

Tentamen Algemene en Anorganische Chemie

09 juli 2008

Naam:.....

Studentnummer Universiteit Leiden:

Resultaten:

Opgave 1	Opgave 2	Opgave 3
/20	/20	/40

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
Mn	25	54,938049

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

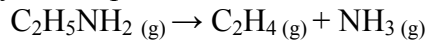
Formule van Allred en Rochow: $\chi = 0,359 Z^*/r^2 + 0,744$ (met r in Angström, Å)

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

Bindingenergieën:	C-H	413 kJ/mol	C-C	348 kJ/mol
	C=C	614 kJ/mol	H-H	436 kJ/mol
	C-N	293 kJ/mol	N-H	391 kJ/mol

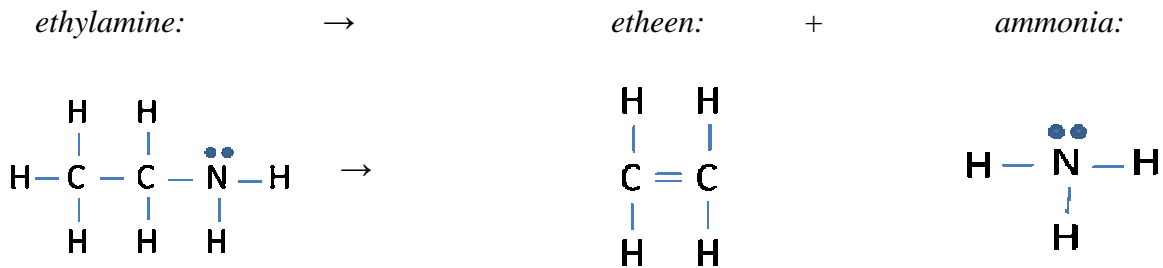
Opgave 1 (20 punten totaal)

De thermische decompositie van ethylamine produceert etheen en ammonia volgens



De algemene reactiesnelheidsvergelijking is $R=k \cdot P(\text{ea})^x$, waarbij k de reactiesnelheidsconstante is, $P(\text{ea})$ de partiële druk van ethylamine en x de orde van de reactie. De reactiesnelheidsconstante volgt de Arrheniusvergelijking: $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$.

- a) (3 punten) Teken hieronder de Lewis-structuren van reactant en producten.



- b) (2 punten) Maak gebruik van de bindingsenergieën (zie pag.2) om te beargumenteren of deze reactie naar verwachting exotherm of endotherm is.

$$\begin{aligned} \Delta H &\approx \text{BE}(\text{C-H}) + \text{BE}(\text{C-C}) + \text{BE}(\text{C-N}) - \text{BE}(\text{C=C}) - \text{BE}(\text{N-H}) \\ &= (413 + 348 + 293) \text{ kJ/mol} - (614 + 391) \text{ kJ/mol} = +49 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Een positieve reactieenthalpie komt overeen met een endotherme reactie.

- c) (1 punten) Gesteld dat bovenstaande reactie een elementaire reactie is, wat is dan de orde van de reactie?

Voor een elementaire reactie komt de moleculariteit overeen met de orde en dus is deze reactie eerste orde in ethylamine en eerste orde in totaal.

- d) (4 punten) Bij 500 K wordt de totale druk gemeten van een vat waarin op $t=0$ alleen de zuivere stof ethylamine aanwezig is. De totale druk loopt op als gevolg van de thermische ontleding. In de onderstaande tabel staat de totale druk weergegeven als functie van de tijd. Leg uit hoe de druk van ethylamine en etheen berekend kunnen worden en vul de tabel in.

$$\begin{aligned} \Delta P(\text{ea}) &= -\Delta P(\text{etheen}) = -\Delta P(\text{amm}) \\ \Delta P(\text{tot}) &= \Delta P(\text{ea}) + \Delta P(\text{etheen}) + \Delta P(\text{amm}) \\ &= -\Delta P(\text{ea}) \end{aligned}$$

Tijd (min)	$P(\text{totaal})$ (mm Hg)	$P(\text{ea})$ (mm Hg)	$P(\text{etheen})$ (mm Hg)
0	55	55	0
2	64	46	9
4	72	38	17
10	89	21	34
12	93	17	38

- e) (2 +2 +2 punten) Kies de juiste gegevens uit de tabel om op de volgende bladzijde een grafiek te maken die aantoont dat het om een *eerste-orde reactie* gaat. Gebruik de lege kolommen in de tabel om de juiste kolom hierboven over te nemen en de benodigde berekeningen uit te voeren.

