

Tentamen Chemie en Toepassing van Overgangsmetalen  
Deel II (04-07-2012)

*Vergeet niet je naam en studentnummer*

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

*Tentamenduur: 3 uur*

*Totale punten: 40*

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

- a) In de industrie worden de metalen Ti, Zr en Hf gewonnen uit hun oxidische ertsen ( $MO_2$ ) volgens het **Kroll proces**. Beschrijf kort hoe dit proces werkelijk gaat. **Schrijf ook** de relevante chemische reacties op. (2p)
- b) In het periodieke systeem der elementen, neemt de atoomstraal flink toe van boven naar beneden. Dit is het geval van Ti (1.47 Å) naar Zr (1.60 Å). Maar de atoomstraal van Hf (1.59 Å) is iets kleiner dan die van Zr (zie extra informatie hieronder). Hoe verklaar je dit? (1p)
- c) De ionenstraal van de groep IVb metalen varieert met dezelfde trend, n.l.  $r_{Ti^{4+}}=0.61$  Å,  $r_{Zr^{4+}}=0.72$  Å en  $r_{Hf^{4+}}=0.71$  Å. Zulke verandering beïnvloedt de kristalstructuur van metaaloxiden.  $TiO_2$  heeft de rutielstructuur;  $ZrO_2$  en  $HfO_2$  hebben de fluoriet-structuur. Wat zijn de coördinatiegetallen van de metaalionen in deze structuren? Klopt het met de ionenstraal? (2p)
- d) Als de metaalionen in het  $ZrO_2$  en het  $HfO_2$  gedeeltelijk worden vervangen door  $Ca^{2+}$ , ontstaan er dan zuurstofvacatures welke mobile zijn bij hoge temperatuur. Tot welke toepassingen kan deze eigenschap leiden? Geef een concreet voorbeeld en beschrijf hoe het in zijn werk gaat. (2p)
- e) Een Ca-gedoteerd  $HfO_2$  heeft de kubische structuur ( $CaF_2$ -type) met de cel as  $a=5,167$  Å. Uit de meting van de dichtheid vindt men de volgende waarde:  $\rho=9,392$  g/cm<sup>3</sup>. Bereken de chemische formule van deze gedoteerde verbinding. Neem bij de berekening  $N=6,022 \times 10^{23}$ . De atoomgewichten van Hf, Ca en O zijn resp. 178,49, 40,08 en 16,00. (2p)
- f) Het  $HfO_2$  reageert met BaO (keukenzout structuur) tot het perovskiet  $BaHfO_3$ . Teken deze structuur. Welke coördinatiegetallen hebben het hafnium en het barium? Wat is het roostertype? (2p)
- g) Het  $BaHfO_3$  kristalliseert in een kubische structuur. Uit de röntgen poederdiffractie vindt men de volgende lijnen:

20	21,29	30,28	37,31	43,35	48,78	53,79	62,98	67,29
----	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Bereken de cel as  $a$  van  $BaHfO_3$  ( $\lambda=1.5418$  Å). Geef de Miller indices voor de **eerste vijf** diffractie lijnen. (2p)

- h) Het  $BaZrO_3$  is ook kubisch met de cel constant  $a=4.197$  Å. In deze perovskiet structuur raken de kationen en anionen elkaar aan. Stel dat de ionenstraal van  $O^{2-}$  1,40 Å is, bereken de ionenstraal voor  $Zr^{4+}$  en  $Ba^{2+}$ . Bereken vervolgens de tolerantiefactor ( $t$ ) voor  $BaZrO_3$ . Klopt de  $t$ -waarde met de waargenomen kubische structuur? (3p)

- i) In tegenstelling tot  $\text{BaZrO}_3$  of  $\text{BaHfO}_3$ , is  $\text{BaTiO}_3$  een tetragonale perovskiet bij kamertemperatuur ( $a=b=3.995 \text{ \AA}$  and  $c=4.035 \text{ \AA}$ ). Boven  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  verandert de structuur van tetragonaal naar kubisch ( $a=3.996 \text{ \AA}$ ). Kan men een dergelijke structuurverandering uit het poederdiffractogram zien? Zo ja, waar zie je het verschil? Geef een concreet voorbeeld. (2p)
- j) Het  $\text{HfO}_2$  is inert met zeer hoog smeltpunt ( $2760 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Voor de synthese van het  $\text{BaHfO}_3$  wordt  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (smeltpunt  $851 \text{ }^\circ\text{C}$ ) gebruikt als flux. Na de reactie wordt de overmaat van de flux verwijderd door wassen met water. Kan men ook het carbonaat van aardalkalimetaal, bijv.  $\text{CaCO}_3$ , als flux gebruiken? **Licht je antwoord toe.** (2p)

