

Analisa Dinamika Difusi Ionik*

Miftachul Hadi

Applied Mathematics for Biophysics Group
Physics Research Centre, Indonesian Institute of Sciences (LIPI)
Kompleks Puspiptek, Serpong, Tangerang 15314, Banten, Indonesia
E-mail: itpm.indonesia@gmail.com

Abstract

Dibahas secara ringkas transfer massa, hukum Nernst-Planck, pandangan mikroskopik difusi, hukum difusi Fick. Sebagian besar bahan diambil dan merupakan penjabaran yang lebih detil dari Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamental and Applications*, John Wiley and Sons, 1980.

1 Pendahuluan

Elektrokimia adalah cabang dari ilmu kimia yang mempelajari *reaksi* yang terjadi pada *antarmuka* (*interface*) dari *konduktor elektronik* (*elektroda* yang tersusun dari metal atau semikonduktor, mencangkup grafit) dan *konduktor ionik* (*elektrolit*) [1].

2 Sel Elektrokimia dan Reaksi

Berikut, ditinjau faktor-faktor dan proses-proses yang mempengaruhi *transpor muatan* melintasi antarmuka antara fase-fase kimia. Hampir selalu, satu dari dua fase berkontribusi terhadap antarmuka yakni, *elektrolit*, yang merupakan fase dimana muatan dibawa oleh perpindahan ion-ion. Fase kedua pada batas mungkin elektrolit lain, atau mungkin *elektroda*, yakni fase melalui mana muatan dibawa oleh perpindahan elektron. *Sel-sel elektrokimia* didefinisikan sebagai dua elektroda yang terpisah oleh paling sedikit satu fase elektrolit.

3 Transfer Massa Reaksi Terkendali

3.1 Cara Transfer Massa

Reaksi elektroda paling sederhana adalah dimana kinetika seluruh transfer elektron dan reaksi kimia terkait adalah sangat cepat dibandingkan dengan proses transfer massa.

*Publikasi di <http://blog.sivitas.lipi.go.id/mift001>, 2006.

Dalam kondisi ini, reaksi-reaksi kimia biasanya dapat diperlakukan dalam cara yang secara khusus sederhana. Jika untuk contoh, proses elektroda mencangkup hanya kinetika transfer muatan heterogen cepat dan bergerak, reaksi homogen reversibel, kita akan menemukan bahwa (a) reaksi homogen dapat dianggap pada kesetimbangan dan (b) *konsentrasi permukaan* jenis tercangkup di dalam proses faraday terkait potensial elektroda dengan persamaan bentuk Nernst. Laju total reaksi elektroda, v , dibangun secara total oleh laju, v_{mt} , dimana jenis elektroaktif dibawa menuju permukaan oleh transfer massa. Oleh karena itu, dari persamaan (??)

$$v = v_{mt} = i/nFA. \quad (1)$$

Jadi, reaksi elektroda seringkali disebut *reversibel* atau *nernstian* karena reaksi kimia memenuhi hubungan termodinamika.

Transfer massa, yakni, perpindahan material dari satu lokasi dalam larutan menuju lokasi lain, muncul akibat perbedaan potensial listrik atau kimia pada dua lokasi tersebut, atau perpindahan elemen volume larutan. Cara transfer massa adalah:

- (1) *Migrasi*. Perpindahan benda bermuatan akibat pengaruh medan listrik (*gradien potensial listrik*).
- (2) *Difusi*. Perpindahan jenis akibat pengaruh *gradien potensial kimia* (yakni, *gradien konsentrasi*).
- (3) *Konveksi*. Gerakan atau transpor hidrodinamika. Pada umumnya aliran fluida terjadi karena konveksi natural (konveksi yang disebabkan oleh *gradien kerapatan*) dan konveksi terpaksa, dan mungkin dicirikan oleh daerah stagnan, aliran laminar, dan aliran turbulensi.

3.2 Hukum Nernst-Planck

Transfer massa menuju elektroda dinyatakan oleh *persamaan Nernst-Planck*, ditulis untuk transfer massa satu-dimensi sepanjang sumbu x sebagai

$$J_i(x) = \underbrace{-D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x}}_{\text{difusi}} - \underbrace{\frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}}_{\text{migrasi}} + \underbrace{C_i v(x)}_{\text{konveksi}} \quad (2)$$

dimana $J_i(x)$ adalah *fluks jenis i* ($\text{mol sec}^{-1}\text{cm}^{-2}$) pada jarak x dari permukaan, D_i adalah *koefisien difusi* (cm^2/sec), $\partial C_i(x)/\partial x$ adalah *gradien konsentrasi* pada jarak x , $\partial \phi(x)/\partial x$ adalah *gradien potensial listrik*, z_i adalah *muatan jenis i* , C_i adalah *konsentrasi jenis i* , dan $v(x)$ adalah *kecepatan* (cm/sec) elemen volume larutan yang bergerak sepanjang sumbu. Tiga suku pada sisi sebelah kanan mewakili kontribusi dari difusi, migrasi, dan konveksi, berturut-turut, terhadap fluks [2].

3.3 Perlakuan Semi Empirik Transfer Massa Keadaan Tetap

Tinjau reduksi jenis O pada katoda:



Dalam ketiadaan migrasi laju transfer massa sebanding dengan gradien konsentrasi pada permukaan elektroda (dimana kecepatan larutan diasumsikan nol):

$$v_{mt} \propto \left(\frac{\partial C_0(x)}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4)$$

dimana x adalah jarak dari permukaan elektroda. Hal ini diaproksimasi dengan relasi,

$$v_{mt} = m_0[C_0^* - C_0(x=0)] \quad (5)$$

dimana C_0^* adalah konsentrasi O dalam larutan bulk (jauh dari elektroda) dan $C_0(x=0)$ adalah konsentrasi pada permukaan elektroda. Konstanta kesebandingan, m_0 , disebut *koefisien transfer massa*; ini memiliki satuan sentimeter per sekon (yang mana adalah konstanta laju reaksi heterogen orde pertama). Satuan ini mengikuti dari v dan C_0 , tetapi dapat juga ditinjau sebagai aliran volume per sekon per satuan luas ($\text{cm}^3 \text{ sekon}^{-1} \text{ cm}^{-2}$). Jadi dari persamaan (??) dan (??), ambil arus reduksi sebagai positif, [yakni i adalah positif ketika $C_0^* > C_0(x=0)$], kita peroleh

$$\frac{i}{nFA} = m_0[C_0^* - C_0(x=0)]. \quad (6)$$

Dalam kondisi reaksi katoda total, R dihasilkan pada permukaan elektroda, sehingga $C_R(x=0) > C_R^*$ (dimana C_R^* adalah konsentrasi bulk dari R). Oleh karena itu, dengan konvensi arus katoda menjadi positif,

