



**Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»**



Фізична хімія

Лекція 15

ДИФУЗИЯ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Лектор - проф. Сахненко М.Д.

Харків 2024

ДИФУЗІЯ В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Зміст

- 1. Дифузія в розчинах електролітів.**
- 2. Стаціонарні умови. Перший закон Фіка**
- 3. Нестационарна дифузія. Другий закон Фіка**
- 4. Дифузійний потенціал.**
- 5. Співвідношення Нернста-Ейнштейна**
- 6. Формула Планка-Гендерсона**
- 7. Елімінавання дифузійного потенціалу.**

Закони Фіка



Фік Адольф
(1829-1901)

Немецький вчений- фізіолог. Вивчав фізику і математику в Марбурзькому університеті, потім медицину. З 1852 по 1868 р. – асистент, надалі професор анатомії та фізіології в Цюріху (Швейцарія), після цього 31 рік керував кафедрою фізіології у Вюрцбургу (Германія). Відомий в історії кардіології, автор першої монографії «Медицинська фізика», в якій розглядались питання біофізики – гідродинаміка циркуляції крові, теплові процеси в організмі людини, фізіологія і механіка стискання м'язів і т.і. В 1855 р. Надрукував статті з математичної теорії дифузії, в яких вперше наведені рівняння стаціонарної і нестаціонарної дифузії (**1-е і 2-е рівняння Фіка**), які стали класичними

Дифузія в розчинах електролітів.

Стаціонарні умови

Дифузія – перенесення іонів або молекул під дією градієнта концентрації. Швидкість дифузії (**густина дифузійного потоку**, [моль/(с·см²)] визначається **рівнянням стаціонарної дифузії (рівнянням 1-го закону Фіка)**

$$g = -D \frac{dC}{dx}$$

- де D [см²/с] – коефіцієнт дифузії, який дорівнює густині дифузійного потоку речовини при одиничному градієнті концентрації, $dC/dx = 1$ моль/см⁴. Негативний знак потоку означає, що він завжди направлений проти градієнта, тобто у бік меншої концентрації.

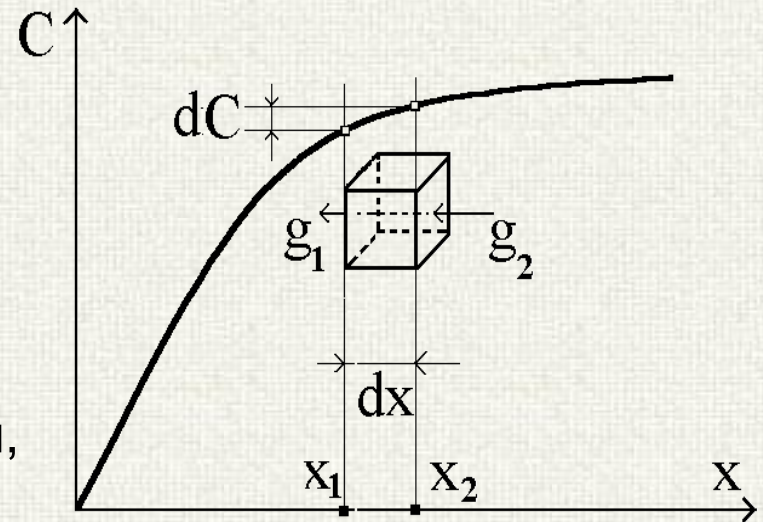
Дифузія є частковим наслідком другого закону термодинаміки («у замкненій системі самодовільні процеси йдуть у напрямку зменшення вільної енергії системи»). Джерело потенційної енергії, що викликає дифузію, – неоднорідний розподіл речовини, тобто градієнт концентрації dC/dx , який відіграє роль «сили», що викликає рух частинок. Дифузія - самодовільний процес вирівнювання концентрацій в замкненому об'ємі. Концентраційні неоднорідності в хімічних системах виникають як наслідок протікання процесів утворення або витрачання речовин в електродних реакціях.

Нестаціонарна дифузія

Нестаціонарна дифузія виникає в умовах, коли концентрація речовини нелінійно розподілена в об'ємі. Термін «нестаціонарна дифузія» означає, що дифузійні потоки і концентраційний профіль $C(x)$ безперервно **змінюються з часом**.

Розглянемо деяку область розчину з концентрацією, що нелінійно змінюється, уздовж однієї координати (x). Для кубу з ребром dx вирази для дифузійних потоків через ліву і праву межі запишемо як:

$$g_1 = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_1 \quad g_2 = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)_2$$



До рівняння нестаціонарної дифузії

Нестаціонарна дифузія: 2-ий закон Фіка

Різниця між цими потоками, якщо її розділити на dx , є швидкістю накопичення або витрачання речовини в кубіку:

$$\frac{1}{dx}(g_2 - g_1) = \frac{\Delta m}{\Delta \tau \cdot (S \cdot dx)} \rightarrow \frac{\partial C}{\partial \tau}$$

де $S=(dx)^2$ – площа перетину кубика уздовж потоку, $S \cdot dx=dx^3$ – його об'єм. Цю ж різницю можна надати через дифузійні потоки

$$\frac{1}{dx}(g_2 - g_1) = \frac{1}{dx} \left[-D \left(\frac{dC}{dx} \right)_2 + D \left(\frac{dC}{dx} \right)_1 \right] = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Порівнюючи два останні вирази, отримаємо одновимірне **рівняння нестаціонарної дифузії (або рівняння 2-го закону Фіка)** :

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

Аналіз рівняння другого закону Фіка

Визначення: Швидкість зміни концентрації в деякій точці x даної області пропорційна ступеню кривизни концентраційного профілю $C(x)$, який надано другою похідною d^2C/dx^2 в цій точці.

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

Дійсно, якщо кривизна нульова (тобто концентраційна залежність $C(x)$ має вигляд прямої лінії, $dC/dx = \text{const}$, а $d^2C/dx^2 = 0$), дифузійні потоки g_1 і g_2 рівні між собою, і концентрація в кубіку не змінюється з часом, що є ознакою стаціонарності процесу.