

Nernst-Planck-yhtälö

Olemme edellä käsitelleet erikseen diffuusiota ja migraatiota (elektroforeesia), mutta sähkövarauksellisten partikkelien, ts. ionien tapauksessa vallitseva metodi on analysoida kuljetusta Nernst-Planck-yhtälön avulla:

$$J_i = c_i v_i = -D_i \nabla c_i - z_i f D_i c_i \nabla \phi + c_i v \quad ; \quad f = \frac{F}{RT}$$

Ensimmäisen termin tunnistamme diffuusioksi ja toisen migraatioksi; kolmas kuvaa konvektiota, ts. liuosvirtausta pumppauksen tai sekoituksen kautta. Kaikille liuoksessa oleville osalajeille pitää kirjoittaa oma yhtälönsä, mutta ioneja sitoo toisiinsa (a) elektroneutraalisuus-ehto $\sum_k z_k c_k = 0$ ja (b) sähkövirrantiheyden lauseke $j = F \sum_k z_k J_k$. Probleema on vaikea multi-komponenttisysteemissä, mutta tutkitaan asiaa käyttämällä esimerkkinä NaCl-liuosta.

$$\begin{cases} -\frac{J_+}{D_+} = \nabla c_+ + f c_+ \nabla \phi - \frac{v}{D_+} c_+ \\ -\frac{J_-}{D_-} = \nabla c_- - f c_- \nabla \phi - \frac{v}{D_-} c_- \end{cases}$$

Heti ensimmäiseksi ymmärrämme, että $c_+ = c_- = c$. Laskemalla yhteen N-P-yhtälöt saadaan

$$-\left(\frac{J_+}{D_+} + \frac{J_-}{D_-}\right) = 2\nabla c - vc\left(\frac{1}{D_+} + \frac{1}{D_-}\right)$$

Ottamalla huomioon, että $j/F = J_+ - J_-$ voidaan J_- eliminoida:

$$-J_+\left(\frac{1}{D_+} + \frac{1}{D_-}\right) + \frac{j}{FD_-} = 2\nabla c - vc\left(\frac{1}{D_+} + \frac{1}{D_-}\right)$$

$$J_+ = -\frac{2D_+D_-}{D_+ + D_-}\nabla c + \frac{D_+}{D_+ + D_-}\frac{j}{F} + vc = -D_{\pm}\nabla c + \frac{t_+j}{F} + vc$$

Yo. yhtälössä D_{\pm} on elektrolyytin diffuusiokerroin ja t_+ kationin kuljetusluku. Se kertoo, että elektroneutraalisuuden vuoksi ionit eivät voi liikkua yksin vaan vastaioninsa kanssa. Hitaampi ioni jarruttaa nopeampaa ja nopeampi kiihdyttää hitaampaa. Esim. $D_{\text{H}^+} = 9.3$ ja $D_{\text{Cl}^-} = 2.0$ ($\cdot 10^{-5}$ cm²/s), mutta $D_{\text{HCl}} = 3.3$ ($\cdot 10^{-5}$ cm²/s). Multikomponenttiliuosten analyysi on vaikea, mutta viesti pysyy samana: elektrolyytit liikkuvat diffuusiolla ja ionit kuljettavat virran.

Tässä systeemissä sähkövirrantiheyden lausekkeeksi saadaan

$$\frac{j}{F} = J_+ - J_- = -(D_+ - D_-)\nabla c - fc\nabla\phi (D_+ + D_-)$$

Huomaa, että konvektiotermit häviävät, ts. sähkövirta ei riipu sekoituksesta. Ratkaistaan $\nabla\phi$:

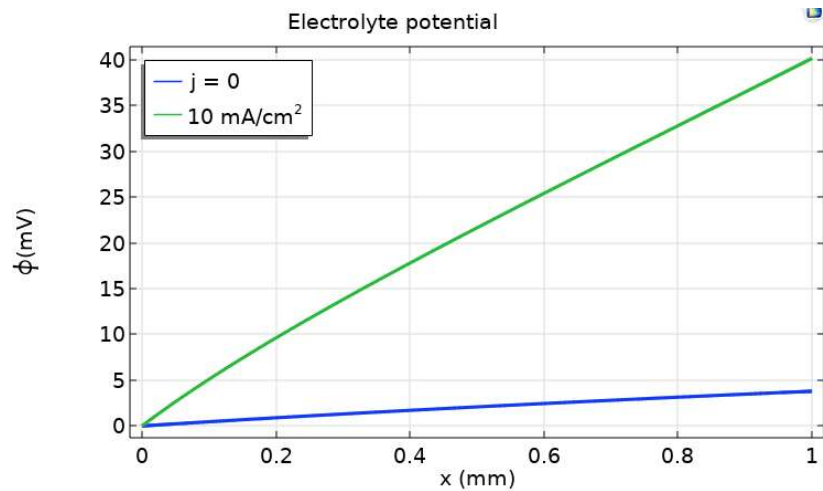
$$\nabla\phi = -\frac{j}{(F^2 / RT)(D_+ + D_-)c} - \frac{RT}{F} \frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} \nabla \ln c = -\frac{j}{\kappa} - \frac{RT}{F} (t_+ - t_-) \nabla \ln c$$

Yleisessä tapauksessa (johto sivuutetaan) tulos on

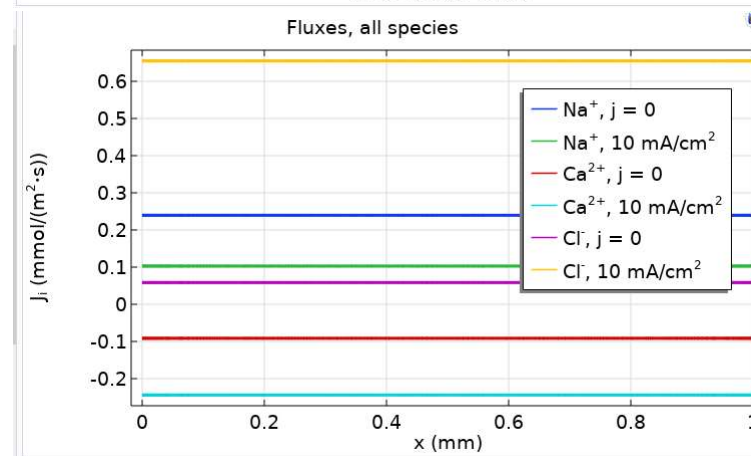
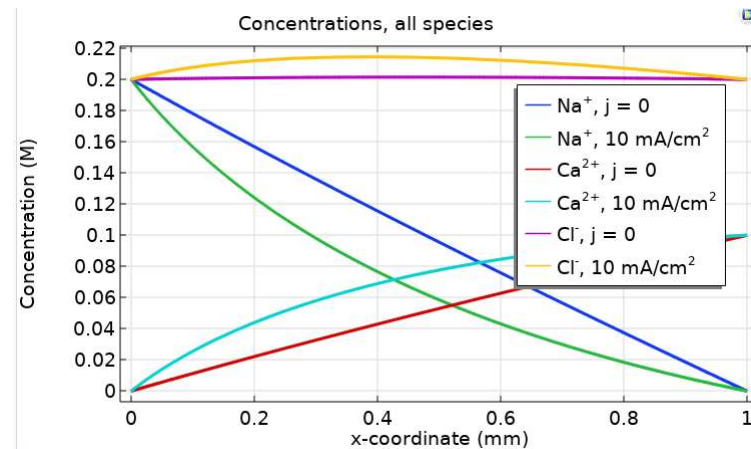
$$\nabla\phi = -\frac{RT}{F} \sum_k \frac{t_k}{z_k} \nabla \ln c_k - \frac{j}{\kappa}$$

Yo. yhtälö kertoo, että potentiaaligradientti koostuu kahdesta termistä, diffuusiopotentiaalista ja ohmisesta häviöstä. Diffuusiopotentiaalın syntyy ionien erilaisista liikkuvuuksista, joista puhuttiin edellä. Sen arvo on kuitenkin yleensä hyvin pieni, koska ionien liikkuvuudet ovat samaa suuruusluokkaa (paitsi H^+ ja OH^-). Ohminen häviö sen sijaan on aina läsnä mittauksissa, ja se on luonteeltaan irreversiibeliä, koska se poistuu systeemistä lämpöhäviönä. Vaikka $j = 0$, on elektrolyyttiliuoksessa aina potentiaaligradientti, vaikkakin pieni.

