

## Hertentamen CTO deel II (27-01-2014)

Vergeet je naam en studentnummer niet

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)

a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  is de eerste supergeleider met de kritische temperatuur boven het kookpunt van de stikstof ( $T_c=93\text{ K}$ ). Wat is een supergeleider? Hoe ontstaat supergeleiding? (2p)

b) Als men het  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  synthetiseert, wordt  $\text{BaCO}_3$  of  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  gebruikt als bron van BaO door thermische ontleding. Welke verbinding,  $\text{BaCO}_3$  of  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ontleedt gemakkelijk door verhitting? Argumenteer je antwoord. (2p)

c) 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)

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  $\text{ABX}_3$ ? (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 perovskiet? (2p)

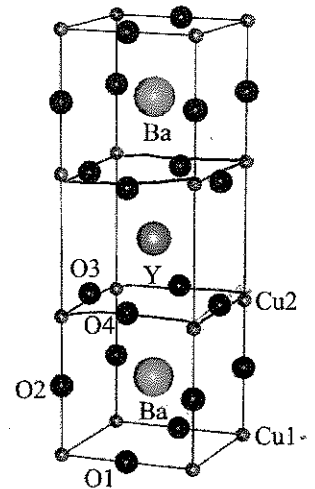
f) Het  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  kristalliseert in een *orthorhombische* structuur. Uit de röntgen poederdiffractie,  $\lambda=1.5418\text{ \AA}$ , vindt men de volgende lijnen met de corresponderende Miller indices:

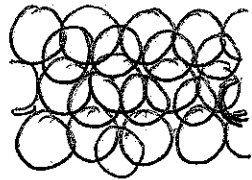
$2\theta$	15.15	22.87	23.26	24.12	24.49	32.81
$h,k,l$	(0 0 2)	(0 1 0)	(1 0 0)	(0 1 1)	(1 0 1)	(1 1 0)

Klopt de diffractie voorwaard met het roostertype in 1e)? 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 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 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  $\delta$ -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  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  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 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):

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

2. De volgende vragen betreffen de overgangsmetalen en hun verbindingen. (10p)

- 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 ( $\text{TiO}_2$ ) is een isolator en het titaanmonoxide ( $\text{TiO}$ , NaCl-structuur) is een metallische geleider. Hoe verklaar je het verschil in elektrische geleiding tussen  $\text{TiO}_2$  en  $\text{TiO}$ ? Teken (schematisch) de elektrische geleiding ( $\rho$ ) 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 ferriet  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is een omgekeerd spinel. Wat betekent dit? In welke holten van het kristalrooster liggen de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$  ionen? Schrijf de relevante chemische formule op. (2p)
- e) Het  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  vertoont ferrimagnetisme. Hoeveel spins per formule eenheid heeft het (stel dat beide Fe ionen in high-spin toestand zich bevinden)? Als het  $\text{Fe}^{2+}$  geleidelijk wordt vervangen door  $\text{Zn}^{2+}$ , hoe veranderen de magnetische spins? Is  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  magnetisch? Licht je antwoord toe. (2p)

