

Näherungslösung einer verallgemeinerten Nernst-Planck-Gleichung für ein eindimensionales Membranmodell

J. Schröter und H.-P. Stormberg

Arbeitsgruppe Theoretische Physik der Gesamthochschule Paderborn

(Z. Naturforsch. 31a, 815–822 [1976]; eingegangen am 24. Oktober 1975)

Approximative Solution of a Generalized Nernst-Planck-equation for a one Dimensional Membran-model

The starting-point of this paper are generalized Nernst Planck equations, which are deduced microscopically. Using a perturbation approach a result of this equation is given for a constant external field and a membran, which has a low concentration of fixed charges. The used conditions give a zeroth approximation which describes the homogeneous electrolyte. The first approximation shows the influence of the fixed charges, the friction between ions and membran and the influence of the correlations. The flows and the concentrations are then calculated for a system with equal concentrations on both sides of the membran.

1. Störungsrechnung für das eindimensionale Membranmodell

Membransysteme bestehen aus (mindestens) zwei „Außenphasen“, zwischen denen eine relativ feste „Mittelphase“, die Membran, eingelagert ist (vgl. Abb. 1). Das charakteristische Merkmal solcher Systeme ist die unterschiedliche Durchlässigkeit für die verschiedenen Teilchensorten in den Außenphasen, die sog. Permselektivität. Membransysteme spielen im biologischen Bereich eine überragende Rolle, aber auch im physikalisch-technischen Bereich finden sich zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten für die an ihnen beobachteten Effekte, z. B. bei der Wasserentsalzung. Von besonderem Interesse sind elektrisch geladene Membranen, die sog. Ionenaustauschermembranen und Außenphasen aus Elektrolytlösungen. Eine theoretische Behandlung kann prinzipiell im Rahmen der Thermodynamik irreversibler Prozesse oder ausgehend von einer mikroskopischen Theorie erfolgen. Im folgenden wird von den mikroskopisch abgeleiteten verallgemeinerten Nernst-Planck-Gleichungen von West^{1, 2} und Schröter² ausgegangen und mit Hilfe einer Störungsrechnung eine Lösung dieser Gleichungen angegeben. Man erhält so u. a. die Teilchendichten, die Ladungsverteilung und das elektrische Feld im System, d. h. Größen, die wenigstens z. T. experimentell zugänglich sind. Dabei sollen die Einflüsse der Membran

als gering vorausgesetzt werden, d. h. man betrachtet Membranen mit folgenden Eigenschaften:

1. Hohe Durchlässigkeit für alle Ionen und das Lösungsmittel.
2. Geringe Festionskonzentrationen, und somit nur geringe elektrische Wechselwirkungen Membran-Ion.

Eine solche Membran ist also nur eine „Störung“ des homogenen Elektrolyten. In 0. Näherung erwartet man von einem solchen System, daß es sich wie der homogene Elektrolyt verhält. Die 1. Näherung zeigt dann die Effekte der Membran, d. h. den Einfluß der Festionsen und den Einfluß der Membranreibung auf den Konzentrationsverlauf und auf die Teilchenflüsse. Bei den folgenden Rechnungen werden keine Annahmen über lokale Elektroneutralität gemacht. An den erhaltenen Ergebnissen kann man vielmehr ablesen, an welchen Stellen des Systems und für welche Fragestellung die Annahme der lokalen Elektroneutralität sinnvoll ist oder nicht. Als Ausgangsgleichungen betrachten wir die 1-Teilchen-Impulsgleichung und die Korrelationsgleichungen aus² Kapitel 6. Die Systematik dieser Arbeit soll beibehalten werden. Das System erstreckt sich in x -Richtung, die Membran ist also parallel zur (y - z)-Ebene aufgespannt.

Dann bezeichnet:

$\alpha = 1, \dots, M$	die verschiedenen Ionenarten $1, \dots, M$,
$\alpha = 0$	das Lösungsmittel,
$\alpha = M + 1$	die Festionsen,
$\alpha = M + 2$	die ungeladene Membranmatrix,
$n_\alpha(r)$	Teilchendichte,

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Schröter, Arbeitsgruppe Theoretische Physik der Gesamthochschule Paderborn, Pohlweg 55, D-4790 Paderborn.



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.

$n_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$	2-Teilchendichte,	$\mathbf{S}_{\alpha\delta} = \varkappa_{\alpha\delta} m_\delta (n_\alpha \mathbf{w}_\delta - n_\delta \mathbf{w}_\alpha)$,
$n_{\alpha\beta\delta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'')$	3-Teilchendichte,	$\hat{\mathbf{u}} = [\mathbf{u}(\mathbf{r}); \mathbf{u}(\mathbf{r}')]$,
$\mathbf{u}_\alpha(\mathbf{r})$	mittlere Geschwindigkeit der α -Teilchen,	$\hat{\mathbf{w}}_{\alpha\beta} = (\mathbf{w}_{\alpha\beta}^\alpha; \mathbf{w}_{\alpha\beta}^\beta)$,
$\mathbf{u}(\mathbf{r})$	mittlere Geschwindigkeit,	$\hat{\mathbf{S}}_{\alpha\beta,\delta} = (\mathbf{S}_{\alpha\beta,\delta}^\alpha; \mathbf{S}_{\alpha\beta,\delta}^\beta)$,
$\mathbf{w}_\alpha = n_\alpha \mathbf{u}_\alpha$	Teilchenfluß,	$\mathbf{S}_{\alpha\beta,\delta}^\alpha = m_\delta \varkappa_{\alpha\delta} [n_{\alpha\beta} \mathbf{w}_\delta(\mathbf{r}) - n_\delta(\mathbf{r}) \mathbf{w}_{\alpha\beta}^\alpha]$,
$K_{\alpha\delta}^x = -\partial_x \psi_{\alpha\delta}$	x -Komponente der Wechselwirkungskraft zwischen α und δ ,	$\mathbf{S}_{\alpha\beta,\delta}^\beta = m_\delta \varkappa_{\alpha\delta} [n_{\alpha\beta} \mathbf{w}_\delta(\mathbf{r}') - n_\delta(\mathbf{r}') \mathbf{w}_{\alpha\beta}^\beta]$,
$\mathbf{E}(\mathbf{r})$	Feldstärke der äußeren Felder,	
$\varkappa_{\alpha\delta}$	Reibungskoeffizient,	

