

## Hertentamen CTO deel II (16-08-2013)

Vergeet niet je naam en studentnummer

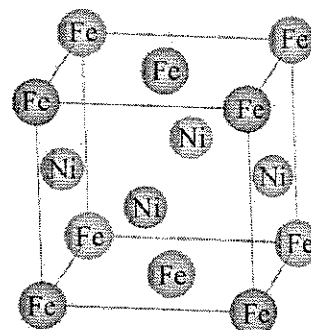
Schrijf duidelijk je antwoorden (*niet leesbaar=onvoldoende*)

Tentamenduur: 3 uur

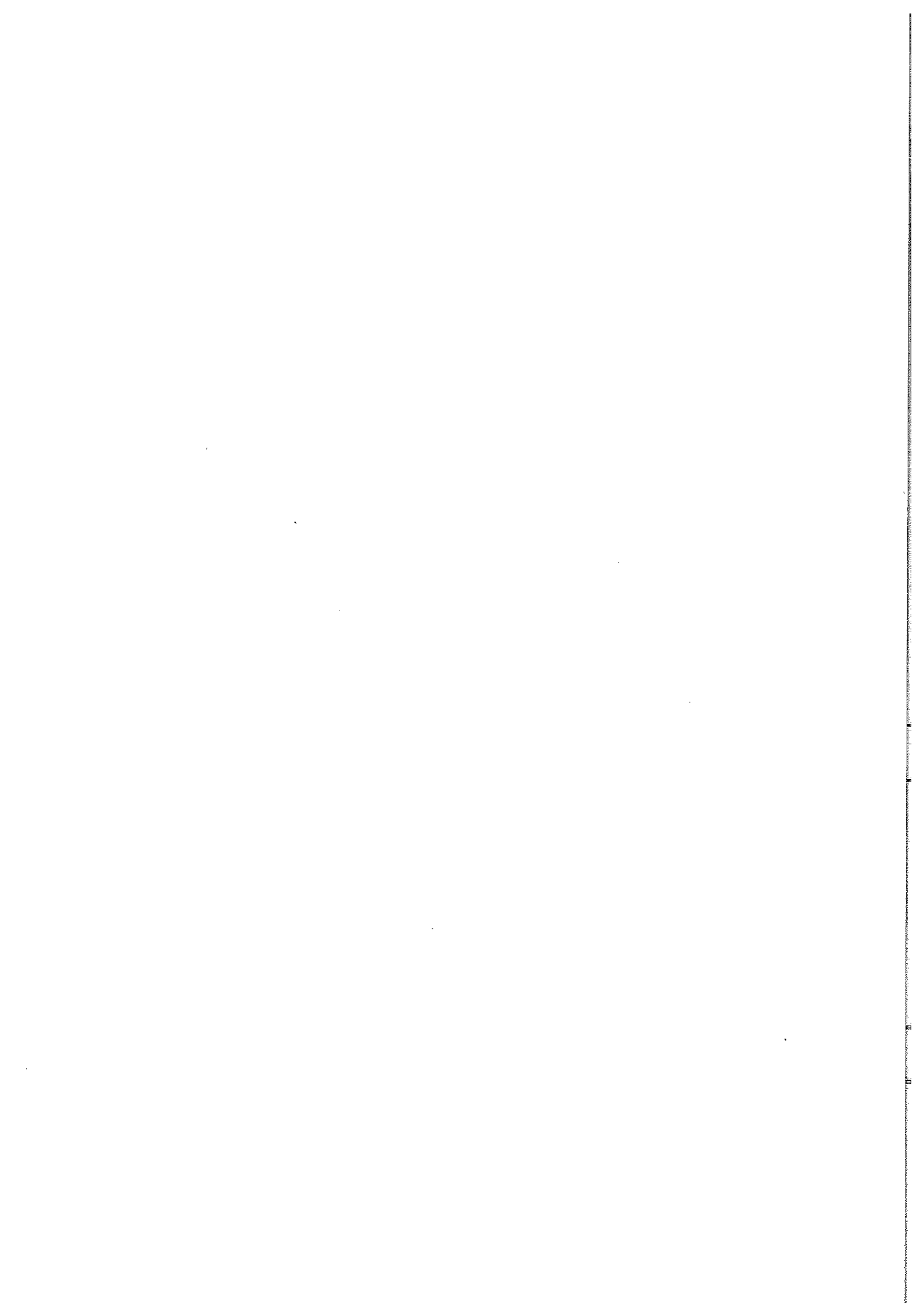
Totale punten: 40

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

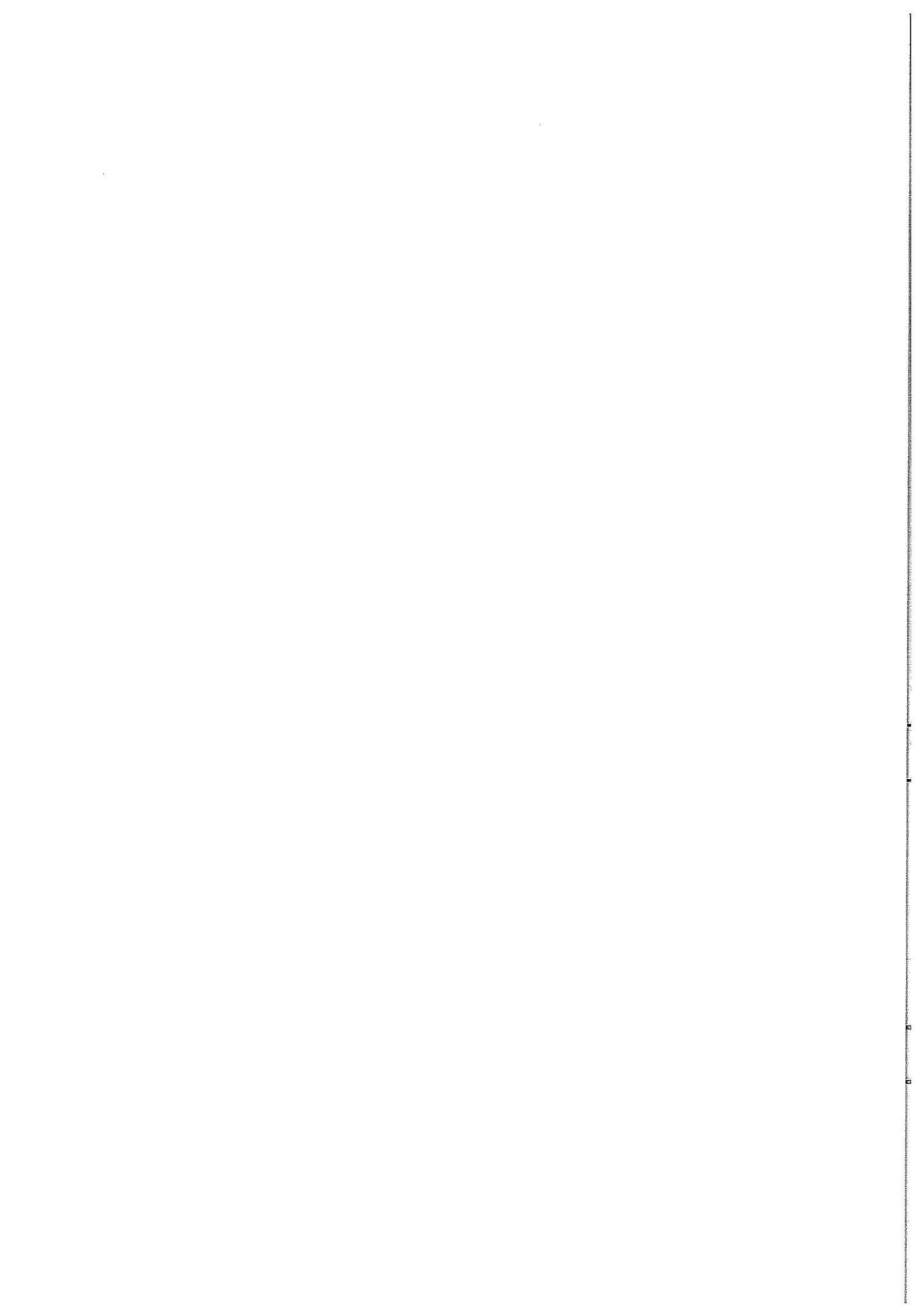
- a) IJzer is het belangrijkste metaal dat men gebruikt. Het wordt gewonen uit zijn oxidische ertsen (FeO) door koolstofreductie. Raadpleeg het Ellingham diagram (zie hier onder) en schat de minimumtemperatuur voor de reductie van FeO met koolstof (C/CO, (a)). Wat is de reactievergelijking bij deze temperatuur? (2p)
- b) Bij kamertemperatuur heeft het ijzer ( $\alpha$ -Fe) een I-gecentreerde kubische rooster met de cel as  $a=2.886 \text{ \AA}$ . Als het  $\alpha$ -Fe wordt bestudeerd met de röntgen poederdiffractie ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ), wat zijn de Miller indices voor de *eerste drie* diffractie lijnen? Waar liggen deze lijnen in het poeder diffractie diagram ( $2\theta$ -waard)? (2p)
- c) Boven  $906 \text{ }^\circ\text{C}$ , gaat het  $\alpha$ -ijzer naar een andere kubische modificatie ( $\gamma$ -Fe). Uit röntgen poederdiffractie vindt men de volgende lijnen: 45.82, 53.42, 78.94, 96.39, 102.26... ( $2\theta$ ). Welk roostertype heeft de  $\gamma$ -vorm? Bereken de cel as van het  $\gamma$ -Fe ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). (2p)
- d) IJzer vormt met nikkel allerlei legeringen. De structuur van een legering wordt getekend hier naast. Wat is de samenstelling van deze legering? Wat is de vermoedelijke symmetrie van de eenheid cel? (2p)
- e) Het wustiet (FeO) is een eenvoudig ijzeroxide en heeft de keuzenzoutstructuur. Deze stof vertoont vaak een laag ijzergehalte met de formule  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . Een deel van ijzerionen verandert dus de oxidatietoestanden. Schrijf de juiste chemische formule om de verschillende 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 x-waarde van het kation deficiënte wustiet. (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  $\text{CaFeO}_3$  en  $\text{SrFeO}_3$ . 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)



