

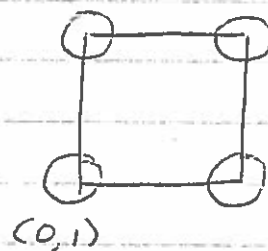
Antwoorden en Correctienormen

Tentamen Anorganische & Vaste Stof Chemie 13/4/2017
Onderdeel VS

OpGave 1 - Vaste Stof

a) Simpel kubisch - Primitief kubisch → (2) correct

Projectie representatie



→ (3) correct

b) Dichtheid $\rho = \frac{209 \times 1.67 \times 10^{-24} \text{ g}}{(2 \times 168 \times 10^{-10} \text{ cm})^3} = 9.2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
 $a_0 = 2R$

(of: $\rho = \frac{209}{6.02 \times 10^{23} \times (2 \times 168 \times 10^{-10})^3} = 9.2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)

→ 1 atoom in eenheids cel (1) → eenheid fout / versc. (1)

→ 'formule' goed (2) → $a_0 = 2R$ (1)

c) Pakkingsdichtheid = % bezette ruimte = $\frac{V_{\text{BoL}}}{V_{\text{kubus}}}$ (1)
1 atoom per eenheids cel
Ribbe eenheids cel = $2R$ } ⇒

$$\text{Pakkingsdichtheid} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{(2R)^3} = \frac{\frac{4}{3}\pi}{8} = 0.523$$

⇒ 52% (2)

d) Omringingsgetal = aantal naaste buren = 6
6 buren op afstand a_0 (ribbe eenheids cel) (2)

NNN - 12 op $\sqrt{2} a_0$ NNNN - 8 op $\sqrt{3} a_0$

(1)

(1)

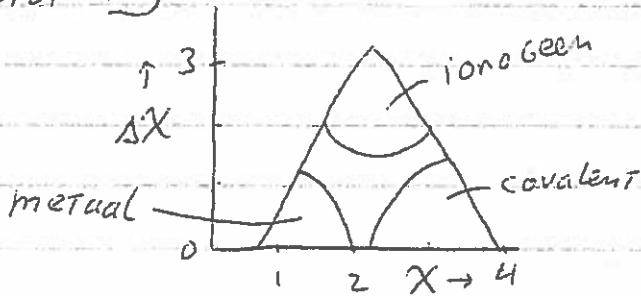
(1)

(1)

MAX (5)

Vaste Stof 1e)

i) ④



→ asse goed ①

→ Range $0 < X$ en $X < 3.5$ ①

→ metaal - ionogeen - covalent ①

→ goede locatie ①

ii) ③ $1 < X = 0 < X = 2 \Rightarrow$ tussen metaal en covalent ②

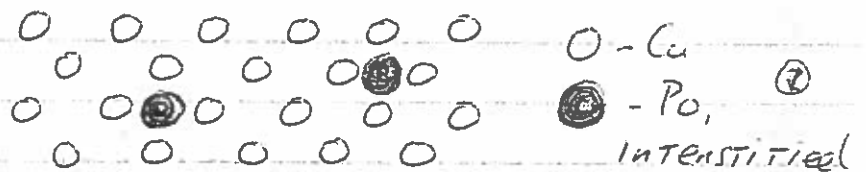
iii) ③ dimeren → door covalente binding ①

Po in groep VI (onden O-S-Se-Te) → in vaste stof

$(8-6) = 2$ Buren ② → ketens By Breken Bindingen

By overgang naar gas fase ontstaan dimeren $P_2 = P_2$

f) Interstitieel:



Substitutioneel:

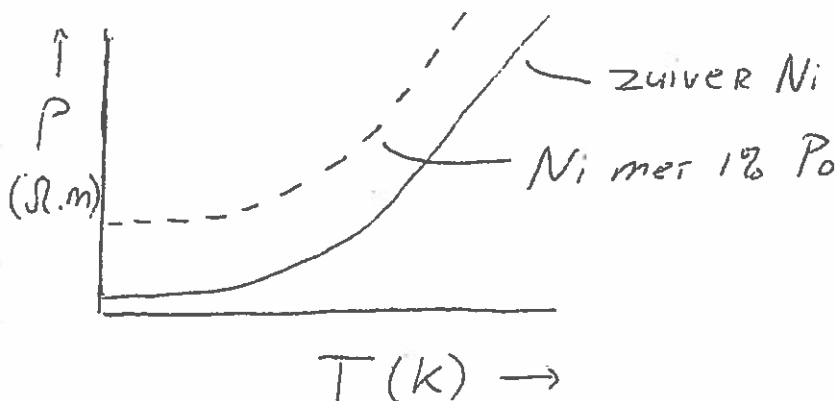


Het Po zal interstitieel zijn ① - voor een

substitutionele legering moeten de structuren gelijk zijn. Echter Po is simpel kubisch, Ni is fcc ①

Daarnaast mag het verschil in atoomstralen niet meer dan 15% zijn. Po zal meer dan 15% groter zijn ①

g)



Bonus vraag.

