

Tentamen Algemene en Anorganische Chemie

18 januari 2008

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
/25	/20	/30	/25

Totaal:

/100

Percentage:

%

-
- Vul het voorblad in
 - Leg Uw identiteitsbewijs klaar op Uw tafel.
 - 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
C	6	12,0107
O	8	15,9994
F	9	18,998403
Na	11	22,98977
Cl	17	35,453
Fe	26	55,845
Ni	28	58,6934
Zn	30	65,39
I	53	126,90447

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:	$R = 8,314 \text{ J/mol-K} \quad R = 0,082058205 \text{ L-atm/mol-K}$
Omrekening gasdruk	$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$
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	$= \frac{4}{3} \pi r^3$

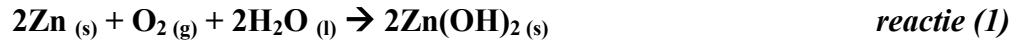
Kritische straalverhouding voor een 3-, 4-, 6-, 8-omringing = resp. 0,155; 0,255; 0,414; 0,732

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

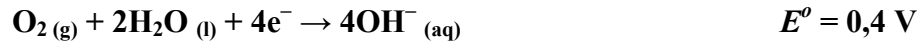
Spectrochemische reeks: $\text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{en} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$
Sterk $\leftarrow \quad | \quad \rightarrow$ Zwak

Opgave 1 (16 punten totaal)

Gehoortoestellen werken meestal op zink-luchtbatterijen. Deze cellen hebben aan de anode als wel aan de kathode kant een basisch milieu. De overallreactie voor deze elektrochemische cel kan als volgt worden gegeven.



De reactie die aan de zuurstofelektrode optreedt ziet er als volgt uit. Let op, deze reactie is gegeven als reductiehalfreactie!!

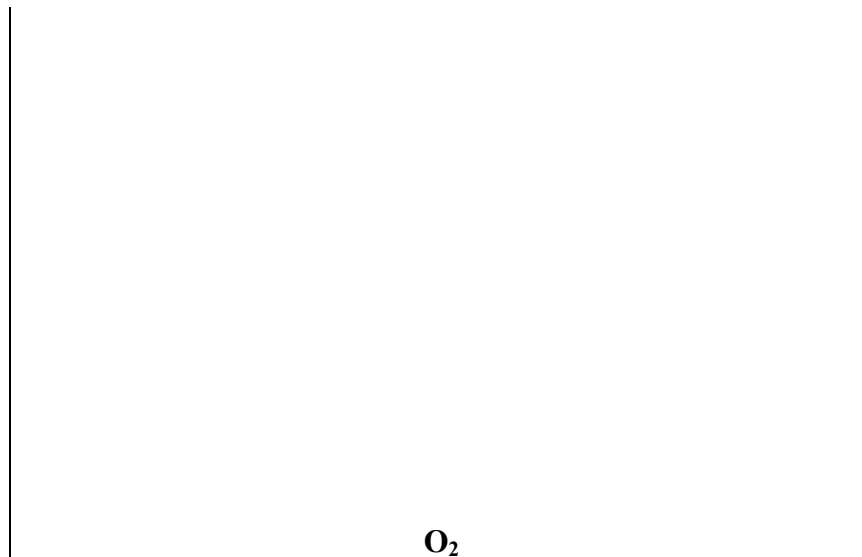


De thermodynamische grootheden voor de deelnemende deeltjes zijn hieronder gegeven.

Thermodynamische gegevens

$T=298\text{K}$	$\Delta G_f^\circ \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta H_f^\circ \text{ (kJ/mol)}$	$S^\circ \text{ (J/molK)}$
Zn (s)	0	0	42,0
O	232	249	161
H ₂ O (l)	-237	-286	70
O ₂ (g)	0	0	205
Zn(OH) ₂ (s)	-555	-642	?

