

Grundlagen der Chemie

Elektrolyt- und Nichteletkrolytlösungen

Prof. Annie Powell

Institut für Anorganische Chemie – Grundlagen der Chemie



Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen

- Wenn eine wässrige Lösung freibewegliche Ionen enthält, sprechen wir von einer Elektrolytlösung. Die Ionen folgen dem elektrischen Feld, wenn eine Spannung an in die Lösung tauchende Elektroden angelegt wird.
- Die positiv geladenen Ionen, die **Kationen**, wandern zur **Kathode**.
- Die negativ geladenen Ionen, die **Anionen**, wandern zur **Anode**.
- Elektrolytlösungen, die Ionen enthalten, leiten daher den elektrischen Strom. Die Ionen sind die Träger der elektrischen Ladung.

Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen

- Nichtelektrolytlösungen kommen zustande, wenn nichtionische Stoffe, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind, in Wasser aufgelöst werden. In der Regel sind diese Verbindungen, die OH-Gruppen enthalten wie Alkohole, Ethylenglykol, Zucker und auch Säuren wie Schwefelsäure. Beispiele für Verbindungen mit anderen polaren Gruppen, die auch in Wasser löslich sind, sind Harnstoff, Aceton und Formaldehyd.
- Unpolare Verbindungen sind dagegen in der Regel nicht mit Wasser mischbar. Bei dem Versuch, Stoffe wie Öl oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie CCl_4 mit Wasser zu mischen, werden zwei Phasen erhalten. Unpolare Stoffe sind dagegen in der Lage, andere unpolare Stoffe zu lösen. z.B. Iod, I_2 , löst sich in Wasser kaum, aber deutlich in Tetrachlormethan, CCl_4 .

Lösungsenthalpie

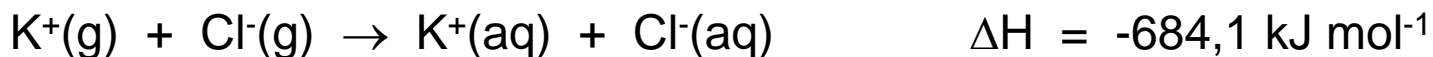
- Wenn eine Substanz in einem Lösungsmittel gelöst wird, wird Energie freigesetzt
- ($-\Delta H$) oder aufgenommen ($+\Delta H$). Bei konstantem Druck und offenem Gefäß entspricht diese Energie der **Lösungsenthalpie**.
- Die beim Lösen einer reinen Substanz umgesetzte Energie setzt sich aus der Energie zusammen, die zum Trennen der Teilchen der Substanz **aufgebraucht** werden muß, und der Energie, die bei der Bildung der solvatisierten Teilchen der Lösung **freigesetzt** wird.

Beispiel: Auflösen von KCl

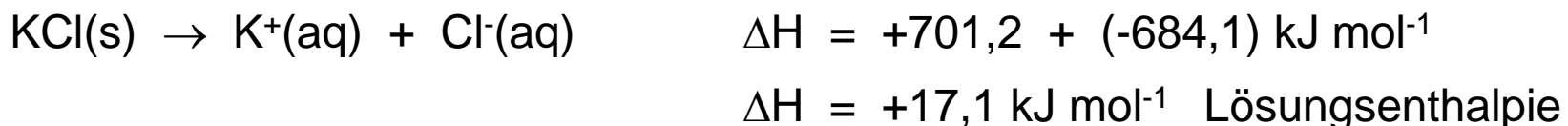
- Die Energie, die gebraucht wird, um die Kristallstruktur des Kaliumchlorids unter Bildung gasförmiger Ionen aufzubrechen: die **Gitterenergie**:



- Die freigesetzte **Hydratationsenthalpie** bei der Bildung von hydratisierten, gelösten Ionen aus den gasförmigen Ionen:



- Der Gesamtprozess ist endotherm, weil im Schritt 1 mehr Energie benötigt wird, als in Schritt 2 freigesetzt wird. Die **Lösungsenthalpie** hat einen positiven Wert:



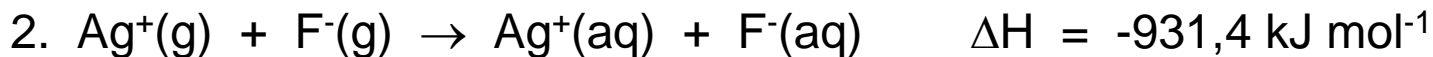
Lösungsenthalpie

- **Beachte**, bei Schritt 2, die Hydratationsenthalpie ist genau genommen die Summe von drei Energiewerten:
 - die notwendige Energie, um einige Wasserstoffbrücken im Wasser zu lösen,
 - die freigesetzte Energie bei der Hydratation der Kalium-Ionen,
 - die freigesetzte Energie bei der Hydratation der Chlorid-Ionen.

