

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

- **Tok** (*flux*) (též zobecněný tok) hmoty, náboje, hybnosti, tepla... :

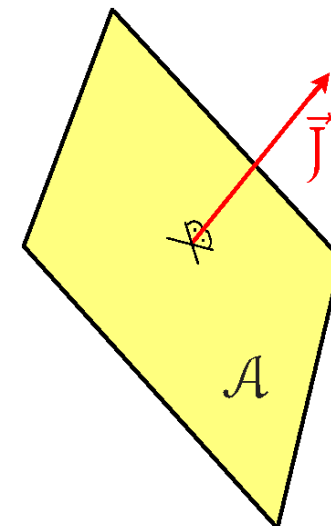
$\vec{J}$  = množství dané veličiny přenesené jednotkovou plochou  
(kolmou k vektoru toku) za jednotku času.\*

Jednotky: tok energie/tepla:  $\text{J m}^{-2} \text{s}^{-1} = \text{W m}^{-2}$ ,

proudová hustota:  $\text{C s}^{-1} \text{m}^{-2} = \text{A m}^{-2}$

hmotnostní tok:  $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$

molární tok (tok látkového množství):  $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$



- Příčina = (zobecněná, termodynamická) **síla**

$\vec{F} = - \text{gradient jistého potenciálu}$

(chemický potenciál, elektrický potenciál vs. teplota, koncentrace)

- V případě malých sil platí přímá úměrnost

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

\*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**.

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

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

je úměrný **gradientu koncentrace**

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

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

**Příklad.** Trubice tvaru U délky  $l = 20 \text{ cm}$  a průřezu  $\mathcal{A} = 0.3 \text{ cm}^2$  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?  $D_{\text{sacharóza}}(25^\circ\text{C}) = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

$$110 \text{ g cukru v litru: } c_w = 110 \text{ g dm}^{-3} = 110 \text{ kg m}^{-3}$$

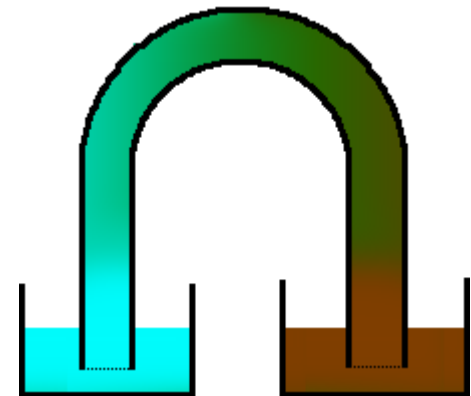
$$\text{grad } c_w = c_w / l = 550 \text{ kg m}^{-4}$$

$$D = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = 5.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$J = D \text{ grad } c_w = 2.56 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$m = J \mathcal{A} t = 2.56 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1} \times 0.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \times 24 \times 60^2 \text{ s} = 7.4 \times 10^{-7} \text{ kg} = \underline{\underline{0.74 \text{ mg}}}$$

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



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

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

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

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

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

též Einsteinova–Smoluchowského rovnice

příklad obecnější „věty o disipaci fluktuací“ (*fluctuation-dissipation theorem*)

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

$\mathcal{F}^{\text{tření}} \propto$

$v^0$  smykové, valivé

$v^1$  laminární, **mikrosvět**

$v^2$  turbulentní

$1/f = v/\mathcal{F}^{\text{tření}}$   
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

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

⇒ Einsteinova-Stokesova rovnice:

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

Opačně – definujeme Stokesův (hydrodynamický, aerodynamický) poloměr:

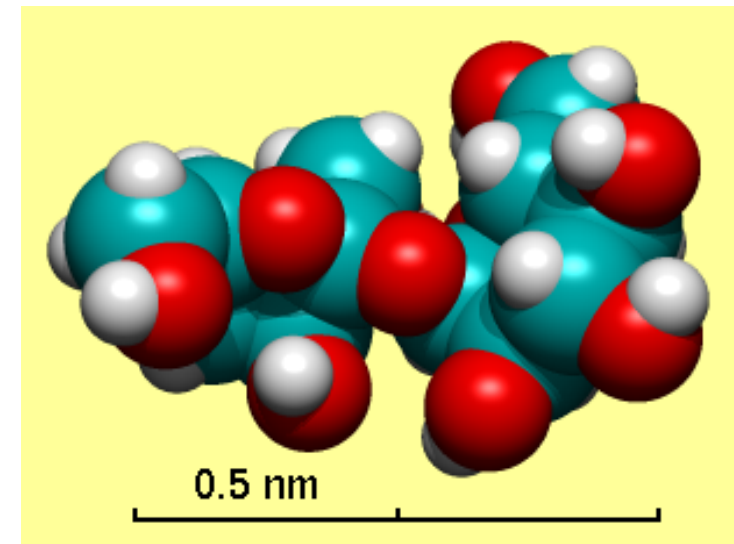
$$R_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_i}$$

