

# Gleichgewichtseigenschaften von Ionenaustauschermembranen

H.-P. Stormberg

Arbeitsgruppe Theoretische Physik der Gesamthochschule Paderborn

(Z. Naturforsch. 31 a, 1289–1291 [1976]; eingegangen am 11. September 1976)

## Equilibrium Properties of Ion Exchange Membranes

An electrolyte system in equilibrium is considered. The membrane acts on the ions by its electrostatic potential. Using a perturbation approximation in generalized Nernst Planck equations the densities are calculated for various electrolyte systems and various dielectric constants of the membrane.

Es wird ein Membransystem betrachtet, das aus einem beliebigen Elektrolyten und einer Ionenaustauschermembran besteht. Der Konzentrationsverlauf der Ionen, der vor allem durch die Festionen der Membran beeinflusst wird, soll im Gleichgewichtsfall berechnet werden. Als Ausgangsgleichungen werden die von West<sup>1, 2</sup> und Schröter<sup>2</sup> mikroskopisch abgeleiteten verallgemeinerten Nernst-Planck-Gleichungen benutzt. Um die Gleichungen lösen zu können, sind von vornherein verschiedene Anforderungen an das System zu stellen.

Wir betrachten Membranen mit geringer Festionenkonzentration. Die Membranen seien vollkommen homogen, d. h., die Festionen und die ungeladene Membranmatrix sind gleichmäßig „verschmiert“. Die ungeladene Membranmatrix kann dabei die Dielektrizitätskonstante des Wassers beeinflussen, so daß die DK innerhalb der Membran von den DK's der Außenphasen verschieden sein kann. Außerdem betrachten wir nur schwach konzentrierte Elektrolyte, wollen aber beliebige Elektrolyte zulassen. Die langreichweitigen Wechselwirkungen seien reine Coulomb-Kräfte. Weiterhin beschränken wir uns auf ein unendlich ausgedehntes eindimensionales Membranmodell. Unter diesen Voraussetzungen konnte eine Störungsrechnung von Schröter und Stormberg<sup>3</sup> für die 1-Teilchen-Impulsgleichung und die Korrelationsgleichungen<sup>2</sup> durchgeführt werden. Darin bezeichnet:

$\alpha=1, \dots, M,$	die verschiedenen Ionenarten 1, ..., M;
$\alpha=0,$	Lösungsmittel;
$\alpha=M+1,$	Festionen;
$n_\alpha,$	Teilchendichte;
$n_{\alpha\beta},$	2-Teilchendichte;
$\Psi_{\alpha\delta}=e_\alpha e_\delta \tilde{\Psi},$	Coulomb-Potential zwischen $\alpha$ und $\delta$ Teilchen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. H.-P. Stormberg, Arbeitsgruppe Theoretische Physik der Gesamthochschule Paderborn, Pohlweg 55, D-4790 Paderborn.

Die 1-Teilchenimpulsgleichung für das Gleichgewicht ( $E=0$ ) lautet (vgl. <sup>2, 3</sup>)

$$\frac{kT}{m_\alpha} \partial_x n_\alpha - \frac{1}{m_\alpha} \sum_{\delta=1}^{M+1} \int n_{\alpha\delta} \partial_x \Psi_{\alpha\delta} d^3 r_\delta = 0. \quad (1)$$

Diese Gleichung soll mit dem Störungsansatz

$$n_\alpha = n_\alpha^0 + \lambda n_\alpha^1$$

und den folgenden drei Annahmen gelöst werden:

**Annahme 1:**

Die 0. Näherung beschreibt die Membran ohne Festionen

$$n_{M+1} = \lambda n_{M+1}^1; \quad n_{M+1}^0 = 0.$$

**Annahme 2:**

Die Korrelationen sind klein gegen  $n_\alpha n_\beta$

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

**Annahme 3:**

Die Dielektrizitätskonstanten seien unabhängig von den Ionenkonzentrationen.

Die Annahmen 2 und 3 sind berechtigt, wenn man nur schwach konzentrierte Elektrolytlösungen betrachtet.

Mit diesen Annahmen zeigt die 0. Näherung von Gl. (1), daß die  $n_\alpha^0$  in allen Bereichen konstant sind und überall den gleichen Wert haben.

In<sup>3</sup> wird gezeigt, daß die Lösung der Korrelationsgleichung im Gleichgewichtsfall rotationssymmetrisch ist. Dadurch verschwindet der Korrelations-term der 1. Ordnung der 1-Teilchenimpulsgleichung (1) und man erhält in 1. Ordnung folgende 1-Teilchenimpulsgleichung:

$$-kT \partial_x n_\alpha^1 - n_\alpha^0 e_\alpha \left( \int n_{M+1} e_{M+1} \partial_x \tilde{\Psi} d^3 r_{M+1} + \sum_{\delta=1}^M \int n_\delta^1 e_\delta \partial_x \tilde{\Psi} d^3 r_\delta \right) = 0. \quad (1a)$$



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.

