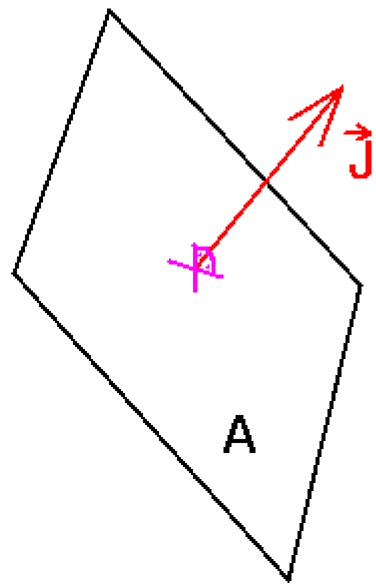
Transportní vlastnosti

- Transportní (kinetické) vlastnosti: difuze, elektrická vodivost (konduktivita), viskozita, vedení tepla ... = nerovnovážné jevy spojené s produkcí entropie.
- Tok (*flux*) (též zobecněný tok) hmoty, náboje, tepla ...
  $\vec{J}$ = množství dané veličiny přenesené plochou za jednotku času = vektor v normálovém směru k ploše.
- Příčina = (zobecněná, termodynamická) síla $\vec{\mathcal{F}}$ = gradient potenciálu
- V případě malých sil, kvasistacionární děj

$$\vec{J} = -\mathsf{konst} \cdot \vec{\mathcal{F}}$$

- Plyny: kinetická teorie (předpoklady: molekuly jsou tuhé kuličky letící prostorem, které se občas srazí)



Difuze

Difuze: difuzní tok (látky i) $[J] = \mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$:

$$\vec{J}_i = \vec{v}_i c_i \qquad \vec{v}_i = \text{střední rychlost molekul}$$

Reverzibilní práce (kterou částice i vykoná při pohybu z místa $\vec{r}$ do místa $\vec{r} + \mathrm{d}\vec{r}$) $= \Delta G/N_\mathrm{A} = \vec{\mathcal{F}}_i \cdot \mathrm{d}\vec{r}$, tedy

$$\vec{\mathcal{F}}_i = -\vec{\nabla}\left(\frac{\mu_i}{N_\mathrm{A}}\right) \qquad \vec{\nabla} = \text{gradient} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$$

Ideální roztok: $\vec{\nabla}\mu_i = (RT/c_i)\vec{\nabla}c_i$

$$\boxed{\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i} \qquad \text{1. Fickův zákon}$$

kde D_i = difuzní koeficient (difuzivita), $[D] = \mathrm{m^2\,s^{-1}}$:

$$D_i = \frac{k_\mathrm{B}T}{f_i} \qquad \text{Einsteinova rovnice}$$

kde f_i je koeficient tření, $\vec{\mathcal{F}}_i = f_i \vec{v}_i$. Pro velké kulovité molekuly $\vec{\mathcal{F}}_i = 6\pi\eta r_i \vec{v}_i$ (Stokesův vzores; η = viskozita, r_i = poloměr molekuly):

$$D_i = \frac{k_\mathrm{B}T}{6\pi\eta r_i} \qquad \text{Einsteinova-Stokesova rovnice}$$

Příklad – stacionární difuze

$$\vec{J}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i$$ 1. Fickův zákon

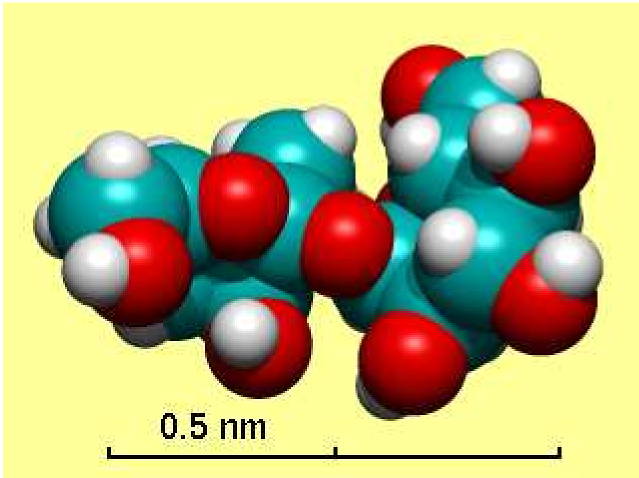
$$D_i = \frac{k_\mathrm{B} T}{6\pi\eta r_i}$$ Einsteinova-Stokesova rovnice

