

Transportní vlastnosti

If God has made the world a perfect mechanism, He has at least conceded so much to our imperfect intellects that in order to predict little parts of it, we need not solve innumerable differential equations, but can use dice with fair success.

Max Born

9.

**Transportní vlastnosti,
tok molekulární veličiny,
statistické zpracování difúze (random walk),
transport iontů,
vodivost,
Debye-Hückel-Onsagerova teorie,
iontové pohyblivosti.**

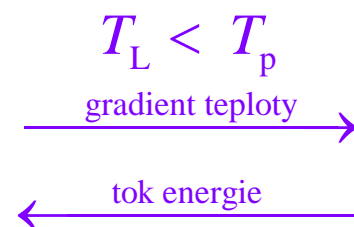
Transportní vlastnosti

transport	proces	gradient
hmoty	<i>difúze, efúze</i>	koncentrace
energie	<i>teplená vodivost</i>	teploty
náboje	<i>elektrická vodivost</i>	el. potenciálu
hybnosti	<i>viskozita</i>	rychlosti

**Makroskopickou (jevovou) příčinou transportu je gradient – „snaží“ se snížit.
Mikroskopickou příčinou transportu je chaotický pohyb.**

TOK – kvantitativní míra transportu; rychlost migrace vlastnosti

$$|\vec{J}| = \frac{\text{množství}}{\text{čas} \times \text{plocha}} \quad \left[\text{hmota} \dots \text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}, \quad \text{energie} \dots \text{J s}^{-1} \text{m}^{-2} \right]$$



$$\vec{J} \propto -\text{grad}$$

(rovnoběžné vektory)

TOK LÁTKY – DIFÚZE

1. Fickův zákon: $J_x (\text{látka}) = -D \frac{dN}{dx}$

J_x ... tok látky ve směru osy x

N ... koncentrace (zde počet částic v jednotkovém objemu)

D ... difúzní koeficient (charakteristika pohyblivosti v daném prostředí)

- J_x je okamžitý tok, tok i koncentrace se při difúzi mění v čase, koncentrace je funkcí polohy a času,
- k úplnému popisu vývoje koncentrace v čase nestačí 1. Fickův zákon
- difúzi v čase popisuje 2. Fickův zákon,
- 2. Fickův zákon vyplývá z 1. Fickova zákona a **látkové bilance**

TOK ENERGIE

$$J_x (\text{energie}) = -\kappa \frac{dT}{dx}$$

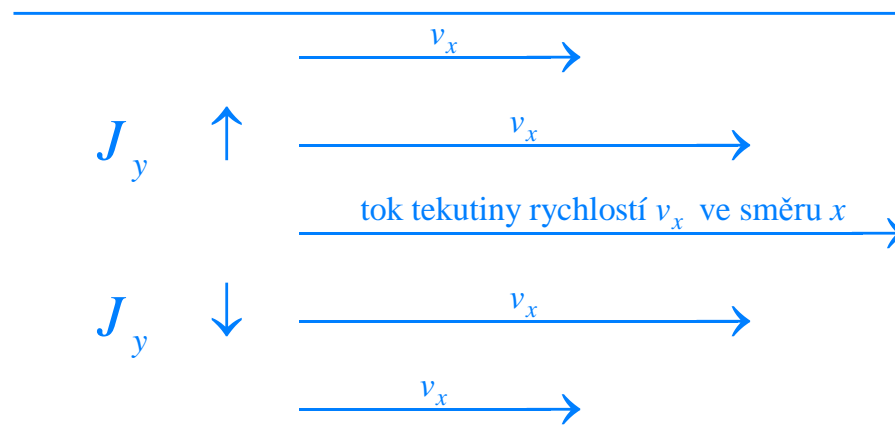
J_x ... tok energie ve směru osy x

T ... teplota

κ ... koeficient tepelné vodivosti

VISKOZITA (laminární tok)

