

Tentamen Algemene en Anorganische Chemie

19 januari 2007

Naam:.....

Studentnummer Universiteit Leiden:

Dit is de enige originele versie van jouw tentamen. Het bevat dit voorblad, één pagina met een 'spiekbriefje' en vervolgens de opgaven.

Gebruik eerst kladpapier om je antwoord uit te werken. Neem daarna de berekening en het antwoord over op dit origineel. Lever slechts dit origineel in.

SUCCES!

Resultaten:

Opgave 1	Opgave 2	Opgave 3	Opgave 4
/20	/20	/20	/20

Totaal:

/80

Percentage:

%

- Vul het voorblad in
- Leg Uw identiteitsbewijs klaar op Uw tafel.
- Op ieder ingeleverd vel **DUIDELIJK** uw naam en studienummer rechts boven vermelden.
- Antwoorden op iedere vraag (**vier totaal**) op de daarvoor bestemde vellen invullen.
- Ook vellen met niet beantwoorde vragen inleveren! “Zoekgeraakte” vellen worden met een nul gehonoreerd!
- Hieronder wordt eventueel relevante informatie gegeven voor de beantwoording van de vragen.
- Succes!

Gegevens:

Element	Atoom- nummer	atoommassa g/mol
H	1	1,00794
Li	3	6,941
C	6	12,0107
N	7	14,0067
O	8	15,9994
Na	11	22,98977
Co	27	58,9332

Elementaire lading:	$e = 1,602176462 \times 10^{-19} \text{ C}$
Atomaire massa-eenheid:	$1 \text{ amu} = 1,66053873 \times 10^{-24} \text{ g}$
Getal van Avogadro:	$N = 6,02214199 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Gasconstante:	$R = 8,314 \text{ J/mol-K}$ $R = 0,082058205 \text{ L-atm/mol-K}$
Constante van Boltzmann:	$k = 1,3806503 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
Constante van Faraday:	$F = 9,64853415 \times 10^4 \text{ C/mol}$
Lichtsnelheid:	$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$
Constante van Planck:	$h = 6,62606876 \times 10^{-34} \text{ J-s}$
Inhoud bol = $\frac{4}{3}\pi r^3$	

Kritische straalverhouding voor een 3-, 4-, 6-, 8-omringing = resp. 0,155; 0,255; 0,414; 0,732

Formule van Allred en Rochow: $\chi = 0,359 Z^*/r^2 + 0,744$ (met r in Angström, Å)

Spectrochemische reeks: $\text{CN}^- > \text{NO}_2 > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$
 Sterk $\leftarrow \mid \rightarrow$ Zwak

Opgave 1 (16 punten totaal)

Het blijkt dat smog veelal bestaat uit stikstofoxides (NO_x), waarvan NO een belangrijk bestanddeel is. De aanwezigheid van NO in de lucht is mede verantwoordelijk de vorming van ozon (O_3) in de laagste luchtlagen. De vorming van NO, zo wordt verondersteld, komt van verbrandingsmotoren in auto's maar ook uit elektriciteitscentrales. De reactie die daaraan ten grondslag ligt is:



Thermodynamische gegevens

$T=298\text{K}$	$\Delta H^\circ(\text{kJ/mol})$	$S^\circ(\text{J/molK})$
N	472,7	153,3
O	247,5	161,0
N_2	0	191,5
O_2	0	205,0
NO	90,37	210,6

a) (1+1 punten) Wat zegt de *regel van Hund* en wat houdt het *Pauliprincipe* in?

Regel van Hund :

Pauliprincipe:

b) ($1/2+1/2$ punt) Geef de *elektronenconfiguraties* van het stikstofatoom en het zuurstofatoom.

N:

O:

c) (5 punten) Teken de energiediagrammen van de *molecuulorbitalen* van N_2 , O_2 en NO samengesteld uit de *atoomorbitalen*, waarbij de *z-orbitalen* de σ -binding vormen (Geef alle nodige indices!).