$\Theta_{\alpha\beta} = (6,6)$ Diagonalmatrix mit den Elementen (a, a, a, b, b, b)

$$a = k T(\mathbf{r})/m_\alpha; \quad b = k T(\mathbf{r}')/m_\beta.$$

Für ein eindimensionales Membranmodell ergibt sich folgende 1-Teilchen-Impulsgleichung²:

$$\partial_t w_\alpha + \partial_x (k T m_\alpha^{-1} n_\alpha - n_\alpha u^2 + 2 w_\alpha u) - m_\alpha^{-1} e_\alpha n_\alpha E - m_\alpha^{-1} \sum_{\delta=1}^{M+1} \int n_{\alpha\delta} K_{\alpha\delta}^x d^3 r_\delta = \sum_{\delta=0}^{M+2} S_{\alpha\delta}. \quad (1.1)$$

Die Korrelationsimpulssätze lauten:

$$\begin{aligned} \partial_t \hat{w}_{\alpha\beta} + \partial_x (\Theta_{\alpha\beta} n_{\alpha\beta} - n_{\alpha\beta} \hat{u} \otimes \hat{u} + \hat{w}_{\alpha\beta} \otimes \hat{u} + \hat{u} \otimes \hat{w}_{\alpha\beta}) - n_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{e_\alpha}{m_\alpha} \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}); \left(\frac{e_\beta}{m_\beta} \right) \mathbf{E}(\mathbf{r}') \right] \\ + n_{\alpha\beta} [m_\alpha^{-1} \partial_x \psi_{\alpha\beta}; m_\beta^{-1} \partial_x \psi_{\alpha\beta}] + \sum_{\delta=1}^{M+1} [m_\alpha^{-1} \int n_{\alpha\delta} \partial_x \psi_{\alpha\delta} d^3 r_\delta; m_\beta^{-1} \int n_{\alpha\delta} \partial_x \psi_{\alpha\delta} d^3 r_\delta] = \sum_{\delta=0}^{M+2} \hat{S}_{\alpha\beta,\delta}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Diese Gleichungen sollen nun zusammen mit den entsprechenden Kontinuitätsgleichungen mit Hilfe eines störungstheoretischen Ansatzes für das oben beschriebene Membransystem gelöst werden. Ziel ist die Bestimmung der Teilchendichten und -flüsse bei gegebenen Randbedingungen. Die Paardichten und Korrelationsgeschwindigkeiten haben hier nur die Bedeutung von Hilfsgrößen. Hierbei werden folgende Substitutionen durchgeführt (λ Größenordnungsparameter)

$$\begin{aligned} n_\alpha &= n_\alpha^0 + \lambda n_\alpha^1, \quad w_\alpha = w_\alpha^0 + \lambda w_\alpha^1, \quad u = u^0 + \lambda u^1, \\ \hat{w}_{\alpha\beta} &= \hat{w}_{\alpha\beta}^0 + \lambda \hat{w}_{\alpha\beta}^1, \quad g_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta}^0 + \lambda g_{\alpha\beta}^1. \end{aligned}$$

Weiterhin sollen die 6 folgenden Annahmen gemacht werden. Die erste ist begründet, wenn man Membransysteme mit den obigen Eigenschaften betrachtet.

Annahme 1:

$$\begin{aligned} n_{M+1} &= \lambda n_{M+1}^1, \quad n_{M+1}^0 = 0, \\ n_{M+2} &= \lambda n_{M+2}^1, \quad n_{M+2}^0 = 0. \end{aligned}$$

Annahme 2:

Weiterhin nehmen wir an, daß die Korrelationen klein gegen $n_\alpha n_\beta$ sind.

$$n_{\alpha\beta} = n_\alpha n_\beta (1 + \lambda g_{\alpha\beta}).$$

Annahme 3:

Die direkten Wechselwirkungen sind klein gegen die kollektiven Wechselwirkungen:

$$n_{\alpha\beta} \partial_x \psi_{\alpha\beta} \rightarrow \lambda n_{\alpha\beta} \partial_x \psi_{\alpha\beta}.$$

Annahme 4:

Die konvektiven Terme sind klein gegen die anderen, d. h. sie erhalten den Faktor λ

$$z. B.: \quad u w_\alpha \rightarrow \lambda u w_\alpha.$$

Annahme 5:

Wir beschränken uns auf schwach konzentrierte Elektrolytlösungen ($n_0^0 \gg n_\alpha^0$). Ferner betrachten wir wie üblich nur stationäre bzw. quasistationäre Transporte, d. h. alle Teilchenströme sind unabhängig von Ort und Zeit, die Teilchendichten und die Geschwindigkeiten sind zeitunabhängig. Bei den konkreten Rechnungen des Abschnittes 2 wird nur der binäre symmetrische Elektrolyt betrachtet.

Annahme 6:

Wir setzen voraus, daß E ein konstantes äußeres Feld ist, d. h. die Änderung der Dielektrizitätskonstanten ε soll von der Ordnung λ^2 sein. Dies erscheint plausibel, wenn man bedenkt, daß wir 1. nur kleine Änderungen von der Gleichgewichtskonzentration betrachten und 2. die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ε von der Elektrolytkonzentration in dem betrachteten Konzentrationsbereich nur sehr schwach ist (vgl. z. B. ³). Die Temperatur wird ebenfalls als konstant vorausgesetzt.

