

Elektrolyte

Teil III

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



1896:

"Elektrochemie: Ihre
Geschichte und Lehre"

(1151 S.)

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



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

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^{2+}) üben auf a einen größeren Einfluss aus, als 2 x Na^{+}

Thermodynamik von Elektrolytlösungen

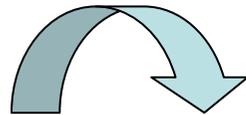


$$\mu_{\text{elektrolyt}} = \mu^{\ominus}_{-/ +} + RT \ln a_{+ / -}$$

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+ (Ca²⁺) üben auf a einen größeren Einfluss aus, als 2 x Na⁺



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

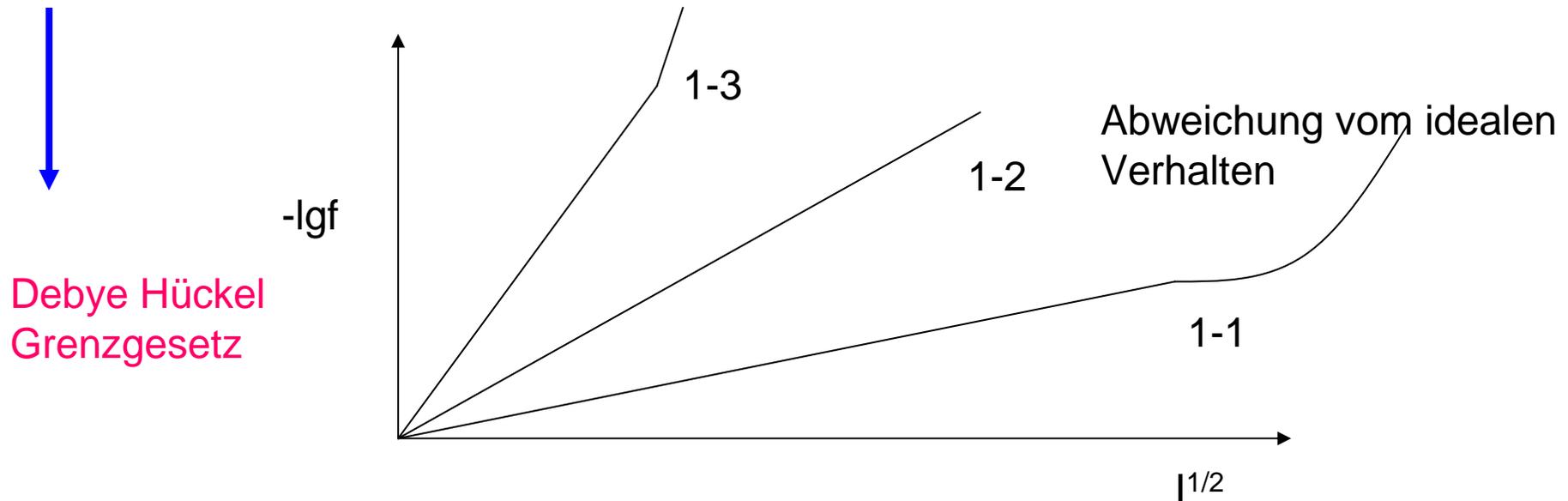


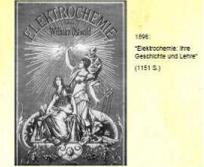
Empirische Regel (Lewis and Randall)

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:

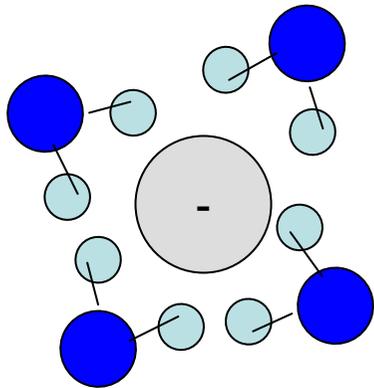
- Die Debye – Hückel Theorie ist nur für verdünnte Elektrolyte gültig:
- es gibt nur interionische und elektrostatische Wechselwirkungen
- die Debye- Hückel Theorie gilt nur für starke Elektrolyte

