

17th IYPT - 9.Flow

Tým řešitelů gymnázia Christiana Dopplera

18. března 2004

Část I

Zadání úlohy

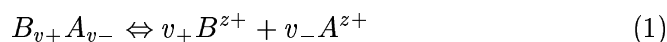
Using a dc source, investigate how the resistance between two metallic wires dipped into flowing water (or water solution) depends upon the speed and direction of the flow.

Část II

Řešení

1 Základní pojmy

Narozdíl od kovů, kde je elektrická vodivost způsobena volnými elektrony v kovovém krystalu, v kapalinách je elektrický proud veden ionty. Ionty jsou elektricky nabitě částice, které vznikají disociací látek v rozpouštědle. Známe dva druhy iontů a to ionty kladné, neboli kationty a ionty záporně nabitě a to anionty. Disociace je jev, který lze u jednoduchého dvousložkového elektrolytu popsat Stechiometrickou rovnicí.



v_+ a v_- jsou stechiometrické koeficienty. Tedy jedna molekula rozpouštěné látky se disociuje na v_+ kationtů a v_- aniotů. Přitom je stále zachována elektroneutralita roztoku, tedy

$$v_+ z_+ + v_- z_- = 0 \quad (2)$$

Kde z je násobkem elementárního náboje. Platí, že:

$$q = z \cdot e \quad (3)$$

kde e je elementární náboj $e \cong 1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$. Důležitou vlastností roztoku elektrolytu je koncentrace $[\text{mol m}^{-3}]$, která je v určitém místě definována jako

$$c_1 = \frac{dn_1}{dV} \Rightarrow c_+ = v_+ c_1, c_- = v_- c_1 \quad (4)$$

kde n_1 je látkové množství látky $[\text{mol}]$ v roztoku. Platí zde základní vztah

$$n = \frac{N}{N_A} \quad (5)$$

kde N je počet částic a N_A je Avogadrova konstanta $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ Existují dva druhy elektrolytů, elektrolyty slabé a silné. Kvůli tomuto rozdělení zavádíme pojem stupeň disociace α

$$\alpha = 1 - \frac{c}{c^0} \quad (6)$$

kde c je koncentrace nedisociovaného elektrolytu a c^0 je celková koncentrace v roztoku. Slabé elektrolyty nedisociují úplně. Silné elektrolyty naopak úplně disociují a tudíž mají $\alpha = 1$. Stupeň disociace je ovlivňován relativní permitivitou rozpouštědla. Čím je permitivita rozpouštědla větší tím jsou soudržné síly mezi rozpuštěnou látkou menší, a tím se tedy lépe rozpouští. Voda má relativní permitivitu $\epsilon_r = 80$ a proto je dobrým rozpouštědlem. V neposlední řadě je důležitý též proces solvatace. Solvatace je souhrn interakcí mezi rozpouštědlem a ionty.

2 Pohyby částic

Nejprve se pokusíme určit rychlost iontu v závislosti na působící síle \vec{F}_i vztážené na jednu částici (tato síla má v níže uvedeném textu index 1). V roztoku elektrolytu probíhá náhodný pohyb, zvaný Brownův. Rychlost tohoto pohybu roste v závislosti na teplotě. Je-li elektrolyt vystaven elektrickému poli, působí na ionty síla, která závisí na náboji jednotlivých iontů. Elektricky neutrální částice toto pole přímo neovlivňuje. Na pohybující se iont působí kromě sil elektrických ještě síla třecí \vec{F}_t , která je přímo úměrná rychlosti iontu. Další silou, jenž působí na iont, je síla působící při srážce částic. Tato síla se obvykle označuje \vec{R}_i a je funkcí času t . Z druhého Newtonova zákona plyne:

$$m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_{t1,i} + \vec{F}_{1,i} + \vec{R}_{t,i} \quad (7)$$

kde m je samozřejmě hmotnost iontu. Jelikož jsou srážky náhodné a částici ovlivňují ze všech směrů, tak za dlouhý čas můžeme sílu $R_{t,i}$ zanedbat. Můžeme tedy psát:

$$m \frac{d\vec{v}_i}{dt} = -\beta \vec{v}_i + \vec{F}_{1,i} \quad (8)$$

kde β_i je konstanta vyjadřující koeficient tření. V delším časovém horizontu můžeme rychlost částice $vecv_i$ považovat za konstantní, z čehož plyne, že vektorový součet sil na částici působících je roven nule, tedy je $(d\vec{v}_i)/(dt) = 0$. Po dosazení do vzorce výše uvedeného získáme:

$$\vec{v}_i = \frac{\vec{F}_{1,i}}{\beta_i} \quad (9)$$

Pro částici kulového tvaru o poloměru r_i pohybující se v prostředí s určitou viskozitou η (pro vodu je tato konstanta $\eta_{H_2O} = 10^{-3}$ Pa s) odvodil Stokes rovnici:

$$\beta = 6\pi r_i \eta \quad (10)$$

Pohyb způsobený vnějším elektrickým polem je však o několik řádů menší než pohyb Brownův. V žádném případě ho však nemůžeme zanedbat, protože je stálý a síly jimiž je způsobován působí jedním směrem (k nebo od

elektrody), kdežto pohyb Brownovského charakteru je zcela náhodný tedy se po každé srážce mění náhodně jeho směr.

Jelikož v chemii bývá zvykem veličiny vztahovat na jednotku 1 mol. Pak si tedy pomůžeme výpočtem:

$$u_i \vec{F}_{mol,i} = \frac{1}{\beta_i} \vec{F}_{1,i} \quad (11)$$

kde $\vec{F}_{mol,i}$ je síla působící na jeden mol částic a $[u_i] = \text{mol m s}^{-1} \text{ N}^{-1}$ je pohyblivost částice. Tato konstanta se obvykle určuje empiricky, měřením vodivosti roztoku. Po úpravě:

$$u_i = \frac{1}{\beta_i} \frac{\vec{F}_{1,i}}{\vec{F}_{mol,i}} = \frac{1}{\beta_i N_A} = \frac{1}{6\pi r_i \eta N_A} \quad (12)$$

Můžeme tedy psát:

$$\vec{v}_i = u_i \vec{F}_{mol,i} \quad (13)$$

Tedy rychlost částic je přímo úměrná působící síle a konstantou úměrnosti u . V dalším textu budeme explicitně předpokládat, že síla působí na jeden mol částic.

3 Vedení elektrického proudu v elektrolytech

3.1 Pojmy

Vyjdeme z 1. Faradayova zákona, který říká, že látkové množství vyloučené je přímo úměrné celkovému elektrickému náboji, který přenesl i-tý druh iontů. Jeho zápis zní:

$$n_i = \frac{Q_i}{z_i F} \quad (14)$$

kde F je Faradayova konstanta, která je rovna náboji jednoho molu kationtů s nábojem e , tedy $F = N_A e$, což je 96472 C mol^{-1} . Tuto rovnici násobíme $z_i F$ a derivujeme podle dt a dS :

$$\frac{dn_i}{dt dS} z_i F = \frac{dQ_i}{dt dS} \quad (15)$$

nyň zavedeme označení pro zlomky v této rovnici. Nechť $\vec{J}_i = \frac{dn_i}{dt dS}$ a $\vec{j}_i = \frac{dQ_i}{dt dS}$ a celá rovnice pak vypadá takto:

$$\vec{j}_i = z_i F \vec{J}_i \quad (16)$$

Vektor \vec{J}_i se nazývá látkový tok, $[\vec{J}_i] = \text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a je to látkové množství prošlé m^2 za sekundu a \vec{j}_i je proudová hustota neboli $[\vec{j}_i] = \text{C s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ nebo $[\vec{j}_i] = \text{A m}^{-2}$.