Příklad. Trubice tvaru U délky $l = 20$ cm a průřezu $A = 0.3\,\mathrm{cm}^2$ 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? $D_\mathrm{sacharoza}(25\,^\circ\mathrm{C}) = 5.2\cdot10^{-6}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{s}^{-1}$.

0.74 mg

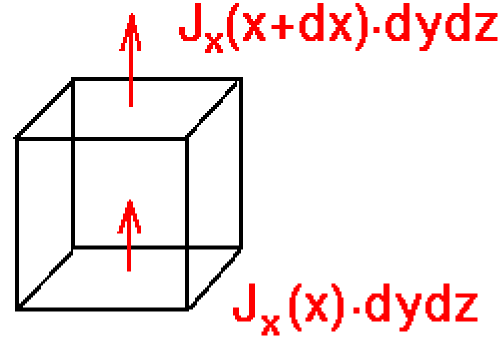
Příklad. Odhadněte velikost molekuly sacharozy. Viskozita vody je $0.891\cdot10^{-3}\,\mathrm{m}^{-1}\,\mathrm{kg}\,\mathrm{s}^{-1}$.

$r = 0.47$ nm



Druhý Fickův zákon

Nestacionární jev (koncentrace se mění s časem)
„rovnice vedení tepla“:



$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \Delta c_i$$

kde $\Delta = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

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

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

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

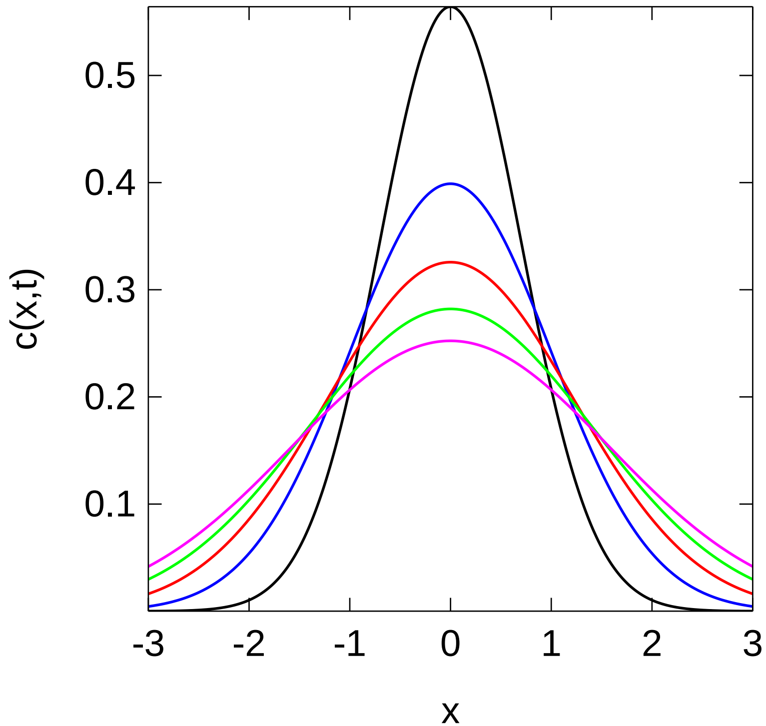
$$\left. - \frac{1}{3} \cos\left(\frac{3\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{3^2\pi^2}{l^2} D\tau\right) + \frac{1}{5} \cos\left(\frac{5\pi x}{l}\right) \exp\left(-\frac{5^2\pi^2}{l^2} D\tau\right) \cdots \right]$$

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:

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

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



- Náhodná procházka jako model Brownova pohybu: za jednotku času se posunu náhodně o $\Delta x = +(2D)^{1/2}$ (s pravděpodobností 1/2) a o $\Delta x = -(2D)^{1/2}$ (s pravděpodobností 1/2). Po mnoha krocích dostanu to samé Gaussovo rozložení (centrální limitní věta).