$$\frac{i}{nFA} = m_R[C_R(x=0) - C_R^*] \quad (7)$$

atau untuk kasus khusus ketika $C_R^* = 0$ (tak ada R dalam larutan bulk),

$$\frac{i}{nFA} = m_R C_R(x=0) \quad (8)$$

Nilai $C_0(x=0)$ dan $C_R(x=0)$ adalah fungsi potensial elektroda, E . Laju transfer massa terbesar dari O terjadi ketika $C_0(x=0) = 0$ (atau lebih tepatnya, ketika $C_0(x=0) \ll C_0^*$, sehingga $C_0^* - C_0(x=0) \cong C_0^*$). Nilai arus dalam kondisi ini disebut *arus terbatas*, i , dimana

$$i_l = nFAm_0C_0^* \quad (9)$$

4 Transfer Massa Migrasi dan Difusi

4.1 Penurunan Persamaan Transfer Massa Umum

Transfer massa dalam larutan terjadi karena *gradien potensial elektrokimia* $\bar{\mu}$ (yakni, dengan difusi dan migrasi) dan konveksi. Tinjau bagian larutan, untuk jenis tertentu j pada dua titik dalam larutan, r dan s (jarak tak hingga kecil satu sama lain), dimana $\bar{\mu}_j(r) \neq \bar{\mu}_j(s)$. Perbedaan $\bar{\mu}_j$ terhadap jarak (atau gradien potensial elektrokimia) dapat muncul karena perbedaan konsentrasi (atau aktivitas) jenis j pada r dan s (gradien konsentrasi) atau karena perbedaan ϕ pada r dan s (medan listrik atau gradien potensial listrik). Secara umum, *fluks jenis j* terjadi untuk mengurangi perbedaan $\bar{\mu}_j$ ini. *Fluks*, \mathbf{J}_j ($\text{mol sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$), sebanding dengan gradien, **grad** atau ∇ , dari $\bar{\mu}_j$:

$$\mathbf{J}_j \propto \mathbf{grad} \bar{\mu}_j \text{ atau } \nabla \bar{\mu}_j \quad (10)$$

dimana \mathbf{grad} atau ∇ adalah operator vektor. Untuk transfer massa (satu dimensi) linier $\nabla = i(\partial/\partial x)$ (dimana i adalah vektor satuan sepanjang sumbu dan x adalah jarak), dan untuk transfer massa tegak lurus

$$\nabla = i \frac{\partial}{\partial x} + j \frac{\partial}{\partial y} + k \frac{\partial}{\partial z} \quad (11)$$

Ketika konstanta kesebandingan ditambahkan ke (10), kita memperoleh

$$\mathbf{J}_j = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \nabla \bar{\mu}_j \quad (12)$$

atau untuk *transfer massa linier*,

$$J_j(x) = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial x} \quad (13)$$

Tanda minus dalam (12) muncul karena arah fluks berlawanan dengan arah kenaikan $\bar{\mu}_j$. Jika, dalam tambahan terhadap gradien $\bar{\mu}$ ini, larutan berpindah sehingga elemen larutan [dengan j pada konsentrasi $C_j(s)$] berpindah dari s dengan kecepatan, \mathbf{v} , suku tambahan ditambahkan ke persamaan fluks, (12), menghasilkan

$$\mathbf{J}_j = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \nabla \bar{\mu}_j + C_j \mathbf{v} \quad (14)$$

atau untuk tranfer massa linier, (116), menjadi

$$J_j(x) = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \left(\frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial x} \right) + C_j v(x). \quad (15)$$

Untuk $a_j \cong C_j$, kita memperoleh *persamaan Nernst-Planck*, yang dapat ditulis sebagai

$$J_j(x) = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \left[\frac{\partial}{\partial x} (RT \ln C_j) + \frac{\partial}{\partial x} (z_j F \phi) \right] + C_j v(x) \quad (16)$$

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x) \quad (17)$$

atau secara umum

$$\mathbf{J}_j(x) = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j \mathbf{v} \quad (18)$$

Dalam bagian ini kita memperhatikan sistem dimana konveksi ditiadakan. Dalam kondisi ini, yakni, dalam larutan diam atau tak bergerak (*unstirred*) dengan ketiadaan gradien kerapatan, kecepatan larutan \mathbf{v} adalah nol, dan persamaan fluks umum untuk jenis j , (121), menjadi

$$\mathbf{J}_j(x) = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi \quad (19)$$

Untuk transfer massa linier (122) diberikan oleh

$$J_j(x) = - \underbrace{D_j \left(\frac{\partial C_j(x)}{\partial x} \right)}_{\text{difusi}} - \underbrace{\frac{z_j F}{RT} D_j C_j \left(\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \right)}_{\text{migrasi}} \quad (20)$$

dimana suku-suku pada sisi sebelah kanan (123) mewakili kontribusi difusi dan migrasi, secara berturut-turut, terhadap transfer massa total. *Jika jenis j diubah, maka fluks J_j ekuivalen dengan rapat arus.*

Tinjau sistem aliran massa linier dengan luas penampang A normal terhadap sumbu aliran massa. Maka J_j ($\text{mol sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) sama dengan $-i_j/z_j F A$ ($\text{C/sec per } (\text{C mol}^{-1} \text{ cm}^2)$), dimana i_j adalah komponen arus pada sembarang nilai x yang muncul dari aliran jenis j . Persamaan (123) kemudian dapat ditulis:

$$-J_j = \frac{i_j}{z_j F A} = \frac{i_{d,j}}{z_j F A} + \frac{i_{m,j}}{z_j F A} \quad (21)$$

dengan

$$\frac{i_{d,j}}{z_j F A} = D_j \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (22)$$

$$\frac{i_{m,j}}{z_j F A} = \frac{z_j F D_j}{RT} C_j \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (23)$$

dimana $i_{d,j}$ dan $i_{m,j}$ adalah arus difusi dan arus migrasi dari jenis j , berturut-turut. Faktor $|z_j| F D_j / RT$ adalah *mobilitas* u_j , sehingga

$$\frac{i_{m,j}}{|z_j| F A} = u_j C_j \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (24)$$

Pada sembarang lokasi dalam larutan selama elektrolisis, arus total i terdiri dari kontribusi arus seluruh jenis, yakni

$$i = \sum_j i_j \quad (25)$$

dan arus untuk tiap-tiap jenis terdiri dari komponen difusi akibat gradien konsentrasi dan komponen migrasi akibat gradien potensial listrik.

4.2 Migrasi

Kontribusi relatif dari difusi dan migrasi terhadap fluks jenis (dan fluks jenis tersebut terhadap arus total) berbeda pada waktu yang diberikan untuk lokasi yang berbeda dalam larutan. Di dekat elektroda, substansi elektroaktif, secara umum, dipindahkan oleh kedua proses. Fluks dari substansi ini pada permukaan elektroda mengendalikan laju reaksi, oleh karena itu arus faraday mengalir dalam rangkaian eksternal. Arus tersebut dapat dipisahkan menjadi arus difusi dan arus migrasi yang merupakan komponen difusi dan migrasi terhadap fluks jenis elektroaktif pada permukaan:

$$i = i_d + i_m \quad (26)$$

Catat, i_m dan i_d mungkin dalam arah yang sama atau berlawanan, bergantung pada arah medan listrik dan muatan jenis elektroaktif. Contoh tiga reduksi: muatan positif,

muatan negatif dan substansi tak bermuatan. Komponen migrasi akan selalu dalam arah yang sama dengan i_d untuk jenis kation yang bereaksi pada katoda dan untuk jenis anion yang bereaksi pada anoda. Arus migrasi akan berlawanan arah dengan arus difusi ketika anion direduksi pada katoda dan ketika kation dioksidasi pada anoda.