3.2 Konvekce, difúze a migrace

3.2.1 Konvekce

Konvekce je pohyb elektrolytu způsobený pohybem celé fáze (ať už elektrody nebo elektrolytu). Příkladem konvekce může být míchání. Pro látkový tok platí všeobecně známá rovnice:

$$\vec{J}_{konv,i} = c_i \vec{v} \quad (17)$$

kde \vec{v} je rychlost pohybu fáze.

3.2.2 Difúze

Difúze je druh pohybu, který přímo souvisí s Brownovým pohybem a jeho hnací silou je záporný gradient chemického potenciálu $[\mu] = \text{J mol}^{-1}$. Pro chemický potenciál platí, že:

$$\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln c_i \quad (18)$$

kde T je absolutní termodynamická teplota soustavy, $[\mu_0] = \text{J mol}^{-1}$ je referenční chemický potenciál a R je plynová konstanta, $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Již dříve jsme odvodili, že:

$$\vec{v}_i = u_i \vec{F}_i \quad (19)$$

po dosazení:

$$\vec{v}_i = -u_i \text{grad } \mu_i = -u_i \text{grad } (\mu_{0,i} + RT \ln c_i) \quad (20)$$

jednoduchou úpravou:

$$\vec{v}_i = -u_i \frac{RT}{c_i} \text{grad } c_i \quad (21)$$

Vynásobíme celou rovnicí (21) c_i , za účelem získání látkového toku

$$\vec{J}_{dif,i} = -u_i RT \text{grad } c_i \quad (22)$$

Položíme-li $D_i = u_i RT$ získáme 1. Fickův zákon :

$$\vec{J}_{dif,i} = -D_i \text{grad } C_i \quad (23)$$

Podle kterého je intenzita látkového toku přímo úměrná difúznímu koeficientu D_i a gradientu koncentrace.

3.2.3 Migrace

Migrace je pohyb iontů způsobený elektrickou silou. $\vec{F}_{mig,i} = z_i F \vec{E}$, kde F je Faradayova konstanta, $[\vec{E}] = \text{V m}^{-1}$ je intenzita elektrického pole a $\vec{E} = -\text{grad } \varphi$, kde φ je elektrický potenciál ve Voltech. Po dosazení platí:

$$\vec{F}_{mig,i} = -z_i F \text{grad } \varphi \quad (24)$$

Dále postupujeme analogicky jako u difúze:

$$\vec{J}_{mig,i} = c_i u_i \vec{F}_{mig,i} = -c_i u_i z_i F \text{grad } \varphi \quad (25)$$

3.3 Konvekce, difúze, migrace - sloučení

Celkový vektor látkového toku jednoho druhu iontů je roven vektorovému součtu příspěvků konvekčních, difúzních a migračních.

$$\vec{J}_i = \vec{J}_{konv,i} + \vec{J}_{dif,i} + \vec{J}_{mig,i} \quad (26)$$

Celková proudová hustota v určitém místě je určena rovnicí číslo. 16

$$\vec{j} = \sum_i z_i F \vec{J}_i \quad (27)$$

upravíme:

$$\vec{j} = F \sum_i z_i (\vec{J}_{konv,i} + \vec{J}_{dif,i} + \vec{J}_{mig,i}) \quad (28)$$

Sloučíme rovnice 17, 23 a 25.

$$\vec{j} = F \sum_i z_i (c_i \vec{v} - D_i \text{grad } c_i - c_i u_i z_i F \text{grad } \varphi) \quad (29)$$

upravíme:

$$\vec{j} = F \vec{v} \sum_i z_i c_i - F \sum_i z_i D_i \text{grad } c_i - \text{grad } \varphi \sum_i F^2 c_i u_i z_i^2 \quad (30)$$

Zároveň však platí podmínka elektroneutality:

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (31)$$

díky které je první člen rovnice 30 roven nule. Nyní zavedeme pro jednoduchost specifickou vodivost $[\kappa] = \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$

$$\kappa = \sum_i F^2 c_i u_i z_i^2 \quad (32)$$

Tuto specifickou vodivost vložíme do rovnice 30

$$\vec{j} = -F \sum_i z_i D_i \text{grad } c_i - \kappa \text{grad } \varphi \quad (33)$$

Tímto postupem jsme odvodili, že vektor proudové hustoty \vec{j} v libovolném bodě nezávisí na rychlosti ani směru proudění kapalné fáze jako celku.

