

Prenos mase zbog gradijenta koncentracije

Difuzija

Gradijenti kao uzroci prenosa mase

- Prenos mase u elektrolitima posledica je dejstva nekog od sledeća tri gradijenta kao uzroka neravnoteže

(i) **Gradijent električnog potencijala, $d\phi/dx$** **MIGRACIJA**

(ii) **Gradijent koncentracije, dc/dx** $\frac{d\mu}{dx} = \frac{RT}{a} \cdot \frac{da}{dx} \neq 0$ **DIFUZIJA**

(iii) **Gradijent brzine, dv/dx** **KONVEKCIJA**

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} \quad \text{FLUKS} \quad [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}]$$

Zakoni difuzije

Zakoni difuzije matematički opisuju tok mase usled gradijenta koncentracije

$$J_{i,d} = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad \text{I Fikov zakon}$$

Protok mase uslovljen stacionarnim gradijentom koncentracije zove se **stacionarna difuzija**, jer se odigrava u stacionarnim, vremenski nepromenljivim uslovima.

Konstanta srazmernosti D_i zove se **difuzioni koeficijent** posmatrane vrste.

Dimenzije difuzionog koeficijenta mogu da se izvedu iz odnosa dimenzija toka mase i koncentracionog gradijenta i date su sa $[m^2 s^{-1}]$.

Zakoni difuzije

$$J_{i,d} = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad \text{I Fikov zakon}$$

Difuzioni koeficijent jednak je fluksu pri jediničnom gradijentu koncentracije.

$$\frac{d\mu_i}{dx} = RT \frac{d \ln a_i}{dx} = \frac{RT}{a_i} \frac{da_i}{dx}$$

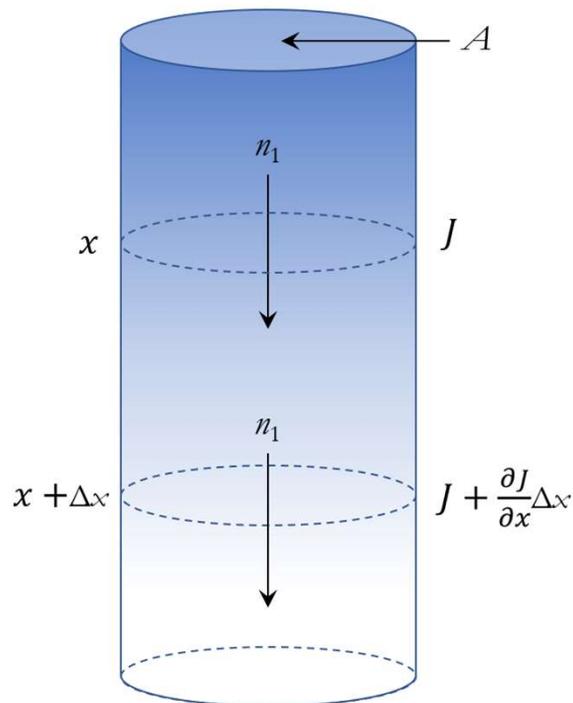
$$\frac{d\mu_i}{dx} = RT \frac{d \ln a_i}{dx} = \frac{RT}{C_i} \frac{dC_i}{dx} \quad \text{U uslovima stalne jonske jačine}$$

$$J_{i,d} = -\frac{D_i C_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx}$$

Zakoni difuzije

Nestacionarna difuzija

Ako je **koncentracijski gradijent funkcija vremena** difuzija se odigrava u nestacionarnim uslovima i zbog toga se zove **nestacionarna difuzija**.



$$n_2 = \left(J + \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x \right) A \Delta t$$

$$n_1 - n_2 = \Delta C A \Delta x = J A \Delta t - \left(J + \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x \right) A \Delta t$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

$$- \frac{\partial J}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

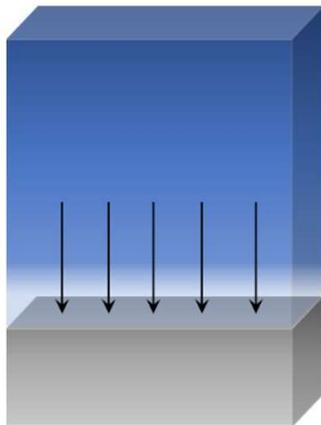
Jednačina nestacionarne difuzije

II Fikov zakon

Zakoni difuzije

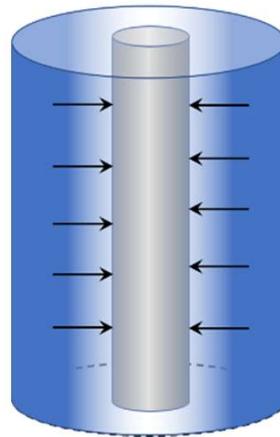
Planarna, radijalna i sferna difuzija

Planarna difuzija



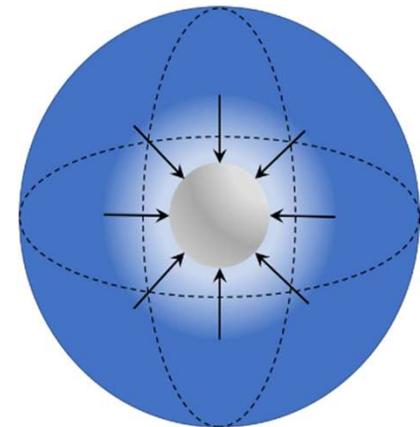
$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Radijalna difuzija



