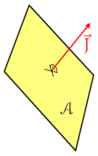
## Transportní jevy


Transportní (kinetické) jevy: difuze, elektrická vodivost, viskozita (vnitřní tření), vedení tepla . . .
ne konvekce, turbulence, sálání. . .

- **Tok** (*flux*) (též zobecněný tok) hmoty, náboje, hybnosti, tepla. . . :
  $\vec{J}$ = množství dané veličiny přenesené jednotkovou plochou (kolmou k vektoru toku) za jednotku času.*
  Jednotky: tok energie/tepla: $\mathrm{J\,m^{-2}\,s^{-1}} = \mathrm{W\,m^{-2}}$,
  proudová hustota: $\mathrm{C\,s^{-1}\,m^{-2}} = \mathrm{A\,m^{-2}}$
  hmotnostní tok: $\mathrm{kg\,m^{-2}\,s^{-1}}$
  molární tok (tok látkového množství): $\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$




- Příčina = (zobecněná, termodynamická) **síla**
  $\vec{\mathcal{F}} = -$ gradient jistého **potenciálu**
  (chemický potenciál, elektrický potenciál vs. teplota, koncentrace)
- V případě malých sil platí přímá úměrnost

$$\vec{J} = \text{konst} \cdot \vec{\mathcal{F}}$$

*Názvosloví se liší obor od oboru. Někdy **tok** je definován jako integrální (extenzivní) veličina = vše co projde danou plochou (průřezem), výše definovaná diferenciální veličina (vektor) se pak nazývá buď **hustota toku** (*flux density*) nebo **intenzita toku**.

## Difuze – makroskopický pohled


**První Fickův zákon**: Difuzní tok $\vec{J}_i$ látky $i$

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$$

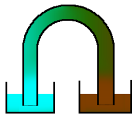
je úměrný **gradientu koncentrace**

$$\vec{\nabla} c_i = \operatorname{grad} c_i = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) c_i = \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}, \frac{\partial c_i}{\partial y}, \frac{\partial c_i}{\partial z}\right)$$

Pro hmotnostní koncentraci (v $\mathrm{kg\,m^{-3}}$) vyjde tok v $\mathrm{kg\,m^{-2}\,s^{-1}}$

$D_i$ = koeficient difuze (difuzivita) látky $i$, jednotky: $\mathrm{m^2\,s^{-1}}$

**Příklad.** Trubice tvaru U délky $l$ = 20 cm a průřezu $\mathcal{A}$ = 0.3 cm$^2$ má na obou koncích fritu. Jeden konec je ponořen v Coca-Cole (11 hm.% cukru) a druhý v čisté vodě. Kolik cukru prodifunduje za den? $D_{\text{sacharoza}}(25\,°\mathrm{C}) = 5.2\times10^{-6}\,\mathrm{cm^2\,s^{-1}}$.



110 g cukru v litru: $c_w = 110\,\mathrm{g\,dm^{-3}} = 110\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$
grad $c_w = c_w/l = 550\,\mathrm{kg\,m^{-4}}$
$D = 5.2\times10^{-6}\,\mathrm{cm^2\,s^{-1}} = 5.2\times10^{-10}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$
$J = D \operatorname{grad} c_w = 2.56\times10^{-7}\,\mathrm{kg\,m^{-2}\,s^{-1}}$
$m = J\mathcal{A}t = 2.56\times10^{-7}\,\mathrm{kg\,m^{-2}\,s^{-1}} \times 0.3\times10^{-4}\,\mathrm{m^2} \times 24\times60^2\,\mathrm{s} = 7.4\times10^{-7}\,\mathrm{kg} = \underline{0.74\,\mathrm{mg}}$

## Difuze – mikroskopický pohled


Tok látky je dán střední rychlostí molekul $\vec{v}_i$:

$$\vec{J}_i = \vec{v}_i c_i$$

Rozdíl chemických potenciálů = reverzibilní práce, kterou musíme vykonat, abychom částici (mol látky) přenesli z jednoho stavu (místa) do jiného

Termodynamická síla je minus gradient chemického potenciálu:

$$\vec{\mathcal{F}}_i = -\vec{\nabla}\left(\frac{\mu_i}{N_A}\right) = -\frac{k_B T}{c_i}\vec{\nabla} c_i$$

kde jsme použili vztah pro ∞ zředění, $\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT\ln(c_i/c^{\text{st}})$.