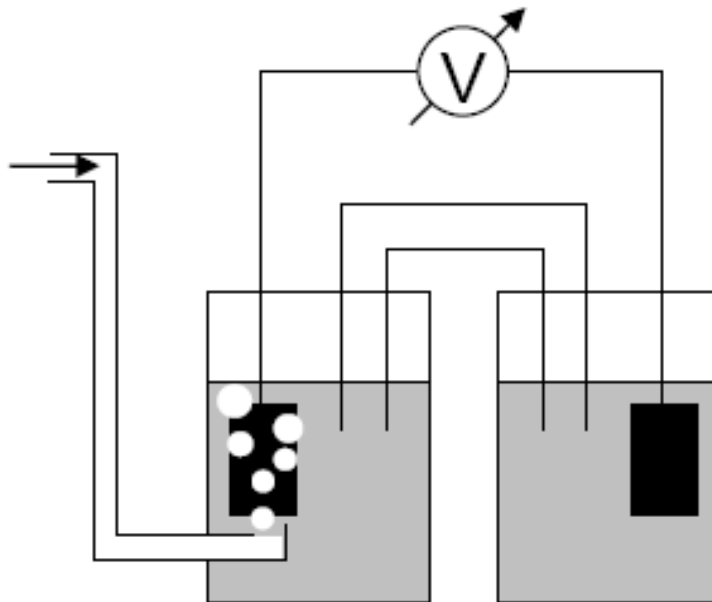
- a) (5 punten) Teken het energiediagram van de *molecuulorbitalen* van O₂ samengesteld uit de *atoomorbitalen*, waarbij de *z-orbitalen* de σ -binding vormen (Geef alle nodige indices!).



- b) (2 punten) Geef de vergelijking of relatie tussen de standaard Gibbs vrije reactie-energie ΔG_r° en de standaard celpotentiaal E_{cel}° .
- c) (3 punten) Bepaal op basis van de gegeven overallreactie en de reactie aan de zuurstofkant wat de andere reductiehalfreactie zou moeten zijn.

- d) (5 punten) Bereken ΔG_r^o en bepaal daarmee E_{cel}^o voor reactie (1) bij 298 °C. Bereken tevens de missende reductiepotentiaal E^o voor de reactie die je bij c) hebt gegeven. Is de reactie(1) spontaan of niet? Verklaar uw antwoord.

- e) (5 punten) Geef in de onderstaande cel aan:
waar de plus- en minpool zit;
welke elektrode de anode en kathode is;
welke componenten (gassen, vloeistoffen, vaste stoffen, ionen) waar zitten;
hoe de elektronenstroom loopt.



- f) (2 punten) Met welke relatie of wet kan je berekenen hoe de afhankelijkheid is van de potentiaal op de concentratie van de deelnemende deeltjes.
- g) (3 punten) Wat zou er gebeuren met de reductiehalfpotentialen aan de verschillende elektroden – dus aan anode **en** kathode – als de concentratie van OH^- ($[\text{OH}^-]$) twee maal zo groot wordt? Wat gebeurt er met de celpotentiaal E_{cel}^o als de concentratie van OH^- twee maal zo groot wordt?

