

Thermostatik der Elektrolytlösungen

Christian Ehram

Biozentrum der Universität Basel, Abteilung Pharmakologie

(Z. Naturforsch. 31 a, 589–593 [1976]; eingegangen am 6. März 1976)

Thermostatik of Electrolyte Solutions

To overcome certain difficulties arising in connection with the application of thermodynamics to systems with electrolytes, a model for electrolyte solutions is proposed which can be analysed in terms of thermostatics. On the basis of this model, a thermostatics of electrolyte solutions is developed. The electrochemical potential $\tilde{\mu}$ appears as the composite quantity $\mu + z \mathcal{F} \lambda_0$, where μ (the chemical potential) and λ_0 are Lagrange multipliers. The usual definition of $\tilde{\mu}$ is found to be questionable.

1. Einleitung

Guggenheim¹ hat 1929 für Ionen das elektrochemische Potential

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \mathcal{F} \psi \quad (1)$$

eingeführt (μ_i : chemisches Potential, z_i : Wertigkeit des Ions, \mathcal{F} : Faraday-Konstante, ψ : elektrisches Potential). Er hat deutlich auf die mit diesem Begriff verbundene Problematik hingewiesen. μ_i und ψ sind nicht meßbar, sie sind keine thermodynamischen Größen. Die Aufspaltung von $\tilde{\mu}_i$ in die zwei Terme ist jedoch nützlich, wie Guggenheim anhand verschiedener Beispiele gezeigt hat (s. auch z. B. Kortüm², Hill³). Eine befriedigende Interpretation dieser fiktiven Größen μ_i und ψ scheint noch nicht zu bestehen. Indem wir die „Gibbssche Thermostatik“ (s. Ehram⁴) anwenden, finden wir einen neuen Zugang zum elektrochemischen Potential.

Der Anwendungsbereich der gebräuchlichen Thermodynamik beschränkt sich auf Systeme, deren Partikel nicht auf weite Distanzen wechselwirken. Die Coulomb-Kraft ist weitreichend. Da in Elektrolytlösungen die Coulomb-Potentiale durch Ionenwolken abgeschirmt sind, ist jedoch auch hier die Thermodynamik anwendbar. Wie wir im folgenden erkennen werden, erweist sich allerdings die Wechselwirkung der Ionen einer Elektrolytlösung nur scheinbar von beschränkter Reichweite. Der wahre Charakter der Coulomb-Wechselwirkung macht sich in einer für die Elektrolytlösungen spezifischen Eigenschaft bemerkbar. Um diese Eigenschaft abzuleiten, gehen wir von einem fiktiven System aus, für das die Thermostatik ohne Einschränkung anwendbar ist. Indem wir einen Unterschied zwischen diesem fiktiven

System, der sogenannten Pseudoelektrolytlösung, und dem wirklichen System, der Elektrolytlösung, durch eine geeignete Maßnahme beheben, gelangen wir zu einer Thermostatik der Elektrolytlösungen. Die Größen μ_i und ψ , die bei Guggenheim fiktive Größen eines wirklichen Systems sind, erscheinen hier als thermodynamische Größen eines fiktiven Systems. Dabei ergibt sich für ψ eine neue Bedeutung.

2. Ein thermodynamisch behandelbares Modell der Elektrolytlösung

Wir betrachten ein System Σ , bestehend aus einem flüssigen Lösungsmittel und einem darin homogen verteilten und vollständig dissoziierten Elektrolyten. Im weiteren denken wir uns ein System Σ^* , das man aus Σ gewinnt, indem man den Elektrolyten von Σ durch einen „Pseudoelektrolyten“ ersetzt. Der Pseudoelektrolyt besteht aus fiktiven Teilchen, den „Pseudoionen“. Diese Teilchen unterscheiden sich von den Ionen durch eine Wechselwirkung beschränkter Reichweite: Solange zwei Pseudoionen nicht weiter als eine Distanz R voneinander entfernt sind, ist die Wechselwirkung identisch mit jener der entsprechenden Ionen; übersteigt der Abstand zwischen den Pseudoionen jedoch R , so nimmt die Wechselwirkung sehr rasch an Intensität ab und verschwindet schließlich ganz. Da in Σ^* die weitreichenden Coulomb-Kräfte durch Kräfte beschränkter Reichweite ersetzt sind, läßt sich auf Σ^* die „Gibbssche Thermostatik“ ohne Einschränkung anwenden.

