

Themen:

- 3.1 Elektrolyte
- 3.2 Wanderung von Ionen im elektrischen Feld
- 3.3 Molare Leitfähigkeit
- 3.4 Leitfähigkeitsmechanismen
- 3.5 Leitfähigkeit reiner Ionenleiter
 - 3.5.1 Ionenleitende Festkörper
 - 3.5.2 Salzschnmelzen und ionische Flüssigkeiten

Typen:

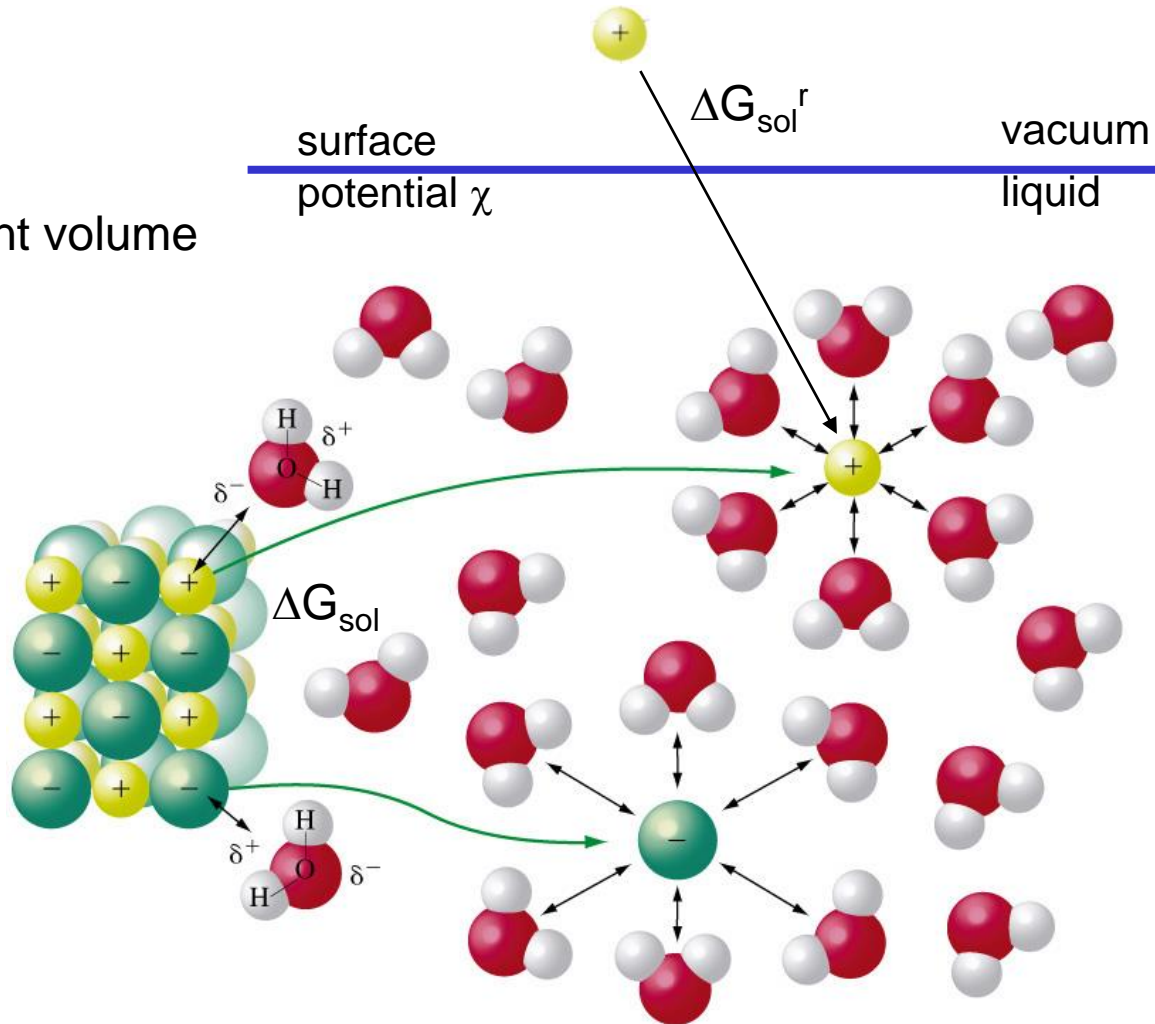
	Reine Ionen	Ionen in Lösungsphase
Flüssigkeiten	Salzschmelzen Ionische Flüssigkeiten	Elektrolytlösungen
Festkörper	Ionenkristalle (Oxide)	Ionenleitende Polymere

