

Elektrodyfuzja: sensory elektrochemiczne

Witold Kucza

Plan

Wyprowadzenie poniższych równań w oparciu o równanie Nernsta-Plancka dla stanu stacjonarnego dla różnych warunków brzegowych:

- **Prawo Ohma**
- **Równanie Nernsta**
- **Równanie Nikolskii'ego-Eisenmana (zapostulowane)**
- **Równanie Hendersona**
- **Wsp. dyfuzji ambipolarnej**

Elektrodyfuzja

I prawo Ficka

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Równanie Nernsta-Plancka (w obecności pola elektrycznego)

$$J_i = -\frac{D_i}{RT} c_i \frac{\partial \bar{\mu}_i}{\partial x}$$

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a_i) + z_i \cdot F \cdot V = \mu_i^\circ + RT \ln(f_i \cdot c_i) + z_i \cdot F \cdot V$$

Potencjał elektrochemiczny

Dla rozcieńczonych elektrolitów ($f \approx 1$)

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i \cdot F}{RT} D_i \cdot c_i \frac{\partial V}{\partial x} = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i \cdot F}{RT} \cdot c_i \cdot E \right)$$

$$\frac{I}{S} = F \sum_i z_i \cdot J_i + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial E}{\partial t}$$

Całkowita gęstość prądu (prądy faradajowski i przesunięcia)

gdzie: I-prąd, S-pole powierzchni, F-stała Faraday'a, E- natężenie pola elektrycznego, ε - przenikalność dielektryczna ośrodka

Prawo Ohma

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i \cdot F}{RT} c_i \cdot E \right) \quad \frac{I}{S} = F \sum_i z_i \cdot J_i + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial E}{\partial t}$$

Zakładamy stałe stężenia w układzie $c_i(x)=\text{const}$ („flat band conditions”), stały prąd oraz stan stacjonarny

$$J_i = \frac{z_i \cdot F}{RT} D_i \cdot c_i \cdot E$$

$$\frac{I}{S} = F \sum_i z_i \cdot J_i$$

$$\frac{I}{S} = E \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot c_i$$

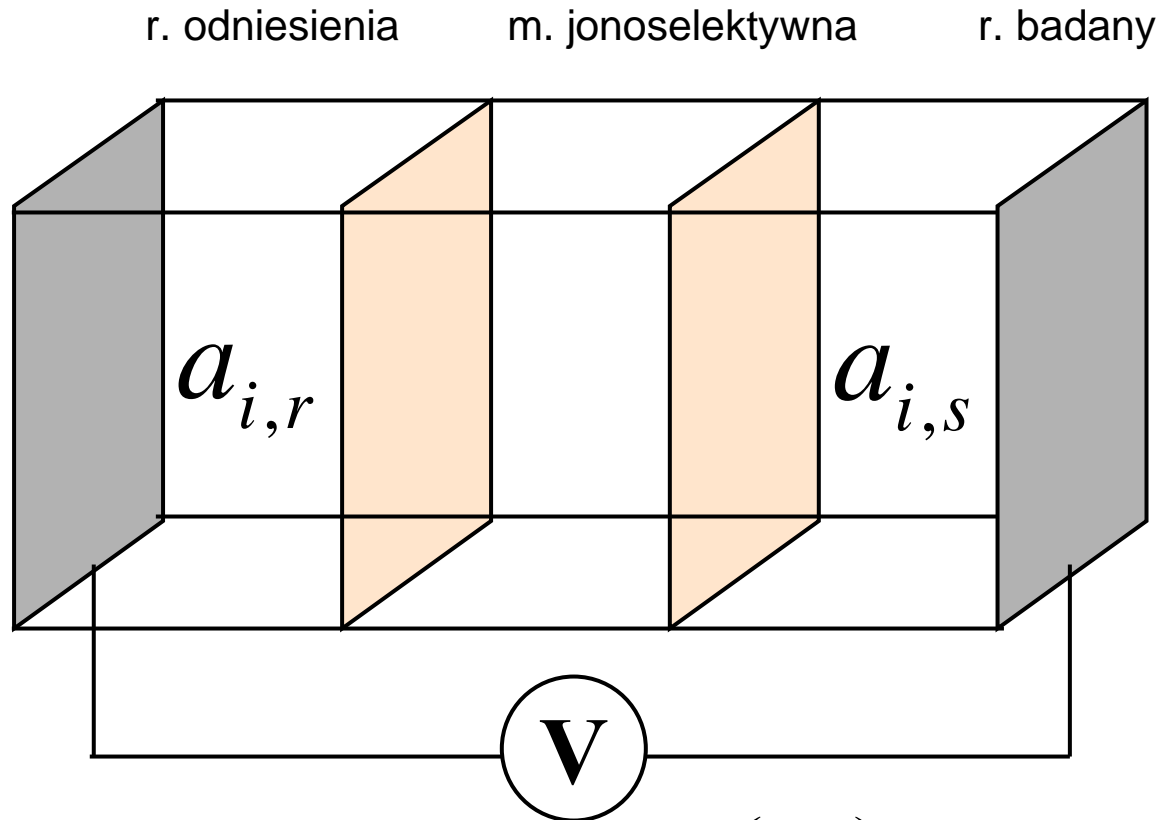
$$\frac{I}{S} = -\frac{dV}{dx} \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot c_i = -\frac{\Delta V}{\Delta x} \sigma$$