Pohybuje-li se molekula rychlostí $\vec{v}_i$, působí na ní síla odporu prostředí (přibližně) úměrná rychlosti:

$$\vec{\mathcal{F}}_i^{\text{tření}} = -f_i \vec{v}_i$$

kde $f_i = \mathcal{F}^{\text{tření}}/v$ je koeficient tření. Obě síly jsou v rovnováze,

$$\vec{\mathcal{F}}_i^{\text{tření}} + \vec{\mathcal{F}}_i \stackrel{!}{=} 0 \quad \text{tj.} \quad -\vec{\mathcal{F}}_i^{\text{tření}} = f_i \vec{v}_i = f_i \frac{\vec{J}_i}{c_i} \stackrel{!}{=} \vec{\mathcal{F}}_i = -\frac{k_B T}{c_i}\vec{\nabla} c_i$$

$\mathcal{F}^{\text{tření}} \propto$
$v^0$ smykové, valivé
$v^1$ laminární, mikrosvět
$v^2$ turbulentní

Porovnáním s $\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$ dostaneme **Einsteinovu rovnici**: $D_i = \dfrac{k_B T}{f_i}$

též Einsteinova–Smoluchowského rovnice
příklad obecnější „věty o disipaci fluktuací“ (*fluctuation-dissipation theorem*)

$1/f = v/\mathcal{F}^{\text{tření}}$ se též nazývá pohyblivost

## Einsteinova–Stokesova rovnice


Pro koloidní částice či velké kulovité molekuly o poloměru $R_i$ v kapalině o viskozitě $\eta$ platí Stokesův vzorec

$$\vec{\mathcal{F}}_i = 6\pi\eta R_i \vec{v}_i$$

Viskozita kapalin s rostoucí teplotou klesá, difuzivita roste, ≈ dle Arrheniova vztahu

⇒ Einsteinova-Stokesova rovnice:

$$D_i = \frac{k_B T}{f_i} \quad \Rightarrow \quad D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i}$$

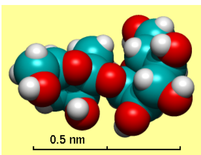
Opačně – definujeme Stokesův (hydrodynamický, aerodynamický) poloměr:

$$R_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_i}$$

který je roven jisté efektivní velikosti molekuly (vč. např. solvatační slupky)

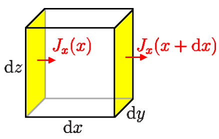
**Příklad.** Odhadněte velikost molekuly sacharozy. $\eta_{\text{voda}}(25\,°\mathrm{C}) = 0.891\times10^{-3}\,\mathrm{Pa\,s}$, $D_{\text{sacharoza}}(25\,°\mathrm{C}) = 5.2\times10^{-6}\,\mathrm{cm^2\,s^{-1}}$.

$R = 0.47$ nm




## Druhý Fickův zákon


Nestacionární jev (koncentrace se mění s časem):
za d$t$ do objemu d$V$ = d$x$d$y$d$z$ přiteče:




$$\begin{aligned}
\mathrm{d}n &= \sum_{x,y,z} [J_x(x) - J_x(x+\mathrm{d}x)]\,\mathrm{d}y\mathrm{d}z \\
&= \sum_{x,y,z} [J_x(x) - \{J_x(x) + \frac{\partial J_x}{\partial x}\mathrm{d}x\}]\,\mathrm{d}y\mathrm{d}z \\
&= -\sum_{x,y,z} \frac{\partial J_x}{\partial x}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}\,\mathrm{d}V = -\vec{\nabla}\cdot(-D\vec{\nabla}c)\,\mathrm{d}V \\
&= D\vec{\nabla}^2 c\,\mathrm{d}V = D\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) c\,\mathrm{d}V
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i$$

1D verze (např. v kapiláře):

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

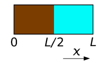
Tento typ je znám jako „rovnice vedení tepla“
a patří mezi parabolické parciální diferenciální rovnice

## Druhý Fickův zákon – ukázka


**Ukázka.** Coca-Colu ve válci (výška sloupce 10 cm) opatrně převrstvíme čistou vodou (10 cm). Za jak dlouho bude koncentrace u hladiny rovna polovině koncentrace u dna?

