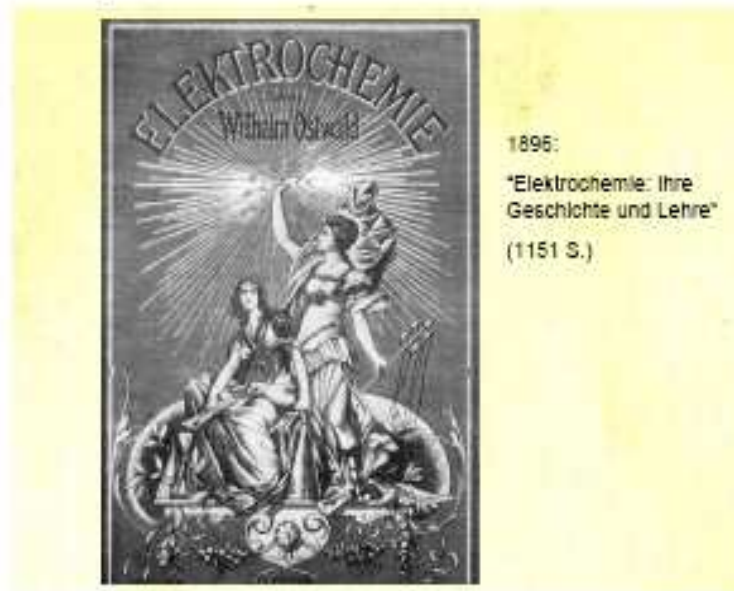


# Elektrolyte

## Teil II

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

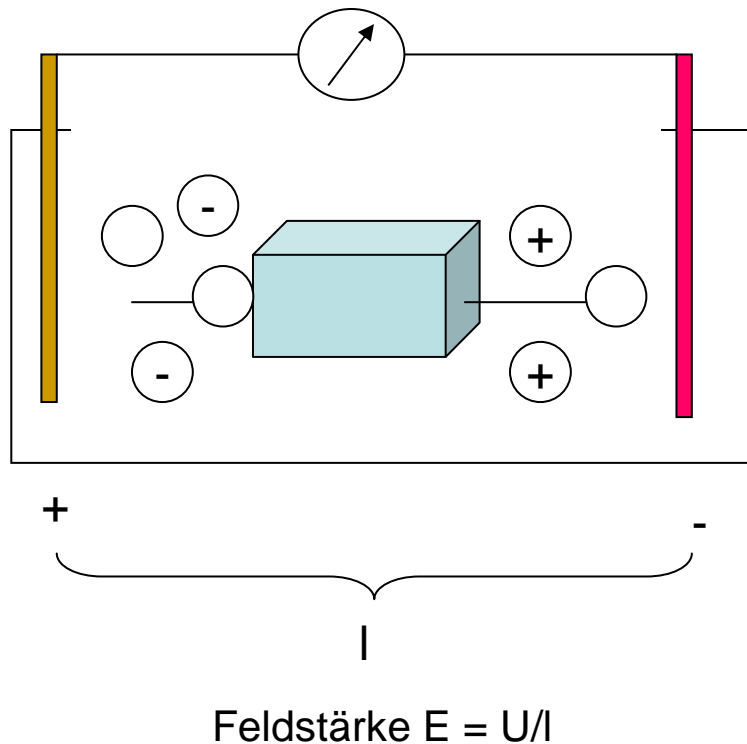




## Wie hängt der Strom von der Geschwindigkeit der Ionen ab?

Strom = Ladung pro Zeit ( per definitionem)

d. h. die Summe der positiven und negativen Ladungsträger, welche in einer Zeit  $t$  durch eine senkrecht stehende Fläche  $A$  treten:  $I = I_+ + I_-$



Maximale Laufstrecke in dieser Zeit:

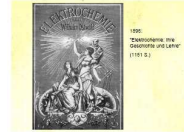
$|v^+| t$  bzw.  $|v^-| t$   $v$ : Ionengeschwindigkeit

Anzahl der Ionen, die den Bereich in der Zeit  $t$  passieren:

$N_a |v^+| t A c^+$  bzw.  $N_a |v^-| t A c^-$

$c^{+/-}$ : Konzentration der Ladungsträger

## Wie hängt der Strom von der Geschwindigkeit der Ionen ab?



$$c^+ = v^+ c$$

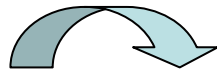
$$c^- = v^- c$$

$v$ : Stöchiometriefaktoren

$N_a |v^+| t A c v^+$ : Anzahl der Kationen für einen mehrwertigen Elektrolyten, welche in  $t$  das Volumen passieren

Da jedes Ion Ladungen trägt, ist die gerichtete Bewegung der Ionen mit einem Transport elektrischer Ladungen verbunden.

