Zur elektrischen Ladungsdichte ρ_e

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \psi}{\partial r}\right) = -\frac{\rho_e}{\varepsilon}$$

oder.

$$\Delta \psi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon}$$

elektrische Ladungsdichte in einem Elektrolyt (Elektrochemie)

$$\rho_e = F \sum_{k=1}^{N} z_k c_k$$

c_k Konzentration der k-ten Komponente einer Mischung

$$[c_k] = \frac{\text{Stoffmenge}}{\text{Volumen}}$$

$$\{c_k\} = \frac{mol}{m^3}$$

z_k Valenzzahl der k-ten Komponente

z.B. Cu^{2+} : $z = 2$

SO_4^{2-} : $z = -2$

$$Cu^{2+}SO_4^{2-} \xrightarrow[\text{Dissoziation}]{} Cu^{2+} + SO_4^{2}$$

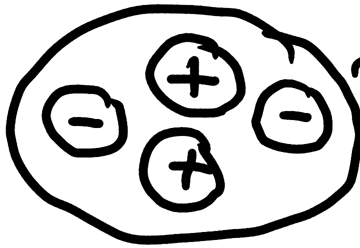
$CuSO_4$ ist ein symmetrisches Salz

$$z_+ = -z_- = z$$

Ladungsdichte

$$\rho_e = Fz(c_+ - c_-)$$

im Spezialfall



$\sim \rho_e = 0.$

F Faradaysche Konstante

$$F = N_A e = 9.65*10^4 \; \frac{C}{mol}$$

N_A Avogadro Zahl $\quad N_A = 6.022*10^{23} \; mol^{-1}$

e Elementarladung $\quad e = 1.602*10^{-19} \; C$

~~Poisgleichung~~ Poisson - Feld

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial \psi}{\partial r}\right) = -\frac{Fz}{\varepsilon}\left(\underbrace{c_+(r) - c_-(r)}_{\nabla z}\right)$$

Elektroosmose

$$\vec{i}_+ \cdot \vec{e}_r = 0$$

$$\vec{i}_- \cdot \vec{e}_r = 0$$

gilt nicht für alle Elektrolyse

↳ vgl. Buch von Probstein

Physicochemical Hydrodynamics

$\vec{i}_+$ Stromdichtevektor der Kationen $[\vec{i}] = \frac{\text{Ladungen}}{\text{Zeit} * \text{Fläche}}$.

$\vec{i}_-$ Stromdichtevektor der Anionen.

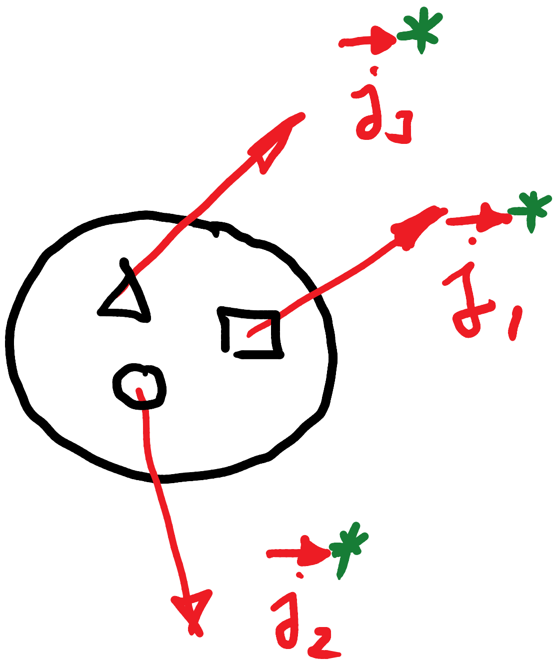
Zum Stromdichtevektor

$$I = \frac{U}{R}$$ Ohmsches Gesetz

Ohmsches Gesetz für ein Elektrogr.

$$\vec{i} = f_n(\vec{E})$$

$$\vec{E} = -\nabla\psi$$



E.-Def. Gesetz...