3.4 Vliv koncentrace na vodivost

Pro další zjednodušení chemici zavádí individuální vodivost i -tého iontu $[\lambda_i] = \text{m}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$, která teoreticky nezávisí na koncentraci.

$$\lambda_i = F^2 u_i z_i^2 \quad (34)$$

Rovnici číslo 32 upravíme:

$$\kappa = \sum_i c_i \lambda_i \quad (35)$$

Údaje o individuální vodivosti jsou pro nás významné tím, že je lze najít v tabulkách. Zde jsou udána při nekonečném zředění $c \rightarrow 0$ a značí se λ_i^0 . Platí, že se při tomto zředění roztoky elektrolytu chovají ideálně a jsou zcela disociované. Se vzrůstající koncentrací se začíná uplatňovat vliv iontové atmosféry kolem každého iontu. To způsobuje elektroforetický a relaxační efekt. Pro jednoduchý binární elektrolyt je vhodné definovat takzvanou molární vodivost.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c^0} \quad (36)$$

kde c^0 je celková koncentrace elektrolytu a Λ je molární vodivost [Λ] = $\text{m}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. Pro silné elektrolyty, kde je disociační stupeň α roven jedné by se teoreticky neměla molární vodivost měnit v závislosti na koncentraci. Skutečnost je však jiná, protože se zde uplatňují elektrické síly mezi kationty a anionty, které brzdí jejich pohyb. Jak empiricky zjistil Kohlraush:

$$\Lambda = \Lambda^0 - k\sqrt{c^0} \quad (37)$$

kde Λ je molární vodivost při nekonečném zředění a k je empirická konstanta. Individuální vodivost je $\lambda_i = F^2 u_i z_i^2$. Je evidentní, že jestliže klesá, klesá i pohyblivost iontů. Klesá - li ve vztahu $D_i = u_i RT$ parametr u_i za předpokladu konstantní teploty, klesá samozřejmě i difúzní koeficient D_i . Pro slabé elektrolyty je $0 < \alpha < 1$ a molární vodivost se řídí Arrheniovým empirickým vztahem.

