16. ročník, úloha II . E ... *difúze* *(8 bodů; průměr 5,07; řešilo 14 studentů)*

Jak je známo, kapka roztoku v čisté vodě začne difundovat a zvolna se rozplývat. Svůj experimentální um můžete prokázat tím, že naměříte závislost koncentrace roztoku v určitém bodě nádoby na čase. Můžete též proměřit, jak se změní charakter této závislosti, změníte-li tvar použité nádoby tak, že se roztok může šířit jen v jednom nebo dvou směrech (tj. nádoba bude buďto úzká a podlouhlá, nebo v ní bude jen tenká vrstva vody).

Úvod a teorie

Difúze je samovolné pronikání molekul z oblasti vyšší koncentrace do oblasti nižší koncentrace vlivem tepelného pohybu částic a jejich srážek. Pro měření je vhodná difuze kapaliny do jiné kapaliny, neboť plyny difundují příliš rychle, pevné látky pomalu a zrníčko rozpouštějící se v kapalině by se mohlo pomaleji rozpouštět než difundovat pryč, což by měření znehodnotilo.

Má-li difundující látka nevelkou koncentraci, platí pro tok částic jednotkovou plochou za jednotku času 1. Fickův zákon, který říká, ze tok $\boldsymbol{j}$ je úměrný gradientu koncentrace

$$\boldsymbol{j} = -k\nabla c,$$

kde ∇c je vektor o složkách $(\frac{\partial c}{\partial x}, \frac{\partial c}{\partial y}, \frac{\partial c}{\partial z})$. Z tohoto vztahu a zachování počtu částic se dá odvodit 2. Fickův zákon, který říká, že časová změna koncentrace v daném místě je úměrná změně koncentračního gradientu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) = D\nabla^2 c = D\Delta c, \tag{1}$$

kde kladné konstantě D se říká difuzní součinitel.

Není zcela přímočaré odvodit, že řešení této rovnice, pro počáteční podmínku, kdy jsou všechny difundující částice uprostřed souřadné soustavy, je

$$c = N\left(\frac{1}{4\pi Dt}\right)^{\frac{m}{2}} \mathrm{e}^{-r^2/4Dt}. \tag{2}$$

Konstanta N úzce souvisí s počtem difundujících částic, m je počet směrů, ve kterých se částice mohou šířit, tedy nejčastěji $m = 1, 2, 3$, r^2 je kvadrát vzdálenosti od středu, tedy např. pro $m = 3$ je $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$. Že vztah (2) je skutečně řešením (1) pro nekonečně velikou nádobu, můžeme snadno ověřit dosazením.

Zkoumejme, jak se chová (2) pro zafixovanou polohu. Nakreslíme-li si graf funkce $y(t) = t^{-m/2}\mathrm{e}^{-k/t}$, vidíme, že nejprve z nuly roste až do času $t = 2k/m$, pak klesá k nule. K nule klesá tím pomaleji, čím menší je m.

My ale nebudeme měřit pro nádobu nekonečného rozměru. Tudíž ve velkém čase se koncentrace nebude blížit nule, ale určité rovnovážné hodnotě c_0. Budeme-li měřit blízko kraje nádoby, bude se koncentrace k c_0 blížit monotónně.

Následující odstavec čtenář, který se nezajímá dále o matematickou stránku problému, může přeskočit. Explicitně bychom rovnici (1) pro konečnou oblast řešili s okrajovými podmínkami, kdy je normálová složka gradientu koncentrace na krajích nulová, neboť difundující roztok nemůže z nádoby vytékat. Funkci bychom periodicky rozšířili na reálnou osu, pro obdélník na rovinu, pro kvádr na celý prostor, čímž automaticky splníme okrajovou podmínku (rozmyslete). Řešení by pak bylo konvolucí funkce (2) (Greenovy funkce úlohy) a periodicky rozšířené počáteční podmínky (která není ničím jiným než Diracovou delta distribucí). Řešení vede v jednom rozměru na řadu typu (až na konstanty, které pilný čtenář sám dopočte)

$$\sum_{n=0}^{\infty} \cos nx \, \mathrm{e}^{-n^2 t}.$$

Tuto řadu ale stejně neumíme sečíst a pro více rozměrů je jen složitější. Nicméně vidíme, že pro nekonečný čas se řešení blíží konstantě tak, jak očekáváme. Jinak se funkce chová podobně jako pro řešení v nekonečné oblasti.