$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right)$$

Sferna difuzija

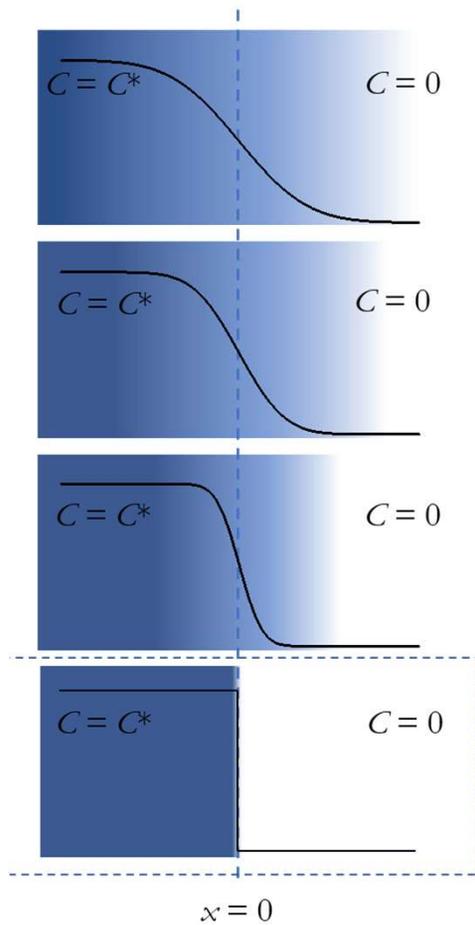


$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \right)$$

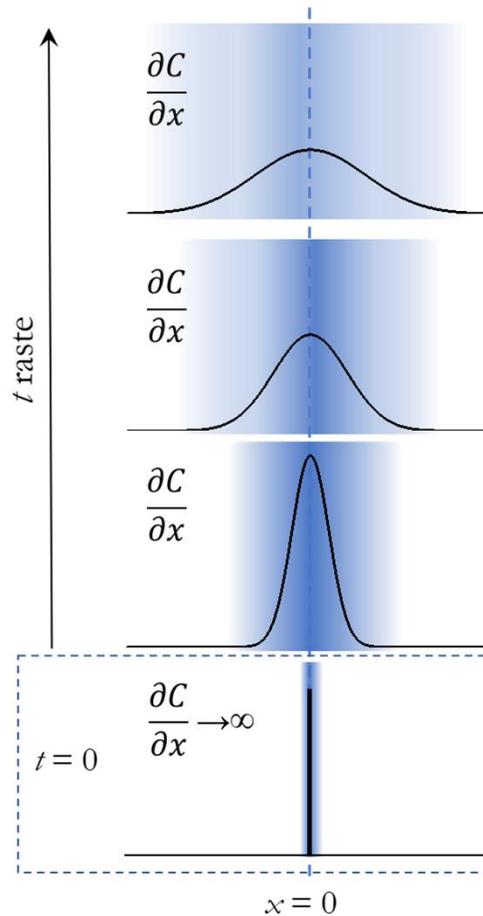
Zakoni difuzije

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C^*}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$$

$$C = \frac{C^*}{2} \left(1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \right)$$



