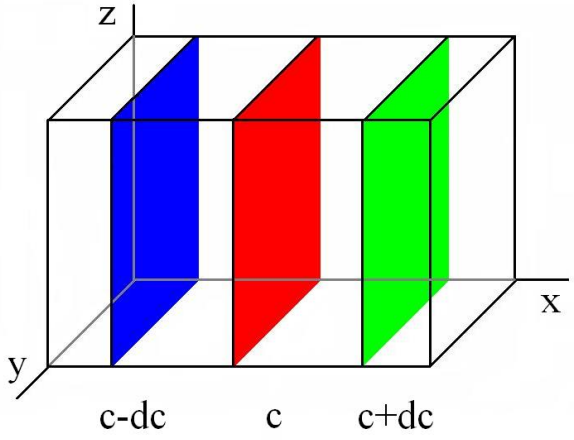
DIFFUSIONE

ver 20.05.19

provoca movimento di specie in soluzione che è causato da un gradiente di concentrazione

vale sia per specie cariche che per specie non cariche



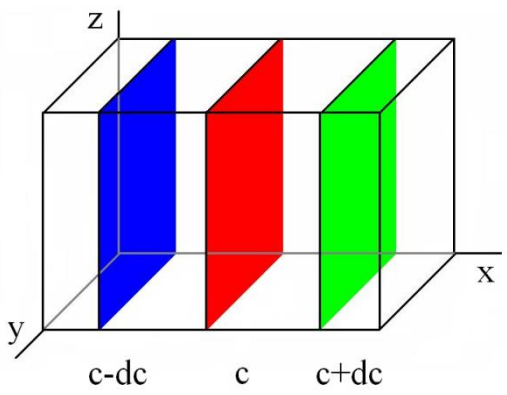
si considera una soluzione in cui la concentrazione della specie *i* vari lungo l'asse x e sia costante lungo y e z

Sulle superfici colorate la conc e quindi l'attività sono costanti

il potenziale chimico della specie i dipende dall'attività

$$\mu_i = \mu_i{}^\circ + RT \ln a_i$$

a_i dipende dalla posizione lungo x



se le concentrazioni sono piccole, $a_i = c_i$

$$\mu_i = \mu_i{}^\circ + RT \ln c_i$$

la concentrazione e l'attività siano costanti su una superficie ma diverse su due superfici diverse

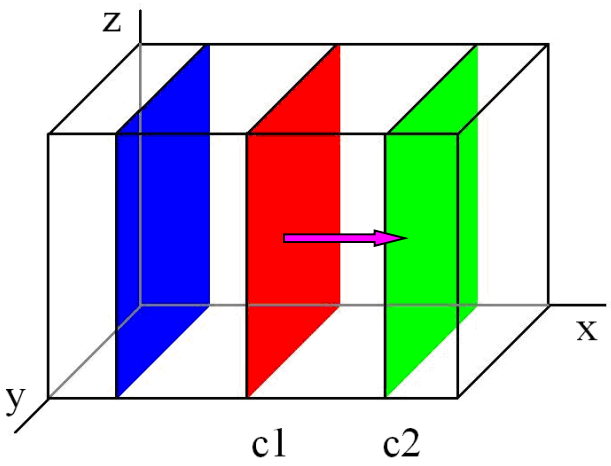
se 1 mol di specie si trasferisce

da una sup 1 con conc. c1 → ad una sup 2 con conc c2

si osserva una variazione del suo potenziale chimico

a P e T costanti dW = dμ

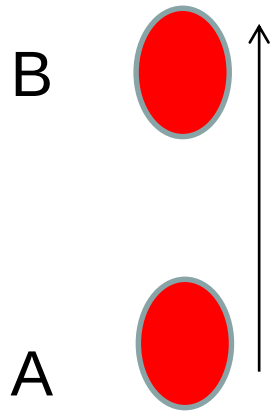
$$\Delta\mu_i = \Delta\mu_i{}^\circ + RT \ln \frac{c_2}{c_1}$$



Per meglio comprendere cosa sia la diffusione si consideri un'analogia col caso della meccanica:

il lavoro per portare un peso da A a B: =

differenza di energia potenziale tra A e B



$$W = -F_G(X_F - X_I) = -F_G\Delta x = \Delta U$$

$$F_G = -\frac{\Delta U}{\Delta x}$$

definizione di F_G

$$F_G = -\frac{dU}{dx}$$

F_G è data dal gradiente di energia potenziale

Analogamente al caso della meccanica:

Se esiste un gradiente di concentrazione (cioè di potenziale chimico) allora esiste una $F_{Diffusiva}$

per 1 mol

$$F_D = -\left(\frac{d\mu_i}{dx}\right)_{p,T}$$

F_D è la "driving force" della diffusione: tendenza a massimizzare l'entropia

Dopo un certo tempo F_D diventa *costante*

diventa costante anche il numero di particelle che attraversano una superficie equipotenziale nell'unità di tempo.