Postup měření

Musíme vyřešit, jak měřit koncentraci látky, aniž bychom dělali cokoliv, co způsobí proudění, které by zničilo difuzi. Ve vašich řešeních se objevily tři způsoby.

a) Měření koncentrace opticky. Méně přesná byla metoda, kdy jste porovnávali barvu roztoku v daném místě s předem připravenou škálou barev známé koncentrace. Nesmí se přitom zapomenout na to, aby tloušťka roztoku, přes kterou se dívám, byla stejná jako tloušťka pomocných kyvet, se kterými porovnávám.

   Poměrně hodně přesnou metodu požil Anton Repko, který měřil pohlcování červeného světla v síranu měďnatém. Na kyvetu z difundujícím roztokem svítil laserovou diodou a měřil proud procházející fototranzistorem na druhé straně kyvety, který je úměrný prošlému světelnému toku Φ, jež na koncentraci závisí exponenciálně $\Phi = \Phi_0 \, \mathrm{e}^{-kc}$.

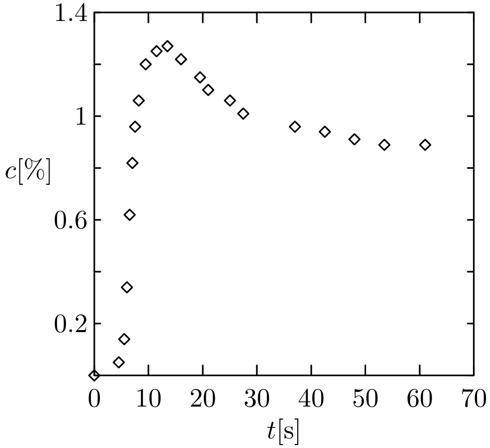
   Tato metoda se ovšem nedá použít pro trojrozměrnou difuzi, neboť při ní nenalezneme směr, ve kterém je koncentrace podél paprsku konstantní.

b) Měření pomocí pH roztoku. Několik z vás napadlo měřit difuzi nějaké kyseliny či zásady ve vodě. Koncentrace se pak dá zjistit pomocí pH v daném bodě, které měříme lakmusovými papírky nebo pH-metrem. Pro dostatečně silnou kyselinu je její koncentrace přibližně $c = 10^{-pH}\,\mathrm{mol{\cdot}l^{-1}}$. Pro silnou zásadu je $c = 10^{-(14-pH)}\,\mathrm{mol{\cdot}l^{-1}}$. Jelikož je ale těžké měřit pH dostatečně přesně, nedávala tato metoda pěkné výsledky.

c) Měření koncentrace pomocí vodivosti resp. odporu disociovaného roztoku. Do daného místa roztoku ponoříme dvě elektrody. Měly by být dostatečně chemicky stabilní. Měříme odpor mezi nimi. I tato metoda má své potíže. Například změnu měřeného odporu při změně stupnice ohmmetru nebo nelinearitu závislosti vodivosti na koncentraci. Nejšikovnější bylo si naměřit kalibrační křivku závislosti odporu na koncentraci. Špatně se bude takto měřit dvourozměrná difúze, neb elektrody se celé neponoří do tenké vrstvičky, ale to nám tolik nevadí.

Měření

Uvedeme jedno z ukázkových měření pomocí postupu c), které provedl Jarda Trnka. Nechal difundovat barevnou koupelovou sůl. Bohužel nenapsal, jak přesně vypadaly jeho elektrody, ani jak daleko od místa, kam na počátku umístil sůl, elektrody byly. Koncentraci z naměřeného odporu určoval pomocí naměřené kalibrační křivky. Graf na obr. 1 udává výsledky pro difuzi v míse o objemu asi 3 litry, kam opatrně nejlépe pipetou doprostřed dáme 3 ml nasyceného roztoku soli.



Obr. 1. Závislost koncentrace na čase

Závěr

Shrňme tedy ještě jednou důležité výsledky. Závislost koncentrace difundujícího roztoku na čase v určitém bodě vypadá buď jako na grafu na obr. 1, nebo monotónně roste, měříme-li dostatečně blízko ke krajům nádoby. Každopádně po dlouhém čase se koncentrace ustálí. Změníme-li tvar nádoby tak, že se roztok může šířit pouze ve dvou či jenom směru, difuze probíhá pomaleji, tedy koncentrace v daném místě pomaleji roste, popř. pomaleji klesá. Přesná měření těchto závislostí jsou velmi obtížná.

Lenka Zdeborová
`fykos@mff.cuni.cz`

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty UK MFF. Je zastřešen Oddělením pro vnější vztahy a propagaci UK MFF a podporován Ústavem teoretické fyziky UK MFF, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.