1.1. Die 1-Teilchenimpulsgleichung

Benutzt man die obigen Annahmen und Substitutionen in Gl. (1.1), so erhält man, wenn man voraussetzt, daß die Membran ruht ($u_{M+1} = u_{M+2} = 0$), bis zur 1. Ordnung in λ :

$$\begin{aligned} & \partial_x k T [m_a^{-1} (n_a^0 + \lambda n_a^1)] - \lambda \partial_x [n_a^0 (u^0)^2 - 2 w_a^0 u^0] - \frac{e_a}{m_a} n_a^0 E - \lambda \frac{e_a}{m_a} n_a^1 E \\ & + \lambda m_a^{-1} \sum_{\delta=1}^M \int d^3 r_\delta (n_a^0 n_\delta^1 + n_a^0 n_\delta^0 g_{a\delta}) \partial_x \psi_{a\delta} + \lambda m_a^{-1} \int n_a^0 n_{M+1}^1 \partial_x \psi_{a,M+1} d^3 r_{M+1} \\ & = \sum_{\delta=0}^M m_\delta (n_a^0 w_\delta^0 - n_\delta^0 w_a^0) \zeta_{a\delta} + \lambda \sum_{\delta=0}^M m_\delta (n_a^1 w_\delta^0 + n_a^0 w_\delta^1 - n_\delta^1 w_a^0 - n_\delta^0 w_a^1) \zeta_{a\delta} - \lambda \sum_{\delta=M+1}^{M+2} m_\delta n_\delta^0 w_a^0 \zeta_{a\delta}. \end{aligned} \quad (1.3)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, daß $\zeta_{a\delta} = \zeta_{\delta a}$ und $\partial_x \psi_{a\delta} \sim e_a e_\delta$. Die Kontinuitätsgleichungen im stationären eindimensionalen Fall ergeben immer $w_a = \text{const}$, also auch $w_a^0 = \text{const}$ und $w_a^1 = \text{const}$.

Für die 0. Ordnung ist $n_a^0 = \text{const}$, $n_0^0 = \text{const}$, $u_a^0 = \text{const}$, $u_0^0 = \text{const}$ eine Lösung. Wenn man weiter berücksichtigt, daß wir keine konzentrierten Elektrolyte betrachten ($n_a^0 \ll n_0^0$), und annimmt, daß das Lösungsmittel ruht (kein Druckgradient), so ergibt die 0. Näherung für den binären symmetrischen Elektrolyten ($e_1 = z e = -e_2$)

$$n_1^0 = n_2^0, \quad u_1^0 = \frac{z e E}{m_1 m_0 n_0^0 \zeta_{10}}, \quad u_2^0 = \frac{-z e E}{m_2 m_0 n_0^0 \zeta_{20}}.$$

Bei verdünnten Lösungen ist $u^0 \approx u_0^0 = \text{const}$. Es ergibt sich daher für die 1. Ordnung in λ mit $n_{a\delta}^1 = n_a^0 n_\delta^0 \eta_{a\delta}$:

$$\begin{aligned} & \partial_x k T m_a^{-1} n_a^1 - \frac{e_a}{m_a} n_a^1 E + m_a^{-1} n_a^0 [\int \sum_{\delta=1}^M d^3 r_\delta n_\delta^0 \eta_{a\delta} \partial_x \psi_{a\delta} + \int n_{M+1}^1 \partial_x \psi_{a,M+1} d^3 r_{M+1}] \\ & = \sum_{\beta=1}^M m_\beta \zeta_{a\beta} (n_a^1 w_\beta^0 + n_a^0 w_\beta^1 - n_\beta^1 w_a^0 - n_\beta^0 w_a^1) + m_0 \zeta_{a0} (n_a^1 w_0^0 + n_a^0 w_0^1 \\ & - n_0^1 w_a^0 - n_0^0 w_a^1) - \sum_{\delta=M+1}^{M+2} m_\delta \zeta_{a\delta} n_\delta^1 w_a^0. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Die rechte Seite der Gleichung ist aber näherungsweise:

$$-m_0 \zeta_{a0} n_0^0 w_a^1 + m_0 \zeta_{a0} n_a^1 w_0^0 - \sum_{\delta=M+1}^{M+2} m_\delta \zeta_{a\delta} n_\delta^1 w_a^0.$$

Die Vernachlässigungen sind möglich, wenn man schwach konzentrierte Lösungen betrachtet ($n_a^0 \ll n_0^0$) und voraussetzt, daß die Ion-Ion-Reibungskoeffizienten in der gleichen Größenordnung liegen wie die Ion-Wasser-Reibungskoeffizienten. Da wir nichts über die Größe der Membranreibungskoeffizienten $\zeta_{a,M+1}$ und $\zeta_{a,M+2}$ voraussetzen wollen, und somit auch den denkbaren Fall $\zeta_{a,M+1}, \zeta_{a,M+2} \gg \zeta_{a0}$ nicht ausschließen wollen, haben wir den Membranreibungsterm hier nicht vernachlässigt.

1.2. Die 2-Teilchengleichung

Gleichung (1.4) wäre sofort lösbar, wenn man $g_{a\beta}^0$ kennen würde. Einen Ausdruck für das Integral, unter dem $g_{a\beta}^0$ steht, liefert uns die Korrelationsgleichung. Der Störungsansatz in Gl. (1.2) liefert uns in 0. Ordnung die Gleichungen 0. Ordnung der

1-Teilchenimpulsgleichung. Mit der Superpositionsannahme

$$n_{a\beta\delta} = n_a n_\beta n_\delta [1 + \lambda (g_{a\beta} + g_{\beta\delta} + g_{\delta a}) + \lambda^2 g_{a\beta\delta}]$$

und der Annahme, daß die Terme mit $\zeta_{a\beta}$, $a, \beta = 1, \dots, M$ wie in der 1-Teilchengleichung vernachlässigbar sind, erhält man für die 1. Ordnung der 2-Teilchengleichung (wir betrachten nur die ersten drei Komponenten):

