

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΜΑΖΑΣ ΣΕ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑΚΕΣ ΔΡΑΣΕΙΣ

Γενικές εξισώσεις μεταφοράς μάζας

- Ροή μάζας ($\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

$$\frac{d\vec{N}}{A dt} = -D \text{grad}C - uC \text{grad}\Psi + C\vec{u}$$

διάχυση

ιονική
μεταφορά

ροή

- Μεταβολή συγκέντρωσης ($\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

$$\frac{dC}{dt} = D \nabla^2 C - u \text{grad}\Psi \text{grad}C + \vec{u} \text{grad}C$$

$$C = C(x, y, z)$$

$$\Psi = \Psi(x, y, z)$$

$$\vec{N} = N_x \vec{x} + N_y \vec{y} + N_z \vec{z}$$

$$\vec{u} = u_x \vec{x} + u_y \vec{y} + u_z \vec{z}$$

$$\text{grad} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{x} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{y} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{z}$$

ΤΕΛΕΣΤΕΣ

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Εξισώσεις μεταφοράς μάζας προς επίπεδο ηλεκτρόδιο μεγάλης επιφάνειας (γραμμικό πεδίο ροής)

- Ροή μάζας ($\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

$$\frac{dN_x}{A dt} = -D \frac{dC}{dx} - uC \frac{d\Psi}{dx} + Cv_x$$

διάχυση

ιονική
μεταφορά

ροή

- Μεταβολή συγκέντρωσης ($\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} - u \frac{d\Psi}{dx} \frac{dC}{dx} + v_x \frac{dC}{dx}$$

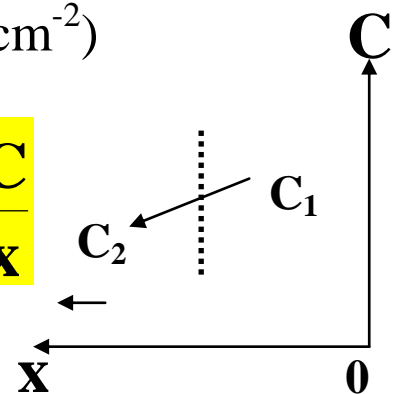
Βασικοί τρόποι μεταφοράς μάζας προς επίπεδο ηλεκτρόδιο και περίσσεια ηλεκτρολύτη

➤ Μοριακή διάχυση (*molecular diffusion*)

κινητήρια δύναμη: **βαθμίδα συγκέντρωσης**

Ροή μάζας ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)

$$\frac{dN(x)}{A dt} = -D \frac{dC}{dx}$$



ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ

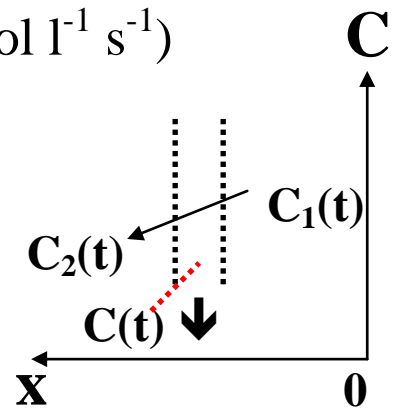
0 x

1^{ος} νόμος διάχυσης του Fick

$$\frac{dN(x)}{A dt} = D \frac{dC}{dx}$$

Μεταβολή συγκέντρωσης ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$)

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}$$



2^{ος} νόμος διάχυσης του Fick

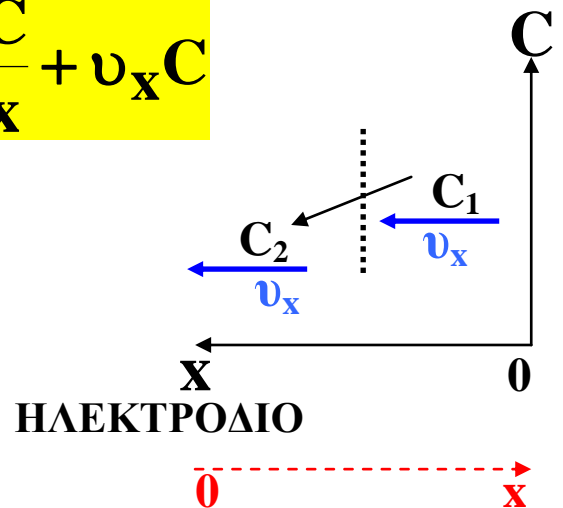
➤ Διάχυση υπό ροή (*convective diffusion*) =
μοριακή διάχυση + ροή

κινητήρια δύναμη: **βαθμίδα συγκέντρωσης +
 ταχύτητα διαλύματος**

- **Εξαναγκασμένη ροή (*forced convection*)**
 π.χ. ανάδευση, περιστροφή ηλεκτροδίου, ροή διαλύματος.
- **Φυσική ροή-ανάδευση (*natural convection*)**
 π.χ. κυματισμοί, διαφορές θερμοκρασίας.