Debye – Hückel Theorie

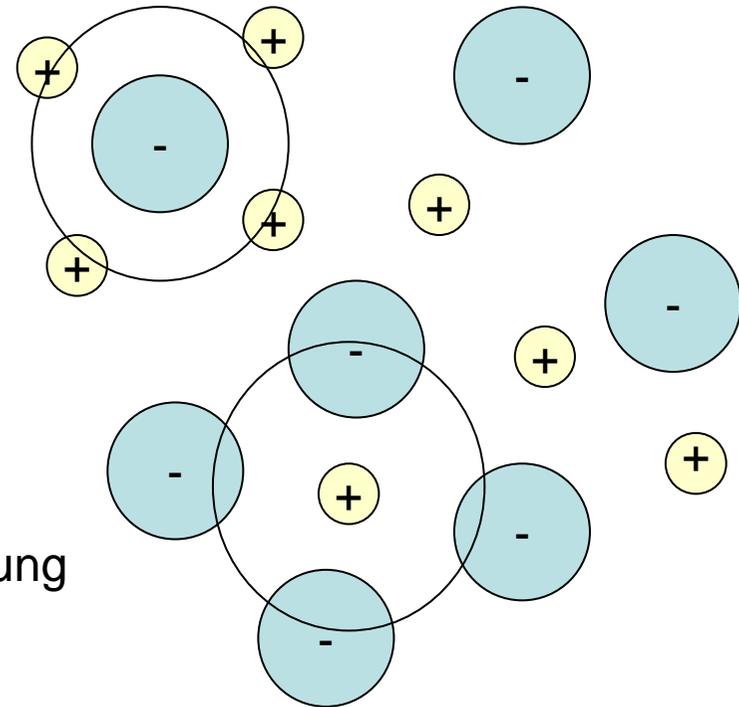


Vorstellungen:

Das einzelne Ion ist solvatisiert **und**



von einer Wolke entgegengesetzt geladener Ionen umgeben!



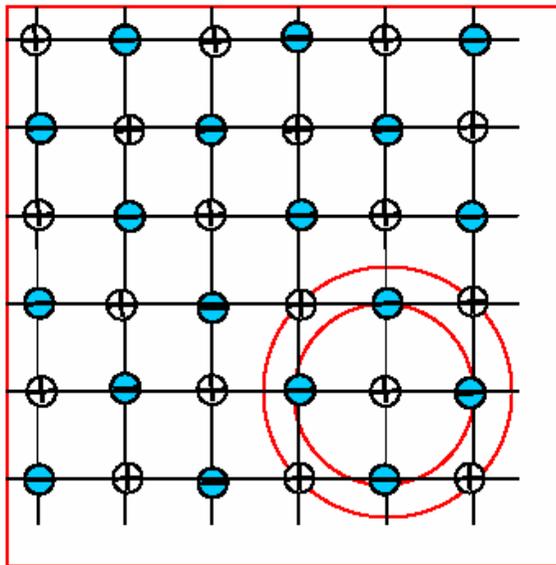
Die Coulombschen WW führen zu einer Nahordnung

Struktur ist zeitliches Mittel.