$$\begin{aligned} & n_a^0 n_\beta^0 \left(\frac{k T}{m_a} \partial_r \eta_{a\beta} - \eta_{a\beta} \frac{e_a}{m_a} E - \frac{\mathbf{K}_{a\beta}}{m_a} \right) \\ & - \sum_{\delta=1}^M \frac{n_a^0 n_\beta^0 n_\delta^0}{m_a} \int \left(\eta_{a\beta} + \eta_{\delta a} + g_{\beta\delta}^0 - \frac{n_a^1}{n_a^0} \right) \mathbf{K}_{a\delta} d^3 r_\delta \\ & - \frac{n_a^0 n_\beta^0}{m_a} \int n_{M+1}^1 \mathbf{K}_{a,M+1} d^3 r_{M+1} \\ & = -m_0 \zeta_{a0} [n_0^0 (\mathbf{w}_{a\beta}^1)^a + n_a^0 n_\beta^0 (n_0^1 \mathbf{u}_a^0 \\ & - n_0^0 \mathbf{u}_0^1 - n_0^1 \mathbf{u}_0^0) - n_{a\beta}^1 n_0^0 \mathbf{u}_0^0]. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Ein Vergleich mit der 1. Ordnung der entsprechenden Einteilchenimpulsgleichung zeigt uns, daß sie teilweise in Gl. (1.5) enthalten ist. Berücksichtigt

man dies, erhält man für die Korrelationsgeschwindigkeit

$$\begin{aligned} \frac{m_0 n_0^0 \chi_{\alpha 0}}{n_\alpha^0 n_\beta^0} (\mathbf{w}_{\alpha \beta}^1)^\alpha &= - \frac{k T}{m_\alpha} \partial_r g_{\alpha \beta}^0 + g_{\alpha \beta}^0 \frac{e_\alpha}{m_\alpha} \mathbf{E} + \frac{\mathbf{K}_{\alpha \beta}}{m_\alpha} \\ &+ \sum_{\delta=1}^M \frac{n_\delta^0}{m_\alpha} \int g_{\beta \delta}^0 \mathbf{K}_{\alpha \delta} d^3 r_\delta + m_0 \chi_{\alpha 0} \frac{n_0^0}{n_\alpha^0} \mathbf{w}_\alpha^1 + \frac{e_\alpha}{m_\alpha} \mathbf{E} \frac{n_\beta^1}{n_\beta^0} \\ &+ m_0 \chi_{\alpha 0} \mathbf{w}_0^0 \left(g_{\alpha \beta}^0 + \frac{n_\beta^1}{n_\beta^0} \right). \end{aligned} \quad (1.6)$$

Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung für die 2-Teilchendichte im stationären Fall

$$\partial_r (\mathbf{w}_{\alpha \beta}^1)^\alpha + \partial_{r'} (\mathbf{w}_{\alpha \beta}^1)^\beta = 0$$

und der Annahme, daß die Wechselwirkungen reine Coulomb-Kräfte sind

$$\psi_{\alpha \beta} = \frac{e_\alpha e_\beta}{4 \pi \epsilon} \frac{1}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|}$$

und der Abkürzung $\xi_\alpha = m_0 n_0^0 \chi_{\alpha 0}$ erhält man schließlich:

$$\begin{aligned} k T \left(\frac{1}{\xi_\alpha m_\alpha} + \frac{1}{\xi_\beta m_\beta} \right) \Delta g_{\alpha \beta}^0 - \left(\frac{e_\alpha}{m_\alpha \xi_\alpha} - \frac{e_\beta}{m_\beta \xi_\beta} \right) \mathbf{E} \partial_r g_{\alpha \beta}^0 \\ - \frac{e_\alpha e_\beta}{\epsilon} \left(\frac{1}{m_\alpha \xi_\alpha} + \frac{1}{m_\beta \xi_\beta} \right) \delta(\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta) \\ - \sum_{\delta=1}^M \frac{n_\delta^0 e_\delta}{4 \pi \epsilon} \left(\frac{e_\alpha}{m_\alpha \xi_\alpha} g_{\beta \delta}^0 (\mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}_\alpha) + \frac{e_\beta}{m_\beta \xi_\beta} g_{\alpha \delta}^0 (\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta) \right) = 0. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Diese Gleichung ergibt für $\mathbf{E} = 0$, also im Gleichgewichtsfall die Debye-Hückel-Lösung. Für $\mathbf{E} \neq 0$ ist die Gleichung bis zur ersten Ordnung in \mathbf{E} lösbar^{4,5}. Das bedeutet, daß in dieser Näherung der Korrelationsterm in der 1-Teilchengleichung ebenfalls proportional \mathbf{E} ist. Der Proportionalitätsfaktor hängt nicht von n_α^1 ab! Im einfachsten Fall eines binären symmetrischen Elektrolyten erhält man:

$$\frac{n_\alpha^0}{m_\alpha} \sum_{\delta=1}^2 n_\delta^0 \int g_{\alpha \delta}^0 \partial_x \psi_{\alpha \delta} d^3 r_\delta = \mu_\alpha \mathbf{E}$$

mit

$$\mu_\alpha = \frac{e_\alpha^3 n_\alpha^0 \chi}{24 \pi \epsilon m_\alpha k T (1 + \sqrt{1/2})}$$

und

$$\chi^2 = \frac{2 z^2 e^2 n_\alpha^0}{\epsilon k T}, \quad \chi^{-1} = \text{Debye Hückel Radius.}$$

Ebenso erhält man:

$$m_\beta \mu_\beta = - m_\alpha \mu_\alpha.$$

1.3. Die Bestimmungsgleichungen für die Teilchendichten

Mit $\psi_{\alpha \delta} = e_\alpha e_\delta \tilde{\psi}$ erhält man unter Berücksichtigung des Ergebnisses aus Abschnitt 1.2:

$$\begin{aligned} (e_\alpha E + m_\alpha \xi_\alpha u_0^0) n_\alpha^1 - k T \partial_x n_\alpha^1 \\ - n_\alpha^0 e_\alpha \left(\int n_{M+1}^1 e_{M+1} \partial_x \tilde{\psi} d^3 r_{M+1} \right. \\ \left. + \sum_{\delta} \int n_\delta^1 e_\delta \partial_x \tilde{\psi} d^3 r_\delta \right) \\ = m_\alpha \xi_\alpha w_\alpha^1 + m_\alpha \mu_\alpha E + \sum_{M+1}^M m_\alpha \xi_{\alpha \delta} w_\alpha^0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

mit

$$\xi_{\alpha \delta} = m_\delta n_\delta^1 \chi_{\alpha \delta}.$$

Im folgenden soll (1.8) für den Nichtgleichgewichtsfall untersucht werden. Die Gleichgewichtslösung für den binären symmetrischen Elektrolyten wurde (ausgehend von der BBGKY-Hierarchie) in⁶ angegeben. Der allgemeine Fall wird anhand von (1.8) in⁷ behandelt.