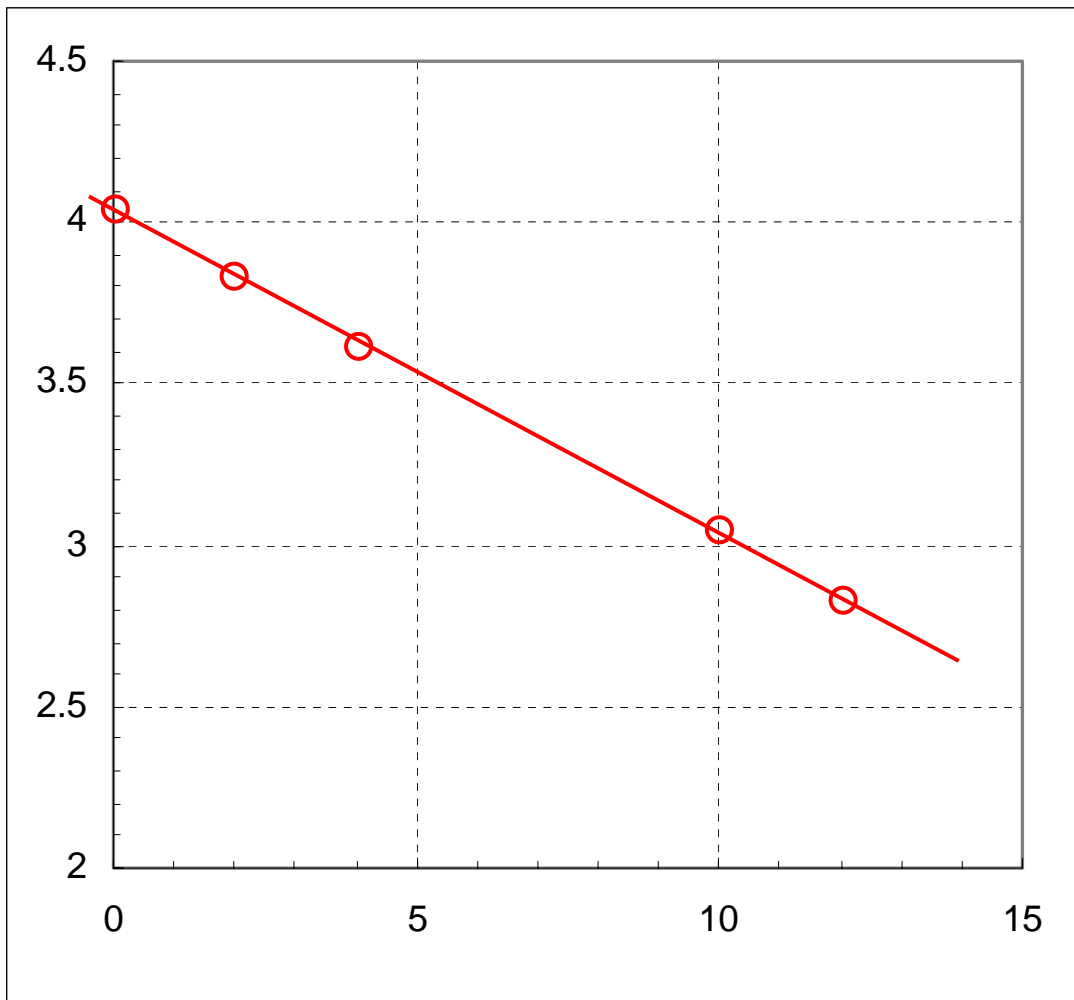
Zie de grafiek en toelichting.

- f) (2 punten) Hoe groot is de reactiesnelheidsconstante, k , inclusief de juiste eenheid?

De hellingshoek is gelijk aan k en bedraagt ongeveer $-(3.045-4.007)/(10\text{min}) = 0.096 \text{ min}^{-1}$.
Als je dit met Excel uitwerkt volgt $k=0.0981 \text{ min}^{-1}$.

- g) (2 punten) Wat is de halfwaardetijd voor deze reactie bij deze temperatuur?

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 0.096 \text{ min}^{-1} = 7.2 \text{ min}$$



Aanbeveling: Gebruik de y-as zo ruim mogelijk!