Anforderungen:

- Löslichkeit der Ionen
- Beweglichkeit der Ionen

Interaction of ions with dipole moments of solvent:

- real free energy of solvation ΔG_{sol}^r :
 - interaction energy with solvent volume
 - work due to surface dipole
- tabulated values ΔG_{sol} :
 - interaction energy with solvent volume measured vs. reference (H^+)
 - increases with z_{ion} , ϵ_{solv}
 - decreases with r_{ion}



Positions of (solvated) ions in equilibrium determined by:

- electrostatic interactions (\rightarrow ordering)
- thermal motion (\rightarrow random arrangement)

\rightarrow spherical distribution of counter ions

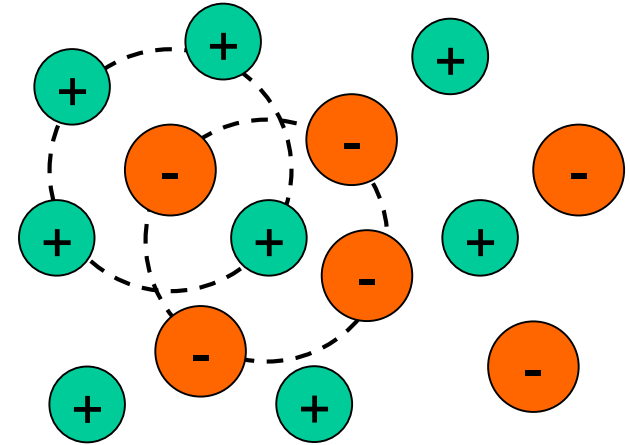
Screening of ionic electrostatic potential $\phi(r)$ by excess charge $\rho(r)$ of counter ions quantitatively described by Debye-Hückel model:

$$\phi(r) = \frac{ze_0}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \cdot e^{-r/L_D} ; \quad \rho(r) = \frac{ze_0}{4\pi r L_D^2} \cdot e^{-r/L_D}$$

$$L_D \equiv \text{Debye screening length} = \left(ze_0 \sqrt{2n_0 / \epsilon\epsilon_0 k_B T} \right)^{-1}$$

$n_0 \equiv$ ion number density in electrolyte volume

1-1 electrolyte (NaCl), 300 K



c [mol/dm ³]	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	(10^{-1})
L_D [nm]	30.4	9.6	3.04	(0.96)

Ion migration in electric field:

Acceleration in electric field compensated by Stokes friction term:

$$\vec{F} = \vec{F}_E + \vec{F}_R = ze_0\vec{\varepsilon} - 6\pi\eta r_{ion}\vec{v} = 0$$