Mit

$$\kappa^2 = \frac{1}{\epsilon k T} \sum_{\beta} e_{\beta}^2 n_{\beta}^0, \quad \kappa^{-1} = \text{Debye-Hückel-Radius,}$$

erhält man nach Anwendung von  $\nabla$  auf (1 a) wegen

$$\Delta \tilde{\psi}(R) = -\frac{1}{\epsilon} \delta(R) - \frac{\epsilon k T}{e_a n_a^0} \frac{d^2 n_a^1}{dx^2} + n_{M+1} e_{M+1} + \sum_{\beta} n_{\beta}^1 e_{\beta} = 0. \quad (2)$$

Dieses System von Differentialgleichungen läßt sich entkoppeln und man erhält als Lösung:

$$n_a^1(x) = A_{a1} e^{\kappa x} + A_{a2} e^{-\kappa x} + A_{a3} + A_{a4} x. \quad (3)$$

Die Konstanten  $A_{ai}$  sind nicht unabhängig, sondern durch die aus (2) folgende Bedingungsgleichung

$$\frac{d^2}{dx^2} n_a^1 = \frac{e_a n_a^0}{e_{\beta} n_{\beta}^0} \frac{d^2}{dx^2} n_{\beta}^1 \quad (4)$$

miteinander verknüpft.

Das Restproblem besteht nun in der Bestimmung der Konstanten. Dazu spezifizieren wir unser Membransystem. Wir betrachten ein unendlich ausge-dehntes System, indem sich die Membran von  $x = -\delta$  bis  $x = +\delta$  erstreckt.

Die Dielektrizitätskonstante der Membran sei  $\epsilon^*$ , die zugehörige reziproke Debye-Länge sei  $\kappa^*$ . Die entsprechenden Größen der beiden Außenphasen bezeichnen wir mit  $\epsilon$  bzw.  $\kappa$ .

Die Lösung (3) gilt sowohl in der linken Außenphase (') ( $A_{ai} = A'_{ai}$ ), in der Membranphase (\*) ( $A_{ai} = A^*_{ai}$  und  $\kappa = \kappa^*$ ) und in der rechten Außenphase (') ( $A_{ai} = A''_{ai}$ ).

Nach der in <sup>2</sup> (S. 233) angegebenen Methode folgt aus Gleichung (1 a) sofort die wichtige Eigenschaft, daß die  $n_a^1$  an den Membranrändern stetig sein müssen. Wir erhalten an den Membranrändern also jeweils  $\alpha$ -Übergangsbedingungen. Für  $x = \pm \infty$  soll jeweils die Gleichgewichtslösung des homogenen Elektrolyten ergeben, d. h. die  $n_a^1$  sind gleich Null. Da man die allgemeine Lösung (3) aus der differenzierten Form von Gl. (1 a) erhalten hat, liefert uns Gl. (1 a) weitere Bedingungsgleichungen für jede Phase, wenn man die allgemeine Lösung (3) in Gl. (1 a) einsetzt.

Die Lösung der Gleichungen erfolgt unter der Annahme  $e^{\kappa \delta} \gg e^{-\kappa \delta}$ . Diese Annahme ist berechtigt, da die Theorie von vornherein sehr dünne Membranen (wie etwa Lipidmembranen) ausschließt.

Man erhält:

$$n_a^1 = -n_{M+1} e_{M+1} \frac{\sqrt{\epsilon^*}}{\sqrt{\epsilon} + \sqrt{\epsilon^*}} \frac{n_a^0 e_a}{\sum n_i^0 e_i^2} e^{-\kappa(|x| - \delta)} \quad \text{für } |x| > \delta, \\ n_a^1 = -n_{M+1} e_{M+1} \frac{n_a e_a}{\sum n_i^0 e_i^2} \cdot \left( 1 - \frac{2\sqrt{\epsilon}}{\sqrt{\epsilon} + \sqrt{\epsilon^*}} e^{-\kappa^* \delta} \cosh(\kappa^* x) \right) \quad \text{für } |x| \leq \delta.$$

Betrachtet man den Spezialfall  $\epsilon^* = \epsilon$  und binäre symmetrische Elektrolyte, so erhält man Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Schröter<sup>4</sup>, der den Konzentrationsverlauf ausgehend von der BBGKY-Hierarchie für diesen Spezialfall berechnet hat.

