

Φώτης Φωτόπουλος – Αριστοτέλης Χαραλαμπίκης

ΧΗΜΕΙΑ

**ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ
ΛΥΜΕΝΑ ΘΕΜΑΤΑ ΕΞΕΤΑΣΕΩΝ**

Πρόλογος

Οι σημειώσεις αυτές γράφτηκαν για τους φοιτητές του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου και καλύπτουν πλήρως το μάθημα της Χημείας του Γενικού Τμήματος. Το φυλλάδιο αυτό είναι ένα από τη σειρά που καλύπτει τα μαθήματα του Γενικού Τμήματος.

Σκοπός των σημειώσεων αυτών είναι να δοθούν με σαφήνεια και απλότητα όλες οι έννοιες και οι εφαρμογές όπως αυτές διδάσκονται στο μάθημα αυτό, διατηρώντας όμως παράλληλα την επιστημονική αυστηρότητα και ευκρίνεια που πρέπει να διέπει τέτοιες προσπάθειες.

Το φυλλάδιο έχει χωριστεί σε τρία κεφάλαια για την όσο το δυνατόν ευκολότερη ανάγνωσή του. Το πρώτο κεφάλαιο περιέχει απαντημένες ερωτήσεις θεωρίας που αναφέρονται σε δεσμούς, θέματα νερών, ημιαγωγούς κτλ. Το δεύτερο κεφάλαιο καλύπτει το δεύτερο μεγάλο τμήμα του μαθήματος, τα τσιμέντα. Υπάρχουν πολλές απαντημένες ερωτήσεις και όπου χρειάστηκε παρεμβάλλαμε δικά μας σχόλια, γραφικές παραστάσεις και επεξηγήσεις. Τέλος παραθέτουμε αυτούσια θέματα εξετάσεων όπως αυτά δόθηκαν. Για τη δική σας διευκόλυνση προσθέσαμε τις ημερομηνίες που ετέθησαν τα θέματα αυτά παλαιότερα.

Όλα τα θέματα και οι απαντήσεις των , προέρχονται από παραδόσεις του μαθήματος και φροντίστηκε να υπάρχει ομοιογένεια στην έκφραση καθώς και στη διατύπωση για να μην δημιουργείται πρόβλημα στους αναγνώστες.

Τέλος η συγγραφική ομάδα θα ήθελε να ευχαριστήσει τον κ. Π. Νικολακόπουλο που της εμπιστεύθηκε την εργασία αυτή καθώς και εσάς που προτιμήσατε τις σημειώσεις αυτές για τη μελέτη σας και ταυτόχρονα να εγγωηθεί την ορθότητα και αρτιότητά των.

Φ. Φωτόπουλος

Α. Χαραλαμπάκης

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΘΕΩΡΙΑΣ

1) Τι ονομάζουμε ενέργεια ιοντισμού; Εξηγήστε πως μεταβάλλεται στο περιοδικό σύστημα.

Ως ενέργεια ιοντισμού ορίζουμε την ενέργεια που πρέπει να δώσουμε σε ένα ουδέτερο άτομο για να αποσπάσουμε ένα ηλεκτρόνιο. Είναι μια από τις περιοδικές ιδιότητες των στοιχείων.

Για τα είκοσι πρώτα στοιχεία έχω:

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

Παρατηρήσεις:

- i) Γενικά, όταν αυξάνεται το φορτίο του πυρήνα μεταξύ των ατόμων με την ίδια δομή στην εξωτερική στοιβάδα, έχω αύξηση της ενέργειας ιοντισμού.
- ii) Οι μεγαλύτερες τιμές της ενέργειας ιοντισμού (περιοδικά) εμφανίζονται στα ευγενή αέρια και οι μικρότερες στα αλκάλια.
- iii) (Ανωμαλίες).Καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός **γενικά** έχω αύξηση της ενέργειας ιοντισμού.(εν. ιον. από εδώ και στο εξής).Μετά το κάθε ευγενές αέριο, έχω μεγάλη πτώση της εν. ιον. διότι μεταπίπτουμε σε αλκάλιο, που ως γνωστόν έχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο στην S υποστοιβάδα της εξωτερικής στοιβάδας(το οποίο είναι πολύ εύκολο να αποσπαστεί).Για να γίνει η διαδικασία πιο κατανοητή, θα αναλύσουμε την δεύτερη περίοδο του περιοδικού συστήματος των στοιχείων. Έτσι το πρώτο στοιχείο (αλκάλιο) είναι το Li. Στην συνέχεια έχουμε το Be το οποίο διαθέτει ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων στην S υποστοιβάδα και συνεπώς έχει και μεγαλύτερη εν. ιον.

αφού απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να αποσπαστεί ένα από τα ηλεκτρόνια του. Όμως μετά έχω ότι η εν. ιον. του B είναι μικρότερη από αυτή του Be, διότι το ένα μονήρες ηλεκτρόνιο της P υποστοιβάδας του B είναι πιο εύκολο να αποσπαστεί από ένα από τα ηλεκτρόνια του ζεύγους του Be. (**1η ανωμαλία**). Στην συνέχεια, αυξάνεται κανονικά η εν. ιον. όμως παρατηρείται και δεύτερη ανωμαλία: το στοιχείο N έχει στην υποστοιβάδα P τρία μονήρη ηλεκτρόνια P_x, P_y, P_z και η συμμετρία αυτή συνεπάγεται περισσότερη σταθερότητα και συνεπώς περισσότερη εν. ιον. Το O που ακολουθεί, έχει στην υποστοιβάδα P δυο μονήρη ηλεκτρόνια και ένα ζευγάρι και παρουσιάζει μικρότερη εν. ιον. από το N. (**2η ανωμαλία**). Τέλος έχουμε κανονική αύξηση της εν. ιον. μέχρι το ευγενές στοιχείο, μετά από το οποίο ακολουθεί μεγάλη πτώση, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως. Έτσι λαμβάνω την σχεδόν περιοδική μορφή του παραπάνω διαγράμματος.

iv) Γενικά, έχω αύξηση της εν. ιον. στην περίοδο και μείωσή της στην ομάδα.

v) Η εν. ιον. παραμένει σχεδόν αμετάβλητη στα στοιχεία μεταπτώσεως.

2) Τι ονομάζουμε ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων; Εξηγήστε πως μεταβάλλεται στο περιοδικό σύστημα.

Ως ηλεκτραρνητικότητα ενός στοιχείου ονομάζουμε το μέτρο της τάσης που παρουσιάζει το άτομο του να έλκει προς αυτό ηλεκτρόνια για να σχηματίσει χημικό δεσμό.