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 \quad (38)$$

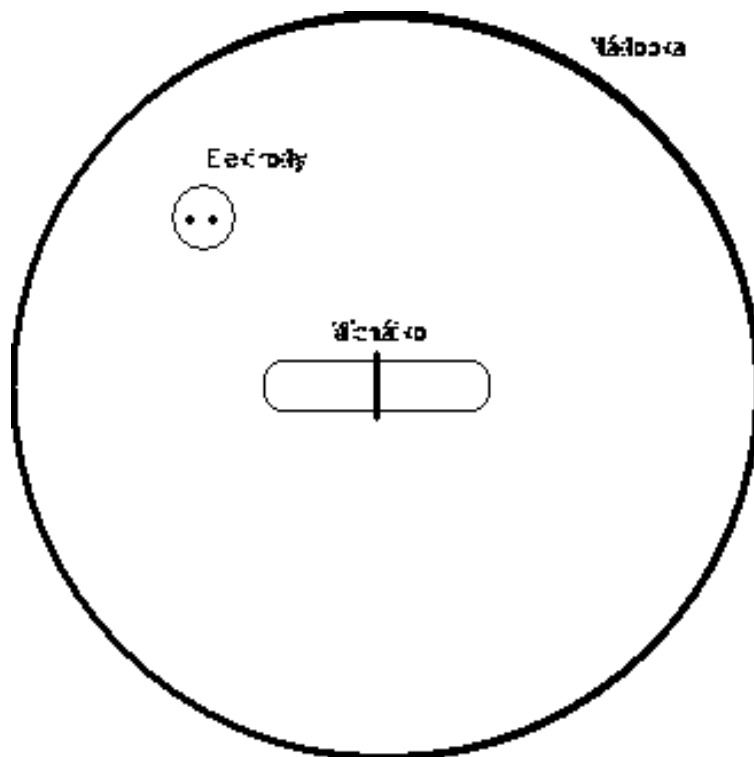
3.5 Vliv teploty na vodivost

V kovech se vzrůstající teplotou, jak víme ze základní školy, elektrický odpor stoupá. V polovodičích a v elektrolytech je tomu přesně naopak. Je to tím, že vliv difúzního látkového toku je přímo úměrný termodynamické teplotě, jak ostatně víme z rovnice 22.

4 Měření (experiment)

4.1 Aparatura

Naše aparatura se skládala z kádinky o průměru 10 cm, magnetické rotační chemické míchačky s nastavitelným počtem otáček a dvou platinových elektrod, které byly zčásti zataveny ve skle - čímž byla zajištěna konstantní vzdálenost elektrod. Při měření jsme používali roztok chloridu sodného ve vodě o koncentraci 0.1 mol dm^{-3} . Chlorid sodný je silný elektrolyt (viz. kapitola Základní pojmy) a měřili jsme jak se stejnosměrným, tak i se střídavým elektrickým proudem. (DC i AC)



Obrázek 1: Náčrt aparatury (pohled shora)

4.2 Měření se střídavým proudem

Cílem této části práce je odhadnout hodnotu odporu roztoku, která by nám měla vyjít jeho měřením. Při výpočtu předpokládáme, že dráty mají stejný průměr r , který je poměrně malý a jsou válcového tvaru. (Kolem širokých drátů se totiž bohužel vytváří vlny.) Dráty (resp. elektrody) jsou ponořeny úplně stejně (délka ponořené části elektrod je h) a vzdálenost jejich středů je l . Nyní si definujeme pojem exponovaná plocha $[A] = \text{m}^2$, kterou prochází většina proudu. Tedy plocha již jsou na sebe elektrody vystaveny. Tato plocha je přibližně rovna polovině obsahu pláště válcové elektrody. Při odvozování rovnice pro odpor elektrolytu vyjdeme z rovnice (33), ve které však vypustíme difúzní člen, jelikož difúzi pro jednoduchost zanedbáme.

$$j = \kappa \text{grad } \varphi \quad (39)$$

Když vynásobíme obě strany rovnice exponovanou plochou na levé straně dostaneme elektrický proud. Předpokládáme, že elektrické pole mezi elektrodami je homogení. Pak je gradient elektrického potenciálu roven:

$$\text{grad } \varphi = \frac{U}{l} \quad (40)$$

dosadíme:

$$I = \kappa A \frac{U}{l} \quad (41)$$

Jelikož chceme získat odpor tak upravíme:

$$R = \kappa^{-1} \frac{l}{A} \quad (42)$$

Údaje získané měřením.

$$r = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$h = 8.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$l = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Z těchto údajů odhadneme exponovanou plochu:

$$A = \frac{2\pi r h}{2} = \pi r h \cong 1.335 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \quad (43)$$

Nyní musíme zjistit specifickou vodivost, vyjdeme ze vztahu 35

$$\kappa = \sum_i c_i \lambda_i = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} (50.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 67.35 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}) = 1.1745 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (44)$$

Odpor potom tedy roven:

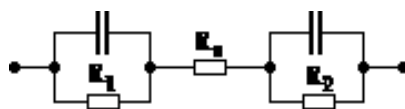
$$R = 1.1745^{-1} \frac{3.5 \cdot 10^{-3}}{1.335 \cdot 10^{-5}} \cong 223 \Omega \quad (45)$$

Skutečný odpor elektrolytu však byl 82Ω . Naměřená hodnota odporu je menší, protože jsme zanedbali difúzní příspěvek k látkovému toku. A také, že exponovaná plocha je ve skutečnosti o něco větší (nějaké proudy tečou i jakoby zadem). Měření bylo provedeno pomocí impedančního mostu o frekvenci 10 kHz a amplitudou 0.5 V .