Wir setzen voraus, daß die Reichweite R der Wechselwirkung zwischen den Pseudoionen größer als die Ionenwolkenradien sind. Daher dürfen die inneren Energien U von Σ und U^* von Σ^* in guter Näherung gleichgesetzt werden. Dennoch, ein kleiner Unterschied zwischen U^* und U besteht, der sich

Sonderdruckanforderungen an Dr. Ch. Ehram, Universität Ulm (MNH), Abteilung Theoretische Chemie, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (Donau).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

als wesentlich herausstellen wird. Er beruht auf einem Randeffect:

Die Randzone von Σ bzw. von Σ^* weist im allgemeinen andere Konzentrationen auf als das homogen zusammengesetzte Innere. Wie wir annehmen müssen, ist die Randzone von Σ^* im allgemeinen so beschaffen, daß eine „Überschußladung“ auftritt. Die „Gegenladung“, die homogen über das Innere von Σ^* verteilt ist, erscheint zwar mit einer minimalen Ladungsdichte ϱ^* ; eine entsprechende Ladungsverteilung in Σ ist aber nicht möglich. Auch durch den thermodynamischen Grenzübergang ($V \rightarrow \infty$), bei dem ϱ^* verschwindet, wird dieser Unterschied nicht ignorierbar, wie uns das Beispiel eines kugelförmigen Σ zeigen soll: Die Flächenladungsdichte σ der Randzone von Σ^* ist unabhängig von V ; die Raumladungsdichte ϱ^* ist umgekehrt proportional zum Radius a von Σ^* ($= -3\sigma/a$). In Σ wäre eine Ladungsdichte $\varrho = \varrho^*$ mit einer elektrostatischen Feldenergie $\Phi = 2\pi\sigma^2(5\epsilon_0)^{-1}a^3$ verbunden. Das zu V proportionale Φ würde offensichtlich einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zum thermodynamischen Grenzwert der inneren Energie liefern.

Da die Ladungsträger von Σ frei beweglich sind, ist das Innere von Σ feldfrei und somit gibt es keine Feldenergie Φ . Um die festgestellte Diskrepanz zwischen Σ^* und Σ auszuräumen, wenden wir eine modifizierte Thermostatik auf Σ^* an: Wir führen eine zusätzliche Nebenbedingung ein; wir fordern, daß der Innenteil von Σ^* elektroneutral sei. Mit dieser Elektroneutralitätsbedingung, abgekürzt ENB, sind wir nun zu einer Thermostatik der Elektrolytlösungen gelangt.

Die Pseudoelektrolytlösung Σ^* zusammen mit der ENB können wir als Modell zu Σ auffassen. Wir bezeichnen dieses Modell mit $\tilde{\Sigma}$.

3. Das elektrochemische Potential

Nun übertragen wir den Formalismus der Gibbschen Thermostatik auf das Modellsystem $\tilde{\Sigma}$. Wir betrachten zunächst die Pseudoelektrolytlösung Σ^* . Durch das Minimum des Funktionals

$$l(\zeta; T, p, \mu_1, \dots, \mu_s) \equiv u(\zeta) - T s(\zeta) + p v(\zeta) - \sum_{\sigma=1}^s \mu_{\sigma} n_{\sigma}(\zeta)$$

ist der Gleichgewichtszustand $\zeta = z$ von Σ^* mit den intensiven Größen $T, p, \mu_1, \dots, \mu_s$ festgelegt. [Für die extensiven Größen gilt dabei: $u(z) = U^*$, $s(z) = S$, $v(z) = V$, $n_{\sigma}(z) = N_{\sigma}$.] Wir unterschei-

