

## Fyzikální praktikum 2

### 4. Pohyblivost částic

#### Úkoly k měření

##### Povinná část

- Určete odporovou kapacitu elektrolytické cely.
- Změřte teplotní závislosti pohyblivosti iontů v elektrolytu.

##### Varianty povinně volitelné části

- A. Brownův pohyb.
- B. Teplotní závislost pohyblivosti volných elektronů v kovu.

##### Povinná část

##### Teorie

Vložíme-li do vodného roztoku kyseliny, zásady, případně soli dvojici platinových elektrod připojených na zdroj stejnosměrného napětí, zjistíme, že obvodem protéká elektrický proud. Tento jev lze jednoduše vysvětlit. Látka, která je tvořena heteropolárními (iontovými) molekulami se nachází v rozpouštědle, které také obsahuje heteropolární molekuly. Vlivem tepelného pohybu molekul v takto vzniklém elektrolytu dochází k interakci molekul. Polární molekuly rozpouštědla působí na molekuly rozpouštěné látky a vzájemným působením elektrických polí dochází ke štěpení – elektrolytické disociaci molekul rozpouštěné látky. Tento jev má však dynamický charakter. V roztoku nastává štěpení rozpouštěné látky na ionty, současně však probíhá spojování iontů v neutrální molekuly – rekombinace iontů.

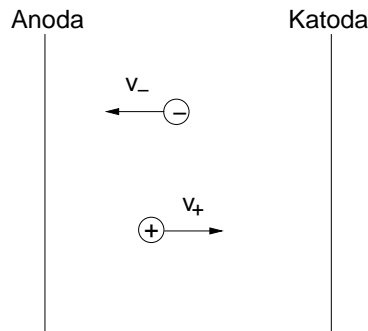
Mějme v objemové jednotce roztoku  $n_0$  molekul rozpouštěné látky, z nichž je  $n$  disociováno. Pak podíl

$$\alpha = n/n_0 \quad (1)$$

se nazývá stupněm disociace. Koeficient  $\alpha$  klesá s rostoucí koncentrací a stoupá s rostoucí teplotou elektrolytu. Označme  $q$  náboj přenášený iontem ( $q = ze$ , kde  $z$  – mocenství iontu a  $e$  – elementární náboj). Dále nechť  $E$  je intenzita elektrického pole mezi elektrodami ponořenými do elektrolytu.

Vlivem tohoto pole jsou ionty přitahovány k elektrodám (obr. 1), přitom na ionty působí síla elektrického pole, proti kterému působí odpor prostředí. Například pro kladný iont má pohybová rovnice tvar

$$m_+ a_+ = q_+ E - k_+ v_+ \quad (2)$$



Obrázek 1: Pohyb iontů v elektrolytu.

kde  $m_+$  je hmotnost kladného iontu,  $a_+$  jeho zrychlení,  $v_+$  rychlost iontu a  $k_+$  je koeficient charakterizující odpor prostředí vzhledem ke kladným iontům. V okamžiku, kdy nastane rovnováha mezi silou vyvolanou elektrickým polem a odporem prostředí bude  $a_+ = 0$  a z rovnice (2) dostaneme

$$v_+ = \frac{q_+ E}{k_+} \quad (3)$$

a obdobně pro rychlost záporných iontů  $v_-$ .

Hustota proudu  $j$  protékajícího mezi elektrodami je dána vztahem

$$j = j_+ + j_- = nq(v_+ + v_-) \quad (4)$$

Dosadíme-li ze vztahu (3) do (4) a zavedeme-li pro pohyblivost iontů výraz

$$\mu_+ = \frac{v_+}{E}, \quad \mu_- = \frac{v_-}{E}, \quad (5)$$

dostaneme

$$j = nq(\mu_+ + \mu_-)E = \sigma E \quad (6)$$

kde  $\sigma$  je vodivost elektrolytu. Rovnici (6) můžeme nazývat Ohmovým zákonem pro elektrolyty. Ze vztahu (6) vyplývá