- Es ist schwierig, diese drei Vorgänge getrennt voneinander zu untersuchen.

Lösungsenthalpien

- Lösungsenthalpien können auch negative Werte haben, wenn bei der Solvataion (Schritt 2) mehr Energie frei wird als zum Zerlegen der Kristallstruktur benötigt wird (Schritt 1).



Lösungsenthalpien

- Die Beiträge, hohe Ionenladung und kleine Ionenradien, die zu großen Werte für Schritt 1 führen, führen auch zu großen Beiträge bei Schritt 2. Beide Beiträge liegen meist in der gleichen Größenordnung, und die Lösungsenthalpie selbst hat einen viel kleineren Betrag. Deshalb können relative kleine Fehler in den Werten der Gitterenergie und der Solvationsenthalpie zu relativ großen Fehlern bei der Lösungsenthalpie führen. z.B. bei der Auflösung von AgF bedeutet 1 % Fehler bei einem der ersten beiden Werte einen Fehler von 9 kJ mol^{-1} im Ergebnis (ca. 45 % relativ Fehler!)
- Im Beispiel löst sich AgF unter Wärmeabgabe auf.
- KCl mit der gleichen Kristallstruktur wie AgF löst sich unter Wärmeverbrauch.
- Warum löst sich KCl überhaupt in Wasser auf?

Entropie

- Die Näherung:
- ***Exotherme Reaktionen laufen (spätestens nach Aktivierung) freiwillig ab, endotherme Reaktionen müssen durch laufende Energiezufuhr erzwungen werden***
- gilt nur für Reaktionen mit starker Wärmetönung.
- Bisher haben wir nur den ***1. Hauptsatz der Thermodynamik*** berücksichtigt.

Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik

Energie kann von einer Form in eine andere umgewandelt werden, sie kann aber weder erzeugt noch vernichtet werden.

Entropie

- Bei der Anwendung der Thermodynamik betrachtet man häufig die Vorgänge, die sich in einem abgegrenzten Bereich abspielen. Alles, was sich innerhalb dieses Bereich befindet, nennt man ein System. Alles außerhalb davon ist die Umgebung („outside“). Ein System hat eine innere Energie U , welche die Summe aller möglichen Energieformen im System ist (z.B. Anziehungs- und Abstoßungs-Kräfte zwischen Atomen, Molekülen, Ionen, subatomaren Teilchen sowie die kinetische Energie der Teilchen). Der tatsächliche Wert von U ist nicht bekannt oder berechenbar. Die Thermodynamik befaßt sich nur mit den Änderungen der inneren Energie. Diese sind meßbar.

Der 2. Hauptsatz der Thermodynamik

- Eine Aussage über, ob ein Vorgang freiwillig ablaufen wird, ist mit Hilfe des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik möglich. Von zentraler Bedeutung ist die thermodynamische Funktion S , die wir Entropie nennen. Die Entropie kann als ein Maß für die Unordnung in einem System gedeutet werden. Je geringer die Ordnung in einem System ist, desto größer seine Entropie.
- Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie. Freiwillig stellt sich somit immer nur ein Zustand mit geringerer Ordnung ein.

Entropie

- z.B. die Vermischung von zwei idealen Gasen ergibt eine spontane Zustandsänderung. Wenn zwei Gefäße, in denen sich zwei verschiedene Gase bei gleichem Druck befinden, miteinander verbunden werden, so vermischen sich die Gase spontan. Der 1. Hauptsatz macht hierüber keinerlei Aussage. Während sich die Gase vermischen, bleiben das Gesamtvolumen, der Druck und die Temperatur konstant. Bei idealen Gasen gibt es auch keine intermolekularen Kräfte; weder die innere Energie noch die Enthalpie werden verändert. Beim Vermischen wird ein Zustand höherer Entropie erreicht. Am Anfang herrscht eine größere Ordnung, am Schluß sind die Moleküle statistisch verteilt. Aus der Erfahrung des Alltags verwundert es nicht, daß zwei Gase sich vermischen. Im Gegenteil, eine spontane Entmischung der Gase wäre höchst unwahrscheinlich.