2. Lösung der Einteilchengleichung

2.1. Spezifizierung des Problems

Gemäß Annahme 5 wird im folgenden nur der binäre symmetrische Elektrolyt behandelt. Weiter wird hier nur der Spezialfall $u_0^0 = 0$ betrachtet, d. h. es findet im homogenen Elektrolyten kein Lösungsmitteltransport statt. Die Dichten der Festladungen n_3^1 und der ungeladenen Membranteilchen n_4^1 werden als konstant in der Membran angenommen (und null außerhalb). Die Randbedingungen werden bei $\pm d$ (vgl. Abb. 1) an den der Membran zugekehrten Rändern der gerührten Außenphasen vorgegeben. Das ganze Membransystem besteht also aus den beiden Diffusionsschichten und der Membranphase.

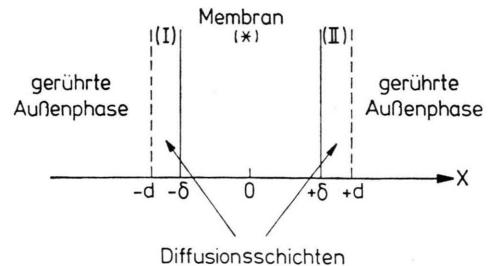


Abb. 1. Schematische Darstellung des Membransystems.

Es ist zweckmäßig, folgende Abkürzungen einzuführen:

$$f = n_1^1, \quad g = n_2^1, \quad a = \frac{e_1 E}{k T},$$

$$b = \frac{1}{\varepsilon k T} n_1^0 e_1^2 = \frac{1}{2} \varkappa^2, \quad c = \frac{1}{\varepsilon k T} n_1^0 e_1 e_3 n_3^1(0),$$

$$\sigma(x) = \begin{cases} 1 & x \in [-\delta, \delta], \\ 0 & x \notin [-\delta, \delta]. \end{cases}$$

Ferner

$$C_a = \frac{1}{k T} (m_a \xi_a^* w_a^0 + m_a \mu_a E), \quad C_a^* = C_a + \Delta_a,$$

$$\Delta_a = \frac{m_a \xi_a^* w_a^0}{k T} \quad \text{mit} \quad \xi_a^* = \sum_{\delta=M+1}^{M+2} \xi_{a\delta}.$$

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} a f - f' - c \varepsilon \int \sigma \partial_x \tilde{\psi} d^3 r_{M+1} \\ - b \varepsilon \int (f - g) \partial_x \tilde{\psi} d^3 r_\delta = C_1 + \sigma \Delta_1, \\ - a g - g' + c \varepsilon \int \sigma \partial_x \tilde{\psi} d^3 r_{M+1} \\ + b \varepsilon \int (f - g) \partial_x \tilde{\psi} d^3 r_\delta = C_2 + \sigma \Delta_2. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Nach Anwendung von ∇ erhält man im Inneren der drei Phasen wegen

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{\psi}(R) &= -(1/\varepsilon) \delta(R), \\ a f' - f'' + c \sigma + b(f - g) &= 0, \\ -a g' - g'' - c \sigma - b(f - g) &= 0. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Nach Entkopplung dieser Differentialgleichungen erhält man als Lösung:

$$\begin{aligned} f(x) &= A_1 e^{i\lambda x} + A_2 e^{-i\lambda x} + A_3 + A_4 x, \\ g(x) &= B_1 e^{i\lambda x} + B_2 e^{-i\lambda x} + B_3 + A_4 x \end{aligned} \quad (2.3)$$

mit

$$\lambda^2 = a^2 + 2b, \quad B_1 = A_1 \left(\frac{a\lambda}{b} - \frac{\lambda^2}{b} + 1 \right),$$

$$B_2 = A_2 \left(-\frac{a\lambda}{b} - \frac{\lambda^2}{b} + 1 \right),$$

$$B_3 = \frac{a}{b} A_4 + A_3 + \frac{c}{b}.$$

Für die Lösungen in den Außenphasen ist in B_3 der Term c/b zu streichen.

2.2. Rand- und Übergangsbedingungen

Über die gerührten Außenphasen wird vorausgesetzt, daß sie homogen und elektroneutral sind. Das führt auf die Randbedingungen:

$$\begin{aligned} f(+d) &= g(+d) = \Theta'', \\ f(-d) &= g(-d) = \Theta'. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Nach der in² (S. 233) angegebenen Methode folgt aus Gl. (1.8) sofort die wichtige Eigenschaft, daß die n_a^1 an den Membranrändern stetig sein müssen,

die n_3^1 und n_4^1 nur Sprünge haben. Damit folgt aber aus (1.8) selbst, daß $\partial_x n_a^1$ nur Sprünge haben kann wie C_a .

Das zu lösende mathematische Problem ist also die Lösung der Differentialgleichungen (2.2) mit den Randbedingungen (2.4) und den erwähnten Übergangsbedingungen.

Man kann leicht zeigen, daß dieses Problem äquivalent ist zum folgenden: Man löst die Gln. (2.2) allgemein gemäß (2.3) und bestimmt die Konstanten aus den Randbedingungen (2.4) und den Gln. (2.1) für jede Phase.