$$I = dq / dt$$



$$I = I_+ + I_-$$

$$I = e N_a v^+ c z^+ v^+ A + e N_a v^- c z^- v^- A$$

$$F = 96484,56 \text{ As / mol}$$

$$I = FAc (v^+ v^+ z^+ + v^- v^- z^-)$$



## Wie hängt die Geschwindigkeit der Ionen von der elektrostatischen Feldstärke ab?

Auf ein Ion wirkt im elektrostatischen Feld  $E = \frac{U}{d}$  eine Kraft  $F_E = z^+e E$

q

Dadurch bewegt sich das Ion und ruft eine entgegengesetzte Reibungskraft hervor:

Stokesches Gesetz: Reibungskraft im fluiden Medium ist zur Geschwindigkeit proportional

$$F_R = 6 \pi r \eta v^+$$

$\eta$ : dynamische Viskosität

Stationäre Geschwindigkeit:  $F_E = F_R$  stellt sich nach einer kurzen Zeit ein

$$v^+ = z^+eE / 6 \pi r \eta$$

Es ist sinnvoll, die Ionenbeweglichkeit zu definieren, welche von der Feldstärke unabhängig ist :

$$u^+ = v^+ / E = z^+e / 6\pi r \eta$$

## Wie hängt der Strom von den Beweglichkeiten ab?



$$I = eN_a v^+ c z^+ v^+ A + eN_a v^- c z^- v^- A \quad u^+ = v^+ / E = z^+ e / 6\pi r \eta$$

$$I = FAc (u^+ v^+ z^+ + u^- v^- z^-) U / l =$$

d.h.  $I \sim U$  ; Ohmsches Gesetz

Zur Erinnerung: spezifische Leitfähigkeit:

$$\frac{l}{AR} = \chi \quad \curvearrowright \quad = \quad \frac{I}{AE}$$

$$\chi = cF (v^+ z^+ u^+ + v^- z^- u^-)$$

Die Leitfähigkeit hängt auch von den Beweglichkeiten der Ionen ab

## Hittorfsche Überföhrungszahlen - Praktikumsversuch



Problem: Aus Leitfähigkeitsmessungen ist die Äquivalentleitfähigkeit und damit die Summe der Ionenleitfähigkeiten zugänglich!

Es ist bekannt, dass sich die Beweglichkeiten der Ionen stark unterscheiden, d.h. Die Ionensorten werden sich verschieden stark am Stromtransport beteiligen..

Definition:  $t_b = I_b^+ / I$

Zur Erinnerung: Diffusion ist ausgeschlossen!!!

$$\sum t_i = 1$$

Zur Erinnerung: Gesamtstrom

$$I = FAc ( u^+v^+z^+ + u^-v^-z^- ) E$$

Teilstrom

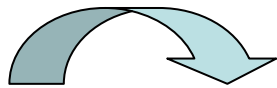
$$I^+ = FAc ( u^+v^+z^+ ) E$$



# Hittorfsche Überföhrungszahlen - Praktikumsversuch

Zur Erinnerung: Gesamtstrom

$$I = FAc ( u^+v^+z^+ + u^-v^-z^- ) E$$

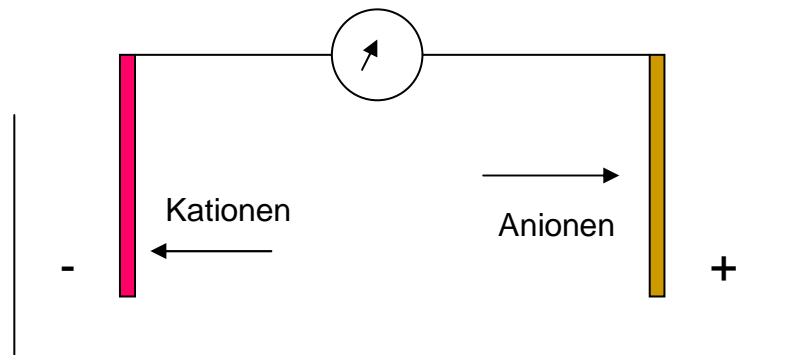


Teilstrom

$$I^+ = FAc ( u^+v^+z^+ ) E$$

$$t^+ = \frac{I^+}{I} = \frac{u^+}{u^+ + u^-} = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-}$$

Experiment:

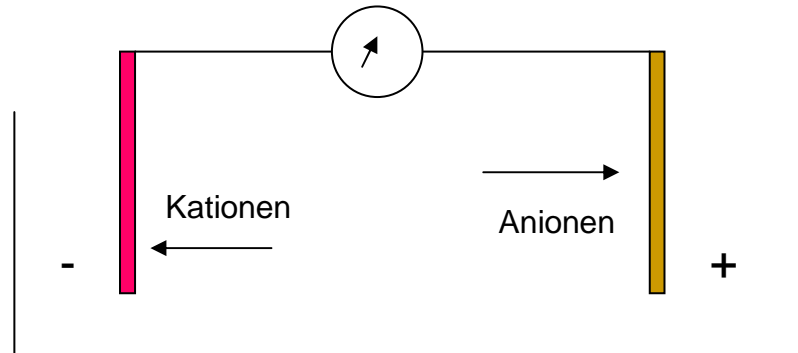


$$IR = U$$



## Hittorfsche Überföhrungszahlen - Praktikumsversuch

Experiment:



$$IR = U$$

**Elektrolyse: Es wird eine Spannung angelegt, welche einen Strom erzwingt**

**Im elektrischen Feld wandern jedoch die Ionen unterschiedlich schnell.**

Nach einer definierten Zeit werden die Stoffmengen bestimmt an der Anode und Kathode

Es wird eine Ungleichverteilung entsprechend der Leitfähigkeiten festgestellt



# Hittorfsche Überföhrungszahlen - Praktikumsversuch



Achtung: Diese Methode gilt nur, wenn

Ein homogenes Feld zwischen den Elektroden anliegt

Keine Diffusion betrachtet wird

In sehr verdünnter Lösung

Aufgabe zur nächsten Woche:

Aktuelle Anwendungen der Bestimmung von Leitfähigkeiten



Realistisch:

## Nernst – Planck Gleichung

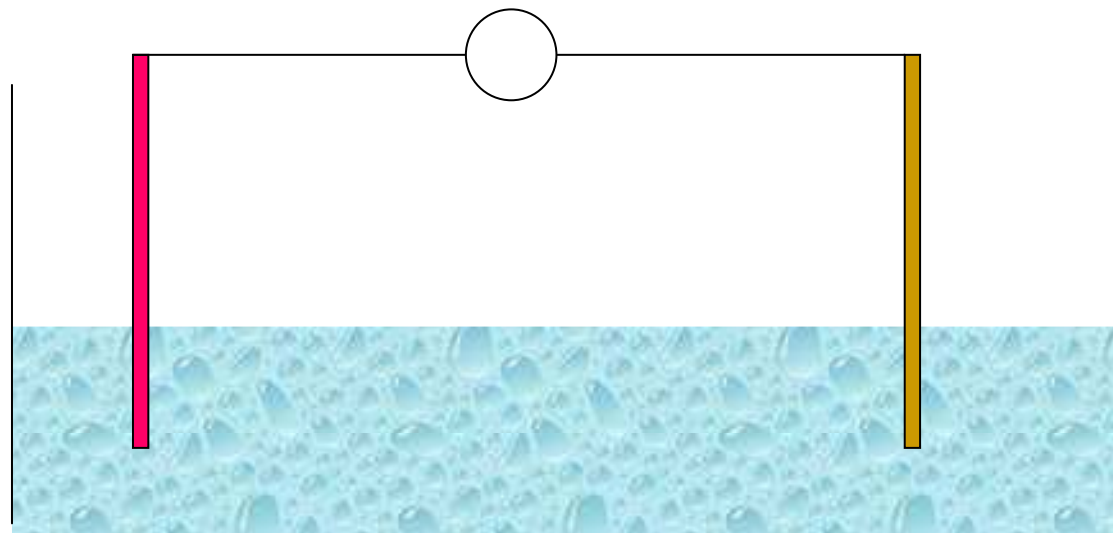
$$J_i = -z_i F \underbrace{\left( c_i u_i \frac{\partial U}{\partial x} \right)}_{\text{Migration}} + \underbrace{D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}}_{\text{Diffusion}}$$

Migration

Diffusion

Migration hat **nur** dann einen bemerkenswerten Einfluss, wenn  $\Delta U$  sehr groß ist.

Bsp:



$\text{H}^+\text{Cl}^-$

$\chi = 0.05 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

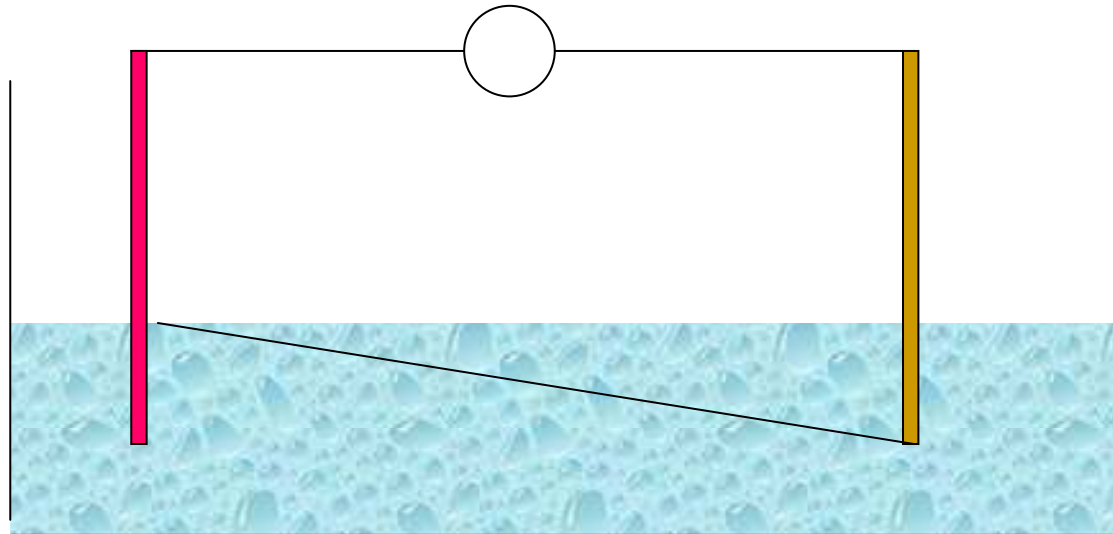
für  
0.01 mol/l

Realistisch:

## Nernst – Planck Gleichung



Bsp:



$\text{H}^+\text{Cl}^-$

$$\chi = 0.05 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

für

0.01 mol/l

Für einen Strom  $J = 5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ist der Potentialgradient: 100 mV / cm

Dagegen für  $\chi = 0.8 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  beträgt der Potentialgradient 6 mV / cm

Dies wird erreicht durch → große Konzentrationen  
→ Leitelektrolyt

Realistisch:

## Nernst – Planck Gleichung



Für einen Strom  $J = 5 \text{ mA / cm}^2$  ist der Potentialgradient:  $100 \text{ mV / cm}$

für  $\text{H}^+\text{Cl}^-$   
 $0.01 \text{ mol/l}$   $\chi = 0.05 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

Dagegen für  $\chi = 0.8 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  beträgt der Potentialgradient  $6 \text{ mV / cm}$

$$J_i = -z_i F \left( c_i u_i \frac{\partial U}{\partial x} + D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)$$

Ionenbeweglichkeit:  $36,23 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sV}$  für  $\text{H}^+$

$$J_m = 96\,485,4 \text{ As/mol} \times 10 \text{ mol/m}^3 \times 36,23 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sV} \times 10 \text{ V/m} = 0.35 \text{ mA / cm}^2$$

$100 \text{ mol/ m}^3$   $0.6\text{V/m} = 0.21 \text{ mA /cm}^2$

Realistisch:

## Nernst – Planck Gleichung



Für einen Strom  $J = 5 \text{ mA / cm}^2$  ist der Potentialgradient:  $100 \text{ mV / cm}$

für  $\text{H}^+\text{Cl}^-$   
 $0.01 \text{ mol/l}$   $\chi = 0.05 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$

Dagegen für  $\chi = 0.8 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  beträgt der Potentialgradient  $6 \text{ mV / cm}$

$$J_i = -z_i F \left( c_i u_i \frac{\partial U}{\partial x} + D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \right)$$

Ionenbeweglichkeit:  $7,91 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sV}$  für  $\text{Cl}^-$

$$J_m = 96\,485,4 \text{ As/mol} \times 10 \text{ mol/m}^3 \times 7,91 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{sV} \times 10 \text{ V/m} = 0.07 \text{ mA / cm}^2$$

$$100 \text{ mol/m}^3$$

$$0.6 \text{ V/m} = 0.05 \text{ mA / cm}^2$$

Wie groß müsste die Leitfähigkeit sein, um nur Migrationsstrom zu haben?

## Nernst – Planck Gleichung

$$\chi = 0.0005 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Entspricht einer Leitfähigkeit von Leitungswasser

I.d.R. liegt die Leitfähigkeit in Bächen und Flüssen unter  $0.001 \Omega^{-1}/\text{cm}$ .  
Dies entspricht bis zu 1000 mg/l gelöster Salze.

## Thermodynamik von Elektrolytlösungen



Wdhlg: Chemisches Potential einer Teilchenart:  $\mu_b = \frac{\partial g}{\partial n_b}$

Für Elektrolytlösungen gilt:  $dg = \left(\frac{\partial g}{\partial n_+}\right)dn_+ + \left(\frac{\partial g}{\partial n_-}\right)dn_-$

wobei :  $\mu_+ = \frac{\partial g}{\partial n_+}$

und  $\mu_- = \frac{\partial g}{\partial n_-}$

die chemischen Potentiale der Kationen und Anionen darstellen.