$$J_y (mv_x) = -\eta \frac{dv_x}{dy}$$



J_y ... tok hybnosti kolmo na směr toku tekutiny

v_x ... rychlost ve směru toku tekutiny

η ... koeficient viskozity

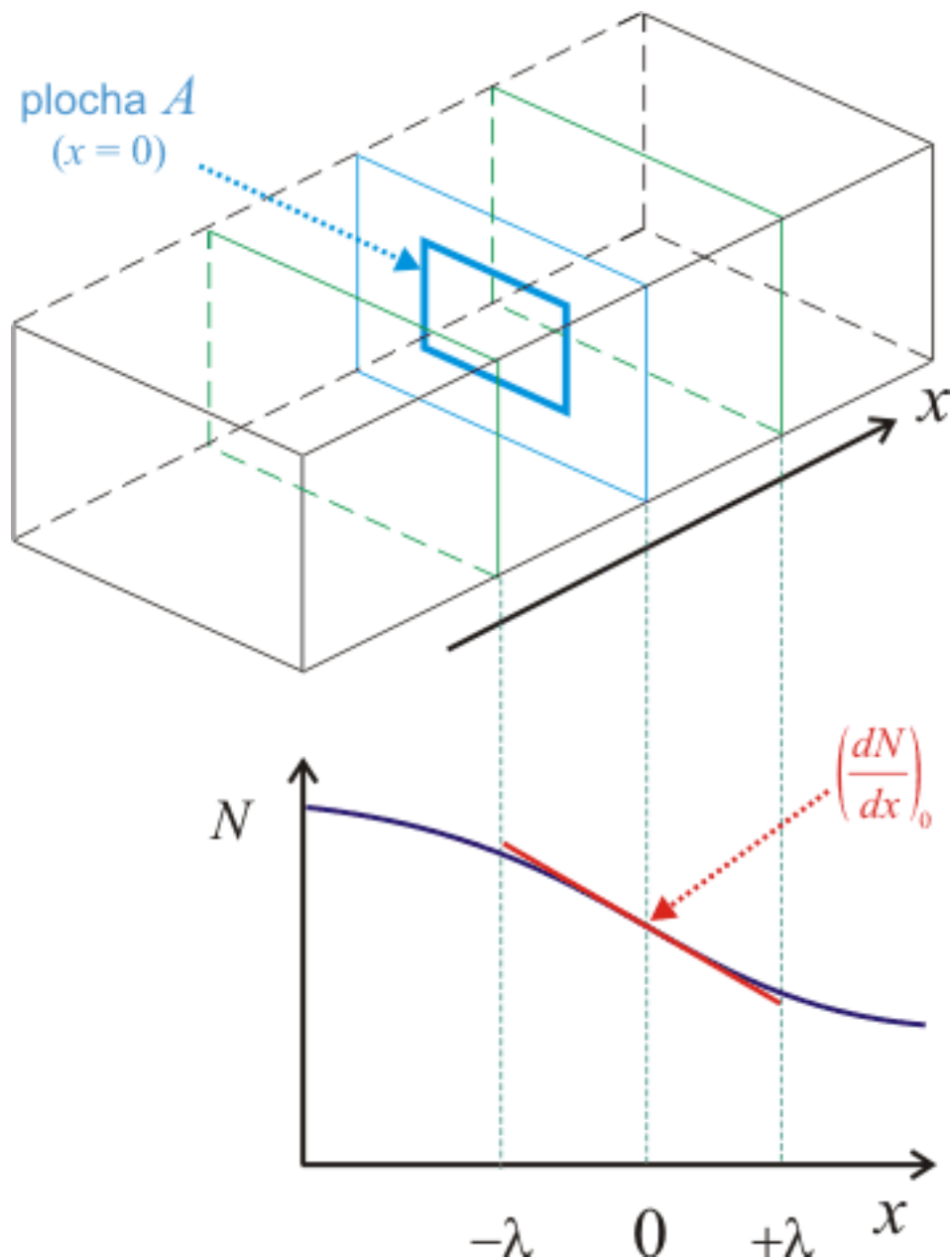
1. FICKŮV ZÁKON - odvození

- počítáme tok částic plochou A ($x = 0$)
- pro $x = 0$ je hustota částic $N(0)$
- k A doletí částice nejvýše ze vzdálenosti λ :
zleva z místa s $N(-\lambda)$, zprava $N(+\lambda)$
- $x = 0 \dots \left(\frac{dN}{dx} \right)_0 (< 0)$
- lineárně:

$$N(-\lambda) = N(0) - \lambda \left(\frac{dN}{dx} \right)_0$$

$$N(+\lambda) = N(0) + \lambda \left(\frac{dN}{dx} \right)_0$$

- molekuly "neví" o gradientu



$$N(-\lambda) = N(0) - \lambda \left(\frac{dN}{dx} \right)_0, \quad N(\lambda) = N(0) + \lambda \left(\frac{dN}{dx} \right)_0$$

k ploše A dorazí za Δt (nárazy na imaginární plochu): $Z_s \Delta t A$; $Z_s = \frac{1}{4} \bar{c} N$

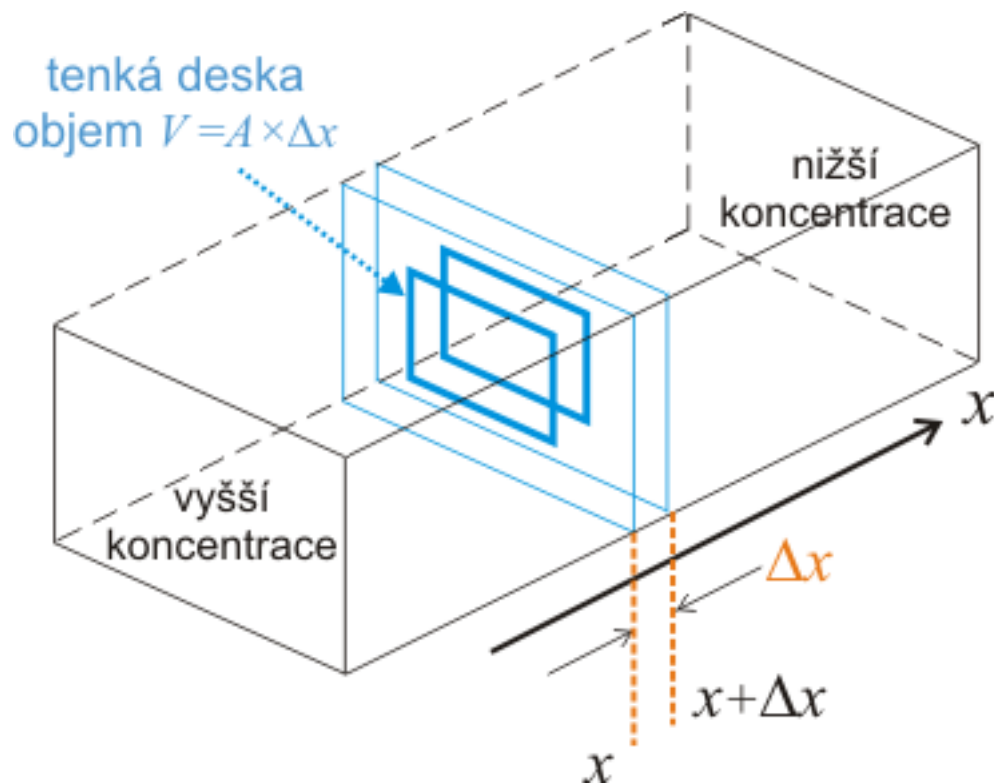
tok ($\times 1/A$, $\times 1/\Delta t$): $J(L \rightarrow P) = Z_s(\text{zleva}) = \frac{1}{4} \bar{c} N(-\lambda)$

$$J(P \rightarrow L) = Z_s(\text{zprava}) = \frac{1}{4} \bar{c} N(\lambda)$$

výsledný tok: $J(L \rightarrow P) - J(P \rightarrow L) = \frac{1}{4} \bar{c} \{N(-\lambda) - N(\lambda)\} = J_x =$

$$J_x = \frac{1}{4} \bar{c} \left\{ -2\lambda \left(\frac{dN}{dx} \right)_0 \right\} = -\frac{1}{2} \lambda \bar{c} \left(\frac{dN}{dx} \right)_0 \quad \dots \text{1. Fickův zákon}$$

$$\boxed{D \approx \frac{1}{2} \lambda \bar{c}} \left[\dots D \approx \frac{1}{3} \lambda \bar{c} \dots D \approx \frac{3}{16} \lambda \bar{c} \right], \quad D = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \frac{kT}{p} \right) \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \propto T^{\frac{3}{2}} p$$



2. FICKŮV ZÁKON

$$N(x, y, z, t) \rightarrow N(x, t)$$

zleva do desky za jednotku času ...