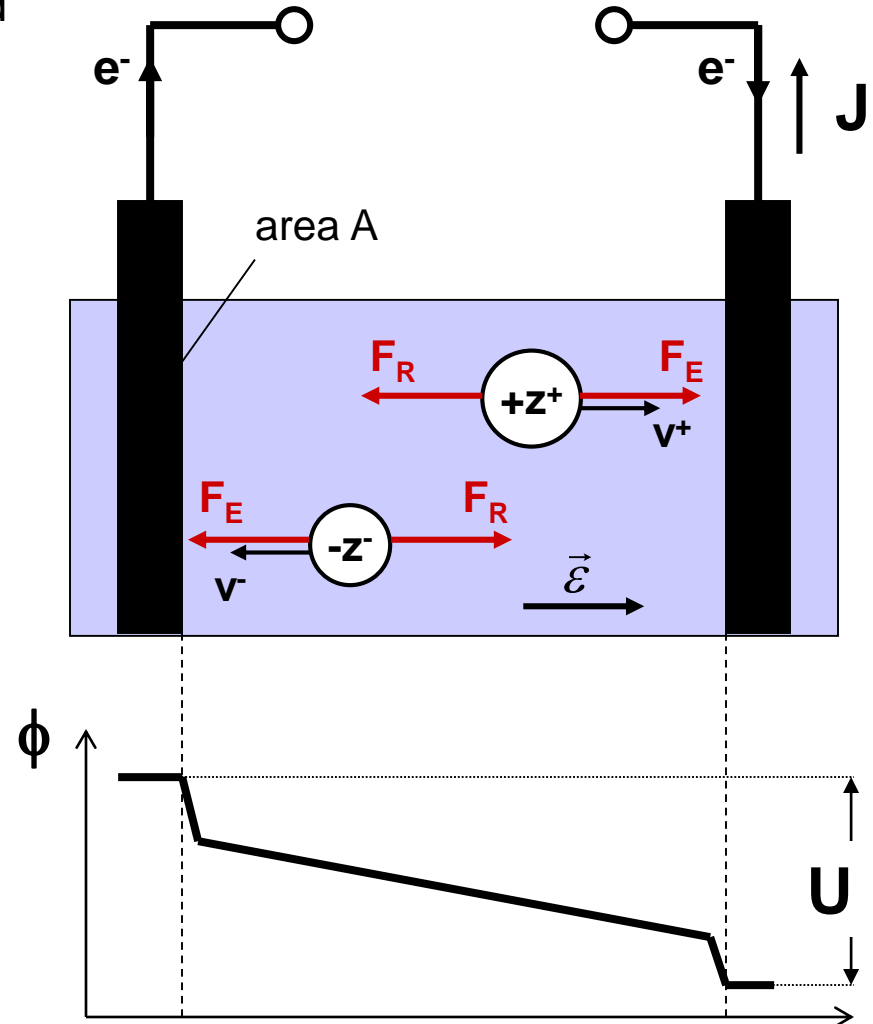
$$\vec{v} = u \cdot \vec{\varepsilon}; \quad \text{ion mobility } u \equiv \frac{ze_0}{6\pi\eta r_{ion}}$$

Total current carried by anions and cations:

$$\begin{aligned} I &= Q/t = F \cdot A \cdot (z^- |\vec{v}^-| c^- + z^+ |\vec{v}^+| c^+) \\ &= A \cdot F \cdot \underbrace{(z^- u^- c^- + z^+ u^+ c^+)}_{\text{specific conductivity}} \cdot |\vec{\varepsilon}| \end{aligned}$$

→ $I \propto U$: ohmic behavior

Experimental conductivities confirm assumption of independent migration of ions (Kohlrausch's law)



3 / 6 Ionische Leitfähigkeit

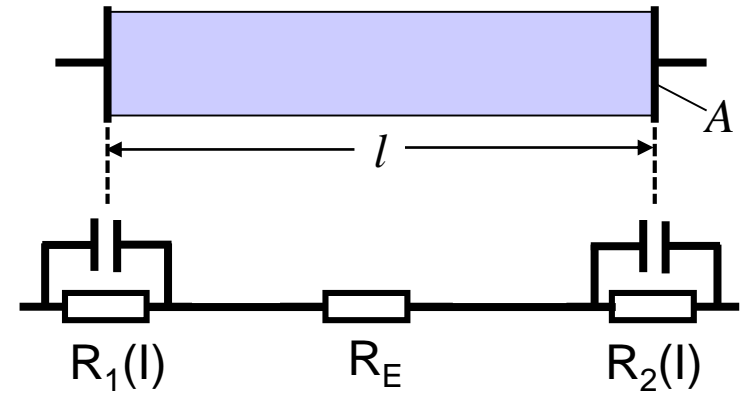
Charakteristische Größen:

$$I = L \cdot U; \quad L \equiv \text{Leitwert}$$

$$\text{spezifische Leitfähigkeit } \kappa \equiv \frac{l}{A} \cdot L$$

Conductivity at room temperature

	conductivity [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	ions
pure benzene	$5 \cdot 10^{-14}$	H^+ , OH^- (H_2O traces)
pure water	$6 \cdot 10^{-8}$	H_3O^+ , OH^- (dissoziation)
1 M NaCl	0.07	Na^+ , Cl^-
1 M KOH	0.18	K^+ , OH^-
1 M H_2SO_4	0.37	H_3O^+ , SO_4^{2-}
copper	$6 \cdot 10^5$	free electrons



