

Tentamen CTO deel II (3-07-2013)

Vergeet niet je naam en studentnummer

Schrijf duidelijk je antwoorden (niet leesbaar=onvoldoende)

Tentamenduur: 3 uur

Totale punten: 40

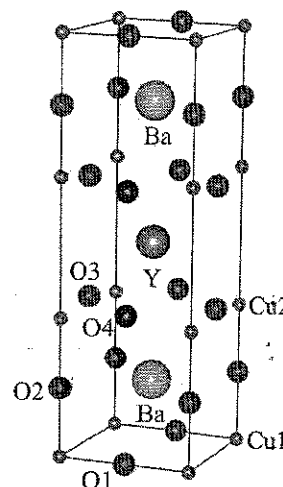
1. De volgende vragen betreffen het metaal koper en zijn verbindingen (18p)

a) Het koper kan gemakkelijk gewonnen worden uit zijn oxidisch erts (CuO) door koolstofreductie. Raadpleeg het Ellingham diagram (zie hier onder) en leg uit waarom dit zo is. Indien geen koolstof wordt gebruikt, schat de minimumtemperatuur voor de reductie van Cu. (2p)

b) Koper is een metallische geleider. Koperoxide (CuO) is een halfgeleider. De verbinding $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is een supergeleider. Wat zijn de kenmerken van elektrische geleiding van deze drie? Teken (schematisch) het geleidingsvermogen as functie van de temperatuur. (2p)

c) In de afbeelding hiernaast zie je de structuur (de eenheid cel) van de supergeleider $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Hoeveel formule-eenheden bevat de cel? Klopt dit met de stoichiometrie van deze verbinding. (2p)

d) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 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)



e) 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 gewone perovskiet? (2p)

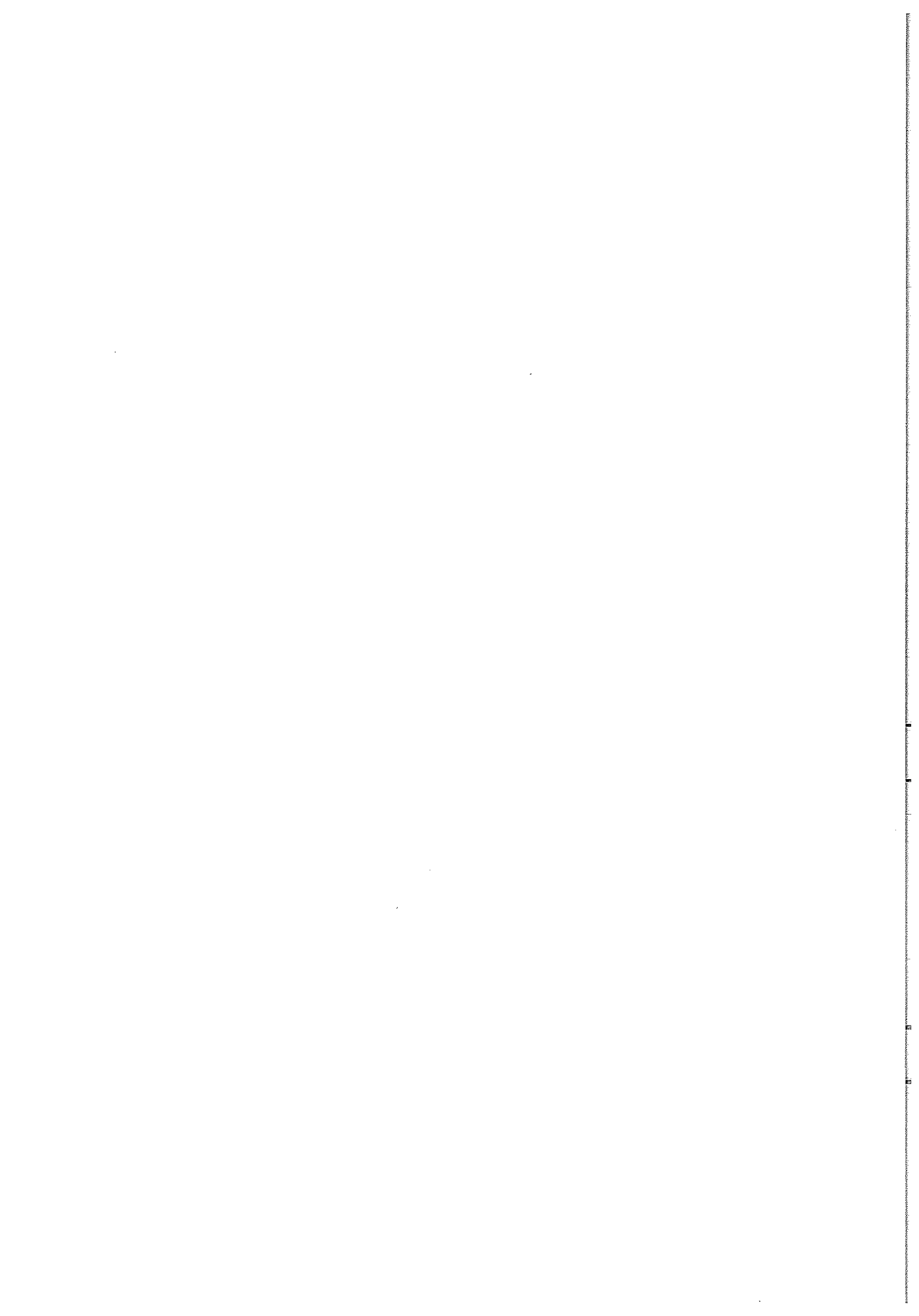
f) Het $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ kristalliseert in een *orthorhombische* structuur. Uit de röntgen poederdiffractie, $\lambda=1.5418\text{\AA}$, vindt men de volgende lijnen met de corresponderende Miller indices:

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)

g) 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 1c). 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 1f)? (2p)

h) 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)

- i) De c -as van $YBa_2Cu_3O_7$ is ongeveer drie keer groter dan de a - of b -as door de ordening van Y en Ba (zie de afbeelding in 1c), n.l. $c \approx 3a \approx 3b$. Als Y door La wordt vervangen, dan lijkt het in de röntgendiffractie dat de c -as van $LaBa_2Cu_3O_7$ 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):

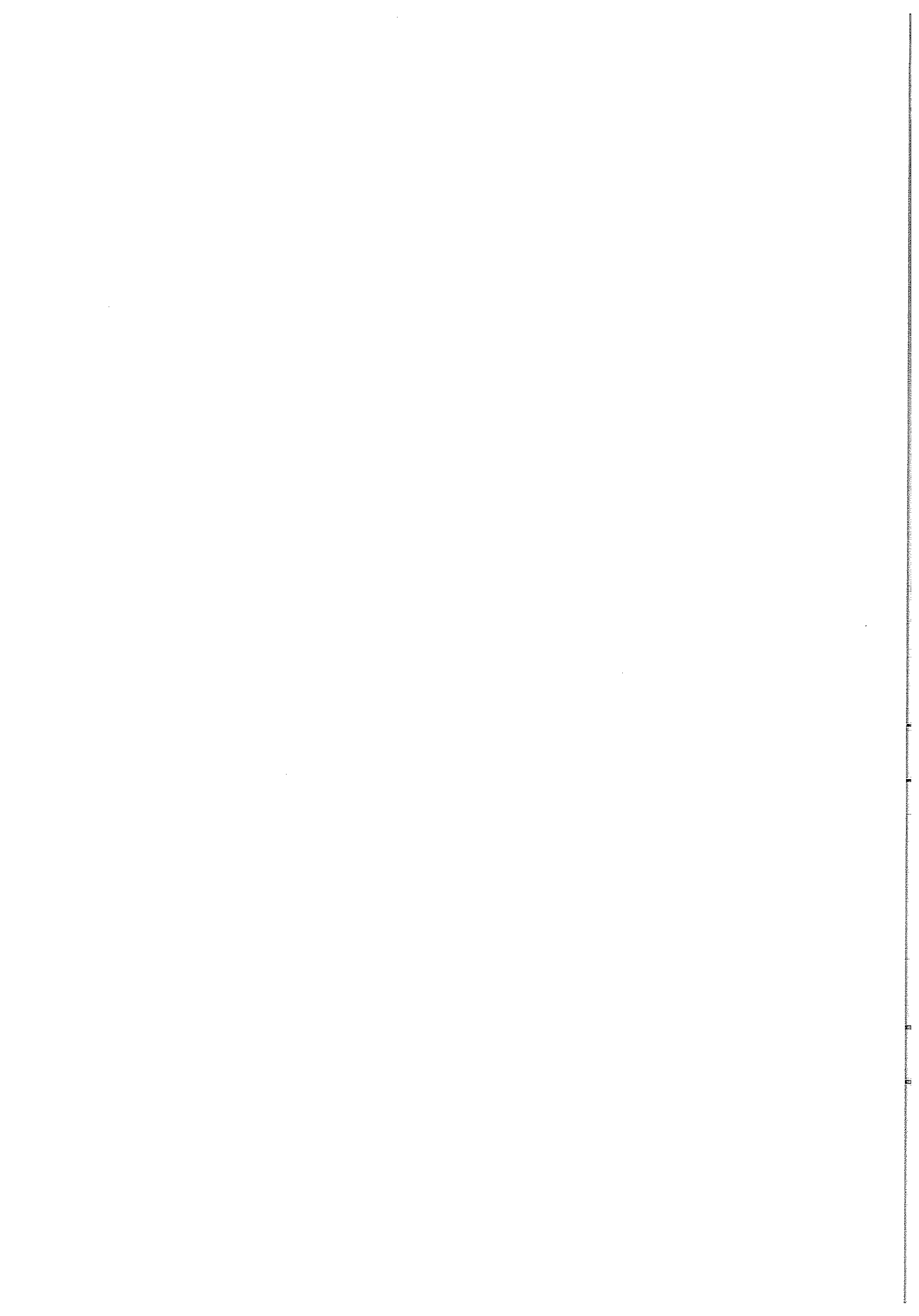
$$f_{La} = 20.58, f_{Ba} = 20.34, f_{Cu} = 13.34 \text{ en } f_O = 3.04$$

