

Toets02 Algemene en Anorganische Chemie

4 November 2016

Naam:.....

Studentnummer Universiteit Leiden:

Dit is de enige originele versie van jouw tentamen. Het bevat dit voorblad, enkele pagina's met informatie en vervolgens de opgaven.

Gebruik kladpapier om je antwoord uit te werken. Neem daarna de berekening, tekening of ander antwoord over op dit origineel. Lever slechts dit origineel in.

In deze toets staan decimale getallen met een komma zoals gebruikelijk in het Nederlands. Houd rekening dat in het tabellenboekje deze decimale getallen vaak met een punt worden aangegeven, zoals in de Angelsaksische aanduiding.

SUCCES!

Docenten: Ludo Juurlink en Erik Kelder

Resultaten:

Opgave 1	Opgave 2	Opgave 3	Opgave 4
/21	/25	/34	/20

Totaal:

/100

Cijfer:

Opgave 1 (20 punten) Fasediagrammen, inter-moleculaire krachten en chemische thermodynamica

Voor 1-butanol (normaal butanol) zijn de volgende gegevens bekend.

Smeltpunt: $T_s = 184 \text{ K}$

Kookpunt: $T_k = 390 \text{ K}$

Tripelpunt: $T_t = 183 \text{ K}$ bij 1 Pa

Kritieke temperatuur: $T_{kt} = 562 \text{ K}$ bij 44 bar

Dampdruk: $P_{20} = 560 \text{ Pa}$ (bij 293 K)

Bij het verhogen van de druk smelt vast butanol niet.

Smeltwarmte $\Delta H_{\text{melt}} = 9,40 \text{ kJ/mol}$

Molaire warmtecapaciteiten: $C_{p,\text{vaste stof}} = 96 \text{ J/molK}$

$C_{p,\text{vloeistof}} = 177 \text{ J/molK}$

$C_{p,\text{gas}} = 140 \text{ J/molK}$

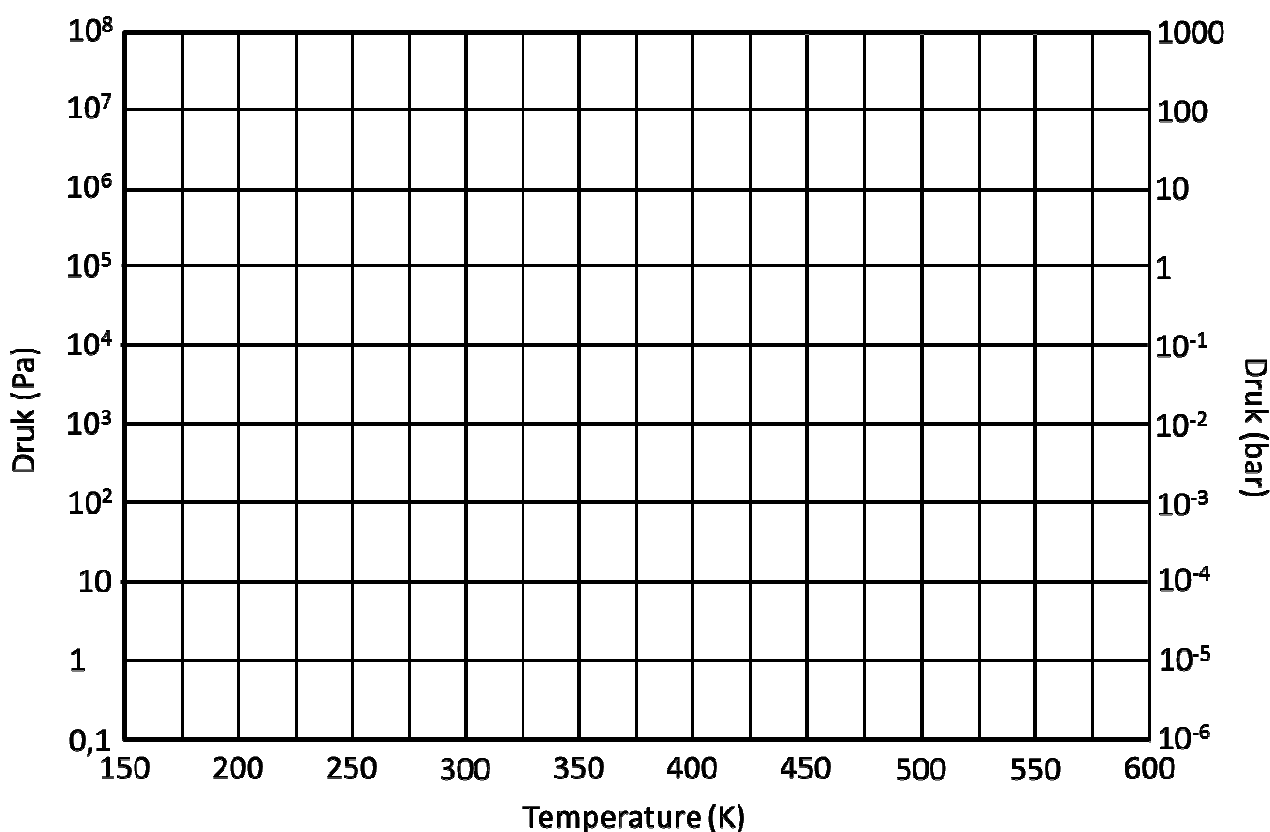
VanderWaalsconstanten: $a = 20,9 \text{ L}^2\text{bar/mol}^2$;