$$\sigma = nq(\mu_+ + \mu_-), \quad (7)$$

přičemž tato rovnice dává do vzájemného vztahu pohyblivost iontů a jejich vodivost. V obecném případě je  $\mu_+ \neq \mu_-$  a při dalších úvahách musíme znát tzv. převodová čísla kationtů a aniontů definovaná

$$t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-}, \quad t_- = \frac{\mu_-}{\mu_+ + \mu_-}, \quad (8)$$

a s jejich pomocí stanovit pohyblivosti  $\mu_+$  a  $\mu_-$ . Omezíme-li se v dalším na speciální případ úplně disociovaného roztoku, kde navíc  $\mu_+ = \mu_- \equiv \mu$ , pak ze vztahu (6) vyplývá

$$\mu = \frac{\sigma}{2n_0q} \quad (9)$$

Poznámka: Tento předpoklad je splněn například pro roztoky KCl s koncentrací  $n < 0.1 \text{ mol/l}$ . Součin  $n_0$  a  $q$  je vlastně náboj v objemové jednotce, který lze vyjádřit pomocí Faradayova náboje  $F = 96485,34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  a molarity  $c_m$

$$n_0q = Fc_m, \quad (10)$$

$$\mu = \frac{\sigma}{2Fc_m} \quad (11)$$

Závislost pohyblivosti iontů na teplotě můžeme tedy stanovit v tomto zvláštním případě, určíme-li pro danou teplotu vodivost zkoumaného elektrolytu. Tuto veličinu lze poměrně snadno stanovit vzhledem k tomu, že pro odpor  $R_x$  elektrolytu platí vztah

$$R_x = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S} \quad (12)$$

$T$ (°C)	$\sigma$ ( $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ )
15	0.1734
16	0.1782
17	0.1831
18	0.1880
19	0.1928
20	0.1976
21	0.2024

Tabulka 1: Měrná vodivost nasyceného roztoku sádrovce.

kde  $S$  – plocha elektrod a  $L$  – vzdálenost mezi elektrodami. Problém se pak redukuje na zjištění odporu daného elektrolytu při zvolené teplotě. Rozbor však ukazuje, že ve skutečnosti by tento postup nevedl ke správným výsledkům, protože proudové čáry neprocházejí přesně rovnoběžně mezi elektrodami, ale zakřivují se. Pak jsou oba parametry  $L$  a  $S$  jiné než vyplývá z geometrie uspořádání elektrod. Proto je nutné hodnotu  $L/S$  ve vztahu (12) stanovit experimentálně. Naplníme-li měrnou nádobku stejným objemem různých roztoků budou odpory v jednotlivých případech dány vztahem

$$R_x = \frac{A}{\sigma} \quad (13)$$

kde  $A = L/S$  je tzv. odporová kapacita nádoby (elektrolytické cely). Pro daný objem elektrolytu s určitou konfigurací elektrod je  $A$  konstantou nádoby. Tuto konstantu lze stanovit tak, že stanovíme odpor elektrolytu známé vodivosti a ze vztahu (13) parametr  $A$  vypočítáme.

### Postup měření

V tabulce 1 je uvedena teplotní závislost nasyceného roztoku sádrovce. Známe-li tedy hodnotu parametru  $A$  lze pomocí vztahu (13) a (11) jednoduše určit pohyblivost iontů zkoumaného elektrolytu (KCl) při různých teplotách.

Měření odporu elektrolytu se obvykle provádí pomocí střídavého mostu (viz úloha č. 3) v zapojení podle obr. 2. Pro měření užíváme v tomto případě střídavého mostu, aby nedocházelo k elektrolýze roztoku a polarizaci elektrod. Ze schematu je zřejmé, že v jedné větvi spolu s měrným odporem  $R$  je také proměnná kapacita  $C$ . Ukazuje se totiž, že při měření se uplatňuje také kapacita elektrické dvojvrstvy na styku elektroda-elektrolyt [4]. Pro vyrovnění mostu, tj. splnění amplitudové i fázové podmínky je nutné tuto parazitní kapacitu eliminovat. V okamžiku rovnováhy pak platí (viz úloha č. 3)