Untuk banyak studi elektrokimia dari sistem kimia, perlakuan matematis disederhanakan jika komponen migrasi terhadap fluks dari substansi elektroaktif dapat diabaikan.

Dalam larutan *bulk* (menjauh dari elektroda), gradien konsentrasi pada umumnya kecil, dan arus total utamanya diangkut oleh migrasi. Seluruh jenis muatan berkontribusi. Untuk jenis j dalam daerah *bulk* dari sistem transfer massa linier yang memiliki luas penampang A , $i_j = i_{m,j}$, atau,

$$i_j = |z_j|FAu_jC_j \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (27)$$

Untuk *medan listrik linier*,

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\Delta E}{l} \quad (28)$$

dimana $\Delta E/l$ adalah gradien potensial listrik (V/cm), akibat perubahan potensial listrik ΔE sepanjang jarak l . Jadi,

$$i_j = \frac{|z_j|FAu_jC_j\Delta E}{l}. \quad (29)$$

Arus total dalam larutan *bulk*, dari (129), diberikan oleh

$$i = \sum_j i_j = \frac{FA\Delta E}{l} \sum_j |z_j|u_jC_j. \quad (30)$$

Konduktansi larutan, $L(\Omega^{-1})$, yang merupakan kebalikan tahanan, $R(\Omega)$, diberikan oleh $i/\Delta E$ (Hukum Ohm), sehingga

$$L = \frac{1}{R} = \frac{i}{\Delta E} = \frac{FA}{l} \sum_j |z_j|u_jC_j = \frac{A}{l}\kappa \quad (31)$$

dimana κ , *konduktivitas* ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), adalah

$$\kappa = F \sum_j |z_j|u_jC_j \quad (32)$$

Dengan cara yang sama, kita dapat menuliskan persamaan untuk *tahanan larutan*, dalam bentuk ρ , *resistivitas* ($\Omega - \text{cm}$), dimana $\rho = 1/\kappa$:

$$R = \frac{\rho l}{A}. \quad (33)$$

Jadi, di dalam larutan *bulk*, arus diangkut oleh perpindahan ion, masing-masing berkontribusi terhadap arus total i sejumlah i_j yang diberikan oleh persamaan (133). Fraksi arus total yang j ion bawa adalah t_j , *bilangan perpindahan j* , diberikan oleh

$$t_j = \frac{i_j}{i} = \frac{|z_j|u_jC_j}{\sum_k |z_k|u_kC_k} = \frac{|z_j|C_j\lambda_j}{\sum_k |z_k|C_k\lambda_k} \quad (34)$$

5 Pandangan Mikroskopik Difusi: Model Sumber Diskotinyu

Difusi, yang secara normal mengacu pada homogenitas campuran, terjadi melalui proses "gerak acak". Gambaran sederhana dari proses ini dapat diperoleh dengan meninjau gerak acak satu dimensi. Tinjau sebuah molekul yang terkendala dalam lintasan satu dimensi, dan, dibufet dengan molekul pelarut yang mengalami gerak Brownian, bergerak setapak-setapak dengan panjang l , satu tapak dibuat per satuan waktu, τ . Kita dapat menanyakan, "Kemana molekul akan pergi setelah waktu, t ?" Kita hanya dapat menjawab pertanyaan ini dengan memberi kemungkinan keberadaan molekul pada lokasi yang berbeda pada t . Kemungkinan lain, kita dapat membayangkan sejumlah besar molekul terkonsentrasi dalam satu garis pada $t = 0$, dan menanyakan bentuk distribusi molekul yang akan terjadi pada waktu t .

Distribusi mengikuti distribusi probabilitas biasa. Jadi pada waktu τ , distribusi sama seperti molekul pada $+l$ dan $-l$; dan pada waktu 2τ probabilitas relatif pada $+2l$, 0 , dan $-2l$, adalah 1,2, dan 1, berturut-turut, dst. Pernyataan umum untuk probabilitas, $P(m, r)$, yakni molekul pada lokasi yang diberikan setelah satuan waktu m ($m = t/\tau$) dinyatakan oleh *koefisien binomial*

$$P(m, r) = \frac{m!}{r!(m-r)!} \left(\frac{1}{2}\right)^m \quad (35)$$

dimana himpunan lokasi didefinisikan oleh $x = (-m + 2r)l$ dengan $r = 0, 1, \dots, m$. Rata-rata kuadrat perpindahan molekul, $\overline{\Delta^2}$, dapat dihitung dengan menjumlahkan kuadrat perpindahan dan membagi dengan jumlah total kemungkinan (2^m). Kuadrat perpindahan digunakan, hanya ketika kita memperoleh deviasi standar dalam statistik, karena perpindahan mungkin menuju dua arah positif dan negatif, dan jumlah perpindahan selalu nol. Secara umum $\overline{\Delta^2}$ diberikan oleh

$$\overline{\Delta^2} = ml^2 = \frac{t}{\tau} l^2 = 2Dt \quad (36)$$

dimana D , koefisien difusi, $l^2/2\tau$, adalah konstanta eksperimen terkait dengan ukuran langkah dan frekuensi langkah. Koefisien difusi memiliki dimensi panjang²/waktu, atau, dalam studi elektrokimia, biasanya cm^2/s . Akar rata-rata kuadrat perpindahan molekul pada waktu t adalah

$$\overline{\Delta} = \sqrt{2Dt} \quad (37)$$

Persamaan ini memberikan aturan ringkas ibu jari untuk memperkirakan ketebalan lapisan difusi (yakni, seberapa jauh molekul bergerak, rata-rata, dari elektroda dalam waktu tertentu).

