

Tentamen CTO deel II (25-01-2017)

Vergeet niet je naam en studentnummer

Schrijf duidelijk je antwoorden (niet leesbaar=onvoldoende)

Tentamenduur: 3 uur

Totale punten: 40

Het tentamen wordt doorgelezen en gecorrigeerd door Dr. D.J.W. IJdo

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 Figuur 1 in bijlage) en leg uit waarom dit zo is. Indien geen koolstof wordt gebruikt, schat de minimumtemperatuur voor de reductie van CuO. (2p)
- b) Het koper kan substitutionele legeringen vormen met nabuur nikkel (Ni) en zink (Zn). Raadpleeg Figuur 2 (zie bijlage hieronder) en voorspel de mengbaarheid van Cu-Ni en Cu-Zn legeringen. Welke legering heeft vermoedelijk onbeperkte samenstelling? Licht je antwoord toe. (2p)
- c) Koper is een metallische geleider en koper(II) oxide (CuO) is een halfgeleider. Teken (schematisch) de bandstructuur en het geleidingsvermogen als functie van de temperatuur van Cu en CuO. (2p)

- d) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is de meest bekende hoge temperatuur supergeleider en zijn structuur (de eenheid cel) wordt afgebeeld hiernaast. Het wordt vaak als een zuurstof deficiënt perovskiet genoemd. Waarom zegt men dat? Waar zie je het verschil tussen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en een gewoon perovskiet ABO_3 ? (2p)

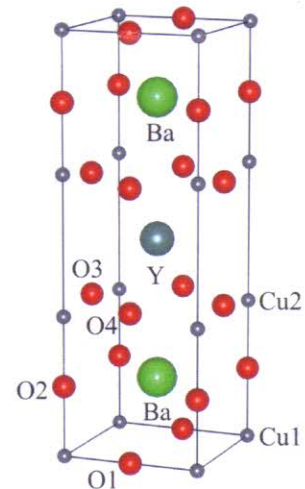
- e) Wat is het roostertype van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$? Wat zijn de coördinatiegetallen van Cu1, Cu2, Y en Ba? Kloppen deze met de coördinatiegetallen van A- en B-kation van het gewone perovskiet? (2p)

- 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 ($>800\text{ }^\circ\text{C}$) gaat $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ naar $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ over. Deze verbinding ontstaat omdat O1 atomen afwezig zijn (zie de afbeelding in 1d). Het heeft een tetragonale structuur. Kan men zulke faseovergang, 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 zullen veranderen (zie tabel in 1f)? (2p)
- h) Door de zorgvuldige controle van de partiële zuurstofdruk en temperatuur kan men de reeks van verbindingen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ met $0 \leq x \leq 1$ krijgen. Een orthorhombisch $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 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 x -waarde van deze verbinding. (2p)

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**.

- i) De c -as van $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is ongeveer drie keer langer dan de a - of b -as door de ordening van Y en Ba (zie de afbeelding in 1d)), n.l. $c \approx 3a \approx 3b$. Je kunt het zien van de (0 0 2) diffractielijn met d -waarde van ongeveer 5.8 \AA (zie tabel in vraag 1f)). Als Y door La wordt vervangen, verdwijnt deze diffractielijn bijna en lijkt het in de röntgendiffractie dat de c -as van $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ongeveer dezelfde is als de a - of b -as, $c \approx a \approx b$. Hoe verklaar je het? (2p)

Gegevens:

Het verstrooiingsvermogen (vormfactor): $f_{\text{La}} = 20.58$, $f_{\text{Ba}} = 20.34$, $f_{\text{Cu}} = 13.34$ en $f_{\text{O}} = 3.04$

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

- a) Thermische stabiliteit van MgCO_3 , BaCO_3 en Na_2CO_3 . **Argumenteer je antwoord.** (2p)
- b) Oplosbaarheid van LiBr , NaBr en KBr . **Licht je antwoord toe.** (2p)
- c) Vluchtigheid van GeO_2 en GeF_4 en GeI_4 (het coördinatiegetal van Ge in deze verbindingen is 4). **Geef een toelichting.** (2p)

3. Beantwoordt de volgende vragen. (10p)

- a) Lithium kobalt oxide ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$) is een belangrijk kathodemateriaal in lithium batterij. Tijdens de ontlading vindt de volgende chemische reactie plaats op de kathode: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$. Wat zijn de oxidatietoestanden van Co in $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en LiCoO_2 ? Schrijf de juiste chemische formule om de oxidatietoestanden van Co in $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ aan te tonen. (2p)
- b) In het zirkonia (ZrO_2 , fluorietstructuur) vertoont het zirkonium geen variabele oxidatietoestand. Als men het doteert met Y^{3+} , d.w.z. $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$, wat gebeurt er in het kristalrooster? In vergelijking met het zuivere ZrO_2 , vertoont het gesubstitueerde zirkonia veel hogere mobiliteit van zuurstof ionen bij hoge temperatuur. Tot welke toepassingen kan deze eigenschap leiden? Geef een voorbeeld. (2p)
- c) In tegenstelling tot het metallische titaniummonoxide (TiO), geleidt het rutiel (TiO_2) geen elektrisch stroom. Hoe verklaar je dit? De elektrische geleiding van TiO_2 neemt aanzienlijk toe als het rutiel klein beetje wordt gereduceerd (TiO_{2-x}). Is het gereduceerde rutiel een n-type of p-type halfgeleider? (2p)
- d) IJzer is een ferromagnetisch metaal. Het wustiet (FeO) en het pyriet (FeS_2) vertonen resp. antiferromagnetisme en paramagnetisme. Schets de spinoriëntaties in Fe, FeO en FeS_2 . Teken ook de magnetische susceptibiliteit als functie van de temperatuur van deze stoffen. (2p)

