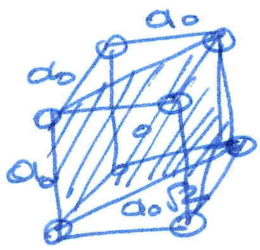
ΛΥΣΕΙΣ ΘΕΜΑΤΩΝ ΠΡΟΟΔΟΥ (12/5/2007)

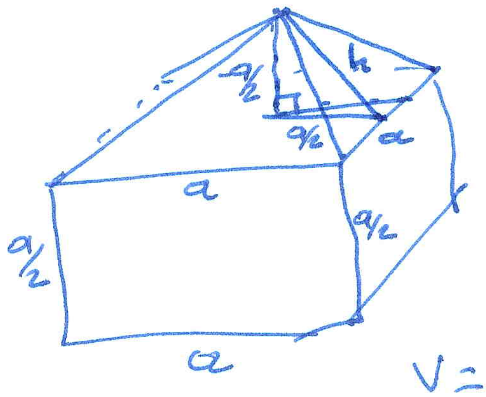
①



$$n = \frac{8\cdot\frac{1}{8}+1}{a_0^3} = \frac{2}{a_0^3}$$

$$n_s = \frac{4\cdot\frac{1}{4}+1}{a_0 a_0\sqrt{2}} = \frac{2}{\sqrt{2}a_0^2} = \frac{\sqrt{2}}{a_0^2}$$

②



$$A = 4a\frac{a}{2} + 4\,\frac{1}{2}a h$$

$$h = \sqrt{\frac{a^2}{2}+\frac{a^2}{2}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$\Rightarrow A = (2+\sqrt{2})a^2$$

$$V = a^2\cdot\frac{a}{2} + \frac{1}{3}a^2\frac{a}{2} = \frac{4}{3}\frac{a^3}{2} = \frac{2a^3}{3}$$

③

$$N_{surf} = n_s A = (2+\sqrt{2})\sqrt{2}\left(\frac{a}{a_0}\right)^2$$

$$N_{tot} = nV = \frac{2}{a_0^3}\frac{2a^3}{3} = \frac{4}{3}\left(\frac{a}{a_0}\right)^3$$

$$N_{bulk} = N_{tot} - N_{surf} = \frac{4}{3}\left(\frac{a}{a_0}\right)^3 - (2+\sqrt{2})\sqrt{2}\left(\frac{a}{a_0}\right)^2$$

Για $a = 10\,nm$ $N_{bulk} = 50540$, $N_{surf} = 5860$
(στρογγυλοποίηση στη δεκάδα)

Για $a = 1\,\mu m$ $N_{bulk} = 5.7\cdot 10^{10}$ $N_{surf} = 5.9\cdot 10^{7}$

Για $a = 100\,nm$ $N_{bulk} = 55812000$ $N_{surf} = 586000$

Για $a = 20\,Å$ $N_{bulk} = 217$ $N_{surf} = 234$

Για $a \sim nm$ παρατηρώ ότι $N_{surf} \sim N_{bulk}$
και ο λόγος $\frac{N_{bulk}}{N_{surf}}$ μικραίνει όσο μικραίνει το a

Ακόμα και στα 100nm ο αριθμός των επιφανειακών ατόμων είναι αμελητέος.

④ $m_\infty = N\, m_{CO}$ όπου $N =$ αριθμός επιφ. ατόμων $= 5840$

$m_{CO} =$ μάζα μορίου $= \dfrac{\text{μάζα mol}}{N_A} = \dfrac{28\ gr/mol}{6.02\cdot 10^{23}\ mol^{-1}}$