... přírůstek koncentrace částic v desce:

$$\frac{J(x)A}{A\Delta x} = \frac{J(x)}{\Delta x}$$

zprava z desky za jednotku času ...

... úbytek koncentrace částic v desce:

$$\frac{J(x + \Delta x)A}{A\Delta x} = -\frac{J(x + \Delta x)}{\Delta x}$$

celková změna koncentrace v desce:
$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\{J(x) - J(x + \Delta x)\}}{\Delta x}$$

celková změna koncentrace v desce:
$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\{J(x) - J(x + \Delta x)\}}{\Delta x} \dots \boxed{1}$$

1. Fickův zákon: $J_x = -D \frac{\partial N}{\partial x} \rightarrow J(x) - J(x + \Delta x) = -D \frac{\partial N(x)}{\partial x} + D \frac{\partial N(x + \Delta x)}{\partial x} =$
 $= -D \frac{\partial N(x)}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ N + \frac{\partial N}{\partial x} \Delta x \right\} = D \left(\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \right) \Delta x \dots \boxed{2}$

$\boxed{2} \leftarrow \boxed{1}$:
$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \right) \dots \text{2. Fickův zákon}$$

KVALITATIVNÍ ZÁVĚRY:

- časová změna koncentrace \propto 2. derivaci koncentrace podle vzdálenosti ("křivost")
- lineární změna koncentrace ... $\partial^2 N / \partial x^2 = 0 \Rightarrow N \neq N(t)$ [co přiteče, to odteče]
- čím nelineárnější jsou prostorové změny koncentrace, tím rychleji se koncentrace mění
- " *příroda nemá ráda vrásky*" (ale: duny na poušti, vlny na moři, vrásky starců...)

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \right) \quad \dots \text{ parciální diferenciální rovnice: } x - \text{ druhý řád, } t - \text{ první řád}$$

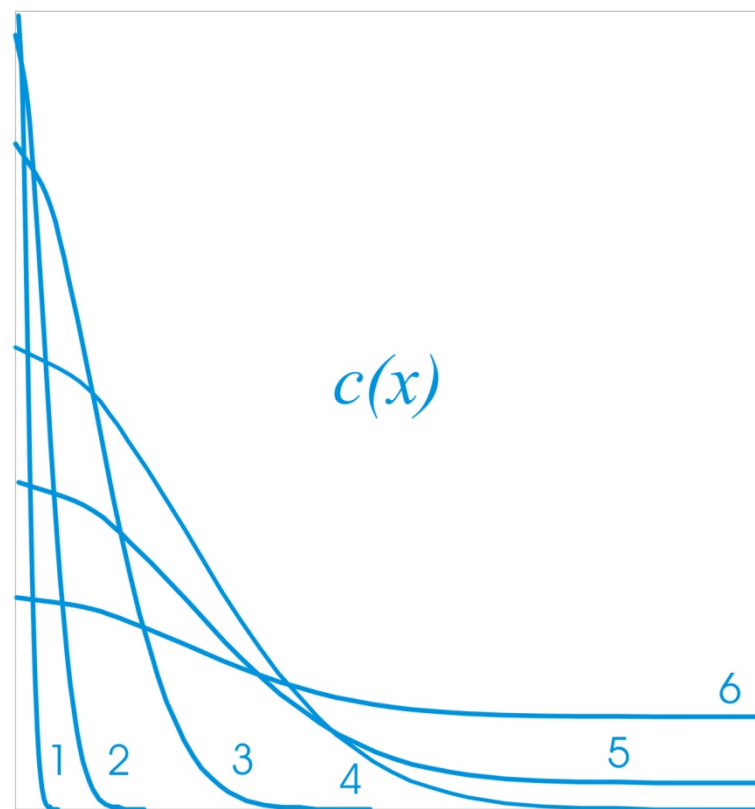
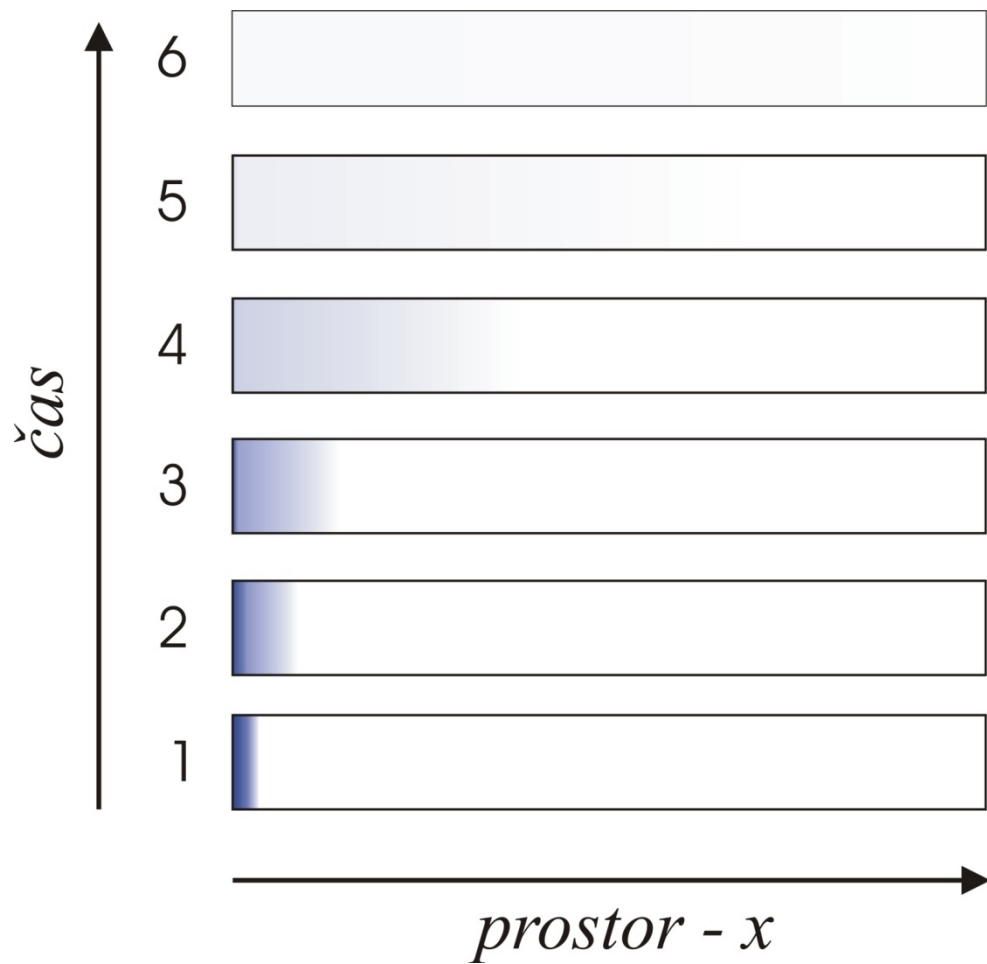
tři okrajové podmínky ... fyzikální význam