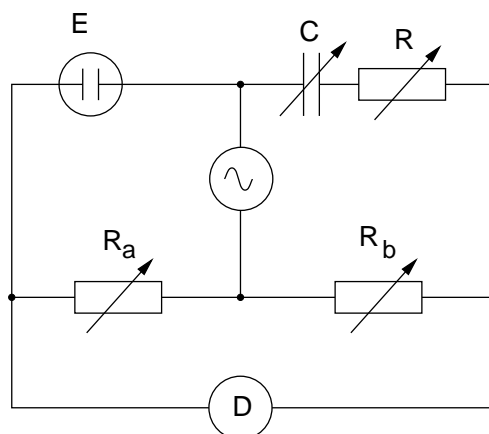
$$R_x = \frac{R_a}{R_b} R. \quad (14)$$

Měření odporu roztoku sádrovce provádíme ve střídavém můstku zapojeném podle schématu 2. Měření teplotní závislosti odporu roztoku KCl pro zjednodušení provádíme pomocí automatického RLCG mostu. Narozdíl od sériové kombinace  $R$  a  $C$ , která je použita v předchozím můstku (obrázek 2), předpokládá automatický most paralelní kombinaci, viz obrázek 3. Impedance sériové kombinace  $Z_s$  a paralelní kombinace  $Z_p$  jsou dány vztahy

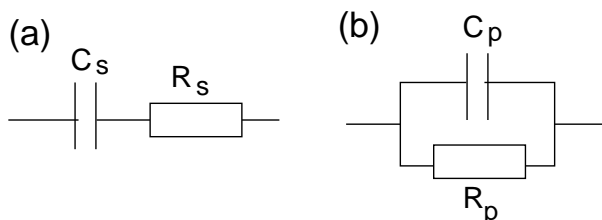
$$Z_s = R_s - i \frac{1}{\omega C_s}, \quad \frac{1}{Z_p} = \frac{1}{R_p} + i\omega C_p, \quad (15)$$

kde  $\omega = 2\pi f$  a  $f$  je frekvence mostu. Nahradíme-li tedy při zachování stejné impedance sériové zapojení paralelním, pak jsou hodnoty odporu a kapacity svázány vztahy

$$R_s = \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2}, \quad C_s = \frac{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2}{\omega^2 C_p R_p^2}. \quad (16)$$



Obrázek 2: Střídavý most pro měření vodivosti elektrolytů. E – elektrolytická cela, D – detektor (osciloskop), C – proměnná kapacita.



Obrázek 3: Náhradní schéma elektrolytické cely v sériovém (a) a paralelním (b) zapojení.

Frekvence automatického RLCG mostu v praxi je  $f = 1 \text{ kHz}$ .

Poznámka: Při měření teplotní závislosti pohyblivosti iontů roztoku KCl je nutné uvážit teplotní interval ve kterém lze provádět měření tak, aby splňovalo předpoklady uvažovaného modelu. Bude zřejmě nutné, aby ve vztahu (11) mimo veličinu  $\sigma$  byly ostatní parametry konstantní.

## Úkoly

1. Změřte odporovou kapacitu elektrolytické cely pomocí roztoku sádrovce.
2. Změřte teplotní závislost elektrolytické vodivosti roztoku KCl. Hodnoty měřené pomocí automatického mostu přepočtete podle vztahu (16).
3. Stanovte pohyblivost iontů. Sestrojte grafy teplotní závislosti elektrické vodivosti a pohyblivosti a porovnejte s hodnotami tabelovanými.

## Varianta A: Brownův pohyb.

### Teorie

Jsou-li v kapalině suspendovány malé kulové částice, pak se tyto částice sráží s okolními molekulami kapaliny. Jsou-li rozměry uvažovaných částic dostatečně malé (řádově stovky nm), nemusí být v každém okamžiku kompenzovány impulzy sil, kterými molekuly kapaliny působí na suspendované částice. Vlivem takto nevykompenzovaných impulzů se částice pohybuje, přičemž se v delším časovém intervalu směr pohybu náhodně mění. Tento druh pohybu se nazývá Brownův pohyb. Pohybující se částice předává při pohybu energii okolním molekulám a protože je mnohem větší než molekuly kapaliny, je možné její pohyb v kapalině popsat Stokesovým zákonem. Brownův pohyb byl prvním fyzikálním dějem, v němž se projevila existence molekul a měl tedy velký význam

při experimentálním ověření molekulární kinetické teorie hmoty. Neuspořádaný pohyb brownovské částice se řídí Einsteinovým zákonem: sledujeme-li polohy částice v definovaných časových okamžicích, pak střední kvadratické posunutí částice je úměrné zvoleným časovým intervalům. Ukážeme nyní odvození tohoto zákona a experimentální postup při jeho ověření.

