

Hertentamen CTO deel II (24-08-2012)

Vergeet niet je naam en studentnummer

Schrijf duidelijk je antwoorden (niet leesbaar=onvoldoende)

Tentamenduur: 3 uur

Totale punten: 40

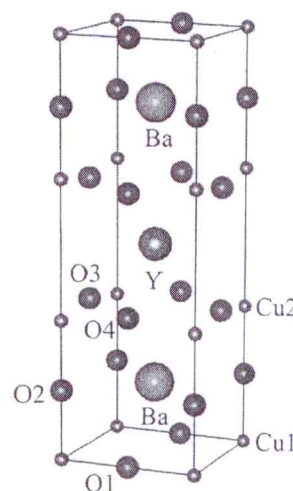
1. De volgende vragen betreffen de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en zijn derivaat. (18p)

- Wat is een supergeleider? Waarom de supergeleiding verschijnsel gebeurt alleen bij lage temperatuur. (2p)
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 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)
- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 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)
- 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)
- 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)

- 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 \rightarrow$ tetragonaal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, uit de röntgen poederdiffractie zien? Zo ja, welke van de bovenstaande diffractielijnen veranderen (zie tabel in 1d)? (2p)
- 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)
- 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, lijkt, vanuit de



Handwritten signature

röntgen poederdiffractie, het $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ een gewoon perovskiet te zijn met $c \approx a \approx b$. Hoe verklaar je het? (2p)

Gegevens het verstrooiingsvermogen (vormfactor):

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

- i) 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. (12p)

- a) Verbindingen van overgangsmetalen vertonen talrijke magnetische eigenschappen zoals para-, ferro-, antiferro- en ferrimagnetisme. Wat zijn de verschillen van de magnetische spins in deze stoffen. Teken (schematisch) de oriëntatie van de magnetische spins. (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) Wanneer men in het rutiel kleine hoeveelheid titaan vervangt met tantaal (Ta), krijgt men de halfgeleider $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$. Hoe verklaar je dit? Is $\text{Ti}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_2$ een p-type of n-type halfgeleider? (2p)
- d) Het zirkonium behoort tot dezelfde groep als Ti (zie het periodiek systeem hieronder). Kan men ook een zirkonia (ZrO_2) halfgeleider maken door dotering met tantaal? Argumenteer je antwoord. (2p)
- e) Het ferriet Fe_3O_4 is een omgekeerd spinel. Wat betekent dit? In welke holten van het kristalrooster liggen de Fe^{2+} en Fe^{3+} ionen? Schrijf de relevante chemische formule op. (2p)
- f) Het Fe_3O_4 vertoont ferrimagnetisme. Als Fe^{2+} geleidelijk wordt vervangen door Zn^{2+} , wat gebeurt er met de magnetische spins? Is ZnFe_2O_4 magnetisch? Licht je antwoord toe. (2p)

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

- a) Thermische stabiliteit van $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$, CaSO_4 en BaSO_4 . **Argumenteer je antwoord.** (2p)
- b) Oplosbaarheid van $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$, $\text{K}_2(\text{PtBr}_6)$ en $\text{K}_2(\text{PtI}_6)$. **Licht je antwoord toe.** (2p)
- c) Vluchtigheid van NaF, MgF_2 en SiF_4 . **Geef een toelichting.** (2p)

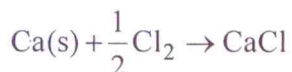
4. De vorming van het calcium kation gaat volgens:



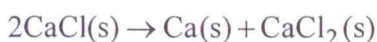
De tweede ionisatie energie is bijna twee keer hoger dan die van de eerste. Toch bestaat alleen het dihalogenide van calcium.

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

- a) De vormingsenthalpie van de hypothetische stof "CaCl" uit de corresponderende elementen is negatief (2p):



- b) Het "CaCl" is niet stabiel ten aanzien van de volgende disproportionele reactie (2p):



Gegevens:

Sublimatie-energie (Ca): **178 kJ/mol**

Dissociatie-energie (Cl₂): **244 kJ/mol**

Elektronenaffiniteid (Cl): **-355 kJ/mol**

Stel dat het "CaCl" en het CaCl₂ de NaCl- en CaF₂-structuur hebben. De Madelung constanten (A) zijn resp. **1.748** ("CaCl") en **2.519** (CaCl₂). Voor de berekening van roosterenergie gebruik de

formule: $U_L = -1389 \cdot A \frac{z^+ \cdot z^-}{r_0} \left(1 - \frac{0.345}{r_0}\right)$ (kJ/mol), waarin $r_0 = r_{\text{Ca-Cl}}$. Neem $r_0 = 2.80 \text{ \AA}$ in beide structuren.

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	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII B			IB	II 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	58.93 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	181.85 74W	186.2 75Re	190.2 76Os	192.2 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 periodiek systeem.