jednoduchá varianta: lineární polonekonečná difúze (celkem N_0 částic):

- (1) pro $t = 0$ všechny částice v $x = 0$
- (2) koncentrace N je všude konečná
- (3) N_0 se zachovává

ŘEŠENÍ:
$$N(x, t) = \frac{N_0}{A(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

... křivka Gaussova náhodného rozdělení, v čase se rozšiřuje



STATISTICKÉ ZPRACOVÁNÍ DIFÚZE

- částice se pohybuje jednotlivými, diskrétními kroky od počátku
- délka kroku je d , doba kroku τ
- za čas t částice urazí dráhu $\frac{t}{\tau} \times d \neq$ vzdálenost od počátku (kroky mají náhodný směr)
- zjednodušení: pohyb pouze v jednom směru (x - osa)
- krok napravo a nalevo má stejnou pravděpodobnost a stejnou délku d
- JEDNOROZMĚRNÁ NÁHODNÁ PROCHÁZKA (RANDOM WALK)
- *závěr*: pravděpodobnost, že částice je za čas t ve vzdálenosti x od počátku

$$P \propto \left(\frac{2\tau}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2 \tau}{td^2} \right)$$

- difúze je výsledkem velkého počtu kroků náhodným směrem
(částice "neví" o gradientu)

lineární polonekonečná difúze (2. FZ): $N(x, t) \propto \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$

random walk: $P \propto \exp\left(-\frac{x^2 \tau}{td^2}\right)$; $N(x, t) \propto P$

porovnání exponentů: $-\frac{x^2}{t} \frac{1}{4D} = -\frac{x^2}{t} \frac{\tau}{d^2} \Rightarrow D = \frac{d^2}{4\tau}$ (Einstein - Smoluchowski)

vztah MIKRO \leftrightarrow MAKRO ... $d, \tau \leftrightarrow D$... porovnání s plyny:

$d \dots \lambda$

$\frac{d}{\tau} \dots \bar{c}$

$\frac{\lambda}{\tau} \dots \bar{c} \Rightarrow \tau = \frac{\lambda}{\bar{c}}$

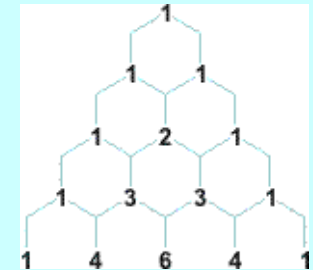
$$D = \frac{d^2}{4\tau} \rightarrow \frac{1}{4} \lambda^2 \frac{\bar{c}}{\lambda} = \frac{1}{4} \lambda \bar{c}$$

difúze plynu je náhodná procházka se středním krokm λ (střední volná dráha)

RANDOM WALK

4 kroky v jednom směru (~ házení čtyřmi mincemi; lev=levá, panna=pravá):

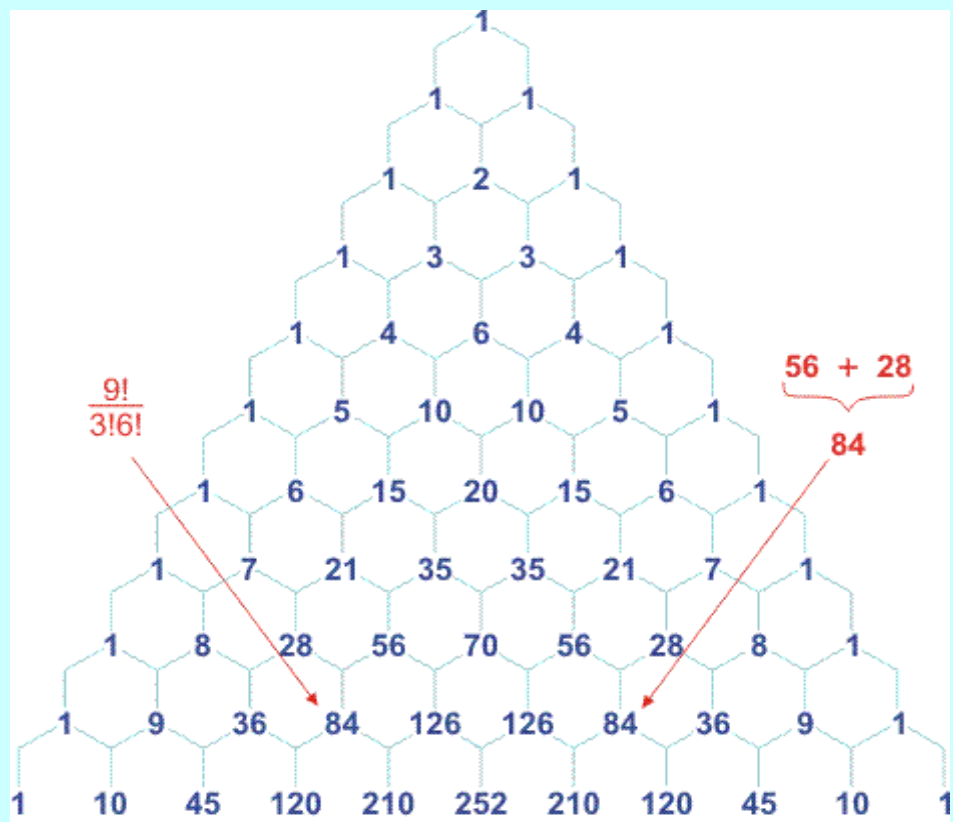
4L	3L+1P	2L+2P	1L+3P	4P
LLLL	LLLP	LLPP	PPPL	PPPP
	LLPL	LPLP	PPLP	
	LPLL	LPPL	PLPP	
	PLLL	PPLL	LPPP	
		PLPL		
		PLLP		



