

Elektrolytlösungen, Leitfähigkeit, Ionen transport

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

1. Einführende Überlegungen

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?

2. Solvation, Hydratation

Werden Ionenkristalle in polaren Lösungsmitteln gelöst (Moleküle sind elektrische Dipole, z. B. Wasser), so dissoziieren sie teilweise oder vollständig unter der Bildung freier Ionen, welche von einer Hülle der dipolaren Lösungsmittelmoleküle umgeben sind (Solvathülle).

Es können aber auch nichtionische Substanzen beim Lösen auf Grund einer chemischen Reaktion in Ionen zerfallen.

Ursache: elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkung

Wassermolekül: 105° Bindungswinkel, Dipolmoment: $6.18 \cdot 10^{-30}$ C m

Warum ist die Hydrathülle bei kleineren Ionenradien stärker ausgeprägt?

→ Coulombsches Gesetz!

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+

→ Zunahme des Ionenradius im Kristall

→ Abnahme des Betrags der Hydratationsenthalpie

→ Abnahme des Radius der Hydrathülle

Makroskopische Effekte beim Auflösen von Ionenkristallen in Wasser:

- Elektrostriktion
- Verschwinden des Dichtemaximums des Wassers
- Dielektrizitätskonstante nimmt ab

3. Ionenbeweglichkeiten und Leitfähigkeiten

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

→ diese Frage lässt sich nicht durch Gleichstrommessungen beantworten: der notwendige Stromfluß durch Grenzschicht Elektrode/Elektrolyt bedingt einen zusätzlichen, spannungsabhängigen Widerstand auf Grund der Elektrodenreaktionen (siehe später)!

Lösung des Problems: Durchführung der Messung mit Wechselstrom: Umladung der Doppelschicht mit der Frequenz des Wechselstromes, keine Ladungsdurchtritt notwendig.

Erste theoretische Vorstellungen:

1. Wie hängt der Strom von der Geschwindigkeit der Ionen ab?

Strom = Ladung / Zeit (per definitionem)

Summe der positiven und negativen Ladungen, die in der Zeit t durch eine senkrecht auf der Längsachse der Zelle stehenden Fläche hindurch treten:

Maximale Laufstrecken in dieser Zeit:

$|v^+| t$ bzw. $|v^-| t$ v - Ionengeschwindigkeiten

Anzahl der Ionen in diesen Bereichen:

$|v^+| t A c^+$ bzw. $|v^-| t A c^-$ A – Querschnittsfläche

c^+ , c^- – Konzentration der negativen bzw. positiven Ladungen

Wenn eine binäre Dissoziationsreaktion mit folgender Stöchiometrie vorliegt:



Dann ist die Konzentration der Ionen

$c^+ = N_A n^+ c$, $c^- = N_A n^- c$, c – molare Konzentration der Substanz AB, N_A – Loschmidt-Zahl

Dann ist die Anzahl der wandernden Ladungen in der Zeit t :

$$v^+ t A N_A n^+ z^+ c + v^- t A N_A n^- z^- c$$

c – Konzentration des eingesetzten Elektrolyten AB

daraus ergibt sich der Strom zu:

$$I = F A c (v^+ n^+ z^+ + v^- n^- z^-)$$

F: Faradaykonstante =

“1 mol Elektronen” = $N_A e = 96487 \text{ C / mol}$

2. Wie hängt die Geschwindigkeit der Ionen von der elektrostatischen Feldstärke ab?

Auf ein Ion wirkt eine Kraft im elektrostatischen Feld ($E = U/d$):

$$F_E = z^+ e E$$

Dadurch beginnt sich das Ion zu bewegen und ruft eine entgegengesetzt gerichtete Reibungskraft hervor. Reibungskraft einer Kugel im fluiden Medium ist zur Geschwindigkeit proportional (Stokessches Gesetz):

$F_R = 6\pi r \eta v$, r – Kugelradius, v – Geschwindigkeit,

η - dynamische Viskosität der Flüssigkeit

→ nach einer sehr kurzen Zeit (Picosekunden) stellt sich eine stationäre Geschwindigkeit ein: $F_E = F_R$

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

Es ist sinnvoll, statt der Geschwindigkeit die Beweglichkeit der Ionen zu verwenden (Unabhängigkeit von der Feldstärke!):

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

3. Wie hängt der Strom von den Beweglichkeiten ab?

→ Strom in Beweglichkeiten ausgedrückt:

$$\mathbf{I} = \mathbf{F} \mathbf{A} \mathbf{c} (\mathbf{u}^+ \mathbf{n}^+ z^+ + \mathbf{u}^- \mathbf{n}^- z^-) \mathbf{U}/d$$

d.h. $I \sim U$: das Ohmsche Gesetz!