## Thermodynamik von Elektrolytlösungen



Für Elektrolytlösungen gilt:

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial n_+}\right)dn_+ + \left(\frac{\partial g}{\partial n_-}\right)dn_-$$

T, p konstant

$$\mu_{\text{elektrolyt}} = \frac{\partial g}{\partial n_{\text{elektrolyt}}} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$


$$\mu_{\text{elektrolyt}} = \nu_+ \mu^{\otimes}_+ + \nu_- \mu^{\otimes}_- + \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_-$$

$$\mu_{\text{elektrolyt}} = \nu_+ \mu^{\otimes}_+ + \nu_- \mu^{\otimes}_- + RT \ln a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

Die Aktivität einer Ionenart kann thermodynamisch nicht ermittelt werden und im Allgemeinen auch nicht berechnet werden. Man erhält stets nur mittlere Aktivitäten!



## Thermodynamik von Elektrolytlösungen



$$\mu_{\text{elektrolyt}} = \mu^{\otimes}_{-/+} + RT \ln a_{+/-}$$

Die Aktivität einer Ionenart kann thermodynamisch nicht ermittelt werden und im Allgemeinen auch nicht berechnet werden. Man erhält stets nur mittlere Aktivitäten!

Abweichungen vom idealen Verhalten treten bei weitaus geringeren Elektrolytkonzentrationen auf als in anderen Lösungen, weil

- elektrostatische Wechselwirkungen auftreten ( langreichweitig)
- Während chemische WW kurzreichweitig sind (van der Waals)
- Coulombsche WW hängen nur von Ladung und Abstand, nicht aber von der Identität der Ionen ab.

## Thermodynamik von Elektrolytlösungen



$$\mu_{elektrolyt} = \mu^{\otimes}_{-/+} + RT \ln a_{+/-}$$

TD kann keine Aussagen über die Größe der Leitfähigkeits- und Aktivitätskoeffizienten machen.

Diese stellen nur Korrekturglieder dar

Empirische Regel ( Lewis and Randall)

Der Aktivitätskoeffizient hängt von der Ladung und Konzentration aller in der Lösung vorhandenen Ionen ab, nicht von der Art!!

Die Ionen mit der Ladungszahl 2+ (Ca<sup>2+</sup>) üben auf a einen größeren Einfluss aus, als 2 x Na<sup>+</sup>

## Thermodynamik von Elektrolytlösungen

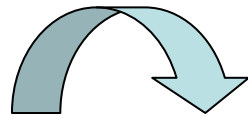


$$\mu_{\text{elektrolyt}} = \mu^{\ominus}_{-/ +} + RT \ln a_{+ / -}$$

Empirische Regel ( Lewis and Randall)

Der Aktivitätskoeffizient hängt von der Ladung und Konzentration aller in der Lösung vorhandenen Ionen ab, nicht von der Art!!

Die Ionen mit der Ladungszahl 2+ (Ca<sup>2+</sup>) üben auf a einen größeren Einfluss aus, als 2 x Na<sup>+</sup>



Definition der Ionenstärke:  $I = 0.5 \sum c_i z_i^2$

Die Ionenstärke ist eine zweckmässige Größe

Empirische Regel:  $\lg f_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I}$   $I < 0.01 \text{ mol l}^{-1}$