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

**Příklad.** Odhadněte velikost molekuly sacharózy.  $\eta_{\text{voda}}(25^\circ\text{C}) = 0.891 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ ,  $D_{\text{sacharóza}}(25^\circ\text{C}) = 5.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

$$R = 0.47 \text{ nm}$$

Viskozita kapalin s rostoucí teplotou klesá, difuzivita roste,  $\approx$  dle Arrheniova vztahu

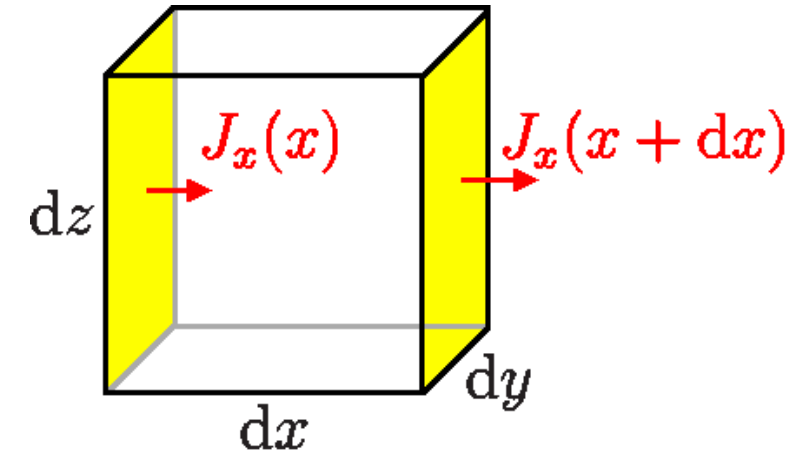


Nestacionární jev (koncentrace se mění s časem):  
za  $dt$  do objemu  $dV = dx dy dz$  přiteče:

$$\begin{aligned}dn &= \sum_{x,y,z} [J_x(x) - J_x(x + dx)] dy dz \\&= \sum_{x,y,z} [J_x(x) - \{J_x(x) + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx\}] dy dz \\&= - \sum_{x,y,z} \frac{\partial J_x}{\partial x} dx dy dz = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} dV = -\vec{\nabla} \cdot (-D\vec{\nabla}c) dV \\&= D\vec{\nabla}^2 c dV = D \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) c dV\end{aligned}$$

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

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



1D verze (např. v kapiláře):

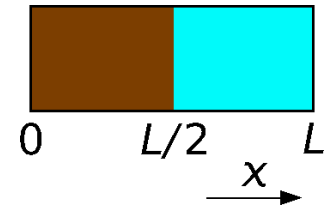
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

## 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:



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

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

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

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

# 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):

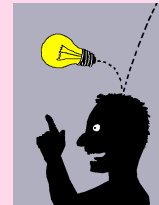
$$1D: c(x, t) = \frac{n}{\mathcal{A}}(4\pi Dt)^{-1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

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

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

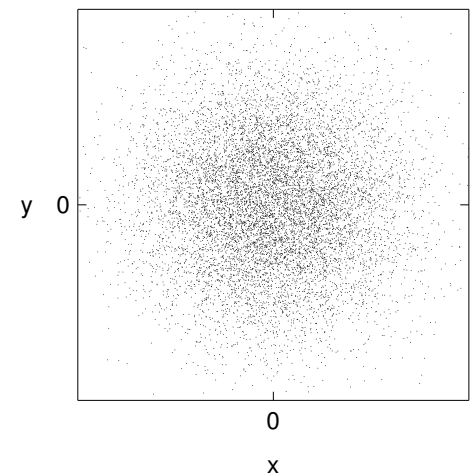
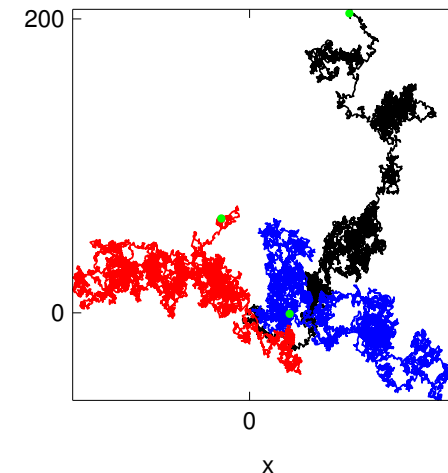
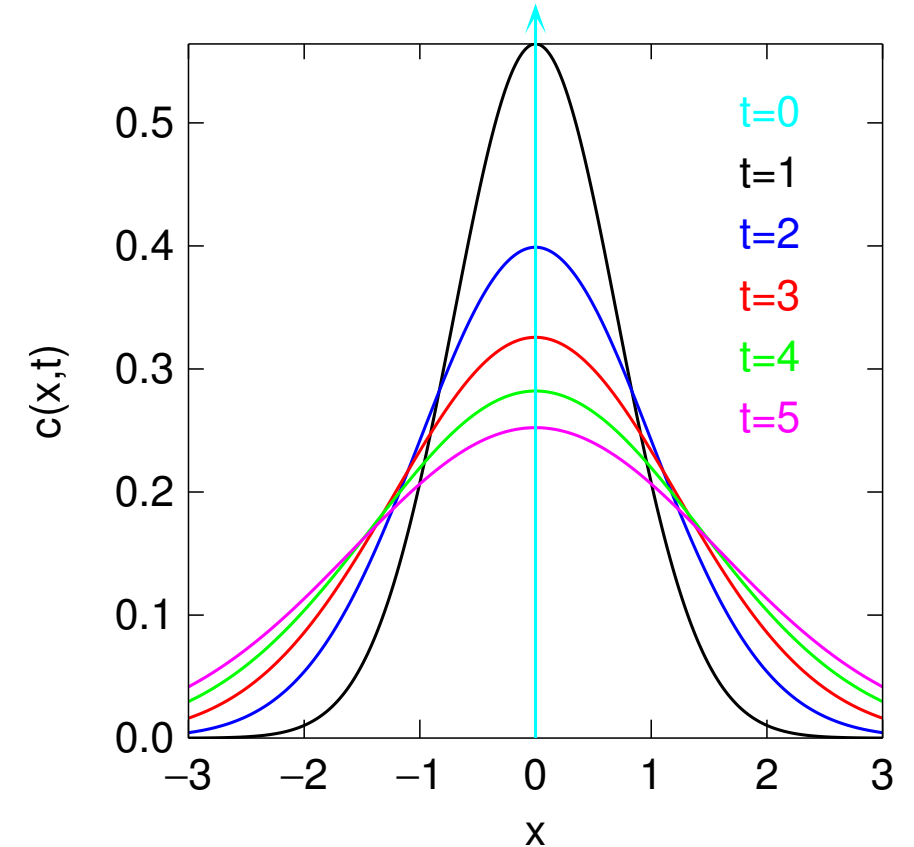
● 1D:  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$