N_2

O_2

NO

d) ($\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ punten) Bereken de *bond order* van de N_2 , O_2 en NO .

BO(N_2) =

BO(O_2) =

BO(NO) =

e) ($\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ punten) Welke van stoffen N_2 , O_2 en NO zijn *paramagnetisch* en welke zijn *diamagnetisch*? Verklaar uw antwoord.

	Paramagnetisch/ diamagnetisch	Verklaring
N_2		
O_2		
NO		

f) (4 punten) Bereken ΔH_r° , ΔS_r° , ΔG_r° en de evenwichtsconstante K_{eq} voor reactie (1) bij 298 °C. Is de reactie(1) spontaan of niet? Verklaar uw antwoord.

g) (1 punt) De evenwichtsconstante bij 2400 °C is $K_{eq} = 0,05$. Bereken hiermee ΔG_r° bij 2400 °C.

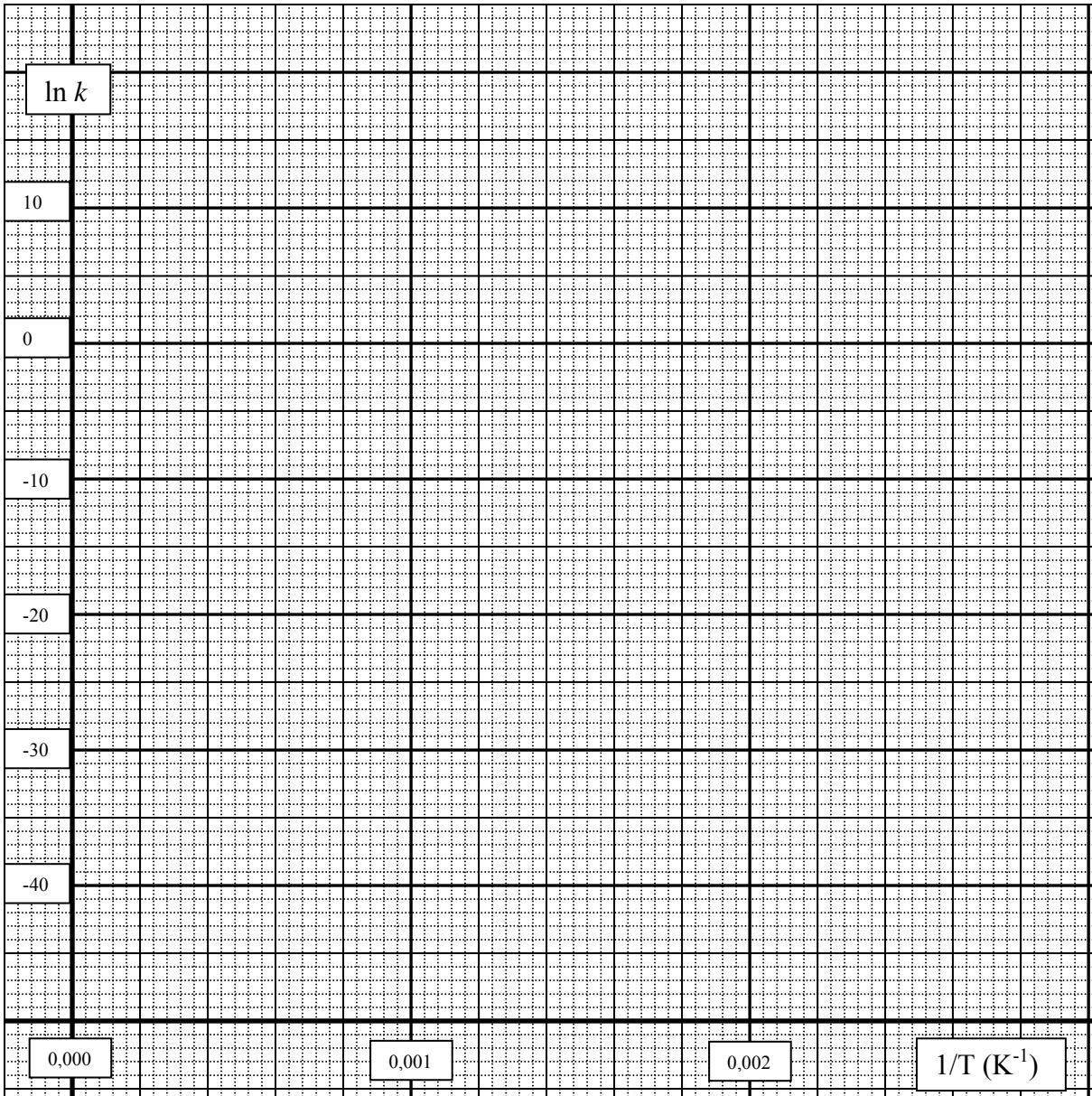
Opgave 2 (20 punten totaal)