den in Σ^* die zwei Teilsysteme Randzone und Innenteil. Der verallgemeinerte Zustand des Innenteils sei ζ' und jener der Randzone ζ'' . Für die Gleichgewichte $\zeta' = z'$ und $\zeta'' = z''$ gilt das gleiche Minimalprinzip wie für das Gesamtsystem Σ^* . Die fundamentalen Gleichungen lauten:

$$u(z') = U'(S', V', N_1', \dots, N_s') \quad \text{für den Innenteil,} \quad (2)$$

$$u(z'') = U''(S'', V'', N_1'', \dots, N_s'') \quad \text{für die Randzone,} \quad (3)$$

$$u(z) = U^*(S, V, N_1, \dots, N_s) = U' + U'' \quad \text{für das Gesamtsystem.} \quad (4)$$

Wie wir in Abschnitt 2 festgestellt haben, gilt im allgemeinen für Σ^* , $\sum_{\sigma=1}^s z_{\sigma} N_{\sigma}' = - \sum_{\sigma=1}^s z_{\sigma} N_{\sigma}'' \neq 0$; hierbei ist z_{σ} die Wertigkeit der Komponente σ . (Für ungeladene Teilchenarten ist $z_{\sigma} = 0$.) Durch die zusätzliche Forderung der Elektroneutralität für den Innenteil

$$\sum_{\sigma=1}^s z_{\sigma} \mathcal{F} n_{\sigma}(\zeta') = 0 \quad (\text{ENB}), \quad (5)$$

gelangen wir nun zu $\tilde{\Sigma}$. (Die Faraday-Konstante \mathcal{F} in (5) haben wir eingeführt, um die Gegenüberstellung mit den üblichen Darstellungen übersichtlicher gestalten zu können.)

Wegen der ENB sind die Nebenbedingungen $n_{\sigma}(\zeta') = N_{\sigma}'$ [siehe die Gleichgewichtsbedingung (4), (5) in der „Gibbschen Thermostatik“⁴] nicht mehr unabhängig. Es gilt deshalb für die zugehörigen Lagrangemultiplikatoren

$$\lambda'_{2+\sigma} = \mu_{\sigma}' + z_{\sigma} \cdot c, \quad (6)$$

$$\text{wobei } \mu_{\sigma}' = \partial U' / \partial N_{\sigma}', \quad (c: \text{eine beliebige Konstante}).$$

Die Konstante c hat keine physikalische Bedeutung; wir setzen

$$c = 0. \quad (7)$$

Auf diese Festlegung von c werden wir nochmals zu sprechen kommen.

Die ENB führt zu einem neuen Lagrangemultiplikator; diesen bezeichnen wir mit λ_0 . Für den Innenteil erscheint nun anstelle von

$$l(\zeta'; T', p', \mu_1', \dots, \mu_s')$$

das Funktional

$$\tilde{l}(\zeta'; T', p', \mu_1', \dots, \mu_s', \lambda_0) \equiv u(\zeta') - T s(\zeta') + p v(\zeta') - \sum_{\sigma=1}^s \tilde{\mu}_{\sigma}' n_{\sigma}(\zeta') \quad (8)$$

$$\text{mit } \tilde{\mu}_{\sigma}' \equiv \mu_{\sigma}' + z_{\sigma} \mathcal{F} \lambda_0. \quad (9)$$

(Wir haben hier wie schon in (2) und (5) für das Teilsystem dieselben Funktionalsymbole u , s , v , n_σ verwendet wie für das Gesamtsystem; das Argument ζ' genügt zur Unterscheidung.)