4 měsíce

Pro matematicky zdatné jedince řešení Fourierovou metodou:




$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad c(x,0) = \begin{cases} c_0 & x < L/2 \\ 0 & x > L/2 \end{cases}, \quad \frac{\partial c}{\partial x}(0,t) = \frac{\partial c}{\partial x}(L,t) = 0$$

$$c(x,t) = \sum_i c_{x,i}(x)c_{t,i}(t), \quad \frac{1}{c_{t,i}}\frac{\partial c_{t,i}}{\partial t} = \frac{D}{c_{x,i}}\frac{\partial^2 c_{x,i}}{\partial x^2} = \lambda_i, \quad \lambda_0 = 0, \lambda_i = -\frac{(2i-1)^2\pi^2}{L^2}D$$

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} + \frac{2c_0}{\pi}\left[\cos\left(\frac{\pi x}{L}\right)\exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2}Dt\right)\right.$$

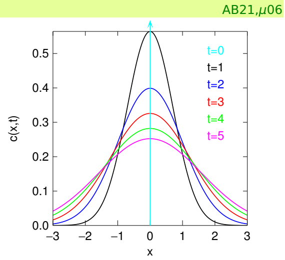
$$\left. -\frac{1}{3}\cos\left(\frac{3\pi x}{L}\right)\exp\left(-\frac{3^2\pi^2}{L^2}Dt\right) + \frac{1}{5}\cos\left(\frac{5\pi x}{L}\right)\exp\left(-\frac{5^2\pi^2}{L^2}Dt\right)\cdots\right]$$

## Difuze a Brownův pohyb


Řeším druhou Fickovu rovnici pro látkové množství $n$ pro $t = 0$ na ploše $x = 0$ o velikosti $\mathcal{A}$ / v počátku. Dostanu Gaussovo rozložení (viz Maple):

$$\text{1D:} \quad c(x,t) = \frac{n}{\mathcal{A}}(4\pi Dt)^{-1/2}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

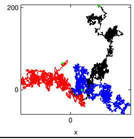
$$\text{3D:} \quad c(\vec{r},t) = n(4\pi Dt)^{-3/2}\exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right)$$

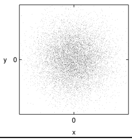



**Reinterpretace:** ∝ pravděpodobnost nalezení jedné částice, je-li v $t = 0$ na ploše $x = 0$ / v bodě $\vec{r} = (0,0,0)$

- 1D: $\langle x^2\rangle = 2Dt$
- 3D: $\langle r^2\rangle = 6Dt$

Předchozí příklad řádově:
$t \approx x^2/2D = 4$ měsíce
(pro $x = 0.1$ m)





Brownův pohyb: https://www.youtube.com/watch?v=gPMVaAnij88

## Výpočty v Maple


```
> restart;
> assume(DD>0,t>0);
> c:=exp(-x^2/(4*DD*t))/sqrt(4*Pi*DD*t);
```

$$c := \frac{1}{2}\frac{e^{-\frac{1}{4}\frac{x^2}{DD\sim t\sim}}}{\sqrt{\pi DD\sim t\sim}}$$

normalizace

```
> int(c,x=-infinity..infinity);
```

$$1$$

dosazení do rovnice pro vedení tepla

```
> diff(c,t)-DD*diff(c,x,x);
```

$$\frac{1}{8}\frac{x^2 e^{-\frac{1}{4}\frac{x^2}{DD\sim t\sim}}}{DD\sim t\sim^2\sqrt{\pi DD\sim t\sim}} - \frac{1}{4}\frac{e^{-\frac{1}{4}\frac{x^2}{DD\sim t\sim}}\pi DD\sim}{(\pi DD\sim t\sim)^{3/2}} - DD\sim\left(-\frac{1}{4}\frac{e^{-\frac{1}{4}\frac{x^2}{DD\sim t\sim}}}{DD\sim t\sim\sqrt{\pi DD\sim t\sim}} + \frac{1}{8}\frac{x^2 e^{-\frac{1}{4}\frac{x^2}{DD\sim t\sim}}}{DD\sim^2 t\sim^2\sqrt{\pi DD\sim t\sim}}\right)$$

po zjednodušení dá nulu

```
> simplify(%);
```

$$0$$

střední posunutí ⟨x⟩ je nula

```
> int(c*x,x=-infinity..infinity);
```

$$0$$

střední kvadratické posunutí ⟨x²⟩

```
> int(c*x^2,x=-infinity..infinity);
```

$$2\,t\sim DD\sim$$

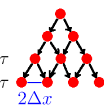
```
>
```

## Brownův pohyb jako náhodná procházka


(Smoluchowski, Einstein)

za čas $\Delta t$ se posunu náhodně

- o $\Delta x$ s pravděpodobností 1/2
- o $-\Delta x$ s pravděpodobností 1/2




V čase $2n\Delta t$ je pravděpodobnost polohy v bodě $x = 2k\Delta x$, $-n \le k \le +n$, rovna