4.3 Měření se stejnosměrným proudem

4.3.1 Teorie

U tohoto měření se narozdíl od měření se střídavým zdrojem napětí (nejlépe s vysokou frekvencí), projevuje polarizace elektrod. Pokud se tedy měří napětí a proud, zjišťujeme, že hodnoty odporu spočtené podle Ohmova zákona jsou o několik řádů vyšší. Je to způsobeno tím, že při tomto druhu měření měříme spíše odpor chemické reakce, která probíhá na fázovém rozhraní. Při stejnosměrném měření se často objevuje efekt klesajícího proudu v závislosti na čase při konstantním napětí, takže se zdá, že odpor s časem vzrůstá. Je to způsobeno tím, že se vyčerpají nosné částice v těsném okolí elektrod a také se nabíjí elektrická dvouvrstva kolem elektrod. Ani jeden z těchto dějů však není ovlivněn směrem ani rychlostí proudění. U těchto měření by bylo přibližné spočtení odporu velmi složité a navíc by nebyl odpor konstantní,



Obrázek 2: Elektrický model

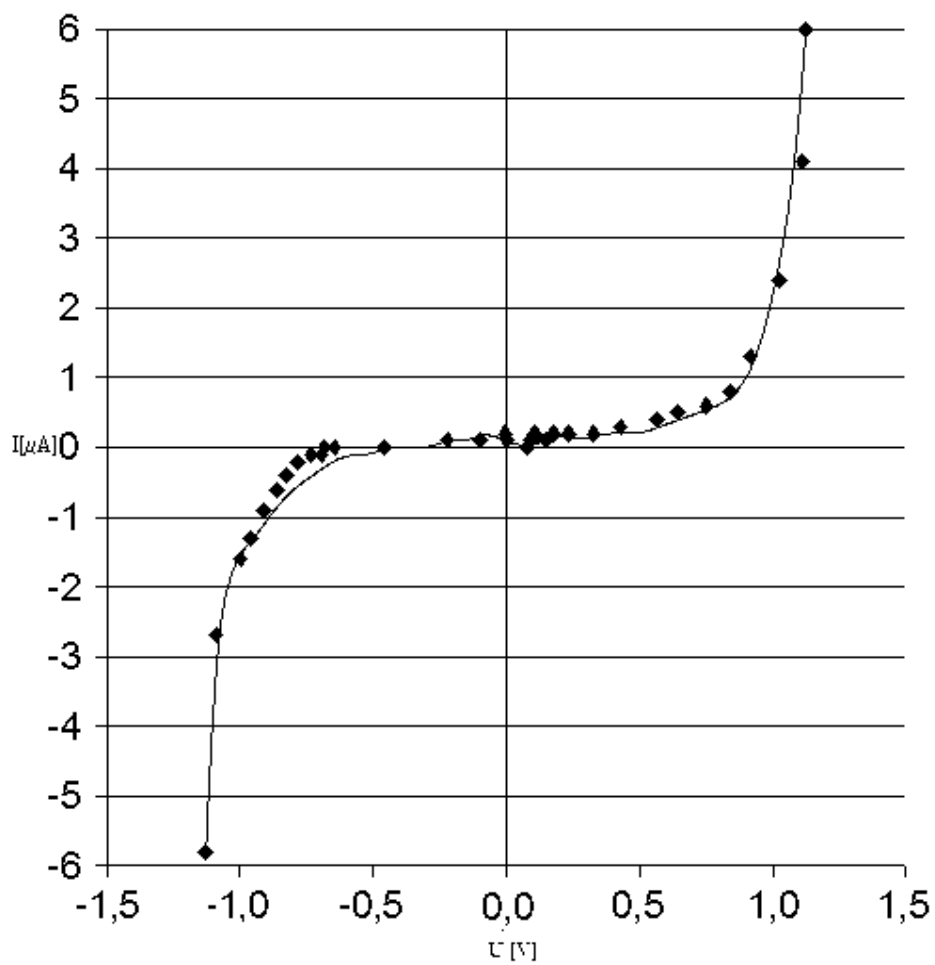
ale závisel by na přiloženém napětí! Zde je elektrický model pokusu: Z tohoto schématu jasně plyne několik jevů, týkajících se frekvence elektrického proudu. Při vysokých frekvencích, prochází proud kondenzátory a samozřejmě také elektrolytem. Při velmi nízkých frekvencích, blízkých se stejnosměrnému zdroji proudu, proud kondenzátory téměř neprochází a prochází naopak odpory R_1 a R_2 , jejichž příčinou jsou probíhající chemické reakce na fázových rozhraních, a také elektrolytem. Jinými slovy: pokud měříme se stejnosměrným zdrojem proudu měříme vlastně součet odporů R_1 , R_S , R_2 . Vzhledem k tomu, že odpory R_1 a R_2 mají v porovnání s odporem R_S velkou hodnotu, měříme spíše odpor chemické reakce než odpor elektrolytu.