2.3. Konzentrationsverlauf und Geschwindigkeiten für $E \neq 0$ und $\Theta' = \Theta'' = 0$

Wenn man in die Gln. (2.4) die Lösungen in (2.3) einsetzt, erhält man 4 Gleichungen. Für $x = \pm \delta$ gelten 4 Stetigkeitsbedingungen, da die Konzentrationen, wie wir oben gesehen haben, stetig übergehen. Wir erhalten also die folgenden 8 Gleichungen:

$$\begin{aligned} \Theta' &= A_1' e^{-i\lambda d} + A_2' e^{i\lambda d} + A_3' - A_4' d, \\ \Theta' &= B_1' e^{-i\lambda d} + B_2' e^{i\lambda d} + B_3' - A_4' d, \\ \Theta'' &= A_1'' e^{i\lambda d} + A_2'' e^{-i\lambda d} + A_3'' + A_4'' d, \\ \Theta'' &= B_1'' e^{i\lambda d} + B_2'' e^{-i\lambda d} + B_3'' + A_4'' d, \\ A_1' e^{-i\lambda d} + A_2' e^{i\lambda d} + A_3' - A_4' d &= A_1^* e^{-i\lambda d} + A_2^* e^{i\lambda d} + A_3^* - A_4^* \delta, \\ B_1' e^{-i\lambda d} + B_2' e^{i\lambda d} + B_3' - A_4' \delta &= B_1^* e^{-i\lambda d} + B_2^* e^{i\lambda d} + B_3^* - A_4^* \delta, \\ A_1'' e^{i\lambda d} + A_2'' e^{-i\lambda d} + A_3'' + A_4'' \delta &= A_1^* e^{i\lambda d} + A_2^* e^{-i\lambda d} + A_3^* + A_4^* \delta, \\ B_1'' e^{i\lambda d} + B_2'' e^{-i\lambda d} + B_3'' + A_4'' \delta &= B_1^* e^{i\lambda d} + B_2^* e^{-i\lambda d} + B_3^* + A_4^* \delta. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Hiermit ist das Gleichungssystem aber noch nicht lösbar, da wir 12 Unbekannte haben und außerdem noch die Geschwindigkeiten bestimmen wollen. Die noch benötigten 6 Gleichungen erhält man, wenn man die allgemeine Lösung in die ursprüngliche Dgl. (2.1) einsetzt und die auftretenden Integrale berechnet. Wir erhalten für jeden der drei Bereiche unseres Membransystems zwei weitere Gleichungen. Mit

$$\begin{aligned} \int \int \partial_x \tilde{\psi} d^3 r_\delta &= \frac{1}{2 \varepsilon} \int f(x') \operatorname{sgn}(x' - x) dx' \\ &= \frac{1}{2 \varepsilon} \int f(x + x'') \operatorname{sgn} x'' dx'' \end{aligned}$$

erhält man aus Gl. (2.1) :

$$\begin{aligned}
 a f(x) - f'(x) - \frac{c}{2} \int_{-\delta}^{\delta} \sigma(x'') \operatorname{sgn}(x'' - x) dx'' \\
 - \frac{b}{2} \int_{-d-\delta}^{d-x} [f(x+x'') - g(x+x'')] \operatorname{sgn} x'' dx'' \\
 = C_1 + \sigma(x) \mathcal{A}_1 \\
 - a g(x) - g'(x) + \frac{c}{2} \int_{-\delta}^{\delta} \sigma(x'') \operatorname{sgn}(x'' - x) dx'' \quad (2.6) \\
 + \frac{b}{2} \int_{-d-x}^{d-x} [f(x+x'') - g(x+x'')] \operatorname{sgn} x'' dx'' \\
 = C_2 + \sigma(x) \mathcal{A}_2.
 \end{aligned}$$

Addiert man diese Gln. und setzt f und g ein, erhält man:

$$\begin{aligned}
 A_4^* &= -\frac{b}{\lambda^2} (C_1^* + C_2^*) - \frac{a c}{\lambda^2}, \\
 A_4' &= A_4'' = -\frac{b}{\lambda^2} (C_1 + C_2). \quad (2.7)
 \end{aligned}$$

Weitere drei Gln. erhält man, wenn man f und g in die 1. Gleichung von (2.6) einsetzt.

$$\begin{aligned}
 a A_3' - A_4' - a \delta (A_4' - A_4^*) - \frac{\lambda - a}{2} [A_1' (e^{-\lambda d} + e^{-\lambda \delta}) + A_1^* (e^{\lambda \delta} - e^{-\lambda \delta}) \\
 + A_1'' (e^{\lambda d} - e^{\lambda \delta})] + \frac{\lambda + a}{2} [A_2' (e^{\lambda d} + e^{\lambda \delta}) + A_2^* (e^{-\lambda \delta} - e^{\lambda \delta}) + A_2'' (e^{-\lambda d} - e^{-\lambda \delta})] = C_1; \\
 a A_3'' - A_4' + a \delta (A_4' - A_4^*) + \frac{\lambda - a}{2} A_1' [(e^{-\lambda \delta} - e^{-\lambda d}) + A_1^* (e^{\lambda \delta} - e^{-\lambda \delta}) - A_1'' (e^{\lambda \delta} + e^{\lambda d})] \\
 - \frac{\lambda + a}{2} [A_2' (e^{\lambda \delta} - e^{\lambda d}) + A_2^* (e^{-\lambda \delta} - e^{\lambda \delta}) - A_2'' (e^{-\lambda \delta} + e^{-\lambda d})] = C_1; \\
 a A_3^* - A_4^* - \frac{\lambda - a}{2} [A_1' (e^{-\lambda d} - e^{-\lambda \delta}) + A_1^* (e^{-\lambda \delta} + e^{\lambda \delta}) + A_1'' (e^{\lambda d} - e^{\lambda \delta})] \\
 + \frac{\lambda + a}{2} [A_2' (e^{\lambda d} - e^{\lambda \delta}) + A_2^* (e^{\lambda \delta} + e^{-\lambda \delta}) + A_2'' (e^{-\lambda d} - e^{-\lambda \delta})] = C_1 + \mathcal{A}_1. \quad (2.8)
 \end{aligned}$$