Polonium is in 1898 ontdekt door Marie en Pierre Curie^①. Het element is genoemd naar het geboorteland van Marie Curie: Polen^①. In 1898 was dat geen zelfstandig land en door het element naar Polen te vernoemen wilde Marie Curie aandacht vestigen op het feit dat Polen geen zelfstandige staat was^② en Po is daarmee wellicht het eerste element dat een naam kreeg op basis van een politieke controverse.

Opdrave 2 Vaste Stof

a) $\frac{r^+}{r^-} = \frac{174}{196} = 0.89$

Voor een ratio $\frac{r^+}{r^-} > 0.73$ is 8-omringing gunstiger dan 6-omringing. In de CsCl structuur is sprake van 8-omringing, in NaCl structuur van 6-omringing $\Rightarrow$ CsCl gunstiger

$\rightarrow r^+/r^- = 0.89$ ①

$\rightarrow r^+/r^- > 0.73 \Rightarrow$ 8-omringing ①

$\rightarrow$ CsCl: 8 omr., NaCl: 6 omr. ①) of

$\rightarrow r^+/r^-$ te groot voor octaëderholte ①

b) De Belangrijkste Bijdrage Aan de Rooster-enthalpie wordt Gegeven Door:

$$\Delta H_L \propto \frac{|z^+ \cdot z^-|}{d_0}$$

$z^+, z^- \rightarrow$ Lading Kation en Anion

$d_0 \rightarrow$ Afstand tussen Naaste Kation en Anion Buren

Voor alle drie Cs-zouten

is $z^+ = z^- = 1 \Rightarrow$ geen verschil in ΔH_L

d_0 is kleiner voor CsCl (kleinen Cl^- ion) en het grootst voor CsI (Grote I^- ion) $\Rightarrow$

$$\Delta H_L^{\text{CsCl}} < \Delta H_L^{\text{CsBr}} < \Delta H_L^{\text{CsI}}$$

(meest negatief)

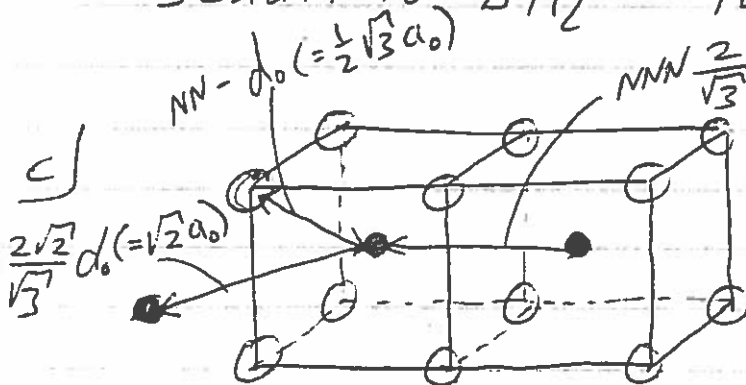
Schatting $\Delta H_L^{\text{CsCl}} : -719 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

$$\rightarrow \Delta H_L \propto \frac{z^+ \cdot z^-}{d_0} \quad ①$$

$$\rightarrow d_0^{\text{CsCl}} < d_0^{\text{CsBr}} < d_0^{\text{CsI}} \quad ①$$

$\rightarrow$ Volgende venklaand op Basis d_0 , (z^+, z^-) gelijk ①

$\rightarrow$ Schatting ΔH_L^{CsCl} Tussen -700 en $-800 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ①
andens, negatiever ②



$$\text{NN op } d_0 = \frac{1}{2} \sqrt{3} a_0$$

$$\text{NNN op } \frac{2}{\sqrt{3}} d_0 = a_0$$

$$\text{NNNN op } \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} d_0 = \sqrt{2} a_0$$

NN 6 NAASTE BUREN met TEGEGESTELDE LADING op d_0

NNN 6 op-één-na NAASTE BUREN met GEIJKE LADING op $\frac{2}{\sqrt{3}} d_0$

VNNN 12 op-Twee-na NAASTE BUREN met GEIJKE LADING op $\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} d_0 = \frac{2}{3} \sqrt{6} d_0$