De rechte lijn geeft aan dat $\ln P(ea)$ lineair is met de tijd. Dit is alleen geldig voor een eerste orde reactie met $\ln P(t) = \ln P(0) - k \cdot t$ als oplossing voor de reactiesnelheidsvergelijking.

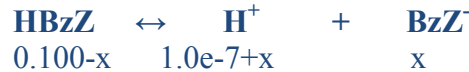
Tijd (s)	$P(ea)$ (mm Hg)	$\ln P(ea)$
0	55	4.007
2	46	3.829
4	38	3.638
10	21	3.045
12	17	2.833

Opgave 2 (20 punten totaal)

Benzoëzuur (C_6H_5COOH) heeft een pK_a van 4.20 en een molaire massa van 122.1 g/mol.

- a) (4 punten) Bereken $[H^+]$, $[C_6H_5COO^-]$ en de pH wanneer 1.221 benzoëzuur in water wordt opgelost tot een volume van 100 ml.

$(1.221 \text{ g} / 122.1 \text{ g/mol}) / 0.100 \text{ L} = 0.100 \text{ M}$ benzoëzuur



$$10^{(-4.20)} = [(1.0 \times 10^{-7} + x) \cdot x] / (0.100 - x)$$

$$x \approx \sqrt{10^{(-4.20)} \cdot 0.100} = 2.51 \times 10^{-3} \quad \text{Dit is acceptabel voor de aannames } x \ll 0.100 \text{ en } x \gg 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log(2.51 \times 10^{-3}) = 2.60$$

Als geen aannames: $x = 2.48 \times 10^{-3}$ en $\text{pH} = 2.61$

- b) (7 punten) Bereken de pH wanneer aan een 0.100 M oplossing van benzoëzuur de volgende hoeveelheden 0.100 M NaOH wordt toegevoegd: 0, 25, 50, 75, 100, 125 en 150 ml.

ml NaOH	pH
0	2.61
25	3.72
50	4.20
75	4.68
100	8.45
125	12.05
150	12.30

0 ml \rightarrow pH = 2.60 (zie vraag a)

25 ml \rightarrow pH = $pK_a + \log(25 \text{ mmol} / 75 \text{ mmol}) = 3.72$

50 ml \rightarrow pH = $pK_a + \log(50 \text{ mmol} / 50 \text{ mmol}) = 4.20$

75 ml \rightarrow pH = $pK_a + \log(75 \text{ mmol} / 25 \text{ mmol}) = 4.68$

100 ml \rightarrow equivalentiepunt

$$pK_b = 14.00 - 4.20 = 9.80; \quad K_b = 1.58 \times 10^{-10}$$

$$[\text{BzZ}^-] = 0.050 - y \text{ M}, \quad [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} + y, \quad [\text{HBzZ}] = y$$

$$1.58 \times 10^{-10} \approx y^2 / 0.050, \quad y = 2.82 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5.55, \quad \text{pH} = 8.45$$

125 ml \rightarrow 25 ml voorbij equivalentiepunt

Totaal 125+100 = 225 ml met 25 ml 0.100 M OH^-

$$[\text{OH}^-] \approx (25/225) \times 0.100 \text{ M} = 0.0111 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14.00 - 1.95 = 12.05$$