Protok vremena

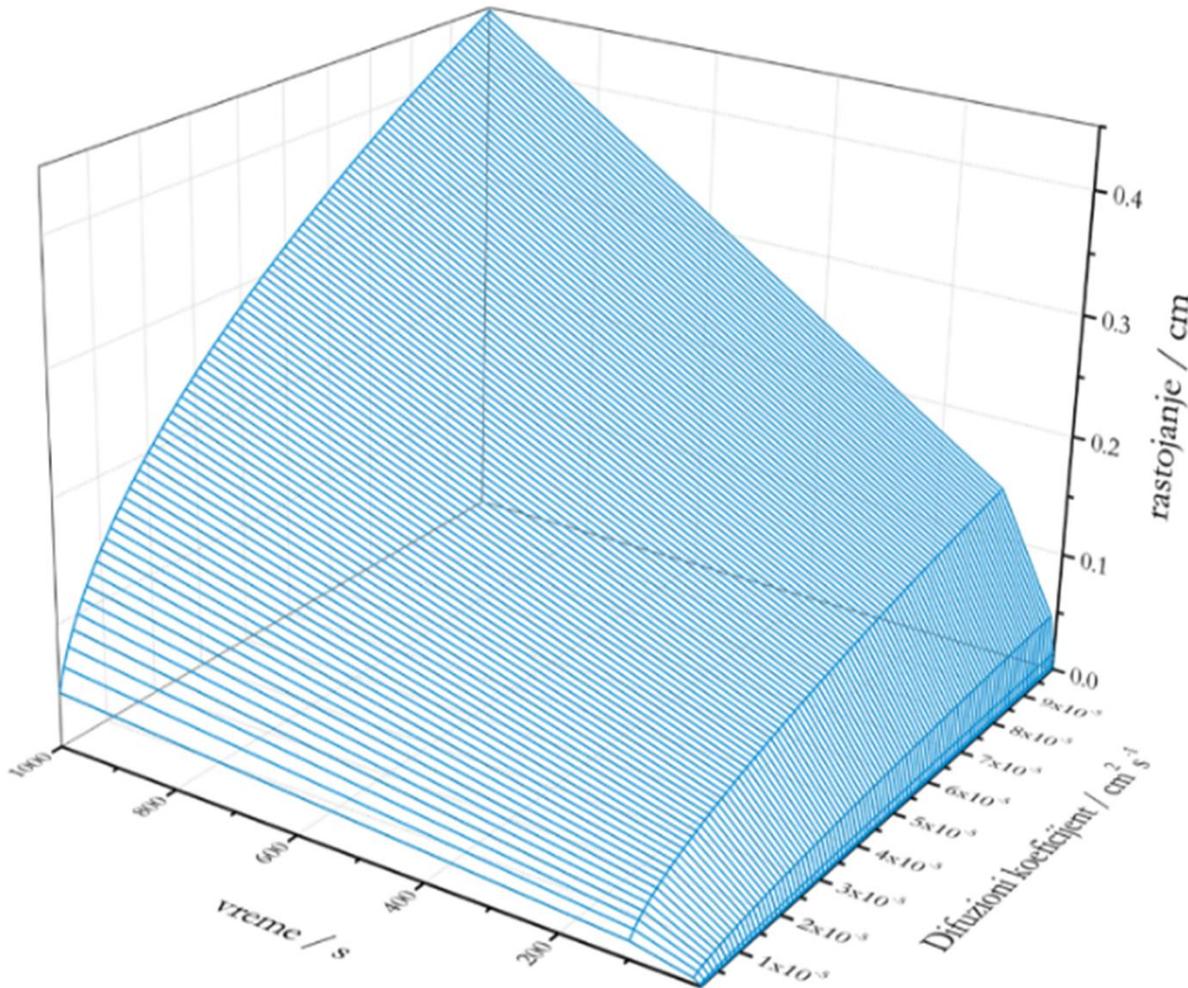


$t = 0$
 $C = 0$ za $x > 0$
 $C = C^*$ za $x < 0$

$t > 0$
 $C \rightarrow C^*$ za $x \rightarrow -\infty$
 $C \rightarrow 0$ za $x \rightarrow +\infty$

$t = 0$
 $\frac{\partial C}{\partial x} \rightarrow \infty$

Zakoni difuzije



Prostorni domen koncentracionog gradijenta u zavisnosti od difuzionog koeficijenta i proteklog vremena (računato za $t = 0,01; 0,1, 1, 10, 100$ i 1000 s). Difuzijski koefijent u ovom proračunu je uzimao vrednosti od 10^{-6} do 10^{-4} cm² s⁻¹.

Zakoni difuzije

Difuzioni koeficijenti odabranih jonskih vrsta (D_i) za jonskim pokretljivostima pri beskonačnom razblaženju (u_i^0)

jon	$D_i / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$u_i^0 / \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$
H_3O^+	$9,31 \times 10^{-5}$	$3,625 \times 10^{-7}$
Li^+	$1,03 \times 10^{-5}$	$4,01 \times 10^{-8}$
Na^+	$1,33 \times 10^{-5}$	$5,193 \times 10^{-8}$
K^+	$1,96 \times 10^{-5}$	$7,62 \times 10^{-8}$
NH_4^+	$1,96 \times 10^{-5}$	$7,61 \times 10^{-8}$
Cl^-	$2,03 \times 10^{-5}$	$7,91 \times 10^{-8}$
OH^-	$5,28 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^{-7}$

Ukupni tok mase u rastvoru elektrolita - Nernst-Plankova jednačina

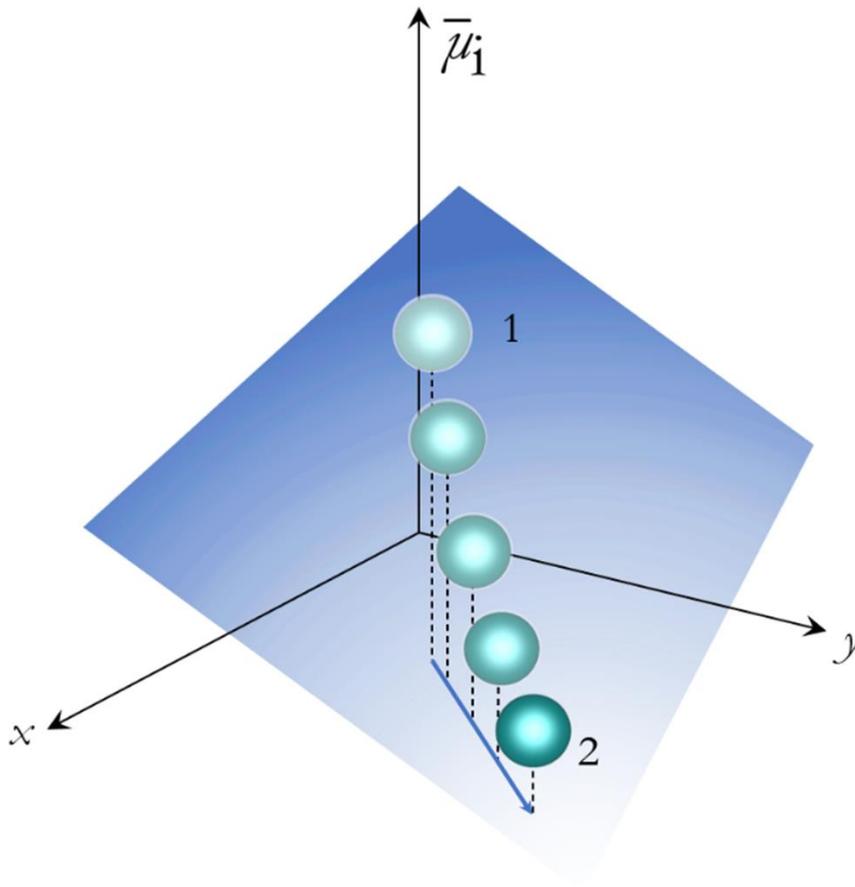
$$\mu = \mu_0 + RT \ln a_i \quad \text{parcijalna molarna slobodna energija ili hemijski potencijal date komponente}$$

$$\mu_0 + RT \ln a_i + z_i F \phi = \bar{\mu}_i \quad \text{elektrohemijski potencijal}$$

U fazi koja ima slobodna naelektrisanja, unutrašnji potencijal je konstantan ako ne postoji spoljašnje generisano električno polje

Ukupni tok mase u rastvoru elektrolita - Nernst-Planckova jednačina

$$\mu_0 + RT \ln a_i + z_i F \phi = \bar{\mu}_i \quad \text{elektrohemijski potencijal}$$



Dvodimenzioni prikaz toka mase kroz elektrolit niz gradijent elektrohemijuskog potencijala od tačke 1 do tačke 2. Projekcija putanje posmatrane čestice data je u xy-ravni.