V dalším nebudeme přímo pracovat s vektory přemístění částice, ale budeme uvažovat průměty těchto vektorů do libovolného pevného směru. Pohybová rovnice má tvar

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F_1 + F_2 \quad (17)$$

kde  $m$  je hmotnost částice,  $F_1$  výsledná (nevykompenzovaná) síla způsobená srážkami s molekulami kapaliny,  $F_2$  síla způsobená odporem prostředí (okolními molekulami). Pak

$$F_2 = -k \frac{dx}{dt}. \quad (18)$$

Podle Stokesova zákona [3] je

$$k = 6\pi\eta r, \quad (19)$$

kde  $\eta$  je viskozita kapaliny,  $r$  poloměr částice a  $\frac{dx}{dt}$  rychlost částice. Pak lze (17) psát ve tvaru

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F_1 - k \frac{dx}{dt} \quad (20)$$

Vynásobením rovnice (20) veličinou  $x$  dostaneme:

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} = F_1 x - kx \frac{dx}{dt} \quad (21)$$

Jednoduše lze ukázat, že

$$x \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) - \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \quad (22)$$

$$x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (x^2). \quad (23)$$

pak dosazením (22) a (23) do vztahu (21) dostaneme

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2)^2 - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = F_1 x - \frac{1}{2} k \frac{d}{dt} (x^2)^2. \quad (24)$$

Zajímáme se ovšem pouze o střední hodnoty uvedených veličin, které je možné pozorovat v časovém intervalu  $t$ . Protože je pohyb částice chaotický, pak střední hodnota součinu  $F_1 x = 0$ . Označme dále

$$\frac{d}{dt} (\langle x^2 \rangle) = h \quad (25)$$

$$-\frac{kh}{2} = \frac{m}{2} \frac{dh}{dt} - m \left\langle \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle \quad (26)$$

Druhý člen na pravé straně rovnice (26) je dvojnásobek střední hodnoty kinetické energie částice. Aplikujeme-li na pohyb brownovské částice teorii ideálních plynů a zajímáme-li se o složku rychlosti částice pouze ve směru jedné osy (osy  $x$ ), dostaneme pak

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{3RT}{2N}, \quad m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{RT}{N}, \quad (27)$$

kde  $N$  je Avogadrovo číslo,  $T$  absolutní teplota kapaliny a  $R$  univerzální plynová konstanta. Dosazením (27) do vztahu (26) dostaneme

$$-\frac{kh}{2} = \frac{m}{2} \frac{dh}{dt} - \frac{RT}{N}, \quad (28)$$

$$\frac{dh}{h - \frac{2RT}{Nk}} = -\frac{k}{m}dt. \quad (29)$$

Integrací této rovnice v mezích od 0 do  $t$  dostaneme

$$h - \frac{2RT}{Nk} = Ce^{-\frac{k}{m}t}. \quad (30)$$

kde  $C$  je integrační konstanta. Je-li časový interval měření dosti velký, můžeme v poslední rovnici zanedbat člen na pravé straně a dostáváme

$$h = \frac{2RT}{Nk}. \quad (31)$$

Jestliže se vrátíme k původnímu významu parametru  $h$  a  $k$  dostaneme

$$\frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = \frac{2RT}{6\pi\eta r N} \quad (32)$$

Rovnici (32) integrujeme za předpokladu počátečních podmínek  $x = 0, t = 0$  a dostaneme:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2RT}{6\pi\eta r N}t \quad (33)$$

což je výraz pro střední kvadratické posunutí brownovské částice.