počet	1	4	6	4	1
P	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{16}$
počet	$\frac{4!}{0!4!}$	$\frac{4!}{1!3!}$	$\frac{4!}{2!2!}$	$\frac{4!}{1!3!}$	$\frac{4!}{0!4!}$

$$\Sigma = 16 = 2^4$$

PASCALŮV TROJÚHELNÍK BINOMICKÝCH KOEFICIENTŮ



ZOBEČNĚNÍ

n kroků (mincí) ... 2^n možností: n_L ... kroky doleva (lev), n_P ... kroky doprava (panna)

$$\frac{n!}{n_L!n_P!} = \frac{n!}{n_L!(n-n_L)!} \quad \dots \quad \text{pravděpodobnost: } P = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{n_L!(n-n_L)!}$$

- za čas t udělá částice n kroků, náhodně doleva nebo doprava
- hledáme pravděpodobnost P , že bude vzdálena x od počátku

$$n = \frac{t}{\tau}, \quad n_P + n_L = n, \quad n_P - n_L = s; \quad \text{dráha doleva: } n_L d, \quad \text{dráha doprava: } n_P d$$

$$\text{dráha celkem: } x = n_P d - n_L d = (n_P - n_L) d = s d$$

	součet	rozdíl
$n_P + n_L = n$	$2n_P = n + s$	$2n_L = n - s$
$n_P - n_L = s$	$n_P = \frac{1}{2}(n + s)$	$n_L = \frac{1}{2}(n - s)$

$$P = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{\left[\frac{1}{2}(n+s)\right]! \left[\frac{1}{2}(n-s)\right]!}$$

$$P = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{\left[\frac{1}{2}(n+s)\right]! \left[\frac{1}{2}(n-s)\right]!},$$

Stirling: $\ln x! \approx x \ln x - x$... přesnější: $\ln x! \approx \left(x + \frac{1}{2}\right) \ln x - x + \ln(2\pi)^{\frac{1}{2}}$

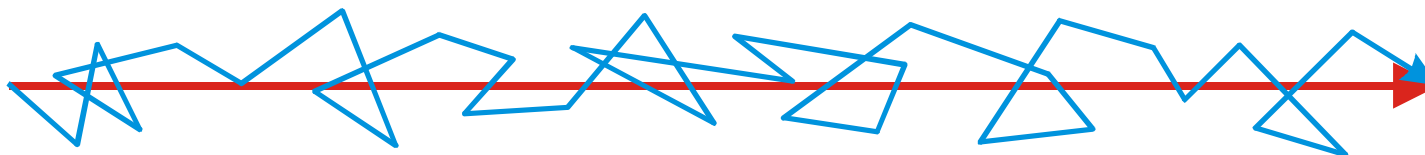
→ algebra ... algebra ... algebra ... algebra ... →

$$\ln P \approx \ln \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}(n+s+1) \ln \left(1 + \frac{s}{n}\right) - \frac{1}{2}(n-s+1) \ln \left(1 - \frac{s}{n}\right)$$

$$\rightarrow P \propto \left(\frac{2\tau}{\pi t}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2 \tau}{d^2 t}\right)$$

TRANSPORT IONTŮ

- pohyb nabitých částic v elektrickém poli (uzavřený okruh)
- přenos náboje ... vedení proudu
- pohyb iontů je narušován tepelným pohybem („cik–cak“):



- okamžitá rychlost i směr se mění
- průměrná (postupná) rychlost se projeví jako vodivost
- **vodivost** (konduktivita) ... schopnost iontu přenášet náboj
- aplikace: měření koncentrací a pK, titrace, kinetika, iontové páry ...
- mezi pohybem molekul v plynu a pohybem iontů (molekul) v roztoku jsou podstatné souvislosti
- vodivost se zpravidla měří střídavým proudem (např. 1 kHz; zamezení elektrolýze)

odpor roztoku (tělesa): $R \propto \frac{\text{délka}}{\text{průřez}} = \frac{l}{A} \dots R = \rho \frac{l}{A}$, ρ ... měrný odpor

$\frac{1}{\rho} = \kappa$... měrná (specifická) vodivost

$$[R] = \Omega, \quad \left[\frac{1}{R} \right] = \Omega^{-1} = S \rightarrow [\rho] = \Omega \text{ m}, \quad [\kappa] = S \text{ m}^{-1}$$

výpočet κ pomocí A a l je nepřesný \rightarrow vodivostní nádobka se kalibruje

$$\kappa = \frac{C}{R}, \quad \text{pro standard } \{\text{KCl(aq)}\}: \kappa^* = \frac{C}{R^*}$$