Ukupni tok mase u rastvoru elektrolita - Nernst-Planckova jednačina

$$J_i = k \frac{d\bar{\mu}_i}{dx}$$

$$\frac{d\bar{\mu}_i}{dx} = RT \frac{d(\ln a_i)}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} = \frac{RT}{a_i} \frac{da_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx}$$

$$\frac{d\bar{\mu}_i}{dx} = \frac{RT}{C_i} \frac{dC_i}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx}$$

$$J_i = k \frac{RT}{C_i} \frac{dC_i}{dx} + kz_i F \frac{d\phi}{dx} \quad \xrightarrow{k = -\frac{D_i C_i}{RT}} \quad J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$$

Ukupni tok mase u rastvoru elektrolita - Nernst-Plankova jednačina

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,mig}$$

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$$

Skraćeni oblici **Nernst-Plankove jednačine**

$$J_i = J_{i,dif} + J_{i,mig} + J_{i,kon}$$

Veza između difuzionog koeficijenta, pokretljivosti i molarne provodljivosti jona

$$z_i F j_i = z_i F j_{i,\text{dif}} + z_i F j_{i,\text{mig}}$$

$$j_i = j_{i,\text{dif}} + j_{i,\text{mig}}$$

$$j_{i,\text{dif}} = -z_i F D_i \frac{dC_i}{dx}$$

$$j_{i,\text{mig}} = -\frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$$

$$j = j_{\text{mig}} = \sum_i \frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i C_i \frac{d\phi}{dx}$$

$$\kappa_i = \frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i C_i$$

$$\lambda_i = \frac{z_i^2 F^2}{RT} D_i$$

$$u_i = \frac{|z_i| F}{RT} D_i$$

Ajnštajn-Šmolukovski jednačina

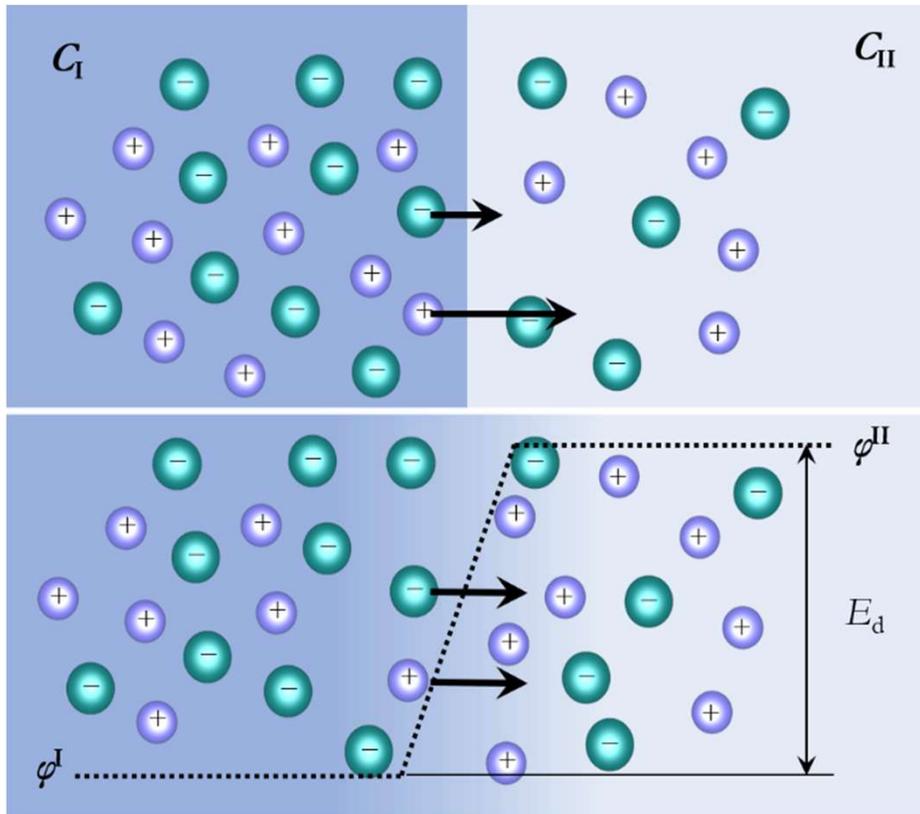
Pojava razlike potencijala na kontaktu dve tečne faze

Formiranje kontakta dva elektrolitička rastvora je svakodnevna praksa u elektrohemijskoj laboratoriji, na primer prilikom korišćenja sonog mosta. Ovakav kontakt se u elektrohemiji zove **tečni kontakt**, a na ovom kontaktu se uspostavlja **potencijal tečnog kontakta**

S obzirom da poreklo ove razlike potencijala leži u difuziji, često se naziva i **difuzioni potencijal**.

