

### 1.3. Transport iontů v elektrickém poli

Ionty se v roztoku vystaveném působení elektrického pole pohybují – kationty směrem ke katodě, anionty k anodě. Tento pohyb iontů se označuje jako **migrace**.

#### VODIVOST

Vodivost = konduktance  $G$

$$G = \frac{1}{R} \quad [G] = \text{S} \equiv \Omega^{-1}$$

Odpor vodiče  $R$

$$R = \rho \frac{l}{s} \quad [R] = \Omega$$

$l$  – délka vodiče,  $s$  – průřez vodiče,  $\rho$  ( $[\rho] = \Omega \text{ m}$ ) - specifický odpor vodiče

Specifická (měrná) vodivost = konduktivita  $\kappa$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad [\kappa] = \text{S m}^{-1}$$

Specifický odpor je pro vodič I. třídy charakteristickou konstantou závislou pouze na teplotě – s rostoucí teplotou vzrůstá.

Specifická vodivost roztoku elektrolytu/ů se s rostoucí teplotou zvyšuje (opačná závislost než u kovů) a závisí na koncentraci elektrolytu/ů.

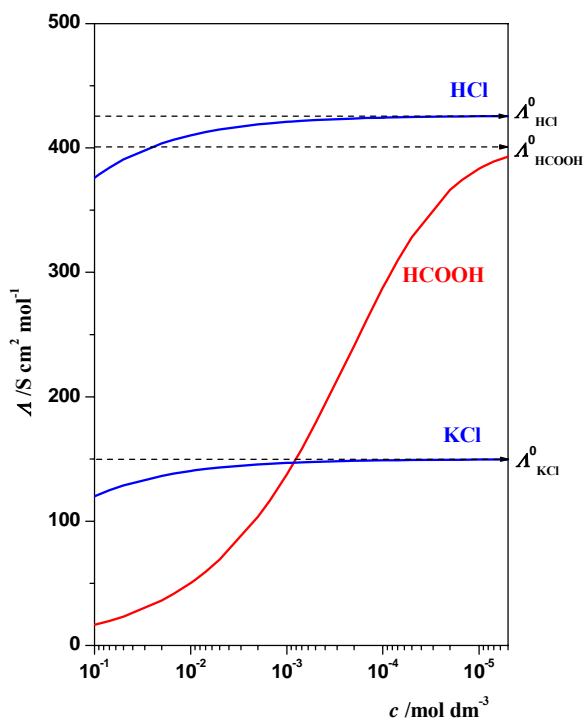
Molární vodivost elektrolytu  $\Lambda$

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad [\Lambda] = \text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Pozor na jednotky!

I molární vodivost elektrolytu na jeho koncentraci závisí.

Závislost molární vodivosti  $\Lambda$  na analytické koncentraci je pro několik elektrolytů znázorněna na obrázku.



$\Lambda^0$  **limitní molární vodivost elektrolytu** = molární vodivost elektrolytu při nekonečném zředění (u slabých elektrolytů musí být zajištěna úplná disociace).

### Slabé elektrolyty

#### Arrheniův vztah

$$\alpha \doteq \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

přibližný, nezahrnuje vliv vzájemných interakcí iontů

### Silné elektrolyty

- Kohlrauschův zákon pro uni-univalentní elektrolyty

$$\Lambda = \Lambda^0 - K\sqrt{c},$$

kde  $K$  je tzv. Kohlrauschova konstanta. Tento vztah platí pouze při nízkých koncentracích.

- Kohlrauschův zákon neodvislého putování iontů

$$\Lambda^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$$

ve kterém  $\lambda_+^0$  a  $\lambda_-^0$  označují limitní molární vodivosti kationtů a aniontů elektrolytu  $K_{\nu_+}^{z_+} A_{\nu_-}^{z_-}$ .