$$-\frac{\Delta V}{I} = \frac{1}{\sigma} \frac{\Delta x}{S} = \rho \frac{\Delta x}{S}$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot c_i$$

*Przewodność elektryczna,
konduktywność*

Elektroda jonoselektywna



$$EMF = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{i,s}}{a_{i,r}} \right)$$

Równanie Nernsta

Elektroda jonoselektywna (EJ): elektroda czuła na dany jon

Elektroda szklana: najstarszy typ EJ, czuła na jony wodorowe

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i \cdot F}{RT} c_i \cdot E \right)$$

$$\frac{I}{S} = F \sum_i z_i \cdot J_i + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial E}{\partial t}$$

Zakładamy warunki brzegowe Dirichleta dla jonu głównego, na która czuła jest EJ, i Neumanna dla pozostałych jonów, stan stacjonarny oraz warunki bezprądowe

$$0 = F \sum_i z_i \cdot J_i$$

$$0 = J_{H^+} = -D_{H^+} \left(\frac{\partial c_{H^+}}{\partial x} - \frac{z_{H^+} \cdot F}{RT} c_{H^+} \cdot E \right)$$

$$\frac{dc_{H^+}}{dx} = \frac{z_{H^+} \cdot F}{RT} c_{H^+} \cdot E = -\frac{z_{H^+} \cdot F}{RT} c_{H^+} \cdot \frac{dV}{dx}$$

$$\int_{V_0}^{V_1} dV = -\frac{RT}{z_{H^+} \cdot F} \int_{c_0}^{c_1} \frac{1}{c_{H^+}} dc_{H^+}$$

Dla temp. pokojowej

$$\Delta V = V_1 - V_0 = -\frac{RT}{z_{H^+} \cdot F} \ln \left(\frac{c_1}{c_0} \right)$$

$$\Delta V = -\frac{0.059}{z_{H^+}} \log \left(\frac{c_1}{c_0} \right) = \Delta V^0 - \frac{0.059}{z_{H^+}} \log(c_1)$$

R. Nikolskii'ego-Eisenmana (RNE)

$$\Delta V = -\frac{0.059}{z_{H^+}} \log\left(\frac{c_1}{c_0}\right) = \Delta V^0 - \frac{0.059}{z_{H^+}} \log(c_1)$$

Niestety obecność innych jonów w roztworze badanym (np. Na^+ dla elektrody szklanej) generuje błędy lub wręcz uniemożliwia wykrycie jonów dla niskich stężeń $\text{H}^+(\text{aq})$.

W ogólnym przypadku korzystamy z RNE:

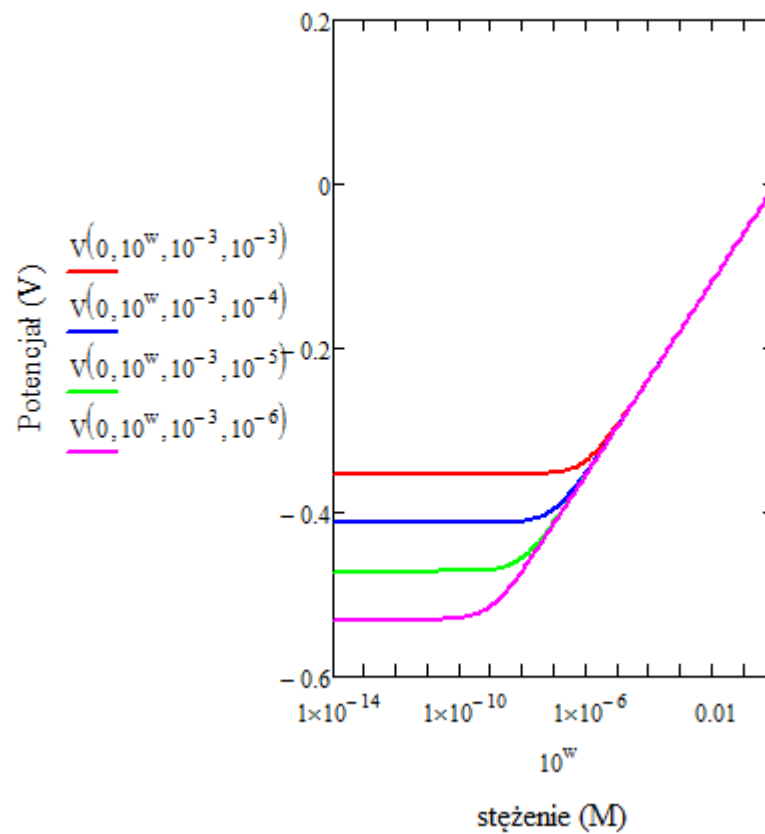
$$\Delta V = \Delta V^0 + S \log\left(c_I + K_{IJ} c_J^{z_I/z_J}\right)$$

gdzie: S - nachylenie, K - wsp. selektywności, I -jon główny, J - interferujący

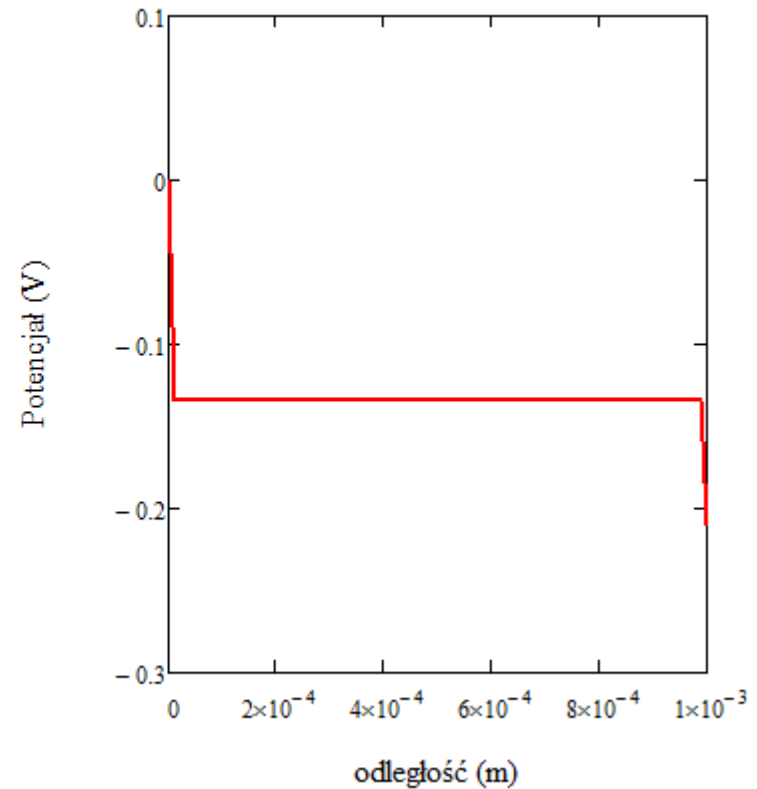
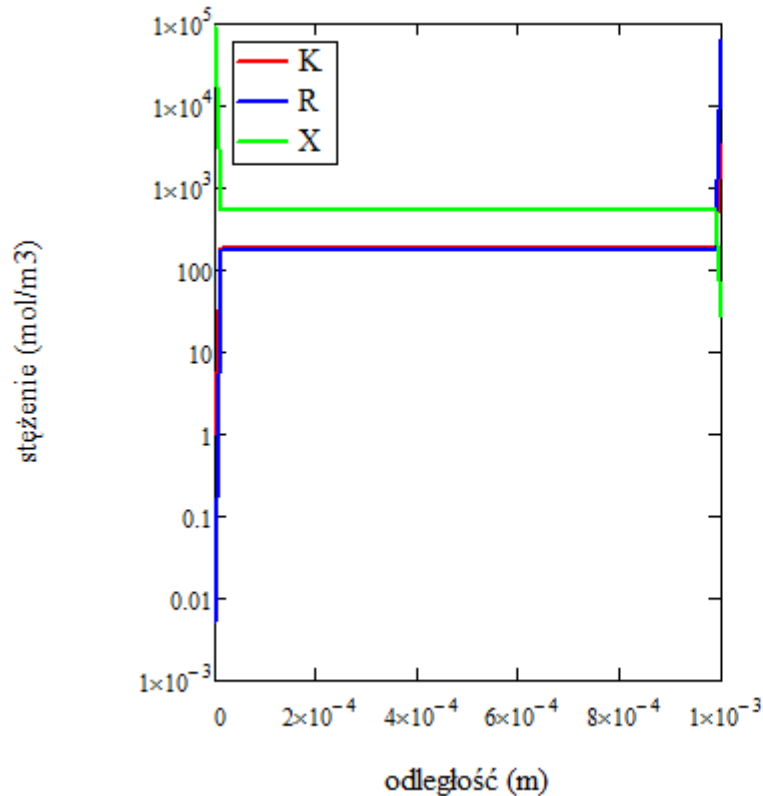
Dla większej liczby jonów interferujących:

$$\Delta V = \Delta V^0 + S \log\left(c_I + \sum_J K_{IJ} c_J^{z_I/z_J}\right)$$

$$V(V_0, c_I, c_J, K_{IJ}) = V_0 + 0.059 \cdot \log(c_I + c_J K_{IJ})$$



El. Jonoselektywna, r. numeryczne



W stanie stacjonarnym, rozkłady stężeń (uwaga na skalę logarytmiczną) zmieniają się jedynie w pobliżu interfejsów membrana/elektrolit, podobnie jak potencjał elektryczny.

R. Hendersona

Pozwala na znalezienie napięcia ciekłego złącza (liquid junction), powstałego wskutek kontaktu elektrolitów o różnych składach i/lub stężeniach.

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i \cdot F}{RT} c_i \cdot E \right)$$

$$\frac{I}{S} = F \sum_i z_i \cdot J_i + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial E}{\partial t}$$

Zakładamy warunki brzegowe Dirichleta dla wszystkich jonów, stan stacjonarny oraz warunki bezprądowe

$$F \sum_i z_i \cdot J_i = 0$$

$$-\sum_i z_i \cdot D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} + E \sum_i \frac{z_i^2 \cdot F}{RT} D_i \cdot c_i = 0$$

$$-E = \frac{dV}{dx} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i \cdot D_i \frac{dc_i}{dx}}{\sum_i z_i^2 D_i \cdot c_i}$$

Założenie Hendersona: liniowy rozkład (stały gradient) stężenia w ciekłym złączu

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i \cdot D_i \cdot \Delta c_i}{\sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot \Delta c_i} \frac{\sum_i z_i^2 \cdot D_i \frac{dc_i}{dx}}{\sum_i z_i^2 D_i \cdot c_i}$$

R. Hendersona

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i \cdot D_i \cdot \Delta c_i}{\sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot \Delta c_i} \frac{\sum_i z_i^2 \cdot D_i \frac{dc_i}{dx}}{\sum_i z_i^2 D_i \cdot c_i}$$

$$\int_{V(0)}^{V(d)} dV = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i \cdot D_i \cdot \Delta c_i}{\sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot \Delta c_i} \int_{c_i(0)}^{c_i(d)} \frac{\sum_i z_i^2 \cdot D_i}{\sum_i z_i^2 D_i \cdot c_i} dc_i$$