Ketika $m \rightarrow \infty$, bentuk kontinyu persamaan (35) dapat diberikan. Sebagai contoh, untuk N_0 molekul berlokasi pada titik asal pada $t = 0$, kurva Gaussian akan mendeskripsikan distribusi pada beberapa t waktu berikutnya. Jumlah molekul $N(x, t)$ dalam batas lebar Δx berpusat pada posisi x adalah

$$\frac{N(x, t)}{N_0} = \frac{\Delta x}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right). \quad (38)$$

6 Hukum Difusi Fick

Hukum Fick dapat ditulis sebagai persamaan diferensial yang mendeskripsikan fluks substansi dan konsentrasinya sebagai fungsi waktu dan posisi. Tinjau kasus difusi (satu dimensi) linier. *Fluks substansi O* pada lokasi yang diberikan x pada waktu t , ditulis sebagai $J_0(x, t)$, yakni laju transfer massa netto dari O dalam satuan jumlah per satuan waktu per satuan luas (misal, mol sec⁻¹cm⁻²). Jadi $J_0(x, t)$ mewakili jumlah molekul dari O yang melewati lokasi yang diberikan per detik per cm² luas normal terhadap sumbu difusi. *Hukum pertama Fick menyatakan bahwa fluks sebanding dengan gradien konsentrasi, $\partial C_0/\partial x$:*

$$-J_0(x, t) = D_0 \frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x}. \quad (39)$$

Persamaan ini dapat diturunkan dari model mikroskopik sebagai berikut. Tinjau lokasi x , dan asumsikan $N_0(x)$ adalah molekul yang menuju sebelah kiri x dan $N_0(x + \Delta x)$ adalah molekul yang menuju sebelah kanan x pada waktu t . Selama pertambahan waktu Δt , dengan proses gerak acak, separuh dari molekul-molekul ini berpindah Δx dalam kedua arah, sehingga fluks netto melalui luas S pada x diberikan oleh perbedaan antara jumlah molekul yang berpindah dari kiri menuju kanan dan yang berpindah dari kanan menuju kiri:

$$J_0(x, t) = \frac{1}{A} \frac{\frac{N_0(x)}{2} - \frac{N_0(x+\Delta x)}{2}}{\Delta t}. \quad (40)$$

Dengan mengalikan persamaan (40) dengan $\Delta x^2/\Delta x^2$ dan mencatat bahwa konsentrasi O diberikan oleh $C_0 = N_0/A\Delta x$, kita menurunkan dari persamaan (40)

$$-J_0(x, t) = \frac{\Delta x^2}{2\Delta t} \frac{C_0(x + \Delta x) - C_0(x)}{\Delta x}. \quad (41)$$

Dari definisi koefisien difusi, (36) $D_0 = \Delta x^2/2\Delta t$, dan ijinikan Δx dan Δt mendekati nol, kita peroleh (39).

Hukum kedua Fick berkaitan dengan perubahan konsentrasi O terhadap waktu:

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial t} = D_0 \left(\frac{\partial^2 C_0(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad (42)$$

Persamaan ini diturunkan dari hukum pertama sebagai berikut. *Perubahan konsentrasi pada lokasi x diberikan oleh perbedaan antara fluks masuk dan fluks keluar dari lebar elemen dx .*

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial t} = \frac{J(x, t) - J(x + dx, t)}{dx}. \quad (43)$$

Persamaan (43) secara dimensi sama dengan persamaan (41). Catat, J/dx memiliki dimensi (mol sec⁻¹cm⁻²)/cm atau perubahan konsentrasi per satuan waktu. Fluks pada $x + dx$ dapat diberikan dalam bentuk demikian pada x oleh persamaan umum

$$J(x + dx, t) = J(x, t) + \frac{\partial J(x, t)}{\partial x} dx \quad (44)$$

Akan tetapi, dari persamaan (39) kita peroleh

$$-\frac{\partial J(x,t)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} D_0 \frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x}. \quad (45)$$

Kombinasi persamaan (43) hingga (45) menghasilkan

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \right) \left[D_0 \left(\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} \right) \right]. \quad (46)$$

Ketika D_0 bukan fungsi dari x , diperoleh (42). Kita akan memiliki banyak kesempatan untuk menyelesaikan (42) dalam variasi kondisi batas. Solusi persamaan ini menghasilkan profil konsentrasi, $C_0(x,t)$, sementara fluks pada permukaan elektroda menghasilkan arus.

Formulasi umum hukum kedua Fick, untuk sembarang geometri, adalah

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} = D_0 \nabla^2 C_0 \quad (47)$$

dimana ∇^2 adalah *operator Laplacian*. Untuk soal yang mencangkup elektroda sferis, semisal menggantung elektroda drop merkuri, *bentuk sferis dari persamaan difusi* harus digunakan

$$\frac{\partial C_0(r,t)}{\partial t} = D_0 \left(\frac{\partial^2 C_0(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_0(r,t)}{\partial r} \right). \quad (48)$$

Perbedaan antara persamaan linier dan sferis muncul karena difusi sferis berlangsung melalui kenaikan luas ketika r meningkat.

Jika O mewakili substansi elektroaktif yang mengalami reaksi elektroda



(asumsikan, tak ada reaksi elektroda lain yang terjadi), *rapat arus*, i/A , dihubungkan dengan fluks O pada permukaan elektroda ($x = 0$), $J_0(0,t)$, oleh persamaan

$$-J_0(0,t) = \frac{i}{nFA} = D_0 \left[\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (50)$$

karena jumlah total elektron yang dipindahkan pada elektroda dalam satuan waktu harus sebanding dengan kuantitas O yang mencapai elektroda dalam perioda waktu tersebut.

Jika beberapa jenis elektroaktif berada dalam larutan, maka arus dihubungkan dengan jumlah fluks dari seluruh elektroaktif ini pada permukaan elektroda. Jadi untuk jenis tereduksi q ,

$$\frac{i}{FA} = - \sum_{k=1}^a n_k J_k(0,t) = \sum_{k=1}^a n_k D_k \left[\frac{\partial C_k(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0}. \quad (51)$$

7 Rangkaian Ekuivalen Sel

Dalam makna umum, sel elektrokimia adalah impedansi terhadap eksitasi sinusoidal kecil; oleh karena itu kita harus dapat mewakili capaian dengan rangkaian ekuivalen dari resistor dan kapasitor yang mengalirkan arus dengan amplitudo dan sudut fase yang sama yang sel riil lakukan dalam eksitasi yang diberikan.

8 Difusi Linier Semi Infinit

Tinjau lagi reaksi transfer elektron sederhana, $O + ne \rightarrow R$. Elektroda kerja planar dan larutan tak terputar diasumsikan, dengan hanya jenis O pada awalnya ada pada konsentrasi C_0^* . Kondisi ini adalah sama sebagaimana dalam bagian 5.2, sehingga persamaan difusi dan syarat batas umum, (??) hingga (??), berlaku:

$$\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 C_0(x, t)}{\partial x^2} \right] \quad (52)$$

$$\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial t} = D_R \left[\frac{\partial^2 C_R(x, t)}{\partial x^2} \right] \quad (53)$$

Pada $t = 0$ (untuk seluruh x) dan ketika $x \rightarrow \infty$ (untuk seluruh t):

$$C_0(x, t) = C_0^* \quad C_R(x, t) = 0 \quad (54)$$

$$D_0 \left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} + D_R \left[\frac{\partial C_R(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = 0 \quad (55)$$

Karena arus yang diterapkan $i(t)$ diasumsikan diketahui, fluks pada permukaan elektroda juga diketahui pada sembarang waktu, oleh persamaan [lihat (??)]:

$$D_0 \left[\frac{\partial C_0(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i(t)}{nFA}. \quad (56)$$

Catat bahwa kondisi batas ini mencakup *gradien* konsentrasi yang memperkenankan soal difusi diselesaikan tanpa rujukan terhadap lanju rekasi transfer elektron, berlawanan dengan kondisi batas konsentrasi potensial yang diperlukan untuk metoda potensial terkendali. Meskipun dalam banyak eksperimen arus terkendali, arus diterapkan adalah konstan, kasus yang lebih umum untuk sembarang arus diterapkan, $i(t)$, dapat diselesaikan dengan segera dan mencakup kasus arus konstan, sebagaimana eksperimen balik dan beberapa minat lain.