Η σημασία της ηλεκτραρνητικότητας φαίνεται στο εξής παράδειγμα: Έστω ότι έχουμε τα άτομα A, B που έχουν το καθένα στην εξώτατη στοιβάδα ένα τροχιακό με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Μπορεί να συμβούν τα εξής:

- i) Το κάθε ηλεκτρόνιο μένει στο άτομο του οπότε δεν δημιουργείται χημικός δεσμός.
- ii) Μεταφέρεται το ηλεκτρόνιο π.χ. του A στο B οπότε σχηματίζονται A^+ , B^- και δημιουργείται ετεροπολικός δεσμός.
- iii) Πραγματοποιείται αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων, οπότε δημιουργείται ένα κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων. Αν συμβεί αυτό, τότε:
 - ♦ Αν τα A, B παρουσιάζουν την ίδια ηλεκτραρνητικότητα (π.χ. αν είναι άτομα του ίδιου στοιχείου) τότε το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων ανήκει εξίσου και στα δύο άτομα και ο δεσμός A-B είναι ομοιοπολικός.
 - ♦ Αν το A έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το B, τότε έλκει το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων και ο δεσμός A-B ονομάζεται ημιπολικός. Η διαφορά όμως ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ A, B δεν είναι ικανή, ώστε να έχουμε ετεροπολικό δεσμό.

Η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται μέσα στην περίοδο (καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός) **λόγω αύξησης του πυρηνικού φορτίου σε άτομο σχεδόν ίδιου όγκου** και μειώνεται καθώς αυξάνει η ομάδα **λόγω του ότι η έλξη του πυρήνα αποδυναμώνεται (το άτομο γίνεται μεγαλύτερο) ενώ αυξάνεται και η άπωση από τα ήδη υπάρχοντα ηλεκτρόνια ,στο νέο ηλεκτρόνιο.**

Αν η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των ατόμων που ενώνονται είναι 1,7 ή παραπάνω, τότε ο δεσμός είναι ετεροπολικός (ιοντικός).

3) Πώς κατανέμονται τα ηλεκτρόνια στα άτομα;

Τα ηλεκτρόνια καταρχήν κατανέμονται στις κύριες στοιβάδες:

Κυρίες στοιβάδες	K	L	M	N	O	P	Q
Κύριοι κβαντικοί αριθμοί	1	2	3	4	5	6	7
Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων	2	8	18	32

Έπειτα για κάθε κύρια στοιβάδα έχω τις εξής υποστοιβάδες:

Υποστοιβάδες	S	P	D	F
Δευτερεύοντες κβαντικοί	0	1	2	3
Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων	2	6	10	14

Η στοιβάδα K έχει μόνο S , η στοιβάδα L έχει S,P η στοιβάδα M έχει S,P,D (μέχρι και την M υποστοιβάδα συνήθως μας ενδιαφέρει).

Συμβολισμοί: **1S²**

όπου 1 είναι ο κύριος κβαντικός αριθμός.

όπου S είναι η υποστοιβάδα

όπου 2 είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων.

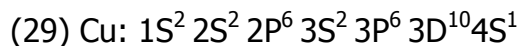
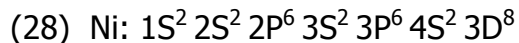
Η υποστοιβάδα S παριστάνει κυκλικό τροχιακό, ενώ η P παριστάνει ζευγάρια λοβών, τα οποία διατάσσονται στο χώρο σε κάθετες μεταξύ τους διευθύνσεις. Στην περίπτωση που έχουμε και P_x, P_y, P_z οι λοβοί διατάσσονται ως εξής:

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

Έτσι έχω:

	H	1S ₁					
	He	1S ₂					
	Li	1S ₂	2S ₁				
	Be	1S ₂	2S ₂				
	B	1S ₂	2S ₂	2P ¹			
	C	1S ₂	2S ₂	2P ^{x¹2P^{y¹}}			
	N	1S ₂	2S ₂	2P ^{x¹2P^{y¹2P^z}}			
	O	1S ₂	2S ₂	2P ^{x²2P^{y¹2P^z}}			
	...						
(19)	K	1S ₂	2S ₂	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ¹
(20)	Ca	1S ₂	2S ₂	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ²
(21)	Sc	1S ₂	2S ₂	2P ⁶	3S ²	3P ⁶	4S ² 3D ¹

Παρατηρήστε στα στοιχεία με αριθμό από 19 και μετά ότι πρώτα συμπληρώνεται η στοιβάδα 4S και μετά η 3D, και αυτό γιατί ενεργειακά η 4S είναι μικρότερη από την 3D. Λόγω αυτού του φαινομένου, τα στοιχεία αυτά ονομάζονται στοιχεία μεταπτώσεως. Μετά όμως και το χαλκό (29) συμβαίνουν τα εξής περιεργα:



Από το χαλκό και κάτω εξ' ορισμού τα στοιχεία δεν είναι στοιχεία μετάπτωσης. Επειδή όμως παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες με αυτά, θεωρούνται ως στοιχεία μετάπτωσης.

4) Τι γνωρίζετε για τους χημικούς δεσμούς;

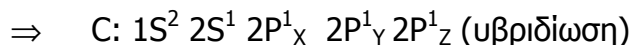
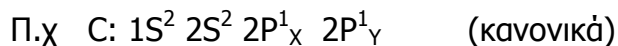
Για τους δεσμούς ισχύουν τα δεδομένα του Λυκείου. Επιπλέον:

σ-δεσμοί: δημιουργούνται με επικάλυψη των ενεργειακών νεφών κατά τον άξονα που συνδέει τα δύο άτομα. Με άλλα λόγια είναι οι δεσμοί S-S, S-P_x, S-P_y, S-P_z, και μερικοί P-P δεσμοί.

π-δεσμοί: δημιουργούνται με την προϋπόθεση ότι υπάρχει σ-δεσμός. Σ' αυτούς γίνεται παράλληλη επικάλυψη των p-τροχιακών. Για παράδειγμα έχουμε το N₂, που έχει τρία μονήρη ηλεκτρόνια στην 2P υποστοιβάδα. Τελικά έχω ένα σ-δεσμό (p-p) και δύο π-δεσμούς. Συμβολίζουμε: N --- N.

5) Τι είναι υβριδίαση δεσμών; Εξηγήστε με παραδείγματα πως δημιουργούνται οι δεσμοί sp, sp², sp³.