$b = 0,1326 \text{ L/mol}$

Je mag bij de onderstaande vragen aannemen dat $1 \text{ bar} = 1 \text{ atm}$.

a) (2 punten) Teken de Lewisstructuur van 1-butanol en geef voor de verschillende C en O atomen aan wat hun hybridisatie is.

b) (6 punten) Gebruik bovenstaande gegevens om hieronder het fasediagram van 1-butanol te schetsen. Geef duidelijk het kookpunt bij standaardomstandigheden, het kritieke punt en tripelpunt aan. Zet op de juiste plaats in de schets ook 'gas', 'vloeistof', 'vaste stof' en 'superkritische fase'.



c) (3 punten) Hoe heten de verschillende soorten intermoleculaire krachten die de moleculen van 1-butanol *als vloeistof* bij elkaar houden?

d) (3 punten) Bereken op basis van het kookpunt en de gegeven dampdruk bij 293 K de verdampingsenthalpie, ΔH_{vap} , van vloeibaar 1-butanol. Geef de waarde weer in kJ/mol. Laat duidelijk je berekening zien.

$$\Delta H_{\text{vap}} = \text{_____ kJ/mol}$$

e) (4 punten) Wanneer je 1,00 g vast 1-butanol opwarmt van 173 K naar 403 K, wat is de minimaal benodigde energie (E) daarvoor? *Als je geen ΔH_{vap} bij vraag 1d hebt gevonden, neem dan aan dat deze 50 kJ/mol is.*

$$E = \text{_____ J}$$

f) (1 punt) Wat is volgens de ideale gaswet de druk (P) van 1,000 mol 1-butanol bij 550 K (dus net onder de kritieke druk) als het is samengeperst tot een volume van 1,000 L?

$$P = \text{_____ bar}$$

g) (2 punten) Wat is de daadwerkelijke druk onder dezelfde omstandigheden en hoe groot is de procentuele afwijking ten opzichte van een ideaal gas?

$$P = \text{_____ bar}$$

$$\text{afwijking} = \text{_____ \%}$$

Opgave 2 (25 punten) Zuur-base chemie en oplosbaarheid

Magnesiumoxalaat, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)$, is een matig oplosbaar wit poeder met een molair gewicht van 112,324 g/mol.

a) (1 punt) Wat is de K_{SP} van deze stof?

b) (1 punt) Geef de chemische evenwichtsreactie die het oplossen van deze stof weergeeft.

c) (3 punten) Wat is de oplosbaarheid van deze stof in zuiver water bij 25 °C? Druk je antwoord uit in mol/L en in g/L.