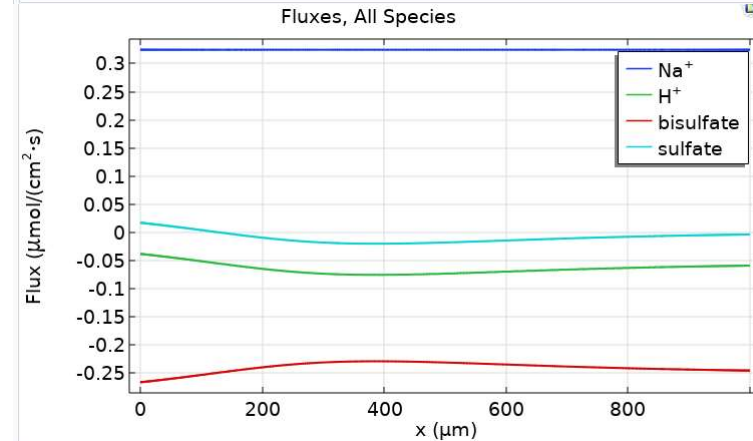
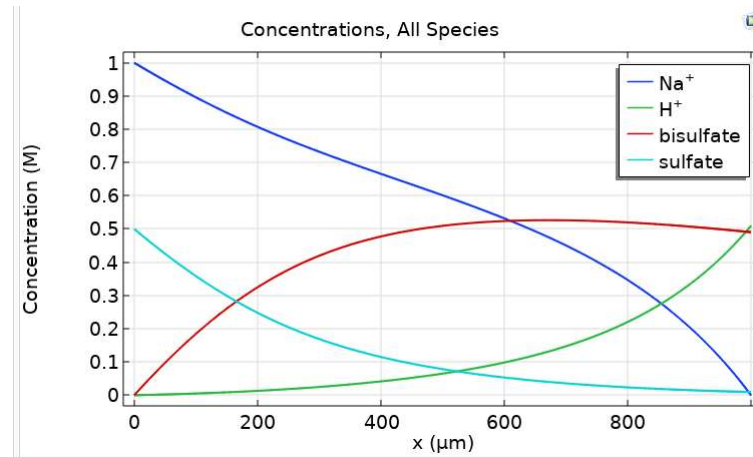
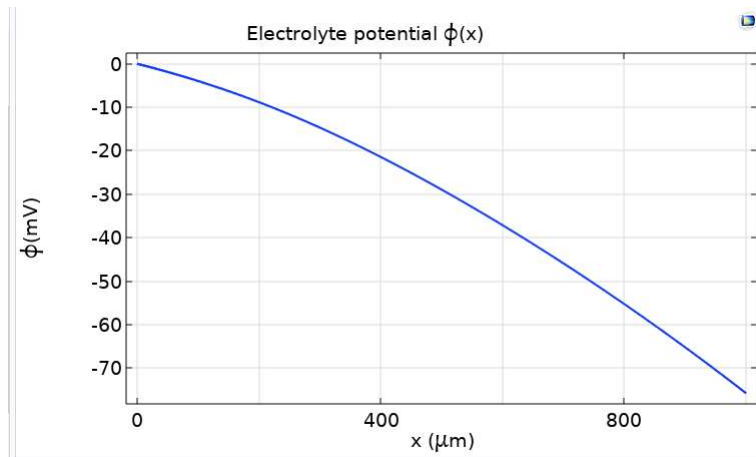
Laskuesimerkki: Membraanin vasemmalla puolella on NaCl konsentraatiossa $c_{13} = 0.2 \text{ M}$ ja oikealla puolella CaCl_2 konsentraatiossa $c_{23} = 0.1 \text{ M}$. Lasketaan Comsolin avulla konsentraatioprofiilit, vuot ja potentiaali kun virta on nolla ja $j = -10 \text{ mA/cm}^2$ (ts. oikealta vasemmalle).