Υβριδίαση είναι η συνένωση s και p τροχιακών προς δημιουργία νέων τροχιακών. Αυτή γίνεται ως εξής:

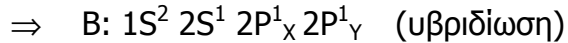


Κατά την υβριδίαση, αν έμεναν ως έχουν τα τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια, θα σχημάτιζαν 4 δεσμούς, εκ των οποίων 3 όμοιοι και ένας διαφορετικός (λόγω του ότι έχω 3 (P) και 1(S) τροχιακό). Αυτό όμως έρχεται σε αντίθεση με το πείραμα, που δείχνει ότι ο C δημιουργεί 4 ισότιμους δεσμούς.

Αυτό σημαίνει ότι γίνεται ισότιμη συμμετοχή του S και των P τροχιακών. Στην πραγματικότητα τα 3 (P) και 1(S) τροχιακά συνενώνονται προς δημιουργία

τεσσάρων SP^3 όμοιων μεταξύ τους τροχιακών (οι εκθέτες στα ονόματα των νέων τροχιακών παριστάνουν το πλήθος των επιμέρους S,P τροχιακών που χρησιμοποιήθηκαν). Τα νέα αυτά τροχιακά κατευθύνονται από το κέντρο ενός κανονικού τετραέδρου προς τις κορυφές του και έχουν την μορφή ενός μεγάλου και ενός μικρού λοβού πάνω σε άξονα. Τα υβριδικά τροχιακά σχηματίζουν μόνο σ-δεσμούς.

Ένα παράδειγμα υβριδίσωσης SP^2 είναι το βόριο (B):

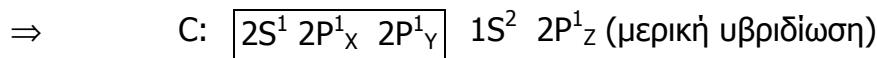
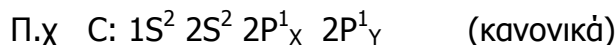


Όμοια γίνεται ισότιμη συμμετοχή του S και των δύο P τροχιακών προς την δημιουργία τριών ισότιμων νέων τροχιακών SP^2 . Αυτά βρίσκονται όλα στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° . Τέλος παριστάνονται ακριβώς όπως τα SP^3 .

Π.χ. το BCl_3 :

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

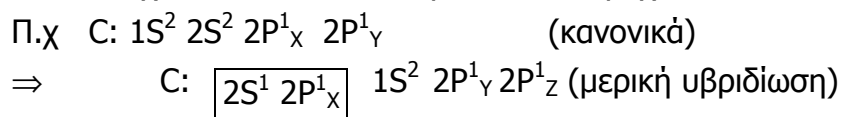
Η υβριδίσωση του άνθρακα, όπως περιγράφηκε παραπάνω, οδηγεί στην δημιουργία των γνωστών τεσσάρων απλών δεσμών του άνθρακα. Ο διπλός δεσμός όμως του άνθρακα (που παρουσιάζεται π.χ. στο αιθυλένιο $H_2C=CH_2$) δημιουργείται με **μερική υβριδίσωση του άνθρακα. Συγκεκριμένα υβριδιώνονται δύο από τα τρία P τροχιακά, και συνεπώς στον διπλό δεσμό του αιθυλενίου έχουμε τρία SP^2 και ένα P τροχιακό:**



Άρα έχω τους εξής δεσμούς στο αιθυλένιο:

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

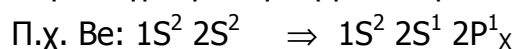
Όμοια δημιουργείται και ο τριπλός δεσμός του άνθρακα. Συγκεκριμένα γίνεται μερική υβριδίωση ενός S και ενός P τροχιακού προς δημιουργία δύο SP τροχιακών, ενώ έχω και τα δυο εναπομείναντα P τροχιακά.



Έτσι για το ακετυλένιο $\text{HC}\equiv\text{CH}$ έχω:

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

Παράδειγμα για την υβριδίωση SP είναι το μόριο του Be:



Οι δύο υβριδικοί δεσμοί που δημιουργούνται βρίσκονται πάνω στην ίδια ευθεία (σχηματίζουν γωνία 180°).

Τέλος ως παράδειγμα παρατίθενται οι δεσμοί του CO_2 :

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

6) Τι εννοούμε όταν λέμε "μεταλλικός δεσμός";

Ο ιδιαίτερος τύπος δεσμού με τον οποίο συνδέονται τα άτομα ενός μετάλλου μέσα στο πλέγμα του ονομάζεται μεταλλικός δεσμός. Οφείλεται στις ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ελεύθερων ιόντων του μετάλλου που συγκροτούν το μεταλλικό πλέγμα.

7) Εξηγείστε ποιες κατηγορίες κρυσταλλικών σωμάτων υπάρχουν με βάση την εσωτερική τους δομή. Ποια είδη σημειακών αταξιών μπορούν να παρατηρηθούν στα κρυσταλλικά πλέγματα;

Τα κρυσταλλικά πλέγματα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- i) Ιοντικής κατασκευής (\Rightarrow ιοντικά πλέγματα)
- ii) Ομοιοπολικής κατασκευής (\Rightarrow ατομικά πλέγματα)
- iii) Μοριακής κατασκευής (\Rightarrow μοριακά πλέγματα)
- iv) Μεταλλικής κατασκευής (\Rightarrow μεταλλικά πλέγματα)

Τα κρυσταλλικά πλέγματα παρουσιάζουν ανωμαλίες, τις λεγόμενες αταξίες. Αυτές χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

- a) Σημειακές αταξίες (\Rightarrow αναφέρονται σε μεμονωμένες δομικές μονάδες)
- b) Γραμμικές αταξίες (\Rightarrow αναφέρονται σε επίπεδα ή σειρές δομικών μονάδων)

Οι σημειακές αταξίες αποτελούνται από τις εξής περιπτώσεις:

I) Έλλειψη δομικής μονάδας:

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

II) Μια δομική μονάδα βρίσκεται σε διαπλεγματική θέση:

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

III) Μια δομική μονάδα έχει υποκατασταθεί από μια άλλη με παρόμοια γεωμετρικά χαρακτηριστικά:

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

IV) Παρεμβάλλεται μια μικρή δομική μονάδα σε μία διαπλεγματική θέση:

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

8) Τι γνωρίζετε για τις αταξίες Schottky - Wagner;

Οι αταξίες αυτές δημιουργούνται όταν αντικαθιστούμε π.χ. στο κρυσταλλικό πλέγμα του AgCl μια δομική μονάδα Ag^+ από μια δομική μονάδα με άλλο σθένος π.χ. με Cd^{+2} . Τότε επειδή γενικά ένα πλέγμα διατηρεί την ουδετερότητά του, απομακρύνεται ένα Ag και δημιουργείται ένα κενό (οπή):

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

Σε μία άλλη περίπτωση, π.χ. στο πλέγμα του NiO, αν γίνει υποκατάσταση ενός Ni^{+2} από ένα Li^{+1} , τότε λόγω πάλι της ουδετερότητας του πλέγματος, γίνεται αύξηση του σθένους ενός Ni από +2 σε +3!

