

Transzportfolyamatok

Boda Dezső

2009. május 21.

1. Diffúzió elektromos tér hiányában

Fizikai kémiából tanultuk, hogy valamely anyagban az i komponens áramsűrűségére (fluxus) egy dimenzióban a következő tapasztalati összefüggés áll fenn:

$$j_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

ahol j_i a fluxus, azaz az egységnyi felületen egységnyi idő alatt átáramló anyagmennyiség, D_i a diffúziós együttható és $\frac{dc_i}{dx}$ a koncentrációgradiens. A diffúziós együttható természetesen függ mind a diffundáló részecske anyagi minőségétől, mind a közeg anyagi minőségétől, amiben a diffúzió történik. Függ azonkívül a hőmérséklettől, nyomástól, koncentrációtól, azaz az alapvető termodinamikai állapotjelzőktől, de egyébként egy jól meghatározott és jól mérhető (tömbfázisban) anyagi tulajdonság.

A diffúzió oka a hőmozgás, tehát nem tulajdonítható valamely fizikai erőnek, ami "céltudatosan" a részecskéket elmozgatja egy adott irányba. Azok azért áramlanak egy adott irányba, mert a hőmozgás során mindenféle mozognak, de mivel valahol kevesebb van belőlük, oda több megy a rendszertelen nyüzsgés során. Ez felülről, makroszkopikus nézőpontból egy rendezett mozgásnak látszik, a j_i fluxus egy jól mérhető mennyiség, de tisztában kell lennünk a diffúzió statisztikus eredetével.

1.1. Fick I. törvénye - statisztikai leírasmód

Próbáljuk meg elemi statisztikus törvényszerűségek felhasználásával levezetni ezt az egyenletet. Vezessük be a λ mennyiséget, ami gázokban átlagos szabad úthossz, kondenzált fázisban egy átlagos ugrás közben megtett út. Ezen úthossz megtételéhez szükséges idő τ . Egy dimenzióban dolgozunk, de tudatában kell lennünk, hogy általánosan a jelenség három dimenzióban játszódik le.

Mivel λ kicsi, ezért a koncentráció $x - \frac{\lambda}{2}$ helyen sorbafejtve x körül és linearizálva így írható:

$$c\left(x - \frac{\lambda}{2}\right) = c(x) - \frac{\lambda}{2} \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

míg

$$c\left(x + \frac{\lambda}{2}\right) = c(x) + \frac{\lambda}{2} \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

A balról érkező fluxus: a $c(x - \frac{\lambda}{2})$ koncentrációjú helyről τ idő alatt λ távolságra $V = \lambda A$ térfogat jut, azaz $\frac{1}{2}c(x - \frac{\lambda}{2}) \lambda A$ anyagmennyiség. Az $1/2$ szorzó amiatt lép fel, hogy $(x - \lambda/2)$

helyről csak a részecskék fele jön jobbra. Ezt τA -val osztva kapjuk a fluxust:

$$j_1 = \frac{1}{2}c \left(x - \frac{\lambda}{2}\right) \frac{\lambda}{\tau} \quad (4)$$

Ugyanígy, a fluxus jobbról

$$j_2 = \frac{1}{2}c \left(x + \frac{\lambda}{2}\right) \frac{\lambda}{\tau} \quad (5)$$

A kettő különbsége a nettó fluxus:

$$\begin{aligned} j &= -(j_2 - j_1) = -\frac{1}{2} \frac{\lambda}{\tau} \left[c \left(x + \frac{\lambda}{2}\right) - c \left(x - \frac{\lambda}{2}\right) \right] \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\lambda}{\tau} \left[c(x) + \frac{\lambda}{2} \frac{dc}{dx} - c(x) + \frac{\lambda}{2} \frac{dc}{dx} \right] \\ &= -\frac{\lambda^2}{2\tau} \frac{dc}{dx} = -D \frac{dc}{dx} \end{aligned} \quad (6)$$

1.2. Az Einstein -Smoluchowski egyenlet

Látható, hogy a diffúziós együtthatót, ami egy makroszkopikus fizikai jellemző, visszavezettük mikroszkopikus paraméterekre:

$$D = \frac{\lambda^2}{2\tau} \quad (7)$$

Ideális gázban való diffúzióra hasonló összefüggés kapható, csak a 3D miatt más a konstans és más a λ szabad úthossz és ütközések közötti τ idő jelentése:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \frac{\lambda}{\tau} = \frac{1}{3} \lambda c \quad (8)$$

ahol c az átlagos sebesség (lásd Liszi: Fizikai kémia).