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



● 3D:  $\langle r^2 \rangle = 6Dt$

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



```
> 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);
```

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

po zjednodušení dá nulu

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

0

střední posunutí  $\langle x \rangle$  je nula

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

0

střední kvadratické posunutí  $\langle x^2 \rangle$

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

$2 t \sim DD \sim$

```
>
```



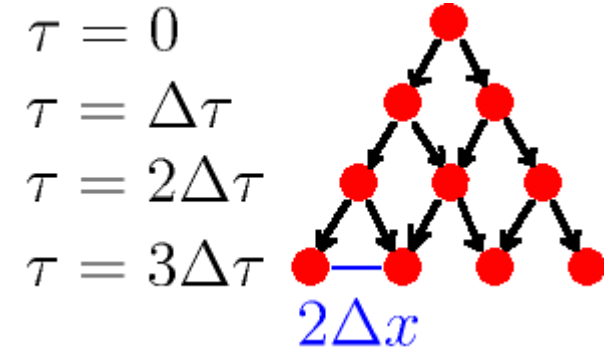
# Brownův pohyb jako náhodná procházka

(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  $x = 2k\Delta x$ ,  $-n \leq k \leq +n$ , rovna

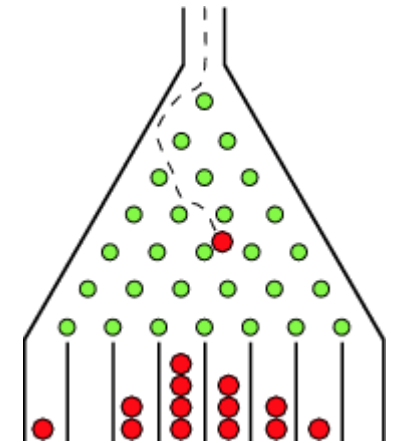
$$\pi(n, k) = \binom{2n}{n-k} 4^{-n}$$

Limita pro  $n \rightarrow \infty$  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=6YDHBFFVlvs>

# Brownův pohyb jako náhodná procházka

Odvození s použitím **centrální limitní věty**:

● v jednom kroku:  $\text{Var } x \stackrel{\langle x \rangle = 0}{=} \langle x^2 \rangle = \Delta x^2$

● v  $n$  krocích (za čas  $t = n\Delta t$ ):  $\text{Var } x = n\Delta x^2$

⇒ Gaussovo normální rozdělení se  $\sigma = \sqrt{n\Delta x^2} = \sqrt{t/\Delta t}\Delta x$ , tj