oplosbaarheid = _____ mol/L = _____ g/L

Het oxalaat-ion, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, is de geconjugeerde base van waterstofoxalaat, HC_2O_4^- . Dit laatste ion is zelf de geconjugeerde base van oxaalzuur, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, waarvan de relevante gegevens staan weergegeven in de Tabellen en Vergelijkingen. In de rest van deze opgave verwaarlozen we dat Mg^{2+} ionen hydrolyseren.

d) (1 punt) Wat is het chemische reactievergelijking voor het zuur-base evenwicht waarin het opgeloste $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ van een oplossing van MgC_2O_4 betrokken raakt?

e) (2 punten) Wat is evenwichtsvoorwaarde die voor dit evenwicht geldt? Reken hierbij de K_b voor $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ uit en druk deze als een decimaal getal uit.

f) (4 punten) Bereken nauwkeurig de pH van een verzadigde MgC_2O_4 oplossing.

pH = _____

Exact 100 mL van deze verzadigde MgC_2O_4 oplossing wordt getitreerd met als titrant een 0,0460 M HCl oplossing.

g) (1 punt) Hoeveel mL van de HCl oplossing moet worden toegevoegd om het eerste equivalentiepunt te bereiken?

Volume = _____ mL

h) (1 punt) Bereken de pH halverwege het eerste equivalentiepunt met de Henderson-Hasselbalch vergelijking.

pH = _____

i) (3 punten) Bereken de pH in het equivalentiepunt.