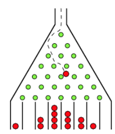
$$\pi(n,k) = \binom{2n}{n-k}4^{-n}$$

Limita pro $n \to \infty$ je Gaussovo rozdělení

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi t}}\frac{\sqrt{\Delta t}}{\Delta x}\exp\left[-\frac{-x^2}{2t}\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right]$$

což je pro $2D = \Delta x^2/\Delta t$ to samé co $c(x,t)$

Galtonovo prkno



galton.sh = video + porovnání binomické + Gaussovo (show/gb.sh)
video = https://www.youtube.com/watch?v=6YDHBFVIvls

## Brownův pohyb jako náhodná procházka +


Odvození s použitím **centrální limitní věty**:

- v jednom kroku: Var $x \stackrel{\langle x\rangle=0}{=} \langle x^2\rangle = \Delta x^2$
- v $n$ krocích (za čas $t = n\Delta t$): Var $x = n\Delta x^2$
  ⇒ Gaussovo normální rozdělení se $\sigma = \sqrt{n\Delta x^2} = \sqrt{t/\Delta t}\Delta x$, tj

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}e^{-x^2/2\sigma^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}}\frac{\sqrt{\Delta t}}{\Delta x}\exp\left[\frac{-x^2}{2t}\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\right]$$

což je pro $2D = \Delta x^2/\Delta t$ to samé co $c(x,t)$

**Pozn.:** Var $x \stackrel{\text{def.}}{=} \langle(x - \langle x\rangle)^2\rangle$, pro $\langle x\rangle = 0$, pak Var $x = \langle x^2\rangle$

**Příklad.** Spočtěte Var $u$, kde $u$ je náhodné číslo z intervalu $(-1,1)$

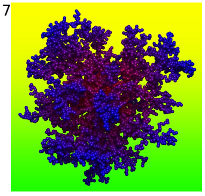
1/6

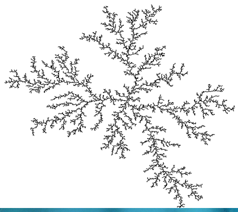
show/convol.sh = konvoluce rovnoměrného rozdělení metodou Monte Carlo

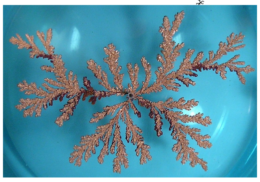
## Fraktální dimenze – náhodné fraktály



- Trajektorie Brownova pohybu (náhodná procházka s protínáním, lineární polymer v $\theta$-rozpouštědle): $D = 2$
- Náhodná procházka bez protínání (lineární polymer v dobrém rozpouštědle) ve 3D: $D = 1.7$
- Dendrimer vzniklý difuzně řízenou agregací (ve 2D): $D = 1.7$
- Dendrimer vzniklý difuzně řízenou agregací (ve 3D): $D = 2.5$
- Brokolice $D = 2.66$
- Povrch plic $D = 2.97$







elektrodepozice mědi →

credit: wikipedie

## Elektrická vodivost roztoků elektrolytů



Ohmův zákon (zde: $U$ = napětí, $U = \phi_2 - \phi_1$):

$$R = \frac{U}{I} \qquad I = \frac{1}{R}U \qquad 1/R = \text{vodivost}, [1/R] = 1/\Omega = \text{S} = \text{Siemens}$$

**Měrná vodivost** (konduktivita) $\kappa$ (též $\sigma$, $\gamma$) je vodivost jednotkové krychle

$$\frac{1}{R} = \kappa\frac{\mathcal{A}}{l} \qquad \mathcal{A} = \text{plocha}, l = \text{tloušťka vrstvy}, [\kappa] = \text{S}\,\text{m}^{-1}$$

Ekvivalentně: $\rho = 1/\kappa$ = rezistivita = měrný elektrický odpor, $[\rho] = \Omega\,\text{m}$

Vektorově: $\vec{j} = \kappa\vec{\mathcal{E}} = -\kappa\vec{\nabla}\phi$

$\vec{j}$ = proudová hustota, $j = I/\mathcal{A}$

$\vec{\mathcal{E}}$ = intenzita el. pole, $\mathcal{E} = U/l$

## Konduktivita



| látka | $\kappa/(\text{S}\,\text{m}^{-1})$ |
|---|---|
| grafen | $1\times10^{8}$ |
| stříbro | $6.3\times10^{7}$ |
| mořská voda | 5 |
| Ge | 2.2 |
| pitná voda | 0.005 až 0.05 |
| Si | $1.6\times10^{-3}$ |
| destilovaná voda (obsahuje $CO_2$) | $7.5\times10^{-5}$ |
| deionizovaná (vodivostní) voda | $5.5\times10^{-6}$ |
| sklo | $1\times10^{-15}$–$1\times10^{-11}$ |
| teflon | $1\times10^{-25}$–$1\times10^{-23}$ |