Sebagaimana sebelumnya, penerapan metoda transformasi Laplace ke persamaan (??) dan (??) menghasilkan,

$$\bar{C}_0(x, s) = \frac{C_0^*}{s} + B(s) \exp \left[- \left(\frac{s}{D_0} \right)^{1/2} x \right] \quad (57)$$

Tranformasi persamaan (??) adalah

$$D_0 \left[\frac{\partial \bar{C}_0(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i(s)}{nFA}. \quad (58)$$

Kombinasi persamaan (??) dan (??) dengan eliminasi konstanta integrasi $B(s)$ akhirnya menghasilkan

$$\bar{C}_0(x, s) = \frac{C_0^*}{s} - \left[\frac{i(s)}{nFAD_0^{1/2} s^{1/2}} \right] \exp \left[- \left(\frac{s}{D_0} \right)^{1/2} x \right] \quad (59)$$

Dengan mensubstitusikan fungsi yang telah diketahui, $i(s)$, dan memberlakukan transformasi invers, $C_0(x, t)$ dapat diperoleh. Dengan cara yang sama pernyataan berikut untuk $\bar{C}_R(x, s)$ dapat diturunkan

$$\bar{C}_R(x, s) = \left[\frac{i(s)}{nFAD_R^{1/2}s^{1/2}} \right] \exp \left[- \left(\frac{s}{D_R} \right)^{1/2} x \right] \quad (60)$$

Catat bahwa pembalikan langsung dari persamaan (??) dan (??) menggunakan sifat konvolusi menuju persamaan (??) dan (??). Bentuk integral ini juga sesuai untuk menyelesaikan soal arus terkendali.

9 Interpretasi Impedansi Faraday

9.1 Karakteristik Rangkaian Ekuivalen

Pengukuran karakteristik sel di dalam jembatan menghasilkan nilai R_B dan C_B yang di dalam deret ekuivalen dengan impedansi sel keseluruhan, mencakup kontribusi dari R_Ω dan C_d , yang mungkin bukan peminatan untuk studi proses faraday. Secara umum, R_Ω dan C_d dapat dievaluasi secara individual dari kegayutan frekuensi R_B dan C_B , atau dari eksperimen terpisah dalam ketiadaan pasangan elektroaktif, jika O dan R tidak mempengaruhi nilai R_Ω dan C_d . Asumsikan bahwa *impedansi faraday*, yang dinyatakan sebagai kombinasi deret R_s dan C_s , dapat diukur.

Sekarang, tinjau perilaku impedansi ini sebagai arus sinusoidal yang dipaksa melaluinya. *Drop tegangan total* adalah

$$E = iR_s + \frac{q}{C_s} \quad (61)$$

oleh karena itu

$$\frac{dE}{dt} = R_s \frac{di}{dt} + \frac{i}{C_s} \quad (62)$$

Jika arus adalah

$$i = I \sin \omega t \quad (63)$$

maka

$$\frac{dE}{dt} = (R_s I \omega) \cos \omega t + \left(\frac{I}{C_s} \right) \sin \omega t \quad (64)$$

Persamaan ini adalah kaitan yang akan kita gunakan untuk mengidentifikasi R_s dan C_s dalam bentuk elektrokimia. Kita akan menemukan bahwa respon dari proses elektroda terhadap stimulus arus (63) juga akan memberi dE/dt memiliki bentuk (64). Yakni, bentuk sinus dan kosinus akan muncul; jadi R_s dan C_s dapat diidentifikasi dengan menyamakan koefisien bentuk-bentuk tersebut dalam persamaan kimia dan listrik.

9.2 Sifat-sifat Sistem Kimia

Untuk sistem standar, $O + ne \rightleftharpoons R$, dengan kedua O dan R terlarut, kita dapat menulis

$$E = E[i, C_0(0, t), C_R(0, t)] \quad (65)$$

oleh karena itu,

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right) \frac{di}{dt} + \left[\frac{\partial E}{\partial C_0(0, t)} \right] \frac{dC_0(0, t)}{dt} + \left[\frac{\partial E}{\partial C_R(0, t)} \right] \frac{dC_R(0, t)}{dt} \quad (66)$$

atau

$$\frac{dE}{dt} = R_{ct} \frac{di}{dt} + \beta_0 \frac{dC_0(0, t)}{dt} + \beta_R \frac{dC_R(0, t)}{dt} \quad (67)$$

dimana

$$R_{ct} = \left(\frac{\partial E}{\partial i} \right)_{C_0(0, t), C_R(0, t)} \quad (68)$$

$$\beta_0 = \left[\frac{\partial E}{\partial C_0(0, t)} \right]_{t, C_R(0, t)} \quad (69)$$

$$\beta_R = \left[\frac{\partial E}{\partial C_R(0, t)} \right]_{t, C_0(0, t)} \quad (70)$$

Perolehan ekspresi untuk dE/dt bergantung pada kemampuan kita untuk mengevaluasi enam faktor pada sisi sebelah kanan (67). Tiga parameter R_{ct} , β_0 , dan β_R bergantung secara spesifik pada sifat-sifat kinetika reaksi elektroda. Tiga faktor sisa dapat dievaluasi pada umumnya untuk aliran arus menurut (63). Salah satu dari mereka adalah trivial:

$$\frac{di}{dt} = I\omega \cos \omega t \quad (71)$$

Yang lain dievaluasi dengan meninjau transfer massa.

Asumsikan *difusi linier semi-infinit* dengan kondisi awal $C_0(x, 0) = C_0^*$ dan $C_R(x, 0) = C_R^*$, kita dapat menulis bahwa

$$\bar{C}_0(0, s) = \frac{C_0^*}{s} + \frac{i(s)}{nFAD_0^{1/2}s^{1/2}} \quad (72)$$

$$\bar{C}_R(0, s) = \frac{C_R^*}{s} - \frac{i(s)}{nFAD_R^{1/2}s^{1/2}} \quad (73)$$

Pembalikan dengan *konvolusi* memberikan

$$C_0(0, t) = C_0^* + \frac{1}{nFAD_0^{1/2}\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(t-u)}{u^{1/2}} du \quad (74)$$

$$C_R(0, t) = C_R^* - \frac{1}{nFAD_R^{1/2}\pi^{1/2}} \int_0^t \frac{i(t-u)}{u^{1/2}} du \quad (75)$$

Dari (63), kita dapat mensubstitusi untuk $i(t-u)$, dan oleh karena itu soal menjadi salah satu dari pengevaluasian integral umum terhadap kedua hubungan ini.