Z grafu závislosti  $\Lambda$  na  $c$  je patrné

$$\Lambda^0(\text{HCl}) > \Lambda^0(\text{HCOOH}) \gg \Lambda^0(\text{KCl})$$

a na základě Kohlrauschova zákona neodvislého putování iontů je možné soudit

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \gg \lambda_{\text{Cl}^-}^0 > \lambda_{\text{HCOO}^-}^0$$

( $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \cong 350 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{Cl}^-}^0 \cong 76 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{HCOO}^-}^0 \cong 55 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{K}^+}^0 \cong 74 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )

## POHYBLIVOST IONTŮ

### Ideální roztok

Ionty v roztoku vystaveném působení elektrického pole migrují.

Hnací silou je síla elektrická  $F_e$ , pro jejíž velikost platí

$$F_e = |z_i| e E,$$

kde  $z_i$  je nábojové číslo  $i$ -tého iontu,  $e$  je elementární náboj a  $E$  intenzita elektrického pole.

Tato síla, udílející iontu zrychlení, je kompenzována opačně orientovanou viskozitní silou  $F'$ , která vzniká jako důsledek pohybu iontu.

Pro viskozitní sílu působící na kulovou částici o poloměru  $a$ , která se pohybuje rychlostí  $v$  v prostředí o viskozitním koeficientu  $\eta$ , platí **Stokesův vztah**

$$F' = 6\pi\eta av.$$

V ustáleném stavu

$$F_e = F'$$
$$\Downarrow$$
$$v_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta a_i} E,$$

kde  $a_i$  je tzv. hydrodynamický poloměr  $i$ -tého iontu, tj. poloměr iontu včetně jeho solvátového obalu. Rychlost migrace daného iontu je úměrná intenzitě elektrického pole a koeficientem úměrnosti je **pohyblivost iontu  $U_i$** .

**Definice**

$$U_i = \frac{v_i}{E} \quad [U] = \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Pro pohyblivost  $i$ -tého iontu v ideálním roztoku platí

$$U_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta a_i}.$$

## Reálný roztok

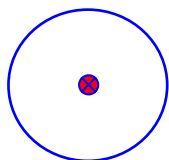
Pohyblivost iontu je též funkcí iontové síly roztoku. Konstantou charakteristickou pro daný ion a dané rozpouštědlo se stává až při nekonečném zředění - **limitní pohyblivost**  $U^0$ .

Debyeova - Hückelova – Onsagerova teorie

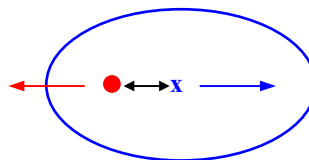
závislosti pohyblivosti na iontové síle vychází z představy iontové atmosféry.

Schematické znázornění

kulově symetrické iontové atmosféry,  
kdy se pozice jejího těžiště  $x$  shoduje  
s pozicí centrálního iontu •



nesymetrické iontové atmosféry v roztoku  
vystaveném působení vnějšího elektrického  
pole



### **Relaxační efekt**

V elektrickém poli se nestihá vytvářet (relaxovat) kulově symetrická atmosféra – nábojové těžiště iontové atmosféry se neshoduje s pozicí centrálního iontu  $\Rightarrow$  vzájemné brzdění pohybu iontů.

**Elektroforetický efekt** = umocnění viskozitního brzdění v důsledku pohybu iontové atmosféry v opačném směru – kromě chaoticky se pohybujících molekul vody (rozpuštědla) jsou v okolí centrálního iontu molekuly vody vázané v první hydratační vrstvě protiiontů, které se společně s nimi pohybují v opačném směru než centrální ion.

Relaxační a elektroforetický efekt snižují rychlost pohybu iontu a tím i jeho vodivost.

Onsagerův limitní vztah pro silný uni-univalentní elektrolyt má tvar

$$\Lambda = \Lambda^0 - (B_1 \Lambda^0 + B_2) \sqrt{c} ,$$

ve kterém  $B_1$  a  $B_2$  jsou konstanty zahrnující teplotu a charakteristiky rozpouštědla.