

Tentamen CTO deel II (24-06-2011)

Vergeet niet je naam en studentnummer

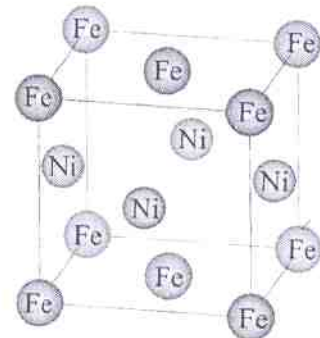
Schrijf duidelijk je antwoorden (*niet leesbaar=onvoldoende*)

Tentamenduur: 3 uur

Totale punten: 40

1. De volgende vragen betreffen het metaal ijzer en zijn verbindingen. (20p)

- a) IJzer is het belangrijkste metaal dat men gebruikt. Het wordt gewonnen uit zijn oxidische ertsen door koolstofreductie. Raadpleeg het Ellingham diagram (zie hier onder) en schat de minimumtemperatuur voor de reductie van FeO met koolstof (C). Wat is de reactievergelijking bij deze temperatuur? (2p)
- b) Bij kamertemperatuur heeft het ijzer (α -Fe) een I-gecentreerde kubische rooster met de cel as $a=2.886 \text{ \AA}$. Als het α -Fe wordt bestudeerd met de röntgen poederdiffractie ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$), waar vindt men de eerste drie diffractie lijnen (2θ -waard)? Wat zijn de Miller indices voor deze lijnen? (2p)
- c) Boven $906 \text{ }^\circ\text{C}$, gaat het α -ijzer naar een andere kubische modificatie (γ -Fe). Uit röntgen poederdiffractie vindt men de volgende lijnen: 45.82, 53.42, 78.94, 96.39, 102.26... (2θ). Welk roostertype heeft de γ -vorm? Bereken de cel as van het γ -Fe ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). (2p)
- d) IJzer vormt met nikkel allerlei legeringen. Een van die heeft een pseudo-kubische structuur (zie de tekening hier naast). Hoeveel Fe en Ni atomen per cel? Wat is het roostertype van deze legering? (2p)
- e) Het wustiet (FeO) is een eenvoudig ijzeroxide en heeft de keukenzoutstructuur. Deze stof vertoont vaak een laag ijzergehalte met de formule Fe_{1-x}O . Schrijf de chemische formule om de waardigheid van ijzerionen aan te tonen. Uit de dichtheidmeting vertoont een monster met de celconstante $a=4,312 \text{ \AA}$ de volgende waarde: $\rho=5.813 \text{ g/cm}^3$. Bereken de defectconcentratie van kation x . (2p)
(Avogadro's getal is $N=6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. De atoomgewichten van Fe en O zijn resp. 55.85 en 16.00.)
- f) Het wustiet is een halfgeleider. Maar het vanadium monoxide (VO), dat dezelfde structuur als het wustiet bezit, is een metallische geleider. Hoe verklaart u het verschil in elektrische geleiding tussen VO en FeO? Teken (schematisch) de elektrische geleiding van beide stoffen als functie van de temperatuur. (2p)
- g) Als men het wustiet (FeO) met CaO of SrO laat reageren, ontstaan er de perovskieten CaFeO_3 en SrFeO_3 . Teken (schematisch) de structuur van het perovskiet. Wat zijn de coördinatiegetallen van Ca/Sr en Fe-kation? Een van deze perovskieten vertoont de afwijking van kubische symmetrie. Welke verbinding is het? Licht je antwoord toe. (3p)



$$r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44, r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.34, r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72, r_{\text{Fe}^{4+}} = 0.59 \text{ en } r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ (\AA)}$$