Pohyb iontů způsobený elektrickým polem se nazývá **migrace**

## Vsuvka: Produkce tepla a entropie



Při průchodu proudu resistorem vzniká Jouleovo teplo, $Q = Uq = UIt$

Značení: teplo = $Q$, náboj = $q$, čas = $t$, intenzita pole = $\mathcal{E}$

$U = l\mathcal{E}$, $I = j\mathcal{A}$, $V = l\mathcal{A}$ ($l$ = tloušťka vrstvy, $\mathcal{A}$ = plocha, $V$ = objem)

Produkce tepla (v jednotce objemu za jednotku času); přesněji: systém lze převést z 1 stavu na druhý vratně převedením tohoto tepla

$$\frac{Q}{Vt} = \vec{j}\cdot\vec{\mathcal{E}}$$

Obecně ($\vec{J}$ = tok něčeho, $\vec{\mathcal{F}}$ = sdružená síla, $\vec{J} = \text{konst}\cdot\vec{\mathcal{F}}$):

$$\frac{Q}{Vt} = \vec{J}\cdot\vec{\mathcal{F}}$$

Jev je **nevratný**, produkce entropie (v jednotce objemu za jednotku času):

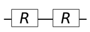
$$\frac{\Delta S}{Vt} = \frac{\vec{J}\cdot\vec{\mathcal{F}}}{T}$$

Disipativní struktury spojené s produkcí entropie vedou (u složitých nelineárních systémů) ke vzniku samoorganizovaných systémů (Prigogine)

## Vsuvka: Princip minimální produkce entropie



Uvažujme dva rezistory o odporu $R$ za sebou po napětím $U$:



Ilya Prigogine

credit: www.education.mcgill.ca

V stacionárním stavu je na každém rezistoru napětí $U = IR$, celkem

$$U_{\text{tot}} = U + U = 2IR$$

Produkce tepla ($\propto \Delta S$) je

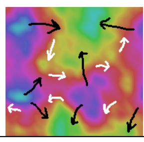
$$\frac{Q}{t} = U_{\text{tot}}I = U\frac{U}{R} + U\frac{U}{R} = 2\frac{U^2}{R}$$

Nechť dojde k fluktuaci napětí,
$U_1 = U - \delta U$, $U_2 = U + \delta U$.

$$\frac{Q}{t} = \frac{U_1^2}{R} + \frac{U_2^2}{R} = 2\frac{U^2}{R} + 2\frac{\delta U^2}{R} > 2\frac{U^2}{R}$$

Ve stacionárním stavu je produkce entropie nejmenší

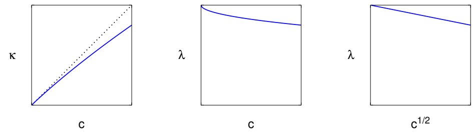
- pro lineární režim blízko stacionárního stavu
- ale: narušení symetrie



## Molární vodivost



Silné elektrolyty: měrná vodivost je (přibližně) úměrná koncentraci.




Definujeme **molární vodivost** $\lambda$:

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Jednotky: $[\kappa] = \text{S}\,\text{m}^{-1}$, $[\lambda] = \text{S}\,\text{m}^2\,\text{mol}^{-1}$.

Pozor na jednotky – nejlépe převést $c$ na $\text{mol}\,\text{m}^{-3}$!

**Příklad.** Konduktivita roztoku HCl o koncentraci 0.1 $\text{mol}\,\text{dm}^{-3}$ je 4 $\text{S}\,\text{m}^{-1}$. Jaká je molární vodivost HCl?

0.04 $\text{S}\,\text{m}^2\,\text{mol}^{-1}$

$1\,\text{mol}\,\text{dm}^{-3} = 1000\,\text{mol}\,\text{m}^{-3}$

## Pohyblivost a molární vodivost



**Pohyblivost** (*mobility*) iontu, „průměrná rychlost v jednotkovém elektrickém poli“.
Jednotky: $\text{m}^2\,\text{V}^{-1}\,\text{s}^{-1} = \text{S}\,\text{m}^2\,\text{C}^{-1}$, $\text{cm}^2\,\text{V}^{-1}\,\text{s}^{-1}$

$$u_i = \frac{v_i}{\mathcal{E}} \qquad \mathcal{E} = U/l = \text{intenzita elektrického pole}, U = \text{napětí}$$

Náboje $z_i e$ o rychlosti $v_i$ a koncentraci $c_i$ způsobí proudovou hustotu

$$j_i = v_i c_i z_i F = u_i \mathcal{E} c_i z_i F \stackrel{!}{=} \underbrace{\lambda_i}_{„\kappa_i“} c_i \mathcal{E} \quad\Rightarrow\quad \lambda_i = u_i z_i F = \text{molární vodivost iontu } i$$