Kita memulai dengan identitas trigonometri:

$$\sin \omega(t - u) = \sin \omega t \cos \omega u - \cos \omega t \sin \omega u \quad (76)$$

yang mengimplikasikan bahwa

$$\int_0^t \frac{I \sin \omega(t - u)}{u^{1/2}} du = I \sin \omega t \int_0^t \frac{\cos \omega u}{u^{1/2}} du - I \cos \omega t \int_0^t \frac{\sin \omega u}{u^{1/2}} du \quad (77)$$

Sekarang kita tinjau rentang waktu yang kita minati. Sebelum arus dihidupkan, konsentrasi permukaan adalah C_0^* dan C_R^* , dan setelah beberapa siklus kita dapat mengharapkan konsentrasi permukaan mencapai *keadaan tak berubah* (*steady state*) dimana konsentrasi permukaan tersebut memutar secara berulang dengan pola konstan. Kita dapat meyakini poin ini karena tak ada elektrolisa netto yang terjadi dalam sembarang siklus penuh aliran arus. Minat kita bukan transisi dari kondisi awal hingga keadaan tak berubah, tetapi dalam keadaan tak berubah itu sendiri. Dua integral pada sisi sebelah kanan (77) berwujud periode transisi. Karena $u^{1/2}$ muncul dalam penyebut, integran dapat dinilai hanya pada waktu yang pendek. Setelah beberapa siklus, masing-masing integral harus mencapai karakteristik nilai konstan dari keadaan tak berubah. Kita dapat memperolehnya dengan memisalkan batas integrasi menuju tak hingga:

$$\int_{\text{Keadaan tak berubah}} \frac{I \sin \omega(t - u)}{u^{1/2}} du = I \sin \omega t \int_0^\infty \frac{\cos \omega u}{u^{1/2}} du - I \cos \omega t \int_0^\infty \frac{\sin \omega u}{u^{1/2}} du \quad (78)$$

Dapat ditunjukkan bahwa kedua integral pada sisi sebelah kanan (78) sama dengan $(\pi/2\omega)^{1/2}$; oleh karena itu kita memiliki dengan substitusi ke dalam (74) dan (75)

$$C_0(0, t) = C_0^* + \frac{I}{nFA(2D_0\omega)^{1/2}} (\sin \omega t - \cos \omega t) \quad (79)$$

$$C_R(0, t) = C_R^* - \frac{I}{nFA(2D_R\omega)^{1/2}} (\sin \omega t - \cos \omega t) \quad (80)$$

Sekarang kita dapat mengevaluasi turunan konsentrasi permukaan sebagaimana diperlukan di atas:

$$\frac{dC_0(0, t)}{dt} = \frac{I}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_0} \right)^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t) \quad (81)$$

$$\frac{dC_R(0, t)}{dt} = -\frac{I}{nFA} \left(\frac{\omega}{2D_R} \right)^{1/2} (\sin \omega t + \cos \omega t) \quad (82)$$

Dengan mensubstitusi persamaan (79), (80), dan (81) ke dalam (77), kita peroleh

$$\frac{dE}{dt} = \left(R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right) I \omega \cos \omega t + I \sigma \omega^{1/2} \sin \omega t \quad (83)$$

dimana

$$\sigma = \frac{1}{nFA\sqrt{2}} \left(\frac{\beta_0}{D_0^{1/2}} - \frac{\beta_R}{D_R^{1/2}} \right). \quad (84)$$

Sekarang kita dapat mengidentifikasi R_s dan C_s dengan perbandingan dengan (??):

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (85)$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma\omega^{1/2}} \quad (86)$$

10 Parameter Kinetik Pengukuran Impedansi

Dari deskripsi eksperimen impedansi faraday, adalah jelas bahwa pengukuran dibuat dengan potensial rata-rata elektroda kerja pada kesetimbangan. Karena amplitudo gangguan sinusoidal adalah kecil, kita dapat menggunakan karakteristik $i - \eta$ terlinierisasi untuk mendeskripsikan respon listrik terhadap keberangkatan dari kesetimbangan. Dalam bentuk konvensi arus elektronik,

$$\eta = \frac{RT}{nF} \left[\frac{C_0(0, t)}{C_0^*} - \frac{C_R(0, t)}{C_R^*} + \frac{i}{i_0} \right] \quad (87)$$

oleh karena itu

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (88)$$

$$\beta_0 = \frac{RT}{nFC_0^*} \quad (89)$$

$$\beta_R = \frac{-RT}{nFC_R^*} \quad (90)$$

Sekarang kita lihat bahwa

$$R_s - \frac{1}{\omega C_s} = R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (91)$$

sehingga arus pertukaran, dan oleh karenanya k^0 , dapat dievaluasi dengan mudah ketika R_s dan C_s diketahui. Metoda jembatan memperkenankan definisi yang presisi dari ekivalensi listrik ini; jadi hal itu dapat menghasilkan data kinetik kualitas sangat tinggi.

Persamaan (??) menunjukkan bahwa satu dapat, dalam prinsip, mengevaluasi i_0 dari data yang diambil pada frekuensi tunggal. Akan tetapi, melakukan yang demikian tak sungguh bijaksana, karena kita tak memiliki jaminan eksperimental yang mana rangkaian ekivalen sebenarnya mencerminkan tampilan sistem. Cara terbaik untuk mengecek persetujuan adalah menguji kegayutan frekuensi impedansi. Untuk contoh, (??) dan (??) memprediksi bahwa R_s dan $1/\omega C_s$ seharusnya keduanya menjadi linier terhadap $\omega^{-1/2}$ dan seharusnya memiliki slope umum, σ , yang adalah secara kuantitatif dapat diprediksi dari konstanta eksperimen; yakni,

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_0^{1/2} C_0^*} + \frac{1}{D_R^{1/2} C_R^*} \right) \quad (92)$$

Plot dari R_s seharusnya memiliki interupsi R_{ct} , dari mana i_0 dapat dievaluasi. Ekstrapolasi terhadap interupsi adalah ekivalen dengan estimasi tampilan sistem pada frekuensi tak hingga. Impedansi Warburg keluar pada frekuensi tinggi, karena skala waktu adalah begitu pendek yang mana difusi tak dapat mewujudkan dirinya sendiri

sebagai faktor yang mempengaruhi arus. Karena konsentrasi permukaan tak pernah berubah secara signifikan dari nilai rata-rata [lihat (??) dan (??)], kinetika transfer muatan sendirian mendikte arus.

Jika perilaku linier tidak teramati, maka proses elektroda tidak sesederhana sebagaimana kita asumsikan di sini dan situasi yang lebih kompleks harus ditinjau.