Da die Randzone viel kleiner als der Innenteil ist, sind $\mu_\sigma = \partial U^*/\partial N_\sigma$ und $\mu'_\sigma = \partial U'/\partial N'_\sigma$ nicht unterscheidbar. Somit können wir die in (9) definierte Größe $\tilde{\mu}'_\sigma$ der Größe

$$\tilde{\mu}_\sigma = \mu_\sigma + z_\sigma \mathcal{F} \lambda_0, \quad (10)$$

$$\text{wo } \mu_\sigma = \partial U^*/\partial N_\sigma, \quad (11)$$

gleichsetzen. Wie wir im folgenden Abschnitt sehen werden, ist $\tilde{\mu}_\sigma$ das elektrochemische Potential.

4. Physikalische Bedeutung von $\tilde{\mu}_\sigma$, μ_σ und λ_0

Wir bestimmen die Arbeit, die beim Transport von Pseudoionen in das System $\tilde{\Sigma}$ geleistet wird. Das zunächst elektroneutrale $\tilde{\Sigma}$ erhält durch die Aufnahme von Pseudoionen eine Überschußladung. Da wir die ENB nur für den Innenteil von $\tilde{\Sigma}$ gefordert haben, ist unsere Thermostatik der Elektrolytlösungen auch auf das geladene $\tilde{\Sigma}$ anwendbar. Die auftretende Überschußladung erscheint wegen der ENB in der Randzone, was im Einklang mit dem wirklichen Verhalten der Ionen in Σ ist. Eine Übereinstimmung zwischen Σ und dem Modell $\tilde{\Sigma}$ dürfen wir allerdings nur erwarten, solange die Überschußladung hinreichend klein ist. Die Ladung muß so klein sein, daß die Energie des äußeren elektrischen Feldes von Σ vernachlässigbar ist. (Diese Vernachlässigung ist tatsächlich möglich, da die Feldenergie proportional zum Quadrat der Überschußladung — also eine Größe zweiter Ordnung — ist.)

Die reversible Arbeit, die aufgewendet werden muß, um dN_i Mol anfänglich isolierter Pseudoionen (der Sorte i) adiabatisch in $\tilde{\Sigma}$ hinein zu bringen, bezeichnen wir mit dA . Zur Berechnung von dA denken wir uns eine starre, semipermeable Wand W zwischen der Randzone und dem Innenteil eingefügt; W sei nur für die Pseudoionen der Sorte i undurchlässig. Die Pseudoionen sollen in den so abgegrenzten Innenteil gebracht werden. Wir verwenden W aus rechnerischen Gründen; die Existenz von W führt, wie wir sehen werden, bloß zu einem vernachlässigbaren Beitrag zu dA .

Die Arbeit dA ist gleich $dU' + dU''$; dU' und dU'' sind durch $dU' = T' dS' - p' dV' + \sum_{\sigma=1}^s \mu'_\sigma dN'_\sigma$

und $dU'' = T'' dS'' - p'' dV'' + \sum_{\sigma=1}^s \mu''_\sigma dN''_\sigma$ gegeben.

Da $\tilde{\Sigma}$ vor dem Einschieben von W im Gleichgewicht gewesen ist, gilt $T' = T''$ und $p' = p''$. Wegen der ENB ist aber $\mu'_\sigma \neq \mu''_\sigma$; es gilt stattdessen $\tilde{\mu}'_\sigma (= \tilde{\mu}_\sigma) = \mu''_\sigma$ (Beweis wie bei Satz 2 in der „Gibbsschen Thermostatik“⁴). Wir betrachten einen adiabatischen Vorgang; also ist $dS' = -dS''$. Die Wand W ist starr; somit gilt $dV' = dV'' = 0$. Aus der Semipermeabilität von W folgt, $dN'_\sigma = -dN''_\sigma$ für $\sigma \neq i$ und $dN'_i = dN''_i$, $dN''_i = 0$. Beachten wir schließlich, daß $\sum_{\sigma=1}^s \mu'_\sigma dN'_\sigma = \sum_{\sigma=1}^s \tilde{\mu}_\sigma dN'_\sigma$ [siehe (10) und (5)], so finden wir