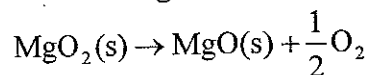
Gegevens van ionenstralen:  
 $r_{\text{Sr}^{2+}} = 1.44$ ,  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.34$ ,  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72$ ,  $r_{\text{Fe}^{4+}} = 0.59$  en  $r_{\text{O}^{2-}} = 1.40 \text{ (\AA)}$



- h) De reactie tussen FeO en MgO resulteert niet meer in het perovskiet "MgFeO<sub>3</sub>". In plaats daarvan krijgt men een verbinding met de formule MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (het magnesioferriet). Hoe verklaar je dit (zie ionenstaal van Mg in vraag 1g)? (1p)
- i) Het MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heeft de spinelstructuur. Volgens de bezetting van twee- en driewaardige ionen worden spinellen geclassificeerd als normale of omgekeerde spinellen. Wat is het verschil van de ionenverdeling van Mg<sup>2+</sup> en Fe<sup>3+</sup> in een normaal en een omgekeerd spinel? Schrijf de relevante chemische formule op. (2p)
- j) De ferrieten met de spinelstructuur vertonen vaak ferri-magnetisme. Hoe komt dat? Uit de experimentele meting vindt men dat het MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2 spins per formule-eenheid bezit. Redeneer deze waarde en schrijf de juiste chemische formule (stel dat Fe<sup>3+</sup> ion in high-spin toestand zich bevindt). (2p)
2. Alle vaste stoffen bevatten min of meer defecten boven het absolute nulpunt. (8p)
- a) Leg uit, met het thermodynamische argument, waarom de kristallen altijd defecten bezitten en waarom defect concentratie toeneemt met toenemende temperatuur. (2p)
- b) Welk van de volgende verbindingen: Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bevat waarschijnlijk een hoge concentratie van defecten? Beschrijf de mogelijke defecten in deze verbindingen en licht uw antwoord toe. (2p)
- c) Bij hoge temperatuur hebben de zuurstof ionen in het zirconia (ZrO<sub>2</sub>) hoge mobiliteit als er zuurstof vacatures aanwezig zijn. Tot welke toepassingen kan deze eigenschap leiden (noem tenminste één voorbeeld)? Voor praktisch gebruik moet men de zuurstofconcentratie verhogen via chemische substitutie. Welke ionen zijn geschikt voor een dergelijk toedeling? (2p)
- d) In sommige overgangsmetaaloxiden, bestaan er hoge concentratie van zuurstofvacatures. Voorbeelden zijn: TiO<sub>2-x</sub> (x≈0.1), Fe<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> (x≈0.15). Kunnen deze verbindingen als vast elektrolyten worden gebruikt? Licht je antwoord toe. (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 PbO<sub>2</sub> kan gemaakt worden door oxidatie van PbO in een gesmolten MClO<sub>4</sub> (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, bijv. TiCl<sub>4</sub>, TaCl<sub>5</sub> of OsO<sub>4</sub>, zijn vluchtig. Geef een verklaring hiervan. (De coördinatiegetallen van Ti, Ta en Os zijn resp. 4, 6 en 4. In TaCl<sub>5</sub> worden twee TaCl<sub>6</sub> octaëders gekoppeld via rib.) (2p)
4. De tweede elektronenaffiniteit van zuurstof, d.w.z. de reactie O<sup>-</sup> + e → O<sup>2-</sup>, is sterk positief (zie de onderstaande gegevens). Toch bestaan de stabiele oxiden van aardalkalimetalen als M(II)O in plaats van M(II)O<sub>2</sub> behalve M=Ba. (6p)



- a) Hoe verklaar je dit? (2p)
- b) Laat, met behulp van Born-Haber cyclus, zien: de vormingsenthalpie van de hypothetische stof "Mg(II)O<sub>2</sub>" uit de elementen,  $\text{Mg(s)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MgO}_2$ , negatief is (2p):
- c) Maar het MgO<sub>2</sub> is niet stabiel ten aanzien van de volgende reactie (2p):



Gegevens:

Sublimatie-energie $\Delta H_S$ (Mg)	:	131 kJ/mol	
Ionisatie-energie $\Delta H_I$ (Mg)	:	737 kJ/mol (1 <sup>st</sup> )	1450 kJ/mol (2 <sup>de</sup> )
Dissociatie-energie $\Delta H_D$ (O <sub>2</sub> )	:	494 kJ/mol	
Elektronenaffiniteit $\Delta H_A$ (O)	:	-141 kJ/mol (1 <sup>st</sup> )	798 kJ/mol (2 <sup>de</sup> )

Stel dat de MgO<sub>2</sub> en MgO resp. de fluoride- en keukenzoutstructuur hebben. De Madelung constanten (A) voor MgO<sub>2</sub> 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.