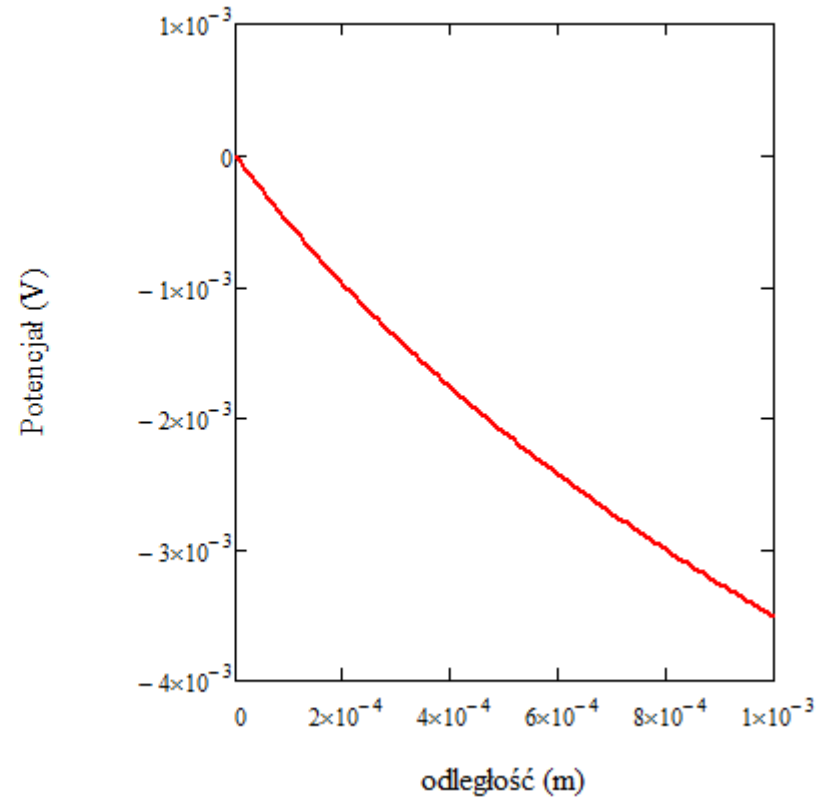
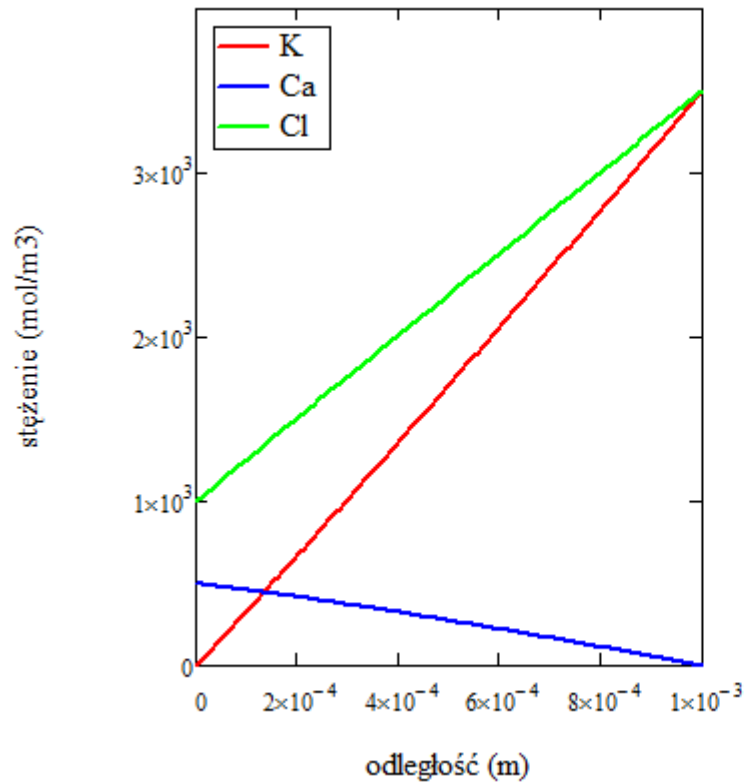
$$\Delta V = V(d) - V(0) = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i \cdot D_i \cdot (c_i(d) - c_i(0))}{\sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot (c_i(d) - c_i(0))} \ln \frac{\sum_i z_i^2 D_i \cdot c_i(d)}{\sum_i z_i^2 D_i \cdot c_i(0)}$$

Dla danej soli: im mniejsza różnica we współczynnikach dyfuzji jonów- tym mniejszy potencjał dyfuzyjny. Stąd zastosowanie roztworów KCl w kluczach elektrolitycznych, mających za zadanie separację półogniw przy jednoczesnej minimalizacji potencjału dyfuzyjnego: $D_K=1.98 \cdot 10^{-9}$ oraz $D_{Cl}=2.01 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Potencjał dyfuzyjny

