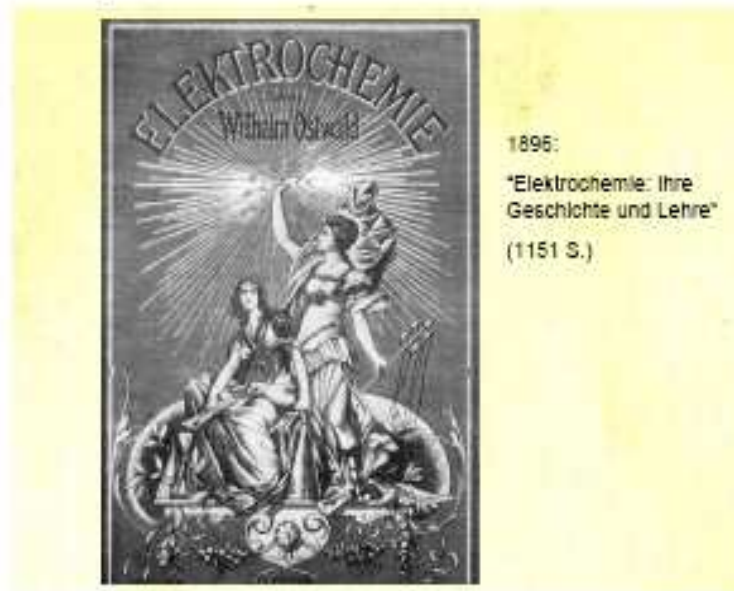


Elektrolyte

Teil 1

Solvatation, elektrische Leitfähigkeit, starke und schwache Elektrolyte, Ionenstärke, Debye Hückeltheorie, Migration, Diffusion, Festelektrolyte



Elektrolyte

Wiederholung:

Jedes elektrochemische System besteht aus einer Kombination von Leitern 1. Art (Metallen bzw. Halbleitern) und von Leitern 2. Art (Elektrolytlösungen, Elektrolytschmelzen, Festelektrolyten).

Die eigentliche Elektrochemie passiert an der Grenzfläche beider Leitertypen.

Einordnung:

Obwohl die Theorie der Elektrolyte ein eigenes Wissensgebiet ist, ist es zum Verständnis elektrochemischer Vorgänge notwendig, einige wichtige Eigenschaften von Leitern 2. Art zu kennen:

- Warum bilden sich Ionen?
- Wie schnell erfolgt der Ladungstransport?
- Wie hängt der Ladungstransport von den Konzentrationen ab?
- Welcherart sind die Potentialverhältnisse um die Ionen herum?

Elektrolyte- Solvation



- Werden Ionenkristalle in polaren LM gelöst, so dissoziieren sie teilweise oder vollständig unter Bildung freier Ionen, welche von einer Hülle dipolarer LM umgeben ist

Zwei energetische Faktoren bestimmen die Löslichkeit:

Abbau des Kristallgitters verbraucht Energie- Summierung über WW im 3D Gitter
Wechselwirkung der LM Dipole mit den gelösten Teilchen setzt Energie frei

BSP: für Gitterenergien: $\Delta_g U$ NaCl : - 766 kJ / mol
CaBr₂: :- 2026 kJ/ mol

Partielle molare Lösungsenthalpie: $\Delta_l H = - \Delta_g U + \Delta_{sol} H^+ + \Delta_{sol} H^-$

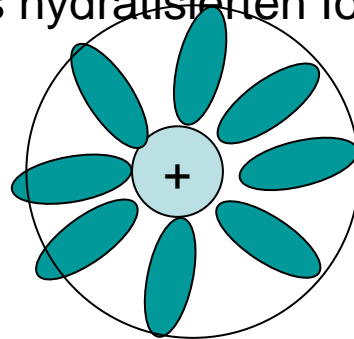
Besonderheit LM Wasser: Zerstörung der Wasserstruktur (H₂ Bindungen)

Solvatation

- Bindung und Orientierung der H₂O Moleküle hängen im Wesentlichen durch die Wechselwirkung des Dipols mit dem elektrischen Feld des Ions zusammen

$$E \sim \frac{\text{Ladung}}{r^2_{ion}}$$

- Zahl, Bindungsfestigkeit und Orientierungsgrad der H₂O Moleküle in der Hydrathülle nehmen mit steigendem Ionenradius ab
- In der Reihe der Alkaliionen (Li⁺; Na⁺, Cs⁺) steigt der Ionenradius im Kristall
nimmt der Betrag der Hydratationsenthalpie ab
nimmt der Betrag der Hydratationsentropie ab
nimmt der Radius des hydratisierten Ions ab

