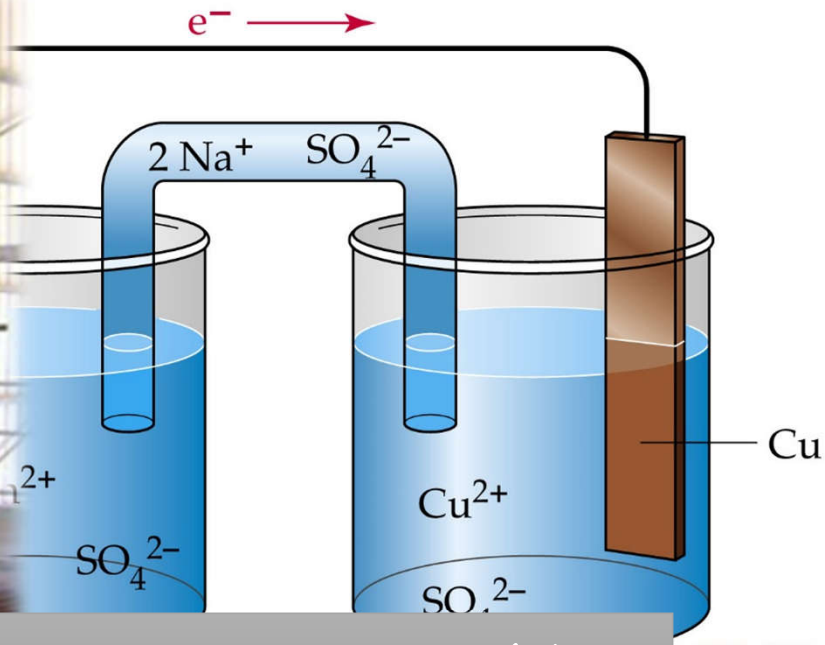


الکتروشیمی در فرآوری مواد معدنی

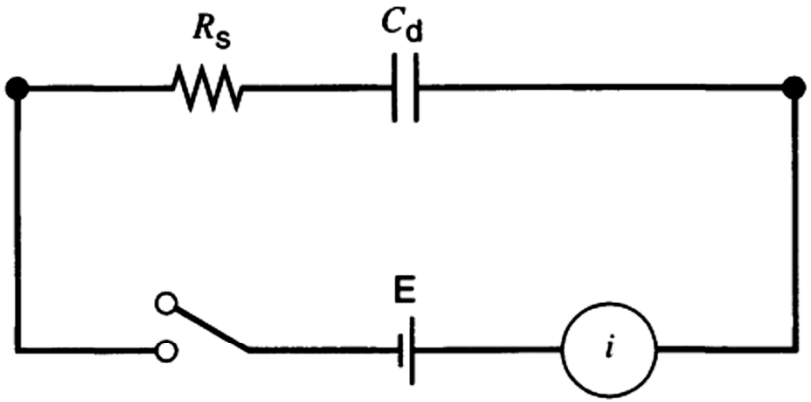
آزمایش پتانسیل پلکانی
جلسه سیزدهم

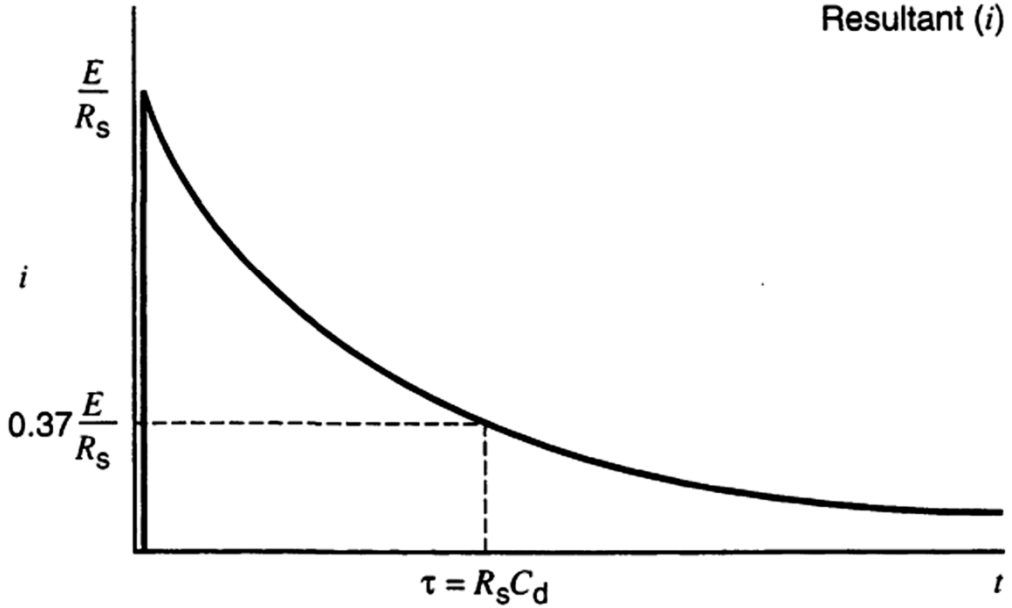
واکنشهای کنترل شونده با انتقال جرم

- اکنون، با در نظر گرفتن قوانین فیک، رابطه جریان–غلظت–زمان را برای حالات خاص بدست می آوریم:

۱. آزمایش پتانسیل پلکانی (Potential-step)
۲. آزمایش پتانسیل جاروبی (Potential-sweep)

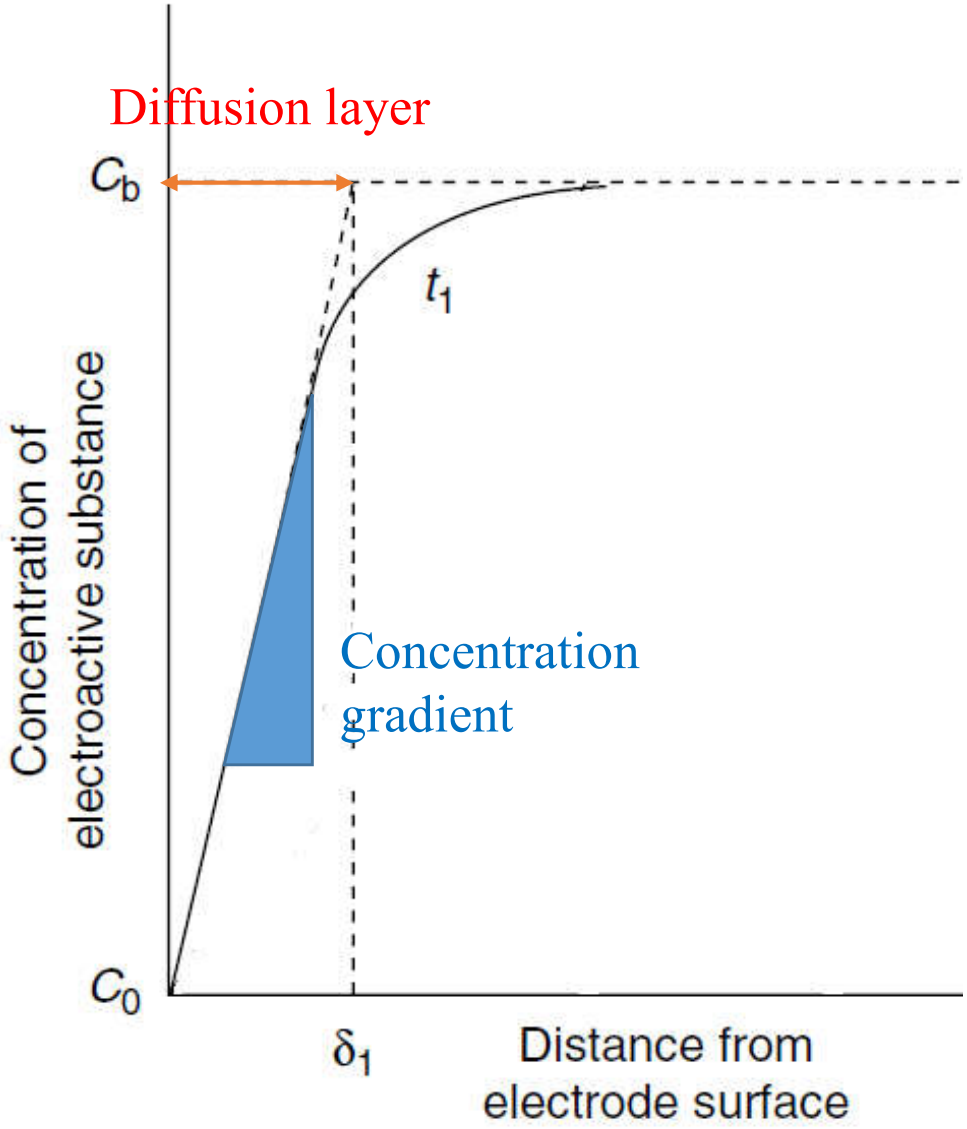
آزمایش پتانسیل پلکانی (Potential-step)