Ροή μάζας ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$)

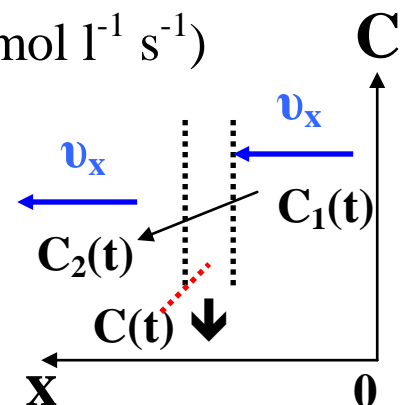
$$\frac{dN(x)}{A dt} = -D \frac{dC}{dx} + v_x C$$



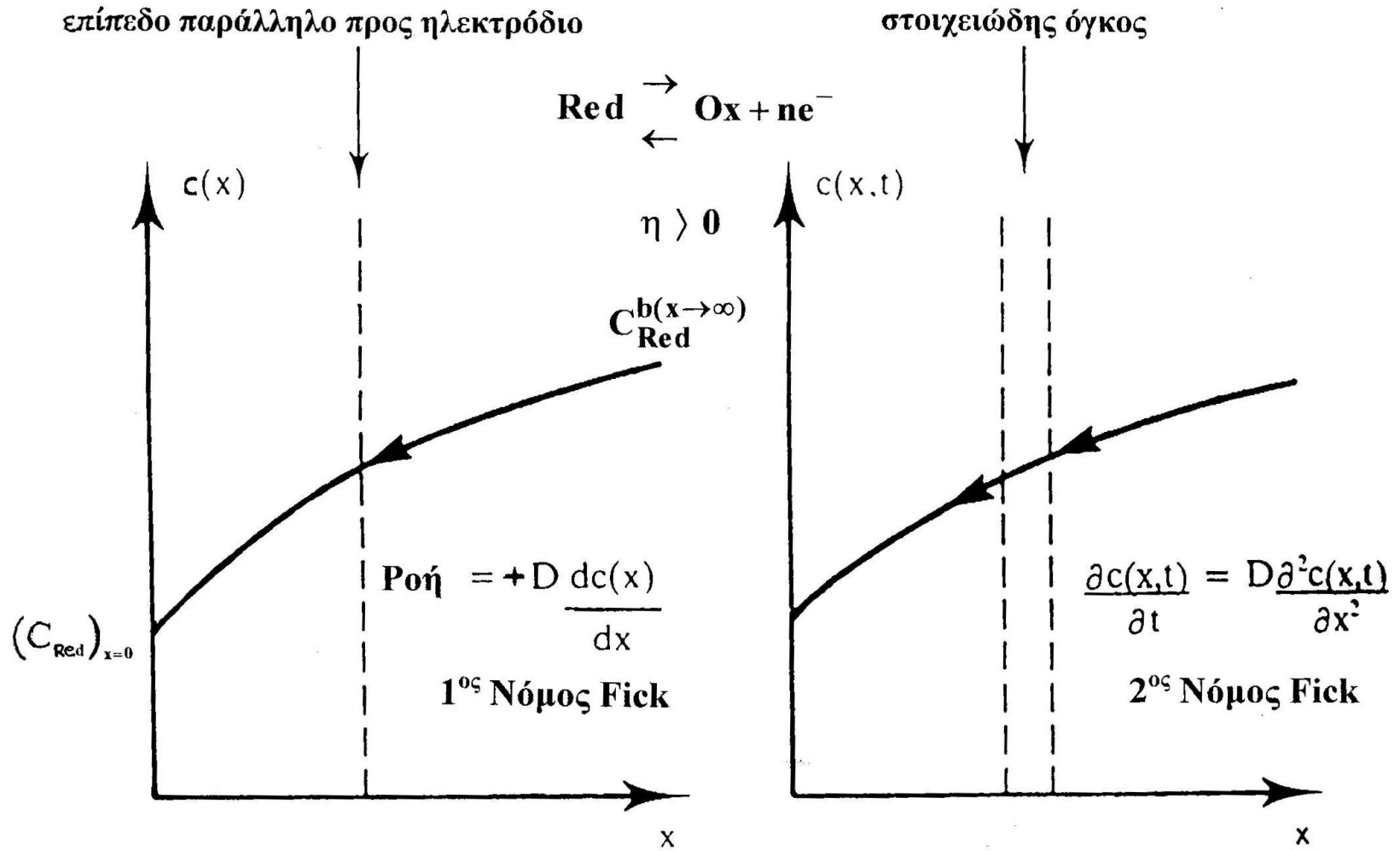
$$\frac{dN(x)}{A dt} = D \frac{dC}{dx} + v_x C$$