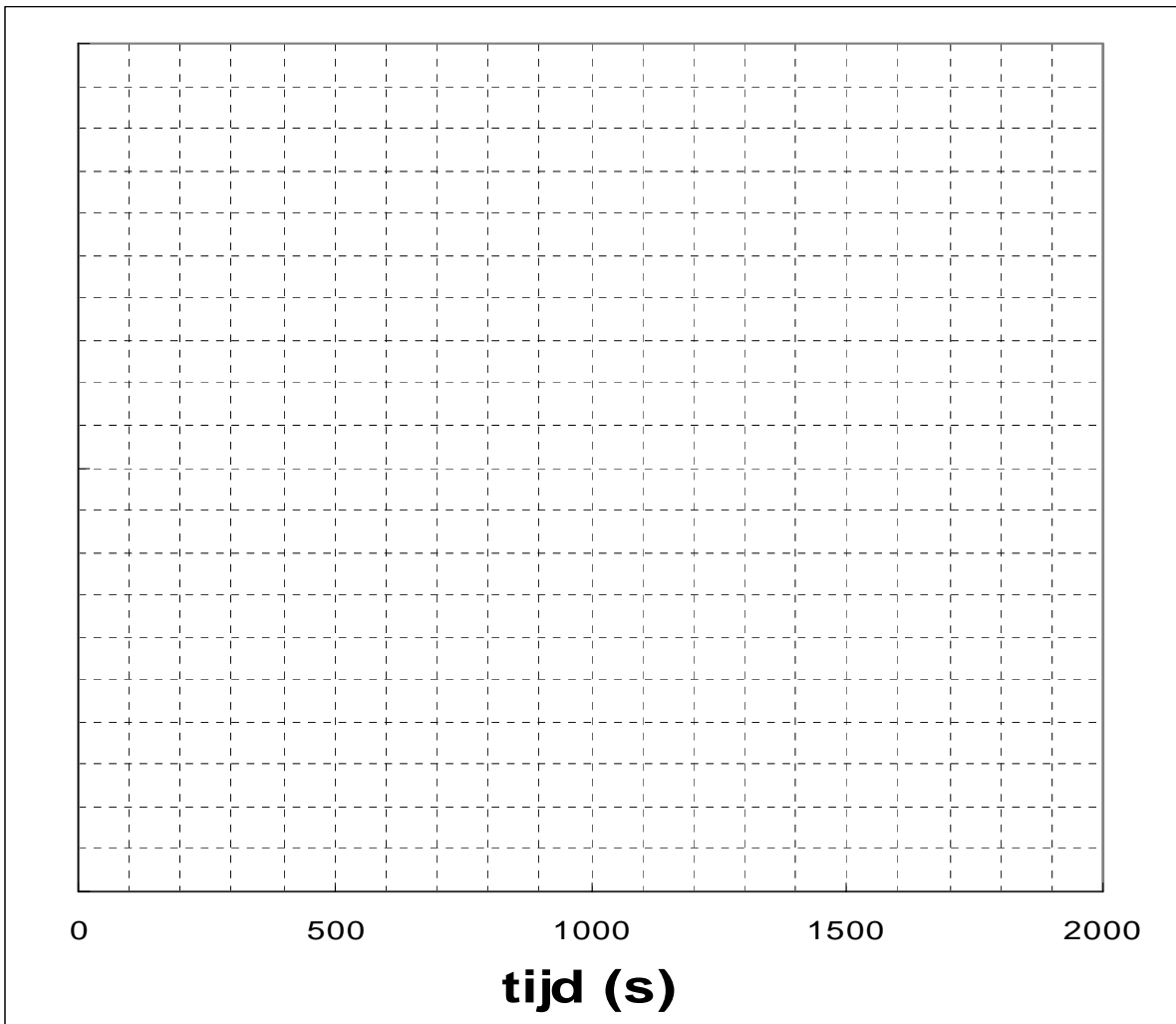
Opgave 2 (20 punten totaal)

Bij thermische decompositie valt dimethyl ether, $(\text{CH}_3)_2\text{O}_{(g)}$, uiteen in $\text{CH}_4_{(g)}$, $\text{H}_2_{(g)}$ en $\text{CO}_{(g)}$. Dimethyl ether wordt ook aangegeven als DME. De reactievergelijking van de thermische decompositie is $(\text{CH}_3)_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_4_{(g)} + \text{H}_2_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$. De algemene reactiesnelheidsvergelijking is $R = k \cdot P(\text{DME})^x$, waarbij k de reactiesnelheidsconstante is, $P(\text{DME})$ de partiële druk van DME en x de orde van de reactie. De reactiesnelheidsconstante volgt de Arrheniusvergelijking: $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$.

- a) (1 punten) Als de reactievergelijking van de thermische decompositie van DME een elementaire reactievergelijking is, wat is dan de waarde van x ?
- b) (2 punten) Bij 777 K wordt de totale druk gemeten van een vat waarin op $t=0$ alleen de zuivere stof DME aanwezig is. De totale druk loopt op als gevolg van de thermische ontleding van DME. In de onderstaande tabel staan de meetgegevens van de totale druk en de *berekende* partiële druk van het DME. Leg uit hoe de berekende druk in de laatste kolom tot stand is gekomen.