Massenstromdichte ↔ Trägheit

$$\vec{j}_k = \vec{u}_k \rho_k \quad \Big| \ \ominus$$

Stoffstromdichte

$$\vec{j}_k^* = \vec{u}_k c_k$$

$$\vec{u} = \frac{1}{\rho}\left(\vec{j}_1 + \vec{j}_2 + \dots\right) \qquad \vec{u}^* = \frac{1}{c}\left(\vec{j}_1^* + \vec{j}_2^* + \dots\right)$$

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 .$$

Stofftransport	Impulstransport
Konz.	Dichte
$c = c_1 + c_2 + \dots c_N$	$\rho = \rho_1 + \rho_2 + \dots \rho_N$
Stofftransportvektor d. k-ten Komp.	Impulsdichtevektor
$\vec{j}_k^* = c_k \vec{u}_k$	$\vec{j}_k = \rho_k \vec{u}_k$
molare Geschw.	
$\vec{u}^* = \frac{1}{c}\left(\sum \vec{j}_k^*\right)$	$\vec{u} = \frac{1}{\rho} \sum \vec{j}_k$.
$\vec{J}_k^* := c_k\left(\vec{u}_k - \vec{u}^*\right)$	$\vec{J}_k := \rho_k\left(\vec{u}_k - \vec{u}\right)$

Buch.

Bird, Steward, Lightfoot.

Transport Phenomena

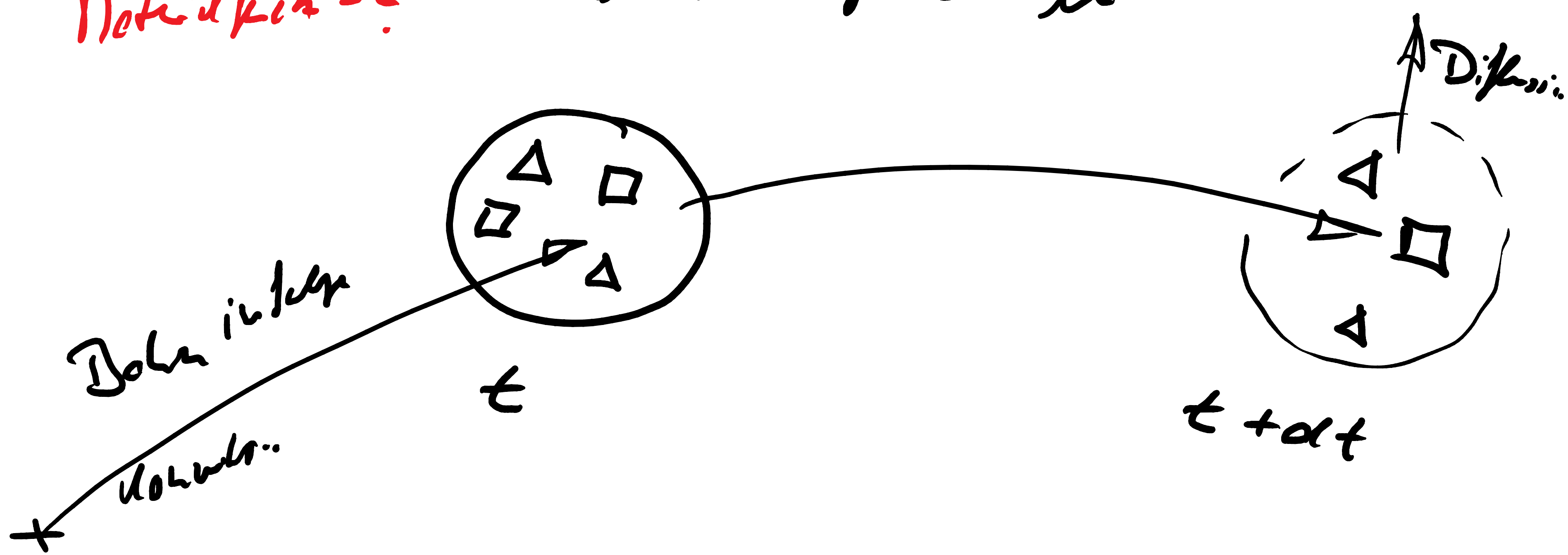
$$\vec{j}_+^{\,*} = c_+ \vec{u}^{\,*} + \vec{J}_+^{\,*}$$

Konvektion
rein kinematisch

Stoffstrom relativ zur Mittelgeschw. $\vec{u}^{\,*}$

Detailgesetz = ?