$\Rightarrow m_\infty = 270\ gr$

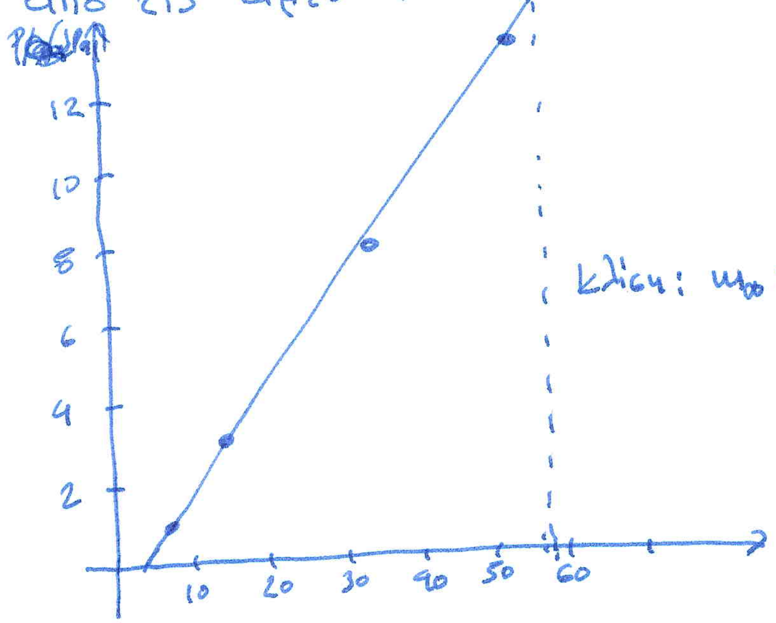
---

⑤ Σύμφωνα με τον τύπο του Langmuir, $\theta = \dfrac{kP}{1+kP}$

ή $\dfrac{m}{m_\infty} = \dfrac{kP}{1+kP} \Rightarrow P = m_\infty \dfrac{P}{m} + \dfrac{1}{k}$

από τις τιμές που δίνονται έχω

P/m (Pa/μgr)	7.7	15.0	35	54
P (kPa)	1.0	3.0	8	13



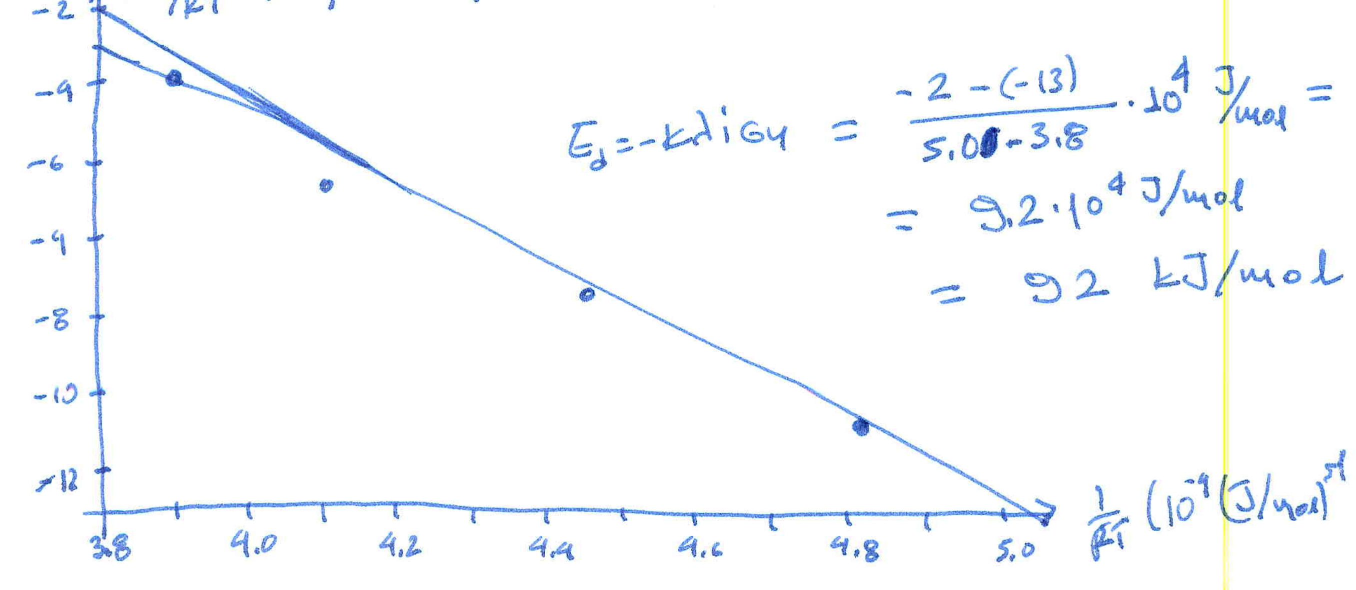
κλίση: $m_\infty = \dfrac{14\ kPa}{57.5\ (Pa/\mu gr)} = 244\ \mu gr$