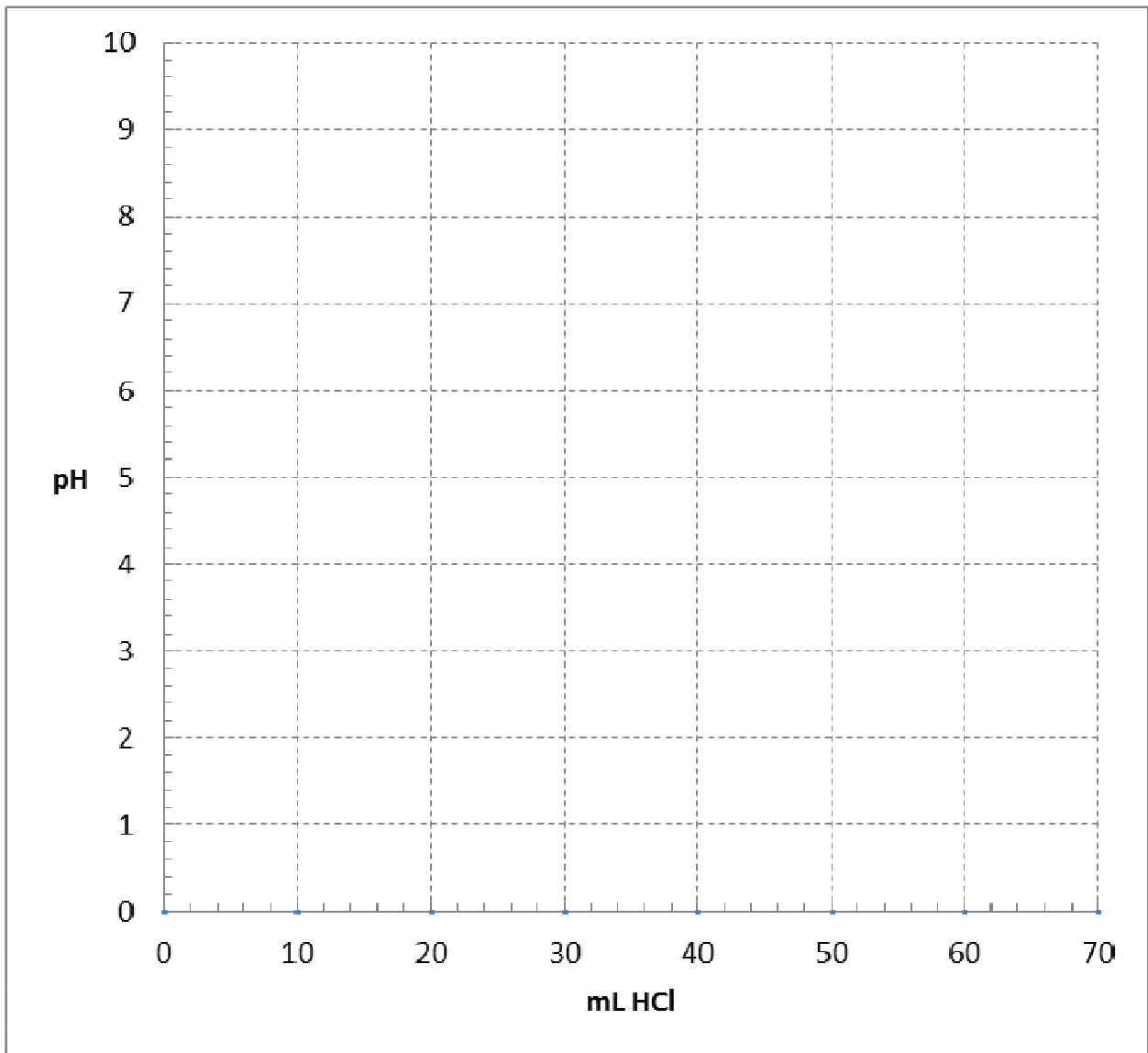
pH = _____

j) (3 punten) Bij verder titreren zou je normaliter een duidelijk tweede omslagpunt verwachten. Licht toe waarom dat hier niet het geval zal zijn. Bereken relevante waarden.

k) (3 punten) Bereken nauwkeurig de pH in het tweede equivalentiepunt.

pH = _____

1) (2 punten) Schets in onderstaande grafiek het pH verloop van deze titratie nauwkeurig volgens jouw berekeningen.



Opgave 3 Vaste stoffen, thermochemie, redoxchemie, naamgeving.

Metallisch ijzer met een BCC structuur reageert spontaan met zuurstof tot ijzeroxide. Afhankelijk van de temperatuur worden de volgende ijzeroxides gevormd:

FeO: wüstiet met een keukenzoutstructuur,

Fe₃O₄: magnetiet met een spinelstructuur

Fe₂O₃: hematiet met een rhomboedrische structuur (α -Fe₂O₃).

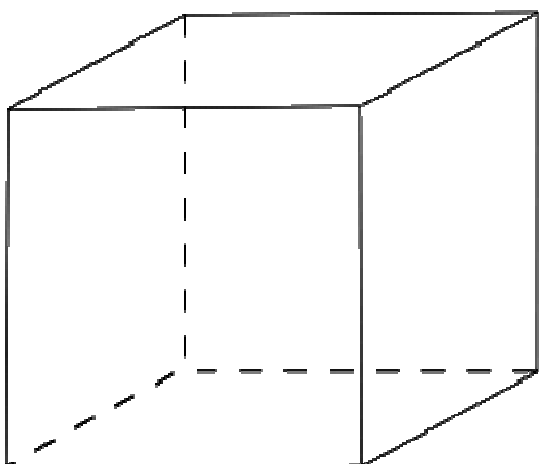
a) (3 punten) Bepaal de oxidatietoestand van de verschillende ijzerionen in deze oxides.

FeO: _____

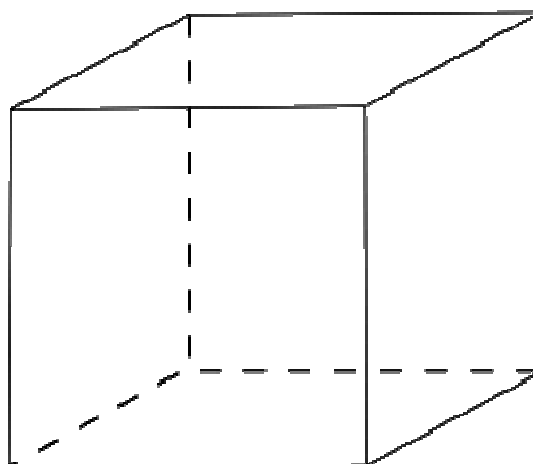
Fe₃O₄: _____

Fe₂O₃: _____

b) (4 punten) Teken de eenheidscellen van Fe (ijzer) en FeO.