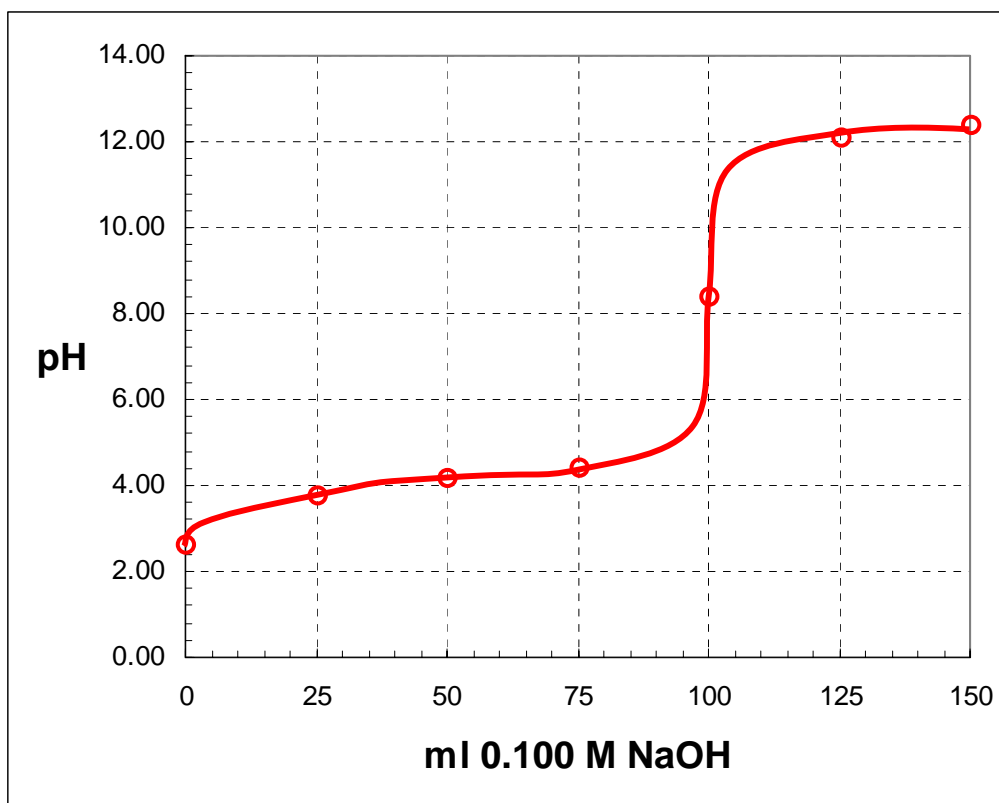
150 ml \rightarrow 50 ml voorbij equivalentiepunt

Totaal 150+100 = 250 ml met 50 ml 0.100 M OH^-

$$[\text{OH}^-] \approx (50/250) \times 0.100 \text{ M} = 0.020 \text{ M}$$

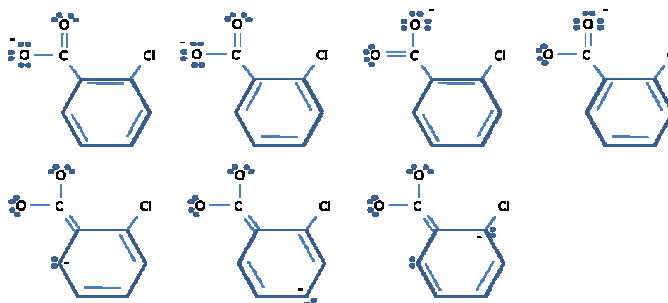
$$\text{pH} = 14.00 - 1.70 = 12.30$$

c) (3 punten) Teken hieronder nauwkeurig de bijbehorende titratiecurve.



Door één van de H-atomen aan de benzeenring te vervangen met een sterk elektronegatieve groep (of atoom) kan de zuurgraad van benzoëzuur worden beïnvloed. Op de *ortho*-positie (naast de carbonzuurgroep) verlaagt een Cl-atoom de pK_a tot 2.94. *Ortho*-chloorbenzoëzuur wordt aangeduid als $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

d) (5 punten) Teken alle redelijke resonantiestructuren voor het anion $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$.



e) (1 punten) Verwacht je dat chloor op de *meta*- en *para*-posities (respectievelijk 1 of 2 atomen verder verwijderd van de carbonzuurgroep) de pK_a méér of minder zullen beïnvloeden dan op de *ortho*-plaats? Leg uit.

Op *meta* en *para* posities zal de pK_a minder verlaagd zijn dan *o*-benzoëzuur t.o.v. benzoëzuur, omdat er geen resonantiestructuur is waarbij de negatieve lading in de ring gestabiliseerd wordt door het elektronegatieve Cl atoom op diezelfde locatie.

Opgave 3 (40 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. **LiMn₂O₄** een bekend elektrodemateriaal voor Li-ionbatterijen heeft de spinelstructuur, maar de ionenwaardigheden wijken af van het boven beschreven model.

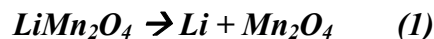
Gegevens:

- Er blijkt nu dat de Li-ionen zich in tetraëderholtes bevinden en de Mn-ionen in de octaëderholtes.
- Een lithiumion is 1+ (Li^+) en heeft een ionstraal van 0,59 Å.
- Mangaanionen zijn hier 3+ en 4+ en hebben een ionstraal van respectievelijk 0,63 Å en 0,61 Å.
- In $LiMn_2O_4$ is gemiddeld 50% van de Mn-ionen 3+ en de andere 50% is 4+.
- Van $LiMn_2O_4$ wordt de volgende batterij gemaakt:



De Li-elektrode en de $LiMn_2O_4$ -elektrode worden fysiek gescheiden door de elektrolyt welke een oplossing van een lithiumzout ($LiPF_6$) in een organisch oplosmiddel is.