Debye – Hückel Theorie

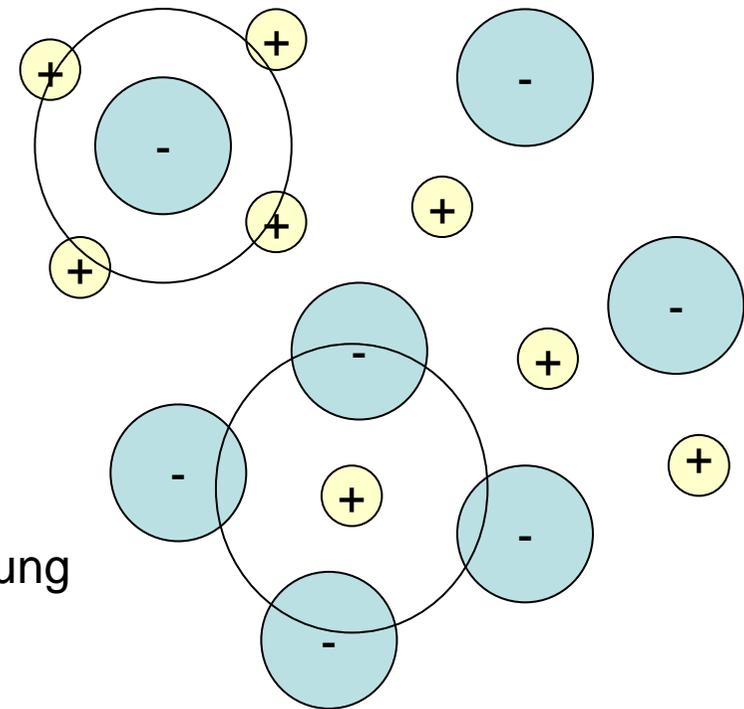


Vorstellungen:



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

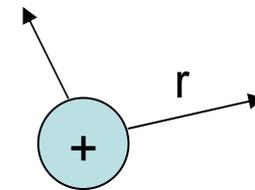
Debye – Hückel Theorie



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

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

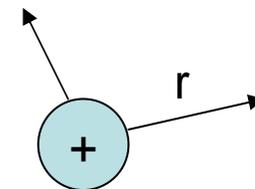
Debye – Hückel Theorie



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

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

Wenn

$$kT \gg z e \phi(r) \quad \text{Voraussetzung!!}$$

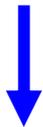
Dann kann man eine Reihenentwicklung vornehmen. (Taylorreihe)

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



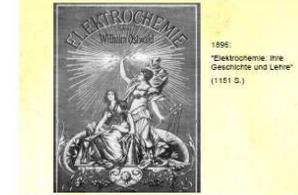
An dieser Stelle ist es sinnvoll, auf die Definition der Ionenstärke zurück zu greifen.

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

Und es gilt

$$n_i^0 = N_A c_i$$

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 (Kombination Poisson/Boltzmann):

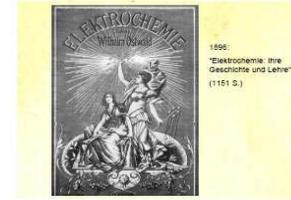
$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right) = \frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} \varphi(r)$$

Es gibt nur einen Parameter in der Gleichung:



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

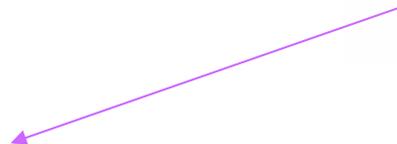
Debye – Hückel Theorie



Es gibt einen Parameter in der Gleichung:



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



Dimension einer Länge

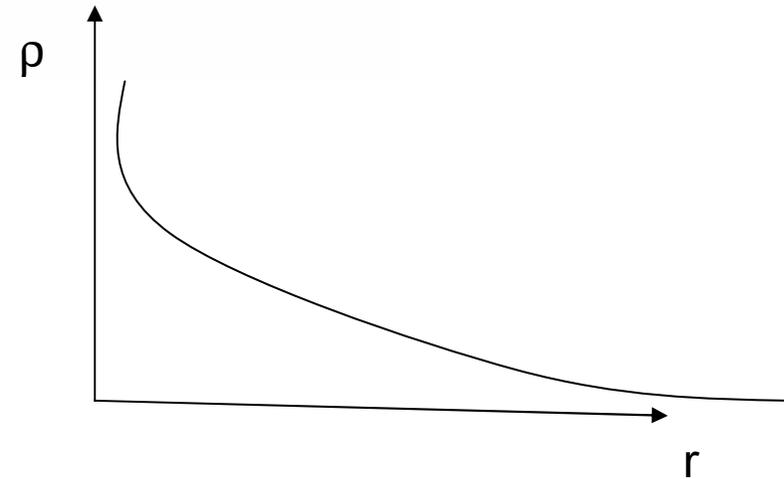
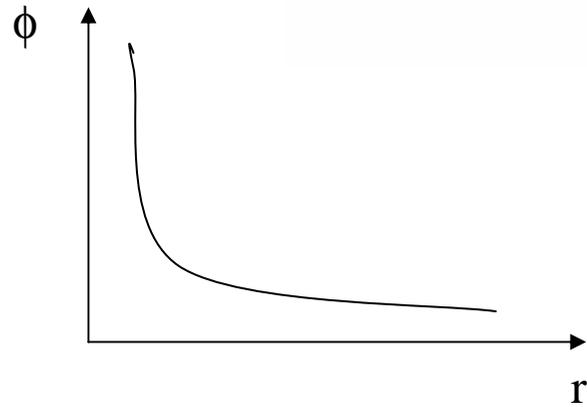
1/ Radius der Ionenwolke