ثابت زمانی

آزمایش پتانسیل پلکانی

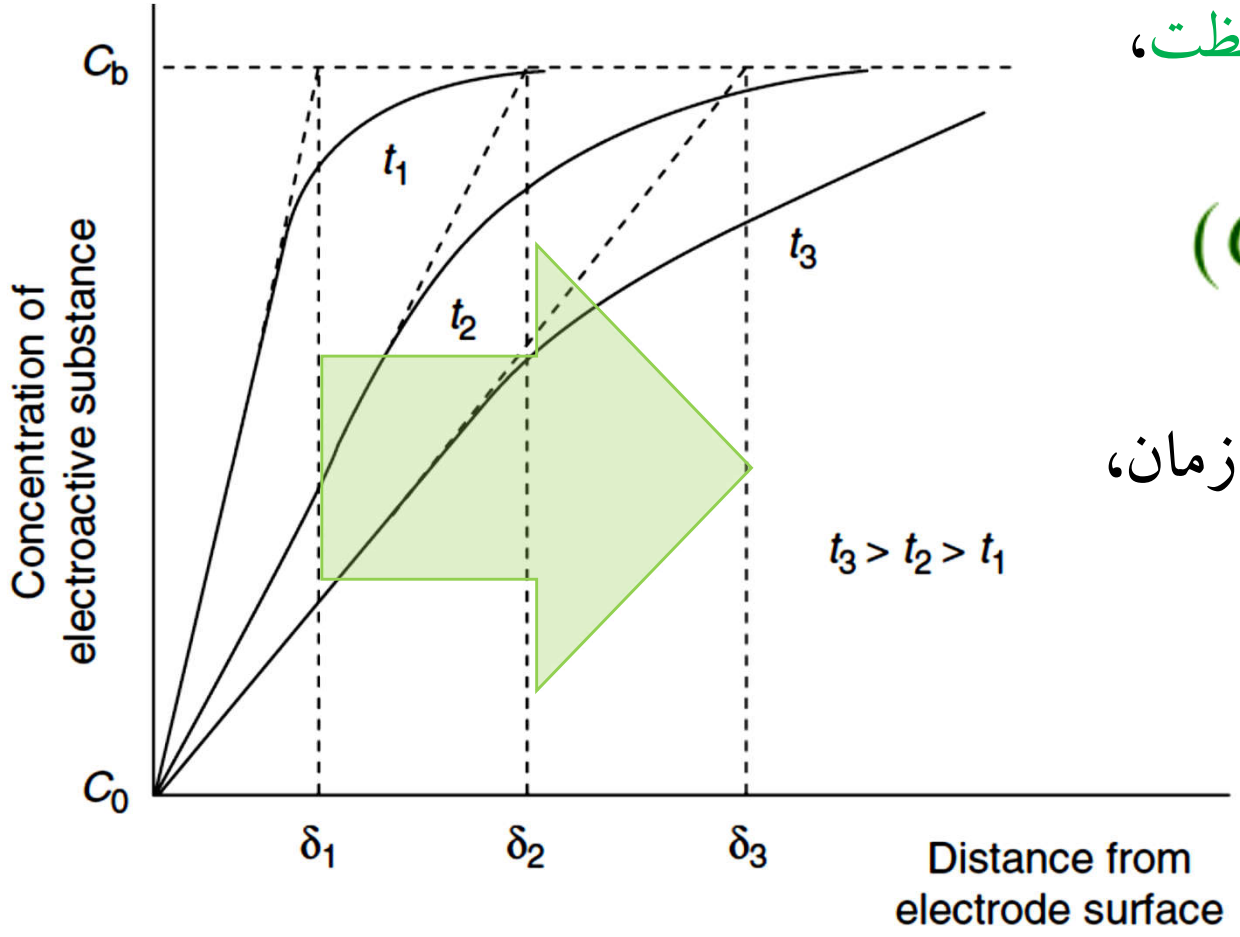


- فرض می کنیم که گونه اکسیدی O قرار است به گونه R احیا شود.
- در این حالت، قانون اول فیک در محاسبه جریان به ما کمک می کند.