Om deze herlaadbare batterij *op te laden* wordt het lithium elektrochemisch uit het $LiMn_2O_4$ gehaald volgens:

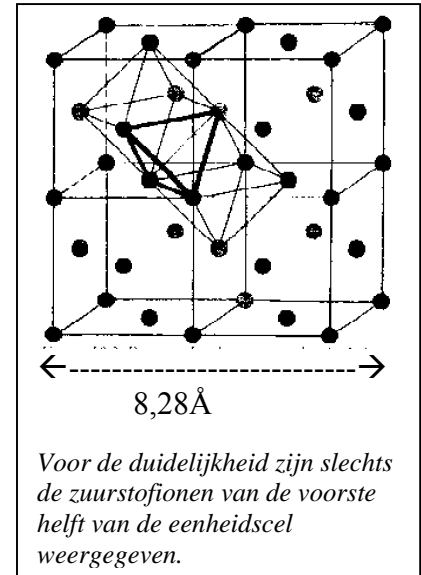


Het lithium verdwijnt als ion in de elektrolyt en wordt aan de andere elektrode opgenomen als metallisch lithium.

De gemeten spanning na opladen is 4,0 Volt.

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

ligand	O^{2-}		S^{2-}	
	Δ_0, cm^{-1}	P, cm^{-1}	Δ_0, cm^{-1}	P, cm^{-1}
Mn^{3+}	36.000	28.000	21.000	28.000
Mn^{4+}	41.000	30.500	24.000	30.500



3-1 Kristallijne vaste stoffen (14 punten totaal)

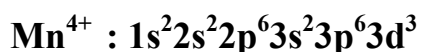
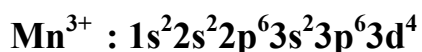
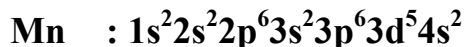
- a) (1 punt) Hoe wordt een kubisch dichtste bolstapeling (CCP) nog meer aangegeven?

HCP

- b) (1 punt) Er zijn nog veel tetraëderholtes en octaëderholtes onbezet. Waarom worden deze niet opgevuld met lithiumionen en/of mangaanionen?

De lading staat niet toe om deze posities te bezetten.

- c) (1+1+1 punten) Geef voor elk van de volgende oxidatietoestanden van *mangaan* de elektronenconfiguratie: Mn , Mn^{3+} , Mn^{4+} .



- d) (2 punten) Bereken op basis van de dichtste bolstapeling de ionstraal van O^{2-} met de gegevens uit de figuur.

$$1/8 \times \sqrt{(2 \times (8,28))^2} = 1,46 \text{ \AA}$$

- e) (1+1+1 punten) Wat is de coördinatie van Li^+ ? (geef het **aantal buuratomen**, het **type buuratom** en bereken de **afstand tot die buuratomen**)?

aantal buuratomen : 4

type buuratom : O^{2-}

afstand tot die buuratomen : $1,79 \text{ \AA} \left(\frac{1}{2} \times \sqrt{(3 \times (\frac{1}{4} \times 8,28))^2} \right)$

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

Molmassa=180,815 g/mol.

Dichtheid= $180,815 \times 1,66053873 \times 10^{-27} / (4,14 \times 10^{-10})^3 = 4231 \text{ kg/m}^3$

Dichtheid = 4,23 g/cm³

- g) (2 punten) Laat door berekening zien dat de coördinatie van de lithium- en mangaanionen al dan niet kloppen met de regels voor de *kritische ionstraalverhouding*.

Lithium: $0,59/1,46=0,404 \rightarrow$ ligt tussen 0,255 en 0,414 dus naar tetraëder

Mn^{3+} : $0,63/1,46=0,418 \rightarrow$ ligt tussen 0,414 en 0,732 dus naar oktaëder

Mn^{4+} : $0,61/1,46=0,432 \rightarrow$ ligt tussen 0,414 en 0,732 dus naar oktaëder

Klopt dus met de kritische ionstraalverhouding

3-2 Elektrochemie (14 punten totaal)

h) (2 punten) Geef de optredende redoxreacties van reactie (1).



i) (2 punten) Zou reactie (1) spontaan zijn of niet? Geef een verklaring voor uw antwoord.