Diese Gleichungen lassen sich lösen. Hier wird nur der Spezialfall gleicher Außenkonzentrationen behandelt, d. h. $\theta' = \theta'' = 0$. Da die Rechnungen im allgemeisten Fall sehr unübersichtlich sind, wird über die Dicke der Membran δ und der Diffusionsschicht $d - \delta$ vorausgesetzt, daß

$$e^{\lambda d} \gg e^{\lambda \delta} \gg e^{-\lambda \delta} \gg e^{-\lambda d} \quad (2.9)$$

gilt. Damit erhält man dann nach längerer Rechnung

$$\begin{aligned}
 A_1' e^{-\lambda \delta} &= \frac{\lambda + a}{2 \lambda^2} \mathcal{A}_1 - \frac{c}{2 \lambda^2} - \frac{1}{2 \lambda} (A_4' - A_4^*), \\
 A_2' e^{\lambda d} &= \frac{\lambda - a}{2 a} \left(\frac{a}{\lambda^2} C_1 + \delta (A_4' - A_4^*) - A_4' d \right) + \frac{1}{2 \lambda} A_4', \\
 A_1'' e^{\lambda d} &= -\frac{\lambda + a}{2 a} \left(\frac{a}{\lambda^2} C_1 - \delta (A_4' - A_4^*) + A_4' d \right) - \frac{1}{2 \lambda} A_4', \\
 A_2'' e^{-\lambda \delta} &= -\frac{\lambda - a}{2 \lambda^2} \mathcal{A}_1 - \frac{c}{2 \lambda^2} + \frac{1}{2 \lambda} (A_4' - A_4^*), \\
 A_1^* e^{\lambda \delta} &= \frac{\lambda + a}{2 a} \left(\frac{c}{\lambda^2} - \frac{a}{\lambda^2} \mathcal{A}_1 \right) + \frac{1}{2 \lambda} \left(A_4' - A_4^* - \frac{c}{a} \right), \\
 A_2^* e^{\lambda \delta} &= -\frac{\lambda - a}{2 a} \left(\frac{c}{\lambda^2} - \frac{a}{\lambda^2} \mathcal{A}_1 \right) - \frac{1}{2 \lambda} \left(A_4' - A_4^* - \frac{c}{a} \right), \\
 A_3' &= \frac{a}{\lambda^2} C_1 + \delta (A_4' - A_4^*), \quad A_3'' = \frac{a}{\lambda^2} C_1 - \delta (A_4' - A_4^*), \quad A_3^* = \frac{a}{\lambda^2} C_1 - \frac{c}{\lambda^2} + \frac{a}{\lambda^2} \mathcal{A}_1, \\
 A_4' &= \frac{\delta}{d} (A_4' - A_4^*) \frac{1}{1 + a^2/2 \lambda db}, \quad A_4^* = \frac{\delta}{d} (A_4' - A_4^*) \frac{1}{1 + a^2/2 \lambda db} - (A_4' - A_4^*)
 \end{aligned}$$

mit

$$C_1 = - \frac{\delta \lambda^2}{2 d b} (A_4' - A_4^*) \frac{1}{1 + a^2/2 \lambda d b},$$

$$A_4' - A_4^* = \frac{b}{\lambda^2} (A_1 + A_2) + \frac{a c}{\lambda^2}. \quad (2.7)$$

Für die Flüsse erhält man schließlich (mit $\gamma = \frac{1}{1 + a^2/2 \lambda d b}$)

$$w_1 = w_1^0 - \frac{\delta}{2 d} \frac{e_1 \gamma}{m_1 \xi_1 b} c E - \frac{\mu_1}{\xi_1} E - \frac{\delta}{2 d} \frac{\gamma}{m_1 \xi_1} (m_1 \xi_1^* w_1^0 + m_2 \xi_2^* w_2^0),$$

$$w_2 = w_2^0 - \frac{\delta}{2 d} \frac{e_2 \gamma}{m_2 \xi_2 b} c E - \frac{\mu_2}{\xi_2} E - \frac{\delta}{2 d} \frac{\gamma}{m_2 \xi_2} (m_1 \xi_1^* w_1^0 + m_2 \xi_2^* w_2^0). \quad (2.8)$$

2.4. Diskussion der Ergebnisse

Nach Gl. (2.8) setzt sich also der Fluß w_a zusammen aus dem Fluß w_a^0 der nullten Ordnung sowie den drei Korrekturtermen, die durch die Anwesenheit der Festionen (Faktor c), die Mitnahme der Korrelationen (Faktor μ_a) und die unterschiedliche Membranreibung (Faktor ξ_a^*) bedingt sind.

Alle vier Terme sind proportional zu E . Damit lässt sich durch elementare Rechnung die Leitfähigkeit des Gesamtsystems sofort angeben.

Die Ergebnisse werden übersichtlicher, wenn man die Membranreibung vernachlässigt ($\xi_1^* = \xi_2^* = 0$). Hierfür erhält man

$$A_1 = 0, \quad A_4' - A_4^* = a c / \lambda^2.$$

Da an den Membranrändern $A_1'' e^{i\lambda x}$ und $A_2'' e^{-i\lambda x}$ zu vernachlässigen sind, werden diese Größen hier weggelassen

$$A_1' = - \frac{c}{2 \lambda^2} e^{i\lambda x} \left(1 + \frac{a}{\lambda} \right),$$

$$A_2'' = - \frac{c}{2 \lambda^2} e^{i\lambda x} \left(1 - \frac{a}{\lambda} \right),$$

$$A_1^* = \frac{c}{2 \lambda^2} e^{-i\lambda x} \left(1 + \frac{a}{\lambda} \right),$$

$$A_2^* = \frac{c}{2 \lambda^2} e^{-i\lambda x} \left(1 - \frac{a}{\lambda} \right), \quad (2.9)$$

$$A_3' = \frac{\delta a c}{\lambda^2} \left(1 - \frac{a \gamma}{2 d b} \right),$$

$$A_3'' = \frac{\delta a c}{\lambda^2} \left(1 + \frac{a \gamma}{2 d b} \right),$$

$$A_3^* = - \frac{c}{\lambda^2} \left(1 + \frac{\delta a^2 \gamma}{2 d b} \right),$$

$$A_4' = \frac{\delta a c \gamma}{d \lambda^2}; \quad A_4^* = - \frac{a c}{\lambda^2} \left(1 - \frac{\delta \gamma}{d} \right),$$

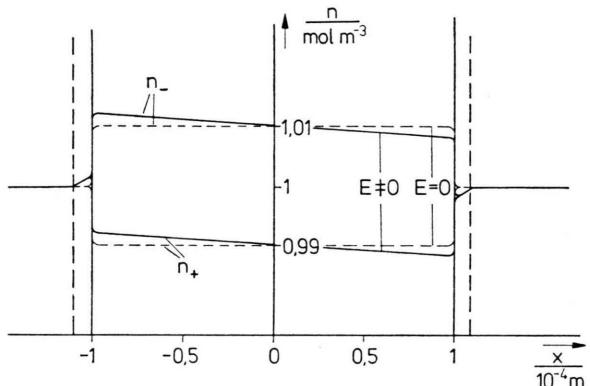


Abb. 2 a.