J = flusso = quantità di particelle che attraversano una data superficie in una unità di tempo

ad es. moli di sostanza che passano attraverso una superficie di 1 cm^2 in 1 sec

se J = costante si raggiunge uno **stato stazionario**

Si può esprimere il flusso come espansione in serie di potenze della F_D

$$J = A + BF_D + CF_D^2 + DF_D^3 + ...$$

Se F_D è piccola, si possono trascurare i termini con potenze di ordine superiore.

$$J = A + BF_D$$

A deve essere 0: perché ?

A deve essere = 0 altrimenti ci sarebbe J anche se F_D = 0

$$J = BF_D$$

$$\begin{cases} F_D = -\left(\dfrac{d\mu_i}{dx}\right)_{p,T} \\ J = BF_D \end{cases} \longrightarrow \quad J_i = -Bc_i\left(\dfrac{d\mu_i}{dx}\right)_{p,T}$$

per la concentrazione c_i

$$\begin{cases} J_i = -Bc_i\left(\dfrac{d\mu_i}{dx}\right)_{p,T,} \\ \mu_i = \mu_i{}^\circ + RT\ln c_i \end{cases} \longrightarrow$$

$$\begin{aligned} J_i &= -BRTc_i\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial x}\right)_{p,T} \\ &= -Bc_i\frac{RT}{c_i}\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{p,T} \\ &= -BRT\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{p,T} \end{aligned}$$

BRT sono costanti = D

D = coefficiente di diffusione

$$J_i = -D\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{p,T}$$

I legge di Fick

Flusso e gradiente di concentrazione nel verso positivo sono vettori con versi opposti

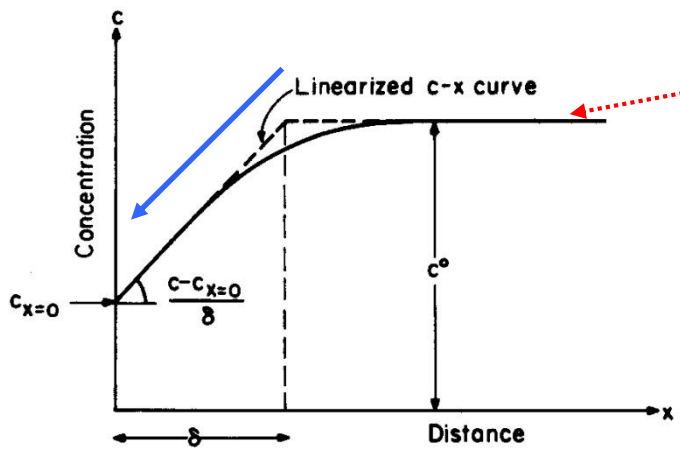


Fig. 9.29. The Nernst diffusion-layer thickness is obtained by extrapolating the linear portion of the concentration change to the bulk concentration value.

profilo di concentrazione

il flusso è proporzionale al gradiente di concentrazione

la materia fluisce dalla zona a conc maggiore a quella a conc minore

$$J_i = -D\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{p,T}$$

I legge di Fick (1855)

valori di D per alcuni ioni

Li^+	1.028×10^{-5} $cm^2\ sec^{-1}$
Na^+	1.334 " "
K^+	1.569 " "
Cl^-	2.032 " "
Br^-	2.080 " "

Se al posto della concentrazione si sostituisce l'attività si osserva che D non è costante.
Tuttavia le sue variazioni sono molto piccole

D è sempre considerato indipendente dalla concentrazione

Caso non stazionario

Se il gradiente di concentrazione varia nel tempo cosa succede ?