- e) Het magnetiet (Fe_3O_4) is een omgekeerde spinel en het zink ferriet (ZnFe_2O_4) is een normale spinel. Schrijf de juiste structuurformules om de indeling van de tweewaardige en driewaardige ionen aan te tonen. In de vaste oplossing van spinellen $\text{Fe}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) vertoont een verbinding 6.4 spins (=het aantal ongepaarde elektronen) per formule eenheid. Bepaal de x-waarde (*stel dat de ionen in high-spin toestanden zich bevinden*). (2p)

4. Voor de vorming van het perovskiet KMgCl_3 , laat men het KCl (*NaCl structuur*) met het MgCl_2 (*TiO₂-structuur*) reageren. (6p)

- a) Leid, met behulp van de Born-Haber cyclus, af de vormingsenthalpie (ΔH_f^0) van de reactie: $\text{KCl} + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{KMgCl}_3$ (*uitgedrukt als de rooster-energie van de betreffende verbindingen*). (2p)

→ geen berekening

- b) Redeneer, *met de structuurinformatie*, waarom de vormingsenthalpie (ΔH_f^0) waarschijnlijk negatief zou zijn. (2p)

→ analyseer vermoedelijk heel

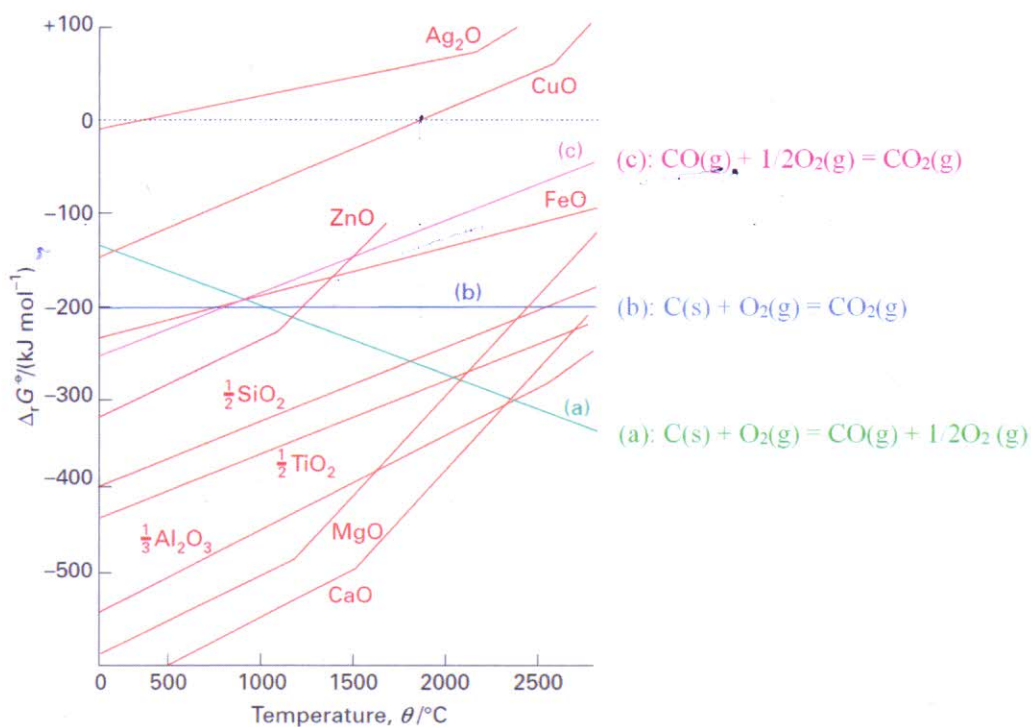
- c) Bereken, met behulp van de onderstaande gegevens, de vormingsenthalpie (ΔH_f^0) van de bovenstaande reactie. (2p)

→ berekenen

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

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

Bijlagen:



Figuur 1. Het Ellingham diagram voor de vorming van sommige metaaloxiden en de drie koolstofoxidatiereacties.

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Li 1.57	Be 1.12														
Na 1.91	Mg 1.60									Al 1.43					
K 2.35	Ca 1.97	Sc 1.64	Ti 1.47	V 1.35	Cr 1.29	Mn 1.37	Fe 1.26	Co 1.25	Ni 1.25	Cu 1.28	Zn 1.37	Ga 1.53			
Rb 2.50	Sr 2.15	Y 1.82	Zr 1.60	Nb 1.47	Mo 1.40	Tc 1.35	Ru 1.34	Rh 1.34	Pd 1.37	Ag 1.44	Cd 1.52	In 1.67	Sn 1.58		
Cs 2.72	Ba 2.24	La 1.88	Hf 1.59	Ta 1.47	W 1.41	Re 1.37	Os 1.35	Ir 1.36	Pt 1.39	Au 1.44	Hg 1.55	Tl 1.71	Pb 1.75	Bi 1.82	Po

■ Hexagonale dichtste stapeling
■ Lichaamsgecentreerde kubisch
■ Kubische dichtste stapeling
 Andere structuur

↓
ionstabiliteit neemt toe

Figuur 2 De structuur van metalen. De verschillende structuurtypen worden aangeduid met kleuren. De getallen onder de symbolen van chemisch element geven aan de atoomstralen.