$\vec{J}_\square^{\,*}$



$$\vec{J}_+^{*} = -D_+ \nabla c_+ + v_+ \underbrace{\underbrace{F z c_+}_{\rho_+} \vec{E}}_{\text{Coulombsche Kraft}}$$

Ficksch Diffusions-anteil

Geschw. = Mobilität * Kraft für $Re \ll 1$

$$\text{Mobilität } [v_+] = \frac{\text{Geschw.}}{\text{Kraft}}$$

$$v_+ = \frac{D_+}{RT}$$ Nernst-Einstein-Relation

Stokessche Geschw.

$$F = 6\pi a \mu u_\infty$$

$$\to v = \frac{1}{6\pi a \mu}$$

Stromdichtevektor der Kationen

$$\vec{i}_+ = Fz\, \vec{j}_+^{\,*} \qquad \vec{i}_- = -Fz\, \vec{j}_-^{\,*}$$

$$= Fz\, c_+ \vec{u}^{\,*} + \qquad \text{Konvektion}$$

$$- Fz\, D_+ \nabla c_+ + \qquad \text{Diffusion}$$

$$+ c_+ v_+ (Fz)^2 \vec{E} \qquad \text{elektrische Migration}$$

(Ohmscher Anteil

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

FLUID SYSTEM TECHNIK

Biofluidmechanik

Gesamter Stromvektor

$$\vec{i} = \vec{i}_+ + \vec{i}_- $$

$$= Fz\,\vec{u}^*(c_+ - c_-) +$$

$$- Fz\left(D_+ \nabla c_+ - D_- \nabla c_-\right) +$$

$$+ \sigma \vec{E} \quad - \nabla\psi$$

Leitwert $\sigma := (Fz)^2 (v_+ - v_-)(c_+ - c_-) = (Fz)^2 \dfrac{D_+ - D_-}{RT}(c_+ - c_-)$

Speziell in der Elektroosmose

$\vec{i}_+ \cdot \vec{e}_r = 0$: $\quad 0 = -D_+ \frac{\partial c_+}{\partial r} - \frac{D_+}{R_g T} F z\, c_+ \frac{\partial \psi}{\partial r}$

$\vec{i}_- \cdot \vec{e}_r = 0$: $\quad 0 = -D_- \frac{\partial c_-}{\partial r} - \frac{D_-}{R_g T} F z\, c_- \frac{\partial \psi}{\partial r}$

Das System von partielle DGLn wird durch eine Boltzmannverteilung gelöst.

$$c_\pm = c_0 \exp\left(\mp \frac{z F \psi}{R_g T} \right)$$

$$\Delta\psi = -\frac{\rho_e}{\varepsilon} = -\frac{Fz}{\varepsilon}(c_+ - c_-)$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) = -\frac{c_0 F z}{\varepsilon}\left[\underbrace{\exp\left(-\frac{zF\psi}{RT}\right) - \exp\left(+\frac{zF\psi}{RT}\right)}_{\sinh(\ )}\right]$$

dimensionslos machen : Inspektionsanalyse der Gln

$$r = \bar{r}\,a \; ; \quad \psi = \bar{\psi}\,\frac{RT}{zF}$$

$$\frac{1}{\bar{r}}\frac{\partial}{\partial \bar{r}}\left(\bar{r}\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial\bar{r}}\right) = \left(\frac{a}{\lambda_D}\right)^2 \sinh(\bar{\psi})$$