C ... vodivostní konstanta nádobky (geometrie), R měříme

κ závisí na povaze kationtu i aniontu, koncentraci a rozpoštědle

není "materiálovou" konstantou

vodivost je monotóní, rostoucí funkcí koncentrace, ale nejde o přímou úměru

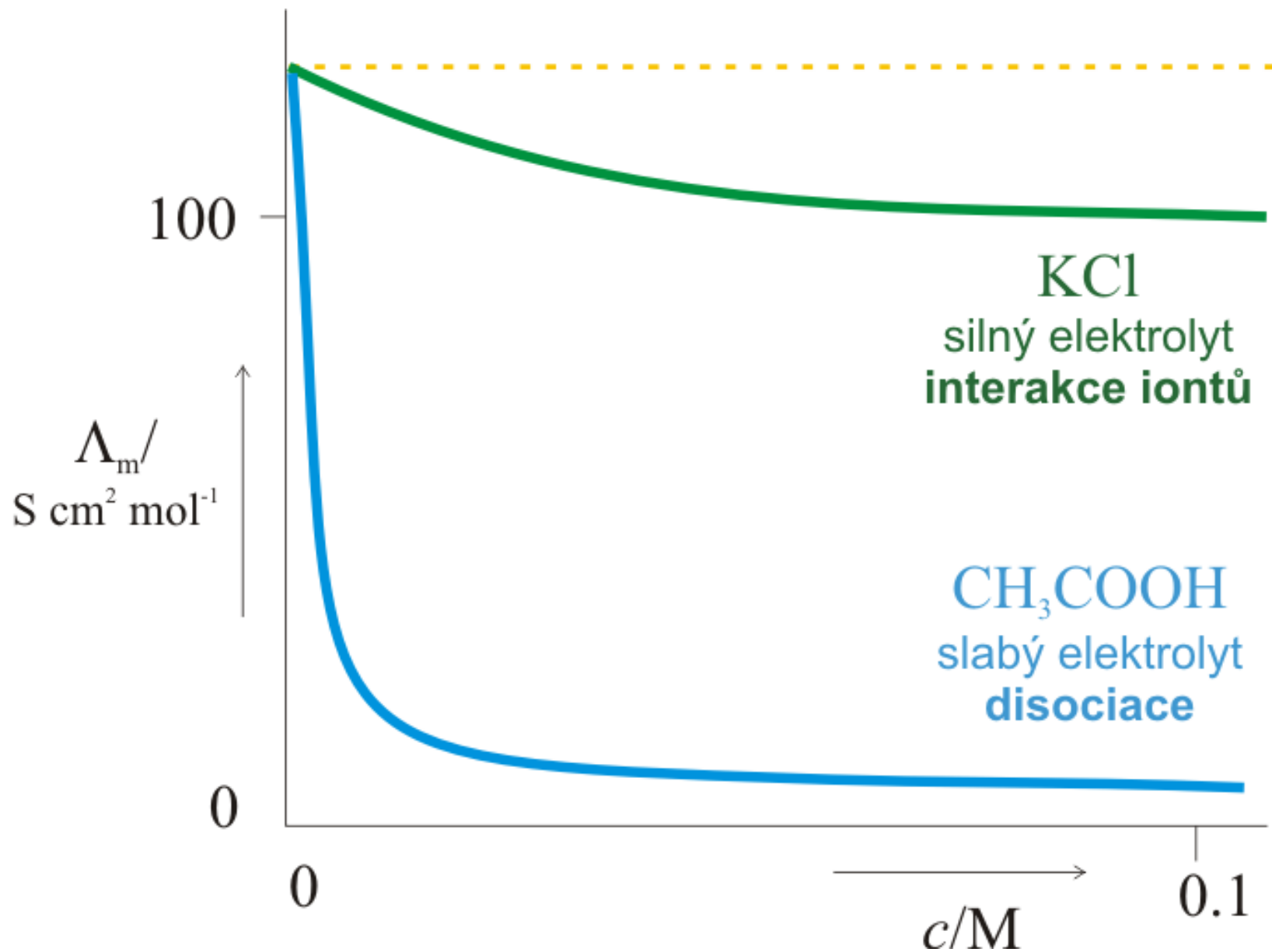
← MEZIONTOVÉ INTERAKCE

molární vodivost: $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$, c ... koncentrace (mol dm^{-3})

Λ_m závisí na koncentraci

$$\Lambda_m = 1000 \left\{ \left(\kappa / \text{S cm}^{-1} \right) / \left(c / \text{mol dm}^{-3} \right) \right\} \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Λ_m^0 ... limitní molární vodivost - zanedbatelné meziontové interakce



SILNÉ ELEKTROLYTY – Kohlrausch (1874)

disociace elektrolytu závisí na rozpouštědle:

LiCl: silný v H₂O, slabý v acetonu

(1) $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c}$ K závisí na typu elektrolytu (MA, M₂A, ...)

(2) $\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$ λ ... iontová vodivost,

ν_+ | ν_- je počet kationtů | aniontů ve formální molekule elektrolytu

zákon nezávislé migrace iontů

λ / S cm² mol⁻¹, H₂O, 298.15 K

H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	SO ₄ ²⁻
349.6	199.1	50.1	73.5	127.2	76.4	78.1	160.0

BaCl₂ : $\Lambda_m^0 = 127.2 + 2 \times 76.4 = 280.0$ S cm² mol⁻¹

ION-IONTOVÉ INTERAKCE

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c} \quad (K \text{ závisí na typu elektrolytu}) \quad \sim \quad \log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}$$

IONTOVÁ ATMOSFÉRA

(1) relaxační efekt

pohyb iontu naruší sférickou symetrii IA → brzdné pole

relaxační doba: $10^{-7} \div 10^{-9}$ s

(2) elektroforetický efekt

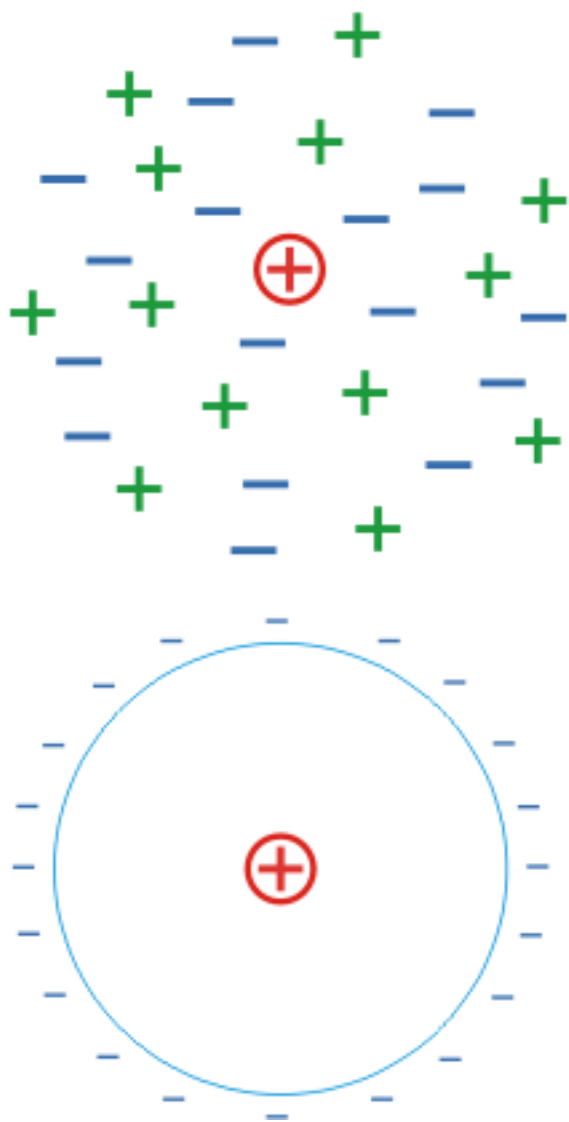
opačně nabitě ionty v IA se pohybují obráceným směrem oproti pohybu CI a předávají molekulám rozpouštědla brzdnou hybnost