De bimoleculaire gasfase-reactie $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$ verloopt in één elementaire reactiestap met als reactiesnelheidsconstante k . De reactiesnelheid verdubbelt wanneer de concentratie van etheen verdubbelt. De reactiesnelheid verdubbelt ook wanneer de contractie van waterstof verdubbelt. De reactie is erg traag vanwege een hoge activeringsbarrière en een relatief erg lage pre-exponentiële factor.

- a) (1 punt) Is deze reactie een eerste of tweede orde reactie?
- b) (2 punten) Geef de reactiesnelheidsvergelijking voor de vorming van C_2H_6 als functie van de concentraties van de reactanten.
- c) (3 + 2 punten) De reactiesnelheidsconstante k voor deze reactie is gemeten als functie van de temperatuur. De gegevens staan in de tabel hieronder. Maak de juiste grafiek op de volgende bladzijde en bepaal de waarden van de pre-exponentiële factor, A , en de activeringsenergie, E_a , uit de Arrhenius-vergelijking: $\ln k = -E_a/R \times T + \ln A$

T (K)	k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
500	$1,94 \times 10^{-13}$
1000	$4,91 \times 10^{-4}$
2000	24,7

- d) (3 punten) Hoeveel *mol* C_2H_6 wordt er aan het begin *per seconde* gevormd wanneer 5×10^3 mol H_2 en 5×10^3 mol C_2H_4 in een vat van 1000 L worden gepompt bij 1000 K?
- e) (3 punten) Zal de reactiesnelheid na een uur veel lager zijn geworden? Licht je antwoord kort toe.
- f) (3 punten) Wat is volgens de ideale gaswet de partiële druk van H_2 in het vat voordat de reactie begint?
- g) (3 punten) Is de daadwerkelijke partiële druk van H_2 hoger of lager dan deze waarde? Licht je antwoord toe met behulp van de vanderWaals-vergelijking, $(P + n^2a/V^2) \times (V-nb) = nRT$. Gebruik de waarden $a=0,244$ L²atm/mol² en $b=0,0266$ L/mol.



f) (2 punten) Wat is de pH van een oplossing van 10,0 g acrylzuur in 0,500 L water?

De structuur van 2-methylpropeenzuur, ook wel methacrylzuur genoemd, kan worden aangeduid als $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$. Het is, net als acrylzuur, een zwak zuur.

g) (4 punten) Wanneer bij 25°C 100 mL van een 0,100 M methacrylzuuroplossing wordt getitreerd met 0,100 M NaOH blijkt de pH bij het equivalentiepunt 8,68. Laat met een berekening zien dat de K_b voor het geconjugeerde base van methacrylzuur $4,57 \times 10^{-10}$ is.

h) (3 punten) Wat is de pH van de oplossing die wordt verkregen als 0,500 L van een 0,100 M acrylzuuroplossing wordt toegevoegd aan 0,500 L van een 0,100 M methacrylzuuroplossing?

