

10. Lösungen "Elektrochemie, Kristalle"

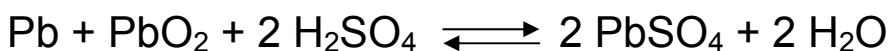
1. Auf einem Bleiakkumulator steht die Angabe 540 Ah. Üblicherweise beträgt die Schwefelsäurekonzentration in einem geladenen Bleiakkumulator 30% in einem entladenen Bleiakkumulator 20%.

- Wieviel Blei wird dieser Akku mindestens enthalten.
- Wieviel wiegt der Akku wenn 1 kg Materialien für Gehäuse und Elektrodenhalterung benötigt werden?

Lösung:

zu a):

Bei der Redoxreaktion des Bleiakkumulators:



fließen 2 Elektronen.

Die Stoffmenge (pro Halbzelle!) ergibt sich mit:

$$n = L / (96485 \text{ C} \cdot z)$$

$$n = 540 \text{ Ah} / (96485 \text{ As} \cdot 2)$$

$$n = 1.944 \cdot 10^6 \text{ As} / (96485 \text{ As} \cdot 2) = 10.074$$

Pro Halbzelle (!) 10.074 mol Blei

$$m(\text{Pb}) = n \cdot M = 2 \cdot 10.074 \text{ mol} \cdot 207.2 \text{ g/mol} = \underline{4175 \text{ g}}$$

zu b)

wenn m_0 Gesamtmenge an H_2SO_4 in g

m'_0 Gesamtmenge an H_2O in g

$$m = m_0 + m'_0$$

c relative Konzentration an H_2SO_4

geladener Akku:

$$c = m_0 / (m - 2 \cdot 10.074 \text{ mol} \cdot 18.0 \text{ g mol}^{-1}) = 0.3$$

$$c = m_0 / (m - 362) = 0.3$$

entladener Akku:

$$c = (m_0 - 2 \cdot 10.074 \text{ mol} \cdot 98.07 \text{ g mol}^{-1}) / (m - 2 \cdot 10.074 \text{ mol} \cdot 98.07 \text{ g mol}^{-1}) = 0.2$$

$$c = (m_0 - 1976) / (m - 1976) = 0.2$$

Aus der ersten Gleichung:

$$m_0 / (m - 362) = 0.3 \quad \Rightarrow \quad m_0 = 0.3(m - 362)$$

in die zweite Gleichung eingesetzt:

$$(m_0 - 1976) / (m - 1976) = 0.2$$

$$(0.3(m - 362) - 1976) / (m - 1976) = 0.2$$

$$0.3m - 108.6 - 1976 = 0.2m - 0.2 \cdot 1976$$

$$0.3m - 0.2m = -395.2 + 108.6 + 1976$$

$$0.1m = 1689.4$$

$$m = 16894$$

$$m_0 = 0.3(m - 362) = 0.3(16894 - 362) = 4959.6$$

$$m'_0 = 11934.4$$

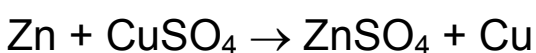
Das Gesamtgewicht des Akkus:

$$4175 \text{ g} + 16894 \text{ g} + 1000 \text{ g} = \underline{\underline{22069 \text{ g}}}$$

2. Wieviel würde ein Daniell-Element wiegen, das eine Kapazität von 540 Ah hat und mit einer 2-molaren Kupfersulfat-Lösung (Dichte 1.2 g/cm³) im Kathodenraum sowie einer sehr verdünnten ZnSO₄-Lösung (≈ Wasser) im Anodenraum befüllt wird. Im vollständig entladenen Zustand soll eine 2M-Lösung an ZnSO₄ entstehen (Dichte 1.2). Für Gehäuse und Elektrodenhalterung werden 1 kg Materialien benötigt.

Lösung:

Bei der Redoxreaktion des Daniell-Elements:



fließen 2 Elektronen.

Daher benötigt man, wie beim Bleiakku jeweils 10.074 mol Stoffmenge pro Halbzelle.

Kathodenraum:

sehr dünnes Kupferblech als Kathode ≈ 0 g

2M-Kupfersulfatlösung mit 10.074 mol CuSO_4

$$c = n/V$$

$$V = n/c = 10.074 \text{ mol} / 2 \text{ molL}^{-1} = 5.037 \text{ L}$$

$$\text{Masse der Lösung: } 5.037 \text{ L} \cdot 1.2 \text{ kg/L} = 6.044 \text{ kg} = \underline{6044 \text{ g}}$$

Anodenraum:

Anode: 10.074 mol Zink

$$m(\text{Zn}) = n \cdot M = 10.074 \text{ mol} \cdot 65.38 \text{ g/mol} = \underline{659 \text{ g}}$$

