

Tentamen CTO deel II (30-06-2010)

Vergeet niet je naam en studentnummer

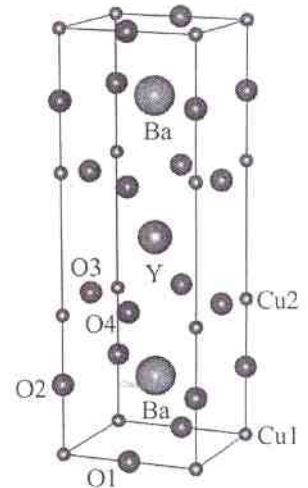
Schrijf duidelijk je antwoorden (niet leesbaar=onvoldoende)

Tentamenduur: 3 uur

Totale punten: 38

1. De volgende vragen betreffen de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (16p)

- a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is de eerste supergeleider met de kritische temperatuur boven het kookpunt van de stikstof ($T_c=93\text{ K}$). In de afbeelding hiernaast zie je de structuur (de eenheidcel) van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Hoeveel formule-eenheden bevat de cel? Klopt dit met de stoichiometrie van deze verbinding. (2p)
- b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ wordt vaak genoemd als zuurstofdeficiënt perovskiet. Waarom zegt men dat? Waar zie je het verschil tussen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en het gewone perovskiet ABX_3 ? (2p)
- c) Wat is het roostertype van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$? Wat zijn de coördinatiegetallen van Cu1, Cu2, Y en Ba? Kloppen deze met de coördinatiegetallen van A- en B-kation van het perovskiet? (2p)
- d) Het $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ kristalliseert in een *orthorhombische* structuur. Uit de röntgen poederdiffractie, $\lambda=1.5418\text{ \AA}$, vindt men de volgende lijnen met de corresponderende Miller indices:



2θ	15.15	22.87	23.26	24.12	24.49	32.81
h,k,l	(0 0 2)	(0 1 0)	(1 0 0)	(0 1 1)	(1 0 1)	(1 1 0)

Bereken de cel assen a , b en c van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. (2p)

- e) Bij hoge temperatuur ($>800\text{ }^\circ\text{C}$) is $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ stabiel. Deze verbinding ontstaat omdat O1 atomen afwezig zijn (zie de afbeelding in 1a). Het heeft een tetragonale structuur. Kan men de verandering van de structuur, d.w.z. orthorhombisch $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 \rightarrow$ tetagonaal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, uit de röntgen poederdiffractie zien? Zo ja, welke van de bovenstaande diffractielijnen veranderen (zie tabel in 1e)? (2p)
- f) Door de zorgvuldige controle van de partiële zuurstofdruk kan men de reeks van verbindingen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ met $0 \leq \delta \leq 1$ krijgen. Een orthorhombisch $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ heeft cel assen: $a=3.833\text{ \AA}$, $b=3.871\text{ \AA}$ en $c=11.742\text{ \AA}$. Uit de dichtheidmeting vindt men de volgende waarde: $\rho=6.273\text{ g/cm}^3$. Bereken de δ -waarde van deze verbinding. Neem bij de berekening de Avogadroconstante $N_A=6.022 \times 10^{23}$. De atoomgewichten van Y, Ba, Cu en O zijn resp. 88.91, 137.34, 63.54 en 16.00. (2p)
- g) De c -as van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is ongeveer drie keer groter dan de a - of b -as door de ordening van Y en Ba (zie de afbeelding in 1a), n.l. $c \approx 3a \approx 3b$. Als Y door La wordt vervangen, dan lijkt het in de röntgendiffractie dat de c -as van $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ongeveer dezelfde is als de a - of b -as, n.l. $c \approx a \approx b$. Hoe verklaar je het? (2p)

Gegevens:

Het verstrooiingsvermogen (vormfactor):

$$f_{\text{La}} = 20.58, f_{\text{Ba}} = 20.34, f_{\text{Cu}} = 13.34 \text{ en } f_{\text{O}} = 3.04$$

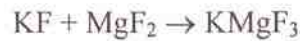
- h) Als men het $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ synthetiseert, wordt BaCO_3 of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gebruikt als bron van BaO door thermische ontleding. Welke verbinding, BaCO_3 of $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ontleedt gemakkelijk door verhitting? Argumenteer je antwoord. (2p)