Eerste drie termen Madelung constante:

$$M = \frac{8}{1} - \frac{6}{\frac{2}{\sqrt{3}}} - \frac{12}{\frac{2}{3}\sqrt{6}} = 8 - 3\sqrt{3} - \frac{18}{\sqrt{6}}$$

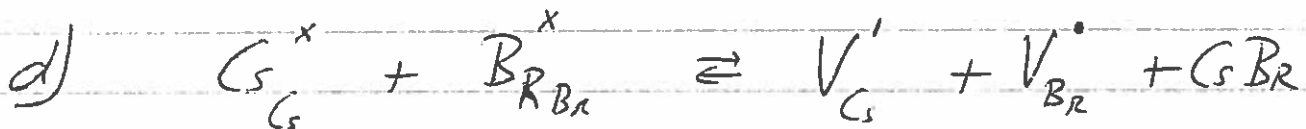
→ idee/concept Madelung constante goed ②

→ eerste term goed ①

→ tweede term goed ①

→ derde term goed bonus ①

→ Aantallen buren goed (en verder niet) ①

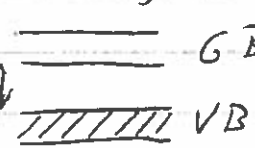


→ Cs en Br op i positie ② $CsBr \rightarrow V_{Cs}' + V_{Br}^{\bullet}$ ②

→ correct ④

→ Geen CsBr ①

e) Halfgeleiders: Bij Lage temperatuur zijn er geen vrije elektronen in GB of gaten in VB.

$E_g \downarrow$  GB (volle VB en lege GB) ②
→ geen vrije ladingdragers, geen geleiding ①

Hogere T zorgt voor thermische generatie van e^- in GB en h^+ in VB met $n = p \propto e^{-\frac{1}{2}E_g/kT}$ ②

Uit helling van plot $\ln \sigma$ vs. $1/T$ volgt de bandgap E_g van de halfgeleiden ①

Ionogene vaste stoffen vertonen geleiding door migratie van (geladen) defecten door het rooster. ②

Bij Lage temperatuur zijn er weinig defecten.

Bij hogere T neemt de (intrinsieke) defectconcentratie toe door de thermische vorming van

vervolg opgave 2 Vaste Stof
 de fecten (met vormingsenthalpie ΔH).^② Daar-
 naast neemt de mobiliteit van defecten toe
 bij hogere T door dat de activerings energie voor
 defectmigratie ΔU makkelijk kan overwonnen kan
 worden. De helling van de plot van $\ln v$ vs. $1/T$
 geeft $\frac{1}{2} \Delta H + \Delta U$ ^①

- halfgeleiden volle VB, lege GB, geen geleiding ^②
- thermische excitatie over bandgap $\Rightarrow e^-$ in GB h^+ in VB ^②
- activeringsenergie E_g voor $e^- - h^+$ creatie ^①
- ionische vaste stof - geleiding door de fecten ^②
- lege T - weinig defecten, lege T - creatie defecten ^②
- vorming en mobiliteit defecten - thermisch geac-
 tiveerd proces met $\Delta F = \Delta G^\ddagger - \Delta G$ ^① ($e^{-\Delta H/kT}$ geleid.)

Opgave 3

a) De BANDGAP van halfgeleiders neemt af wan-
 neer elementen uit een hogere periode (groter
 hoofdkwantumgetal n) wordt gebruikt. Het energie-
 verschil tussen VB en GB wordt kleiner en de emissie-
 kleur verschuift daarmee naar langere golflengten

i) $GAAs \rightarrow GaP \rightarrow GaN$ kation blijft gelijk,
 maar anion verandert van periode $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2$ en
 daarmee neemt de bandgap toe van $As \rightarrow P \rightarrow N$
 en verschuift de emissie naar kortere golflengte

ii) $Ga \rightarrow (In, Ga)N$ anion blijft gelijk maar het
 periode 4 kation Ga wordt deels vervangen door het
 periode 5 kation In $\Rightarrow$ bandgap neemt af, emissie
 golflengte langer

- BANDGAP $\downarrow$ voor n elementen $\uparrow$ ^② (mer juister uitkec)
- $As \rightarrow P \rightarrow N$ $n \downarrow \Rightarrow E_g \uparrow \Rightarrow$ shift naar kortere λ ^①
- $Ga \rightarrow In$ $n \uparrow \Rightarrow E_g \downarrow \Rightarrow$ shift naar langere λ ^①