$$dA = \tilde{\mu}_i \cdot dN_i. \quad (12)$$

Jetzt zeigen wir noch, daß der Einfluß von W auf dA vernachlässigbar ist: Wegen den hinzukommenden Pseudoionen entsteht eine osmotische Druckdifferenz π über W ; π ist proportional zu dN_i . Wir weiten nun das von W umschlossene Volumen um ΔV aus (bei konstantem Gesamtvolumen von $\tilde{\Sigma}$), bis sich μ''_i an $\tilde{\mu}_i$ angeglichen hat und W entfernt werden darf, ohne daß sich ein neues Gleichgewicht einstellt. Bei diesem Prozeß wird eine reversible Arbeit $\delta A < \pi \Delta V$ verfügbar. Da ΔV wie π proportional zu dN_i ist, kann δA — eine Größe zweiter Ordnung — gegenüber dA vernachlässigt werden. Somit ändert sich nichts am Resultat (12), wenn die Wand W nicht vorhanden ist.

Indem wir die Beziehung (12), die wir für das Modellsystem $\tilde{\Sigma}$ gewonnen haben, auf die Elektrolytlösung Σ übertragen, erhalten wir die bekannte Aussage: Das elektrochemische Potential $\tilde{\mu}_i$ ist die auf ein Mol bezogene reversible Arbeit, die geleistet wird, wenn Ionen der Sorte i aus dem „ladungs-freien Unendlichen“ in Σ gebracht werden.

Entsprechend gilt für das chemische Potential: μ_i ist die auf ein Mol bezogene reversible Arbeit, die geleistet wird, wenn Pseudoionen der Sorte i in Σ^* gebracht werden. Obwohl diese Aussage nur für die Pseudoionen formuliert werden kann, betrachten wir doch μ_i als chemisches Potential der Ionen (der Sorte i). Von einem molekularen Standpunkt aus, bezüglich dem die Abhängigkeiten der thermodynamischen Größen von den intermolekularen Wechselwirkungen gesucht werden, sind die chemischen Potentiale von Ionen und ungeladenen Teilchen gleichwertig. So geht in μ_i der Ionen die gesamte elektrostatische Energie ein, die auf der Wechselwirkung zwischen den Ionen der i -ten Sorte und deren Ionenwolken beruht (siehe Debye⁵). Was nun

den Unterschied zwischen μ_i und $\tilde{\mu}_i$ anbelangt, so ist die Differenz $z_i \mathcal{F} \lambda_0$ als ein Randeffect zu verstehen; diese Interpretation geht aus der Ableitung von λ_0 hervor.

Um die Größen $\tilde{\mu}_i$, μ_i und besonders λ_0 besser verstehen zu können, überlegen wir uns, was beim Transport eines Ions in Σ geschieht. Ein isoliertes Ion I der Sorte i befinde sich zunächst sehr weit von Σ entfernt. Bewegen wir nun I (im Vakuum) gegen Σ , so wird dort eine „Spiegelladung“ influenziert. Die anziehende Kraft der Spiegelladung leistet einen ersten (negativen) Beitrag zur reversiblen Arbeit $\tilde{\mu}_i/N_L$ (N_L : Loschmidtsche Zahl). Wegen der Ausbildung der Spiegelladung bewegen sich Ionen in der Randzone von Σ ; für diese Ionenbewegung muß eine (positive oder negative) Arbeit aufgebracht werden. Mit dem Eintritt von I in Σ kommen Spiegelladung und Ladung von I zur Deckung; die Ionen, welche die Spiegelladung erzeugt haben, bilden die Ionenwolke von I . Die folgende Bewegung innerhalb von Σ macht I in Begleitung seiner Ionenwolke, und somit bleibt die mit I hinzugekommene Überschußladung an der Oberfläche von Σ zurück. (Auf diese letzte Bemerkung werden wir im Abschnitt 6 nochmals zu sprechen kommen.)