V obou případech platí $\langle x^2 \rangle = 2D\tau$ neboli $\boxed{\langle r^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{6D\tau}}$.

Elektrochemie

Předmět elektrochemie:

- disociace (roztoky elektrolytů, taveniny solí)
- vodivost
- jevy na rozhraní s/l (elektrolýza, články)

Vodiče:

- I. třídy – vodivost způsobena pohybem elektronů uvnitř mřížky (kovy, grafit, polovodiče)
- II. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů (iontové roztoky, taveniny solí)
- III. třídy – vodivost způsobena pohybem iontů a volných elektronů (plazma)

Vodivost

Ohmův zákon:

$$R = \frac{U}{I} \qquad I = \frac{1}{R} U$$

$1/R$ = vodivost, $[1/R] = 1/\Omega$ = S = Siemens

Měrná vodivost (konduktivita) κ je vodivost jednotkové krychle

$$\frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$$

A = plocha, l = tloušťka vrstvy

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

Molární vodivost λ:

$$\kappa = c \cdot \lambda$$

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

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

Nic není ideální

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

λ^∞ = limitní molární vodivost

Vodivost – molekulární pohled

Pohyblivost iontu = průměrná rychlost v jednotkovém el. poli

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

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

$$J_i = \frac{I_i}{A} = \frac{Q_i}{A\tau} = v_i c_i F z_i$$

Celkem pro zředěný elektrolyt $\mathsf{K}_{\nu_\mathsf{K}}^{z_\mathsf{K}}\mathsf{A}_{\nu_\mathsf{A}}^{z_\mathsf{A}}$:

$$J = \frac{FcU}{l}(\nu_\mathsf{A} z_\mathsf{A} u_\mathsf{A} + \nu_\mathsf{K} z_\mathsf{K} u_\mathsf{K})$$

Z toho plyne (Kohlrauschův zákon o nezávislé migraci iontů)

$$\kappa = \lambda c \qquad \lambda = \sum_i \nu_i \lambda_i \qquad \lambda_i = u_i z_i F$$

λ_i = molární vodivost iontu i.

Nebo zastarale (λ_i^e = ekvivalentová vodivost)

$$\lambda = \sum_i \nu_i z_i \lambda_i^\mathsf{e} \qquad \lambda_i^\mathsf{e} = u_i F = \frac{\lambda_i}{z_i}$$

Vodivost a difuzní koeficient

Einsteinova rovnice:

$$D_i = \frac{k_\mathrm{B}T}{f_i} = \frac{k_\mathrm{B}T}{\mathcal{F}_i/v_i} = \frac{k_\mathrm{B}T}{z_i eE/(u_i E)} = \frac{k_\mathrm{B}Tu_i}{z_i e} = \frac{RTu_i}{z_i F}$$

$$\boxed{z_i F D_i = RTu_i}$$

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?

0.04 S m^{-1}

Poznámky:

- Nabitá molekula stejné velikosti se více solvatuje ⇒ menší pohyblivost ⇒ menší difuzivita ⇒ menší vodivost
- Roztok KCl o této koncentraci má vodivost 0.14 S m^{-1}

Příklad. Jakou rychlostí se pohybují ionty M$^+$, A$^-$ mezi elektrodami vzdálenými 1 cm, je-li mezi nimi napětí 2 V?