(3) viskozitní efekt

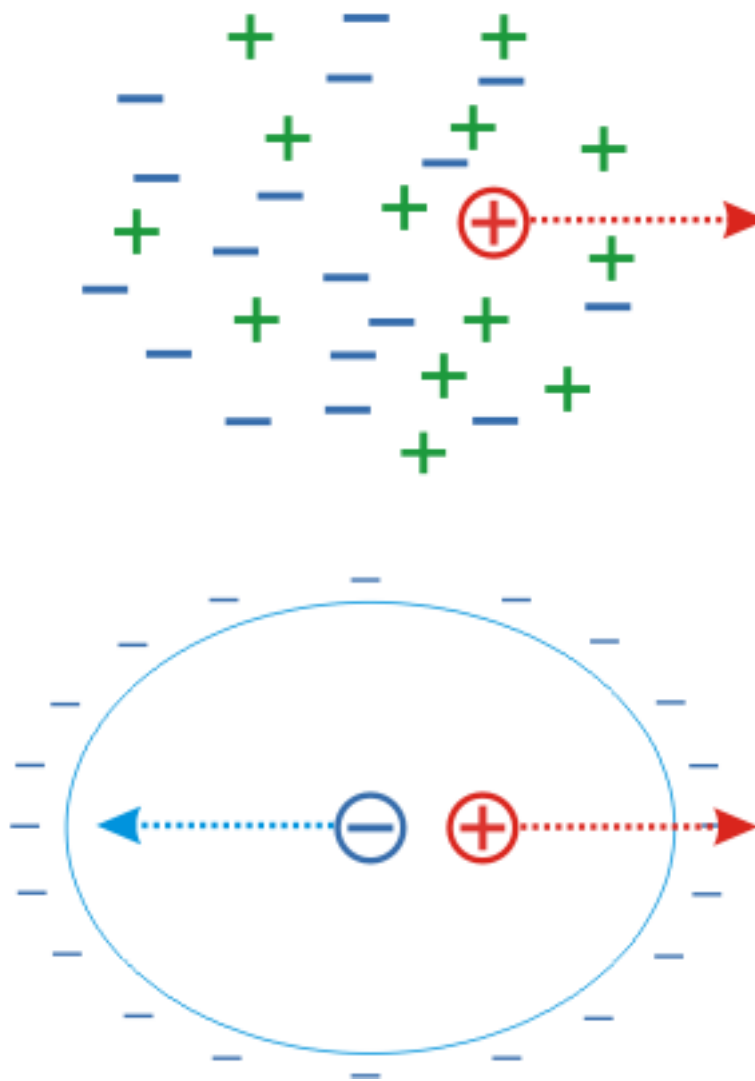
solvatovaný ion se pohybuje s odporem

RELAXAČNÍ EFEKT

$I = 0$, sférická symetrie



$I \neq 0$, v elektrickém poli



DEBYE - HÜCKEL - ONSAGERova teorie iontové vodivosti

kvantitativní popis efektů $\rightarrow \Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c}$

pro nízké koncentrace: $K = A + B\Lambda_m^0$

$$A = \frac{z^2 e F^2}{3\pi\eta} \left(\frac{2}{\varepsilon RT} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad B = q \frac{z^3 e F^2}{24\pi\varepsilon RT} \left(\frac{2}{\pi\varepsilon RT} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad q = \frac{1}{2} \text{ pro symertický elektrolyt}$$

vyšší koncentrace: $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - (A + B\Lambda_m^0)\sqrt{c} + xc$ (lineární člen)

při vyšší koncentraci a nízké permitivitě iontová asociace (páry, trojice,...)

F. Dürrenmat: „*Příběh musí být doveden k absurditě, abychom věděli, o čem je.*“

Test DHO-teorie:

- i) měření vodivosti při **vysokých frekvencích**
(Debye – Falkenhagenův efekt)
zvýšení vodivosti – efekt IA se zprůměrní
(relaxace je pomalá vůči změně pole)

- ii) měření vodivosti v **silném poli**

SILNÝ ELEKTROLYT:

(1. Wienův efekt)

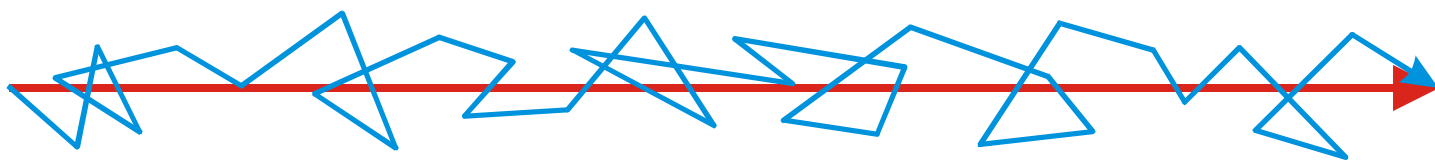
zvýšení vodivosti – při rychlém pohybu iontů se IA nestačí tvořit

SLABÝ ELEKTROLYT:

(2. Wienův efekt)

zvýšení vodivosti – zvýšení disociace v silném poli

IONTOVÉ POHYBLIVOSTI



postupná rychlost s
dráha $s\Delta t$

vodivost ... migrace

↗ proč se ionty pohybují různou rychlostí?