Pojava razlike potencijala na kontaktu dve tečne faze

Difuzijski potencijal

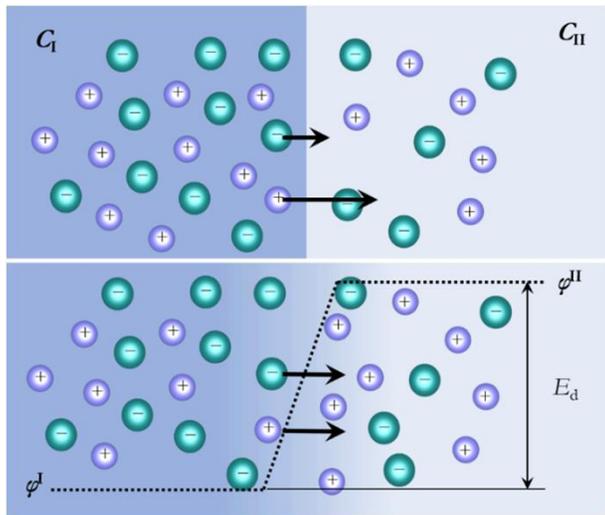


$$C_{II} < C_I$$

$D_+ > D_-$ i zbog toga je $u_+ > u_-$

Pojava razlike potencijala na kontaktu dve tečne faze

Difuzioni potencijal



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

$$C_+ = C_- = C \text{ i } a_+ = a_- = a_{\pm}$$

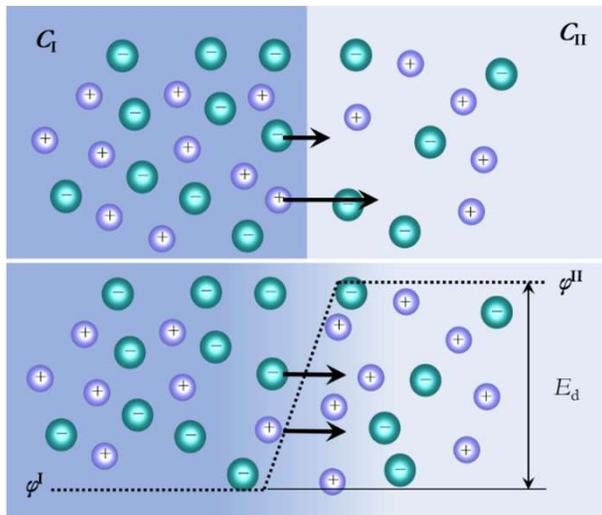
$$z_+ / |z_-| = -1$$

$$\begin{aligned} & -\frac{D_+ C_+}{RT} \left(RT \frac{d \ln a_+}{dx} \right) - \frac{D_+ C_+}{RT} z_+ F \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_x \\ & = -\frac{D_- C_-}{RT} \left(RT \frac{d \ln a_-}{dx} \right) - \frac{D_- C_-}{RT} z_- F \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & -\frac{RT}{|z_+| F} u_+ C_+ \frac{d \ln a_+}{dx} - u_+ C_+ \frac{d\phi}{dx} \\ & = -\frac{RT}{|z_-| F} u_- C_- \frac{d \ln a_-}{dx} + u_- C_- \frac{d\phi}{dx} \end{aligned}$$

Pojava razlike potencijala na kontaktu dve tečne faze

Difuzioni potencijal



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

$$C_+ = C_- = C \text{ i } a_+ = a_- = a_{\pm}$$

$$z_+ / |z_-| = -1$$

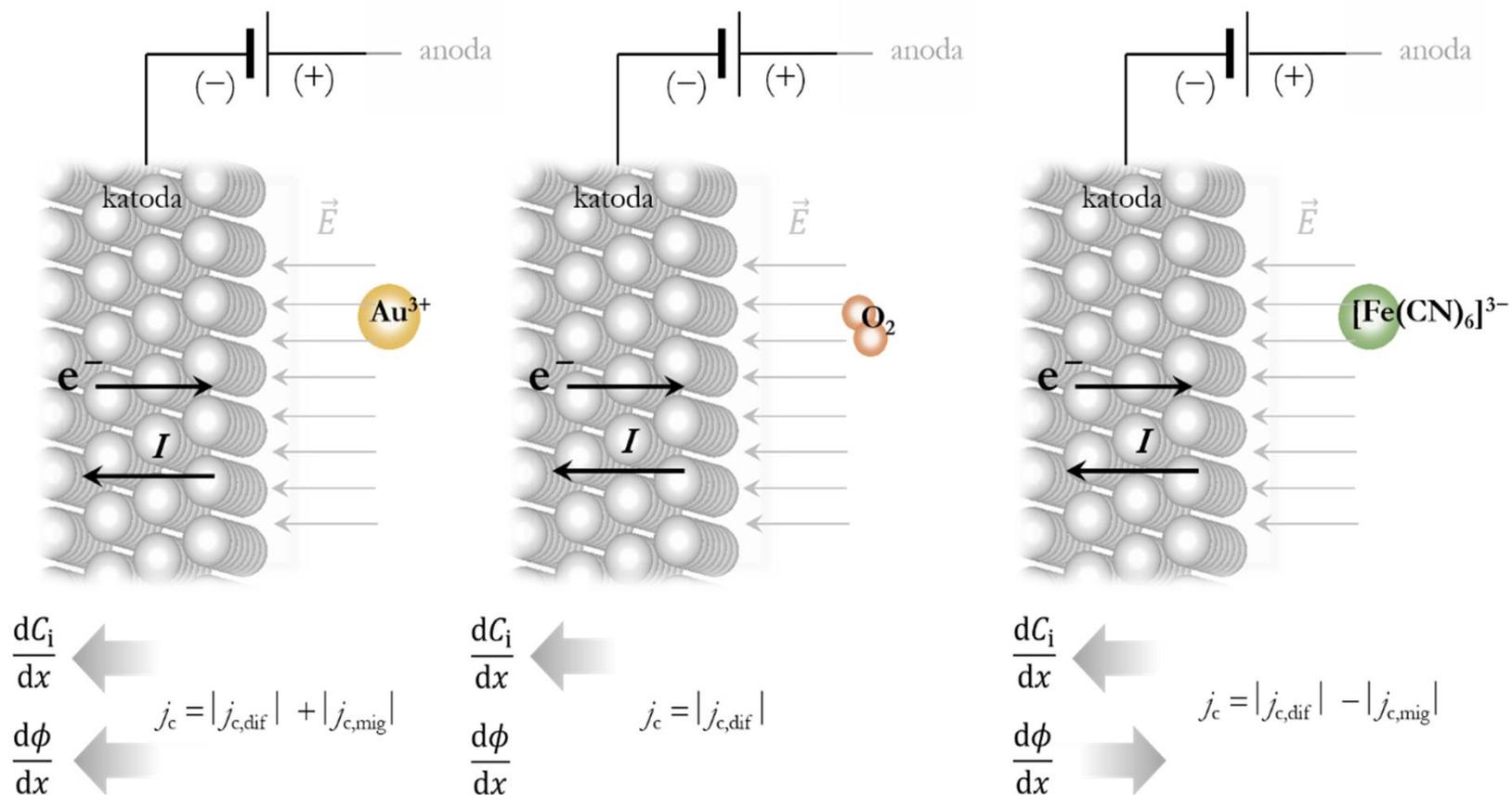
$$\frac{RT}{zF} (u_- - u_+) d \ln a_{\pm} = (u_- + u_+) d\phi$$