Μεταβολή συγκέντρωσης ($\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$)

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} + v_x \frac{dC}{dx}$$

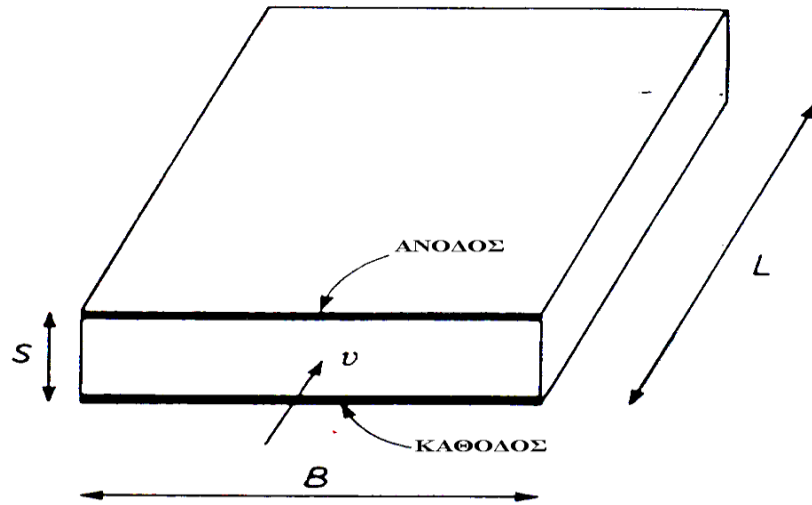


ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΔΙΑΧΥΣΗ ΣΕ ΕΠΙΠΕΔΟ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ



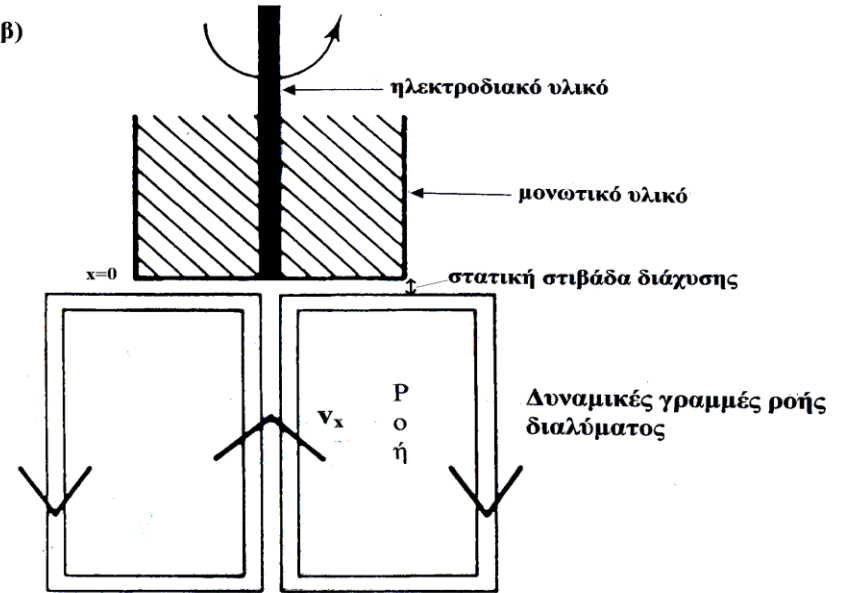
Κυψέλη παραλλήλων ηλεκτροδίων πλάκας

(α)



ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ ΠΕΡΙΣΤΡΕΦΟΜΕΝΟΥ ΔΙΣΚΟΥ

(β)



Γεωμετρία ηλεκτροδίων και πεδία ροής για (α) **κυψέλη ροής** παράλληλων ηλεκτροδίων πλάκας και (β) **περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο δίσκου**