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

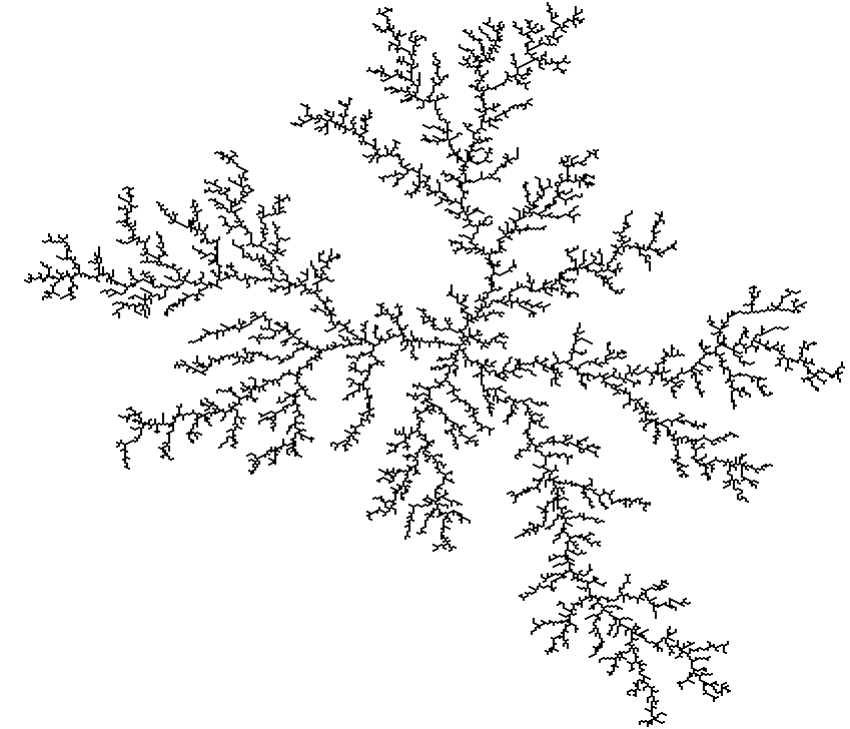
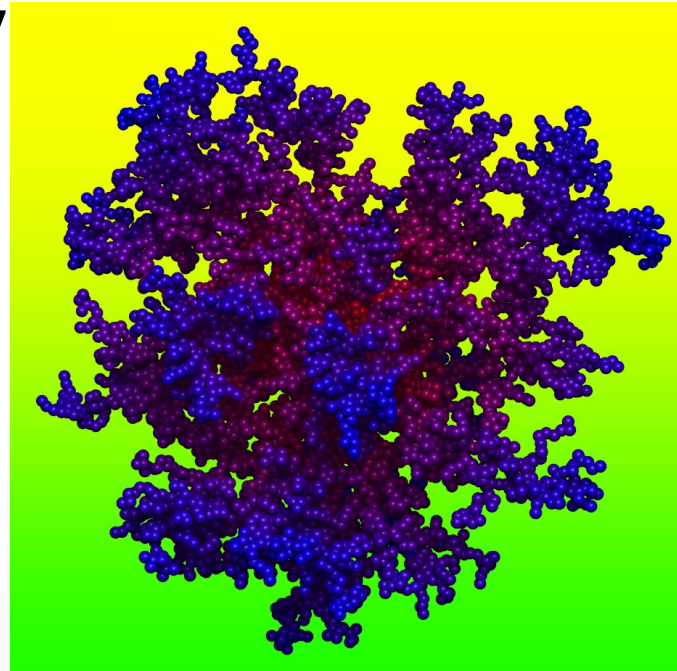
což je pro  $2D = \Delta x^2/\Delta t$  to samé co  $c(x, t)$

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

**Příklad.** Spočtete  $\text{Var } u$ , kde  $u$  je náhodné číslo z intervalu  $(-1, 1)$

# 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: wikipedia*

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

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

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

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

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,  $\mathcal{E} = U/l$

látka	$\kappa/(\text{S m}^{-1})$
grafen	$1 \times 10^8$
stříbro	$6.3 \times 10^7$
mořská voda	5
Ge	2.2
pitná voda	0.005 až 0.05
Si	$1.6 \times 10^{-3}$
destilovaná voda (obsahuje CO <sub>2</sub> )	$7.5 \times 10^{-5}$
deionizovaná (vodivostní) voda	$5.5 \times 10^{-6}$
sklo	$1 \times 10^{-15}$ – $1 \times 10^{-11}$
teflon	$1 \times 10^{-25}$ – $1 \times 10^{-23}$

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

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

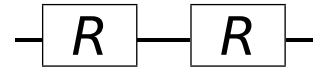
$$\frac{Q}{Vt} = \vec{J} \cdot \vec{\mathcal{F}}$$

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)

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



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

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

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

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

Necht' dojde k fluktuaci napětí,

$$U_1 = U - \delta U, U_2 = U + \delta U.$$

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

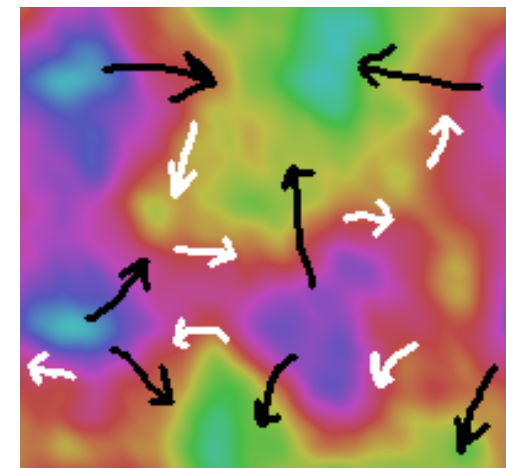
Ve stacionárním stavu je produkce entropie nejmenší