Anodenlösung: Die benötigte Menge an Wasser, damit zum Schluß eine 2M ZnSO_4 -Lösung vorhanden ist:

$$V = n/c = 10.074 \text{ mol} / 2 \text{ molL}^{-1} = 5.037 \text{ L}$$

$$\text{Masse der Lösung: } 5.037 \text{ L} \cdot 1.2 \text{ kg/L} = 6.044 \text{ kg} = 6044 \text{ g}$$

Dafür benötigte Wassermenge: $6044 \text{ g} - n(\text{ZnSO}_4) \cdot M(\text{ZnSO}_4)$

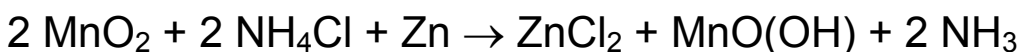
$$6044 \text{ g} - 10.074 \text{ mol} \cdot 161.4 \text{ g mol}^{-1} = \underline{4418 \text{ g}}$$

Das Gesamtgewicht des Daniell-Elements:

$$6044 \text{ g} + 659 \text{ g} + 4418 \text{ g} + 1000 \text{ g} = \underline{12121 \text{ g}}$$

3. Wieviel würde ein Leclanché-Element wiegen, das eine Kapazität von 540 Ah hat und mit einer 5-molaren NH_4Cl -Lösung (Dichte 1.3 g/cm^3) arbeitet. Für Gehäuse und Elektrodenhalterung werden 1 kg Materialien benötigt.

Bei der Redoxreaktion des Leclanché-Elements:



fließen 2 Elektronen.

Daher benötigt man, wie beim Bleiakku jeweils 10.074 mol Stoffmengen (bezogen auf diese Gleichung!).

$$m(\text{MnO}_2) = n \cdot M = 2 \cdot 10.074 \text{ mol} \cdot 86.94 \text{ g/mol} = \underline{1752 \text{ g}}$$

$$m(\text{Zn}) = n \cdot M = 10.074 \text{ mol} \cdot 65.38 \text{ g/mol} = \underline{659 \text{ g}}$$

5M- NH_4Cl -Lösung mit $2 \cdot 10.074$ mol NH_4Cl

$$V = n/c = 2 \cdot 10.074 \text{ mol} / 5 \text{ molL}^{-1} = 4.030 \text{ L}$$

$$\text{Masse der Lösung: } 4.030 \text{ L} \cdot 1.3 \text{ kg/L} = 5.239 \text{ kg} = \underline{5239 \text{ g}}$$

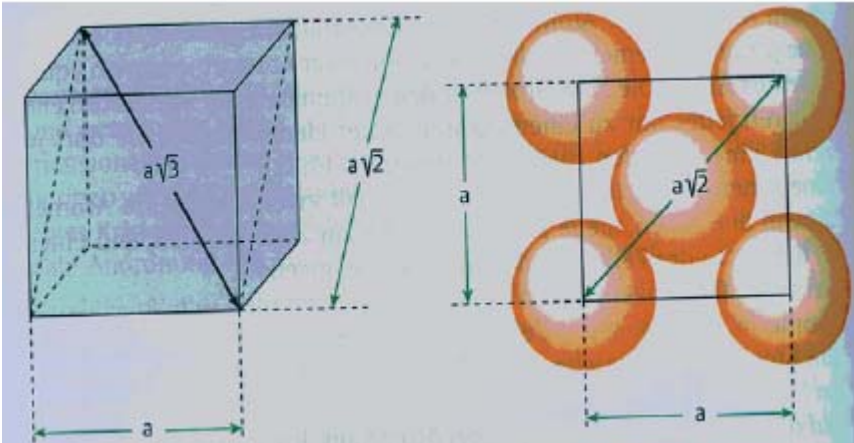
Das Gesamtgewicht des Leclanché-Elements:

$$1752 \text{ g} + 659 \text{ g} + 5239 \text{ g} + 1000 \text{ g} = \underline{8650 \text{ g}}$$

4. Natrium kristallisiert kubisch-innenzentriert, die Kantenlänge der Elementarzelle beträgt 430 pm.

- Welchen metallischen Atomradius hat ein Natriumatom?
- Welche Dichte hat kristallines Natrium?

Lösung:



a)

$$r(\text{Na}) = \frac{1}{4} a\sqrt{3} = \frac{1}{4} \cdot 430 \cdot \sqrt{3} \text{ pm} = 186 \text{ pm}$$

b)

$$V = a^3 = 430^3 \text{ pm}^3 = 7.95 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$m(\text{Na}) = 2 \cdot M(\text{Na}) / N_A = 2 \cdot 23 \text{ g mol}^{-1} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 7.64 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

Dichte:

$$\rho(\text{Na}) = m(\text{Na}) / V(\text{Na}) = 7.64 \cdot 10^{-23} \text{ g} / 7.95 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 = 0.961 \text{ g/cm}^3$$

5. Silber und Tantal kristallisieren im kubischen Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 408 \text{ pm}$ bzw. $a = 330 \text{ pm}$. Die Dichte von Ag ist 10.6 g/cm^3 , die von Tantal 16.6 g/cm^3 .