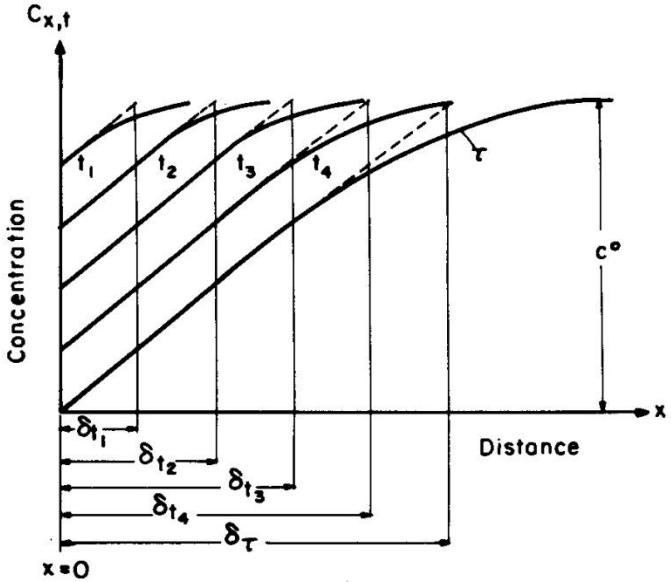
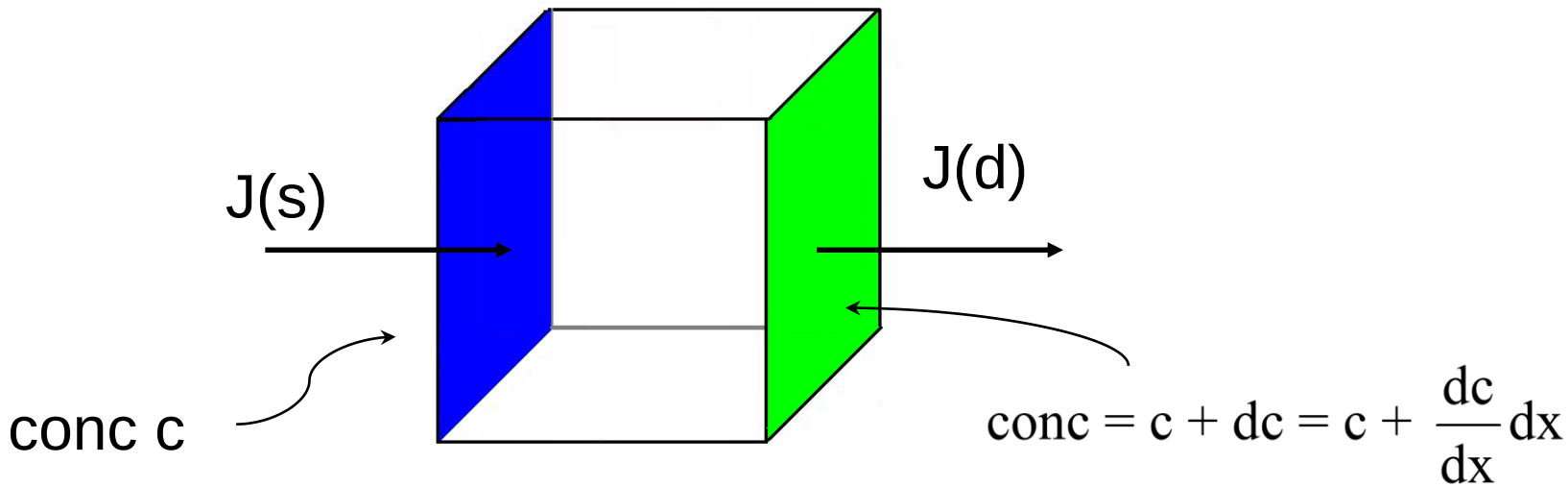


Fig. 9.30. When diffusion is not disturbed by convection, it can be shown that the diffusion-layer thickness δ varies with the square root of time.

parallelepipedo di area unitaria e larghezza dx



$$J(s) = -D\left(\frac{dc_i}{dx}\right)$$

$$J(d) = -D\frac{d}{dx}(c + \frac{dc}{dx}dx) = -D\frac{dc}{dx} \; -D\frac{d^2c}{dx^2}dx$$

$$J(s) - J(d) = D\;\frac{d^2c}{dx^2}dx$$

variazione di flusso

$$J(s) - J(d) = D \frac{d^2c}{dx^2} dx$$

la variazione nello spazio dx avviene in un tempo dt

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}}$$

di solito si omette di scrivere T e p costanti

II legge di Fick

equazione differenziale a derivate parziali

Ponenedo le condizioni al contorno si risolvono i problemi di diffusione

Relazione di Einstein tra coefficiente di diffusione e mobilità

Bockris pag 371

La diffusione è causata dal moto disordinato degli ioni in soluzione, mentre la migrazione in un campo elettrico E è un processo direzionale che si sovrappone al random walk