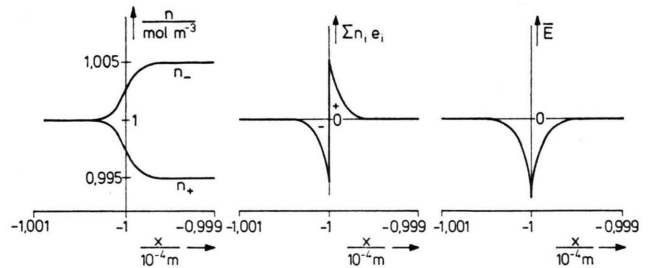


Abb. 1. Konzentration, Raumladung und elektrisches Feld zwischen linker Außenphase und einer Membran mit positiven Festionen ( $n_{M+1} = 0,01 \text{ mol m}^{-3}$ ,  $e_{M+1} = +1$ ). Binärer symmetrischer Elektrolyt  $e_1 = -1$ ,  $e_2 = +1$ ,  $\epsilon^* = \epsilon$ .

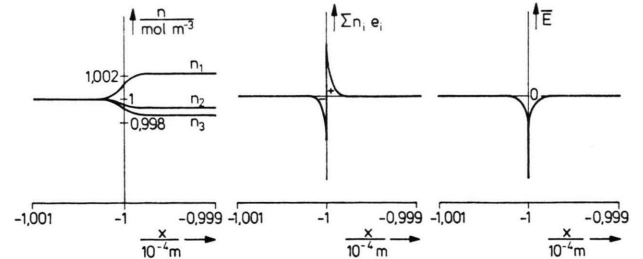


Abb. 2. Ternärer Elektrolyt  $e_1 = -3$ ,  $e_2 = +1$ ,  $e_3 = +2$ ,  $\epsilon^* = \epsilon$  (sonst wie Abbildung 1).

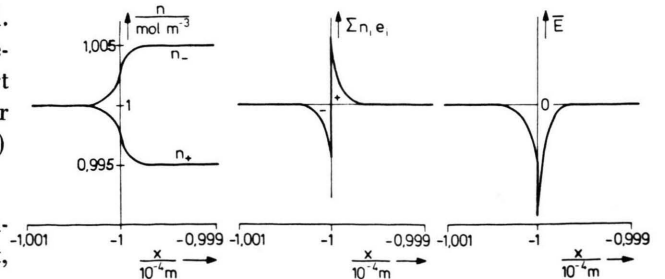


Abb. 3. Binärer symmetrischer Elektrolyt  $e_1 = -1$ ,  $e_2 = +1$ ,  $\epsilon^* = \epsilon/2$  (sonst wie Abbildung 1).

Die Interpretation von Gl. (5) kann in 2 Teile aufgeteilt werden. Bis auf einige Debye-Längen von den Membranrändern entfernt sind die Konzentrationen konstant und es liegt Elektroneutralität vor. Die Konzentrationsunterschiede zwischen Außenphase und Membran sind dabei natürlich identisch mit den Konzentrationsunterschieden, die aus der Donnan-Beziehung (vgl. <sup>5</sup>) für kleine Membranladungen folgen. Da an den Rändern keine Konzentrations Sprünge auftreten, ergeben sich Konzentrationsverläufe (s. Abb. 1a – 3a) und somit auch Bereiche mit Raumladungen (s. Abb. 1b – 3b). Die entgegengesetzten Ladungen in diesen Schichten heben sich dabei gerade auf, so daß immer globale Elektroneutralität vorliegt.

Die Raumladungen erzeugen ein elektrisches Feld (bzw. Potential), das gerade so groß ist, daß die treibende Kraft aufgrund des Konzentrationsgradienten kompensiert wird. Dieses innere elektrische Feld  $\bar{E}(x) = -\partial_x \bar{\psi}$  kann man, da die Konzentrationsverläufe vorliegen, durch elementare Rechnung (z. B. aus der Lösung der Poisson-Gleichung) gewinnen.

Falls die Dielektrizitätskonstante innerhalb der Membran unterschiedlich von der DK der Außenphasen ist, macht das elektrische Feld einen Sprung an der Membrangrenze (vgl. Abbildung 3c).

In Abb. 1 bis 3 sind für verschiedene Spezialfälle die berechneten Größen (Konzentration, Raumladung und Feld) zusammengestellt.

<sup>1</sup> G. West, Dissertation, Marburg 1974.

<sup>2</sup> G. West u. J. Schröter, Ann. Physik **32**, 19 [1975]; **32**, 33 [1975]; **32**, 227 [1975].

<sup>3</sup> J. Schröter u. H.-P. Stormberg, Z. Naturforsch. **31 a**, 815 [1976].

<sup>4</sup> J. Schröter, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **76**, 1198 [1972].

<sup>5</sup> Schlögl, Stofftransport durch Membranen, Dr. Dietrich Steinkopf-Verlag, Darmstadt 1964.