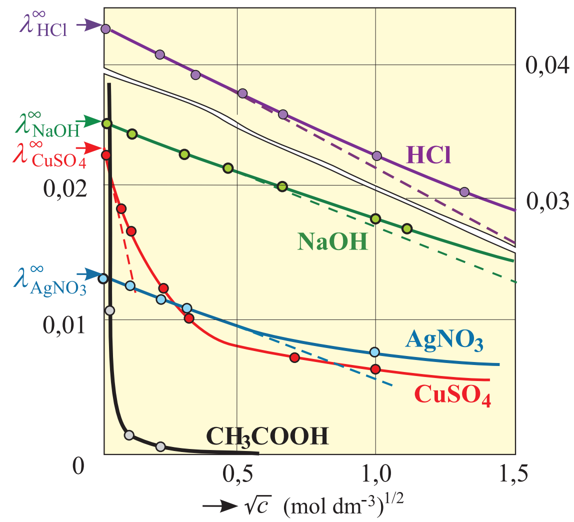
$4\cdot10^{-6}$ m s^{-1}=15 mm h^{-1}

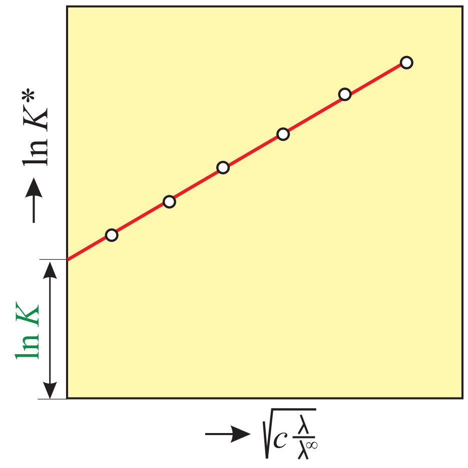
Vodivost slabého elektrolytu

Malé koncentrace:

$$\kappa = \lambda^\infty c_{\text{ionty}} = \lambda^\infty \alpha c \overset{\text{def.}}{=} \lambda c$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^\infty}$$





Ostwaldův zřeďovací zákon:

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

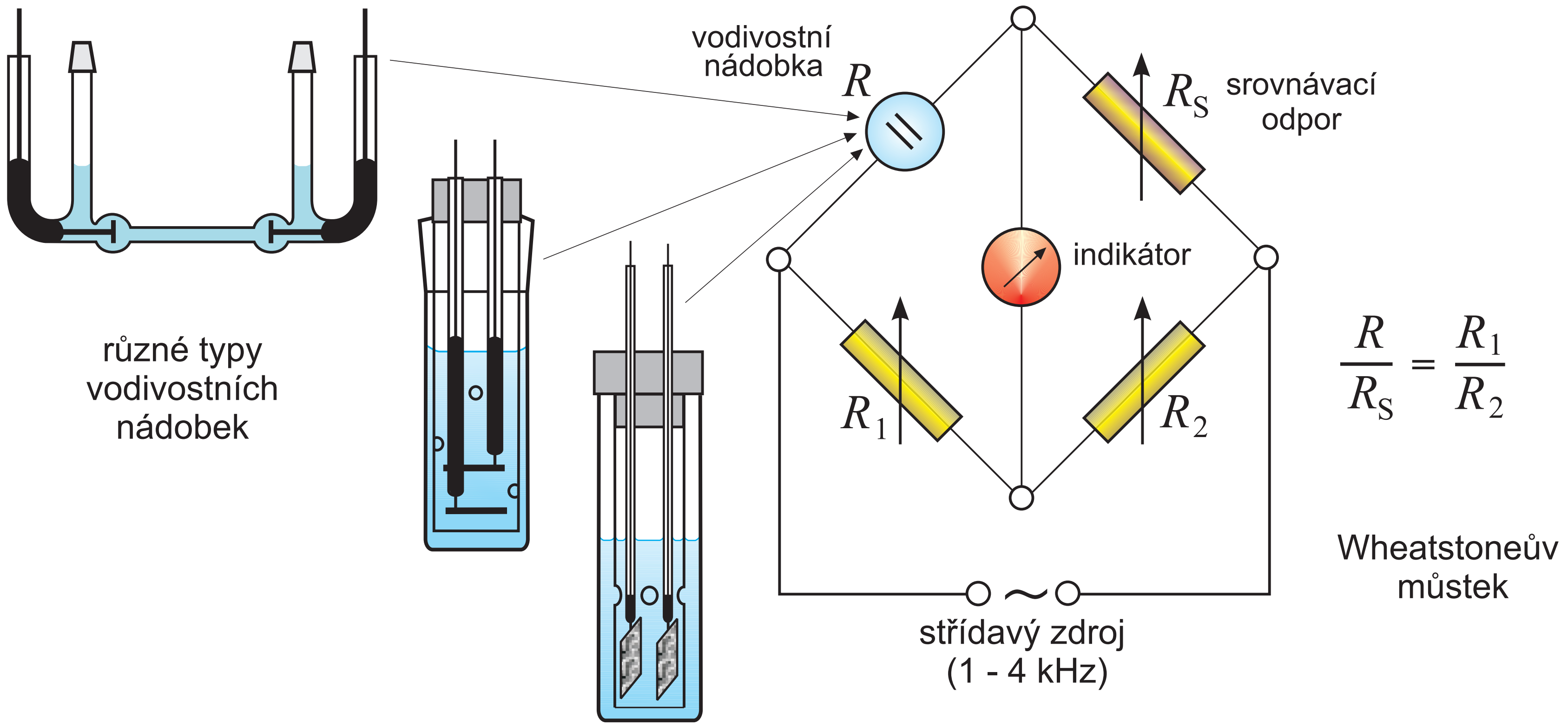
Neidealita: K je přibližně lineární funkcí $\sqrt{I_c} \propto \sqrt{c_{\text{ionty}}} = \sqrt{c\alpha}$