$$J(x,t) = -D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

$$i = nFAD\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

آزمایش پتانسیل پلکانی



لیکن، با برقراری یک پتانسیل ثابت، به علت کاهش تدریجی گرادیان غلظت،

$$(C_O(b,t) - C_O(0,t))/\delta$$

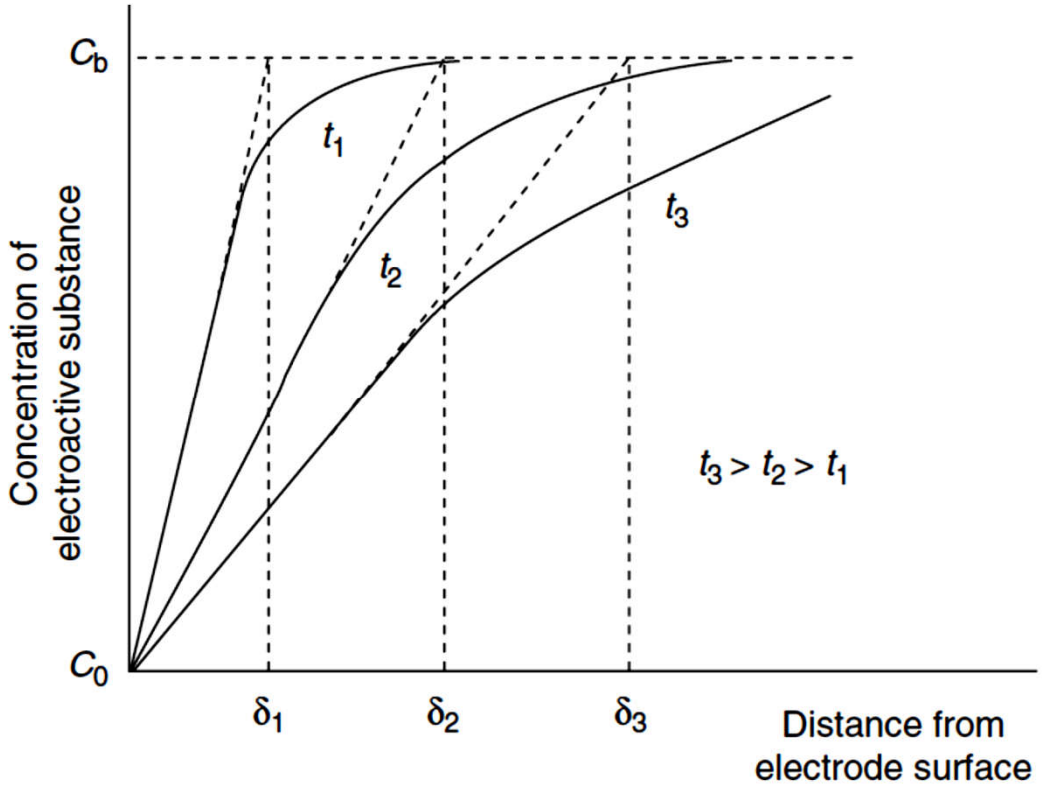
نرخ انتقال جرم در طول زمان، کاهش می یابد.

$$i = -nFAJ$$

آزمایش پتانسیل پلکانی

- تغییرات غلظت با زمان (استفاده از قانون دوم فیک)

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}$$



شرایط مرزی:

$$\begin{cases} t = 0 \\ C_O(x,0) = C_O(b) \end{cases}$$

$$\begin{cases} t > 0 \\ C_O(0,t) = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} x \to \infty \\ C_O(x,t) \to C_O(b) \end{cases}$$

آزمایش پتانسیل پلکانی

- با استفاده از شرایط مرزی و تبدیل لاپلاس، رابطه دیفرانسیلی فیک به صورت زیر حل می شود:

$$C_O(x,t) = C_O(b)\left\{1 - \mathrm{erf}\left[x/(4D_O t)^{1/2}\right]\right\}$$

- تابع خطا (Error function):

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2}\, dt.$$

آزمایش پتانسیل پلکانی

$$\begin{cases} C_O(x,t) = C_O(b)\left\{1 - \mathrm{erf}\left[x/(4D_O t)^{1/2}\right]\right\} \\ i = nFAD\dfrac{\partial C(x,t)}{\partial x} \end{cases}$$

- بنابراین، برای استفاده از قانون اول فیک در محاسبه جریان، باید از رابطه اول، نسبت به متغیر مکان (x) مشتق بگیریم.

آزمایش پتانسیل پلکانی

- با مشتق گیری از رابطه حاصل برحسب فاصله، گرادیان غلظت بدست می آید:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = C_O(b) \Big/ (\pi D_O t)^{1/2}$$

- اگر رابطه فوق را در معادله جریان الکتریکی جایگزین کنیم،

$$i = nFAD\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

آزمایش پتانسیل پلکانی

- رابطه معروف کوترل (Cottrell equation) بدست می آید:

$$i(t) = nFAD_{\mathrm{O}} C_{\mathrm{O}}(\mathrm{b}) / (\pi D_{\mathrm{O}} t)^{1/2}$$

- طبق این رابطه، با گذشت زمان و افزایش ضخامت لایه دیفیوژن، جریان حاصل از واکنش الکتروشیمیایی در یک پتانسیل معین، کاهش می یابد.

- این کاهش، با جذر زمان متناسب است.