Galvanipotentiaali ϕ , konsentraatiot ja vuot membraanissa. Huomaa sähkövirran vaikutus konsentraatioihin. Tässä 1D-mallissa ionien vuot ovat vakioita, koska kyseessä on vakiotila-simulaatio.

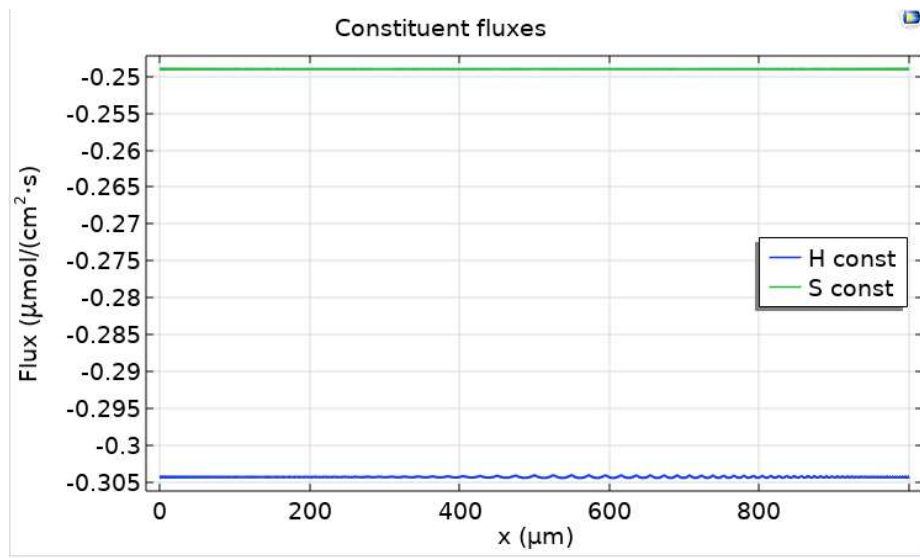


Kun vastaavanlainen simulaatio tehdään heikolle elektrolyytille, tilanne muuttuu komplisoiduksi. Alla simulaatio, jossa membraanin vasemmalla puolella on Na_2SO_4 , $c_{14} = 0.5 \text{ M}$, ja oikealla puolella on rikkihappoa, $c_{24} = 0.5 \text{ M}$. Koska ionikonsentraatiot vaihtelevat pitkin matkaa, sulfaatti-bisulfaattitasapaino myös vaihtelee. $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ (vasemmalta oikealle).



Galvanipotentiaali, konsentraatiot ja vuot membraanissa kun $j = 50 \text{ mA/cm}^2$. Huomaa, että protonin, bisulfaatin ja sulfaatin vuot eivät enää olekaan vakioita!

Miten edellinen tulos on ymmärrettävissä? Vuon pitäisi olla vakio vakiotilassa. Vastaus on, että heikon elektrolyytin tapauksessa meidän on tarkasteltava ionikonstituentteja. Protoni esiintyy systeemissä kahdessa osalajissa, vapaana protonina H^+ (oikeammin H_3O^+) ja bisulfaattissa, HSO_4^- . Samoin sulfaatti esiintyy sulfaattina SO_4^{2-} ja bisulfaattina. Niinpä katsotaan protoni- ja sulfaattikonstituenttien vuota:



$$J_H = J_2 + J_3$$

$$J_S = J_3 + J_4$$

Sähkövirrantiheys $j = F(J_1 + J_2 - J_3 - 2J_4)$ voidaan esittää myös ionikonstituenttien avulla: $j = F(J_1 + J_H - 2J_S)$.

Kuljetusyhtälöiden formulointi heikon elektrolyytin tapauksessa on hyvin hankalaa; onneksi nykyään on käytössä numeerisia työkaluja.