1.3. Fick I. törvénye - termodinamikai leírasmód

A fenti λ és τ paraméterek elég nehezen megfogható mennyiségek. Ehelyett a diffúziós együtthatót földhözragadtabb, mérhető mennyiségek függvényében szokás megadni. Ezen egyenletek levezetéséhez egy másik megközelítésmódot használunk fel. Anyag akkor áramlik egyik helyről (x) a másikra ($x + dx$), ha a két helyen a kémiai potenciál különböző: μ és $\mu + d\mu$. Az anyag átviteléhez szükséges munka állandó T, p mellett:

$$dw = d\mu = \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_{p,T} dx \quad (9)$$

A munka kifejezhető egy *termodinamika erő* segítségével:

$$dw = -F_t dx \quad (10)$$

Eszerint

$$F_t = - \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_{p,T} \quad (11)$$

Ez nem közvetlenül a részecskékre hat, csak a tartózkodási valószínűségekre. A rendezetlenebb állapot kialakulásának irányába hat, ahol maximális az entrópia. Mekkora ez az erő? Mivel

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \approx \mu^0 + RT \ln c \quad (12)$$

a termodinamikai erőre azt kapjuk, hogy

$$F_t = -RT \frac{d \ln c}{dx} = -\frac{RT}{c} \frac{dc}{dx} \quad (13)$$

A részecskék állandó v sebességgel diffundálnak, amikor a diffúziót létrehozó F_t termodinamikai erő és az ellene ható közegellenállás (súrlódás) kiegyenlítik egymást (Newton!!!). A fluxus arányos a vándorlási sebességgel. A dt idő alatt A keresztmetszeten átáramlott anyag térfogata dxA , mennyisége $cdV = cdxA$, ezért a fluxus számolható Adt -vel osztva

$$j = \frac{cdxA}{Adt} = \frac{cvdtA}{Adt} = cv \quad (14)$$

ahol felhasználtuk, hogy $dx = vdt$. A közegellenállás is arányos a vándorlási sebességgel, azaz $F_t \sim v$ Tehát $j \sim v$, $v \sim F_t$, $F_t \sim \frac{dc}{dx}$, és végül

$$j \sim \frac{dc}{dx} \quad (15)$$

Ezek alapján összefüggés írható fel a diffúziós együttható D és a közegellenállási együttható f illetve a viszkozitási együttható η között. Egy részecskére ható közegellenállási erő (Stokes-egyenlet)

$$F_k = fv = 6\pi\eta vd \quad (16)$$

míg az egy részecskére ható termodinamikai erő

$$F_t = -\frac{kT}{c} \frac{dc}{dx} \quad (17)$$

ahol d a részecskék átmérője (a Stokes-egyenlet gömb alakú részecskéket feltételez). Stationárius esetben ($v = \text{állandó}$) ez a kettő egyenlő, amiből

$$v = -\frac{kT}{fc} \frac{dc}{dx} \quad (18)$$

A fluxusra kapott egyenletbe behelyettesítve v -re kapjuk, hogy

$$j = cv = -\frac{kT}{f} \frac{dc}{dx} = -D \frac{dc}{dx} \quad (19)$$

amiből

$$D = \frac{kT}{f} \quad (20)$$

illetve

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta d} \quad (21)$$

Ezt nevezzük Stokes-Einstein-egyenletnek. Látható, hogy a közeg viszkozitásának, a hőmérsékletnek, és a részecske átmérőjének függvényében kaptunk összefüggést a diffúziós együtthatóra.

2. Elektrolitikus vezetés koncentrációgradiens hiányában

Kezdetben tegyük fel, hogy nincs koncentrációgradiens: $dc/dx = 0$. Nyilván az elektromos tér akkor számít ha a részecskének töltése van, ha tehát ezek ionok, azaz elektrolitoldatról van szó.