# Thermodynamik von Elektrolytlösungen

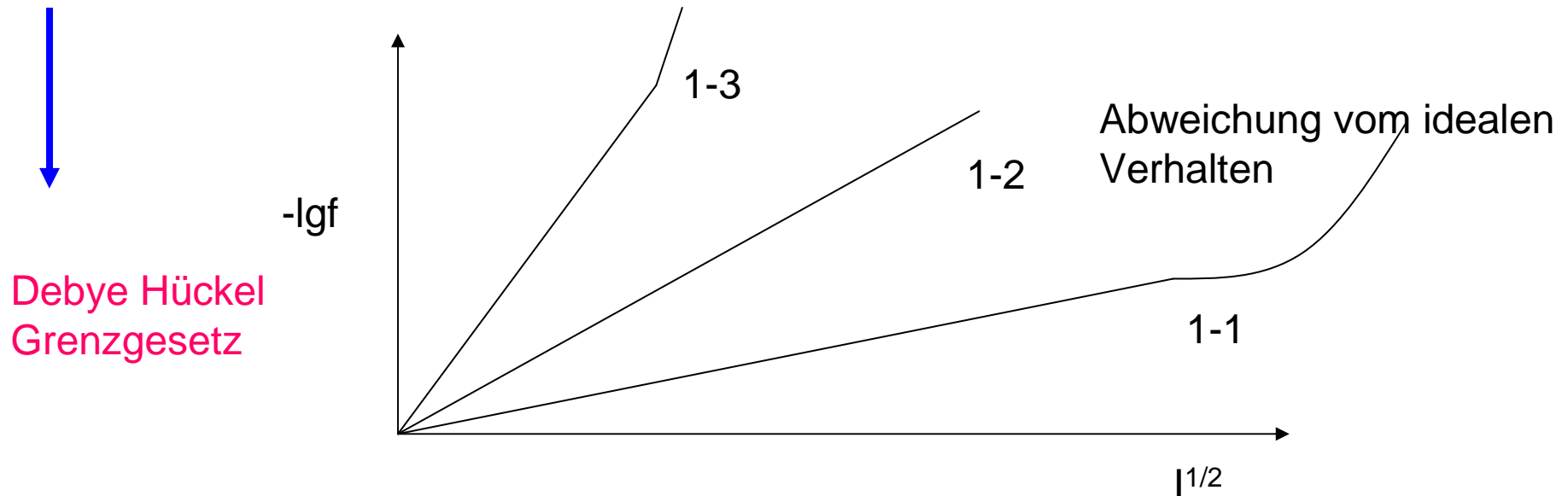


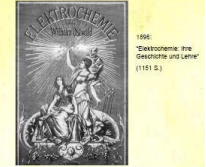
Empirische Regel ( Lewis and Randall)

Definition der Ionenstärke:  $I = 0.5 \sum c_i z_i^2$

Die Ionenstärke ist eine zweckmässige Größe, weil

Empirische Regel:  $\lg f_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I}$   $I < 0.01 \text{ mol l}^{-1}$





## Debye – Hückel Theorie

Mit Hilfe der statistischen TD und molekulartheoretischer Vorstellungen ist es Möglich, genaue quantitative Aussagen über Aktivitäts- und Leitfähigkeitskoeffizienten zu erlangen

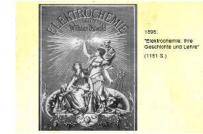
Warum sinkt der Aktivitätskoeffizient mit steigender Konzentration?

Wie wechselwirken gelöste Ionen ?

Voraussetzungen:

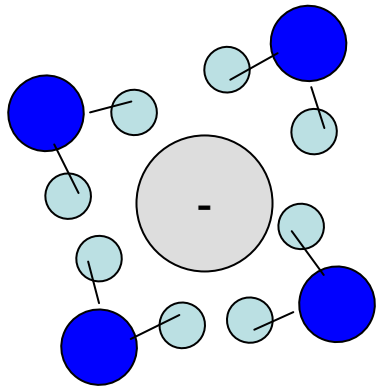
- Die Debye – Hückel Theorie ist nur für verdünnte Elektrolyte gültig:
- es gibt nur interionische und elektrostatische Wechselwirkungen
- die Debye- Hückel Theorie gilt nur für starke Elektrolyte

# Debye – Hückel Theorie

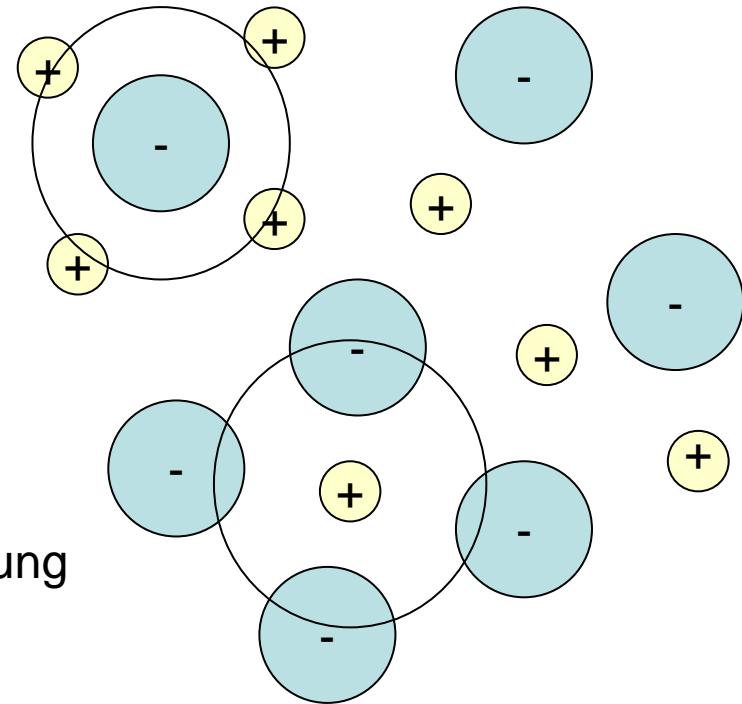


Vorstellungen:

Das einzelne Ion ist solvatisiert **und**



von einer Wolke entgegengesetzt geladener Ionen umgeben!