Nee, reactie is niet spontaan – er moet opgeladen worden, dus energie toegevoerd worden aan het systeem.

j) (2 punten) Geef de vergelijking of relatie tussen de standaard Gibbs vrije reactie-energie ΔG_r^0 en de standaard celpotentiala E_{cel}^0 .

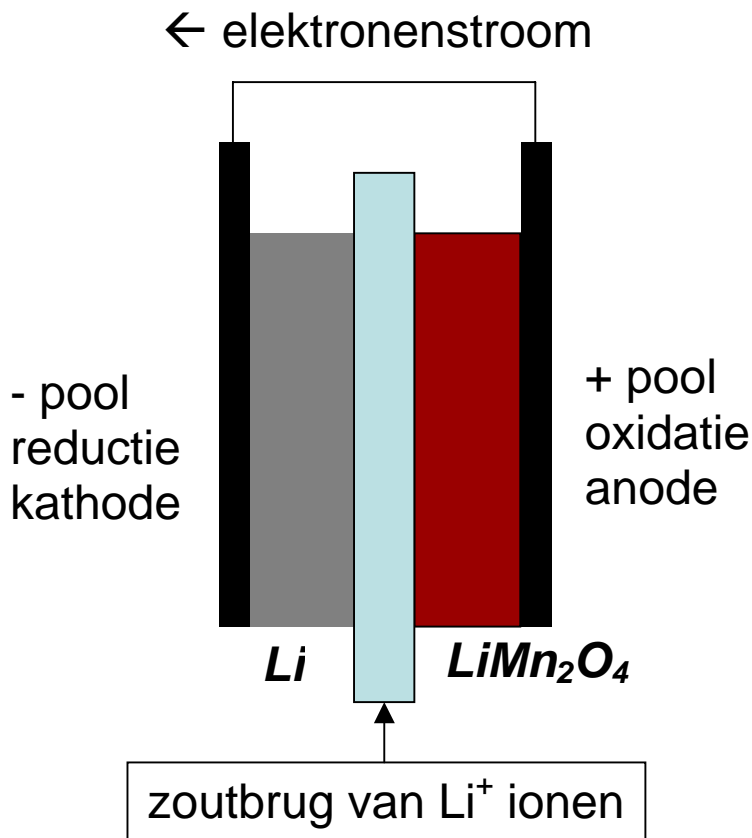
$$\Delta G_r^0 = nFE_{cel}^0.$$

k) (2 punten) Bepaal E_{cel}^0 en bereken ΔG_r^0 voor reactie (1) bij 298 K.

$$E_{cel}^0 = 4,0 \text{ V}$$

$$\Delta G_r^0 = 1 \times 96485 \times E_{cel}^0 = 3,9 \times 10^5 \text{ kJ/mol}$$

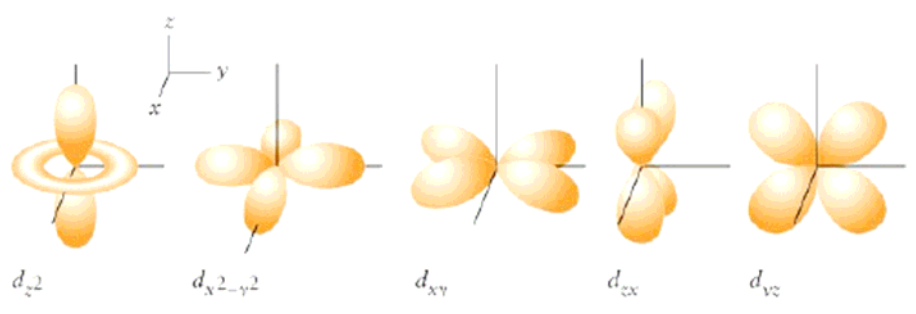
l) (4 punten) Schets de elektrochemische cel en geef voor het **opladen** aan:
welke elektrode de *anode* en welke de *kathode* is
welke de *pluspool* en *minpool* is
waar de *oxidatie* en *reductie* plaatsvinden
hoe de *elektronenstroom* loopt.