↗ proč molární vodivost závisí lineárně na \sqrt{c} ?

rozdíl potenciálů $\Delta\phi$ mezi elektrodami vzdálenými l ... pole $E = \frac{\Delta\phi}{l}$

náboj iontu je ze ... síla $F = zeE = ze \frac{\Delta\phi}{l}$

stálá síla \rightarrow zrychlení \otimes brzdná síla $F' = \underbrace{6\pi\eta a}_{f} s$ (Stokes; roste s rychlostí s)

podmínka pro rovnoměrnou postupnou rychlost: $F = F' = zeE = fs$

f charakterizuje brzdnu sílu: a – částice, η – prostředí

$s = \frac{zeE}{f}$... průměrná rychlost zprůměrněného postupného, rovnoměrného pohybu

$\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \dots \rightarrow \text{Cs}^+$ roste iontový poloměr, roste i λ (?)

λ je nejvyšší pro H^+ a OH^- (... rotace molekul vody)

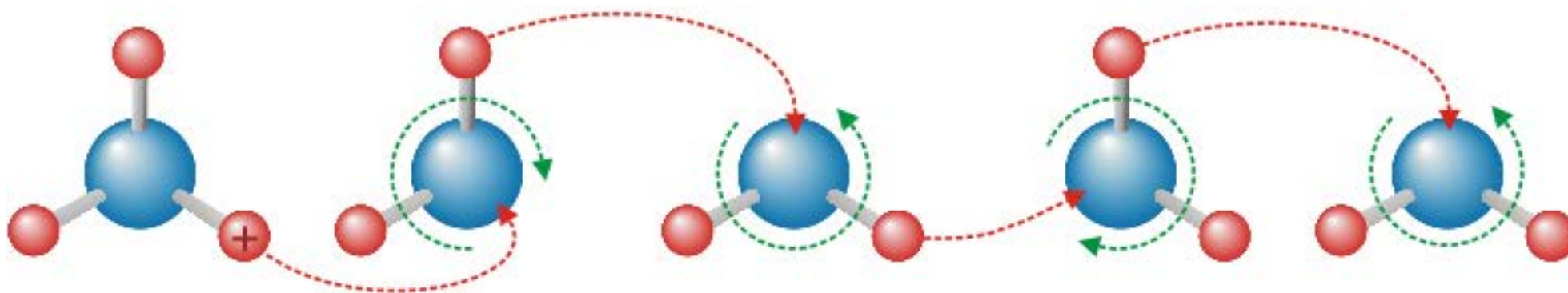
$s = uE$ u je iontová pohyblivost ... rychlost v poli $E = 1$

$u / 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, H_2O , 298.15 K: H^+ : 36.25; Na^+ : 5.19; K^+ : 7.62

typická rychlost: $6 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ (mine ca 10 000 molekul rozpouštědla za 1 s)

Mechanismus přenosu náboje iontem H^+ ve vodném roztoku

iontovou vodivost H^+ určuje rychlost rotace molekuly H_2O



VZTAH VODIVOSTI A POHYBLIVOSTI IONTŮ

elektrolyt o koncentraci $c \rightarrow \nu_+$ kationtů + ν_- aniontů

	kation	anion
koncentrace:	$\nu_+ c$	$\nu_- c$
náboj:	$z_+ e$	$z_- e$
konc. částic:	$\nu_+ c N_A$	$\nu_- c N_A$

k ploše A dorazí za Δt kationtů z objemu $s_+ \Delta t \times A$

v tomto objemu je částicová koncentrace $\nu_+ c N_A$

tok kationtů: $J(\text{kation}) = (s_+ \Delta t \times A) \times (\nu_+ c N_A) / (\Delta t A) = s_+ \nu_+ c N_A$

tok náboje: $J(\text{náboj}) = J(\text{kation}) \times z_+ e = s_+ \nu_+ z_+ \underbrace{c e N_A}_F = s_+ \nu_+ z_+ c F$

$s_+ = u_+ E \Rightarrow J(\text{náboj}) = z_+ u_+ \nu_+ c F E$

$$s_+ = z_+ u_+ v_+ c F E$$

proud přenášený kationty: $I_+ = J (\text{náboj}) \times A = z_+ u_+ v_+ c F E \times A$

intenzita pole $E = \text{grad } \phi = \frac{\Delta \phi}{l} \Rightarrow I_+ = z_+ u_+ v_+ c F A \frac{\Delta \phi}{l}$

Ohmův zákon: $I = \frac{\Delta \phi}{R}$; $R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{A} \Rightarrow \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$; $\Rightarrow I = \Delta \phi \times \kappa \frac{A}{l}$

$$I_+ = z_+ u_+ v_+ c F \frac{A}{l} \Delta \phi \quad \dots \quad I = \kappa \frac{A}{l} \Delta \phi \quad \rightarrow \quad \kappa_+ = z_+ u_+ v_+ c F \quad (\kappa_- = z_- u_- v_- c F)$$

$$\lambda_+ = \frac{\kappa_+}{v_+ c} = z_+ u_+ F \quad \left(\lambda_- = \frac{\kappa_-}{v_- c} = z_- u_- F \right) \quad \text{molární iontová vodivost}$$

$$\Lambda_m^0 = (z_+ u_+ v_+ + |z_-| u_- v_-) F$$

PŘEVODOVÁ ČÍSLA

symetrický elektrolyt ... $z_+ = |z_-|$, $\nu_+ = \nu_- = 1$ (CuSO₄, LiCl, MgSO₄)

$\Lambda_m^0 = z(u_+ + u_-)F$ $u_+ \neq u_-$... pohyblivější ion převede víc náboje

definice: $t_+ = \frac{I_+}{I}$, $t_- = \frac{I_-}{I} \Rightarrow I = I_+ + I_-$, $t_+ + t_- = 1$

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-}, \quad t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-}$$

obecný elektrolyt: $t_+ = \frac{z_+ \nu_+ u_+}{z_+ \nu_+ u_+ + |z_-| \nu_- u_-}$, $t_- = \dots$

mezní zředění: $t_+^0 = \frac{\nu_+ \lambda_+}{\nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-}$; $t_-^0 = \dots$ $\nu_+ \lambda_+ = t_+^0 \Lambda_m^0$, $\nu_- \lambda_- = t_-^0 \Lambda_m^0$