$\leftarrow \Pi$

Debyesche Abschirmlänge

$$\lambda_D := \sqrt{\frac{\varepsilon R T}{2 (z F)^2 c_0}}$$

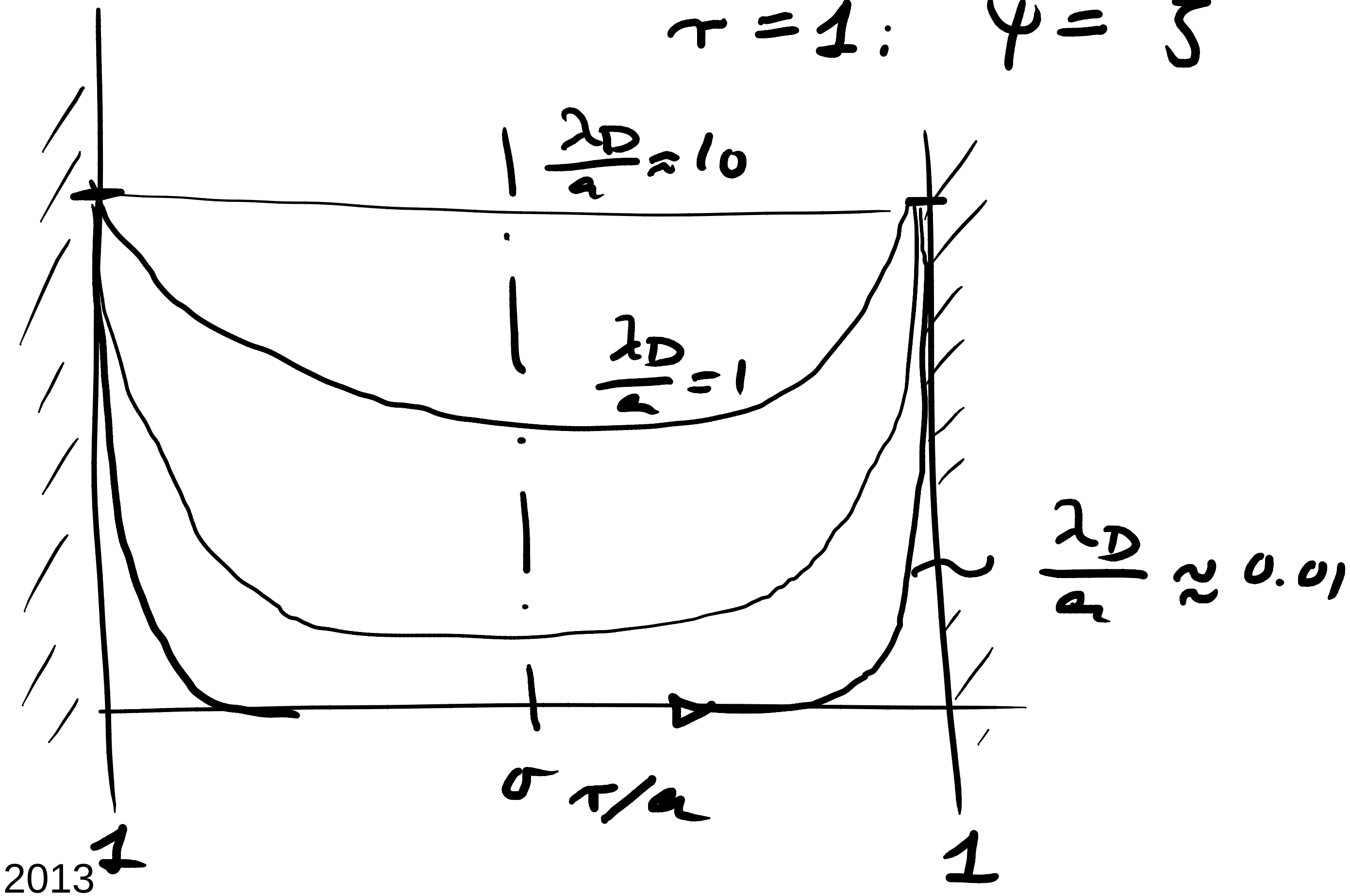
Peter Debye 1884 ÷ 1966

Numerische Lösung

$$\Delta \bar{\Psi} = \left(\frac{a}{\lambda_D}\right)^2 \sinh \bar{\Psi}$$

$$\bar{r} = 0: \quad \frac{\partial \bar{\Psi}}{\partial \bar{r}} = 0$$

$$\bar{r} = 1: \quad \bar{\Psi} = \bar{\zeta}$$



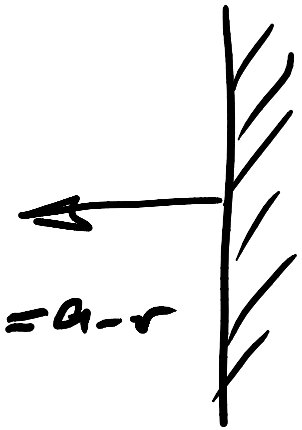
Approximation für $|\overline{\Psi}| \ll 1$