$$\begin{aligned} \frac{RT}{zF} (u_- - u_+) \int_{a_{\pm,1}}^{a_{\pm,2}} d \ln a_{\pm} \\ = (u_- + u_+) \int_{\phi^I}^{\phi^{II}} d\phi \end{aligned}$$

$$E_{dif} = \phi^{II} - \phi^I = (t_- - t_+) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm,2}}{a_{\pm,1}}$$

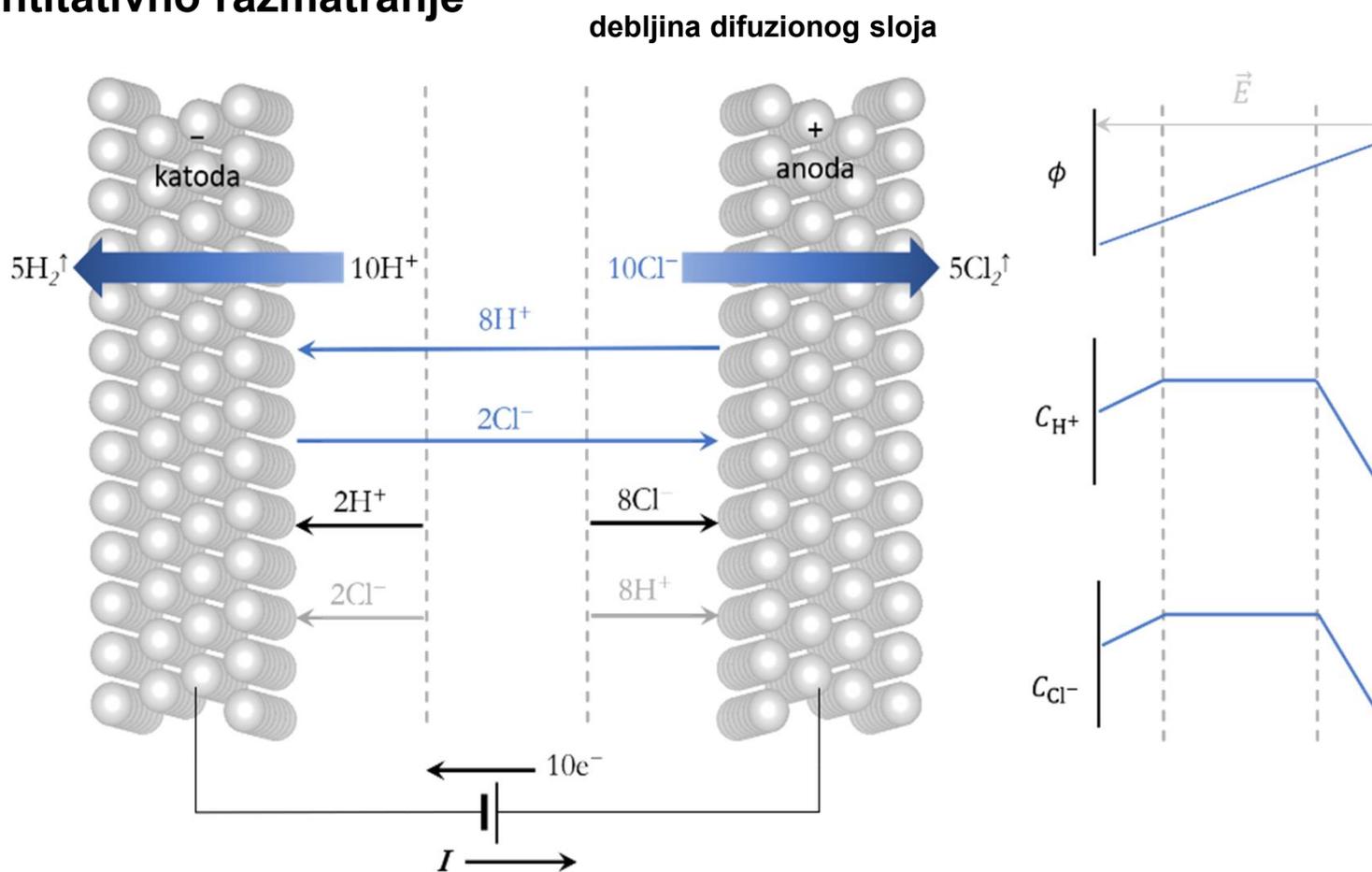
Odnos migracione i difuzione struje u toku elektrolize