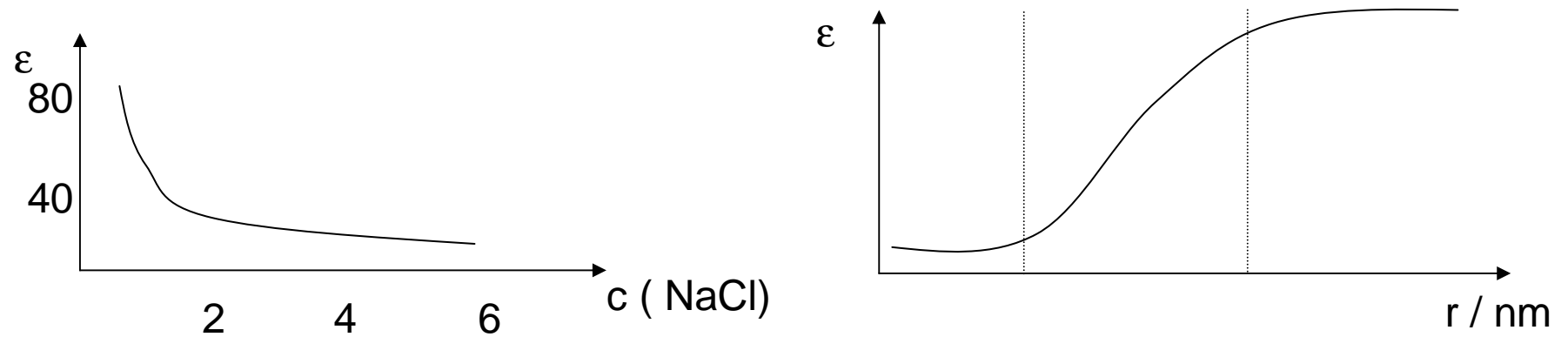


Erste Hydratationsschicht

Solvatation

Makroskopische Effekte, welche die Hydratation begleiten:

1. Dichtemaximum des Wassers verschwindet (keine Dichteanomalie)
2. Dielektrizitätskonstante des Wassers nimmt ab durch Dipolorientierung



3. Elektrostriktion
äussert sich in der Volumenabnahme des Elektrolyten bei Salzauflösung
Ursache: Hydrathüllen sind dichter gepackt als Struktur im reinen Wasser



Elektrische Leitfähigkeit

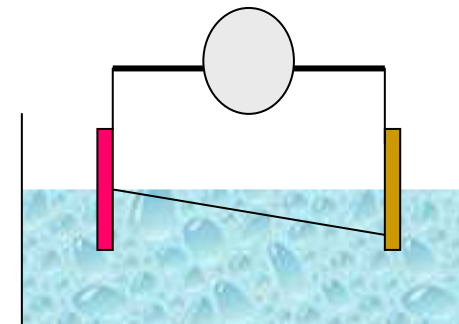
? Transport von Ionen im Elektrolyten ist die elektrolytische Stromleitung

- a) Im elektrischen Feld durch Migration
- b) Im Konzentrationsgefälle durch Diffusion

Annahme: Transport erfolgt lediglich durch ein elektrisches Feld:

Wie groß ist der elektrolytische Widerstand (bzw. die Leitfähigkeit) einer bestimmten Elektrolytlösung?

Wieviel Ladungsträger gibt es?



$$R = \frac{U}{I}$$

Spezifischer R: $\frac{AR}{l}$

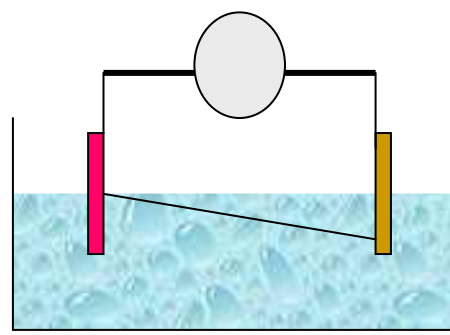


Elektrische Leitfähigkeit

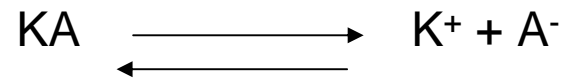
Definitionen: $R = \frac{U}{I}$ Ohmsches Gesetz

$\frac{AR}{l}$ Spezifischer R: ist eine Materialkonstante

$\frac{l}{AR} = \chi$ Spezifische Leitfähigkeit



Elektrische Leitfähigkeit

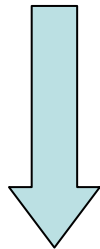


Hängt von den freien Ladungsträgern ab!

