

### 3.2.1 Zusatz (Oberflächenladungsdichte $\sigma$ , Oberflächenspannung $\sigma$ )

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i - F_A \sum_{i=1}^n \Gamma_i z_i d\varphi^B - \Gamma_e d\mu_e + F_A \Gamma_e d\varphi^A$$

- gesucht: Potentiale

$\mu_e$  überall gleich

Elektrolyt: elektrisches Potential = f(Abstand)

aber elektrochemisches Potential ist gleich

- mit  $\sum \Gamma_i z_i = \Gamma_e$

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i - F_A \sum_{i=1}^n \Gamma_i z_i d\varphi^B - \Gamma_e d\mu_e + F_A \sum_{i=1}^n \Gamma_i z_i d\varphi^A$$

$$d\sigma = - \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i - \Gamma_e d\mu_e - \sigma d(\varphi^B - \varphi^A)$$

fundamentale Gleichung zur Beschreibung der Elektrokapazität

mit  $\sigma = F_A \sum \Gamma_i z_i$

- Es gilt  $d(\varphi^B - \varphi^A) = dU$  (angelegte Spannung  $U$ )

⇒ Lippman-Gleichung  $\frac{d\sigma}{dU} = -\sigma$  wenn Elektroden vollständig polarisierbar sind

- Für die differentielle Kapazität der elektr. Doppelschicht pro Einheitsfläche

$$-\frac{d\sigma^2}{dU^2} = \frac{d\sigma}{dU} = C$$

### 3.3 Zeta-Potential

⇒ Elektrokinetik

Flüssigkeiten entlang geladener Oberflächen: Bindung einer oder mehrerer Schichten. Ab Abstand  $\delta$  von Oberfläche

⇒ Bewegung der Moleküle ⇒ Zeta-Potential  $\zeta$

- Isoelektrischer Punkt: Konzentration  $s_0$ , dass  $\zeta = 0$

Postulat: Scheroberfläche sei identisch mit der Oberfläche auf der äußeren Seite der Stern-Schicht

$$\psi = \psi_0 e^{-\alpha x}$$

⇒ Maß für Adsorption von Ionen aus Lösung in Stern-Schicht

• 4 Kategorien elektromechanischer Phänomene:

- Elektrolyse
- Elektroosmose
- Sedimentationspotential
- Strömungspotential

4 Kräfte an Grenzflächen (in 4-molekulare Wechselwirkungen)

Coulomb-Kraft:



• Beispiel: Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup> seien im Vakuum 1nm getrennt

$$E_{pot} = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 D} \approx 2,3 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

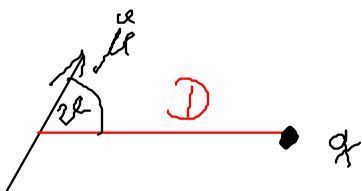
Vergleichen mit  $k_B T \approx 200 \frac{\text{J}}{\text{cm}} \Rightarrow E_{pot} = 4,12 \cdot 10^{-21} \text{ J}$

• Neutrale Materie mit Dipolmoment  $\mu$ :

$$\vec{\mu} = q \cdot d \text{ [Cm]}$$

$$1 \text{ Debye} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

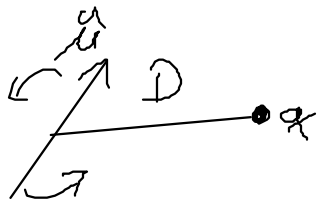
$$\vec{\mu} = \int \rho(\vec{r}') \vec{r}' dV$$



$$E_{pot} = -\frac{q \mu \cos \alpha}{4\pi \epsilon_0 D^2}$$

nur für  $D \gg d$

Mobiles Dipolmoment: freie Rotation und thermische Fluktuation



$$E_{pot} = -\frac{q^2 \mu^2}{6 (4\pi \epsilon_0)^2 k_B T D^4}$$

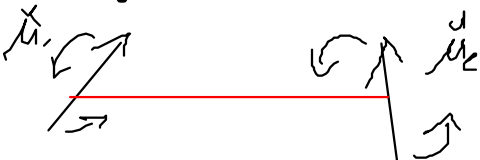
$$E_{pot} \sim \frac{1}{D^4}$$

• Na<sup>+</sup> und H<sub>2</sub>O mit  $\mu = 6,17 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  und  $D = 1 \text{ nm}$

im Vakuum bei Raumtemperatur T

$$E_{pot} = -3,2 \cdot 10^{-21} \text{ J} \text{ (ähnlich wie } k_B T, \text{ thermische Energie)}$$

Zwei frei rotierende Dipolmomente:



$$E_{pot} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3 (4\pi \epsilon_0)^2 k_B T D^6} = -\frac{\text{const}}{D^6}$$

induziertes Dipolmoment: Monopol induziert Ladungsverteilung

$$E_{pot} = -\frac{q^2 \alpha}{2(4\pi\epsilon_0)^2 D^4} \quad \text{mit } \mu_{ind} = \alpha E \quad \alpha \left[ \frac{C^2 m^2}{J} \right]$$

- Polarisierbarkeit  $\alpha$  (Tensor)
  - Beispiel: für  $H_2O$   $\alpha = 1,65 \cdot 10^{-40} \frac{C^2 m^2}{J}$  (Gasphase im Vakuum)
- gesucht:  $\mu_{ind}$  durch Ladung induziert bei  $D = 1 \text{ nm}$

**Elektrisches Feld**

$$E = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 D} = 1,44 \cdot 10^{-9} \frac{V}{m}$$

$$\mu_{ind} = -2,38 \cdot 10^{-31} \text{ Cm}$$

$$E_{pot} = -1,71 \cdot 10^{-22} \text{ J} \quad (\text{kleiner als thermische Energie})$$

**Dipolmoment frei rotierend & polarisierbares Molekül**

$$E_{pot} = -\frac{C_{ind}}{D^6} = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6}$$

**Nichtpolare Moleküle** historische klassische Modellchen veragen  
 $\Rightarrow$  London oder Dispersionskräfte: quantenmechanische Störungstheorie

$$E_{pot} = -\frac{C_{disp}}{C^6} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 D^6} \cdot \frac{h\nu_1 \nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)}$$

**Dipol-Dipol Wechselwirkung:**  $C_{total} = C_{orient} + C_{ind} + C_{disp}$

**6.1 DLVO - Theorie**

Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek (1939-1946)

**Coagulation dispergierter Teilchen:**

anziehende Kräfte versus elektrostatisch abstoßende Doppelschicht-Kräfte  
 fördert Coagulation stabilisiert Disperion

$$\frac{\text{Energie}}{\text{Einheitsfläche}} = 64 C_0 k_B T n_D \left( \frac{\exp\left[\frac{e\psi_0}{2k_B T}\right] - 1}{\exp\left[\frac{e\psi_0}{2k_B T}\right] + 1} \right)^2 - \frac{A_H}{12\pi x^2}$$

- Hamaker Konstante  $A_H \propto C_{AB} \hat{=} C_{tot}$   
 $\uparrow$  zwei Teilchen