2. De volgende vragen betreffen de overgangsmetalen en hun verbindingen. (16p)

- a) In vergelijking met de oxiden van aardalkalimetalen (bijv. MgO of CaO), vertonen de oxiden van 3d-metalen vaak hoge concentratie van defecten (bijv. TiO, FeO, NiO...). Leeg uit hoe dit zo is. Noem de vermoedelijke structuurdefecten in beide groepen van verbindingen. (2p)
- b) Het rutiel (TiO_2) is een isolator en het titaanmonoxide (TiO, NaCl-structuur) is een metallische geleider. Hoe verklaar je het verschil in elektrische geleiding tussen TiO_2 en TiO? Teken (schematisch) de elektrische geleiding (ρ) van deze stoffen als functie van de temperatuur (T). (2p)
- c) Het zirconia (ZrO_2 , fluorietstructuur) vertoont geen variabele oxidatietoestand. Als men het zirconia (ZrO_2) doteert met Ca^{2+} , wat gebeurt er in het kristalrooster? Schrijf de chemische formule voor zulke substitutie op. (2p)
- d) 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)
- e) Sommige 3-d metaaldioxiden MO_2 vertonen hoge concentratie van anionvacatures. Voorbeelden zijn TiO_{2-x} ($x \approx 0.1$) en VO_{2-x} ($x \approx 0.2$)... Kunnen deze stoffen ook gebruikt worden als vastestof-elektrolyt voor zuurstofion? Licht je antwoord toe. (2p)
- f) Spinellen die ijzer ionen bevatten worden ferrieten genoemd. Ferrieten zijn meestal omgekeerde spinellen. Wat is het verschil van de ionenverdeling tussen het normale (bijv. MgAl_2O_4) en het omgekeerde (bijv. Fe_3O_4) spinel? Hoe verklaar je dat? (2p)
- g) Ferrieten vertonen vaak het zogenaamde ferrimagnetisme. Wat is het ferrimagnetisme? Hoe ontstaat het in de spinelstructuur? (2p)
- h) Bereken de netto magnetische spin van het ferriet $\text{Ni}(\text{II})\text{Fe}_2\text{O}_4$ in de volgende gevallen: i) normaal spinel en ii) omgekeerd spinel. Uit de magnetische meting vindt men 2,1 spin per eenheidformule. Is het NiFe_2O_4 een normaal of een omgekeerd spinel? (2p)

3. Als men het KF (NaCl structuur) met het MgF_2 (TiO_2 -structuur) laat reageren, ontstaat er het perovskiet (KMgF_3). (6p)

a) Leid af, met behulp van de Born-Haber cyclus, de reactie enthalpie (ΔH_f^0) van de reactie:



Verklaar met de structuurinformatie waarom ΔH_f^0 negatief moet zijn. (3p)

b) Bereken, met behulp van de onderstaande gegevens, de reactie enthalpie (ΔH_f^0) van de bovenstaande reactie. (3p)

$$\text{Roosterenergie: } U_L = -1389 A \frac{z^+ z^-}{r_0} \left(1 - \frac{0.345}{r_0}\right) \quad (\text{kJ/mol})$$

	Madelungconstante (A)	r_0 (Å)	$z^+ \cdot z^-$
KF	1.748	2.93	1
MgF_2	2.519	2.05	2
KMgF_3	12.378	3.97	1

Extra info:

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
K 2.35	Ca 1.97	Sc 1.64	Ti 1.47	V 1.35	Cr 1.29	Mn 1.37	Fe 1.26	Co 1.25	Ni 1.25	Cu 1.28	Zn 1.37
Rb 2.50	Sr 2.15	Y 1.82	Zr 1.60	Nb 1.47	Mo 1.40	Te 1.35	Ru 1.34	Rh 1.34	Pd 1.37	Ag 1.44	Cd 1.52
Cs 2.72	Ba 2.24	La 1.88	Hf 1.59	Ta 1.47	W 1.41	Re 1.37	Os 1.35	Ir 1.36	Pt 1.39	Au 1.44	Hg 1.55

Fig.1 Deel van de metalen in het periodieke systeem