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

9) Τι γνωρίζετε για τις αταξίες Frenkel και Antifrenkel;

Οι αταξίες Frenkel αναφέρονται σε μετακίνηση κατιόντων (δομικών μονάδων) συνήθως μικρού μεγέθους από πλεγματική σε διαπλεγματική θέση. Οι αταξίες Antifrenkel αναφέρονται σε αντίστοιχες μετακινήσεις ανιόντων.

10) Δώστε ένα παράδειγμα δημιουργίας χρωματικού μέσου.

Αν για παράδειγμα στο κρυσταλλικό πλέγμα του NaCl προστεθούν ιόντα Na^+ , δημιουργείται ένα θετικό φορτίο που αντισταθμίζεται από τα ηλεκτρόνια του ιονισμού του νατρίου. Τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν την ιδιότητα να απορροφούν το φως και έτσι προκαλείται ο χρωματισμός του κρυσταλλικού πλέγματος.

11) Τι γνωρίζετε για την αγωγιμότητα;

Η αγωγιμότητα καθορίζεται από την ζώνη αγωγιμότητας, την ζώνη σθένους και την απαγορευμένη ζώνη.

Τα μέταλλα δεν έχουν συμπληρωμένη την ζώνη σθένους. Η μεγάλη τους αγωγιμότητα οφείλεται στην μετακίνηση ηλεκτρονίων μέσα σ' αυτή. Με μικρή προσφορά ενέργειας μπορούν ηλεκτρόνια να μεταπηδήσουν

και να συμπληρώσουν την κενή ενεργειακή στάθμη. Έτσι έχουμε αγωγιμότητα παρόλο που δεν έχουμε ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας. Όταν η ζώνη σθένους είναι κατά το ήμισυ συμπληρωμένη έχω πάρα πολύ μεγάλη αγωγιμότητα.

Μερικές φορές (π.χ. Μαγνήσιο) η ζώνη σθένους ταυτίζεται εν μέρει με την ζώνη αγωγιμότητας, δηλαδή γίνεται υπερκάλυψη ζωνών και δεν υπάρχει απαγορευμένη ζώνη. Η υπερκάλυψη αυτή συμβαίνει κυρίως στα δισθενή μέταλλα, ενώ στο χαλκό έχουμε επικάλυψη τριών ζωνών (3D,4S σθένους) και γι' αυτό ο χαλκός είναι από τα πλέον αγώγιμα μέταλλα.

Με αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε μείωση της αγωγιμότητας, διότι επηρεάζεται η παλμική κίνηση των κατιόντων, που με την σειρά της επηρεάζει την κίνηση των ηλεκτρονίων.

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

12) Τι γνωρίζετε για τους μονωτές;

Μονωτές είναι μια κατηγορία σωμάτων, μέσα από τα οποία δεν μπορεί να διέλθει το ηλεκτρικό ρεύμα. Αυτό οφείλεται στο ότι η ζώνη σθένους είναι κατειλημμένη και ανάμεσα σ' αυτή και την ζώνη αγωγιμότητας υπάρχει μεγάλο διάκενο. Αν προσδώσουμε μεγάλη ενέργεια στα ηλεκτρόνια, θα διαλύαμε το πλέγμα.

13) Τι γνωρίζετε για τους ημιαγωγούς; Εξηγήστε πως εμφανίζεται η αγωγιμότητα στους ημιαγωγούς τύπου η και p.

Μια ενδιάμεση κατάσταση ανάμεσα στους αγωγούς και τους μονωτές είναι οι ημιαγωγοί. Εδώ η ζώνη σθένους είναι πλήρης, όμως το διάκενο είναι σημαντικά μικρότερο.

Ενδογενή αγωγιμότητα ονομάζουμε αυτή την αγωγιμότητα που έχει ένα σώμα από την φύση του. Αυτή εξηγείται ως εξής: Αν ένα ηλεκτρόνιο φύγει από την θέση του στο πλέγμα δημιουργείται ένα κενό (οπή) το οποίο τείνει να καλύψει ένα άλλο ηλεκτρόνιο. Μπορούμε να ενισχύσουμε αυτή την αγωγιμότητα τοποθετώντας το σώμα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Τότε στην άνοδο θα συσσωρευτούν οπές ενώ στην κάθοδο ηλεκτρόνια:

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

Εκτός από τους ενδογενείς ημιαγωγούς έχουμε και τους ημιαγωγούς προσμίξεως. Αυτοί είναι κρυσταλλικά σώματα, που περιέχουν μια ξένη ουσία στο πλέγμα τους και σε αναλογία $1:10^6$ περίπου. Ανάλογα με το στοιχείο πρόσμειξης χωρίζονται στις εξής κατηγορίες:

i) Τύπου η (negative)

ii) Τύπου p (positive)

Αναλυτικότερα έχουμε:

I) Ημιαγωγοί τύπου η

Σ' αυτήν την περίπτωση η πρόσμειξη (δότης) έχει περισσότερα ηλεκτρόνια στην εξώτατη στοιβάδα. Αφού υπάρχει πλεόνασμα ηλεκτρονίων μπορώ να έχω ροή ρεύματος μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Π.χ. σε πλέγμα Si μπορούμε να έχουμε προσμείξεις όπως φώσφορος, αντιμόνιο κλπ.

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

Από ενεργειακής άποψης, μέσα στην ζώνη αγωγιμότητας έχουμε άπειρες ενεργειακές στάθμες στις οποίες μπορεί να κινηθεί το ηλεκτρόνιο. Επειδή η αγωγιμότητα οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων, οι ημιαγωγοί αυτοί ονομάζονται τύπου η.