Opgave 4 (24 punten totaal)

Een spinel (zie figuur) is een matrix van kubisch-dichtstgestapelde zuurstofionen gestabiliseerd door twee- en driewaardige metaalionen: $M^{2+}M_2^{3+}O_4$. In een (normaal)spinel bezetten de tweewaardige metaalionen 1/8 van de tetraëderholtes en de driewaardige metaalionen de helft van de octaëderholtes. D.w.z. dat er nog 7/8 van de tetraëderholtes en de helft van de octaëderholtes onbezet blijven. $LiCo_2O_4$ met de spinelstructuur, zou een mogelijk elektrodemateriaal voor Li-ionbatterijen kunnen zijn, maar de ionenwaardigheden wijken af van het boven beschreven model.

Gegevens:

- Er blijkt nu dat de Li-ionen zich in tetraëderholtes bevinden en de Co-ionen in de octaëderholtes.
- Een lithiumion is $1+$ (Li^+) en heeft een ionstraal van $0,59 \text{ \AA}$.
- Kobaltionen zijn hier $3+$ en $4+$ en hebben een ionstraal van respectievelijk $0,69 \text{ \AA}$ en $0,67 \text{ \AA}$.
- In $LiCo_2O_4$ is gemiddeld 50% van de Co-ionen $3+$ en de andere 50% is $4+$.
- Van $LiCo_2O_4$ wordt de volgende batterij gemaakt:

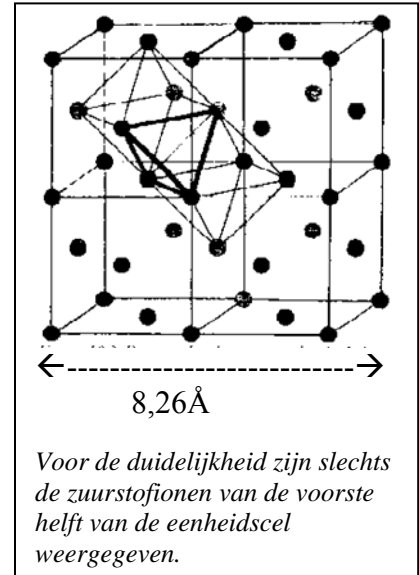


In deze herlaadbare batterij vinden de onderstaande redoxreacties plaats, met daarachter gegeven de standaard reductiepotentiaal:



- De kristalveldstabilisatie-energie (Δ_0) en de spinparingsenergie (P) zijn voor Co^{3+} en Co^{4+} :

ligand	O^{2-}	
	Δ_0, cm^{-1}	P, cm^{-1}
Co^{3+}	21.000	22.000
Co^{4+}	28.000	22.000



- a) (1 punt) Hoe wordt een kubisch dichtste bolstapeling (CCP) nog meer aangegeven?
- b) (1 punt) Er zijn nog veel tetraëderholtes en octaëderholtes onbezet. Waarom worden deze niet opgevuld met lithiumionen en/of mangaanionen?
- c) ($\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ punten) Geef voor elk van de volgende oxidatietoestanden van kobalt de elektronenconfiguratie: Co , Co^{3+} , Co^{4+} .

Co :

Co^{3+} :

Co^{4+} :

d) ($\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1$ punten) Wat is de coördinatie van Li^+ ? (geef het **aantal buuratomen**, het **type buuratom** en bereken de **afstand tot die buuratomen**)?

aantal buuratomen :

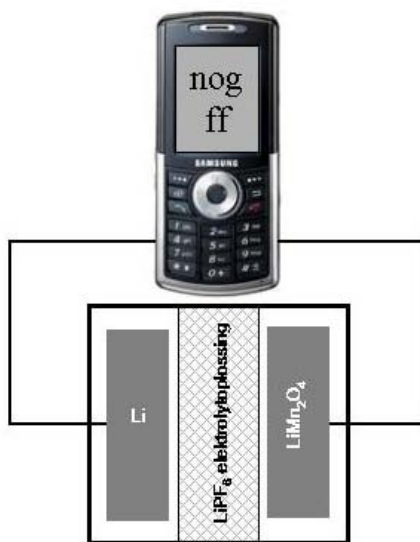
type buuratom :

afstand tot die buuratomen :

e) (2 punten) Bereken de *dichtheid* van deze spinel.