2.1. Elektrolitoldatok vezetése

Vezessük be a moláris fajlagos vezetést:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (22)$$

κ a szabad töltéshordozók számától függ, azaz c -vel arányos. Nagy koncentrációnál az ionok közti kölcsönhatás azonban csökkenti a vezetést. Kis koncentrációnál az ionok kölcsönhatása elhanyagolható: ez az **ionok független vándorlásának törvénye** (Kohlrausch). Az ionok száma nem feltétlenül arányos a bemért koncentrációval. Ha így lenne, $\kappa \sim c$ és Λ =állandó lenne. Λ bevezetése azért célszerű, mert $c \rightarrow 0$ esetén ez egy Λ^0 hatéértékhez tart: ez a végtelenül híg oldat moláris fajlagos vezetése:

$$\Lambda^0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda(c) \quad (23)$$

2.2. Erős elektrolitok

Teljes disszociáció lép fel sók és erős savak esetén, ekkor az szabad ionok koncentrációja arányos az bemért elektrolitkoncentrációval. Ekkor a moláris fajlagos vezetés közel állandó, c -függését a Kohlrausch-szabály írja le:

$$\Lambda(c) = \Lambda^0 - K\sqrt{c} \quad (24)$$

2.3. Ionok független vándorlásának törvénye

Ha az elektrolit végtelenül híg (azaz nagyon híg), akkor az ionok átlagosan nagyon messze vannak egymástól. Ekkor nem zavarják egymást, és a vezetés csak egy adott ion és az oldószer kölcsönhatásától függ. Ekkor egy adott ion vezetése az ionok moláris fajlagos vezetésével jellemezhető Λ_+^0 és Λ_-^0 , míg az elektrolit moláris fajlagos vezetése ezek lineáris kombinációjából kapható:

$$\Lambda^0 = \nu_+ \Lambda_+^0 + \nu_- \Lambda_-^0 \quad (25)$$

ahol ν_+ és ν_- a sztöchiometriai számok. Például, BaCl_2 -ra $\nu_+ = 1$ és $\nu_- = 2$.

2.4. Gyenge elektrolitok

Gyenge elektrolitokban egy disszociációs egyensúly határozza meg a szabad töltéshordozók mennyiségét:



A disszociációs egyensúlyi állandó

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O})a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (27)$$

ahol α a disszociációfok. Ha a koncentráció kicsi, akkor $\Lambda = \alpha\Lambda^0$, mert alacsony koncentrációknál az ionok független vándorlásának törvénye még érvényes, és a moláris fajlagos vezetés α csökkenésével egyenes arányban csökken (távolodunk a teljes disszociációtól: gyenge elektrolitokban csak végtelenül a híg esetben van teljes disszociáció).

2.5. Az ionmozgékonyosság

Az ionokat mozgató erő most valódi fizikai erő:

$$F_e = zeE \quad (28)$$

ahol E az elektromos térerősség:

$$E = \frac{U}{l} \quad (29)$$

z az ionok töltésszáma. Ez is a közegellenállással van egyensúlyban:

$$F_k = F_e = 6\pi\eta dv \quad (30)$$

Elektrolitoldatoknál d az ion hidrodinamikai sugarát jelöli.

Definiáljuk az ionmozgékonytságot! Ez az egységnyi térerősség hatására létrejövő vándorlási sebesség:

$$u = \frac{v}{E} \quad (31)$$

Láttuk, hogy fluxus egy adott ionfajta $j = vc$ mol/dm³-ben mérve c -t. Az Avogadro számmal szorozva kapjuk a fluxust részecskeszámokban mérve: $vc\nu N_A$. A ν -vel való szorzással az ionok számát kapjuk, mert c sókoncentrációt jelent (ez persze tetszőleges). Töltésfluxust kapunk ze -vel szorozva: $j = z\nuvcN_Ae = z\nuucFE$, mivel $v = uE$ és $F = N_Ae$. Az áramerősséget A -val való szorzással kapjuk

$$I = jA = \frac{z\nuucFUA}{l} \quad (32)$$

ahol felhasználtuk, hogy $E = U/l$. E mutatja, hogy I arányos U -val (Ohm törvény), a arányossági tényező $g = \kappa A/l$, amiből

$$\kappa = z\nuucF \quad (33)$$

A koncentrációval osztva kapjuk a moláris fajlagos vezetést mondjuk kationra:

$$\Lambda_+^0 = z_+u_+F \quad (34)$$

Az ionok független vándorlásának törvénye értelmében

$$\Lambda^0 = (z_+u_+\nu_+ + z_-u_-\nu_-)F \quad (35)$$

3. Az elektrodiffúzió

Végül, nézzük azt az esetet, amikor mind koncentrációgradiens, mind elektromos tér jelen van. Kezdjük az egyensúlyi esettel ($j = 0$).