Experimentelle Bestimmung von κ über Wechselstrommessung

3 / 7 Molare Leitfähigkeit

Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von Elektrolytlösungen:

molare Leitfähigkeit $\Lambda \equiv \frac{\kappa}{c}$

Konzentration der Komponenten: $c = \frac{c^+}{\nu^+} = \frac{c^-}{\nu^-}$

$\rightarrow \Lambda = F \cdot (z^- \nu^- u^- + z^+ \nu^+ u^+) \equiv \nu^- \Lambda^- + \nu^+ \Lambda^+$
Kohlrausch'sches Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen

Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda_{eq} \equiv \frac{\Lambda}{n_{eq}} \equiv \frac{\Lambda}{|z^+ \nu^+|} = \frac{\Lambda}{|z^- \nu^-|}$

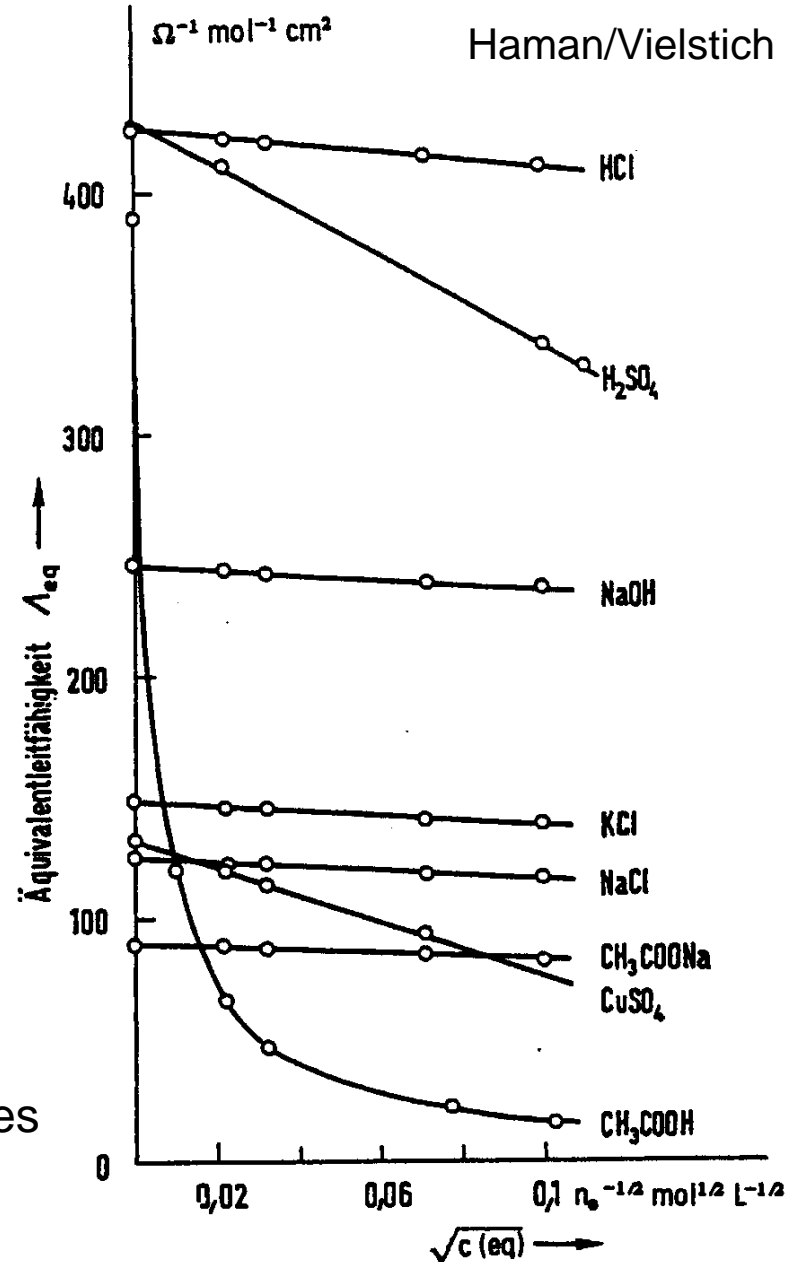
Experimentell beobachtet wird für „starke“ Elektrolyte das die Beweglichkeit der Ionen von der Konzentration abhängt:

$\Lambda_{eq}(c) = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c}$

$\Lambda_0 = \Lambda_{eq}(c \rightarrow 0) \equiv$ Grenzleitfähigkeit

Mit Bruchteil Strom der von einzelner Ionenspezies getragen wird („Hittdorfsche Überföhrungszahl“)

\rightarrow Auf Ionen bezogene Grenzleitfähigkeit



3 / 8 Ionische Leitfähigkeit

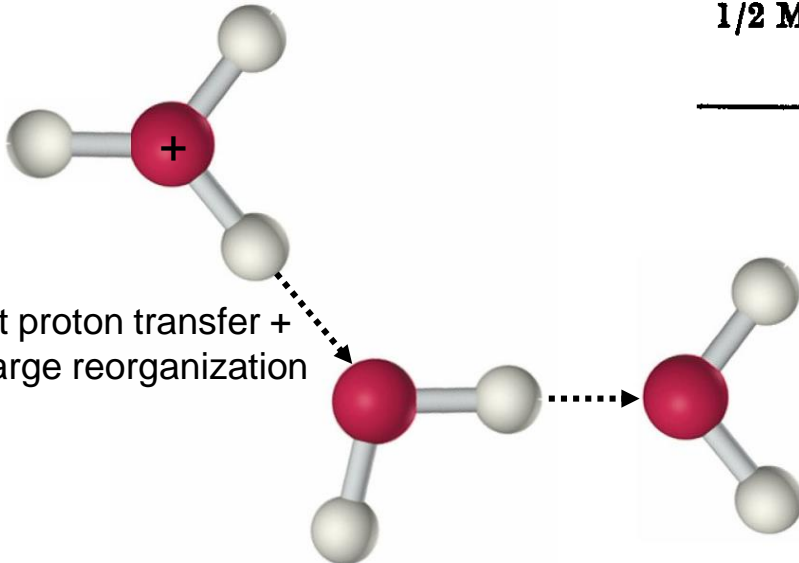
Conductivity per ion at infinite dilution:

- Experimental trends explained by:

$$u \equiv \frac{ze_0}{6\pi\eta r_{ion}}$$

radius of **hydrated** ion

- Anomalous high conductivity of H_3O^+ and OH^- :



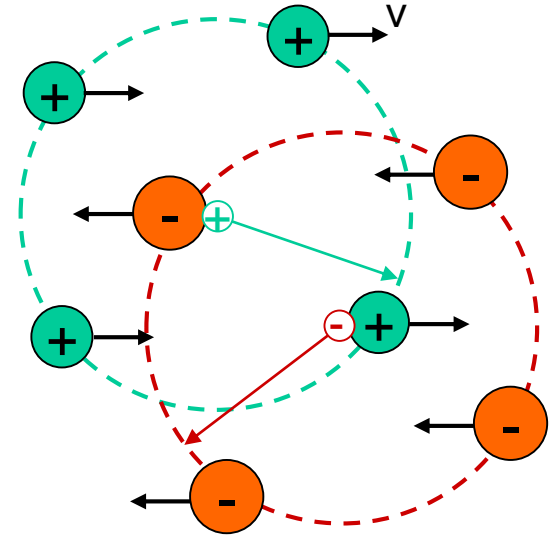
Ionen-Äquivalent	λ_0^+, λ_0^- $\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$	Ionen-Äquivalent	λ_0^+, λ_0^- $\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$
H^+	349,8	Ag^+	62,2
OH^-	197	Na^+	50,11
K^+	73,5	Li^+	38,68
NH_4^+	73,7	$1/4 \text{ Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	110
Rb^+	77,5	$1/3 \text{ Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	101
Cs^+	77	$1/2 \text{ CrO}_4^{2-}$	83
$1/2 \text{ Ba}^{2+}$	63,2	$1/2 \text{ SO}_4^{2-}$	80,8
$1/2 \text{ Ca}^{2+}$	59,8	J^-	76,5
$1/2 \text{ Mg}^{2+}$	53	Cl^-	76,4
		NO_3^-	71,5
		CH_3COO^-	40,9
		$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$	32,4

