

Elektrolytlösungen, Leitfähigkeit, Ionentransport

Teil I

1. Einführende Überlegungen
2. Solvation, Hydratation
3. Ionenbeweglichkeiten und Leitfähigkeiten

Literatur: Wedler 1.6.2 -1.6.7

Teil II

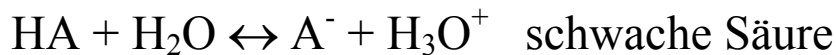
4. Schwache Elektrolyte: Verdünnungsgesetz
5. Starke Elektrolyte: Debye-Hückel-Gesetz

Literatur: Hamann/Vielstich 2.4 und 2.6

<http://userpage.fu-berlin.de/~lap/lpPCIII.htm>

4. Schwache Elektrolyte: Ostwaldsches Verdünnungsgesetz (Hamann/Vielstich 2.6)

Die Anzahl der freien Ionen wird durch das Dissoziationsgleichgewicht bestimmt:



$$K = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / ([\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}])$$

Bzw., da Wasserkonzentration als konstant betrachtet werden kann:

$$K_c = [\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HA}]$$

(gilt nur näherungsweise, da statt Aktivitäten Konzentrationen verwendet wurden)

Definition Dissoziationsgrad: $\alpha = [\text{A}^-] / c$, c – Ausgangskonzentration der Säure

Konzentration der nicht dissoziierten Säure ist: $(1 - \alpha) c$

$$\rightarrow K_c = \alpha^2 c / (1 - \alpha)$$

da nur die dissoziierten Ionen zur Leitfähigkeit beitragen, Λ_0 dagegen auf vollständig dissoziierte Elektrolyte bezogen ist,

sollte die gemessene molare Leitfähigkeit durch Multiplikation mit dem Dissoziationsgrad erhalten werden:

$$\Lambda_c = \alpha \Lambda_0$$

$$c \Lambda_c^2 / (\Lambda_0 - \Lambda_c) \Lambda_0 = K_c \text{ (Ostwald)}$$

Für kleine Dissoziationsgrade, $\alpha \ll 1$, lassen sich die Formeln näherungsweise vereinfachen:

$$K_c = \alpha^2 c \quad \text{und}$$

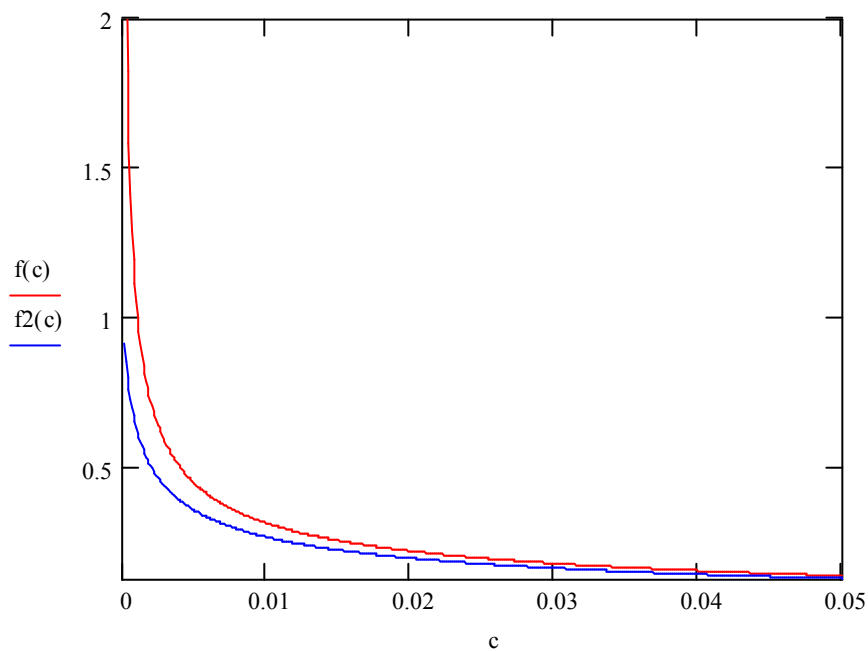
$$c \Lambda_c^2 / \Lambda_0^2 = K_c$$

Aus letzterer Gleichung folgt die hyperbelförmige Abhängigkeit der realen molaren Leitfähigkeit von der Konzentration:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 \cdot \sqrt{K_c} / \sqrt{c}$$

und analog für den Dissoziationsgrad:

$$\alpha = \sqrt{K_c} / \sqrt{c}$$



$$f(c) := \frac{\sqrt{K_c}}{\sqrt{c}} \quad f_2(c) := \frac{K_c}{2c} \cdot \left(\sqrt{1 + 4 \frac{c}{K_c}} - 1 \right) \quad K_c = 0.001$$

Vergleich zwischen exakter und Näherungslösung:

Blau: exakt, geht gegen 1 für $c \rightarrow 0$

Rot: Näherung, geht gegen Unendlich für $c \rightarrow 0$

Beispiel Essigsäure, 25 °C

0,0001 mol/l: $\alpha = 0.33$

0,001 mol/l: $\alpha = 0.12$

0,02 mol/l: $\alpha = 0.03$

5. Starke Elektrolyte: Debye-Hückel-Gesetz

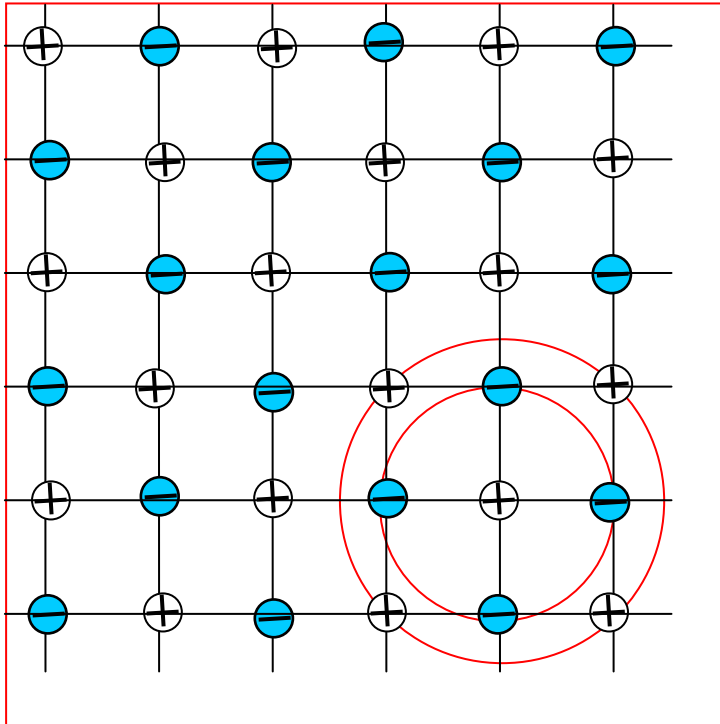
(Hamann/Vielstich 2.4)

Die Leitfähigkeit starker Elektrolyte nimmt mit steigender Konzentration ab, da die interionischen Wechselwirkungen immer stärker werden:

Immer kleinerer mittlerer Ionenabstand → immer größere elektrostatische Anziehung/Abstoßung!

Annahme von *Debye* und *Hückel* (1923): **Jedes Ion ist im Mittel gleichermaßen von einer Ionenwolke umgeben, in der die entgegengesetzt geladenen Ionen im Überschuß vorliegen!**

Das ist **kein** Widerspruch zur Elektroneutralität der Lösung und zur gleichmäßigen Verteilung der Ionen!



Zum Vergleich: „Ionenwolken“ im Ionenkristall

In der Elektrolytlösung ist es ähnlich, nur dass es sich hier um Mittelwerte der sich zufällig bewegenden Ionen handelt!

→ 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!

Weitere Annahmen der Theorie:

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

Skizze des Lösungsweges:

Gesucht: Potentialverteilung und Ladungsdichteverteilung um ein Ion herum:

Die Poissonsche Differentialgleichung verknüpft die lokale Änderung des elektrostatischen Potentials ϕ mit der lokalen Ladungsdichte $\rho = \rho^+ - \rho^-$:

Eindimensionaler Fall:

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

(die Ladungen sind die Quellen und Senken des elektrostatischen Feldes)

im kugelsymmetrischen Fall (3 Dimensionen):

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

Andererseits wird die räumliche Verteilung der Ionen im kugelsymmetrischen Feld des Zentralions durch die Boltzmannverteilung bestimmt:

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

Ladungsdichte: Summe über alle Ionendichten multipliziert mit den einzelnen Ionenladungen:

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

Einsetzen von (B) in (P) ergibt eine Differentialgleichung, welche nur noch das Potential φ enthält. Analytisch lösen lässt sie sich jedoch nur, wenn die Annahme I angewandt wird:

Coulomb-Energie $z_i e \varphi(\mathbf{r}) \ll kT$ thermische Energie

→ *Reihenentwicklung* der Exponentialfunktion:

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

wegen der Elektroneutralitätsbedingung!

Weiterhin ist die Ionenkonzentration mit der Stoffmenge ver-

knüpft: $n_i^0 = N_A c_i$

Abhängigkeit nur von der Summe der Ionenladungen zum Quadrat \rightarrow sinnvoll den Begriff der **Ionenstärke** einer Elektrolytlösung einzuführen (*Lewis, Randell*):

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

$$\rightarrow \rho(r) = -\frac{2N_A e^2 I}{kT} \varphi(r)$$

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

D.h. die zu lösende Differentialgleichung enthält nur noch einen Parameter, der am besten so definiert wird:

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

Aus Dimensionüberlegungen folgt, dass κ die Dimension einer Länge haben muss:

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

Lösung:

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

κ - Radius der Ionenwolke, Ort größter Ladungsdichte innerhalb der Ionenwolke

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

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.

Auf Grundlage dieser Effekte leiteten *Debye*, *Hückel* und *Onsager* eine Beziehung ab, welche das empirische Kohlrausch-Gesetz bestätigte:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - (B_1\Lambda_0 + B_2)\sqrt{c}$$

Aktivität von Elektrolytlösungen

Chemisches Potential einer Komponenten i einer Stoffmischung:

partielle, molare Freie Enthalpie von i in der Mischphase

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}$$

Für ideale Mischungen gilt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i), \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \text{ Molenbruch, dimensionslos!!}$$

In der Realität spielen auch die Wechselwirkungen eine Rolle

→ Korrekturfaktor „Aktivitätskoeffizient“ f_i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i) + RT \ln(f_i)$$

oder umgeformt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \text{ mit } a_i = f_i \cdot x_i : \text{ „Aktivität“ statt Molen-}$$

bruch, dafür ist die Gleichung formal identisch mit der für ideale Mischungen!

Mittlerer Aktivitätskoeffizient nach dem Debye-Hückel-

Grenzgesetz ($< 0.01 \text{ mol/l}$):

$$\ln f_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{I}, \quad A = 3.71 \frac{\text{m}^2}{\text{mol}^2} \text{ (Wasser, 298 K)}$$