<i>Tijd</i> (s)	<i>P(totaal)</i> (mm Hg)	<i>P(DME)</i> (mm Hg)
0	312	312
390	408	264
777	491	223
1195	562	187
2000	675	131

- c) (5+2 punten) Maak m.b.v. de gegevens in de eerste en laatste kolom van de tabel de juiste grafiek (zie volgende bladzijde) om aan te geven dat het om een *eerste-orde reactie* gaat. Gebruik de lege kolom in de tabel om uitkomsten van benodigde berekeningen in te schrijven.
- d) (3 punten) Hoe groot is de reactiesnelheidsconstante, k , inclusief de juiste eenheid?
- e) (2 punten) Hoeveel CH_4 (uitgedrukt in mm Hg) wordt er op $t=0$ *per seconde* gevormd?
- f) (2 punten) Wat is de halfwaardetijd voor deze reactie bij deze temperatuur?
- g) (3 punten) Wat zou de halfwaardetijd bij 1000 K zijn als de reactie een activeringsbarrière, E_a , van 100 kJ/mol en een frequentiefactor, A , van 2300 s^{-1} had?



Aanbeveling: Gebruik de y-as zo ruim mogelijk!

<i>Tijd</i> (s)	<i>P(DME)</i> (mm Hg)	
0	312	
390	264	
777	223	
1195	187	
2000	131	

Opgave 3 (30 punten totaal)

Door substitutie van de R-groep in R-CH₂-COOH is de pK_a van het zuur gemakkelijk te variëren.

- a) (4 punten) De pK_a is bepaald voor "R" = I, Cl, F en H. Welke pK_a waarde hoort bij welke R?

pK _a	R
2.66	
2.86	
3.12	
4.76	

- b) (2 punten) Bereken de concentratie H⁺ in een 0.100 M oplossing van het zwakste van bovenstaande zuren.
- c) (4 punten) Hoeveel mol van het sterkste van bovenstaande zuren moet in 1.00 L worden opgelost om dezelfde concentratie H⁺ te bereiken?
- d) (4 punten) Hoeveel mol natriumethanoaat (CH₃COO⁻Na⁺) moet worden toegevoegd aan een 1.00 M van ethaanzuur (CH₃-COOH) om een buffer met pH=5.00 te maken?

Naast substitutie kan ook het variëren van de *cis*- en *trans*- positie van een zuurgroep ten opzichte van een dubbele binding de pK_a beïnvloeden. De *cis*-variant van HOOC-CH=CH-COOH heet *maleïnezuur* en heeft pK_{a1} = 1.92 en pK_{a2} = 6.23. De *trans*-variant heet *fumaarzuur* en heeft pK_{a1} = 3.02 en pK_{a2} = 4.44.

- e) (2 punten) Geef de ontbrekende structuren van de anionen van fumaarzuur weer in onderstaande reactievergelijkingen.