## Postup měření

Pozorování popsaného jevu se zpravidla provádí na projekčním mikroskopu se značným zvětšením. Preparát (suspense částic ve vodě na podložním sklíčku) je umístěn na stolečku mikroskopu a na matnici mikroskopu je umístěna průhledná folie na niž zaznamenáváme v pravidelných časových intervalech polohy vybrané, stále stejné, částice. Po delší době dostaneme na folii síť bodů odpovídajících chaotickému pohybu částice. Pro další zpracování měření je mnohdy vhodné znát zvětšení mikroskopu v daném uspořádání. V tomto případě se na stoleček mikroskopu místo preparátu umístí mřížka, přičemž vzdálenosti jednotlivých vrypů jsou předem známy.

## Zpracování výsledků měření

Úkolem a smyslem měření je ověření platnosti Einsteinova vztahu (33). Je nutné si uvědomit, že vzdálenost mezi dvěma body na záznamové folii mikroskopu je zvětšené zobrazení projekce vektoru přemístění částice (za daný časový interval například 5 s) do roviny, na niž byl mikroskop zaostřen. K ověření vztahu (33) je nutno zjistit střední hodnotu čtverců projekcí vektorů přemístění do roviny nebo přímky. Jestliže se během měření neprojevovalo tečení preparátu jedním směrem, jsou vzdálenosti mezi jednotlivými body přímo průměty do roviny. Jestliže jsme naopak pozorovali tečení preparátu, musíme provést promítnutí všech vzdáleností do směru kolmého na směr tečení. Označme dále vzdálenosti sousedních bodů  $L$ . Střední kvadratické posunutí získáme vypočtením aritmetického průměru čtverců naměřených vzdáleností. Schema měření vzdáleností a stanovení střední hodnoty čtverců vzdáleností je uvedeno v tabulce 2

Potom platí podle tabulky 2:

$$\langle L_5^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{10} L_{i,i+1}^2}{10}, \quad \langle L_{10}^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^9 L_{i,i+2}^2}{9}, \quad \langle L_{15}^2 \rangle = \frac{\sum_{i=1}^8 L_{i,i+3}^2}{8}. \quad (34)$$

Je-li Einsteinův zákon pro studovaný chaotický pohyb splněn, musí podle (33) platit:

$$\langle L_5^2 \rangle : \langle L_{10}^2 \rangle : \langle L_{15}^2 \rangle = 1 : 2 : 3 \quad (35)$$

Poznámka: Je zřejmé, že pro ověření platnosti vztahu (33) je nutné odhadnout chybu středního kvadratického posunutí a také chybu v určení časových intervalů. Dále je nutné si uvědomit, že

po 5 s	po 10 s	po 15 s
$L_{1,2}^2$	$L_{1,3}^2$	$L_{1,4}^2$
$L_{2,3}^2$	$L_{2,4}^2$	$L_{2,5}^2$
$L_{3,4}^2$	$L_{3,5}^2$	$L_{3,6}^2$
$L_{4,5}^2$	$L_{4,6}^2$	$L_{4,7}^2$
$L_{5,6}^2$	$L_{5,7}^2$	$L_{5,8}^2$
$L_{6,7}^2$	$L_{6,8}^2$	$L_{6,9}^2$
$L_{7,8}^2$	$L_{7,9}^2$	$L_{7,10}^2$
$L_{8,9}^2$	$L_{8,10}^2$	$L_{8,11}^2$
$L_{9,10}^2$	$L_{9,11}^2$	
$L_{10,11}^2$		

Tabulka 2: Čtverce vzdáleností pro částici, která byla naměřena v 11 polohách po sobě jdoucích.

Einsteinův vztah má charakter statistické zákonitosti a k jeho ověření je třeba provést měření na velkém souboru částic.