Proportionalitätsfaktor: $L = 1/R$ – Leitfähigkeit

Normieren auf Querschnitt und Länge: spezifischer Widerstand, spezifische Leitfähigkeit

$$\rho = 1/\kappa = R A / d \quad \text{bzw.} \quad \kappa = d L / A$$

→ Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Konzentration und den Ionenbeweglichkeiten

$$\kappa = F c (u^+ n^+ z^+ + u^- n^- z^-)$$

typische Werte für κ (in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$):

Cu: $6.4 \cdot 10^5$

NaCl-Schmelze: 3.8

1M NaCl-Lösung: 0.074

1M HCl-Lösung: 0.33

1M KOH-Lösung: 0.18

dest. H₂O: $10^{-8} \dots 10^{-5}$

4. Molare Leitfähigkeiten:

Da die Leitfähigkeit proportional zur Konzentration des eingesetzten Elektrolyten AB ist, ist es sinnvoll, auch noch auf die Konzentration normieren:

Molare Leitfähigkeit $\Lambda = \kappa/c$:

$$\Lambda = F (u^+ n^+ z^+ + u^- n^- z^-) : \text{Summe zweier Anteile!}$$

Durch Einführung einer molaren Leitfähigkeit eines Kations ($\Lambda^+ = F u^+ z^+$) bzw. Anions ($\Lambda^- = F u^- z^-$) lässt es sich auch schreiben:

$$\Lambda = n^+ \Lambda^+ + n^- \Lambda^-$$

Mit Hilfe des Stromes kann aber immer nur die Summe gemessen werden, die Einzel-Ionen-Leitfähigkeiten bleiben so unmessbar!

Kann man sie doch messen?

Idee: Elektrolyse gefärbter Kationen und farbloser Anionen (oder umgekehrt) und Messung der Wanderungsgeschwindigkeit bei Anlegen eines hinreichend großen Feldes.

→ die relativen Ionenbeweglichkeiten entsprechen dann den relativen Ladungstransporten und werden (Hittorfsche) Überführungszahlen (transfer numbers) genannt:

$$t^+ = Q^+ / (Q^+ + Q^-) = u^+ / (u^+ + u^-), \quad t^+ + t^- = 1$$

Zweite Möglichkeit (nach Johann Wilhelm Hittorf, 1824-1914): Messung der Verarmung des Elektrolyten im Anoden- und Kathodenraum während der Elektrolyse:

$$\Delta c_{\text{Kath}} / \Delta c_{\text{Anod}} = t^- / t^+$$

Realistischere Theorien

Experiment vs. Theorie:

Nach den obigen Formeln ist zu erwarten, dass die molare Leitfähigkeit Λ eines Elektrolyten selbst nicht mehr von der Konzentration c abhängt.

Experimente zeigen leider das Gegenteil:

Auch bei stark verdünnten Elektrolyten nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration ab:

$$\Lambda(c) = \Lambda_0 - k \sqrt{c}, \quad \Lambda_0 - \text{molare Grenzleitfähigkeit}$$

Quadratwurzelgesetz, 1879 empirisch von Kohlrausch abgeleitet (*Friedrich Kohlrausch, 1840-1910*)

D.h. die Auftragung Λ gegen \sqrt{c} sollte wieder Geraden ergeben:

- Das ist auch der Fall für viele Substanzen, besonders Salze und starke Säuren: NaCl, K₂SO₄, HCl
- Andererseits gibt es Substanzen, wie die Essigsäure, bei welchen die Leitfähigkeit viel stärker abfällt!

Welches sind die Ursachen für die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes, und warum versagt es manchmal so dramatisch?

1. Quadratwurzelgesetz: die betreffenden Substanzen sind alle fast vollständig dissoziiert („**starke Elektrolyte**“). Nimmt die Konzentration zu, so wird der mittlere Abstand der Ionen immer kleiner und sie beeinflussen sich immer stärker gegenseitig infolge der elektrostatischen Wechselwirkung.

2. Das Quadratwurzelgesetz versagt immer dann, wenn die Substanzen in Lösung nur schwach dissoziiert sind („**schwache Elektrolyte**“). Laut Massenwirkungsgesetz (MWG) nimmt die Dissoziation mit steigender Konzentration ab – und damit auch die relative Anzahl freier Ladungsträger!