

Hertentamen Chemie en Toepassing van Overgangsmetalen
Deel II (14-07-2009)

Schrijf duidelijk je naam en studentnummer op

Tentamenduur: 3 uur

Totale punten: 40

1. De volgende vragen betreffen de metalen in groep IVb en hun verbindingen: (20p)

- a) In het periodieke systeem ter elementen, neemt de atoomstraal flink toe van boven naar beneden. Maar het is niet het geval voor Zr en Hf (zie extra informatie onder). Hoe verklaar je dit? (1p)
- b) Het groep IVb metalen worden in de industrie gewonnen uit zijn oxidische ertsen (MO_2) met behulp van het **Kroll proces**. Beschrijf, in het kort, dit proces en schrijf de relevante chemische reacties op. (2p)
- c) De gewonen metalen door het **Kroll proces** worden vaak verontreinigd door, bijv., C, N, O. Zuivere metalen worden verkregen via het **van Arkel** en **de Boer** proces (jodide proces). Beschrijf kort hoe dit proces in zijn werk gaat en schrijf de relevante chemische reacties op. (2p)

- d) Het zirconia (ZrO_2) heeft meerdere kristalvormen. Onder hoge druk vertoont het zirconia een kubische structuur. Uit het röntgen poederdiffractie diagram vindt men de volgende diffractie lijnen:

2 θ	31,32	36,32	52,31	62,24	65,34	77,12	85,57	88,36	99,53	108,14
------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------

Wat is het roostertype van het kubische zirconia? Bereken de cel assen ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). (2p)

- e) $BaZrO_3$, $SrZrO_3$ en $CaZrO_3$ kristalliseren alle met de perovskiet structuur. Welke van deze vertonen vermoedelijk afwijking van kubische symmetrie? Licht uw antwoord toe. (2p)
Gegevens van ionenstralen: $r_{Ba^{2+}} = 1.61$, $r_{Sr^{2+}} = 1.44$, $r_{Ca^{2+}} = 1.34$, $r_{Zr^{4+}} = 0.72$ en $r_{O^{2-}} = 1.40 \text{ (\AA)}$
- f) Het rutiel (TiO_2) is de belangrijkste natuurlijke vorm van titaandioxide, en wordt hoofdzakelijk gebruikt als wit pigment (titaandioxidewit). Het heeft een tetragonale cel (**$a=4.594$ and $c=2.959 \text{ \AA}$**) met de volgende atoomcoördinaten: Ti (0, 0, 0), (0,5, 0,5, 0,5); O ($x, x, 0$), ($\bar{x}, \bar{x}, 0$), (0,5+x, 0,5-x, 0,5), (0,5-x, 0,5+x, 0,5) met **$x=0,3$** .
Tekenen schematisch de structuur van het rutiel. Welke coördinatiegetallen hebben het titaan en de zuurstof? Wat is het roostertype? (3p)
- g) Het stoichiometrische rutiel is een wit isolator. Als rutiel een beetje gereduceerd wordt, krijgt men een blauwe stof (TiO_{2-x}) die halfgeleider is. Hoe verklaar je dat? Is het gereduceerde rutiel een n-type of p-type halfgeleider? (2p)
- h) Uit de dichtheidsmeting vindt men de volgende waarde: $\rho=4,079 \text{ g/cm}^3$ van een gereduceerd sample. Bereken de zuurstofstoichiometrie (x) voor deze stof (TiO_{2-x}). (2p)
Gegevens: de atoomgewichten zijn **47.90** (Ti) en **16.00** (O); de constante van Avogadro $N_A=6.022 \times 10^{23}$.
Gebruik, bij de berekening, de cel constanten in vraag f.