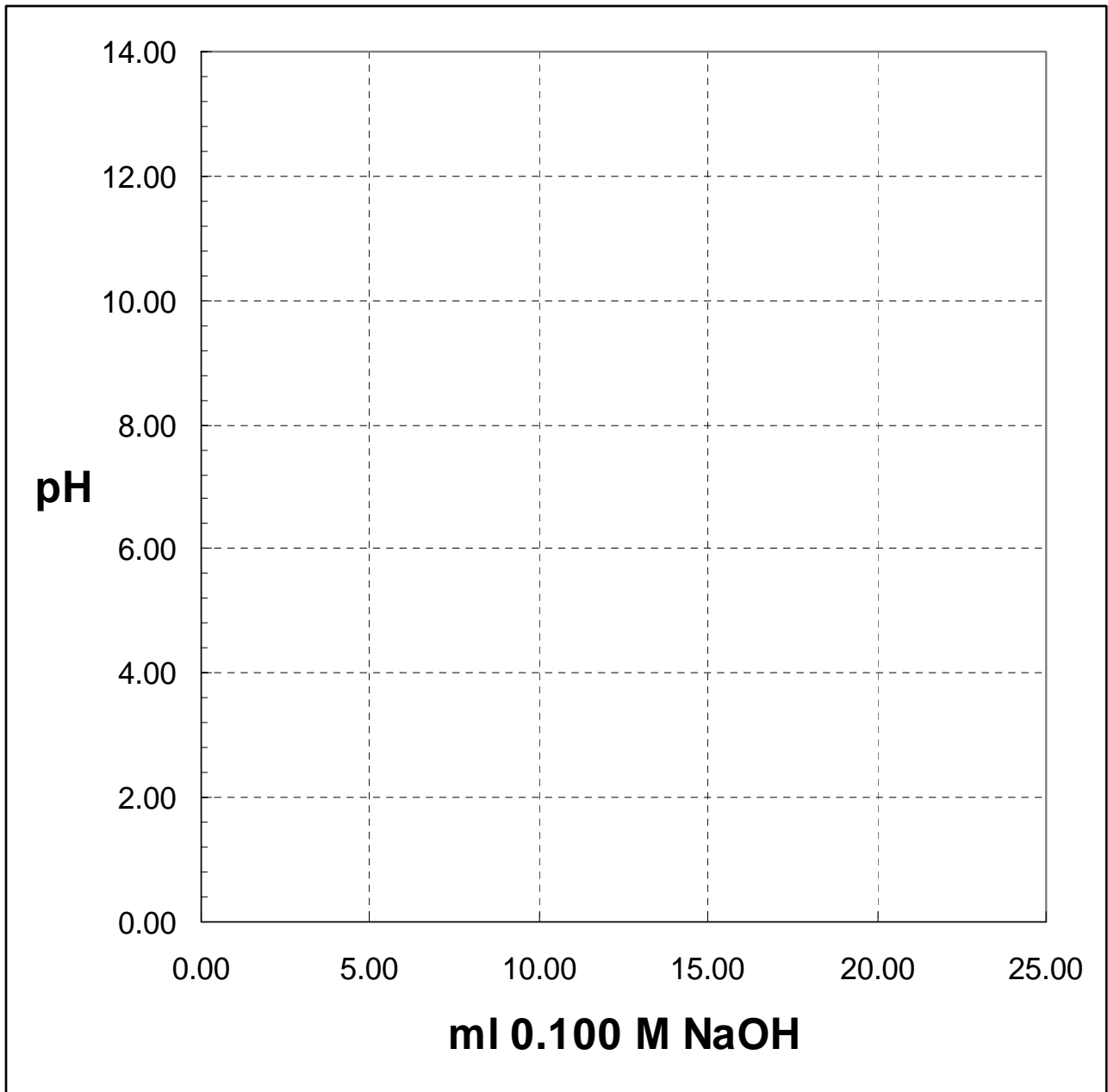


Omdat de twee pK_a -waarden van fumaarzuur zo dicht bij elkaar liggen, loopt het eerste evenwicht zeer geleidelijk over in het tweede evenwicht. Daardoor zijn er in een titratiecurve van fumaarzuur niet twee aparte omslagpunten te zien. Voor malëinezuur is dit wel het geval.

- f) (6 punten) Bereken de pH wanneer aan 10 ml 0.100 M maleïnezuur de volgende hoeveelheden 0.100 M NaOH wordt toegevoegd: 0, 5, 10, 15, 20, en 25 ml.

ml NaOH	pH
0	
5	
10	
15	
20	
25	

- g) (2 punten) Schets op de volgende bladzijde de bijbehorende titratiecurve.
- h) (3 punten) Geef een verklaring op basis van een *intramoleculaire waterstofbinding* waarom de pK_{a1} van maleïnezuur zoveel lager ligt dan die van fumaarzuur. Schets daartoe de juiste Lewis structuur van de eerste conjugeerde base van malëinezuur.
- i) (3 punten) Geef een verklaring op basis van *intramoleculaire elektrostatistische krachten* waarom de pK_{a2} van maleïnezuur zoveel hoger ligt dan die van fumaarzuur. Zet hiervoor de Lewis structuur voor de tweede conjugeerde basen van malëinezuur en fumaarzuur naast elkaar.