Marilah kita tinjau sifat impedansi umum sistem reversibel, yang merupakan kasus batas yang penting. Ketika kinetika transfer muatan sangat lancar, $i_0 \rightarrow \infty$; maka $R_{ct} \rightarrow 0$. Jadi, $R_s \rightarrow \sigma/\omega^{1/2}$. Karena resistansi dan reaktansi kapasitif secara pasti sama, impedansi faraday adalah

$$Z_f = \left(\frac{2}{\omega}\right)^{1/2} \sigma \quad (93)$$

yang mana adalah impedansi Warburg saja.

11 Metode Analitik

Koreksi untuk efek R_Ω dan C_d dapat juga dipengaruhi dengan metode langsung analisa rangkaian melalui aljabar kompleks. Teknik sebenarnya adalah versi analitik dari metode grafik. Pendekatan yang agak sederhana, dideskripsikan oleh Damaskin, didasarkan pada konversi antara ekivalensi jaringan RC seri dan paralel.

Anggaphlah kita memiliki deret rangkaian RC dan kita ingin menemukan rangkaian paralel unik dengan vektor impedansi yang sama. Untuk jaringan paralel, kita memiliki

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p \quad (94)$$

dan, untuk kombinasi deret,

$$\frac{1}{Z} = \frac{\omega C}{\omega RC - j} = \frac{\omega C(\omega RC + j)}{(\omega RC)^2 + 1} \quad (95)$$

yang dapat disederhanakan dengan mendefinisikan $W \equiv (\omega RC)^2$:

$$\frac{1}{Z} = \frac{W/R}{W+1} + \frac{j\omega C}{W+1} \quad (96)$$

Dengan menyamakan komponen riil dan imajiner (94) dan (96), kita peroleh formula konversi yang berguna:

$$R_p = R \left(\frac{W+1}{W}\right), \quad C_p = \frac{C}{W+1}. \quad (97)$$

Sekarang anggaphlah soal dibalik, dan kita memiliki rangkaian paralel yang ekivalen seri diperlukan. Formula konversi menghasilkan

$$R = \frac{R_p}{W_p+1}, \quad C = \left(\frac{W_p+1}{W_p}\right) C_p \quad (98)$$

dimana $W_p = (\omega R_p C_p)^2$.

Dengan (97) dan (98) di tangan, kita siap untuk menghadapi soal mengubah parameter impedansi elektrokimia terukur R_B dan C_B ke dalam parameter faraday R_s dan

C_s . Operasi dalam tiap-tiap tahapan ekuivalen dengan hal itu dalam tahap terkait dari prosedur grafik:

- (a) Karena R_Ω adalah elemen seri, itu dapat dikurangkan secara langsung dari R_B . Kombinasi seri sisa mengandung hanya parameter faraday dan kapasitansi lapis ganda.

$$R'_B = R_B - R_\Omega \quad (99)$$

- (b) Kombinasi ini ditransformasi ke kombinasi paralel dari R_p dan C_p ; jadi

$$R_p = R'_B \left(\frac{1+W}{W} \right) \quad C_p = \frac{C_B}{1+W} \quad (100)$$

dimana $W = (\omega R'_B C_B)^2$. Elemen kapasitip C_p merefleksikan kombinasi paralel dari C_d dan kapasitansi paralel faraday C'_p . Kita dapat mengurangkan C_d dari C_p untuk memberi hanya elemen faraday

$$C'_p = C_p - C_d \quad (101)$$

- (c) Sekarang kita memiliki impedansi faraday murni yang dinyatakan dalam ekuivalensi paralel. Ini dengan segera dapat ditulis dalam bentuk kombinasi seri biasa oleh (98):

$$R_s = \frac{R_p}{1+W_p} \quad C_s = \frac{C'_p(1+W_p)}{W_p} \quad (102)$$

dimana $W_p = (\omega R_p C'_p)^2$.

12 Tinjauan Umum Elektrolisa *Bulk*

12.1 Perluasan atau Kelengkapan Proses Elektroda

Perluasan atau tingkat penyelesaian dari proses elektrolitik dasar seringkali dapat diprediksi (untuk reaksi nernstian) dari potensial elektroda terapan dan bentuk yang cocok dari persamaan Nernst.

- (a) **Kedua Bentuk Dapat Larut dalam Larutan.** Tinjau rekasi reduksi keseluruhan



$$E = E^{0'} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{C_O}{C_R} \right) \quad (104)$$

dimana kedua O dan R dapat terlarut. Anggaplah R pada awalnya tak ada. Misalkan C_i menjadi konsentrasi awal dari O , $E^{0'}$ menjadi potensial formal dari (103), V_s menjadi volume larutan, dan x menjadi fraksi dari O dikurangi R pada potensial elektroda, E . Maka

$$\text{mol } O \text{ pada kesetimbangan} = V_s C_i (1-x) \quad (105)$$

$$\text{mol } R \text{ pada kesetimbangan} = V_s C_i x \quad (106)$$

dan (104) hingga (106) menghasilkan

$$E = E^{0'} + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left[\frac{(1-x)}{x} \right] \quad (107)$$

atau

$$\text{fraksi dari O tereduksi} = x = \left(1 + 10^{[(E-E^{0'})n/0,059]} \right)^{-1} \text{ (pada } 25^0 \text{)} \quad (108)$$

Untuk contoh, untuk 99 persen kelengkapan reduksi dari O menuju R (yakni, $x=0,99$) potensial elektroda kerja seharusnya menjadi

$$E = E^{0'} + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{0,01}{0,99} \right) \cong E^{0'} - \frac{(0,059)(2)}{n} \quad (109)$$

atau $118/n$ mV lebih negatif ketimbang $E^{0'}$ pada 25^0 .

(b) **Deposisi sebagai Amalgam.** Untuk reaksi



dimana $R(Hg)$ mewakili amalgam dari R , yakni, R diselesaikan dalam elektroda merkuri (volume, V_{Hg}), situasi adalah serupa dimana kedua bentuk dapat larut dalam larutan, kecuali bahwa $E_a^{0'}$, potensial formal untuk reaksi dalam (110), menggantikan $E^{0'}$, dan C_R mewakili konsentrasi R dalam elektroda merkuri (asumsikan di bawah nilai jenuh). Hasil ini dalam persamaan:

$$E = E_a^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(V_s C_i (1-x)/V_s)}{(V_s C_i x/V_{Hg})} \right] \quad (111)$$

$$E = E_a^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{V_{Hg}}{V_s} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1-x}{x} \quad (112)$$