ΜΟΝΤΕΛΟ NERNST

ΣΤΑΣΙΜΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ ΔΙΑΧΥΣΗΣ

- **Πέραν της στιβάδας πάχους δ** : συνθήκες εξαναγκασμένης ροής και πλήρης ανάδευση-ομογενοποίηση-ανανέωση της ηλεκτροενεργής ουσίας
- **Μέσα στη στιβάδα πάχους δ** : συνθήκες γραμμικής διάχυσης από στάσιμο διάλυμα και ανάπτυξη προφίλ συγκέντρωσης της ηλεκτροενεργής ουσίας

Ροή μάζας στο $x=0$:

Πραγματικό προφίλ γραμμικής διάχυσης

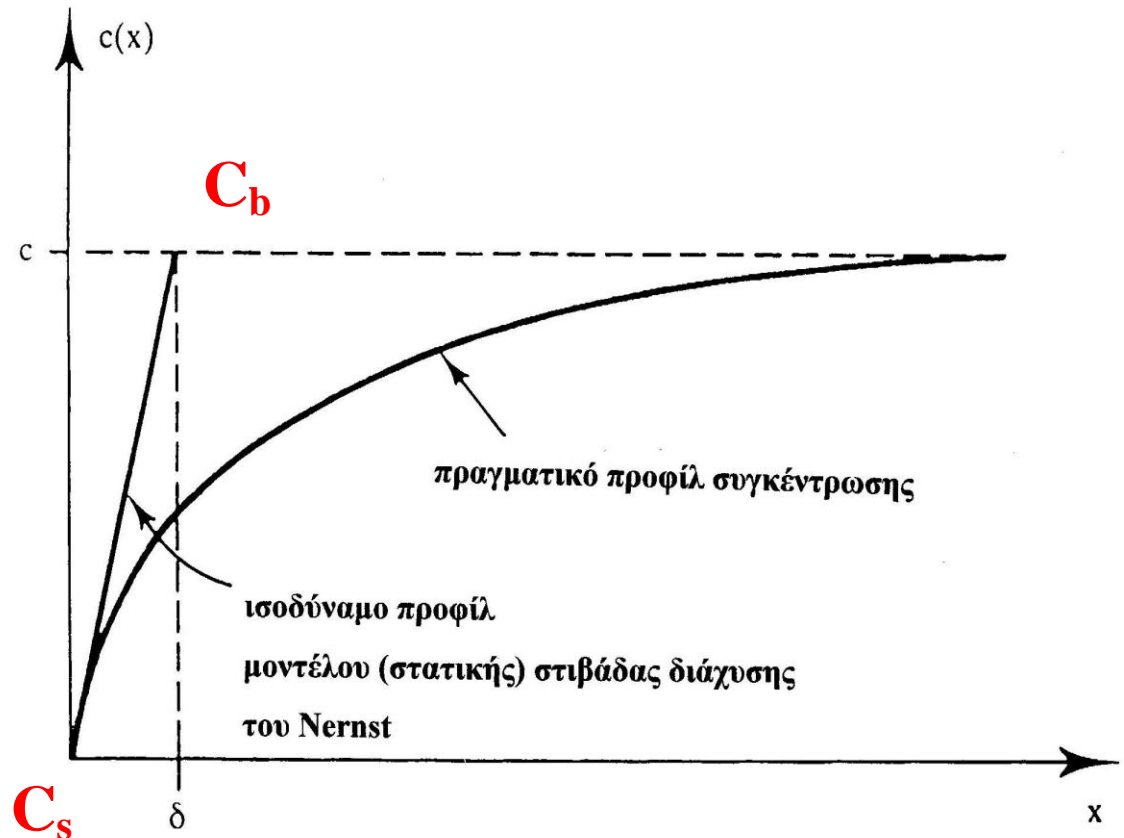
$$\left(\frac{dN}{Adt}\right)_{x=0} = D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0}$$

Πραγματικό προφίλ διάχυσης υπό ροή

$$\begin{aligned}\left(\frac{dN}{Adt}\right)_{x=0} &= D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0} + v_{x=0}C \\ &= D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0}\end{aligned}$$

Ισοδύναμο προφίλ στιβάδας Nernst

$$\left(\frac{dN}{Adt}\right)_{x=0} = D \frac{C_b(\text{ulk}) - C_s(\text{urface})}{\delta} = D\left(\frac{dC}{dx}\right)_{x=0}$$