Příklad. Vodný roztok kyseliny benzoové o koncentraci 0.01 mol dm^{-3} měl konduktivitu $3.302\cdot10^{-2}$ S m^{-1}. Konduktivita použité vody byla $1.6\cdot10^{-4}$ 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}.

$\alpha = 0.086$, $K = 8.1\cdot10^{-5}$

Měření vodivosti

Zpravidla se používá ke stanovení koncentrace (obv. nízké): rozpustnost, titrace, disociace. . .



Odporová konstanta nádobky C:

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

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

Převodová čísla

Ionty se pohybují různě rychle, a proto se celkový proud rozdělí na anionty a kationty nerovnoměrně. Podíl je převodové číslo:

$$t_\mathrm{A} = \frac{I_\mathrm{A}}{I} = \frac{I_\mathrm{A}}{I_\mathrm{A} + I_\mathrm{K}}$$

Pro $\mathrm{K}_{\nu_\mathrm{K}}^{z_\mathrm{K}}\mathrm{A}_{\nu_\mathrm{A}}^{z_\mathrm{A}}$:

$$t_\mathrm{A} = \frac{v_\mathrm{A} c_\mathrm{A} z_\mathrm{A}}{v_\mathrm{A} c_\mathrm{A} z_\mathrm{A} + v_\mathrm{K} c_\mathrm{K} z_\mathrm{K}} = \frac{v_\mathrm{A}}{v_\mathrm{A} + v_\mathrm{K}} = \frac{u_\mathrm{A}}{u_\mathrm{A} + u_\mathrm{K}}$$

(elektroneutralita: $z_\mathrm{A} c_\mathrm{A} = z_\mathrm{K} c_\mathrm{K}$)

Vlastnosti:

$$t_\mathrm{A} + t_\mathrm{K} = 1 \qquad \frac{t_\mathrm{A}}{t_\mathrm{K}} = \frac{u_\mathrm{A}}{u_\mathrm{K}}$$

- Pohyblivost a tedy i převodové číslo klesá s rostoucím |nábojem|, velikostí iontu, hydratací (malý ale pevně hydratovaný Li^+ je pomalý).
- H^+, OH^- mají velké pohyblivosti.