Kvalitativno razmatranje



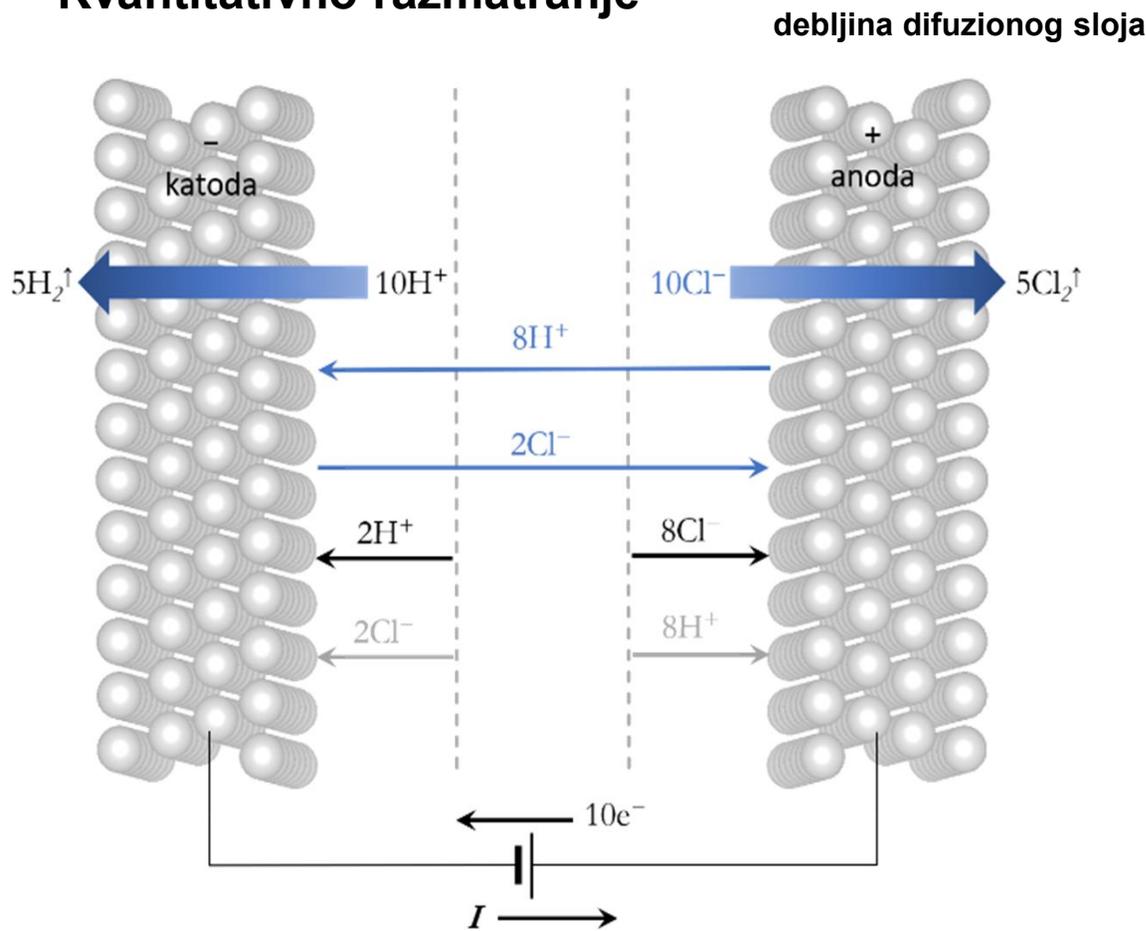
Odnos migracione i difuzione struje u toku elektrolize