Die zu lösende Differentialgleichung zum guten Schluss!!!

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

Debye – Hückel Theorie

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

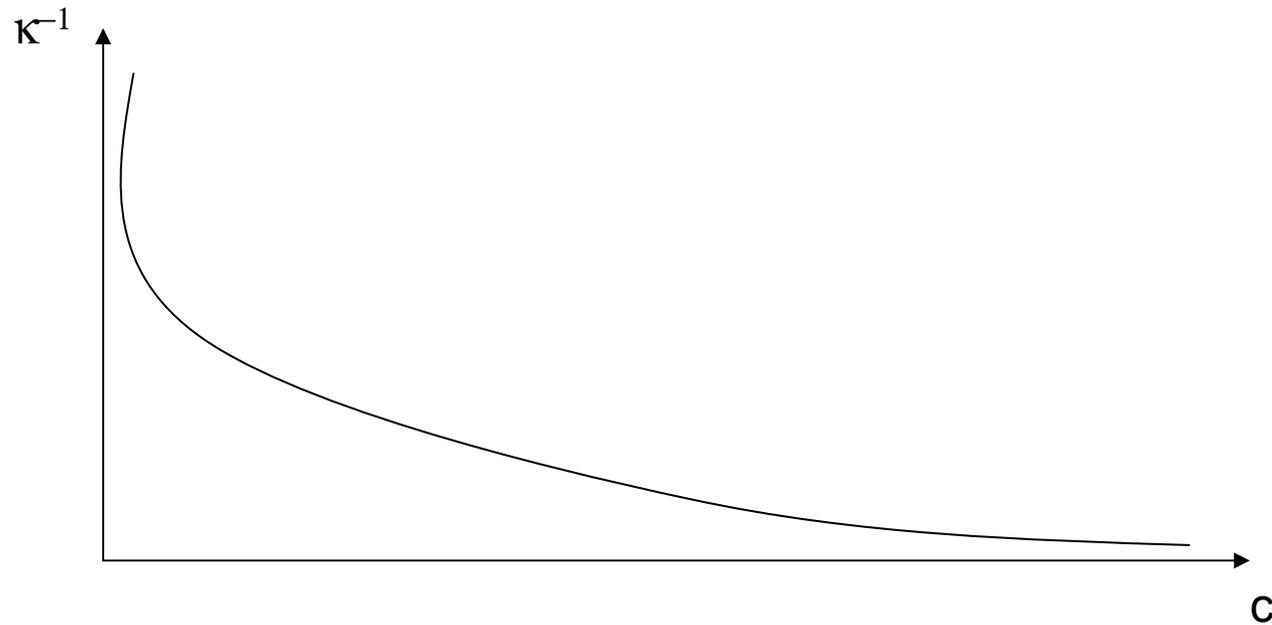


Lösungen der Gleichung (c)

$$\varphi(r) \propto \frac{\exp\left(-\frac{r}{\kappa}\right)}{r} \quad \text{und} \quad \rho(r) \propto \frac{\exp\left(-\frac{r}{\kappa}\right)}{r}$$

Debye – Hückel Theorie

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



Debye – Hückel Theorie

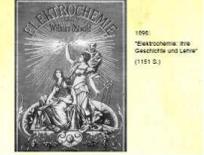


Effekt der Abschirmung des elektrischen Feldes!

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

C in mol/l	1-1-Elektrolyt, κ 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.