movimento caotico — relazione di Einstein — movimento direzionato

$$u_{convenzionale} = \frac{v_d}{E}$$

$$u_{assoluta} = \frac{v_d}{F}$$

$$F = z_i e_0 E \longrightarrow u_{conv} = u_{ass}\, z_i e_0$$

senza dimostrazione

$$D = u_{ass}\, kT$$

$$D_{\pm} = u_{\pm}\, kT$$

relazione di Stokes-Einstein

significato di B in $J = BF_D$

$$\begin{cases} D = BRT \\ D = u_{ass}\, kT \end{cases} \longrightarrow \quad BRT = u_{ass}\, kT$$

$$B = \frac{u_{ass} kT}{RT} = \frac{u_{ass}}{N_A}$$

$$\downarrow$$

il coeff. B dipende da u_{ass}

Relazione tra coefficiente di diffusione e viscosità

Uno ione che diffonde in soluzione può essere paragonato ad una sfera che si muove in un fluido viscoso.

La forza agente su una sfera di questo tipo è data, in certe condizioni, dalla legge di Stokes

$$F_V = 6\pi\eta a v \quad (v = \text{velocità})$$

Sullo ione agiscono

a) la forza diffusiva

b) la forza frenante dovuta alla viscosità del solvente

la v diventa costante quando $F_D = F_V$

$$F_D = -\frac{d\mu}{dx}$$

$$F_V = 6\pi\eta a v$$

$$F_D = F_V$$

$u_{ass} = v$ se $F = 1$

u_{ass} di uno ione è definita come la velocità di drift sotto l'azione di una forza unitaria

$$u_{ass} = \frac{1}{6\pi a\eta}$$

$$u_{con} = \frac{z_i e_0}{6\pi a\eta}$$

u dipende da:

1) carica dello ione

2) viscosità

3) raggio idrodinamico

Equazione di Nernst-Einstein

dalla $\Lambda = F(u^{+}_{con} + u^{-}_{con})$

$$\downarrow$$

$$\Lambda = z_i e_0 F(u^{+}_{ass} + u^{-}_{ass})$$

Dalla relaz. di Stokes-Einstein $D = u_{ass}\, kT$

$$\downarrow$$

$$u^{+}_{ass} = \frac{D^{+}}{kT} \quad e \quad u^{-}_{ass} = \frac{D^{-}}{kT}$$

$$\begin{cases} \Lambda = \dfrac{ze_0F}{kT}(D^+ + D^-) \quad (1) \\ k = \dfrac{R}{N_A} \end{cases}$$

Nernst-Einstein

$$\Lambda = \frac{zF^2}{RT}(D^+ + D^-)$$

Nernst-Einstein + comune

si può calcolare la Λ dalla misura dei **D** individuali

regola di Walden

dalla Stokes-Einsten

$$\frac{u_{ass}}{D} = \frac{1}{kT}$$

dalla Nernst-Einstein

$$\Lambda = \frac{zF^2}{RT}(D^+ + D^-)$$

$$\Lambda\eta = \frac{ze_0F}{6\pi a} = \frac{\text{costante}}{a}$$

se a = cost nei vari solventi ---> $\Lambda\eta = \text{cost}$

valori di $\Lambda\eta$ per KI in vari solventi organici a 25 °C

acetonitrile	0.684
acetone	0.586
MeOH	0.627
EtOH	0.560
nitrometano	0.758

valori simili in solventi simili:

---> stesso valore di a

valori di $\Lambda\eta$ per NaCl in vari solventi a 25 °C

H_2O	1.131
MeOH	0.529
EtOH	0.466

valori molto diversi in H_2O:

---> diverso valore di **a**

Stimare i valori di D, λ^0 e raggio idrodinamico per lo ione SO_4^{2-},

se $u_{conv} = 8.29 \times 10^{-8}\ m^2 s^{-1} V^{-1}$ $\eta = 8.91 \times 10^{-4}\ kg\ m^{-1}\ s^{-1}$

$D = u_{ass}\ kT$ relazione Stokes-Einstein

$u_{conv} = u_{ass}\ z_i e_0$

$$D = \frac{u_{conv} RT}{zF} = 1.1 \times 10^{-9} m^2 s^{-1}$$

$\lambda = zuF = 16\ mS\ m^2\ mol^{-1}$

$$\begin{cases} f = 6\pi\eta a \\ D = \dfrac{kT}{f} \end{cases} \qquad a = \frac{kT}{6\pi\eta D} = 220\ \text{Å}$$

da diffrattometria in cristallo 144 Å ---> dato plausibile con piccolo grado di solvatazione