Haman/Vielstich

Quantitative microscopic theory (Debye-Hückel-Onsager theory)

Spherical distribution of counter ions in electric field →

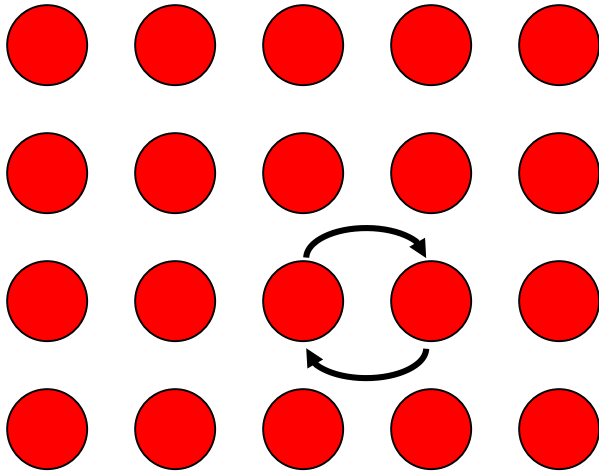
- Relaxation effect:
ion shifted vs. center of counterion distribution
→ retarding electrostatic force
- Electrophoretic effect:
microscopic collisions with (solvated) counter ions
→ friction force



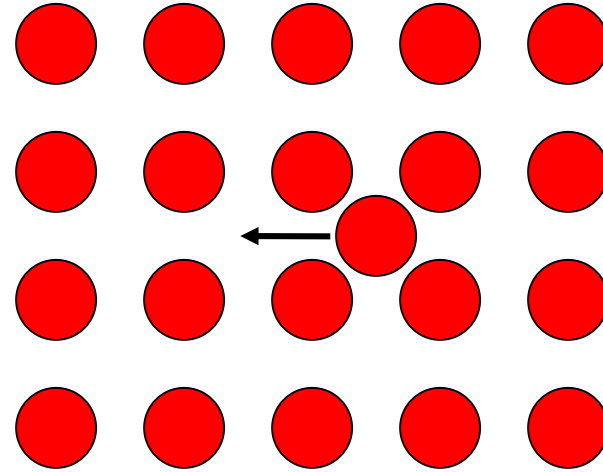
Results confirm Kohlrausch's law

Transportmechanismen in Festkörpern

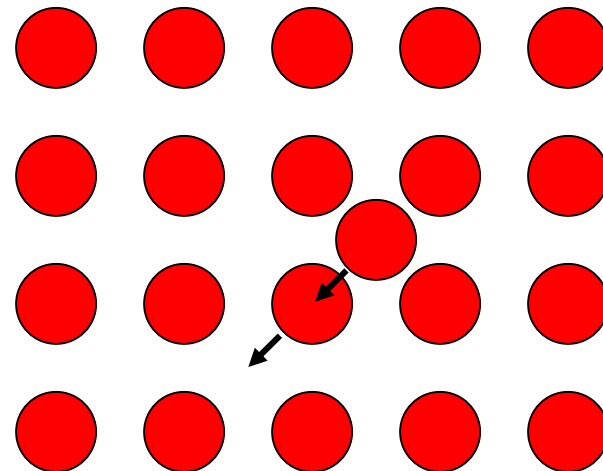
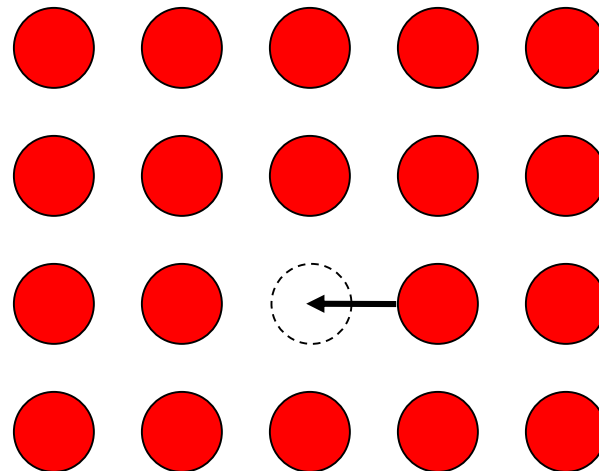
Direkter Austausch



