207 \cdot 3 + 112,4)a + (3,56 + 63,5)b + 8 \cdot 32] \cdot 4,24}{10,91^3}$

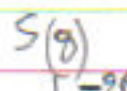
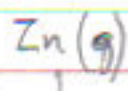
$\rho = 4,61$

$a = 0,25 \quad \text{Apo} \quad b \approx 2$



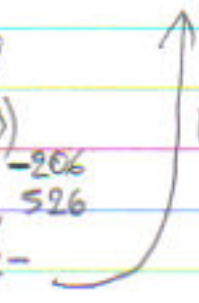
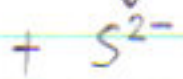
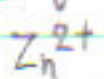
$\Delta H_{\text{Zn}}^\circ \downarrow$

$\Delta H_{\text{S}}^\circ \downarrow$



$U_L = -3136 \text{ kJ/mol} - 6$

$\Delta H_{\text{Zn}^{2+}}^\circ$



$\Delta H_f^\circ = -3142$

+ 130

+ 223

- 206

+ 526

+ 914

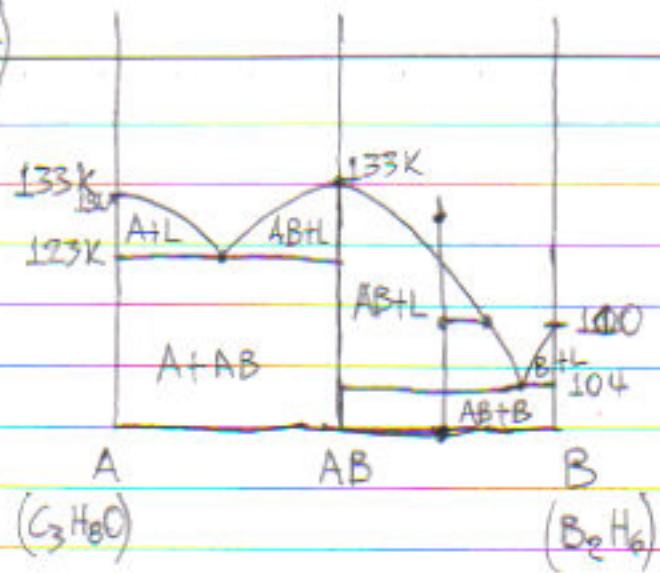
+ 1736

$= +181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

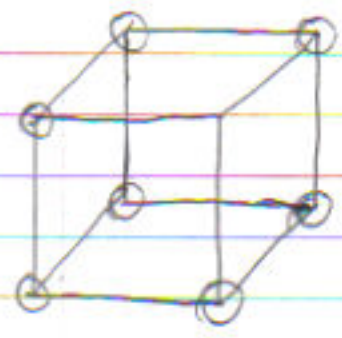
πραγμ. $-203 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Διότι το μοντέλο Bohr-Haber ισχύει για ιοντικούς δεσμούς, ενώ στην περίπτωση συ μας έχουμε πολύ μεγάλο ποσοστό ομοιοπολικών δεσμών

14)



8)



a) $\rho(P_0) = \frac{210 \cdot 4}{(3,36)^3} \cdot 1,66 = 9,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

b) $2R = a \Rightarrow R = \frac{a}{2} = 1,68 \text{ \AA}$

$FW(P_0) = A_z(P_0) = 210 \text{ amu}$
 $a = 0,336 \text{ nm}$

γ) $APF = 0,52$ *
 'Αρα 48% κενός όγκος
 $\Sigma \nu \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = 0,48 \cdot (0,336)^3 \text{ nm}^3 = 0,0182 \text{ nm}^3$

σε mol $V = N_A \cdot 0,0182 = \dots \text{ nm}^3$

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

(100)
 (101)
 (200)
 (111)

9) CoFe Τα κατιόντα έχουν τον ίδιο αριθμό
 MgO (χλ. υατρίο) σύνταξης και στις 2 περιπτώσεις

Επειδή MgO είναι οκταεδρικό, ο αριθμός σύνταξης του
 $\text{Mg} = 6$ και αριθμός σύνταξης του $\text{O} = 6$ (επειδή είναι 1:1)

$\text{CoFe} \rightarrow$ οκταεδρική δομή κατιόντων $\text{A.E.}(\text{Co}^{2+}) = 6$

$$\frac{1}{2} = \frac{\text{A.E.}(\text{F}^{-})}{\text{A.E.}(\text{Co}^{2+})} \Rightarrow \text{A.E.}(\text{F}^{-}) = 3$$

10) $a = 0,417 \text{ nm}$

4 (NiO)
 $1,25 \cdot 10^{-4}$

ιδανική
αριθρ. πυκν. ατ. Ni = $\frac{4}{(0,417 \cdot 10^{-9})^3} = 5,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$
στον κρυστ.
αντίστοιχ.
μον. όγκου

πραγμ. αριθρ. πυκν.
ατ. Ni

$$= (1 - 1,25 \cdot 10^{-4}) \cdot 5,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

κλάσμα

ατμών Ni $\equiv 1,25 \cdot 10^{-4}$

$$\text{αριθρ. πυκν. ατμών} = 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot 5,5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$$

$$13) \lambda = 0,229 \text{ nm}$$

$$(100) \rightarrow \theta = 22,9^\circ$$

$$(110) \rightarrow \theta = 33,35^\circ$$

$$(111) \rightarrow 42,35^\circ$$

Από υπάρχουν όλα τα επίπεδα είναι θεμελιώδες κυβικό, αλλά δεν παρατηρούνται συστηματικές ελλείψεις Bragg

$$2d_{100} \sin \theta = \lambda \Rightarrow d_{100} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = 0,294 \text{ nm}$$

$$\frac{1}{d_{100}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \Rightarrow a = 0,294 \text{ nm}$$

$$12) X_F = X_{v_i} = X_{F_i} \approx e^{-\frac{E_F}{2kT}} = e^{-\frac{1,13 \text{ eV}}{8,62 \cdot 10^{-5} \cdot 300}} \Rightarrow X_F = 3,24 \cdot 10^{-10} \text{ /atom}$$

σε 1 mol AgBr $N_A \cdot X_F = 1,95 \cdot 10^{14}$ αταξίες Frenkel

$$11) \text{IPF} = \frac{z \cdot V_{z.p.}}{V_{\text{κρυ}}}$$

Για τη δομή NaCl : $z = 4$

$$\text{CaO: } V_{z.p.} = \frac{4}{3} \pi R_{\text{Ca}^{2+}}^3 + \frac{4}{3} \pi R_{\text{O}^{2-}}^3 = 0,0146 \text{ nm}^3$$

$$\text{NiO: } V_{z.p.} = \frac{4}{3} \pi R_{\text{Ni}^{2+}}^3 + \frac{4}{3} \pi R_{\text{O}^{2-}}^3 = 0,0116 \text{ nm}^3$$



$$R_{\text{O}} + 2R_{\text{Ca}} + R_{\text{O}} = a$$

$$\text{Άρα IPF} = \begin{cases} \text{CaO} \rightarrow 0,542 \\ \text{NiO} \rightarrow 0,627 \end{cases}$$

Δεν είναι μοναδική (γ IPF), και εξαρτάται από το λόγο των ακτίμων στις ιοντικές ενώσεις.