- Wie viele Ag- bzw. Ta-Atome sind in der Elementarzelle enthalten?
- Um welchen Gittertyp handelt es sich jeweils ?

Lösung:

Für Ag:

Elementarzelle: $408 \text{ pm} = 408 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

$$V = (408 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3 = 6.791 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$m = 6.791 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \cdot 10.6 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3 = 7.198 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

$$n = 7.198 \cdot 10^{-22} \text{ g} / 107.868 \text{ g/mol} = 6.673 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^{-1}$$

$$6.673 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^{-1} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 4.01$$

=> kubisch dichtest

Für Ta:

Elementarzelle: $330 \text{ pm} = 330 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

$$V = (330 \cdot 10^{-12} \text{ m})^3 = 3.594 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

$$m = 3.594 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \cdot 16.6 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3 = 5.966 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

$$n = 5.966 \cdot 10^{-22} \text{ g} / 180.948 \text{ g/mol} = 3.297 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^{-1}$$

$$3.297 \cdot 10^{-24} \text{ mol}^{-1} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} = 1.99$$

=> kubisch I

6. Verwenden Sie das Radienverhältnis als Kriterium um zu beurteilen, welche der folgenden Verbindungen im CsCl-, NaCl-, oder Zinkblende-Typ kristallisieren sollten:

BeO

MgO

CaO

SrO

MgS

CaS

SrS

Radien: Be^{2+} 45 pm; Mg^{2+} 72 pm; Ca^{2+} 100 pm; Sr^{2+} 118 pm;
 O^{2-} 140 pm; S^{2-} 184 pm

Lösung:

Nach dem Ausschlußprinzip in folgender Priorität:

CsCl → NaCl → Blende

überprüfen ob die Radienverhältnisse eine entsprechenden Typ zulassen.

CsCl wenn $r_{\text{klein}}/r_{\text{groß}} > 0.732$

NaCl wenn $r_{\text{klein}}/r_{\text{groß}} > 0.414$

Blende wenn $r_{\text{klein}}/r_{\text{groß}} > 0.225$

BeO	MgO	CaO	SrO
0.321	0.514	0.714	0.843
Blende-Typ	NaCl-Typ	NaCl-Typ	CsCl-Typ
	MgS	CaS	SrS
	0.391	0.544	0.641
	Blende-Typ	NaCl-Typ	NaCl-Typ

7. Kupfer(I)chlorid kristallisiert im Zinkblende-Typ mit einer Gitterkonstanten von 542 pm.

a) Welche Dichte hat CuCl?

b) Wie groß ist der kürzeste Abstand zwischen Cu^+ und Cl^- ?

Lösung:

a)

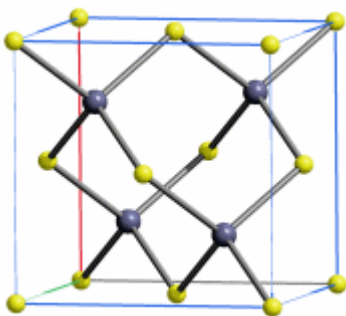
$$V = a^3 = 542^3 \text{ pm}^3 = 1.592 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$m(\text{CuCl}) = 4 \cdot M(\text{CuCl}) / N_A = 4 \cdot 99.00 \text{ g mol}^{-1} / 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 6.576 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

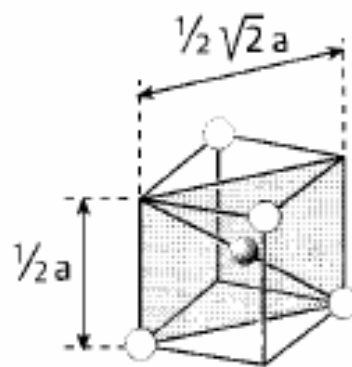
Dichte:

$$\rho(\text{CuCl}) = m(\text{CuCl}) / V(\text{CuCl}) = 6.576 \cdot 10^{-22} \text{ g} / 1.592 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 = 4.131 \text{ g/cm}^3$$

b)



Elementarzelle



1/8 der Elementarzelle

Der Cu-Cl-Abstand verläuft entlang der Diagonalen in einem mit Zn besetztem Oktaeder der Elementarzelle.

Diagonale im Oktaeder: $\frac{1}{2}\sqrt{3} a$

$$\text{CuCl-Abstand: } \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3} a = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \sqrt{3} \cdot 542 \text{ pm} = \underline{\underline{234.6 \text{ pm}}}$$