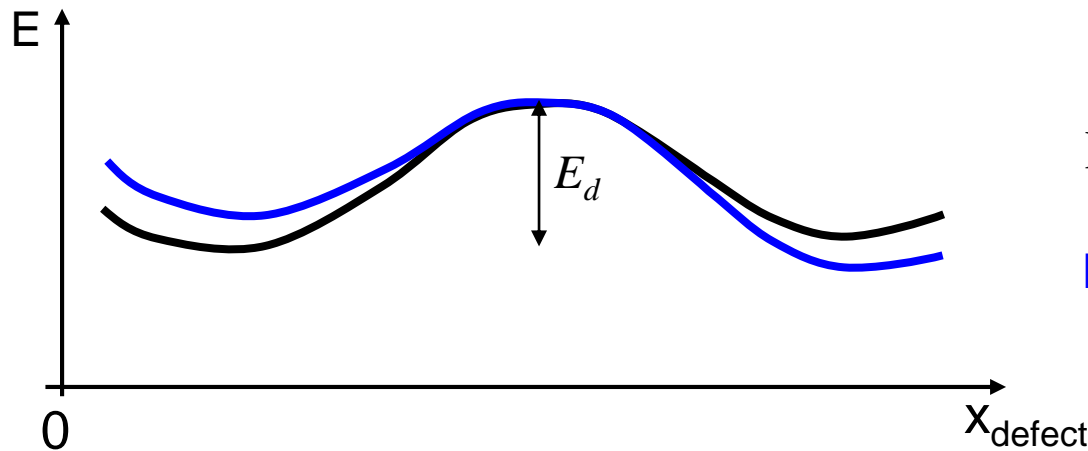
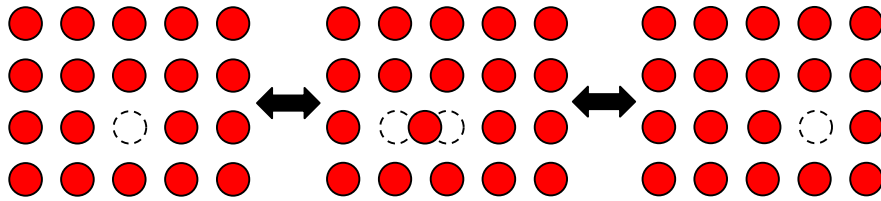
Transport über Zwischengitterplätze



Transport über Fehlstellen



Transport als thermisch aktivierter Prozess:



Sprünge mit Rate:

$$f = f_0 \cdot e^{-E_d / k_B T}$$

$f_0 \equiv$ Versuchsfrequenz

(\approx Freq. Gitterschwingungen)