		Right bulk solution – 3.5 M KCl					
		Liquid junction potential, mV					
Left bulk solution [M]		Henderson method	Planck method	NPP model			
				S,L	G	F,S	K
KCl	1	-0.242	-0.242	-0.2	-0.227	-0.220	-0.236
	0.1	-0.687	-0.687	-0.6	-0.688	-0.626	-0.673
	0.01	-1.132	-1.132	-0.9	-1.134	-1.032	-1.104
	0.001	-1.576	-1.576	-0.9	-1.425	-1.431	-1.536
NaCl	1	1.916	1.882	1.9	1.882	1.895	1.880
	0.1	-0.274	-0.266	-0.2	-0.249	-0.205	-0.257
	0.01	-1.094	-1.066	-0.8	-1.051	-0.966	-1.040
	0.001	-1.600	-1.566	-1.4	-1.413	-1.422	-1.526
CaCl ₂	0.5	3.718		3.5	3.552	3.547	3.514
	0.05	0.112		-0.2	0.130	0.163	0.107
	0.005	-1.021		-0.9	-0.932	-0.849	-0.921
	0.0005	-1.578		-1.4	-1.374	-1.350	-1.446
HCl	1	-15.119	-16.206	-16.2	-16.194	-16.176	-16.171
	0.1	-4.204	-4.961	-4.9	-5.036	-4.913	-4.902
	0.01	-1.590	-1.879	-1.5	-1.901	-1.783	-1.838
	0.001	-1.472	-1.681	-1.0	-1.519	-1.536	-1.636
				2,727355	2,085826	1,863185	1,763966
				1,234284	0,079451	0,103301	0,013389

Ciekłe złącze, r. numeryczne



W stanie stacjonarnym, nawet dla geometrii planarnej, rozkłady stężeń nie są funkcjami liniowymi, podobnie jak potencjał elektryczny. Uwaga: potencjał jest generowany w całej objętości ciekłego złącza.

Dyfuzja ambipolarna

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i \cdot F}{RT} c_i \cdot E \right) \quad \frac{I}{S} = F \sum_i z_i \cdot J_i + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial E}{\partial t}$$

Zakładamy obecność dwóch typów jonów, stan stacjonarny, warunki bezprądowe oraz korzystamy z warunku elektroobojętności

$$0 = F \sum_i z_i \cdot J_i$$

$$E = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i \cdot D_i \frac{dc_i}{dx}}{\sum_i z_i^2 \cdot D_i \cdot c_i} \xrightarrow{z_+ \cdot c_+ = -z_- \cdot c_-} E = \frac{RT}{F} \frac{z_+ \cdot D_+ \frac{dc_+}{dx} - z_+ \cdot D_- \frac{dc_+}{dx}}{z_+^2 \cdot D_+ \cdot c_+ - z_- \cdot z_+ \cdot D_- \cdot c_+}$$

$$J_+ = -D_+ \left(\frac{dc_+}{dx} - z_+ \cdot c_+ \frac{z_+ \cdot D_+ \frac{dc_+}{dx} - z_+ \cdot D_- \frac{dc_+}{dx}}{z_+^2 \cdot D_+ \cdot c_+ - z_- \cdot z_+ \cdot D_- \cdot c_+} \right)$$

$$J_+ = -D_+ \left(\frac{z_+ \cdot D_+ - z_- \cdot D_- - z_+ \cdot D_+ + z_+ \cdot D_-}{z_+ \cdot D_+ - z_- \cdot D_-} \right) \frac{dc_+}{dx}$$

Dyfuzja ambipolarna

$$J_+ = -\frac{D_+ D_- (z_+ - z_-) dc_+}{z_+ D_+ - z_- D_-} dx$$

ze względu na obecność pola elektrycznego, jony nie poruszają się niezależnie, efektywny wsp. dyfuzji nosi nazwę wsp. dyfuzji soli i wynosi:

$$D_{+-} = \frac{D_+ D_- (z_+ - z_-)}{z_+ D_+ - z_- D_-}$$

$$D_{+-} = \frac{2D_+ D_-}{D_+ + D_-}$$

Dla elektrolitów typu 1:1, 2:2

$$D_{+-} = \frac{3D_+ D_-}{2D_+ + D_-} \text{ lub } \frac{3D_+ D_-}{D_+ + 2D_-}$$

Dla elektrolitów typu 1:2

$$D_{+-} = \frac{4D_+ D_-}{3D_+ + D_-} \text{ lub } \frac{4D_+ D_-}{D_+ + 3D_-}$$

Dla elektrolitów typu 1:3