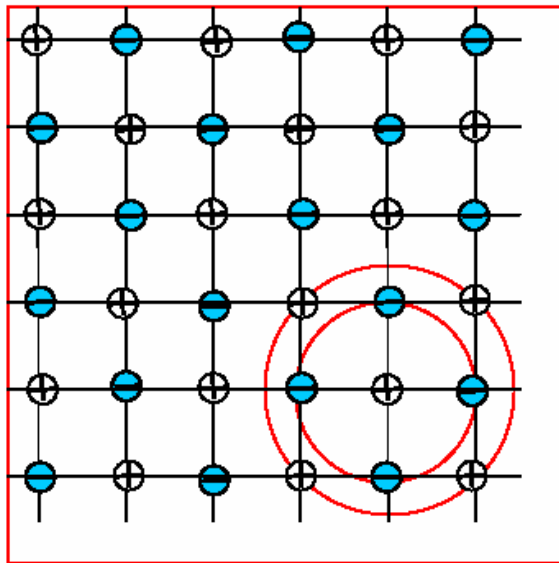
Die Coulombschen WW führen zu einer Nahordnung

Struktur ist zeitliches Mittel.

# Debye – Hückel Theorie

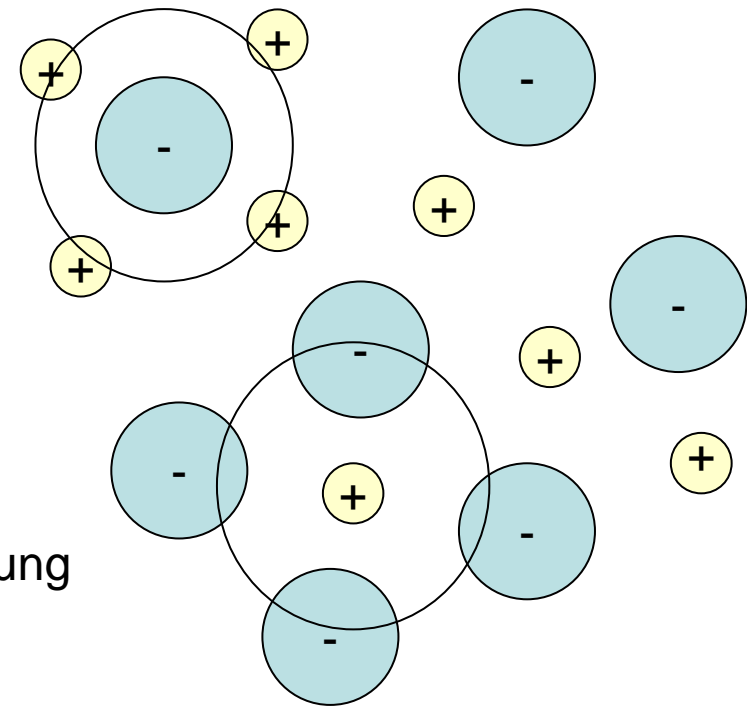


Vorstellungen:



Zum Vergleich: „Ionenwolken“ im Ionenkristall

von einer Wolke entgegengesetzt geladener Ionen umgeben!



Die Coulombschen WW führen zu einer Nahordnung

Struktur ist zeitliches Mittel.



## Debye – Hückel Theorie

Warum gibt es keine Fernordnung?

- Das Lösungsmittel als Dielektrikum schirmt das Potential stark ab
- Die thermische Bewegung verhindert eine weitreichende Ordnung

d.h.

- Bedingung der Gültigkeit der Debye-Hückel-Annahme:  
Die elektrostatische Wechselwirkungsenergie ist viel kleiner als die mittlere kinetische Energie der Ionen (Annahme I).
- Dann muß nur ein Ion und seine Ionenwolke stellvertretend für alle untersucht werden!



## Debye – Hückel Theorie



- II. die Ionenwolke wird als ein Kontinuum betrachtet
- III. die Dielektrizitätskonstante wird identisch zu der des Lösungsmittels angenommen

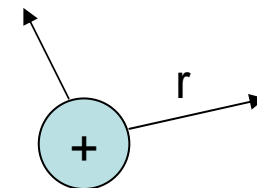
## Debye – Hückel Theorie



Gesucht wird die Ladungs- und Potentialverteilung um ein Zentralion:

Zusammenhang zwischen dem elektrostatischen Potential und der Ladungsdichte wird durch die Poisson- Gleichung beschrieben

Kugelsymmetrie 
$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1)$$



Näherung: Eindimensionale Betrachtung

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}, \quad \epsilon_r - \text{relative Dielektrizitätskonstante}$$