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

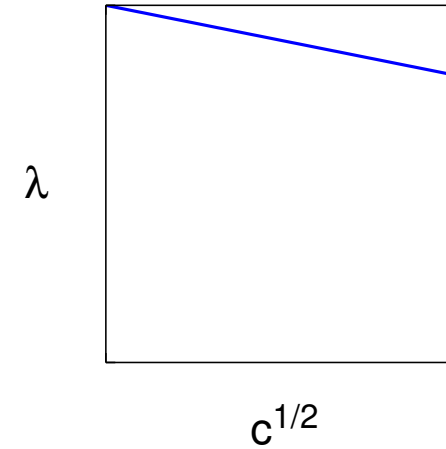
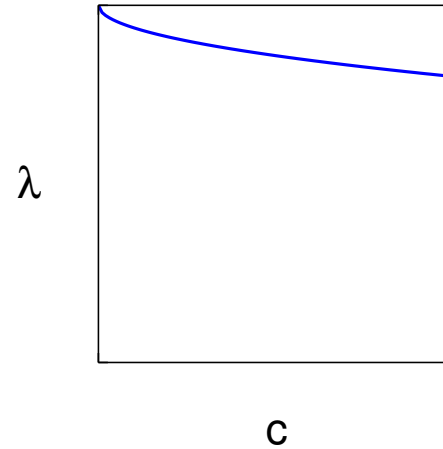
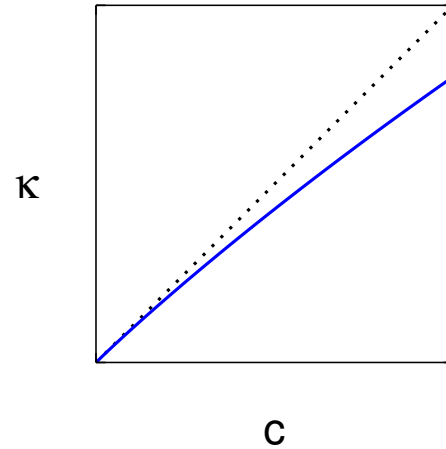


Ilya Prigogine

credit: [www.education.mcgill.ca](http://www.education.mcgill.ca)



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



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

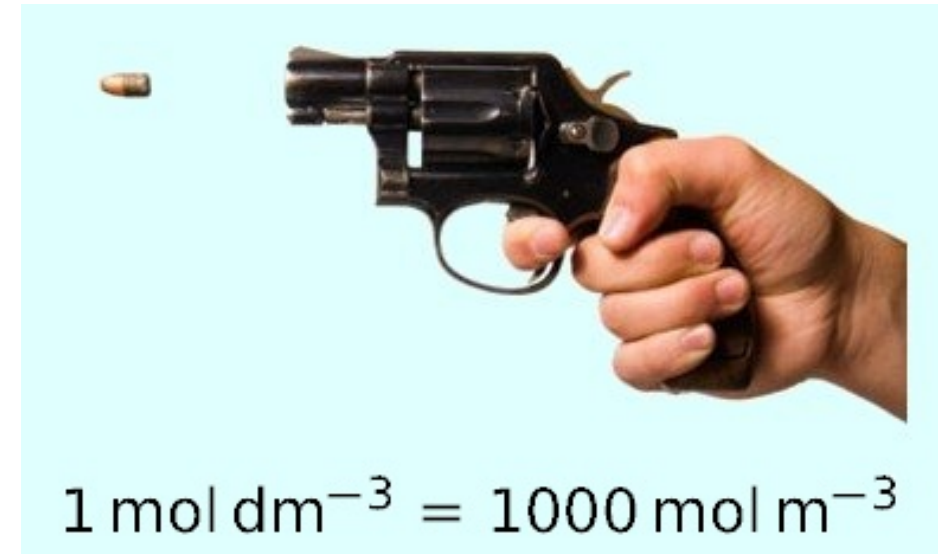
$$\lambda = \frac{\kappa}{c}$$

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

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

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

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



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



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

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

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

$$j_i = v_i c_i z_i F = u_i \mathcal{E} c_i z_i F \stackrel{!}{=} \lambda_i c_i \mathcal{E} \Rightarrow \lambda_i = u_i z_i F = \text{molární vodivost iontu } i$$

*„K<sub>i</sub>“*

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

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

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

# Nic není ideální

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

$$\text{iontu } i: \lambda_i^\infty = \lim_{c \rightarrow 0} \lambda_i, \quad \text{roztoku soli: } \lambda^\infty = \lim_{c \rightarrow 0} \lambda$$