Ionty (ve zředěných roztocích) migrují nezávisle (**Kohlrauschův zákon**), pro elektrolyt $K^{z_\oplus +}_{\nu_\oplus} A^{z_\ominus -}_{\nu_\ominus}$:
zde definujeme $z_\ominus > 0$

$$j = j_\ominus + j_\oplus = (\lambda_\ominus c_\ominus + \lambda_\oplus c_\oplus)\mathcal{E} = (\lambda_\ominus \nu_\ominus + \lambda_\oplus \nu_\oplus)c\mathcal{E}$$

Matematicky:

$v$ = rychlost
$\nu$ = stechiometrický koeficient

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} = \sum_i \nu_i \lambda_i$$

## Nic není ideální



**Limitní molární vodivost** = molární vodivost v nekonečném zředění:

$$\text{iontu } i\text{:}\ \lambda_i^\infty = \lim_{c\to0}\lambda_i, \qquad \text{roztoku soli: } \lambda^\infty = \lim_{c\to0}\lambda$$

Odchylky od limitního chování jsou v prvním přiblížení obdobného tvaru jako v Debyeově–Hückelově teorii:

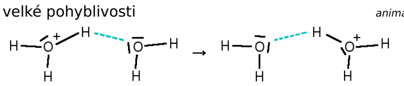
$$\lambda = \lambda(c) = \lambda^\infty - \text{const}\sqrt{c} \quad \text{nebo} \quad \lambda = \lambda^\infty - \text{const}\sqrt{I_c}$$

Typické hodnoty:

| kation | $\lambda^\infty/(\text{S}\,\text{m}^2\,\text{mol}^{-1})$ | anion | $\lambda^\infty/(\text{S}\,\text{m}^2\,\text{mol}^{-1})$ |
|---|---|---|---|
| $H^+$ | 0.035 | $OH^-$ | 0.020 |
| $Na^+$ | 0.0050 | $Cl^-$ | 0.0076 |
| $Ca^{2+}$ | 0.012 | $SO_4{}^{2-}$ | 0.016 |

- Pohyblivost a molární vodivost klesá s velikostí iontu ($Cl^-$ je pomalý), ale i hydratací (malý ale pevně hydratovaný $Li^+$ je pomalý).
- $H^+$, $OH^-$ mají velké pohyblivosti

animace credit: Matt K. Petersen, Wikipedia



(Grotthussův mechanismus)

## Vodivost slabého elektrolytu



Vše platí, počítají-li se jen ionty, ne nedisociovaná látka

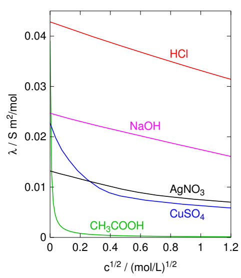
V limitě ∞ zředění (malé koncentrace):

$$\lambda^\infty = \frac{\kappa}{c_{\text{ionty}}}, \quad \lambda \equiv \lambda^{\text{exptl}} = \frac{\kappa}{c} \quad\Rightarrow\quad \alpha = \frac{[H^+]}{c_0} = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$$

**Ostwaldův zřeďovací zákon:**

$$K_a = \frac{c_0}{c^{\text{st}}}\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{c_0}{c^{\text{st}}}\frac{\lambda^2}{\lambda^\infty(\lambda^\infty - \lambda)}$$

Neidealita: $K_a$ je přibližně lineární funkcí $\sqrt{I_c} \propto \sqrt{c_{\text{ionty}}} = \sqrt{c_0\alpha}$




**Příklad.** Vodní roztok kyseliny benzoové o koncentraci 0.01 $\text{mol}\,\text{dm}^{-3}$ měl konduktivitu $3.302\times10^{-2}$ $\text{S}\,\text{m}^{-1}$. Konduktivita použité vody byla $1.6\times10^{-4}$ $\text{S}\,\text{m}^{-1}$. Vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace kyseliny benzoové. Limitní molární vodivosti iontů jsou: $\lambda^\infty(H^+) = 0.03497$ $\text{S}\,\text{m}^2\,\text{mol}^{-1}$, $\lambda^\infty(C_6H_5COO^-) = 0.00323$ $\text{S}\,\text{m}^2\,\text{mol}^{-1}$.

