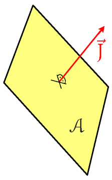
Transportní jevy

Transportní (kinetické) jevy: ne konvekce, turbulence, sálání…

difuze, elektrická vodivost, viskozita (vnitřní tření), vedení tepla …



- **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

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

*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

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

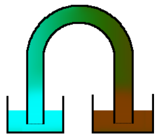
je úměrný **gradientu koncentrace**

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

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 $\mathcal{A} = 0.3\,\mathrm{cm^2}$ 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? $D_{\mathrm{sacharoza}}(25\,°\mathrm{C}) = 5.2\times10^{-6}\,\mathrm{cm^2\,s^{-1}}$.



0.74 mg

110 g cukru v litru: $c_w = 110\,\mathrm{g\,dm^{-3}} = 110\,\mathrm{kg\,m^{-3}}$
$\mathrm{grad}\,c_w = c_w/l = 550\,\mathrm{kg\,m^{-4}}$
$D = 5.2\times10^{-6}\,\mathrm{cm^2\,s^{-1}} = 5.2\times10^{-10}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$
$J = D\,\mathrm{grad}\,c_w = 2.56\times10^{-7}\,\mathrm{kg\,m^{-2}\,s^{-1}}$
$m = J\mathcal{A}t = 2.56\times10^{-7}\,\mathrm{kg\,m^{-2}\,s^{-1}}\times0.3\times10^{-4}\,\mathrm{m^2}\times24\times60^2\,\mathrm{s} = 7.4\times10^{-7}\,\mathrm{kg}$

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:

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

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

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 je koeficient tření. Obě síly jsou v rovnováze,

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

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

(též Einsteinova–Smoluchowského rovnice)

Einsteinova-Stokesova rovnice

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

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

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

⇒ Einsteinova-Stokesova rovnice:

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

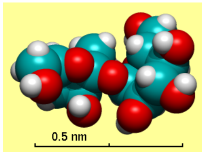
Opačně – definujeme Stokesův (hydrodynamický, aerodynamický) poloměr:

$$R_i = \frac{k_BT}{6\pi\eta D_i}$$

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

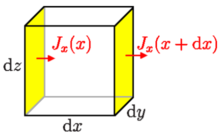
Příklad. Odhadněte velikost molekuly sacharozy. Viskozita vody je $0.891\times10^{-3}\,\mathrm{m^{-1}\,kg\,s^{-1}}$ při 25 °C.

$R = 0.47$ nm



Druhý Fickův zákon

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



$$\sum_{x,y,z}[J_x(x) - J_x(x+dx)]\,dydz$$

$$= \sum_{x,y,z}\left[J_x(x) - \left\{J_x(x) + \frac{\partial J_x}{\partial x}dx\right\}\right]dydz$$

$$= -\sum_{x,y,z}\frac{\partial J_x}{\partial x}dxdydz = -\vec{\nabla}\cdot\vec{J}\,dV = -\vec{\nabla}\cdot(-D\vec{\nabla}c)\,dV$$

$$= D\vec{\nabla}^2c\,dV = D\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)c\,dV$$

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

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:

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

$$c(x,\tau) = \frac{c_0}{2} + \frac{2c_0}{\pi}\left[\cos\left(\frac{\pi x}{l}\right)\exp\left(-\frac{\pi^2}{l^2}D\tau\right)\right.$$

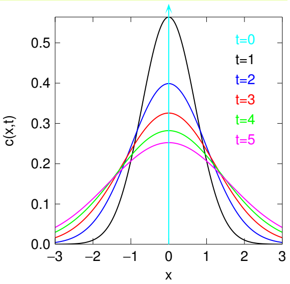
$$\left.-\frac{1}{3}\cos\left(\frac{3\pi x}{l}\right)\exp\left(-\frac{3^2\pi^2}{l^2}D\tau\right) + \frac{1}{5}\cos\left(\frac{5\pi x}{l}\right)\exp\left(-\frac{5^2\pi^2}{l^2}D\tau\right)\cdots\right]$$

Difuze a Brownův pohyb

Místo $c(\vec{r},\tau)$ řeším 2. Fickovu rovnici pro pravděpodobnost nalezení jedné částice, je-li v $\tau = 0$ v počátku. Dostanu Gaussovo rozložení (viz Maple):

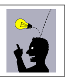
1D: $c(x,\tau) = (4\pi D\tau)^{-1/2}\exp\left(-\dfrac{x^2}{4D\tau}\right)$

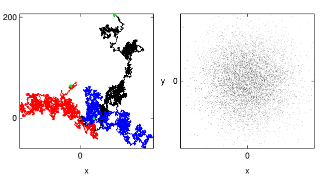
3D: $c(\vec{r},\tau) = (4\pi D\tau)^{-3/2}\exp\left(-\dfrac{r^2}{4D\tau}\right)$