$E_d \equiv$ Diffusionsbarriere

In E-Feld: $\vec{F} = q_{ion} \cdot \vec{E}$

\rightarrow Driftbewegung

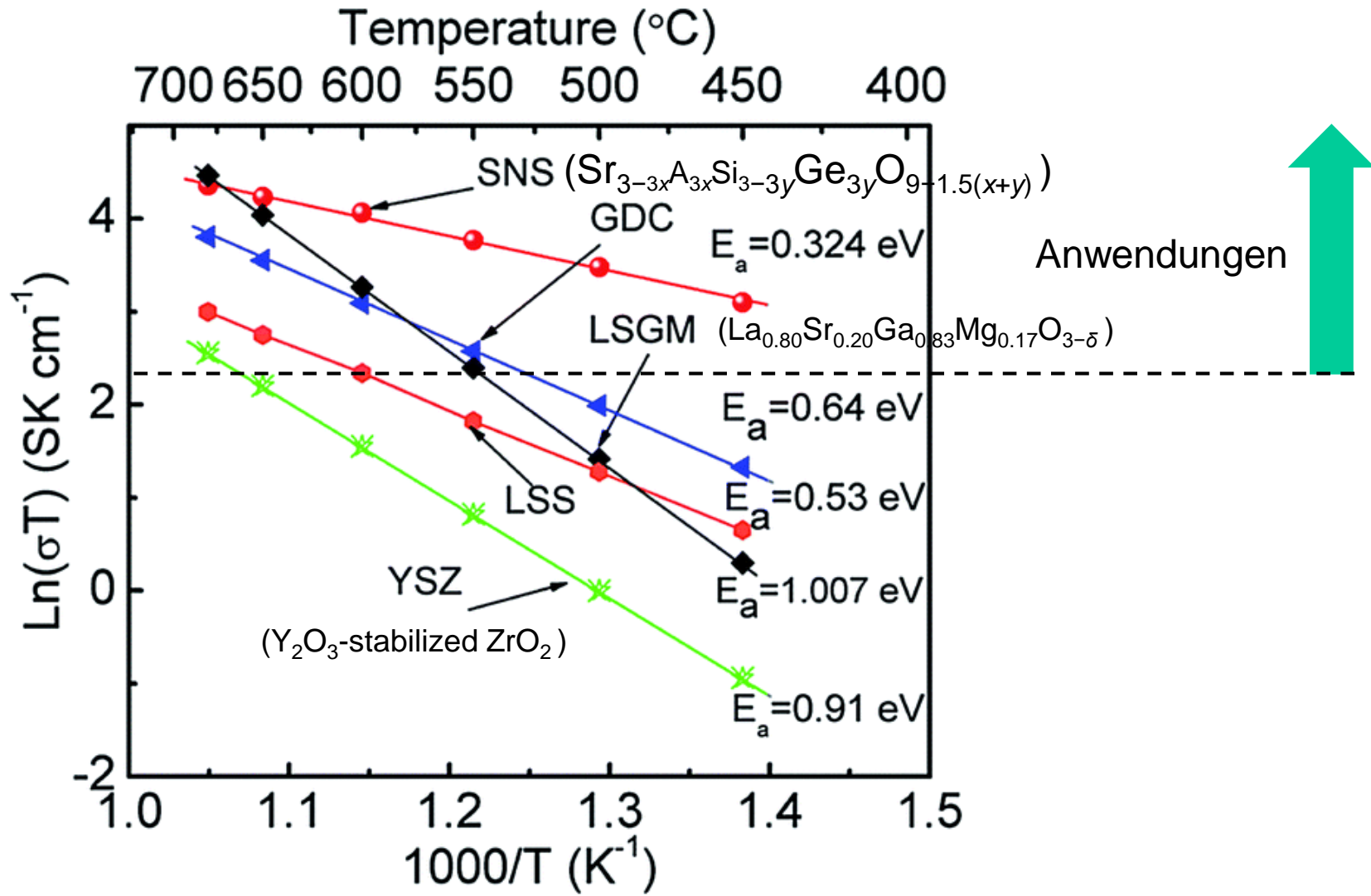
Ladungsträgerkonzentration:

$$c \propto e^{-E_f / k_B T}$$

$E_f \equiv$ Bildungenergie Defekt

\rightarrow Leitfähigkeit:

$$\kappa = F \cdot z \cdot u \cdot c \propto e^{-(E_f + E_d) / k_B T}$$



Unterscheidbar in:

Vollständig dissoziierte („starke“) Flüssigkeiten (z.B. NaCl, Konz. $\approx 30 \text{ Mol/dm}^3$)

Teilweise dissoziierte („schwache“) Flüssigkeiten (z.B. AlCl_3^- /organische Kationen)

Bs. NaCl:

Ideale Leitfähigkeit $\kappa = 2 \cdot 50 \text{ } \Omega^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^2 \cdot 30 \text{ Mol dm}^{-3} = 3 \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (exp. bei 850° C)

Real starke exponentielle Temperaturabhängigkeit (Transport über „Fehlstellen“ in stark strukturell gestörtem Festkörper)