προκύπτει μικρότερο λόγω κυρίως της κάτω σειράς ατόμων που αποτελούν το οξείδιο και δεν είναι διαθέσιμη για προσρόφηση.

---

⑥ $\dfrac{dN}{dT} = (\sigma\tau\alpha\theta)\, e^{-E_d/RT} \Rightarrow \ln\dfrac{dN}{dT} = -\dfrac{E_d}{RT} + \ln(\sigma\tau\alpha\theta)$

T	310	290	270	250
$\ln dN/dT$	-1.8	-4.4	-7.4	-10.9
$1/RT \times 10^4$	3.98	4.15	4.45	4.81



$E_d = -\text{κλίση} = \dfrac{-2-(-13)}{5.00-3.8}\cdot 10^4\ J/mol =$

$= 9.2\cdot 10^4\ J/mol$

$= 92\ kJ/mol$

7) ισχύει $k = k_0 e^{-\Delta H_{AD}/RT}$ και $\frac{m}{m_\infty} = \frac{kP}{1+kP}$

$\Rightarrow \quad \ln k = -\frac{\Delta H_{AD}}{RT} + \ln k_0$ και $\ln k = -\ln P + \ln \frac{m}{m_\infty - m}$

δηλαδή τελικά $\ln P = \frac{\Delta H_{AD}}{RT} + \sigma\tau\alpha\theta$

σε άλλη T με ίδια m : $\ln P' = \frac{\Delta H_{AD}}{RT} + \sigma\tau\alpha\theta$ $\Rightarrow$

$$\ln \frac{P}{P'} = \frac{\Delta H_{AD}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \Rightarrow P = P' \exp\left\{ \frac{\Delta H_{AD}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right) \right\}$$

εδώ $\Delta H_{AD} = -100$ kJ/mol , $T = 350$, $T' = 300$

$\Rightarrow \quad P = P' \cdot 308$

άρα

p	308	924	2460	4000 kPa
μ	130	195	231	240 μgr

---

8) στο (α) αφού δεν έχει τίποτε προσροφημένο είναι $\theta = 0$ και (1x1)

στο (β) $\left.\begin{matrix} \vec{a}_0^* = \frac{1}{2}\vec{a}_s^* \\ \vec{b}_0^* = \frac{1}{2}\vec{b}_s^* \end{matrix}\right\} \Rightarrow G^* = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2}I \Rightarrow G = \left(G^{*-1}\right)^T = 2I = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$

άρα $\vec{a}_0 = 2\vec{a}_s$ και $\vec{b}_0 = 2\vec{b}_s$ δηλαδή έχω (2x2).

αφού έχω 1 CO ανά $2 \times 2 = 4$ κυψελίδες $\theta = 1/4$.

(γ) $\left.\begin{matrix} \vec{a}_0^* = \frac{1}{2}\vec{a}_s^* \\ \vec{b}_0^* = \vec{b}_s^* \end{matrix}\right\} \Rightarrow G^* = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow G = \left(G^{*-1}\right)^T = \frac{1}{\det(G^*)}\begin{pmatrix} G_{22}^* & -G_{21}^* \\ -G_{12}^* & G_{22}^* \end{pmatrix}$

$\Rightarrow G = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \vec{a}_0 = 2\vec{a}_s$ και $\vec{b}_0 = 2\vec{b}_s$

δηλαδή έχω (2x1)

δηλ 1 CO κάθε $2 \times 1 = 2$ κυψελίδες $\Rightarrow \theta = 1/2$.