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

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

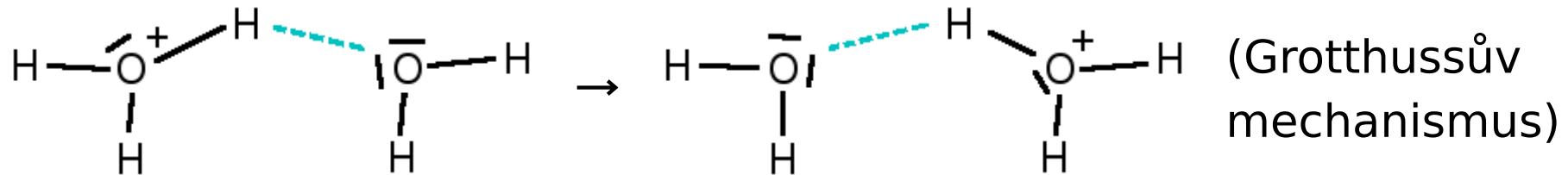
Typické hodnoty:

kation	$\lambda^\infty / (\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1})$	anion	$\lambda^\infty / (\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1})$
H <sup>+</sup>	0.035	OH <sup>-</sup>	0.020
Na <sup>+</sup>	0.0050	Cl <sup>-</sup>	0.0076
Ca <sup>2+</sup>	0.012	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.016

● Pohyblivost a molární vodivost klesá s velikostí iontu (Cl<sup>-</sup> je pomalý), ale i hydratací (malý ale pevně hydratovaný Li<sup>+</sup> je pomalý).

● H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> mají velké pohyblivosti

*animace credit: Matt K. Petersen, Wikipedia*



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

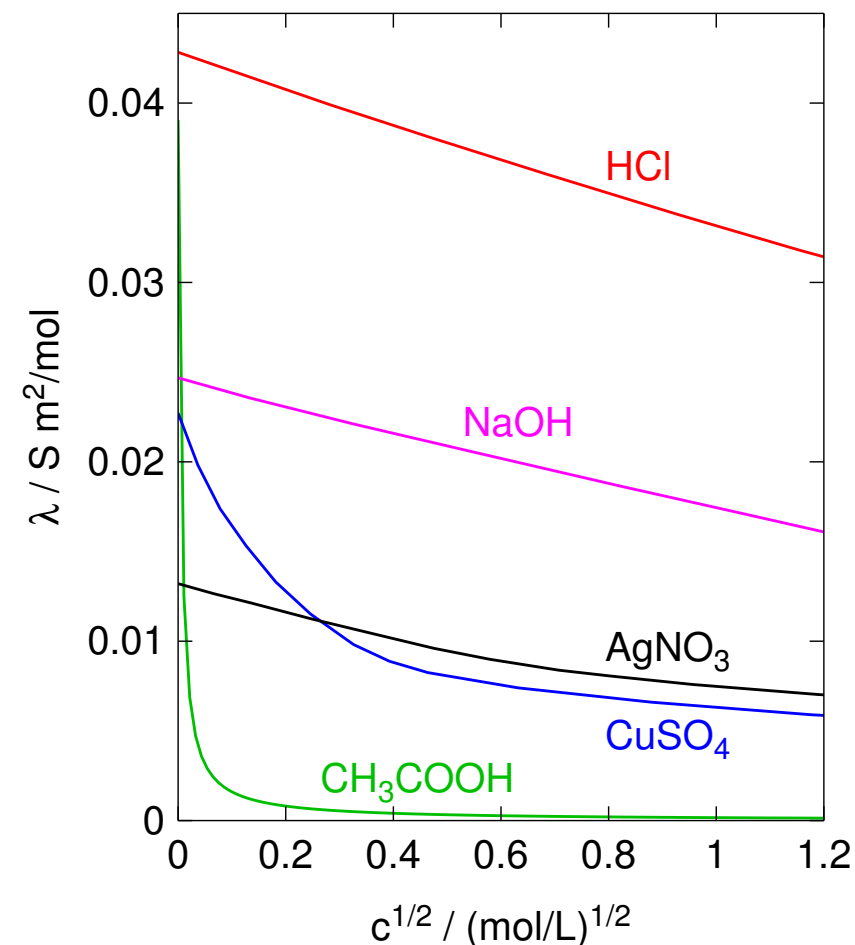
V limitě  $\infty$  zředění (malé koncentrace):

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

**Ostwaldův zřed'ovací 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  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  měl konduktivitu  $3.302 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ . Konduktivita použité vody byla  $1.6 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ . Vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace kyseliny benzoové. Limitní molární vodivosti iontů jsou:  $\lambda^\infty(\text{H}^+) = 0.03497 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\lambda^\infty(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 0.00323 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

$$c_0 = 0.01 \times 10^{-3} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \quad K = 8.1 \times 10^{-5}, \quad \alpha = 0.086$$

Einsteinova (Nernstova–Einsteinova) rovnice:

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

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

mikroskopicky:

$$u_i = \frac{z_i e}{k_B T} D_i$$

zde  $z_i$  je se znaménkem,  $u_\ominus < 0$

● 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):