2. De volgende vragen betreffen de 3d-elementen en hun verbindingen. (10p)

- a) In vergelijking met de oxiden van aardalkalimetalen (bijv.  $\text{MgO}$  of  $\text{CaO}$ ), vertonen de oxiden van de 3d-metalen vaak hoge concentratie van defecten (bijv.  $\text{TiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ...). Leg uit hoe dit zo is. (1p)
- b) Een vaak voorkomend defect type van 3d metaaloxiden is de anionen vacature. In sommige stoffen, is de vacatureconcentratie vrij hoog (bijv.  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0.1$ ) en  $\text{VO}_{2-x}$  ( $x=0.2$ )...). Kunnen deze stoffen ook gebruikt worden als vaste stof elektrolyt voor zuurstofion? Licht je antwoord toe. (2p)
- c) Veel 3d overgangsmetaaloxiden met de formule **MO** hebben de keukenzoutstructuur maar ze vertonen verschillende fysische eigenschappen. VO is een metallische geleider en NiO vertoont praktisch geen elektrische geleiding. Hoe verklaar je dit. (1p)
- d) Spinellen die ijzer ionen bevatten worden ferrieten genoemd. Ferrieten zijn meestal omgekeerde spinellen. Wat is het verschil van de ionenverdeling tussen het normale (bijv.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) en het omgekeerde (bijv.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) spinel? Hoe verklaar je dat? (2p)
- e) Ferrieten vertonen vaak het zogenaamde ferrimagnetisme. Wat is het ferrimagnetisme? Hoe ontstaat het in de spinelstructuur? (2p)
- f) Bereken de magnetische spins van het ferriet  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  in de volgende gevallen: i) normale spinel en ii) omgekeerd spinel. Uit de magnetische meting vindt men 2,1 spins per eenheidformule. Is het  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  een normaal of een omgekeerd spinel? (2p)

3. Rangschik de volgende verbindingen telkens in afnemende fysische eigenschappen. (6p)

- a) Thermische stabiliteit van  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$  en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . **Argumenteer je antwoord.** (2p)
- b) Oplosbaarheid van  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  en  $\text{LiI}$ . **Licht je antwoord toe.** (2p)
- c) Vluchtigheid van  $\text{TiO}_2$  en  $\text{TiCl}_4$  en  $\text{TiI}_4$ . **Geef een toelichting.** (2p)

4. Als men het KF (NaCl structuur) met het MgF<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>-structuur) laat reageren, ontstaat er het perovskiet (KMgF<sub>3</sub>). (4p)

- a) Leidt, met behulp van de Born-Haber cyclus, de reactie-enthalpie ( $\Delta H_f^0$ ) af (uitgedrukt als de rooster-energie van de betreffende verbindingen) van de reactie:  $\text{KF(s)} + \text{MgF}_2\text{(s)} \rightarrow \text{KMgF}_3\text{(s)}$ . (1p)
- b) Beredeneer, met behulp van de structuurinformatie, waarom de reactie enthalpie ( $\Delta H_f^0$ ) van de bovenstaande reactie *negatief* moet zijn. (1p)
- c) Bereken, met behulp van de onderstaande gegevens, de reactie enthalpie ( $\Delta H_f^0$ ) van de bovenstaande reactie. (2p)

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

	Madelungconstante (A)	$r_0$ (Å)	$z^+ \cdot z^-$
KF	1.747	2.93	1
MgF <sub>2</sub>	2.408	2.05	2
KMgF <sub>3</sub>	12.378	3.973	1

Extra info:

	IA																	VIIIA		
1	1.008 1H																	4.003 2He		
2	6.941 3Li	9.012 4Be											10.81 5B	12.011 6C	14.007 7N	15.999 8O	18.998 9F	20.179 10Ne		
3	22.990 11Na	24.305 12Mg					VIII B								26.98 13Al	28.09 14Si	30.974 15P	32.06 16S	35.453 17Cl	39.948 18Ar
4	39.098 19K	40.08 20Ca	44.96 21Sc	47.88 22Ti	50.94 23V	52.00 24Cr	54.94 25Mn	55.85 26Fe	58.93 27Co	58.69 28Ni	63.546 29Cu	65.38 30Zn	69.72 31Ga	72.59 32Ge	74.92 33As	78.96 34Se	79.904 35Br	83.80 36Kr		
5	85.47 37Rb	87.62 38Sr	88.91 39Y	91.22 40Zr	92.91 41Nb	95.94 42Mo	(98) 43Tc	101.1 44Ru	102.91 45Rh	106.4 46Pd	107.87 47Ag	112.41 48Cd	114.82 49In	118.69 50Sn	121.75 51Sb	127.60 52Te	126.90 53I	131.29 54Xe		
6	132.91 55Cs	137.33 56Ba	138.91 57La	178.49 72Hf	180.95 73Ta	183.85 74W	186.2 75Re	190.2 76Os	197.2 77Ir	195.08 78Pt	196.97 79Au	200.59 80Hg	204.38 81Tl	207.2 82Pb	208.98 83Bi	(244) 84Po	(210) 85At	(222) 86Rn		
7	(223) 87Fr	226.03 88Rd	227.03 89Ac																	

  

Lanthanide Series	140.12 58Ce	140.907 59Pr	144.24 60Nd	(145) 61Pm	150.36 62Sm	151.96 63Eu	157.25 64Gd	158.93 65Tb	162.50 66Dy	164.93 67Ho	167.26 68Er	168.93 69Tm	173.04 70Yb	174.97 71Lu
Actinide Series	232.04 90Th	231.036 91Pa	238.03 92U	237.05 93Np	(244) 94Pu	(243) 95Am	(247) 96Cm	(247) 97Bk	(251) 98Cf	(254) 99Es	(257) 100Fm	(258) 101Md	(259) 102No	(260) 103Lr

Fig. 1 Het periodieke systeem.