4.3.2 Výsledky měření

Tyto výsledky byly měřeny při konstantním napětí $U = 1.329$ V, měnili jsme pouze rychlost otáček míchátko, tedy rychlost proudění. V prvním sloupečku byla spojnice elektrod kolmá na směr proudění. Ve druhém sloupečku byly elektrody otočeny o devadesát stupňů, tedy jejich spojnice byla rovnoběžná se směrem proudění.

Točení(ot/min)	$I_1[\mu A]$	$I_2[\mu A]$
0	18.8	18.4
100	18.1	18.2
200	18.7	18.3
300	18.4	18.6
400	18.5	18.9
500	18.4	18.8
600	18.5	18.8
700	18.6	18.7
800	18.5	18.6
900	18.4	18.6

Pokud se zaměříme na menší hodnoty napětí (0V-1V), vidíme, že se zde proud chová záhadně. Tento jev je způsoben polarizací elektrod, a jeho grafické znázornění se nazývá polarizační křivka (obr. 3). Zde se obvykle zanáší proudy i pro záporné napětí. Laik, který se dostal až sem, si to může představit jako přehození polarity zdroje.



Obrázek 3: Polarizační křivka elektrod

5 Závěr

Shrňme tedy: Odpor elektrolytu se v závislosti na směru, ani rychlosti proudění fáze jako celku nemění, jak plyne z rovnic (30) a (33). Děje, které probíhají při měření se stejnosměrným proudem popisuje kapitola (4.3).

Část III

Poděkování a zdroje

Závěrem bychom chtěli poděkovat všem zúčastněným. Nejvíce času nám věnoval pan prof. RNDr. Zdeněk Samec, CSc., kterému bychom tímto chtěli velmi poděkovat. Také nám velmi pomohl pan RNDr. Antonín Trojánek, CSc.

Reference

- [1] Dvořák, J., Koryta, J.: *Elektrochemie. Praha, Academia 1983.*
- [2] Samec, Z.: *Elektrochemie. Praha, Karolinum 1999.*
- [3] Rektorys, K.: *Přehled užití matematiky I. a II. Praha, Prometheus 2002.*
- [4] Baník, I., Bartuška, K., Kotleta, J., Svoboda, E., Tomanová, E.: *Fyzika pro II. ročník gymnázií., Praha, SPN 1985.*
- [5] Feynman, R. P.: *Feynmanovy přednášky z Fyziky I. a II. Praha, Fragment 2000.*
- [6] Sedlák, B., Štoll, I.: *Elektrina a Magnetismus. Praha, Academia 2000.*
- [7] Bartsch H. J.: *Matematické vzorce. Praha, Mladá fronta 2002.*