

Χημεία Στερεάς Κατάστασης (εξέταση 12/07/2004)

1. 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;
2. 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;
3. 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  $2.16 \text{ Å}$ , αντίστοιχα. Κρύσταλλος που περιγράφεται με απλή ορθορομβική κυψελίδα των παραπάνω διαστάσεων ακτινοβολείται με την  $K_a$  του Mo ( $0.71 \text{ Å}$ ). Ποια είναι η μικρότερη γωνία  $2\theta$  στην οποία αναμένεται να παρατηρηθεί περίθλαση 1<sup>ης</sup> τάξης;
4. Τι σημαίνει συστηματικές απουσίες και που μπορεί να οφείλονται αυτές;
5. Ποια είναι η επίδραση της προσθήκης μικρών ποσοτήτων των ακόλουθων προσμίξεων στην αγωγιμότητα κρυστάλλου NaCl: α) MnCl<sub>2</sub> β) KCl, γ) NaBr ; Δικαιολογήστε την απάντησή σας.
6. Διατυπώστε την εξίσωση συνεχείας για τη διάχυση ( $2^{\text{ος}}$  νόμος του Fick) στη μονοδιάστατη περίπτωση.  
*Λι βροκάστα  
επιτελεστέων*  
*ΟΚ*
7. 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<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> ενθαλπία προσάρτησης ηλεκτρονίου για το S είναι -206 και +526 kJ/mol, ενώ η 1<sup>η</sup> και 2<sup>η</sup> 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.  
*(1 μον.)*
8. α) Το θειούχο κάδμιο, CdS, κρυσταλλώνεται σε δομή σφαλερίτη με παράμετρο πλέγματος  $5.82 \text{ Å}$ . Η εισαγωγή ατόμων Cd σε θέσεις παρεμβολής της δομής της ένωσης έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό του μη στοιχειομετρικού κρυστάλλου CdS<sub>1-x</sub> με πυκνότητα  $5.07 \text{ g/cm}^3$ . Υπολογίστε την αναλογία των ατόμων θείου στη μη στοιχειομετρική ένωση.  
β) Το ορυκτό σαντλουνίτης κρυσταλλώνεται σε εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα με παράμετρο  $10.91 \text{ Å}$  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  $4.61 \text{ g/cm}^3$  και  $a=5x$ ; (αντικαταστήστε το x από το ερώτημα α).  
*(2 μον.)*

M. Μπουρούσιάν

Εργαστήριο Γενικής Χημείας, Τομέας Χημικών Επιστημών Σχολής Χημικών Μηχανικών

9. Ο δοντωτός τροχός από χάλυβα 1022 (ονομαστική περιεκτικότητα σε C: 0.22% κ.β.) πρόκειται να σκληρυνθεί με ενανθράκωση από αέρια φάση υδρογονάνθρακα σε φούρνο θερμοκρασίας 927°C. Να υπολογίσετε την περιεκτικότητα σε άνθρακα σε βάθος  $x = 0.04\text{in}$  υπό την επιφάνεια του εξαρτήματος μετά από κατεργασία διάρκειας  $t = 3\text{h}$ . Η περιεκτικότητα σε C, του αερίου που διαχέεται, στην επιφάνεια του εξαρτήματος είναι ίση με 1.00% κ.β. ενώ ο συντελεστής διάχυσης του C (στον γ-σίδηρο) στους 927°C λαμβάνεται σταθερός και ίσος με  $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ . (1 μον.)

10. Ο μεθυλ-αιθυλ-αιθέρας,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (A) και το διβοράνιο,  $\text{B}_2\text{H}_6$  (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 αναμιξιμότητα των A, B σε στερεά κατάσταση είναι αμελητέα, σχεδιάστε το διάγραμμα φάσεων του συστήματος, σημειώνοντας κατάλληλα τα συστατικά και τις φάσεις. β) Τίγμα 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. (2 μον.)

### Δεδομένα

Ατομικές μάζες των στοιχείων: Ca = 40, Cd = 112.4, S = 32, Pb = 207, Fe = 56, Cu = 63.5, C = 12.

1 in = 25.4 mm, σταθερά του Avogadro:  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  σωματίδια/mol.

Θέμα 9: Η λύση του 2<sup>ο</sup> νόμου του Fick δίνεται από τη συνάρτηση σφάλματος  $\text{erf}(z)$  ως εξής:

$$\frac{\Delta C_x}{\Delta C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right),$$
 όπου  $\Delta C_x$  η διαφορά της συγκέντρωσης του διαχεόμενου χημικού είδους στην απόσταση  $x$  από την επιφάνεια του υλικού, και  $\Delta C_0$  η διαφορά της (ομοιόμορφης) αρχικής συγκέντρωσης του διαχεόμενου είδους στο εσωτερικό του υλικού σε σύγκριση με την επιφάνεια.
 

Τιμές της συνάρτησης σφάλματος :

<b>z</b>	<b>erf z</b>
1.3	0.9340
1.4	0.9523

M. Μπουρουσίδην

Εργαστήριο Γενικής Χημείας, Τομέας Χημικών Επιστημών Σχολής Χημικών Μηχανικών