Entropie

- Für eine gegebene Substanz hat der feste, kristalline Zustand die höchste Ordnung und die geringste Entropie. Der gasförmige Zustand hat die höchste Entropie. Der flüssige Zustand liegt dazwischen. Wenn eine Substanz schmilzt oder verdampft, nimmt ihre Entropie zu. Wenn sie kondensiert oder kristallisiert, nimmt ihre Entropie ab.
- **Warum sollte eine Substanz bei Temperaturen unterhalb ihres Gefrierpunktes spontan gefrieren, wenn diese Zustandsänderung mit einer Entropieabnahme verbunden ist?**
- Alle Entropieeffekten müssen berücksichtigt werden. Wenn sich zwei ideale Gase vermischen, dann gibt es kein Stoff- oder Energieaustausch. Der einzige Entropieeffekt ist die Entropiezunahme in dem abgeschlossenen System. In der Regel verlaufen chemische Reaktionen oder physikalische Zustandsänderungen jedoch nicht unabhängig von ihrer Umgebung. Die Gesamtänderung („total“) der Entropie ΔS_{ges} (ΔS_{tot}) ist die Summe der Entropieänderungen des Systems ΔS_{Sys} (ΔS_{sys}) und der Umgebung ΔS_{Umg} (ΔS_{out}).

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{Sys}} + \Delta S_{\text{Umg}}$$

Entropie - Beispiel

- Entropieänderungen für die Transformation Wasser → Eis bei normalem Druck (101,3 kPa)

Temperatur (°C)	ΔS_{Sys} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS_{Umg} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔS_{Ges} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
+1	-22,13	+22,05	-0,08
0	-21,99	+21,99	0,00
-1	-21,85	+21,93	+0,08

- Bei -1 °C gefriert Wasser spontan, ΔS_{ges} ist positiv.
- Bei +1 °C ist ΔS_{ges} negativ, Wasser dieser Temperatur gefriert nicht. Der umgekehrte Prozeß, das Schmelzen von Eis läuft spontan ab.
- Bei 0 °C ist $\Delta S_{ges} = 0$, weder das Schmelzen noch das Gefrieren läuft spontan ab. Eis und Wasser stehen im Gleichgewicht miteinander. Man kann den Gefrier- oder Schmelzvorgang bei 0 °C im Gang bringen, wenn man Wärme entzieht oder zuführt, aber keiner dieser Vorgänge wird von sich aus ablaufen.

Entropie

- Die Zunahme der Gesamtentropie kann als Kriterium für das freiwillige Ablaufen eines Vorgangs dienen. In dem Maß, nimmt die Entropie des Universums ständig zu.
- Nach Rudolf Clausius können die ersten beiden Hauptsätze der Thermodynamik zusammengefaßt werden:

Die Energie des Universums ist konstant. Die Entropie des Universums strebt einem Maximum zu.

Die freie Enthalpie

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{Umg}}$$

- Eine chemische Reaktion erhöht die Entropie der Umgebung, wenn sie exotherm verläuft, da die abgegebene Energie die Atome in der Umgebung sich schneller bewegen läßt. Da eine gegebene Wärmemenge bei niedriger Temperatur Unordnung stärker vergrößert als bei hoher Temperatur, ist die Beziehung einsichtig:

$$\Delta S_{\text{Umg}} = -(\Delta H)/T$$

- Diese Beziehung erklärt warum bei stark exothermen Reaktionen der Einfluß von ΔS_{sys} zu vernachlässigen ist

Die freie Enthalpie

- Mit $\Delta S = \Delta S_{\text{Sys}}$ läßt sich weiter umformen zu:

$$\Delta S_{\text{ges}} = \Delta S + [-(\Delta H)/T]$$

$$T\Delta S_{\text{ges}} = T\Delta S - \Delta H$$

- Mit $T\Delta S_{\text{ges}} = -\Delta G$ ergibt sich die ***Gibbs-Helmholtzsche Gleichung***:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{freie Reaktionsenthalpie}$$