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

II) Ημιαγωγοί τύπου p

Σ' αυτήν την περίπτωση το στοιχείο πρόσμειξης έχει λιγότερα ηλεκτρόνια στην εξώτατη στοιβάδα. Π.χ. προσθέτουμε αργίλιο (Al) σε πλέγμα Si. Η έλλειψη του ενός ηλεκτρονίου(οπή), καλύπτεται από γειτονικό ηλεκτρόνιο το οποίο αφήνει με την σειρά του μια οπή εκεί που βρισκόταν. Συνολικά λοιπόν φαίνεται ότι η οπή μετακινείται!

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

Ενεργειακά, η στάθμη πρόσμειξης είναι πολύ κοντά στην ζώνη σθένους, οπότε τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να περάσουν στην ζώνη αγωγιμότητας. Εδώ η αγωγιμότητα οφείλεται στην κίνηση των ηλεκτρονίων από την ζώνη σθένους στην ενεργειακή ζώνη πρόσμειξης, οπότε στην ζώνη σθένους δημιουργούνται οπές. Σ' αυτή την περίπτωση τα στοιχεία πρόσμειξης ονομάζονται αποδέκτες.

Εικόνα μη διαθέσιμη σε ηλεκτρονική μορφή.

Το κρυσταλλικό πλέγμα π.χ. του NiO είναι τέλειος μονωτής. Προσθέτοντας όμως οξυγόνο ($\text{NiO}_{(1+x)}$) φορτίζουμε κατά x μονάδες το κρυσταλλικό πλέγμα. Το οξυγόνο οξειδώνει ένα Ni από +2 σε +3 και έτσι η μετακίνηση του Ni^{+3} είναι μετακίνηση οπών. Έτσι έχω ημιαγωγό τύπου p.

14) Εξηγείστε με ποιο τρόπο μπορεί να διαπιστωθεί αν ένα αέριο είναι ιδανικό ή πραγματικό. Ποιες είναι οι διαφορές μεταξύ των δύο αυτών αερίων και με ποιους νόμους εκφράζονται;

Γενικά τα ιδανικά αέρια υπακούουν στον νόμο $PV = nRT$. Στα πραγματικά όμως αέρια η αντίστοιχη έκφραση είναι:

$$\left(P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T$$

όπου ο παράγοντας nb αναφέρεται στον όγκο των μορίων και ο παράγοντας $\frac{n^2 a}{V^2}$ αναφέρεται στην έλξη μεταξύ των μορίων. Τα a, b είναι σταθερές του αερίου.

Τέλος, για τα ιδανικά αέρια ισχύουν οι εξής παραδοχές:

- i) Φανταζόμαστε ένα μεγάλο πλήθος μορίων
- ii) Ο συνολικός όγκος των μορίων είναι αμελητέος ως προς τον όγκο του δοχείου που το περιέχει.
- iii) Έχουμε σφαιρικά μόρια που συμπεριφέρονται ως ελαστικές σφαίρες.
- iv) Δεν υπάρχουν ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων
- v) Ο χρόνος σύγκρουσης των μορίων είναι αμελητέος.
- vi) Υπακούουν στον νόμο $PV = nRT$

15) Τι γνωρίζετε γενικά για το νερό; Που οφείλεται η σκληρότητα του νερού και ποιες κατηγορίες υπάρχουν; Αναφερθείτε λεπτομερώς σε δύο μεθόδους αποσκλήρυνσης του νερού.

Γενικά το νερό διακρίνεται σε πόσιμο, βιομηχανικό και στα υγρά απόβλητα. Τα φυσικά νερά διακρίνονται σε ατμοσφαιρικά (νερό της βροχής και υδρατμοί), επιφανειακά (λίμνες ποτάμια και υπόγεια νερά) και στο θαλασσινό νερό.

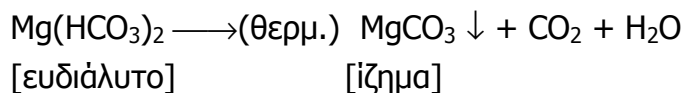
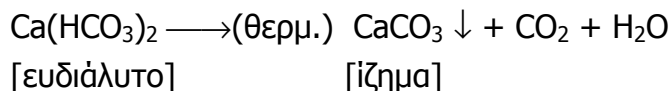
Η μονάδα μέτρησης που χαρακτηρίζει τις συγκεντρώσεις των διάφορων ουσιών στο νερό είναι το ppm (parts per million) ή αλλιώς το mgr/lit.

Τα διαλυμένα στο νερό ιόντα προσδίδουν αγωγιμότητα. Με την αγωγιμότητα μπορούμε να δούμε την ποιότητά του και την περιεκτικότητά του σε άλατα. Για την τελευταία έχω:

γλυκό	<100 ppm
μέτρια σκληρό	100-200 ppm
σκληρό	200-500 ppm
αλατούχο	>500 ppm

Η σκληρότητα του νερού οφείλεται κυρίως σε άλατα Mg,Ca και άλλων ιχνοστοιχείων. Έτσι έχουμε:

- i) **Παροδική σκληρότητα** (ανθρακική): Φεύγει με το βρασμό οπότε δημιουργούνται ιζήματα.



Τα CaCO_3 , MgCO_3 απομακρύνονται ως ιζήματα. Έτσι απομακρύνουμε σημαντικό μέρος της σκληρότητας του νερού. Προφανώς ονομάζεται παροδική διότι φεύγει με βρασμό.

- ii) **Μόνιμη σκληρότητα**. Οφείλεται στα χλωριούχα και θειικά άλατα Mg,Ca και φεύγει με δύσκολες διεργασίες.

Η συνολική σκληρότητα είναι το άθροισμα παροδικής και μόνιμης. Η μέτρηση της σκληρότητας γίνεται είτε με τον γερμανικό βαθμό (17,2 mgr/lit CaCO_3) είτε με τον γαλλικό βαθμό (10 mgr/lit CaCO_3).

Ο καθαρισμός του νερού γίνεται με δύο τρόπους:

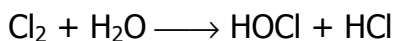
- i) **Διυλιστήρια** \Rightarrow φίλτρο άμμου ή χαλικιού που συγκρατεί τα αιωρούμενα σωματίδια. Τα κολλοειδή συστήματα απομακρύνονται με θρόμβωση (κροκίδωση) προσθέτοντας πολυηλεκτρολύτες όπως το $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
- ii) **Αποσκίρωση** \Rightarrow είναι ο τρόπος με τον οποίο θανατώνονται οι μικροοργανισμοί. Για μεγάλες ποσότητες γίνεται χλωρίωση, ενώ για μικρές ποσότητες χρησιμοποιείται η UV ακτινοβολία. Η δεύτερη διαδικασία είναι ακριβή και απαιτητική - δεν πρέπει να υπάρχουν καθόλου σωματίδια στο νερό.