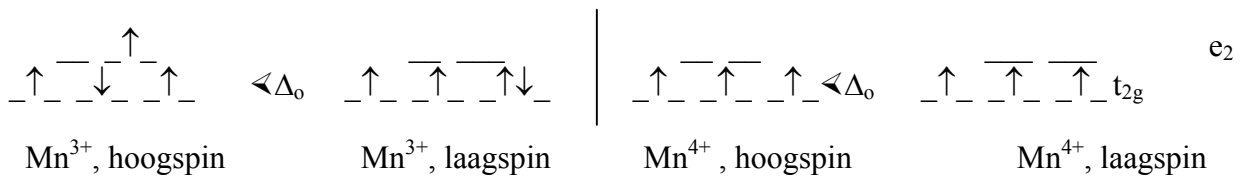
m) (2 punten) Waarom kan water niet gebruikt worden als medium voor de elektrolyt?
Water zou ontleden bij de potentiala van 4,0 Volt.

3-3 Kristalveldtheorie (12 punten totaal)

n) (2 punten) Schets de vijf *d*-banen elk in een afzonderlijk figuur.



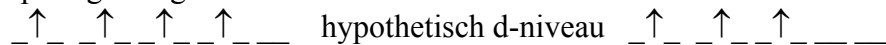
o) (3 punten) Geef de *elektronenbezetting* van de *d*-banen weer voor Mn^{3+} en Mn^{4+} voor zowel een *hoog*- als een *laagspintoestand*.



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

Δ_o = kristalveldstabilisatie-energie

P = spinparingsenergie



Mn^{3+} hoogspin: $[1 \times 3/5 \times 36.000 - 3 \times 2/5 \times 36.000 + 0 \times 28.000] - 0 \times 28.000 = -21.600 \text{ cm}^{-1}$

Mn^{3+} laagspin: $[0 \times 3/5 \times 36.000 - 4 \times 2/5 \times 36.000 + 1 \times 28.000] - 0 \times 28.000 = -29.600 \text{ cm}^{-1}$

Mn^{4+} hoogspin: $[0 \times 3/5 \times 36.000 - 3 \times 2/5 \times 36.000 + 0 \times 30.500] - 0 \times 30.500 = -43.200 \text{ cm}^{-1}$

Mn^{4+} laagspin: $[0 \times 3/5 \times 36.000 - 3 \times 2/5 \times 36.000 + 0 \times 30.500] - 0 \times 30.500 = -43.200 \text{ cm}^{-1}$

Mn^{3+} wordt dus laagspin aangezien deze spinsituatie een lagere energie heeft.

Bij Mn^{4+} is er geen verschil aangezien de drie elektronen altijd in dezelfde orbitalen zitten hoog- dan wel laagspin.

- q) (1 punt) Hoe verklaar je het verschil tussen $\Delta_o(\text{Mn}^{3+})$ en $\Delta_o(\text{Mn}^{4+})$?
 Ten gevolge van de hogere lading van Mn^{4+} worden de liganden sterker aangetrokken naar het metaalion, daardoor veroorzaken zij een grotere opsplitsing van de d-banen met als gevolg een grotere Δ -waarde.
- r) (2 punten) Wat zal er gebeuren met de spintoestanden van Mn^{3+} en Mn^{4+} als in plaats van O^{2-} , S^{2-} wordt gebruikt. Geef een verklaring.

Mn^{3+} hoogspin: $[1 \times 3/5 \times 21.000 - 3 \times 2/5 \times 21.000 + 0 \times 28.000] - 0 \times 28.000 = -12.600 \text{ cm}^{-1}$

Mn^{3+} laagspin: $[0 \times 3/5 \times 21.000 - 4 \times 2/5 \times 21.000 + 1 \times 28.000] - 0 \times 28.000 = -5.600 \text{ cm}^{-1}$

M.a.w. Mn^{3+} wordt hoogspin, aangezien hier een lagere energie heerst.

Mn^{4+} hoogspin: $[0 \times 3/5 \times 24.000 - 3 \times 2/5 \times 24.000 + 0 \times 30.500] - 0 \times 30.500 = -28.800 \text{ cm}^{-1}$

Mn^{4+} laagspin: $[0 \times 3/5 \times 24.000 - 3 \times 2/5 \times 24.000 + 0 \times 30.500] - 0 \times 30.500 = -28.800 \text{ cm}^{-1}$

Er verandert niets aan de spintoestanden.

Einde