Fe (ijzer)



FeO

c) (2 punten) Wat is het coordinatiegetal van ijzer in Fe en het ijzerion in FeO en welk(e) deeltjes omringen dit ijzer(ion).

Fe in ijzer: _____

Fe-ion in FeO: _____

d) (4 punten) Bereken ΔG° bij 1273 K en bepaal welke van de ijzeroxides het meest stabiel is bij 1273 K. Licht je antwoord kort toe.

$$\Delta G^\circ (\text{FeO}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ (\text{Fe}_3\text{O}_4) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ/mol}$$

Meeste stabiele ijzeroxide is: , omdat

Bij het oplossen van bovenstaande ijzeroxides in zoutzuur verandert de oxidatietoestand van het ijzerion **NIET!!**

Er wordt een Galvanische cel gemaakt met *twee even grote compartimenten* van waterige oplossingen van ijzerchlorides in contact met een koolstofelektrode.

In compartiment A worden 71,85g FeO en 79,85g Fe₂O₃ opgelost in zoutzuur zodat alle vaste stof is opgelost.

In compartiment B worden 7,185g FeO 79,85g Fe₂O₃ opgelost met zoutzuur totdat alle vaste stof is opgelost. Beide oplossingen worden geneutraliseerd met natronloog en vervolgens aangevuld tot exact 1,000L met gedemineraliseerd water. De compartimenten zijn zuurstofvrij en de Galvanische cel werkt bij 25 °C.

e) (2 punten) Bereken de initiële ijzerionconcentraties van beide ionen in beide compartimenten. Let op significantie!

(compartiment A)

$$[\quad] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$

$$[\quad] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$

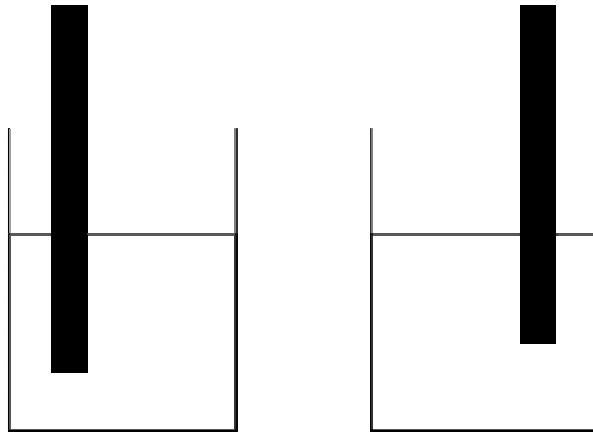
(compartiment B)

$$[\quad] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$

$$[\quad] = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}$$

f) (6 punten) Teken de Galvanische cel en geef aan

- waar de oxidatie en reductie plaatsvindt
- wat de anode en kathode is
- wat de plus- en minpool is
- hoe de elektronen- en ionenstroom lopen en
- de aanwezige ionen per compartiment.



g) (1 punten) Wat is de *standaard* celpotentiaal voor deze Galvanische cel bij 25 °C?

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = \underline{\hspace{10cm}}$$

h) (1 punten) Wat is de *gemeten* celpotentiaal voor deze concentratie cel bij 25 °C?

$$E_{\text{cel}} = \underline{\hspace{10cm}}$$

i) (2 punten) Met welke Gibbs vrije energie komt de gemeten celpotentiaal overeen?

$$\Delta G_{\text{r}} = \underline{\hspace{10cm}}$$

j) (3 punten) Bereken de evenwichtsconcentraties in beide compartimenten indien de Galvanische cel niet meer werkt/leeg is bij 25 °C.

Eigenlijk zullen de metaalionen complexeren met water en of Cl^- ionen. Bij indampen van de oplossing kunnen coördinatieverbindingen ontstaan.

k) (3 punten) Geef de naam van de volgende stoffen die bij indampen kunnen ontstaan.

$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{Cl})_6]$: _____

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$: _____

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$: _____

l) (3 punten) Welke kleur zul je verwachten van $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{Cl})_6]$ als je weet dat $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ geel gekleurd is? Licht je antwoord kort toe.