- h) De reactie tussen FeO en MgO resulteert niet meer in het perovskiet “MgFeO₃”. In plaats daarvan krijgt men een verbinding met de formule MgFe₂O₄ (het magnesioferriet). Hoe verklaar je dit (zie ionenstaal van Mg in vraag 1g)? (1p)
- i) Het MgFe₂O₄ heeft de spinelstructuur. Wat is het verschil van de ionenverdeling van Mg²⁺ en Fe³⁺ in een normaal en een omgekeerd spinel? Schrijf de relevante chemische formule op. (2p)
- j) De ferrieten met de spinelstructuur vertonen vaak ferri-magnetische eigenschappen. Hoe komt dat? Uit de experimentele meting vindt men dat het MgFe₂O₄ 2 spins per formule-eenheid bezit. Redeneer deze waarde en schrijf de juiste chemische formule (stel dat Fe³⁺ ion in high-spin toestand zich bevindt). (2p)
2. Alle vaste stoffen bevatten min of meer defecten boven het absolute nulpunt. (6p)
- a) Leg uit, met het thermodynamische argument, waarom de kristallen altijd defecten bezitten. (2p)
- b) Welk van de volgende verbindingen: Sc₂O₃ en Ti₂O₃, bevat waarschijnlijk een hoge concentratie van defecten? Beschrijf de mogelijke defecten in deze verbindingen en licht uw antwoord toe. (2p)
- c) Het hafnia (HfO₂) vertoont Schottky-defect. Bij hoge temperatuur, de zuurstofvacatures hebben een lage migratie-energie. Voor welke toepassingen kan het HfO₂ worden gebruikt? Voor praktisch gebruik als vaste-stof elektrolyt wordt het hafnia gedoteerd met andere ionen. Welke ionen zijn geschikt voor een dergelijk toedeling? (2p)
3. Beantwoord de volgende vragen. (6p)
- a) Voor de synthese van hoog smeltende vaste stoffen worden de natriumhalogeniden, bijv. NaF, NaCl, NaBr en NaI, soms gebruikt als flux. Welke verbinding heeft het laagste smeltpunt? Licht je antwoord toe. (2p)
- b) Het thermisch instabiele PbO₂ kan gemaakt worden door oxidatie van PbO in een gesmolten MClO₄ (M=Li, Na en K). Daarna wordt het overschot van metaalperchloraat verwijderd door wassen met water. Welke M zal je kiezen zodat het aantal wassingen minimaal is? Argumenteer je antwoord. (2p)
- c) De roosterenergie van typische ionenverbindingen bedraagt van honderden tot duizenden kJ/mol. Daardoor hebben ze hoge smeltpunt en kookpunt. Maar sommige ionachtige verbindingen, b.v. TiCl₄, TaCl₅ of OsO₄, zijn vluchtig. Geef een verklaring hiervan. (De coördinatiegetallen van Ti, Ta en Os zijn resp. 4, 6 en 4. In TaCl₅ worden twee TaCl₆ octaëders gekoppeld via rib.) (2p)
4. De tweede elektronenaffiniteit van zuurstof, d.w.z. de reactie $O^- + e \rightarrow O^{2-}$, is sterk positief (zie de onderstaande gegevens). Toch bestaan de stabiele oxiden van aardalkalimetalen als M(II)O in plaats van M(II)O₂ behalve M=Ba. (8p)
- a) Hoe verklaar je dit? (2p)
- b) Laat, met behulp van Born-Haber cyclus, zien: de vormingsenthalpie van de hypothetische stof “Mg(II)O₂” uit de elementen, $Mg(s) + O_2 \rightarrow MgO_2$, negatief is (3p):
- c) Maar het MgO₂ is niet stabiel ten aanzien van de volgende reactie (3p):

Extra informatie:

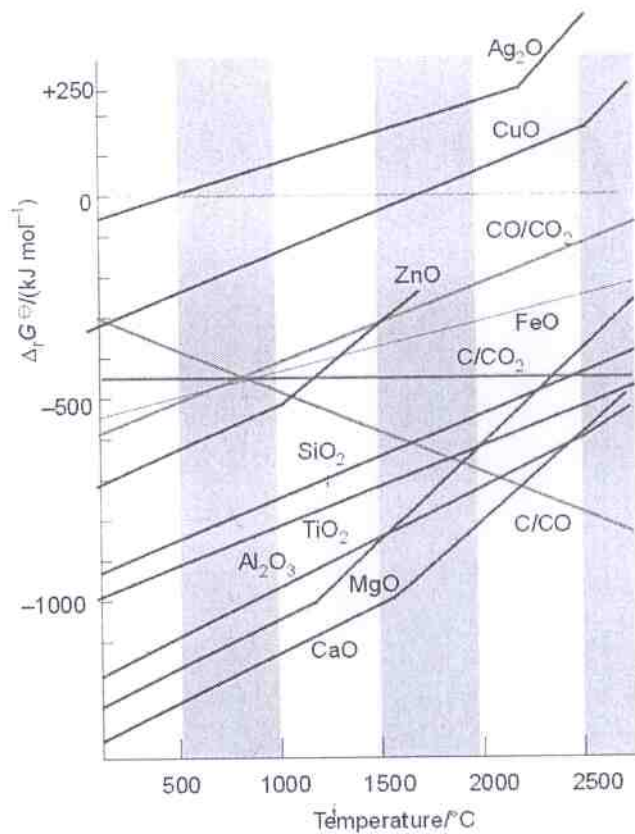


Fig. 1 Het Ellingham diagram.

$V^{2+} \quad 3$
 $Fe^{2+} \quad 6$

AB_2X_3

~~at~~ ~~st.~~

$AB_2X_3 \quad O_4$

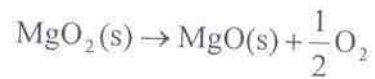
Periodic Table of Elements

1A	1	H	1A	2	He	0													
	2	Li	Be																
	3	Na	Mg	III B	IV B	V B													
	4	K	Ca	Sc	Ti	Y	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	5	Rb	Sr	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	6	Cs	Ba	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110								
	7	Fr	Ra																

* Lanthanide Series
+ Actinide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U											

Fig.2 Het periodieke systeem



Gegevens:

Sublimatie-energie ΔH_S (Mg)	:	131 kJ/mol	
Ionisatie-energie ΔH_I (Mg)	:	737 kJ/mol (1 st)	1450 kJ/mol (2 ^{de})
Dissociatie-energie ΔH_D (O ₂)	:	494 kJ/mol	
Elektronenaffiniteit ΔH_A (O)	:	-141 kJ/mol (1 st)	798 kJ/mol (2 ^{de})

Stel dat de MgO₂ en MgO resp. de fluoride- en keukenzoutstructuur hebben. De Madelung constanten (A) voor MgO₂ en MgO zijn resp. **2.519** en **1.748**. Voor roosterenergie

berekening gebruik de volgende formule: $U_L = -1389 \cdot A \frac{z^+ \cdot z^-}{r_0} \left(1 - \frac{0.345}{r_0}\right)$ (kJ/mol),

waarin $r_0 = r_{\text{Mg-O}}$ (Å). Neem $r_0 = 2.12$ Å in beide structuren.