Mit dem Entstehen der Ionenwolke verändern sich die Teilchenzahlen der Ionen in der Randzone etwas. Die damit verbundene Arbeit ist gleich $z_i \mathcal{F} \lambda_0/N_L$. Die Rolle der Randzone wird uns klarer, wenn wir beachten, daß wegen der ENB die innere Energie U von Σ größer als die innere Energie U^* von Σ^* ist. (Man denke daran, daß U und U^* Minimalwerte sind, wobei für U eine zusätzliche Nebenbedingung erfüllt sein muß.) Die Differenz zwischen U und U^* kann nun teilweise in Form einer Arbeitsleistung freigegeben werden, wenn das transportierte Ion die gleiche Ladung trägt wie die Randzone von Σ^* . Die Randzone leistet also in diesem Fall einen negativen Beitrag zur reversiblen Arbeit $\tilde{\mu}_i/N_L$. Im gegenteiligen Fall, dann, wenn ein Ion der entgegengesetzten Ladung in Σ gebracht wird, muß umgekehrt Energie aufgebracht werden, die in der Randzone gespeichert wird.

Nun kommen wir noch zum angekündigten Kommentar zu (7). Eine andere, willkürliche Festlegung von c hätte, wie aus (12) hervorgeht, keinen Einfluß auf $\tilde{\mu}_i$; die Folge wäre, daß der Lagrange-Multiplikator λ_0 einen anderen Wert annähme. In diesem Fall wären aber die $\lambda'_{2+\sigma}$ und λ_0 ohne physikalische Bedeutung.

5. Mehrphasige Systeme

Für Ionen übernimmt das elektrochemische Potential die Rolle, die für ungeladene Stoffe das chemische Potential spielt. So gilt bei mehrphasigen Systemen nicht mehr die Gleichgewichtsbedingung $\mu_o^\alpha = \mu_o^\beta$, sondern $\tilde{\mu}_o^\alpha = \tilde{\mu}_o^\beta$ (die oberen Indizes geben die Phasenzugehörigkeit an). Diesen Sachverhalt wollen wir für ein spezielles zweiphasiges System noch kurz beleuchten.

Wir betrachten ein System, das aus zwei durch eine semipermeable Membran getrennte Elektrolytlösungen besteht. Es sollen Ionen beider Ladungsvorzeichen die Membran passieren können. Die Ionen sind durch die Bedingung, daß die Phasen elektro-neutral sein müssen, in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt. Denken wir uns nun die Elektrolyte durch Pseudoelektrolyte ersetzt, so müssen wir für das fiktive System annehmen, daß die Pseudoionen sich im allgemeinen anders auf die beiden Phasen verteilen als die entsprechenden Ionen. Denn da die weitreichende Wirkung der Coulomb-Kräfte fehlt, können die Phasen geladen sein (homogene Ladungsverteilungen). Indem wir nun auch hier die ENB für die einzelnen Phasen (genauer für deren Innenteile) fordern, wird die Ladungstrennung verhindert. Durch die ENB wird jeder Phase ein zusätzlicher Lagrange-Multiplikator, λ_0^α bzw. λ_0^β , zugeordnet. Für die Ionen, die durch die Membran treten können, besteht die Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_i^\alpha + z_i \mathcal{F} \lambda_0^\alpha = \mu_i^\beta + z_i \mathcal{F} \lambda_0^\beta. \quad (13)$$

Der Beweis verläuft analog wie jener der Gleichgewichtsbedingung $\mu_o^\alpha = \mu_o^\beta$ für ungeladene Teilchen.