Το πόσιμο νερό θα πρέπει να περιέχει λιγότερο από 10 κολοβακτηρίδια ανά λίτρο.

Χλωρίωση

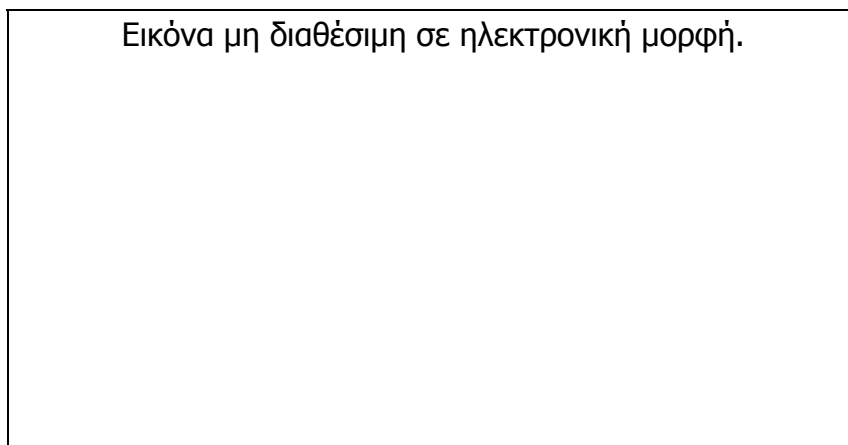
Γίνεται με i) Cl₂ αέριο ii) NaOCl iii) CaOCl₂

Το Cl₂ είναι πολύ τοξικό και επικίνδυνο. Δεν πρέπει να περιέχεται σε μεγάλες ποσότητες.



Αν PH > 9,5 το HOCl ιονίζεται (διασπάται) και είναι 80-100 φορές λιγότερο δραστικό. Σε όξινο PH το HOCl δεν ιονίζεται.

Η χλωρίωση παριστάνεται με το παρακάτω διάγραμμα και γίνεται σε τέσσερα στάδια:



- A) Αντίδραση Cl₂ με κατιόντα ⇒ δεν υπάρχει μικροβιοκτόνος δράση (Μ.Δ.)
- B) Δημιουργία χλωραμινών, υπάρχει Μ.Δ.
 $\text{NH}_3 + \text{HOCl} \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{HOCl} \longrightarrow \text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{NHCl}_2 + \text{HOCl} \longrightarrow \text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Γ) Διάσπαση μέρους των χλωραμινών. Χάνεται μέρος του Cl₂ στην ατμόσφαιρα
 $\text{NCl}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCl} + \text{NH}_4$ και άλλα...
- Δ) Ελεύθερο Cl₂. Όσο υποχλωριώδες οξύ βάζουμε, τόσο χλώριο ανιχνεύουμε στο νερό.

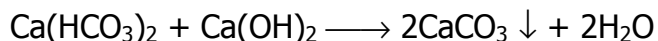
B.P. (break point) Στο σημείο αυτό θραύσης, το Cl με την μορφή HClO δεν καταλήγει σε ελεύθερο Cl₂. Πρέπει να είμαστε πάντα πέρα από το σημείο αυτό.

Χημικός καθαρισμός νερού

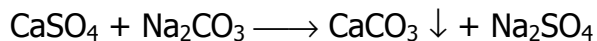
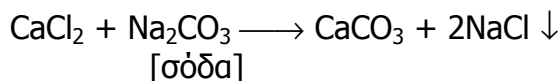
Αυτός περιλαμβάνει απομάκρυνση της σκληρότητας με άλλες μεθόδους εκτός του βρασμού (δεν έχει αυξημένα αποτελέσματα), και ιοντοεναλλαγή.

Η απομάκρυνση της σκληρότητας γίνεται με:

- i) Μέθοδος ασβέστη και σόδας, με την οποία μετατρέπουμε άλατα ευδιάλυτα σε δυσδιάλυτα και τα απομακρύνουμε:



[ευδιάλυτο] [ασβέστης] [δυσδιάλυτο]



Μ' αυτό τον τρόπο διώχνουμε σχεδόν όλη τη σκληρότητα του νερού. Παρόλα αυτά παραμένει μια σκληρότητα της τάξης των 50 ppm.

- ii) Μέθοδος καυστικού νατρίου και σόδας (λειτουργεί όμοια)

Η ιοντοεναλλαγή γίνεται με ανιονικούς εναλλάκτες (για την απομάκρυνση των ανιόντων) και με κατιονικούς εναλλάκτες (για την απομάκρυνση των κατιόντων). Επίσης υπάρχουν οι συνθετικοί ιοντοεναλλάκτες (ανιονικοί και κατιονικοί) όπως οργανικές ρητίνες, καθώς και φυσικοί ιοντοεναλλάκτες (μόνο κατιονικοί) όπως ζεόλιθοι, περμοντίτες.

Με τους ιοντοεναλλάκτες ουσιαστικά γίνεται ανταλλαγή βλαβερών ιόντων με ιόντα αβλαβή.

ΧΗΜΕΙΑ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

1) Ποιες είναι οι βασικές διαφορές στη σύνθεση μεταξύ ενός τσιμέντου πόρτλαντ κοινού και ενός τσιμέντου πόρτλαντ με ποζολάνη; (Θέμα 1/1993 ΠΜ)

Τα κοινά τσιμέντα πόρτλαντ προέρχονται από συνάλεση Κλίνκερ (Clinker) και γύψου. Στα τσιμέντα αυτά επιτρέπεται η προσθήκη filler (φίλλερ) μέχρι 3% κατά βάρος (οπότε το Κλίνκερ μαζί με τη γύψο πρέπει να είναι τουλάχιστο 97% κατά βάρος. Τα δε τσιμέντα πόρτλαντ με ποζολάνη (προσοχή, πρέπει να γίνει σαφής η διάκριση μεταξύ αυτών και των ποζολανικών τσιμέντων πόρτλαντ) προέρχονται από συνάλεση Κλίνκερ πόρτλαντ, ποζολάνης φυσικής ή τεχνητής και της απαιτούμενης γύψου. Άρα μια πρώτη διαφορά στη σύνθεση είναι η παρουσία της ποζολάνης. Το ποσοστό της ποζολάνης ορίζεται από το αδιάλυτο υπόλειμμα του τσιμέντου και πρέπει να είναι 20% άρα η συμμετοχή τσιμέντου-γύψου είναι μικρότερη από 97% που ήταν στα πρώτα (δεύτερη διαφορά).