- 1D: $\langle x^2\rangle = 2D\tau$

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





- 3D: $\langle r^2\rangle = 6D\tau$

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 $\langle x\rangle$ je nula

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

$$0$$

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

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

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

```
>
```

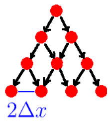
Brownův pohyb jako náhodná procházka

(Smoluchowski, Einstein)

za čas $\Delta\tau$ se posunu náhodně

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

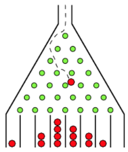
$\tau = 0$
$\tau = \Delta\tau$
$\tau = 2\Delta\tau$
$\tau = 3\Delta\tau$



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

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

Galtonovo prkno



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

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

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

galton.sh = video + porovnání bin. + Gauss (show/gb.sh)
video = https://www.youtube.com/watch?v=6YDHBFVIvIs

Brownův pohyb jako náhodná procházka

Odvození s použitím **centrální limitní věty**:

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

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

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

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

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

9/τ

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

Elektrická vodivost

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) κ (též σ, γ) je vodivost jednotkové krychle

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

Ekvivalentně: $\rho = 1/\kappa$ = rezistivita = měrný el. 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, $\mathcal{E} = U/l$

Elektrická vodivost

látka	$\kappa/(\text{S m}^{-1})$
grafen	1×10^{8}
stříbro	6.3×10^{7}
mořská voda	5
Ge	2.2
pitná voda	0.005 až 0.05
Si	1.6×10^{-3}
destilovaná voda (obsahuje CO_2)	7.5×10^{-5}
deionizovaná (vodivostní) voda	5.5×10^{-6}
sklo	1×10^{-15}–1×10^{-11}
teflon	1×10^{-25}–1×10^{-23}

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

Vsuvka: Produkce tepla a entropie

Při průchodu proudu resistorem vzniká Jouleovo teplo, $Q = Uq = UI\tau$
Značení: teplo = Q, náboj = q, čas = τ, 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

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

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

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

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

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

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:

–[R]–[R]–

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

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

Ilya Prigogine
credit: www.education.mcgill.ca

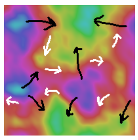
Produkce tepla ($\propto \Delta S$) je

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

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

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

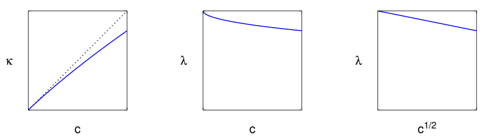
Ve stacionárním stavu je produkce entropie nejmenší



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

Molární vodivost

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



Definujeme **molární vodivost** λ:

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

$1\,\text{mol dm}^{-3} = 1000\,\text{mol m}^{-3}$
credit: http://science.howstuffworks.com/innovation/inventions/who-invented-the-first-gun.htm

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

Pozor na jednotky – nejlépe převést c na 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?

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

Pohyblivost a molární vodivost

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

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

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

$$j_i = v_i c_i z_i F = u_i\mathcal{E}c_i z_i F \overset{!}{=} \overbrace{\lambda_i}^{„\kappa_i“} c_i\mathcal{E} \quad\Rightarrow\quad \boxed{\lambda_i = u_i z_i F} = \text{molární vodivost iontu } i$$

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
ν = stechiom. koef.

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

Nic není ideální

[cd pic;mz grotthuss.gif]

Limitní molární vodivost = molární vodivost v nekonečném zředění:

$$\text{iont } i\text{:}\quad \lambda_i^\infty = \lim_{c\to 0}\lambda_i, \qquad \text{roztoku soli:}\quad \lambda^\infty = \lim_{c\to 0}\lambda$$

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

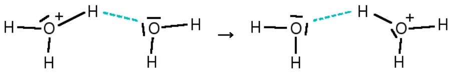
$$\lambda = \lambda(c) = \lambda^\infty - \text{const}\sqrt{c} \quad \text{nebo} \quad \lambda = \lambda^\infty - \text{const}\sqrt{I_c}$$

Typické hodnoty:

kation	$\lambda^\infty/(\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}})$	anion	$\lambda^\infty/(\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}})$
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



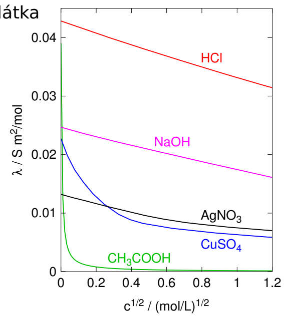
(Grotthussův mechanismus)

Vodivost slabého elektrolytu

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

V limitě ∞ zředění (malé koncentrace):

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



Ostwaldův zřeďovací zákon:

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

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

Příklad. Vodní roztok kyseliny benzoové o koncentraci 0.01 mol dm^{-3} měl konduktivitu 3.302×10^{-2} S m^{-1}. Konduktivita použité vody byla 1.6×10^{-4} S m^{-1}. Vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace kyseliny benzoové. Limitní molární vodivosti iontů jsou: $\lambda^\infty(H^+) = 0.03497$ S m^2 mol^{-1}, $\lambda^\infty(C_6H_5COO^-) = 0.00323$ S m^2 mol^{-1}.