Opgave 4 Kristalveldtheorie

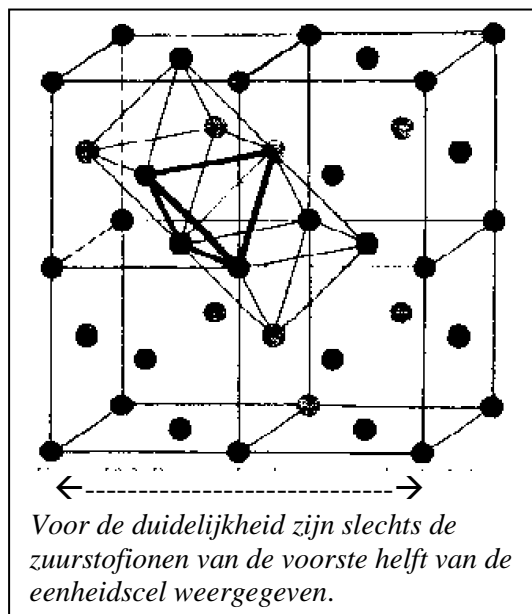
De spinel Fe_3O_4 (zie figuur) heeft een matrix van kubisch dichtstgestapelde zuurstofionen gestabiliseerd door positief geladen metaalionen.
De roosterconstante van Fe_3O_4 is $8,396 \text{ \AA}$ (in de figuur aangegeven met de pijl).

De ionstralen van Fe^{2+} en Fe^{3+} zijn respectievelijk $0,78 \text{ \AA}$ en $0,65 \text{ \AA}$.
De kristalveldstabilisatie-energie (Δ_0) en de spinparingsenergie (P) zijn voor Fe^{2+} en Fe^{3+} :

$$\Delta_0(\text{Fe}^{2+}) = 11.500 \text{ cm}^{-1} \text{ en } P(\text{Fe}^{2+}) = 19.100 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta_0(\text{Fe}^{3+}) = 26.500 \text{ cm}^{-1} \text{ en } P(\text{Fe}^{3+}) = 25.300 \text{ cm}^{-1}$$

Ter herinnering: in een spinel zitten de twee- en driewaardige kationen verdeeld over oktaëdrische holtes.



a) (1 punt) Omcirkel het enige juiste antwoord.

Fe_3O_4 is een

substitutionele legering / interstitiële legering / intermetallische legering / ionogene verbinding

b) (3 punten) Geef voor Fe, Fe^{2+} , en Fe^{3+} de *elektronconfiguratie*.

Fe :

Fe^{2+} :

Fe^{3+} :

c) (4 punten) Teken hieronder de elektronconfiguraties van de d-banen voor hoog- en laagspinsituaties van Fe^{2+} en Fe^{3+} ionen in het geval van oktaëdrische omringing.

Fe^{2+} hoogspin	Fe^{2+} laagspin	Fe^{3+} hoogspin	Fe^{3+} laagspin
---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

d) (4 punten) Bereken de kristalveld-stabilisatie-energieën (CFSE) van de ionen in deze situaties in cm^{-1} .

CFSE (Fe^{2+} hoogspin) _____

CFSE (Fe^{2+} laagspin) _____

CFSE (Fe^{3+} hoogspin) _____

CFSE (Fe^{3+} laagspin) _____

e) (2 punten) Verklaar op basis van je gevonden CFSE waarden of Fe^{2+} en Fe^{3+} hoog- dan wel laagspin is in een oktaëdrische omringing.

f) (2 punten) Hoe verklaar je het sterke verschil tussen $\Delta_0(\text{Fe}^{2+})$ en $\Delta_0(\text{Fe}^{3+})$?

h) (1 punt) Hoe verklaar je het sterke verschil tussen de ionstralen van Fe^{2+} en Fe^{3+} voor het daadwerkelijke spinel?

g) (1 punt) Is het spinel Fe_3O_4 diamagnetisch of paramagnetisch? Licht je antwoord kort toe.

i) (2 punten) Verwacht je dat Fe_3O_4 een normaal of invers spinel is? Verklaar je antwoord.