Debye-Hückel Approx.

$$|\Psi| \ll \frac{RT}{zF}$$

$$\sinh \overline{\Psi} \approx \overline{\Psi}$$

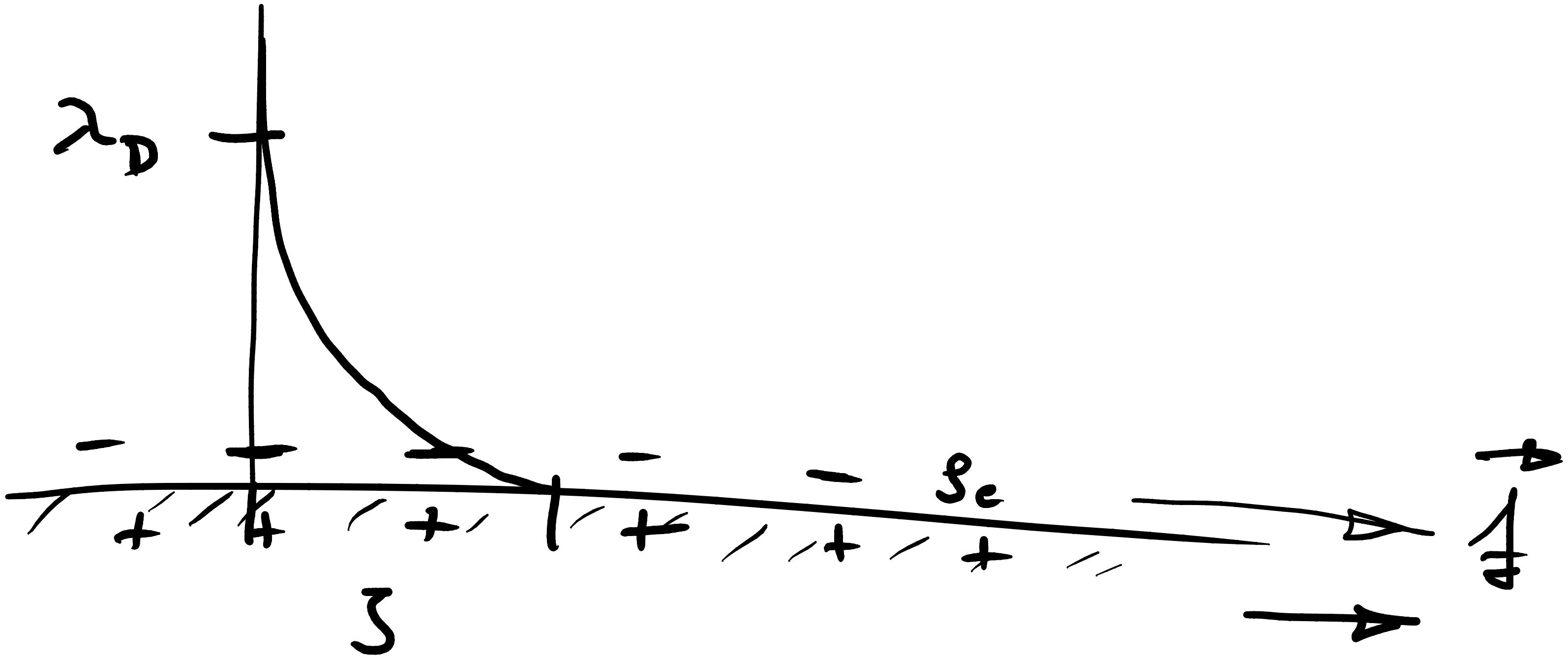
$$\Psi = \zeta \exp\left(-\frac{a-r}{\lambda_D}\right) = \zeta \exp\left(-\frac{y}{\lambda_D}\right)$$



$y = a - r$

$$u(r) = -\frac{a^2}{4\mu}\frac{dp}{dx}\left(1-\left(\frac{r}{a}\right)^2\right) - \frac{\varepsilon\zeta}{\mu}\left(1-\exp\left(-\frac{y}{\lambda_D}\right)\right)E_x(x).$$

$$O\left(\frac{\varepsilon\zeta}{\eta}E\right) \sim 10\,\frac{\mu m}{sec.}$$



Anwendung: Zelle.