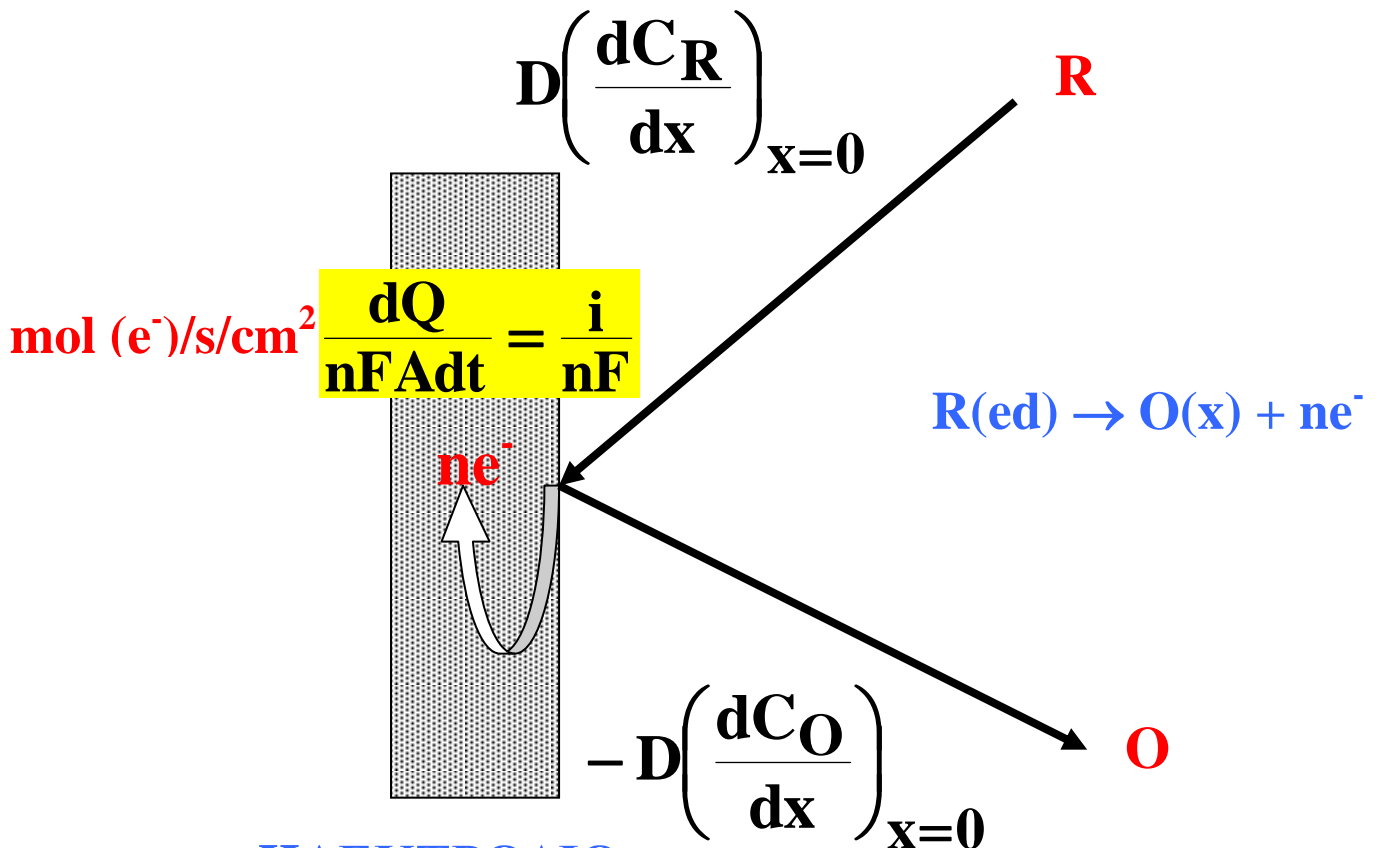


ΟΛΟΙ ΟΙ ΤΥΠΟΙ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ
ΜΑΖΑΣ ΙΣΟΔΥΝΑΜΟΥΝ ΜΕ
ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΔΙΑΧΥΣΗ ΜΕΣΩ ΤΗΣ
ΣΤΙΒΑΔΑΣ NERNST

ΣΧΕΣΗ ΡΕΥΜΑΤΟΣ-ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ

(ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΙΚΤΟΥ ΕΛΕΓΧΟΥ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΟΧΗ ΕΛΕΓΧΟΥ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ)

Ισοζύγιο ροής μάζας και φορτίου
στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου



ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟ

$$i = \frac{dQ}{A dt}$$

$$dQ = nF dN_{x=0}$$

$$\left(\frac{dN}{A dt} \right)_{x=0} = D \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=0} \Rightarrow$$