2) - Ποιος είναι ο περισσότερο χρησιμοποιημένος τύπος τσιμέντου;

- Ποιες είναι οι κατηγορίες αντοχών σε θλίψη;

- Αποτυπώστε τις καμπύλες ανάπτυξης αντοχών τσιμέντου α) ταχείας και β) βραδείας ανάπτυξης αντοχών.

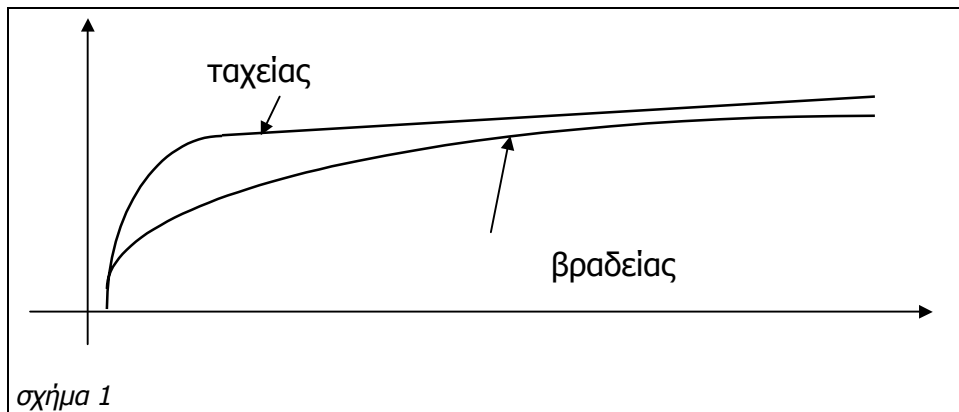
- Ποιες είναι οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για τη βιομηχανική παραγωγή τσιμέντου; (Θέμα 1/1995 ΠΜ)

α) Ο τύπος ΙΙ/35 ή Ι/35 είναι ο πλέον συνηθισμένος.

β) Είναι Ι/35, Ι/45 (υψηλών αντοχών), ΙΙ/35 ή Ι/35, ΙΙ/45, ΙΙΙ/45, ΙV/45.

γ) Οι καμπύλες φαίνονται στο σχήμα 1.

δ) Πρώτες ύλες πρέπει να εξασφαλίζουν τα CaO και SiO₂ στις κατάλληλες μορφές και αναλογίες. Συνήθως έχουμε δυο πρώτες ύλες. Η πρώτη εξασφαλίζει την παρουσία CaO (πχ ασβεστόλιθος, κιμωλία, διάφορες μάργκες) ενώ η δεύτερη την παρουσία SiO₂ (διάφορες άργιλοι). Οι άργιλοι περιέχουν επίσης αλουμίνα (Al₂O₃), οξείδια του σιδήρου (Fe₂O₃) και αλκάλια. Αν οι ποσότητες των CaO και SiO₂ δεν είναι ικανοποιητικές χρησιμοποιούμε διορθωτικά υλικά όπως βωξίτες, αποφρύγματα σιδηροπυρίτη ή πυριτική άμμο.



3) Αναφέρατε τους τύπους τσιμέντου Πόρτλαντ.

Έχουμε τέσσερις τύπους τσιμέντου Πόρτλαντ. Το τσιμέντο πόρτλαντ (κοινό), τσιμέντο πόρτλαντ με ποζολάνη, ποζολανικό τσιμέντο και τσιμέντο πόρτλαντ ανθεκτικό στα θειικά (S.R.). Εκτός από αυτούς τους τύπους υπάρχουν επίσης τα λευκά τσιμέντα που χρησιμοποιούνται σε ειδικές χρήσεις και έχουν κυρίως διακοσμητικό χαρακτήρα και τα Oil Well τσιμέντα που είναι ταχύπηκτα και τα οποία χρησιμοποιούνται στις περιπτώσεις στεγανοποίησης των οπών που ανοίγονται κατά τις γεωτρήσεις για πετρέλαια εξού και το όνομά των.

4) Αναφέρατε τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των τσιμέντων. Τι γνωρίζετε για τη σταθερότητα όγκου;

Ιδιότητες των τσιμέντων είναι η μη υπέρβαση της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε Μαγνησία (MgO) του 6% καθώς και της περιεκτικότητας σε τριοξείδιο του θείου (SO₃) του 3,5%.

Η πήξη του τσιμέντου όταν ελέγχεται με τη συσκευή VICAT πρέπει να αρχίζει όχι νωρίτερα από 1 ώρα και να λήγει όχι αργότερα από 8 ώρες από την προσθήκη του νερού στο τσιμέντο της παρασκευής του κανονικού πολτού. Επίσης η λεπτότητα αλέσεως πρέπει να είναι τέτοια ώστε το υπόλειμμα σε κόσκινο των 4900 βροχίδων να μην είναι μεγαλύτερο του 10%.

Το τσιμέντο πρέπει να παρουσιάζει σταθερότητα όγκου. Η διόγκωσή του όταν μετριέται με τη μέθοδο προσδιορισμού σταθερότητας όγκου πρέπει να είναι μικρότερη των 10mm.

Τέλος ιδιαίτερη σημασία πρέπει να αποδοθεί στις αντοχές. Οι οποίες ελέγχονται με τη βοήθεια προτύπων δοκιμών και ελέγχονται σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στις διεθνείς προδιαγραφές.

5) Επιβραδυντές της ενυδατώσεως και τρόπος συμπεριφοράς τους.

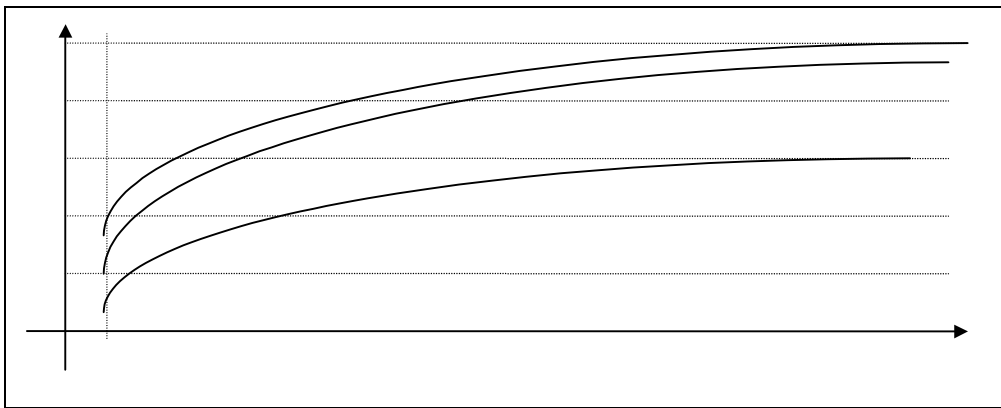
Οι επιβραδυντές συμπεριφέρονται με δυο διαφορετικούς τρόπους.