$\alpha = 0.086$, $K = 8.1\times10^{-5}$

## Vodivost a difuzní koeficient



Einsteinova (Nernstova–Einsteinova) rovnice:

$$D_i = \frac{k_B T}{f_i} = \frac{k_B T}{\mathcal{F}_i/v_i} = \frac{k_B T}{z_i e\mathcal{E}/(u_i\mathcal{E})} = \frac{k_B T}{z_i e/u_i} = \frac{RTu_i}{z_i F}$$

mikroskopicky:
$$u_i = \frac{z_i e}{k_B T}D_i$$
zde $z_i$ je se znaménkem, $u_\ominus < 0$

$$z_i F D_i = RT u_i \quad\Rightarrow\quad \lambda_i = u_i z_i F = \frac{z_i^2 F^2}{RT}D_i$$

- difuze: hnací silou je gradient koncentrace/chemického potenciálu

$$\vec{J}_i = -D_i\vec{\nabla}c_i = -c_i\frac{D_i}{RT}\vec{\nabla}\mu_i$$

$$\vec{j}_i = z_i F\vec{J}_i = -c_i\frac{z_i F D_i}{RT}\vec{\nabla}\mu_i = -c_i u_i\vec{\nabla}\mu_i$$

- migrace: hnací silou je elektrické pole

$$\vec{j}_i = -\kappa_i\vec{\nabla}\phi = -c_i\lambda_i\vec{\nabla}\phi = -c_i u_i z_i F\vec{\nabla}\phi$$

Definujeme **elektrochemický potenciál** $\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F\phi$, pak (Nernstova–Planckova rovnice):

$$\vec{j}_i = -c_i u_i\vec{\nabla}\tilde{\mu}_i = -c_i\frac{D_i z_i F}{RT}\vec{\nabla}\tilde{\mu}_i = -c_i\frac{\lambda_i}{z_i F}\vec{\nabla}\tilde{\mu}_i$$

## Převodová čísla



**Převodové číslo** iontu (*transport number*, *transference number*) je podíl z celkového proudu přeneseného danými ionty (při elektrolýze/migraci):

$$t_\ominus = \frac{I_\ominus}{I} = \frac{I_\ominus}{I_\ominus + I_\oplus}$$

$v$ = rychlost
$\boldsymbol{\nu}$ = stechiometrický koeficient

Ionty se pod vlivem stejného elektrostatického pole pohybují různě rychle. Pro $K^{z_\oplus +}_{\boldsymbol{\nu}_\oplus} A^{z_\ominus -}_{\boldsymbol{\nu}_\ominus}$ ($c_i = \boldsymbol{\nu}_i c$, elektroneutralita: $z_\ominus c_\ominus = z_\oplus c_\oplus$; zde $z_\ominus > 0$):

$$t_\ominus = \frac{j_\ominus}{j_\ominus + j_\oplus} = \frac{v_\ominus c_\ominus z_\ominus F}{v_\ominus c_\ominus z_\ominus F + v_\oplus c_\oplus z_\oplus F} = \frac{u_\ominus}{u_\ominus + u_\oplus} = \frac{z_\ominus D_\ominus}{z_\ominus D_\ominus + z_\oplus D_\oplus} = \frac{\boldsymbol{\nu}_\ominus \lambda_\ominus}{\boldsymbol{\nu}_\ominus \lambda_\ominus + \boldsymbol{\nu}_\oplus \lambda_\oplus}$$

**Vlastnosti:** $t_\ominus + t_\oplus = 1, \quad \dfrac{t_\ominus}{t_\oplus} = \dfrac{u_\ominus}{u_\oplus}$

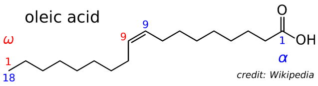
$$v_i = u_i \mathcal{E}, \quad u_i = \frac{z_i e}{k_B T} D_i, \quad \lambda_i = u_i z_i F$$

**Měření:** Hittorfova metoda (titrace v katodovém a anodovém prostoru)
pohyblivé rozhraní
porovnání napětí koncentračních článků s transportem a bez

**Aplikace:** Molární vodivosti iontů:
pomocí změřených převodových čísel rozeberu $\lambda$ na $\lambda_\oplus$ a $\lambda_\ominus$

## Vodivost a difuzivita – příklad






Olivy obsahují zdravé nenasycené mastné kyseliny. Ale protože pojídání soli v množství větším než 5 g za den je nezdravé, máčí si Pepa Nesolič nakládané přesolené olivy ve vodě, než je sní. Odhadněte, jak dlouho je nutno olivy máčet, aby obsah soli podstatně klesl.
Limitní molární vodivosti jsou: $Na^+$: $0.005\,\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}$, $Cl^-$: $0.0076\,\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}$.