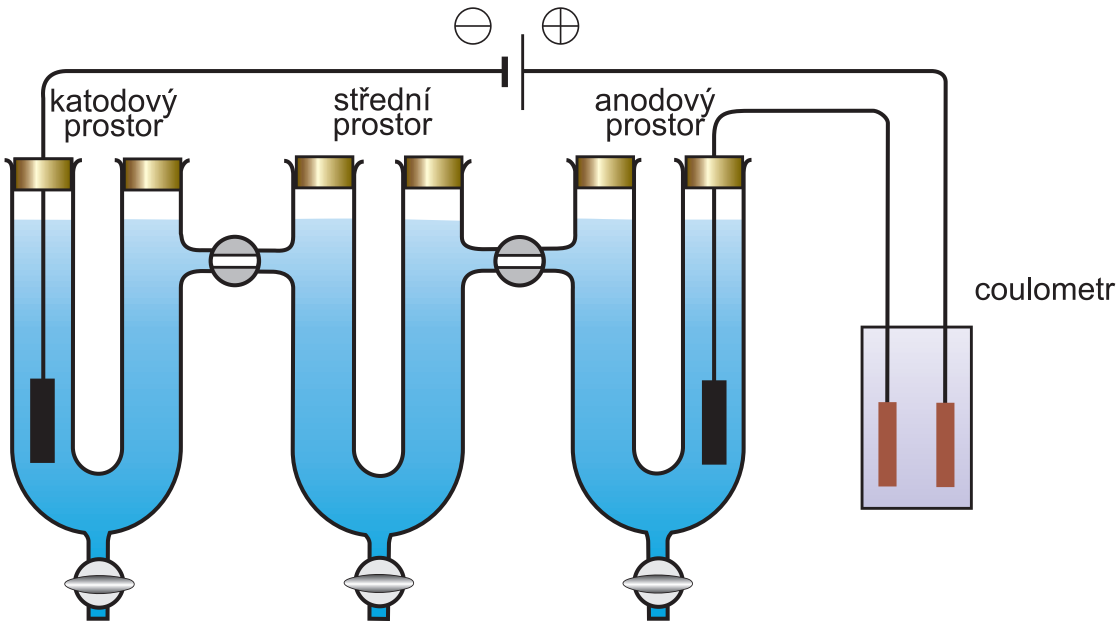
Měření převodových čísel – Hittorfův přístroj

Příklad. Roztok HCl o koncentraci 0.05 mol dm^{-3} byl elektrolyzován v Hittorfově přístroji mezi inertními elektrodami. V okamžiku, kdy roztokem prošel náboj 413.9 C, byla elektrolýza zastavena. Katodový roztok o objemu 56.7 cm^3 byl titrován ⊙ NaOH (c = 0.085 mol dm^{-3}). Na jeho neutralizaci bylo spotřebováno 24.8 cm^3 ⊙ NaOH. Vypočítejte převodová čísla obou iontů.

$t_{Cl^-} = 0.17$, $t_{H^+} = 0.83$

katodový prostor	Δn
vybije se ($\rightarrow H_2$)	$-n\ H^+$
přijde převodem	$+t_K n\ H^+$
odejde převodem	$-t_A n\ Cl^-$
celkem	$-t_A n$ HCl

kde $n = Q/F$



Metoda pohyblivého rozhraní

- Ionty B jsou rychlejší než D, takže se udržuje rozhraní
- Roztok DA je těžší (jinak nutno otočit ɐɯɐɥou nɹn̥ɥzʌ)
- c_A by mělo být v obou částech stejné

$$t_\mathrm{B} = \frac{\overbrace{x\mathcal{A}c_\mathrm{B}}^{n_\mathrm{B}} \cdot z_\mathrm{B} F}{Q}$$