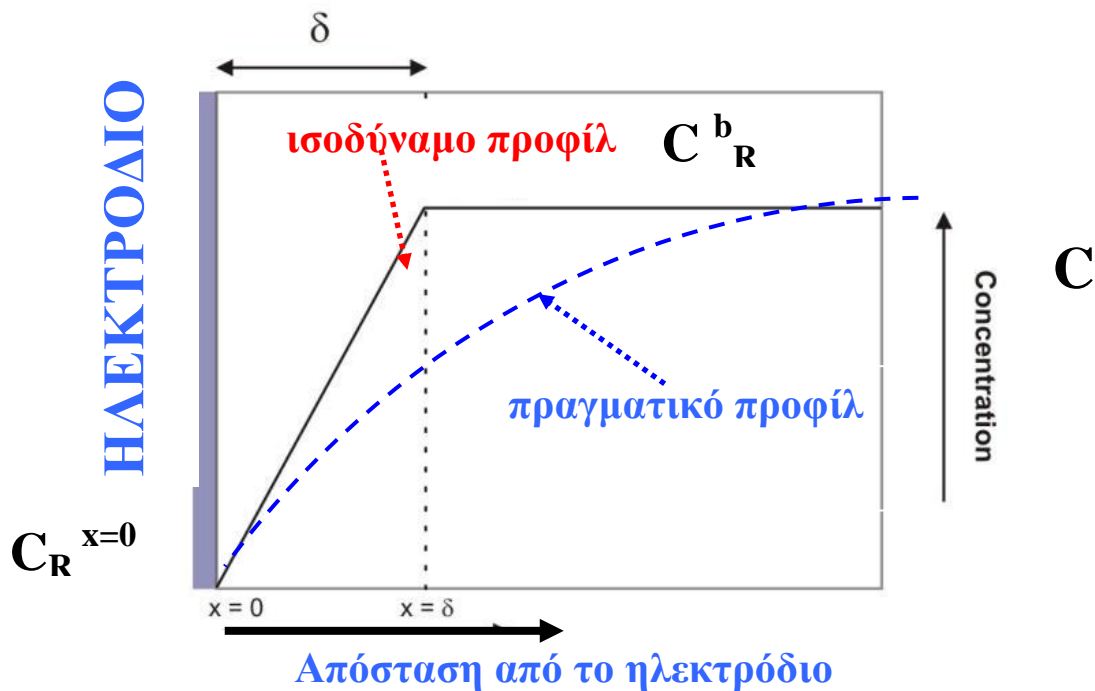
$$i = nFD \left(\frac{dC_R}{dx} \right)_{x=0}$$

$$i = -nFD \left(\frac{dC_O}{dx} \right)_{x=0}$$

Σχέση ρεύματος

(ελεγχόμενου, μερικώς ή πλήρως από μεταφοράς μάζας)

και στιβάδας διάχυσης του Nernst



$$\left(\frac{dC_R}{dx} \right)_{x=0} = \frac{C_R^b - C_R^{x=0}}{\delta}$$

δ : πάχος στιβάδας διάχυσης Nernst

$k_m = D/\delta$: συντελεστής μεταφοράς μάζας

$$i = nFk_m (C_R^b - C_R^{x=0}) = nF \frac{D}{\delta} (C_R^b - C_R^{x=0})$$

Το **μέγιστο ρεύμα** λαμβάνεται όταν το **δυναμικό είναι τόσο ακραίο** (εδώ, θετικό) ώστε δεν υπάρχει μη οξειδωμένο Red στην επιφάνεια ($C_R^{X=0} = 0$)

$$i_L = nFk_m C_R^b = nF \frac{D}{\delta} C_R^b$$

(ορικό ρεύμα μεταφοράς μάζας)

➤ Συντελεστής μεταφοράς μάζας

$k_m = f(D, \text{συνθήκες ροής, γεωμετρία κυψέλης, } (t))$

$$k_m = \frac{D}{\delta}$$

➤ Στιβάδα διάχυσης *Nernst*

$\delta = f(\text{συνθήκες ροής, γεωμετρία κυψέλης})$

➤ Αναλυτικές εκφράσεις των k_m και $\delta \Leftrightarrow$

Επίλυση των

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad \frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} + v_x \frac{dC}{dx}$$

ΔΥΝΑΤΗ ΜΟΝΟΝ ΓΙΑ

- Επίπεδο ηλεκτρόδιο σε στατικό διάλυμα.
- Σταγονικό ηλεκτρόδιο σε στατικό διάλυμα.
- Μικροηλεκτρόδιο σφαίρας σε στατικό διάλυμα.
- Ηλεκτρόδιο περιστρεφόμενου δίσκου (RDE) και κυλίνδρου.
- Ηλεκτρόδιο επίπεδης πλάκας σε κυψέλη παράλληλης ροής.