**Řádově** správný výsledek dostaneme z $\langle r^2 \rangle = 6Dt$, kde za $r$ vezmeme třeba poloměr olivy. Difuzivitu odhadneme z molárních vodivostí,

$$D = \frac{\lambda RT}{F^2} = \frac{0.0063 \times 8.314 \times 298}{96485^2}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}} = 1.7 \times 10^{-9}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$$

kde jsme za $\lambda$ dosadili průměr z obou iontů. Pro centimetrovou olivu:

$$t \approx \frac{r^2}{6D} = \frac{0.01^2}{6 \times 1.7 \times 10^{-9}}\,\mathrm{s} \approx 3\,\mathrm{h}$$

**Řešením** druhého Fickova zákona vyjde pro kouli o poloměru $r$ za rovnoměrné počáteční koncentrace a nulové koncentrace na povrchu (okolo olivy proudí čerstvá voda), že obsah soli klesne na polovinu za $0.0305 r^2/D$, na desetinu za $0.183 r^2/D$.

## Nernstova vrstva



**Příklad.** Elektrolýza $CuSO_4$: $t_{Cu^{2+}} = 40\,\%$, $t_{SO_4^{2-}} = 60\,\%$.

| katoda | Nernstova vrstva | | objemová fáze |
|---|---|---|---|
| $\ominus$ | celkem $\longleftarrow$ $Cu^{2+}$ $\overset{100\,\%I}{\longleftarrow}$ | difuze $\longleftarrow$ $Cu^{2+}$ $\overset{60\,\%I}{\longleftarrow}$ ··· | migrace $\longleftarrow$ $Cu^{2+}$ $\overset{40\,\%I}{\longleftarrow}$ |
| Cu | | difuze $\longleftarrow$ $SO_4^{2-}$ $\overset{60\,\%I}{\longrightarrow}$ | migrace $\longrightarrow$ $SO_4^{2-}$ $\overset{60\,\%I}{\longleftarrow}$ |

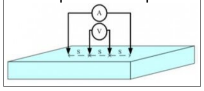
## Měření vodivosti

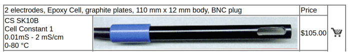


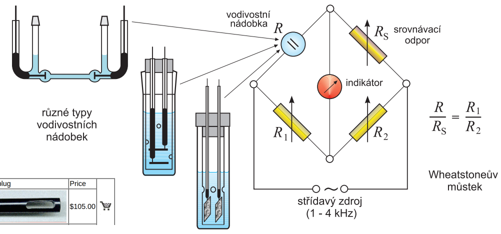
Zpravidla se používá ke stanovení koncentrace (obv. nízké)
⇒ rozpustnost, disociační konstanty, konduktometrické titrace. . .

↙ historické schéma

Dnes se používají čtyři elektrody, do vnějších se zavede střídavý proud, vnitřní pár měří napětí




(Odporová) konstanta vodivostní nádobky $C$ (rozměr SI = $\mathrm{m^{-1}}$, v praxi $\mathrm{cm^{-1}}$)

$$\frac{1}{R} = \kappa \cdot \frac{\mathcal{A}}{l} \quad \Rightarrow \quad R\kappa = \frac{l}{\mathcal{A}} = C$$

$C$ určím pomocí roztoku o známé vodivosti (např. KCl), $C = R_\odot \kappa_\odot$.

## Příklady



**Příklad.** Jaká by byla měrná vodivost roztoku uni-univalentního elektrolytu MA o koncentraci $0.01\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$, pokud jak M tak A jsou zhruba stejně velké jako molekula sacharozy ($D = 5.2 \times 10^{-6}\,\mathrm{cm^2\,s^{-1}}$ při 25 °C)?

$0.04\,\mathrm{S\,m^{-1}}$ ($\lambda_\pm = 0.002\,\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}$)

Pozn.: Roztok KCl o této koncentraci má vodivost $0.14\,\mathrm{S\,m^{-1}}$ – tyto ionty jsou menší, a proto pohyblivější než „ion stejně velký jako sacharoza"

**Příklad.** Jakou rychlostí migrují „ionty sacharozy" $M^+$, $A^-$ z výše uvedeného příkladu mezi elektrodami vzdálenými 1 cm, je-li mezi nimi napětí 2 V? Teplota je 25 °C.

$v_{M^+} = -v_{A^-} = 4 \times 10^{-6}\,\mathrm{m\,s^{-1}} = 15\,\mathrm{mm\,h^{-1}}$

$$v_i = u_i \mathcal{E}, \quad u_i = \frac{z_i e}{k_B T} D_i, \quad \lambda_i = u_i z_i F$$