α) Με μείωση της διαλυτότητας. Η παρουσία τους στο νερό μειώνει τη διαλυτότητα των συστατικών του Κλίνκερ. (μεταβλητή δραστηριότητα).

β) Με επικάλυψη. Η κατηγορία αυτή των επιβραδυντών σχηματίζει στην επιφάνεια των κόκκων που είναι σε επαφή με το νερό άνυδρες ενώσεις σχεδόν αδιάλυτες στο νερό. Στην κατηγορία αυτή έχουμε τα τετραβορικά, φθοριούχα, φωσφορικά και καρβοξυλικά άλατα των αλκαλίων. Επίσης ανήκουν μερικές οργανικές ενώσεις όπως η ζάχαρη καθώς και τα κατιόντα που προέρχονται από αδιάλυτες βάσεις.

6) Πώς επηρεάζει η λεπτότητα αλέσεως την ενυδάτωση του τσιμέντου;

Η λεπτότητα αλέσεως επηρεάζει την ενυδάτωση του τσιμέντου και γενικά είναι παραδεκτό ότι όσο λεπτότερο είναι ένα τσιμέντο τόσο αμεσότερα αντιδρά και αναπτύσσει αντοχές (βλέπε και σχήμα). Παρά τη γενική αυτή διαπίστωση, το κόστος της αλέσεως και η αναπτυσσόμενη θερμότητα ενυδατώσεως οριοθετούν τις τιμές λεπτότητας. Όπως έχει αποδειχθεί, κόκκοι μεγαλύτεροι των $45\mu\text{m}$ ($45 * 10^{-6}\text{m}$) δύσκολα ενυδατώνονται ενώ οι μεγαλύτεροι των $75\mu\text{m}$ κόκκοι ποτέ δεν ενυδατώνονται εντελώς.



Επίπτωση της λεπτότητας αλέσεως στις αντοχές. (αντοχές / χρόνος)

7) Τι γνωρίζετε για τα ποζολανικά τσιμέντα πόρτλαντ;

Ως ποζολανικά τσιμέντα πόρτλαντ χαρακτηρίζονται τα τσιμέντα τα προερχόμενα από συνάλεση Κλίνκερ πόρτλαντ, ποζολάνης τεχνητής ή φυσικής και της απαραίτητης γύψου. Το ποσοστό της ποζολάνης καθορίζεται από το αδιάλυτο υπόλειμμα του τσιμέντου το οποίο πρέπει να είναι 20-40%. Τα τσιμέντα αυτά συνιστώνται ιδιαίτερα για έργα ογκώδη, όπου απαιτείται χαμηλός βαθμός θερμότητας ενυδατώσεως ή βελτιωμένη αντοχή έναντι διαβρωτικών μέσων. Τα ποζολανικά τσιμέντα πρέπει να ικανοποιούν τη δοκιμή ποζολανικότητας.

8) Ποιες οι τυπικές χρήσεις των τσιμέντων ανά κατηγορία;

Τσιμέντο	Περιπτώσεις Χρησιμοποίησης
250	σκυροδετήσεις μεγάλου όγκου
350 L	σκυροδετήσεις στοιχείων μεγάλων διαστάσεων σκυροδέτηση με θερμό καιρό
350 F	σκυροδετήσεις όλων των συνήθων δομικών στοιχείων με κανονικές συνθήκες, σε οικοδομικά και υπόγεια έργα
450 L	σκυροδετήσεις στοιχείων μεγάλων διαστάσεων και μεγάλης τελικής αντοχής
450 F	όταν η αφαίρεση του ξυλότυπου γίνεται πάρα πολύ γρήγορα για προκατασκευασμένα στοιχεία για σκυροδετήσεις με ψυχρό καιρό
550	όταν η αφαίρεση του ξυλότυπου πρέπει να γίνει εξαιρετικά γρήγορα, για σκυροδετήσεις προεντεταμένων - προκατασκευασμένων στοιχείων

9) Ποια η επίδραση των χλωριούχων ενώσεων κατά την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου; Πώς αντιμετωπίζεται αυτή;

Οι χλωριούχες ενώσεις που περιέχονται στις πρώτες ύλες αντιδρούν με τα αλκάλια στις περιστροφικές κάμινους και σχηματίζουν χλωριούχα αλκάλια. Αυτά ως πτητικά απομακρύνονται από την κάμινο με τα απαέρια και συμπυκνώνονται στους προθερμαντές με συνέπεια την έμφραξη τους και τη διακοπή της παραγωγής. Αν οι πρώτες ύλες είναι πλούσιες σε χλωριούχες ενώσεις (Cl >0,015%) τότε το πρόβλημα αντιμετωπίζεται συνήθως με αποβολή μέρους των απαερίων (10-25%) κατά την ανακύκλωση. Τα χλωριόντα δρουν ως επιταχυντές στις αντιδράσεις ενυδατώσεως πλην όμως προκαλούν διάβρωση του χάλυβα κατά τη χρήση του τσιμέντου στο οπλισμένο σκυρόδεμα.

10) Ποιος ο ρόλος της προομογενοποίησης κατά τη διαδικασία παραγωγής τσιμέντου;

Η προομογενοποίηση έχει ως σκοπό την ανάμειξη όλων των διαφορετικών συστάσεως πρώτων υλών ώστε να δημιουργηθεί ένα μείγμα που να έχει τις ίδιες ιδιότητες σε όλη του τη μάζα και επομένως να μπορεί να ψηθεί χωρίς προβλήματα με τη μικρότερη κατανάλωση ενέργειας. Ανάλογα με τη φύση των πρώτων υλών είτε πραγματοποιείται συνδυασμένη προομογενοποίηση όλων των συστατικών του μείγματος των πρώτων υλών είτε πραγματοποιείται χωριστή προομογενοποίηση κάθε συστατικού και ανάμειξή τους στους μύλους φαρίνας και τα silos ομογενοποίησης.