3.1. Az egyensúlyi eset: az Einstein-összefüggés

Az elektromos tér hatására a kationok és az anionok szétválnak, kialakul egy koncentrációgradiens. A kialakuló koncentrációkülönbség természetesen az őt létrehozó erő (az elektromos tér) ellen hat. Egyensúlyban a két hatás (elektromos és termodinamikai erő) ellensúlyozza egymást:

$$F_e = zeE = F_t = -\frac{kT}{c} \frac{dc}{dx} \quad (36)$$

amiből

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dx} = -\frac{zeE}{kT} \quad (37)$$

Vegyük észre, hogy mivel egy részecskére írtuk fel az erőt, nem egy mólra (F helyett e), kT -t használunk RT helyett.

Ugyanezt az elvet kifejezhetjük a vándorlási sebességek felírásával is. Az elektromos tér hatására kialakuló vándorlási sebesség: $v_e = uE$, a diffúzió hatására kialakuló vándorlási sebesség pedig:

$$v_d = \frac{j}{c} = -\frac{D}{c} \frac{dc}{dx} = \frac{DzeE}{kT} \quad (38)$$

ahol felhasználtuk Fick I. törvényét. A két sebesség azonos nagyságú és ellentétes irányú, amiből

$$D = \frac{ukT}{ze} = \frac{uRT}{zF} \quad (39)$$

Ez az **Einstein összefüggés**. A mozgékonyagra kapjuk, hogy

$$u = \frac{DzF}{RT} \quad (40)$$

Kationra felírva a moláris fajlagos vezetést:

$$\Lambda_+^0 = z_+ u_+ F = z_+ \frac{D_+ z_+ F}{RT} F = \frac{z_+^2 F^2 D_+}{RT} \quad (41)$$

Elektrolitra:

$$\Lambda^0 = \frac{F^2}{RT} (\nu_+ z_+^2 D_+ + \nu_- z_-^2 D_-) \quad (42)$$

Ez az **Nernst-Einstein összefüggés**. Ez az egyenlet megadja a vezetés és diffúziós állandó kapcsolatát.

3.2. Az elektrodifúziót leíró egyenlet nem-egyensúlyi esetben

Ha koncentráció ($\frac{dc}{dx}$) és potenciálgradiens ($-\frac{d\Phi}{dx}$) egyaránt jelen van, a töltésfluxus az elektromos tér miatt

$$j_e = -z\nu ucF \frac{d\Phi}{dx} \quad (43)$$

míg a koncentrációgradiens miatt:

$$j_c = zF \left(-D \frac{dc}{dx} \right) \quad (44)$$

A teljes fluxus

$$j = -zFD \frac{dc}{dx} - z\nu ucF \frac{d\Phi}{dx} = -zFD \left(\frac{dc}{dx} + \frac{\nu zFc}{RT} \frac{d\Phi}{dx} \right) \quad (45)$$

Ez a **Nernst-Planck elektrodifúziós egyenlet**. Ha c az adott ion koncentrációját jelöli, $\nu = 1$.

Ezt az egyenletet más úton is megkaphatjuk. A diffúziót a kémiai potenciálgradiens hajtja, az elektrodifúziót az elektrokémiai potenciálgradiens. Diffúzióra

$$j = -D \frac{dc}{dx} = -D \frac{c}{RT} \frac{d\mu}{dx} \quad (46)$$

ahol felhasználtuk, hogy

$$\frac{d\mu}{dx} = \frac{RT}{c} \frac{dc}{dx} \quad (47)$$

mivel

$$\mu = \mu^0 + RT \ln c. \quad (48)$$

Az elektrokémiai potenciál

$$\mu^* = \mu^0 + RT \ln c + zF\Phi \quad (49)$$

Ezt visszahelyettesítve a fenti egyenletbe, de μ helyett μ^* -ot használva kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} j &= -\frac{Dc}{RT} \frac{d\mu^*}{dx} = -\frac{Dc}{RT} \frac{d}{dx} (\mu^0 + RT \ln c + zF\Phi) \\ &= -\frac{Dc}{RT} \left(\frac{RT}{c} \frac{dc}{dx} + zF \frac{d\Phi}{dx} \right) \\ &= -D \left(\frac{dc}{dx} + \frac{zcF}{RT} \frac{d\Phi}{dx} \right) \end{aligned} \quad (50)$$

Töltésfluxusra felírva (zF -el szorozva) a **Nernst-Planck egyenletet** kapjuk.