Je-li shoda naměřených středních hodnot kvadrátu posunutí v rámci chyby měření dobrá se vztahem (35), lze rovnice (33) dále užít alespoň odhadu velikosti částice. Ve vztahu (33) je  $\langle x^2 \rangle$  střední hodnota kvadrátu projekce vektorů přemístění do určitého směru (v našem případě jsme brali směr osy  $x$ ) a nikoliv do roviny. Jestliže však na záznamové folii měříme přímo vzdálenosti  $L$  je nutné použít vztahu

$$\langle L^2 \rangle = 2\langle x^2 \rangle, \quad (36)$$

který plyne ze stejné pravděpodobnosti zastoupení všech směrů v rovině. Jestliže se projevovale tečení suspenze preparátu a byli jsme nuceni provádět před vlastním odečítáním vzdáleností promítání do přímky kolmé na směr tečení, pak bereme do výpočtu přímo

$$\langle L^2 \rangle = \langle x^2 \rangle, \quad (37)$$

Poznámka: Při stanovení velikosti poloměru  $r$  sledované částice ze vztahu (33) musíme znát skutečnou hodnotu veličiny  $\langle x^2 \rangle$ , kterou určíme ze záznamové folie pomocí známého zvětšení projekčního mikroskopu. Teplotu kapaliny  $T$  ve vztahu (33) musíme odhadnout, zpravidla není rovna laboratorní teplotě, protože preparát se obvykle zahřívá vlivem osvětlovacího zdroje.

## Úkoly

1. Zaznamenejte pohyb alespoň pěti částic
2. Ověřte platnost vztahu (35) a určete velikost poloměru částice.

## Varianta B: Teplotní závislost pohyblivosti volných elektronů v kovu.

### Teorie

Podobně jako v elektrolytu je vodivost kovu dána pohybem volných nositelů náboje. Na rozdíl od elektrolytu jsou v tomto případě volné nositele náboje výhradně jednoho typu a jde o volné elektrony. Odpor drátu o délce  $L$  a plošném průřezu  $S$  je roven

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{S}, \quad (38)$$

Materiál	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	$A$	$z$	$n$ (10 <sup>28</sup> m <sup>-3</sup> )
Cu	8960	63,55	1	8,5
Al	2700	26,98	3	18,1
Ag	10500	107,87	1	5,9

Tabulka 3: Hustoty, hmotnostní čísla, počet volných elektronů na jeden atom a koncentrace volných elektronů vybraných kovů [5].

kde  $\sigma$  je měrná vodivost. Obdobně jako v elektrolytu můžeme definovat pohyblivost nositelů náboje

$$\mu = \frac{\sigma}{e_0 n}, \quad (39)$$

kde  $e_0$  je elementární náboj a  $n$  koncentrace volných elektronů. Pohyblivost volných elektronů se dá též vyjádřit pomocí relaxační doby  $\tau$ , která se dá interpretovat jako střední doba mezi srážkami elektronu s nečistotami či tepelnými kmity atomových jader v kovu. Platí

$$\sigma = \frac{ne_0^2\tau}{m}, \quad \mu = \frac{e_0\tau}{m}, \quad (40)$$

kde  $m$  je hmotnost elektronu.

Koncentraci volných elektronů lze spočítat pro daný materiál ze známé hustoty  $\rho$  a počtu volných elektronů připadajících na jeden atom  $z$

$$n = z \frac{\rho}{Am_u}, \quad (41)$$

kde  $A$  je atomové hmotnostní číslo daného prvku a  $m_u = 1,66 \cdot 10^{-27}$  kg je atomová hmotnostní jednotka. Koncentrace a hustoty některých běžných kovů jsou uvedeny v tabulce 3.

## Úkoly

1. Změřte odpor měděného drátu za pokojové teploty.
2. Potom použijte ohřátou kapalinu z předchozí části, ponořte do ní měděný drát a změřte teplotní závislost jeho odporu při chladnutí kapaliny.
3. Ze známých rozměrů drátu (délka použitého drátu je 29 m a jeho průměr je 0,112 mm) vypočítejte teplotní závislost měrného odporu a pohyblivosti volných elektronů v mědi.

## Literatura:

- [1] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands: *Feynmanovy přednášky z fyziky s řešenými příklady 2/3*, Fragment (2006).
- [2] A. Einstein: *Annalen der Physik* **324**, 371 (1906).
- [3] Z. Horák, *Technická fyzika*, SNTL Praha (1961).
- [4] V. Petržílka, S. Šafrata, *Elektřina a magnetismus*, NČSAV Praha (1956).
- [5] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid state physics*, Brooks/Cole (1976).