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

**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  
 $\nu$  = stechiometrický koeficient

Ionty se pod vlivem stejného elektrostatického pole pohybují různě rychle. Pro  $K_{\nu_{\oplus}^{z_{\oplus}^{+}}} A_{\nu_{\ominus}^{z_{\ominus}^{-}}}$  ( $c_i = \nu_i c$ , elektroneutralita:  $z_{\ominus} c_{\ominus} = z_{\oplus} c_{\oplus}$ ; **zde  $z_{\ominus} > 0$** ):

$$t_{\ominus} = \frac{j_{\ominus}}{j_{\ominus} + j_{\oplus}} = \frac{\nu_{\ominus} c_{\ominus} z_{\ominus} F}{\nu_{\ominus} c_{\ominus} z_{\ominus} F + \nu_{\oplus} c_{\oplus} z_{\oplus} F} = \frac{u_{\ominus}}{u_{\ominus} + u_{\oplus}} = \frac{z_{\ominus} D_{\ominus}}{z_{\ominus} D_{\ominus} + z_{\oplus} D_{\oplus}} = \frac{\nu_{\ominus} \lambda_{\ominus}}{\nu_{\ominus} \lambda_{\ominus} + \nu_{\oplus} \lambda_{\oplus}}$$

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

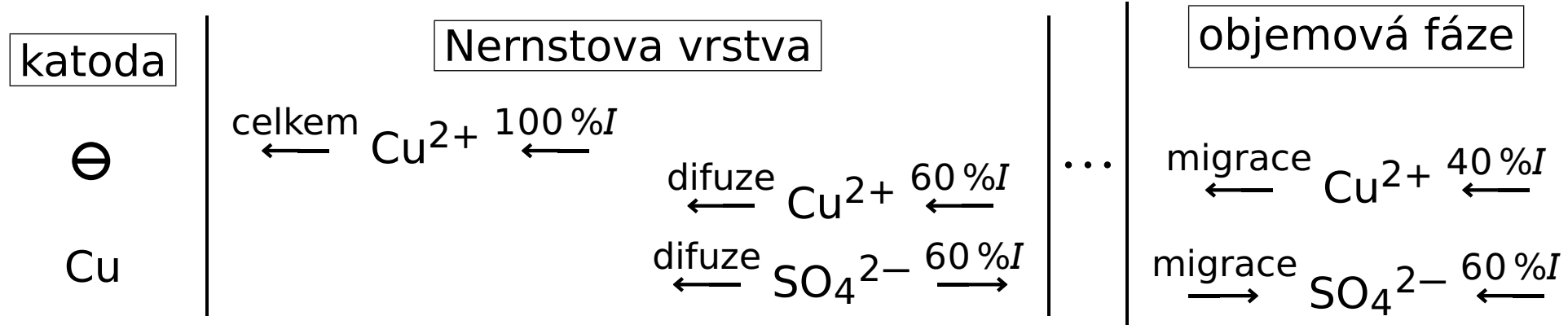
$$\nu_i = u_i \mathcal{E}, \quad u_i = \frac{z_i e}{k_B T} D_i, \quad \lambda_i = u_i z_i F$$

**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  $\lambda_{\ominus}$

# Nernstova vrstva

**Příklad.** Elektrolýza  $\text{CuSO}_4$ :  $t_{\text{Cu}^{2+}} = 40\%$ ,  $t_{\text{SO}_4^{2-}} = 60\%$ .



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

$$\lambda_{\pm} = 0.045 \text{ S m}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (\lambda_{\pm} = 0.0025 \text{ S cm}^{-1} \text{ mol}^{-1})$$

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

**Příklad.** Jakou rychlostí migrují „ionty sacharózy“  $M^+$ ,  $A^-$  z výše uvedeného příkladu mezi elektrodami vzdálenými  $1 \text{ cm}$ , je-li mezi nimi napětí  $2 \text{ V}$ ? Teplota je  $25^\circ\text{C}$ .

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

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

Olivy obsahují zdravé nenasycené mastné kyseliny. Ale protože požívání 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:  $\text{Na}^+$ :  $0.005 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$ :  $0.0076 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

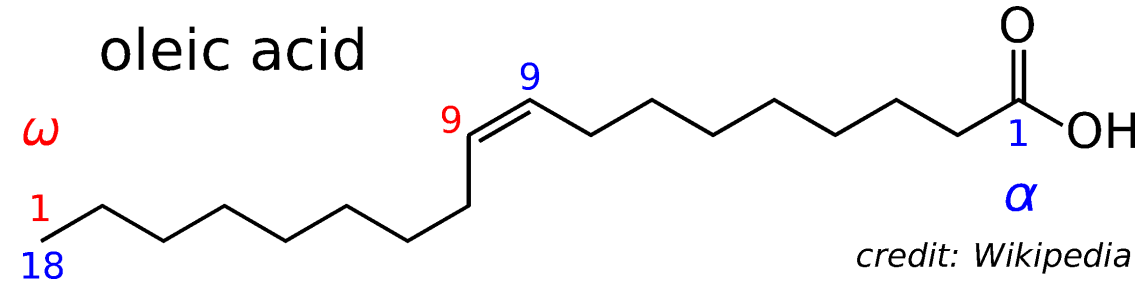
**Řádově** správný výsledek dostaneme z  $\langle r^2 \rangle = 6Dt$ , kde za  $r$  vezmeme třeba poloměr olivy. Difuzivitu odhadneme z molárních vodivostí,