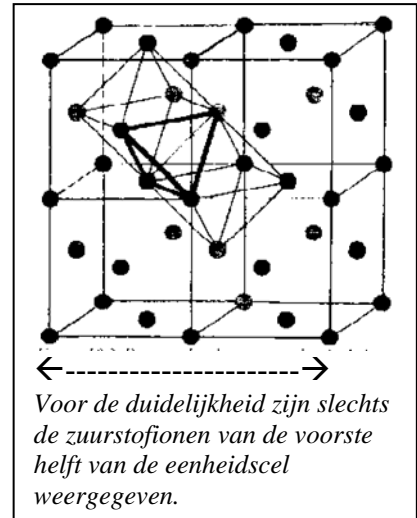


Opgave 4 (25 punten totaal)

Nikkelferriet (NiFe_2O_4) is een spinel. Een spinel (zie figuur) is een matrix van kubisch dichtstgestapelde zuurstofionen gestabiliseerd door twee- en driewaardige metaalionen: $\text{M}^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{O}_4$. In een (normaal)spinel bezetten de tweewaardige metaalionen 1/8 van de tetraëderholtes en de driewaardige metaalionen de helft van de oktaëderholtes. D.w.z. dat er nog 7/8 van de tetraëderholtes en de helft van de oktaëderholtes onbezet blijven.

De roosterconstante van nikkelferriet is $8,339 \text{ \AA}$ (in de figuur aangegeven met de pijl).

De ionstralen van Ni^{2+} en Fe^{3+} zijn respectievelijk $0,69 \text{ \AA}$ en $0,61 \text{ \AA}$.



a) (1 punt) Hoe wordt een kubisch dichtste bolstapeling (CCP) nog meer aangegeven?

b) ($2\frac{1}{2}$ punten) Schets de vijf d-banen.



c) (3 punten) Geef een korte omschrijving van de kristalveldtheorie en geef de definitie van de kristalveldstabilisatie-energie.

d) (2 punten) Wat verstaat men onder een “zwak” en “sterk” ligand?

e) (2 punten) Wat betekenen de termen “hoogspin” en “laagspin”?

f) (2 punten) Geef voor de Ni^{2+} en Fe^{3+} -ionen de *electronenconfiguratie*.

g) (5 punten) **Bepaal** aan de hand van de kristalveldtheorie of nikkelferriet (NiFe_2O_4) een normaal of invers spinel is als aangenomen mag worden dat O^{2-} een zwak ligand is. Doe dit aan de hand van de energiediagrammen van de d-orbitals van de betreffende ionen in de omringde en niet-omringde ionen.

Bereken de kristalveldstabilisatie-energieën van de ionen (in aantallen/fracties van Δ_0).

Hint: gebruik bij de beschouwing de ruwe verhouding van Δ_0 en Δ_t en neem dat mee voor de ionen die dan het meest gestabiliseerd worden in de octaëder of tetraëder.

h) (1 punt) Is nikkelferriet diamagnetisch of paramagnetisch?

i) (2 punten) Wat is de coördinatie van Ni^{2+} ? (**geef** het aantal buuratomen **en** het type buuratom).

j) (2½ punten) **Bereken** de ionstraal van het O^{2-} -ion als aangenomen wordt dat de structuur een dichtste bolstapeling is van deze zuurstofionen. Gebruik voor de berekening de gegeven roosterconstante.

k) (2 punten) **Leg uit** of Uw antwoord uit g), gebruikmakend van uw antwoord uit j) en bovenstaande gegevens, al dan niet klopt met de kritische ionstraalverhoudingen?