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

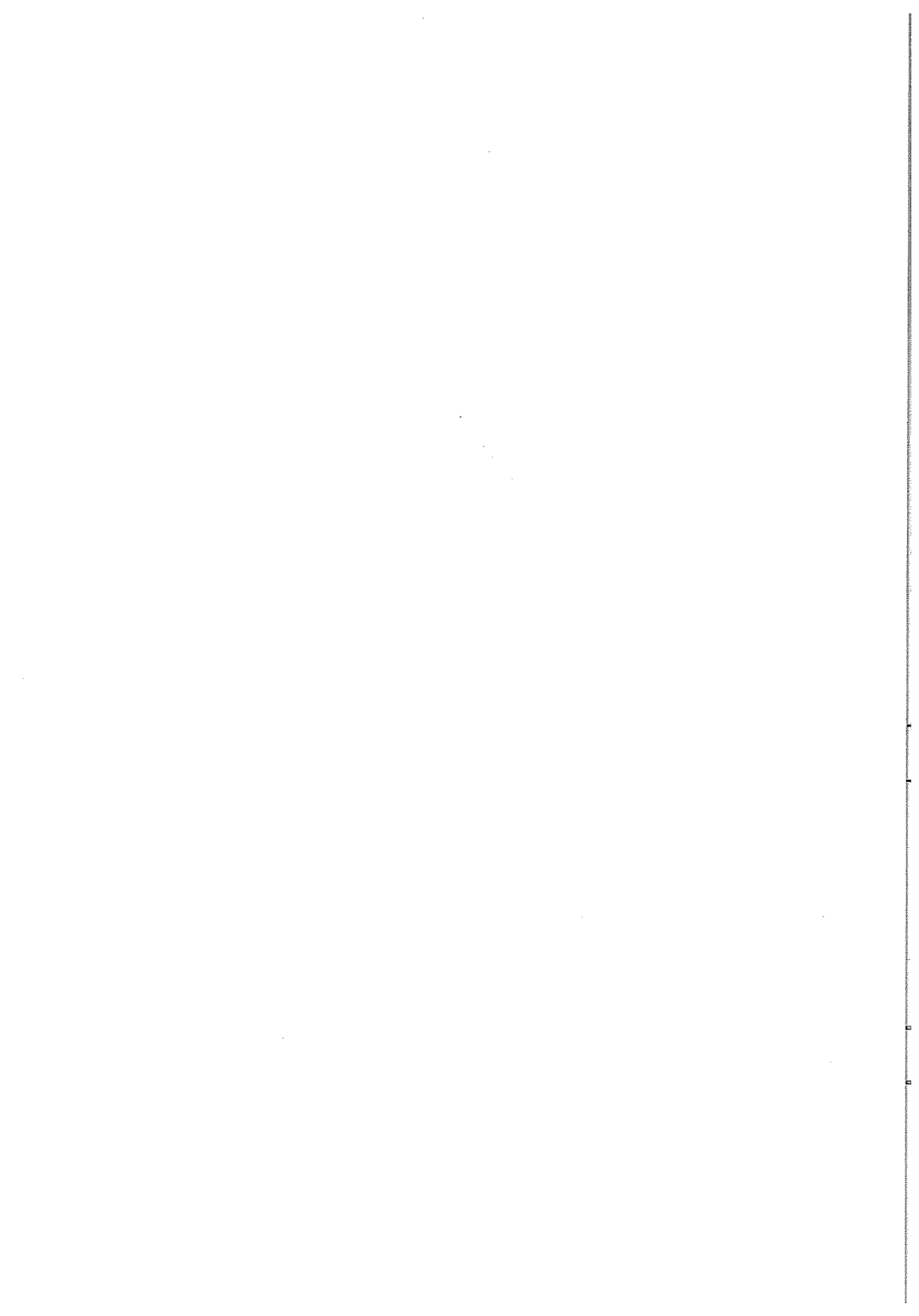
- a) Thermische stabiliteit van  $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  en  $\text{BaSO}_4$ . **Argumenteer je antwoord.** (2p)
- b) Oplosbaarheid van  $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$ ,  $\text{K}_2(\text{PtBr}_6)$  en  $\text{K}_2(\text{PtI}_6)$ . **Licht je antwoord toe.** (2p)
- c) Vluchtigheid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

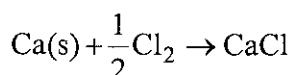
4. De vorming van het calcium kation gaat als volgt (6p):



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

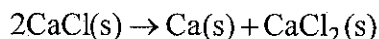
- a) Geef, op basis van de Born-Haber cyclus, de verklaring voor deze waarneming. (2p)
- b) Bereken de vormingsenthalpie van het hypothetische "CaCl":





Leg uit of de waarde van vormingsenthalpie het stabiele "CaCl" suggereert? (2p)

c) Bereken de vormingsenthalpie van de reactie:



Leg uit waarom het "CaCl" niet stabiel is ten aanzien van deze disproportionele reactie. (2p)

Gegevens:

Sublimatie-energie (Ca): 178 kJ/mol

Dissociatie-energie (Cl<sub>2</sub>): 244 kJ/mol

Elektronenaffiniteit (Cl): -355 kJ/mol

Stel dat het "CaCl" en het CaCl<sub>2</sub> de NaCl- en CaF<sub>2</sub>-structuur hebben. De Madelung constanten (A) zijn resp. 1.748 ("CaCl") en 2.519 (CaCl<sub>2</sub>). 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																VIII										VIII A									
1	1.008																										4.003									
2	6.941	9.012																10.81	12.011	14.007	15.999	18.998	20.179													
3	22.990	24.305																26.98	28.09	30.974	32.06	35.453	39.948													
4	39.098	40.08	44.96	47.88	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.546	65.38	69.72	72.59	74.92	78.96	79.904	83.80																		
5	85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	101.1	102.91	106.4	107.87	112.41	114.82	118.69	121.75	127.60	126.90	131.29																			
6	132.91	137.33	138.91	178.49	180.95	183.85	186.2	190.2	192.2	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	(214)	(210)	(222)																		
7	(223)	226.03	227.03																																	
	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104																		
	Fr	Rd	Ac																																	

Lanthanide Series	140.12	140.907	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.07
	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinide Series	232.04	231.036	238.03	237.05	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(257)	(258)	(259)	(260)
	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Fig. 1 Het periodiek systeem.

104,9167473