ΑΛΛΕΣ ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ:

**ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΑΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΡΙΘΜΩΝ-
ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΩΝ ΜΕ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ**

k_m, l, D, v, d

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ ΜΕ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΑΔΙΑΣΤΑΤΩΝ ΑΡΙΘΜΩΝ

$$\text{Sh} = c \text{Re}^a \text{Sc}^b$$

- *Αριθμός Sherwood* $\text{Sh} = \frac{k_m l}{D} = \frac{i_L l}{n F D C_b}$

(*l*: χαρακτηριστικό μήκος κυψέλης/ηλεκτροδίου)

- *Αριθμός Reynolds* $\text{Re} = \frac{v l}{\mu}$

(*v*: ταχύτητα ροής δοαλύματος)

l: χαρακτηριστικό μήκος κυψέλης/ηλεκτροδίου

$\mu = v/d$: κινηματικό ιξώδες διαλύματος)

- *Αριθμός Schmidt*: $\text{Sc} = \frac{\mu}{D}$

$$\log \text{Sh} \text{ vs. } \log \text{Re} \Leftrightarrow$$

$$\log k_m \text{ vs. } \log v \Leftrightarrow$$

$$\log i_L \text{ vs. } \log v$$

$\Rightarrow a, b, c$

**ΣΥΝΘΗΚΕΣ (ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΜΑΖΑΣ)
ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΑΙ ΜΗ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ
(ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΟ ΧΡΟΝΟ)**

- Το προφίλ συγκέντρωσης, C_R και $\left(\frac{\partial C_R}{\partial x}\right)$, άρα και
- η πυκνότητα ρεύματος, $j=nFD(dC/dx)_{x=0}$
- και τα δ, k_m

είναι δυνατόν, σε ορισμένο δυναμικό:

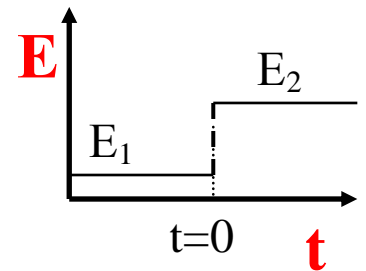
**A. Να μεταβάλλονται με το χρόνο
(συνθήκες μη-σταθερής κατάστασης, *non-steady state*)**

Σε ορισμένα πειράματα το E μεταβάλλεται με τέτοιο ρυθμό που και το προφίλ της C μεταβάλλεται με το χρόνο, $C=C(t)$, και επομένως και το ρεύμα, $i=i(t)$.

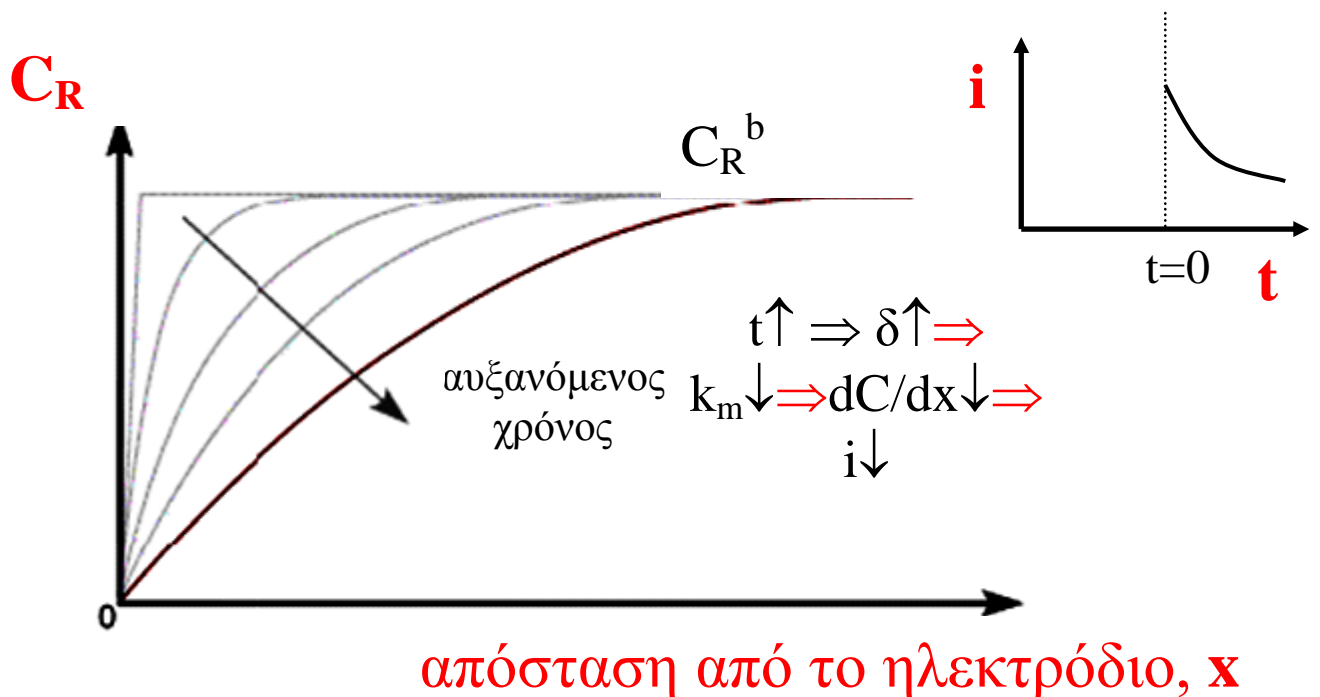
Χαρακτηριστικές περιπτώσεις πειραμάτων μη-σταθερής κατάστασης:

- πειράματα παλμών δυναμικού με συνεχή μέτρηση ρεύματος (**χρονοαμπερομετρία**)
- πειράματα σάρωσης δυναμικού σε μεγάλα ηλεκτρόδια (**βολταμμετρία**)

Παράδειγμα:
 πείραμα παλμού δυναμικού σε
 επίπεδο ηλεκτρόδιο και στάσιμο διάλυμα
 στην περιοχή ελέγχου μεταφοράς μάζας για την δράση



Ταχύτατη μεταβολή δυναμικού σε θετικές τιμές \Rightarrow
 ταχεία μεταβολή της $(C_R)_{x=0}$ στην ηλεκτροδιακή επιφάνεια,
 αλλά βραδύτερη μεταβολή για $x > 0 \Rightarrow$
 μεταβαλλόμενο προφίλ συγκέντρωσης άρα και ρεύμα:



εύρεση $C_R(\mathbf{x}, t)$ με λύση της

$$\frac{\partial C_R(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_R(\mathbf{x}, t)}{\partial \mathbf{x}^2} \Rightarrow$$

$$\mathbf{i} = nFD \left(\frac{\partial C_R}{\partial \mathbf{x}} \right)_{\mathbf{x}=\mathbf{0}} = \mathbf{f}(t)$$

➤ Για επίπεδο ηλεκτρόδιο μεγάλων διαστάσεων
(γραμμική διάχυση, προκύπτει ότι:

$$\mathbf{i}_L(d) = \frac{nFDC_R^b}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (\text{εξίσωση Cottrell})$$

και άρα

$$\delta = \sqrt{\pi Dt}$$

➤ Για σφαιρικό ηλεκτρόδιο ακτίνας r , προκύπτει ότι:

$$\mathbf{i}_L(d) = nFDC_R^b \left(\frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} + \frac{1}{r} \right)$$

B. Να παραμένουν σταθερά με το χρόνο μετά την έλευση ικανού χρονικού διαστήματος (συνθήκες *σταθερής κατάστασης, steady state*)

Τα k_m , δ , i παραμένουν σταθερά με το χρόνο λόγω:

- υδροδυναμικών συνθηκών ή
- της φύσης/διαστάσεων του ηλεκτροδίου ή
- της γεωμετρίας της κυψέλης ή
- παρέμβαση της φυσικής ανάδευσης μετά από μεγάλους χρόνους ή
- δειγματοληψίας του ρεύματος σε ορισμένο t οπότε το τελευταίο παύει να είναι μεταβλητή αλλά γίνεται σταθερά και η δ “παγώνει” (ψευδοσταθερή κατάσταση)

Παραδείγματα:

- πειράματα σε συστήματα *εξαναγκασμένης ροής* (περιστροφόμενα ηλεκτρόδια, ρέοντα διαλύματα κλπ)
- πειράματα σε *ηλεκτρόδια μεμβράνης* (ενζυμικά ηλεκτρόδια, ανιχνευτές αερίων κλπ)
- πειράματα αργής σάρωσης δυναμικού σε *μικροηλεκτρόδια*
- πειράματα σε *κυψέλες λεπτής στιβάδας*
- λήψη μετρήσεων μετά από *έλευση μεγάλων χρόνων (>5 min)* σε σταθερό δυναμικό (ή ρεύμα)