Kvantitativno razmatranje



Odnos migracione i difuzione struje u toku elektrolize

Kvantitativno razmatranje



$$j = j_c = j_{+,mig} + j_{+,dif}$$

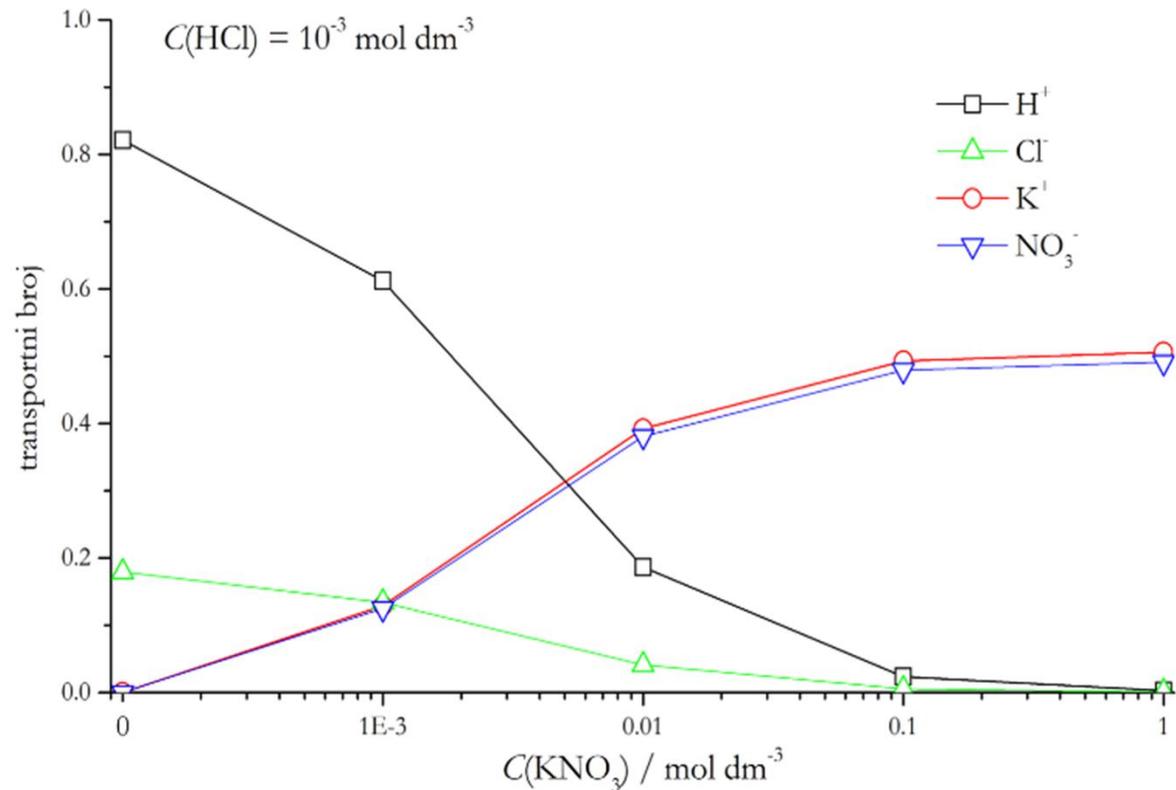
$$j = j_a = j_{-,mig} + j_{-,dif}$$

Odnos migracione i difuzione struje u toku elektrolize

Kvantitativno razmatranje

$$t_i = \frac{C_i u_i}{\sum_i C_i u_i}$$

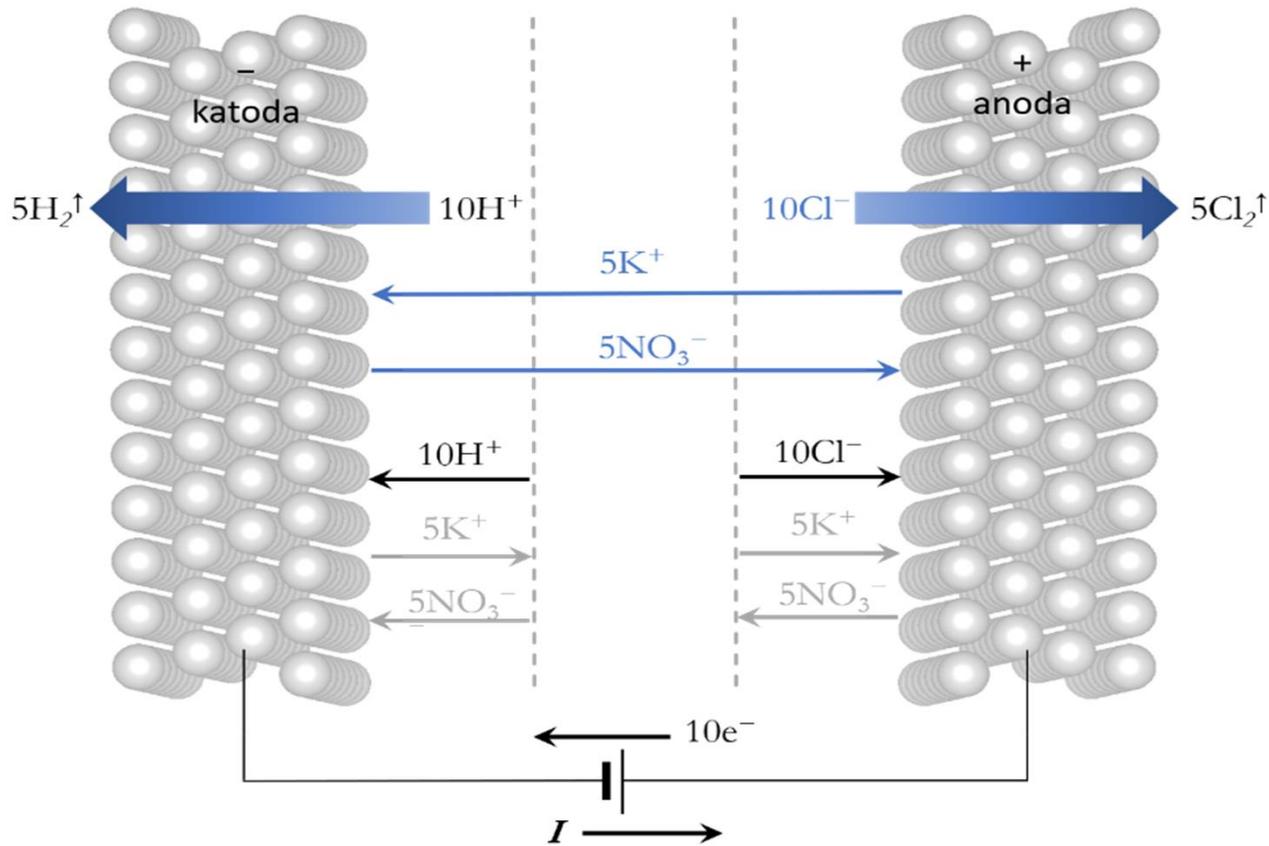
Zavisnost transportnih brojeva jona prisutnih u rastvoru HCl sa dodatkom KNO₃. Koncentracija HCl je konstantna i iznosi 10⁻³ mol dm⁻³, dok se koncentracija KNO₃ menja od 0 do 1 mol dm⁻³.



Odnos migracione i difuzione struje u toku elektrolize

Kvantitativno razmatranje

elektroliza u prisustvu viška inertnog elektrolita



$$j = j_c = j_{\text{H}^+, \text{dif}}$$

$$j = j_c = j_{\text{Cl}^-, \text{dif}}$$

$$j = j_{\text{K}^+, \text{mig}} + j_{\text{Cl}^-, \text{mig}}$$

$$j = t_{\text{K}^+}j + t_{\text{Cl}^-}j$$