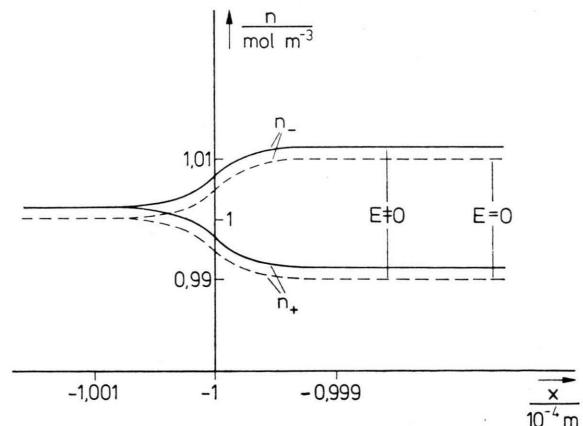


Abb. 2 b.

Abb. 2. Konzentrationsverlauf in einer positiv geladenen Membran mit Diffusionsschichten (mit und ohne elektr. Feld). Elektrolytkonzentration: 1 mol/m³; Festionenkonzentration: 0,02 mol/m³; Membrandicke: 2 · 10⁻⁴ m; Diffusionsschichtdicke: 2 · 10⁻⁵ m; angelegtes Feld: ca. 500 V/m.

- 2 a) Konzentrationsverlauf über die Gesamtmembran;
- 2 b) Konzentrationsverlauf beim Übergang Diffusionsschicht-Membran.

$$w_1 = \frac{E}{m_1 \xi_1} \left(e_1 n_1^0 - \frac{\delta \gamma}{d} e_3 \frac{n_3}{2} - m_1 \mu_1 \right), \quad (2.10)$$

$$w_2 = - \frac{E}{m_2 \xi_2} \left(e_1 n_1^0 + \frac{\delta \gamma}{d} e_3 \frac{n_3}{2} - m_2 \mu_1 \right).$$

Da $\gamma \approx 1$ und δ/d auch in der Größenordnung von 1, sieht man, daß die Ionenflüsse von der Gleichgewichtskonzentration in der Membran

$$[n_1^0 \pm (e_3/e_1)n_3]$$

bestimmt werden.

Dies wird noch deutlicher, wenn man sich den schematischen Konzentrationsverlauf (s. Abb. 2) anschaut.

Das elektrische Feld E habe die Richtung der positiven x -Achse und es sei $e_1 > 0$, d. h. $n_1 = n_+$ und $n_2 = n_-$. Ferner sei $e_3 > 0$. In den Diffusionschichten werden die negativ geladenen Teilchen durch das Feld nach links transportiert, und dieser Transport wird noch zusätzlich durch das sich aufbauende Konzentrationsgefälle unterstützt. In der Membran werden diese Teilchen ebenfalls nach links transportiert. Da sie aber in höherer Konzentration als in den Diffusionsschichten vorhanden sind, kann sich im System ein stationärer Zustand einstellen, wobei das dem Feld in der Membran entgegenwirkende Konzentrationsgefälle bei hinreichend dicken Membranen vernachlässigbar ist.

Zum Schluß soll noch etwas über die Ladungsverteilung gesagt werden. Die Koeffizienten A_1' , A_2'' ,

A_1^* und A_2^* zeigen im Nichtgleichgewicht nur sehr kleine Abweichungen zum Gleichgewicht. Der durch die e -Funktion geprägte Teil an den Membranrändern ändert sich im Nichtgleichgewicht also auch nur unwesentlich. Die Ladungsverteilung für das Nichtgleichgewicht (s. Abb. 3) entspricht also auch der Ladungsverteilung für das Gleichgewicht, d. h. die elektrischen Doppelschichten bleiben auch im Nichtgleichgewicht erhalten.

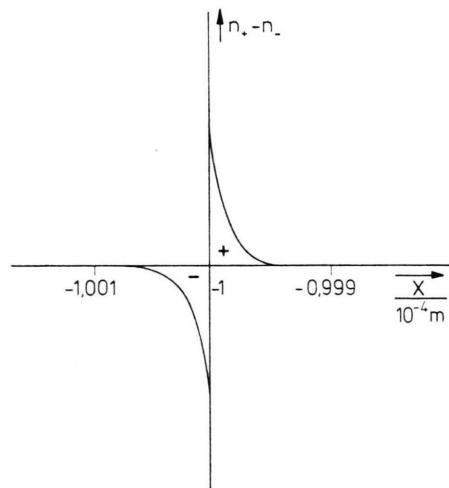


Abb. 3. Schematische Darstellung der Überschußladung n einer Membrangrenze (Membran mit positiver Festionenkonzentration). $n_+ - n_-$: Differenz aller positiven Ladungen (n_+) und der negativen Ladungen (n_-).

¹ G. West, Dissertation, Marburg 1974.

² J. Schröter and G. West, Ann. Physik **32**, 19 [1975]; **32**, 33 [1975]; **32**, 227 [1975].

³ J. O. M. Bockris and A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry I, Plenum Press, New York 1970.

⁴ P. Résibois, Electrolyte Theory, Harper & Row, New York 1968.

⁵ W. Ebeling, Z. Phys. Chemie **224**, 321 [1963]; **225**, 15 [1964].

⁶ J. Schröter, Ber. Bunsenges. physik. Chemie **76**, 1198 [1972].

⁷ H.-P. Stormberg, in Vorbereitung.