- ΔG ist die freie Reaktionsenthalpie und entspricht der Änderung der freien Enthalpie G des Systems.

$$G = H - TS \quad \text{(Gibbssche) freie Enthalpie}$$

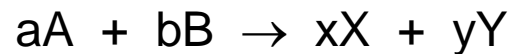
Die freie Enthalpie

- Folgende Bedingungen gelten:
- $\Delta G < 0$ läuft die Reaktion freiwillig ab
- $\Delta G = 0$ ist das System im Gleichgewicht
- $\Delta G > 0$ läuft die Reaktion nicht freiwillig ab
- Jetzt können wir verstehen, warum KCl sich in Wasser auflöst.

	<u>ΔH</u>	<u>$T\Delta S$</u>	<u>ΔG (kJ mol⁻¹)</u>
KCl	+17,1	+24,1	-7,0
AgF	-20,5	-5,8	-14,7

Freie Standardbildungsenthalpie

- Ebenso wie sich die Reaktionsenthalpie ΔH^0 als Summe von Standardbildungsenthalpien der einzelnen Reaktanden berechnen läßt, kann auch die freie Standardbildungsenthalpie ΔG^0 einer Reaktion als Summe freier Standardbildungsenthalpien ΔG_f^0 berechnet werden. Die erhaltenen ΔG^0 – Werte gelten für Standardbedingungen bezüglich Druck und Temperatur, aber auch in bezug auf die Konzentrationen (bzw. Aktivitäten) der Reaktanden.
- Für eine allgemeine Reaktion:



- gilt im Falle verdünnter Lösungen:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b}$$

Freie Standardbildungsenthalpie

- Mit thermodynamischen Überlegungen kann man feststellen, welche Vorgänge ablaufen können, sie sagen jedoch nichts darüber, wie schnell dies geschieht. z.B. Kohlenstoff sollte bei 25 °C und Atmosphären Druck mit Sauerstoff reagieren, man kann aber Gemische davon über längere Zeiträume unverändert aufbewahren, da die Reaktion unter diesen Bedingungen unmessbar langsam abläuft.
- Die Thermodynamik kann eindeutig voraussagen, welche Vorgänge nicht stattfinden werden und sie kann zeigen, wie Bedingungen zu ändern sind, um eine Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken.
- Wie sich eine Temperatur- bzw. Druckänderung auf die Löslichkeit einer Substanz auswirkt, hängt davon ab, ob beim Herstellen einer gesättigten Lösung Energie freigesetzt oder aufgenommen wird. In welcher Weise sich die Temperaturänderung auswirkt, kann man mit Hilfe des Prinzips des kleinsten Zwanges voraussagen (vorgestellt in 1884 von Henri Le Chatelier). Nach diesem Prinzip weicht ein im Gleichgewicht befindliches System einem Zwang aus, und es stellt sich ein neues Gleichgewicht ein.

Beispiele

- Wir haben eine Lösung, die sich im Gleichgewicht mit ungelöstem Bodenkörper befindet. Zur Herstellung der Lösung sei die Zufuhr von Energie notwendig. Nach Le Chatelier, bei einer Erhöhung der Temperatur wird Wärme aufgenommen, wenn ein Teil des Bodenkörpers in Lösung geht. Bei Temperaturerniedrigung weicht das System aus, indem ein Vorgang mit Energieabgabe verläuft und gelöster Stoff scheidet sich aus.

Bei endothermen Lösungsvorgängen nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu.

Freie Standardbildungsenthalpie

Die meisten Feststoffe verhalten sich so.

- Umgekehrt, nimmt die Löslichkeit bei exothermen Lösungsvorgängen mit steigender Temperatur ab. Einige Ionenverbindungen (z.B. Li_2CO_3 , Na_2SO_4) verhalten sich so. In der Regel gehen Gase exotherm in Lösung.
- Die Druckabhängigkeit der Löslichkeit, die für Flüssigkeiten und Feststoffe praktisch keine Rolle spielt, ist bei Gasen wichtig. Für verdünnte Lösungen und nicht zu hohe Druck gilt das Gesetz von Henry (1803).

Die Löslichkeit eines Gases ist direkt proportional zum Partialdruck des Gases über der Lösung.