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

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

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

**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  $0.0305r^2/D$ , na desetinu za  $0.183r^2/D$ .

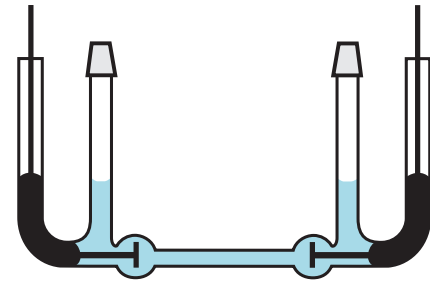
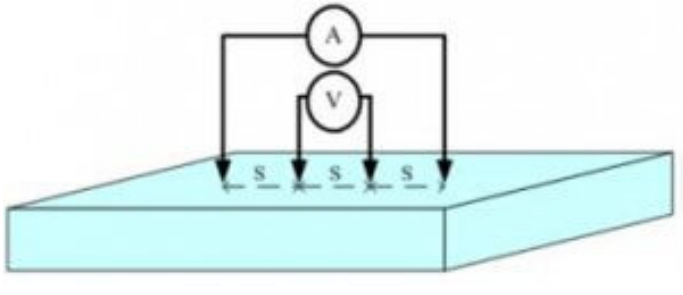




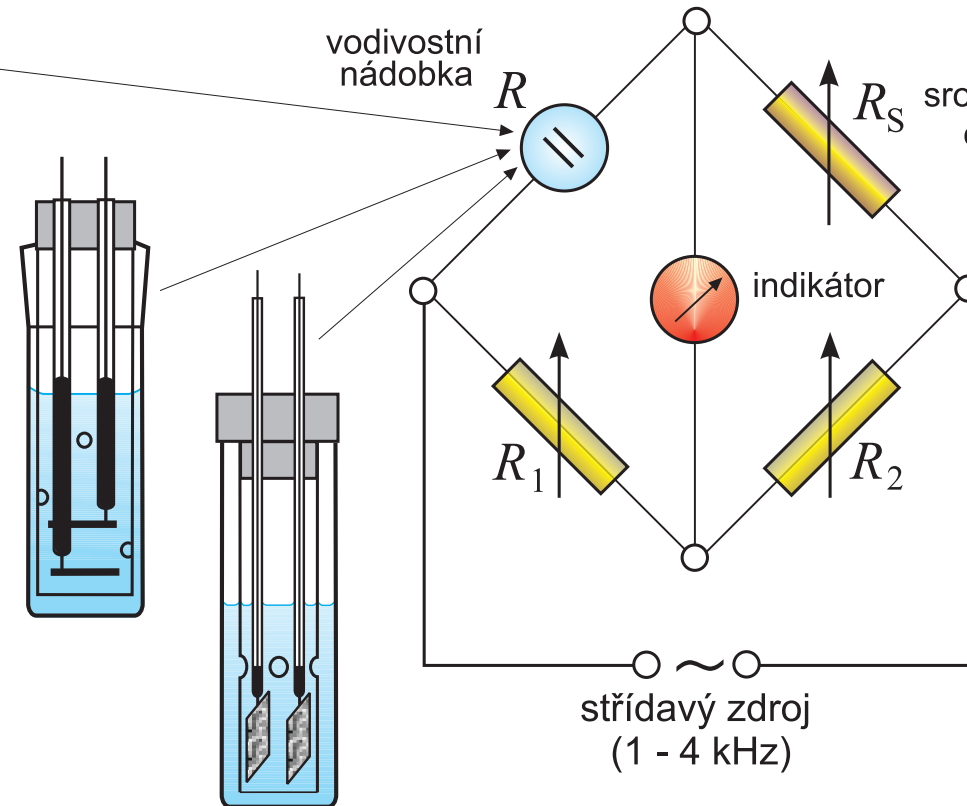
Zpravidla se používá ke stanovení koncentrace (obv. nízké)  
 ⇒ rozpustnost, disociační konstanty, konduktometrické titrace...

↙ historické  
 ↘ schéma

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




různé typy vodivostních nádobek



$$\frac{R}{R_S} = \frac{R_1}{R_2}$$

Wheatstoneův můstek

2 electrodes, Epoxy Cell, graphite plates, 110 mm x 12 mm body, BNC plug	Price	
CS SK10B Cell Constant 1 0.01mS - 2 mS/cm 0-80 °C	\$105.00	

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

$$\frac{1}{R} = k \cdot \frac{A}{l} \quad \Rightarrow \quad Rk = \frac{l}{A} = C$$

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