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

- Thermische stabiliteit van $BaSO_4$, $MgSO_4$ en Na_2SO_4 . **Argumenteer je antwoord.** (2p)
- Oplosbaarheid van $LiCl$, $LiBr$ en LiI . **Licht je antwoord toe.** (2p)
- Vluchtigheid van SiO_2 en SiF_4 en SiI_4 . **Geef een toelichting.** (2p)

3. Beantwoordt de volgende vragen. (10p)

- $Li_{1-x}CoO_2$ wordt gebruikt als kathodemateriaal in lithium batterij. Tijdens de ontlading vindt de volgende chemische reactie plaats op de kathode: $Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightarrow LiCoO_2$. Wat zijn de waardigheden van Co in $Li_{1-x}CoO_2$ en $LiCoO_2$? Schrijf de juiste chemische formule om de waardigheden van Co aan te tonen. (2p)
- 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? In vergelijking met het zuivere ZrO_2 , vertoont het gesubstitueerde zirconia een hogere mobiliteit van zuurstof ionen. Hoe verklaar je dit? (2p)
- In tegenstelling tot het metallische TiO of VO , geleidt het nikkelfmonoxide (NiO) praktisch geen stroom ondanks dat het Ni^{2+} -ion onvolledige gevulde d-banen bezit. Waarom is het zo? Het elektrische geleidingsvermogen van NiO neemt aanzienlijk toe als men het NiO met een beetje Li_2O oplost. Is het $Ni_{1-x}Li_xO$ een n-type of p-type halfgeleider? Licht je antwoord toe. (2P)
- 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)
- Bereken de netto magnetische spins (= ongepaard elektronen) *per formule eenheid* van het ferriet $Ni(II)Fe_2O_4$ in de volgende gevallen: i) normaal spinel en ii) omgekeerd spinel (*stel dat alle ionen in high-spin toestanden zich bevinden*). Uit de magnetische meting vindt men 2,3 spins per



eenheidformule. Klopt deze met de verwachte waarden? Indien het niet klopt, geef de mogelijke redenen voor. (2p)

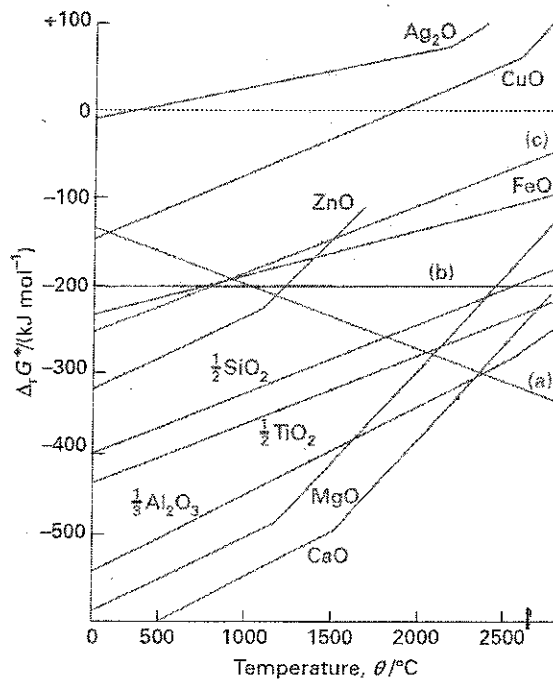
4. Als men het KCl (NaCl structuur) met het MgCl_2 (TiO_2 -structuur) laat reageren, ontstaat er het perovskiet (KMgCl_3). (6p)

- Leid, met behulp van de Born-Haber cyclus, af de reactie enthalpie (ΔH_f^0) ((uitgedrukt als de rooster-energie van de betreffende verbindingen) van de reactie: $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{KMgCl}_3$. (2p)
- Redeneer, met de structuurinformatie van drie verbindingen, of ΔH_f^0 positieve of *negatief* zou zijn. (2p)
- Bereken, met behulp van de onderstaande gegevens, de reactie enthalpie (ΔH_f^0) van de bovenstaande reactie. (2p)

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

	Madelungconstante (A)	r_0 (\AA)	$z^+ \cdot z^-$
KCl	1.748	3.45	1
MgCl_2	2.519	2.53	2
KMgCl_3	12.378	4.90	1

Extra informatie



- $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$
- $\text{C(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$
- $\text{CO(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$

Fig. 5.16 An Ellingham diagram for the reduction of metal oxides.