- i) In tegenstelling met rutiel vertoont het zirconia (ZrO_2) geen variabele oxidatietoestand. Als men het zirconia (ZrO_2) doteert met Ca^{2+} , wat gebeurt er in de rooster? schrijf de chemische formule voor zulke substitutie op. (2p)
- j) Bij hoge temperatuur, vertonen de zuurstofvacatures in het zirconia een hoge mobiliteit. Voor welke toepassingen kan het ZrO_2 worden gebruikt? Kort beschrijf hoe zulks in zijn werk gaat. (2p)

2. Beantwoord de volgende vragen (6p)

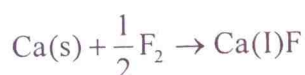
- a) Welke van deze drie verbindingen, NaCl , CaO en ZrO_2 , heeft het hoogste smeltpunt? **Verklaar** (2p)
- b) Voorspel welke van de volgende verbindingen slecht oplosbaar is: Li_3PO_4 , Na_3PO_4 en K_3PO_4 . **Licht je antwoord toe** (2p)
- c) Rangschik de vluchtigheid van ZrO_2 en ZrCl_4 en ZrI_4 . **Argumenteer uw antwoord** (2p)

3. Verbindingen van overgangsmetalen vertonen vaak interessante fysische eigenschappen. (8p)

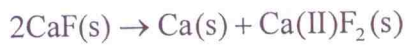
- a) Leg uit waarom TiO een metallische geleider is en NiO praktisch geen elektrische geleiding vertoont. Teken (schematisch) de geleiding van deze verbindingen als functie van temperatuur. (2p)
- b) Het elektrische geleidingsvermogen van NiO neemt aanzienlijk toe als men het NiO met een beetje Li_2O verontreinigt. Hoe verklaar je dit? Hoe verandert de waardigheid van het nikkel in $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$? Schrijf de formule op. (2p)
- c) Spinellen die ijzer ionen bevatten worden als ferrieten genoemd (bijv. Fe_3O_4). Ferrieten vertonen vaak het zogenaamde ferrimagnetisme. Wat is het ferrimagnetisme? Hoe ontstaat het in de spinelstructuur? (2p)
- d) Bereken de magnetische spins van het ferriet VFe_2O_4 in de volgende gevallen: i) normale spinel en ii) omgekeerde spinel. Uit de magnetische meting vindt men 1,1 spins per eenheidformule. Is het VFe_2O_4 een normaal of een omgekeerd spinel? (stel dat de oxidatietoestand van V +3 is en de ijzerionen in *high-spin* toestand zich bevinden) (2p)

4. Laat, met behulp van Born-Haber cyclus, zien: (6p)

- a) De vormingsenthalpie van de hypothetische stof “ CaF ” uit de corresponderende elementen is negatief: (3p).



b) Toch is het CaF niet stabiel ten aanzien van de volgende reactie: (3p)



Gegevens:

Sublimatie-energie (Ca): 178 kJ/mol

Dissociatie-energie (F₂): 159 kJ/mol

Ionisatie-energie (Ca): 590 kJ/mol (1st) 1145 kJ/mol (2^{de})

Elektronenaffiniteid (F): -328 kJ/mol

Stel dat het CaF de keukenzoutstructuur heeft. De Madelung constanten (A) voor CaF en CaF₂ zijn resp. 1.748 en 2.519. Voor roosterenergie berekening gebruik de volgende formule:

$$U_L = -1389 \cdot A \frac{z^+ \cdot z^-}{r_0} \left(1 - \frac{0.345}{r_0}\right) \text{ (kJ/mol)}, \text{ waarin } r_0 = r_{\text{Ca}^{2+}\text{-F}^-} \text{ (Å)}. \text{ Neem } r_0 = 2.36 \text{ Å in beide}$$

structuren.

Extra informatie:

v⁺³

5C

			Ti 1.47
Rb 2.50	Sr 2.15	Y 1.82	Zr 1.60
Cs 2.72	Ba 2.24	Lantha- niden	Hf 1.59

Fig. 1 De ligging van de groep IVb metalen in het periodieke systeem.

Fig.2 De 3-d metalen in het periodieke systeem

v⁺² *v⁺¹*

3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B		
Sc	Ti	V ^o	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn

scp26 *d26*