6. Kritische Bemerkungen zur üblichen Einführung des elektrochemischen Potentials

Ein Vergleich von (1) mit (10) legt nahe, den Lagrange-Multiplikator λ_0 mit dem elektrischen Potential ψ zu identifizieren. Da wir die Elektrolytlösung als ungeladen vorausgesetzt haben, ist ψ das elektrische Oberflächenpotential, d. h. die elektrische Potentialdifferenz über der Phasengrenze. Wie aus den Ausführungen von Abschnitt 4 hervorgeht, kann nun aber λ_0 nicht mit dem Oberflächenpotential identifiziert werden: Wird ein Ion in das System Σ gebracht, so bleibt die dann auftretende Überschußladung an der Oberfläche zurück. Ins Innere von Σ gelangt nur die durch die Ionenwolke neutralisierte

Ladung des Ions. Nach der üblichen, unzutreffenden Vorstellung wird die nicht neutralisierte Ladung ins Innere von Σ transportiert, wobei die Ladung unter der Arbeitsleistung $z_i \mathcal{F} \psi / N_L$ die Dipolschicht der Phasengrenze durchquert. Der zweite Term des elektrochemischen Potentials, $z_i \mathcal{F} \lambda_0$, beruht gleichwohl auf einer Wirkung der Randzone. Wie wir gesehen haben, handelt es sich um einen Randeffect im Zusammenspiel mit der weitreichenden Wirkung der Coulomb-Kräfte.

Die Beziehung (12) legt die Frage nahe, ob das elektrochemische Potential nicht als partielle Ableitung eines thermodynamischen Potentials dargestellt werden könne. In der Tat haben z. B. Guggenheim⁶ und Haase⁷ $\tilde{\mu}_\sigma$ gleich $\partial G / \partial N_\sigma$ gesetzt; sie haben dabei angenommen, daß $G = G(T, p, N_1, \dots, N_s)$ die freie Enthalpie einer einfachen (d. h. homogenen) Phase sei. Diesem Vorgehen ist folgendes entgegen zu halten:

Wegen der Homogenität der Phase kann G als Linearkombination der Molzahlen N_σ angegeben werden:

$$G = \sum_{\sigma=1}^s \alpha_\sigma \cdot N_\sigma.$$

Wegen der Elektroneutralität sind die N_σ nicht unabhängig; die Koeffizienten α_σ sind nur bis auf einen Term $z_\sigma \cdot c$ festgelegt, wobei c eine beliebige Konstante ist. Somit kann für $\alpha_\sigma = \partial G / \partial N_\sigma$ sowohl $\tilde{\mu}_\sigma$ als auch μ_σ oder auch sonst eine (physikalisch sinnlose) Größe gesetzt werden.

Bevor man $\partial G / \partial N_\sigma$ zur Definition des elektrochemischen Potentials verwenden könnte, müßte man $G(T, p, N_1, \dots, N_s)$ geeignet „fortsetzen“, so daß die N_σ als unabhängige Variablen erscheinen. Der Pseudo-elektrolyt (Σ^*) hat uns mit $U^*(S, V, N_1, \dots, N_s)$ zu einer Fortsetzung von $U(\dots)$ geführt. Allerdings haben wir mit dieser Fortsetzung nicht $\tilde{\mu}_\sigma$, sondern das chemische Potential $\mu_\sigma = \partial U^* / \partial N_\sigma$ erhalten. Das elektrochemische Potential hat sich erst indirekt, als Summe der beiden Terme μ_σ und $z_\sigma \mathcal{F} \lambda_0$ ergeben. Ob die Möglichkeit besteht, $\tilde{\mu}_\sigma$ analog zu μ_σ direkt durch eine partielle Ableitung auszudrücken, erscheint fraglich.

Ich danke Herrn Prof. F. Grün für sein Interesse und Herrn Dr. D. Walz für nützliche Diskussionen.

¹ E. A. Guggenheim, J. Phys. Chem. **33**, 842 [1929].

² G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1972.

³ T. L. Hill, Faraday Soc. Disc. **21**, 31 [1956].

⁴ Ch. Ehrsam, Z. Naturforsch. **31 a**, 583 [1976]; voranstehende Arbeit.

⁵ P. Debye, Physik. Z. **25**, 97 [1924].

⁶ E. A. Guggenheim, Thermodynamics, North-Holland Publishing Company 1950, 2nd. ed.

⁷ R. Haase, Elektrochemie I, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1972.