13 Impedansi

$$Z = \frac{V}{i} \quad (113)$$

14 Porositas

Tinjau suatu aliran melalui elektroda poros dengan *panjang* L (cm) dan *luas tampang lintang* A (cm²) dibenamkan dalam arus dengan *kecepatan aliran* v (cm³/sec). *Kecepatan aliran linier arus*, U (cm/sec), diberikan oleh

$$U = \frac{v}{A}. \quad (114)$$

Reaksi dilakukan pada elektroda, $O + ne \rightarrow R$, pada *arus total*, $i(A)$, diasumsikan terjadi dengan 100 % efisiensi arus. *Konsentrasi masukan* dari O adalah $C_0(in)$ dan $C_R(in)$ diasumsikan nol. Pada keluaran, *konsentrasi keluaran* adalah $C_0(out)$ dan $C_R(out)$. Konversi keseluruhan O menuju R dalam lintasan melalui elektroda adalah i/nF (mol/sec) atau i/nFv (mol/cm³). Jika R adalah *fraksi* dari O yang dikonversi ($R = 0$, tak ada konversi; $R = 1$, 100 % konversi), maka

$$C_0(out) = C_0(in)(1 - R) \quad (115)$$

$$C_R(out) = C_0(in)R \quad (116)$$

$$C_0(out) = C_0(in) - \frac{i}{nFv}. \quad (117)$$

Dari (12) dan (117), diperoleh

$$R = \frac{i}{nFvC_0(in)} = 1 - \frac{C_0(out)}{C_0(in)} \quad (118)$$

Kita menginginkan pernyataan kegayutan arus dengan kecepatan aliran dan parameter elektroda. Luas *internal total* elektroda, yang meliputi jumlah luas seluruh poros, adalah $a(\text{cm}^2)$, dan volume elektroda total adalah LA (cm³). Elektroda poros seringkali dicirikan oleh *luas spesifik*, s , diberikan oleh

$$s \text{ (cm}^{-1}\text{)} = a \text{ (cm}^2\text{)}/LA \text{ (cm}^3\text{)} \quad (119)$$

Konsentrasi O menurun secara kontinyu terhadap jarak dari muka depan elektroda ($x = 0$), dan *rapat arus lokal* pada lokasi yang diberikan, $j(x)(\text{A}/\text{cm}^2)$, bervariasi terhadap x . Konversi keseluruhan dalam papan dengan ketebalan dx adalah $j(x)sAdx/nF$ (mol/sec), dimana dalam transfer massa terkendali, kondisi *arus terbatas*,

$$j(x) = nFm_0C_0(x). \quad (120)$$

Variasi konsentrasi pada x adalah

$$-dC_0(x)(\text{mol}/\text{cm}^3) = \frac{j(x)sAdx}{nFv} \quad (121)$$

Substitusikan persamaan (120) ke dalam persamaan (121) menghasilkan

$$-\frac{dC_0(x)}{dx} = \frac{m_0C_0(x)sA}{v} \quad (122)$$

Dengan pengaturan ulang bentuk persamaan (122) kemudian diintegrasikan, diperoleh:

$$\int_{C_0(in)}^{C_0(x)} \frac{dC_0(x)}{C_0(x)} = \frac{-m_0sA}{v} \int_0^x dx \quad (123)$$

$$\ln C_0(x) = \frac{-m_0sA}{v}x \quad (124)$$

Sehingga,

$$C_0(x) = C_0(in) \exp\left(\frac{-m_0sA}{v}x\right) \quad (125)$$

Substitusikan (125) ke (120), diperoleh

$$j(x) = nFm_0C_0(in) \exp\left(\frac{-m_0sAx}{v}\right) \quad (126)$$

Arus total di dalam elektroda menjadi

$$i = \int_0^L j(x)sAdx = nFm_0C_0(in)sA \int_0^L \exp\left(\frac{-m_0sAx}{v}\right) dx, \quad (127)$$

$$i = nFC_o(in)v \left[1 - \exp\left(\frac{-m_0sAL}{v}\right)\right] \quad (128)$$

Persamaan ini dapat dikombinasikan dengan persamaan (??) menghasilkan

$$R = 1 - \exp\left(\frac{-m_0sAL}{v}\right) \quad (129)$$

Koefisien transfer massa m_0 adalah fungsi *kecepatan aliran* U dan seringkali dinyatakan sebagai

$$m_0 = bU^\alpha \quad (130)$$

dimana b adalah faktor kesebandingan dan α adalah konstanta (seringkali memiliki nilai antara 0,33 dan 0,5 untuk *aliran laminar* dan meningkat hingga mendekati 1 untuk *aliran turbulensi*). Dengan persamaan ini dan persamaan (??), persamaan ini mengambil bentuk:

$$i = nFAUC_0(in)[1 - \exp(-bU^{\alpha-1}sL)], \quad (131)$$

$$R = 1 - \exp(-bU^{\alpha-1}sL) \quad (132)$$

Jadi, efisiensi konversi R meningkat dengan penurunan kecepatan aliran dan kenaikan luas spesifik dan panjang elektroda. Dari (??) ini dapat dilihat, konsentrasi O bervariasi secara eksponensial terhadap jarak sepanjang elektroda dengan

$$C_0(out) = C_0(in) \exp\left(\frac{-m_0sAL}{v}\right). \quad (133)$$

Rapat arus lokal $j(x)$ adalah paling tinggi pada muka depan elektroda dan menurun secara eksponensial terhadap x .

Persamaan (??) ini dapat juga diubah dalam bentuk yang dapat dibandingkan dengan persamaan (??) untuk elektrolisa *batch bulk*. Jika *permukaan muka total*, A , *luas terbuka poros* adalah a_p , maka *porositas*, ε didefinisikan sebagai

$$\varepsilon = \frac{a_p}{A}. \quad (134)$$

Kecepatan aliran linier, U , dalam aliran cairan meningkat selama pemasukan elektroda hingga *kecepatan interstisial*, W , diberikan oleh

$$W = \frac{U}{\varepsilon} = \frac{v}{A\varepsilon} = \frac{v}{a_p} \quad (135)$$

Elemen volume larutan menuruni poros pada kecepatan ini dan jika elemen volume larutan tersebut memasuki elektroda pada waktu $t = 0$, maka pada waktu t elemen volume larutan akan menjadi jarak x , diberikan oleh

$$x = Wt = \frac{Ut}{\varepsilon} \quad (136)$$

Hal ini memperkenalkan persamaan (??) dinyatakan sebagai fungsi waktu, sehingga substitusi (??) ke dalam (??) menghasilkan:

$$C_0(t) = C_0(in) \exp\left(\frac{-m_0s}{\varepsilon}t\right) \quad (137)$$

Persamaan ini memiliki bentuk yang sama sebagaimana untuk elektronika batch, dengan $m_0s/\varepsilon = p$ (bandingkan dengan $p = m_0A/V$). Jadi *faktor sel* p meningkat dengan kenaikan laju transfer massa, kenaikan luas spesifik dan penurunan *porositas*.

Panjang elektroda poros yang diperlukan untuk konversi diberikan oleh R dapat diperoleh dari (??):

$$L = -\frac{v}{m_0sA} \ln(1 - R). \quad (138)$$

15 Konduktifitas

$$\sigma = \frac{t}{AZ} \quad (139)$$

16 Bagaimana Hubungan antara Porositas dan Konduktifitas(?)?

Konduktifitas adalah fungsi impedansi?

References

- [1] Wikipedia Encyclopedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Electrochemistry>.
- [2] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamental and Applications*, John Wiley and Sons, 1980.