Opgave 3 vervolg

- b) i) Ge op Ga plaats $\Rightarrow$ donator, groep IV element op groep III plk
ii) S op N plaats $\Rightarrow$ donator, groep VI element op groep V plk
iii) Al op Ga plaats $\Rightarrow$ zelfde aantal valentie elektronen $\Rightarrow$ i
iv) Si op N plaats $\Rightarrow$ acceptor, groep IV element op groep V plk
v) Zn op Ga plaats $\Rightarrow$ acceptor, groep II element op groep III plk
 $\Rightarrow$ i) n-type ii) n-type iii) intrinsiek iv) p-type v) p-type
① per goed antwoord

c) In de forward Bias richting is de negatieve pool aangesloten op de n-type kant en de positieve pool op de p-type kant. In deze configuratie worden elektronen geïnjecteerd in de geleidingsband van de n-type halfgeleiden en getransporteerd naar het grensvlak met de p-type halfgeleiden. Positieve ladingen (Gaten) worden in de valentieband van de p-type halfgeleider geïnjecteerd en getransporteerd naar het grensvlak. Op het grensvlak recombineren de elektronen in de GB van het n-type materiaal met de Gaten in de VB van het p-type materiaal met elkaar en worden fotonen met een energie gelijk aan de bandgap E_g van de halfgeleiden uitgezonden. In reverse Bias (+ pool n-type kant, - pool p-type kant) kunnen de ladingdragers die geïnjecteerd worden niet getransporteerd worden naar het grensvlak (geen elektronengeleiding in p-type, geen h^+ -geleiding in n-type) en vindt er geen stroomdoorgang en lichtemissie plaats.

$\rightarrow$ forward Bias goed ② $\rightarrow$ geleiding e^- , h^+ goed ②

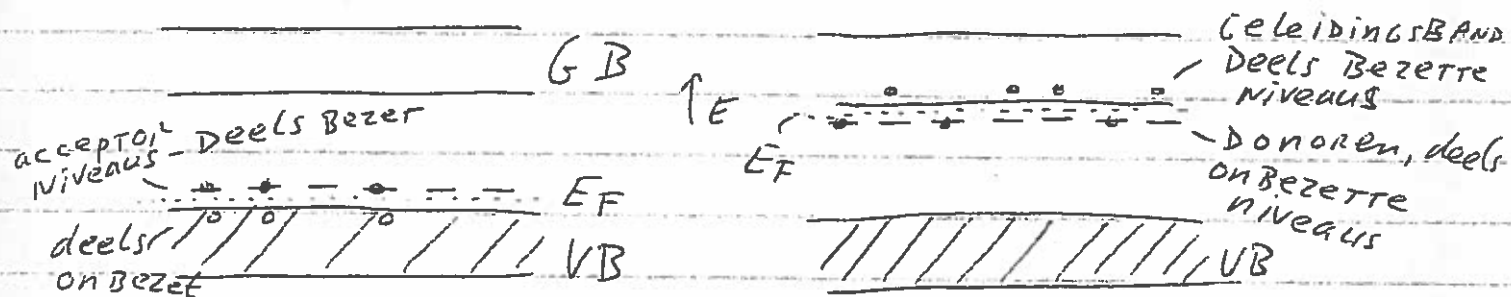
$\rightarrow$ recombinatie op grensvlak ② $\rightarrow E_{\text{foton}} = E_g$ ②

$\rightarrow$ reverse Bias $\rightarrow$ geen e^- en h^+ geleiding ②

OPGAVE 3 vervolg

d) Het Fermi-niveau is de energie waarbij de bezettingskans precies 50% is. Het Fermi-niveau ligt tussen de hoogste bezette en laagste onbezette niveaus. In een p-type halfgeleider ligt deze grens/dit niveau lager dan in een n-type:

p-type:	n-type
---------	--------



- Fermi-niveau correct ②
- Plaatje p-type goed ①; E_F p-type goed ①
- Plaatje n-type goed ①; E_F n-type goed ① max ⑤

e) Met een 3V Batterij kunnen ladingstragers worden geïnjecteerd in een LED met een halfgeluiden waarvoor de bandgap maximaal 3 eV is. Rood licht (ongeveer 620 nm) correspondeert met fotonen van 2 eV $\Rightarrow E_g \approx 2$ eV en dit kan met een 3V Batterij opgewekt worden.

De energie van UV straling ($\lambda < 380\text{nm}$) is groter dan 3.3 eV. Met een 3V BATTERIJ is het onmogelijk een BANDGAP E_g VAN $> 3.3\text{eV}$ TE OVERBRUGGEN.

- kwalitatief goed (foton energie $\approx$ Bandgap $\approx V_B$) ③
→ juiste schatting $E_{\text{rood}} \approx 2 \text{ eV}$ $E_{\text{UV}} \approx 3 \text{ eV}$ ②