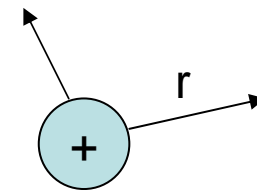
## Debye – Hückel Theorie



Zusammenhang zwischen dem elektrostatischen Potential und der Ladungsdichte wird durch die Poisson- Gleichung beschrieben

Näherung: Eindimensionale Betrachtung

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0}, \quad \epsilon_r - \text{relative Dielektrizitätskonstante}$$



Die räumliche Verteilung der Ionen um ein Zentralion wird durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben ( Verteilung von Teilchen in einem Potentialfeld)

$$n_i(r) = n_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(r)}{kT}\right)$$

## Debye – Hückel Theorie



$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1) \quad \text{Poisson Gleichung}$$

Die räumliche Verteilung der Ionen um ein Zentralion wird durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben ( Verteilung von Teilchen in einem Potentialfeld)

$$n_i(r) = n_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(r)}{kT}\right)$$

Die Ladungsdichte ist dann die Summe der Ionendichten multipliziert mit der Ladung

$$\rho(r) = \sum_i z_i e n_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i e \varphi(r)}{kT}\right) \quad (2)$$

## Debye – Hückel Theorie



$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\phi(r)}{dr} \right) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (1) \quad \text{Poisson Gleichung}$$

Die Ladungsdichte ist dann die Summe der Ionendichten multipliziert mit der Ladung

$$\rho(r) = \sum_i z_i e n_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{z_i e \phi(r)}{kT}\right) \quad (2) \quad \text{Boltzmann Verteilung}$$

Kombination von (1) und (2) führt zu einer Differentialgleichung, welche nur noch Das Potential enthält:

Sie ist lösbar unter der Annahme, dass  $kT \gg ze\phi(r)$

## Debye – Hückel Theorie



$$\rho(r) = \sum_i z_i e n_i^0 \cdot \left( 1 - \frac{z_i e \varphi(r)}{kT} \right) = - \frac{e^2 \varphi(r)}{kT} \sum_i z_i^2 n_i^0$$

Reihenentwicklung kann nach dem ersten Glied abgebrochen werden



Dann erhält man eine lineare Differentialgleichung, welche analytisch gelöst werden kann.

An dieser Stelle ist es sinnvoll, auf die Definition der Ionenstärke zurück zu greifen.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad \text{Und es gilt} \quad n_i^0 = N_A c_i$$

## Debye – Hückel Theorie



$$\rho(r) = \sum_i z_i e n_i^0 \cdot \left( 1 - \frac{z_i e \varphi(r)}{kT} \right) = - \frac{e^2 \varphi(r)}{kT} \sum_i z_i^2 n_i^0$$
$$\rho(r) = - \frac{2N_A e^2 I}{kT} \varphi(r)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$$

$$n_i^0 = N_A c_i$$

Die zu lösende Differentialgleichung lautet dann:

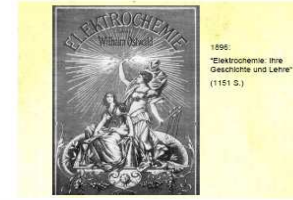
$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right) = \frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \varphi(r)$$

Es gibt einen Parameter in  
der Gleichung:



$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}}$$

## Debye – Hückel Theorie



Es gibt einen Parameter in der Gleichung:



$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 kT}} \quad [r]$$

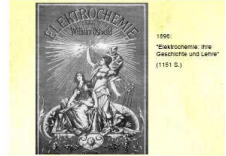
1/ Radius der Ionenwolke

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right) = \left( \frac{1}{\kappa} \right)^2 \varphi(r)$$

Die zu lösende Differentialgleichung



## Debye – Hückel Theorie



Effekt der Abschirmung des elektrischen Feldes!

Für Wasser, 25°C,  $\epsilon_r = 78,5$ :

C in mol/l	1-1-Elektrolyt, $\kappa$ in nm
0.0001	30.40
0.001	9.60
0.01	3.04
0.1	0.96

## Debye – Hückel Theorie



### Ionenbeweglichkeiten starker Elektrolyte:

#### 1. Relaxations- (Asymmetrie-)Effekt:

Bewegung der Ionen im elektrischen Feld: die Ionenwolke wird in die entgegengesetzte Richtung bewegt, so dass sich ständig eine neue Wolke bilden muss, die der Bewegung hinterherläuft. Daraus resultiert eine bremsende Kraft, welche mit der Konzentration der Ionen zunimmt.

#### 2. Elektrophoretischer Effekt:

Die Solvathüllen sich begegnender Ionen reiben aneinander. Diese Begegnungen werden auch häufiger, wenn die Konzentration der Ionen zunimmt.