$$\text{Dissoziationskonstante: } K_c = \frac{c_{K^+} \times c_{A^-}}{c_{KA}}$$

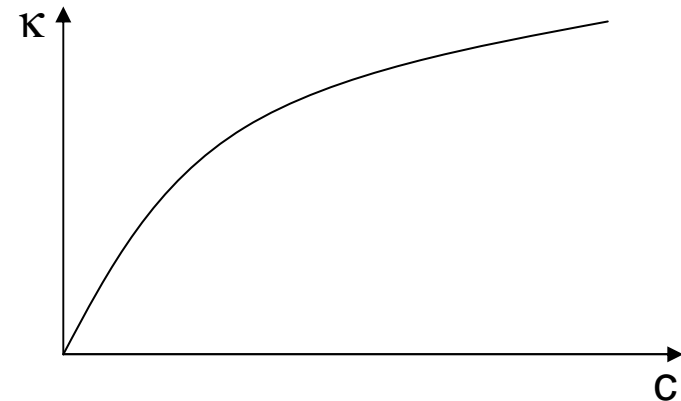
Schwache Elektrolyte: $\alpha \ll 1$

Einführung des Dissoziationsgrades: $\alpha = \frac{n_{diss}}{n_0} = \frac{c_{diss}}{c_0}$



$$c_0 - \alpha c_0 = c_{KA}$$

$$K_C = \frac{\alpha c_0 \alpha c_0}{(1 - \alpha) c_0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0$$



Ostwaldsches Verdünnungsgesetz: mit zunehmender Konzentration nimmt der Dissoziationsgrad ab

Elektrische Leitfähigkeit



Schwache Elektrolyte: $\alpha \ll 1$

$$K_C = \frac{\alpha c_0 \alpha c_0}{(1 - \alpha) c_0} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} c_0$$

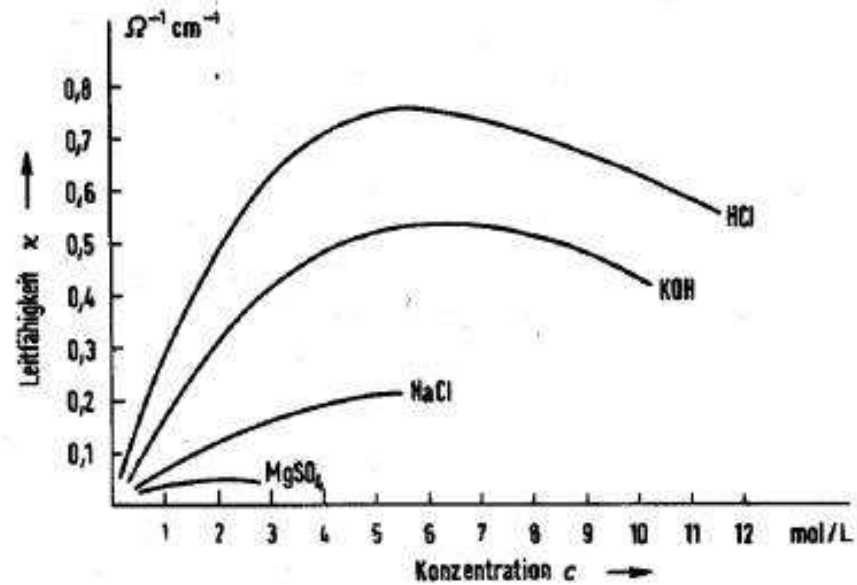
Ostwaldsches Verdünnungsgesetz ist nur beschränkt gültig:

es gilt nur für kleine Konzentrationen
und schlecht lösliche Salze

Starke Elektrolyte: $\alpha \sim 1$

$\kappa \sim c$ für kleine Konzentrationen

Für große Konzentrationen:
interionische Wechselwirkungen
werden dominant



Elektrische Leitfähigkeit



Zusammenfassung: Die elektrische Leitfähigkeit hängt von der Konzentration ab

Will man die verschiedenen Elektrolyte miteinander vergleichen, muss man die Molaren Größen (molare Leitfähigkeiten) miteinander vergleichen:

$$\Lambda_m = \kappa / c$$

Oder Äquivalentleitfähigkeit: $\Lambda = \chi / c_{ev}$

$$c_{ev} = z^+v^+c = z^-v^-c$$

Die elektrische Leitfähigkeit steigt mit steigender Temperatur (Ursache abnehmende Viskosität)



Elektrische Leitfähigkeit

$$\Lambda = \chi / c_{\text{ev}}$$

In unendlich verdünnten Lösungen treten keine Wechselwirkungen auf, d.h.

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = f_a$$

Leitfähigkeitskoeffizient

$$\lim_{c \rightarrow 0} f_a = 1$$

Empirisch: Kohlrausches Quadratwurzelgesetz: $\Lambda = \Lambda_{\infty} - k\sqrt{c}$