f) (2 punten) Laat door berekening zien dat de coördinatie al dan niet klopt met de regels voor de *kritische ionstraalverhouding*.

g) (3 punten) Geef in de onderstaande figuur aan welke kant van de cel de *anode en kathode* zijn, welke de *pluspool en minpool*, waar de *oxidatie en reductie* plaatsvinden en hoe de *elektronenstroom* is. Let op, de cel werkt spontaan.



h) (1 punt) Waarom kan water niet gebruikt worden als medium voor de elektrolyt?

i) ($2\frac{1}{2}$ punten) Schets de *vijf d-banen* elk in een afzonderlijk figuur.

Five vertical lines are provided for sketching the five d-orbitals.

- j) (2 punten) Geef de *elektronenbezetting* van de *d-banen* weer voor Co^{3+} en Co^{4+} voor zowel een *hoog-* als een *laagspintoestand*.

Co^{3+} hoogspin	Co^{3+} laagspin	Co^{4+} hoogspin	Co^{4+} laagspin
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

- k) (2 punten) Laat door een berekening zien dat Co^{3+} en Co^{4+} met O^{2-} als *ligand* ofwel *hoogspin* dan wel *laagspin* is (gebruik de bovenstaande gegevens!).

Co^{3+} hoogspin:

Co^{3+} laagspin:

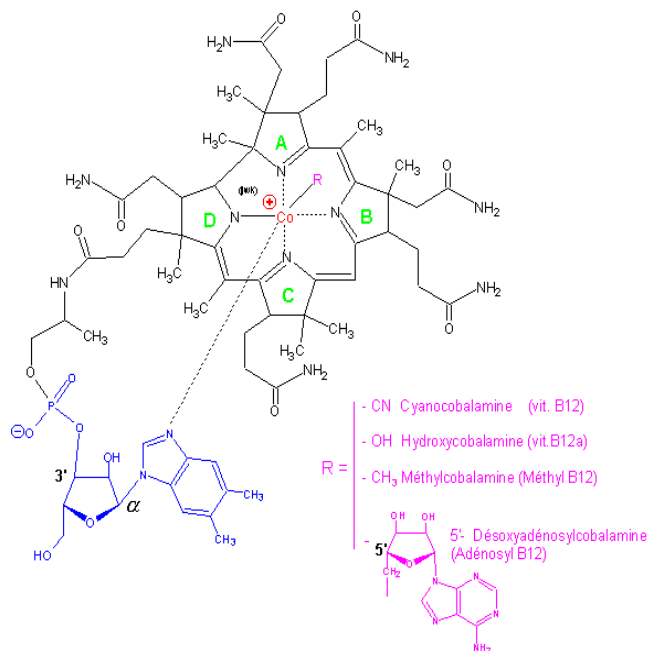
Co^{4+} hoogspin:

Co^{4+} laagspin:

- l) (1 punt) Hoe verklaar je het verschil tussen $\Delta_0(Co^{3+})$ en $\Delta_0(Co^{4+})$?

- m) (1 punt) Het blijkt Co^{3+} een belangrijk element is voor Vitamine B12. De kleur van deze vitamine in een waterige oplossing is rood. Welke golflengte zal Vitamine B12 absorberen?

- n) (2 punten) In onderstaande figuur staat Vitamine B12 getekend. Geef hierbij aan wat de coördinatie is van het kobaltion en door hoeveel liganden het omringd wordt. Hoe worden deze liganden in het algemeen genoemd.



Einde