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

Vodivost a difuzní koeficient

Einsteinova (Nernstova–Einsteinova) rovnice:

$$D_i = \frac{k_BT}{f_i} = \frac{k_BT}{\mathcal{F}_i/v_i} = \frac{k_BT}{z_ie\mathcal{E}/(u_i\mathcal{E})} = \frac{k_BT}{z_ie/u_i} = \frac{RTu_i}{z_iF}$$

$$z_iFD_i = RTu_i \quad \Rightarrow \quad \lambda_i = u_iz_iF = \frac{z_i^2F^2}{RT}D_i$$

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

- difuze: hnací silou je gradient koncentrace/chemického potenciálu

$$\vec{J}_i = -D_i\vec\nabla c_i = -c_i\frac{D_i}{RT}\vec\nabla\mu_i$$
$$\vec{j}_i = z_iF\vec{J}_i = -c_i\frac{z_iFD_i}{RT}\vec\nabla\mu_i = -c_iu_i\vec\nabla\mu_i$$

- migrace: hnací silou je elektrické pole

$$\vec{j}_i = -\kappa_i\vec\nabla\phi = -c_i\lambda_i\vec\nabla\phi = -c_iu_iz_iF\vec\nabla\phi$$

Definujeme **elektrochemický potenciál** $\tilde\mu_i = \mu_i + z_iF\phi$, pak

$$\vec{j}_i = -c_iu_i\vec\nabla\tilde\mu_i = -c_i\frac{D_iz_iF}{RT}\vec\nabla\tilde\mu_i = -c_i\frac{\lambda_i}{z_iF}\vec\nabla\tilde\mu_i$$

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
ν = stechiom. koef.

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

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

Vlastnosti: $t_\ominus + t_\oplus = 1$, $\dfrac{t_\ominus}{t_\oplus} = \dfrac{u_\ominus}{u_\oplus}$ $\qquad v_i = u_i\mathcal{E}$, $u_i = \dfrac{z_ie}{k_BT}D_i$, $\lambda_i = u_iz_iF$

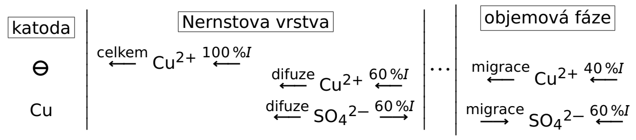
Měření: Hittorfova metoda (titrace v katodovém a anodovém prostoru)
pohyblivé rozhraní
porovnání napětí koncentračních článků s transportem a bez

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

Nernstova vrstva

[pic/nernstovavrstva.sh]

Příklad. Elektrolýza CuSO4: $t_{Cu^{2+}} = 40\,\%$, $t_{SO_4{}^{2-}} = 60\,\%$.



Příklady

Příklad. Jaká by byla měrná vodivost roztoku uni-univalentního elektrolytu MA o koncentraci 0.01 mol dm^{-3}, pokud jak M tak A jsou zhruba stejně velké jako molekula sacharozy ($D = 5.2\times10^{-6}$ cm^2 s^{-1} při 25 °C)?

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

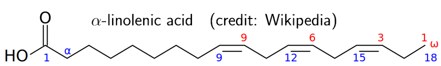
Pozn.: Roztok KCl o této koncentraci má vodivost 0.14 S m^{-1} – tyto ionty jsou menší, a proto pohyblivější než „ion stejně velký jako sacharoza"

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.

$v_{M^+} = -v_{A^-} = 4\times10^{-6}$ m s^{-1} = 15 mm h^{-1}

$$v_i = u_i\mathcal{E}, \quad u_i = \frac{z_ie}{k_BT}D_i, \quad \lambda_i = u_iz_iF$$

Vodivost a difuzivita – příklad



Olivy obsahují zdravé ω-3-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 S m^2 mol^{-1}, Cl^-: 0.0076 S m^2 mol^{-1}.

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

$$D = \frac{\lambda RT}{F^2} = \frac{0.0063\times8.314\times298}{96485^2}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}} = 1.7\times10^{-9}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$$

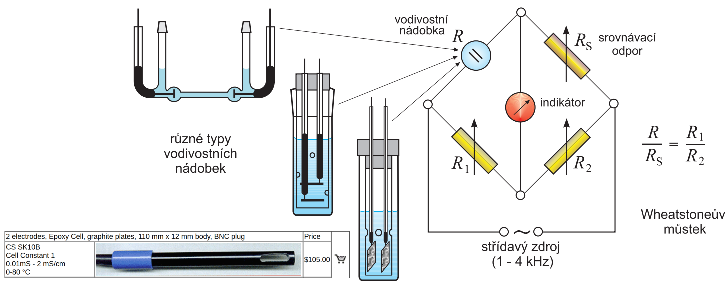
kde jsme za λ dosadili průměr z obou iontů. Pro centimetrovou olivu:

$$\tau \approx \frac{r^2}{6D} = \frac{0.01^2}{6\times1.7\times10^{-9}}\,\mathrm{s} \approx 3\,\mathrm{h}$$

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

Měření vodivosti

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



(Odporová) konstanta vodivostní nádobky C (rozměr SI = m^{-1}, v praxi 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), $C = R_\circ\kappa_\circ$.