

Úloha III.E ... difuze

12 bodů; průměr 7,84; řešilo 31 studentů

Určitě jste ve škole slyšeli o tepelném pohybu molekul, jako je difuze či Brownův pohyb. Změřte časovou závislost velikosti barevné skvrny ve vodě a vypočítejte difuzní konstantu. Proveďte měření pro několik různých teplot a sestrojte graf teplotní závislosti difuzní konstanty. Jak byste mohli zařídit, aby byla teplota v průběhu každého měření konstantní?

Káťa si užívá praktika i v době karantény.

Teorie

Difuze je popsána rovnicí

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D\Delta n = 0,$$

kde $n = n(\mathbf{x}, t)$ je koncentrace a D difuzní konstanta. Tento vztah je také známý pod názvem rovnice vedení tepla a má fundamentální řešení

$$\Phi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{|\mathbf{x}|^2}{4Dt}}. \quad (1)$$

Můžeme si povšimnout, že se jedná o statistické normální rozdělení s rozptylem $\sigma^2 = 2Dt$. Ztotožníme-li posunutí částic x za čas t s tímto rozptylem, dostáváme

$$x = \sqrt{2Dt}. \quad (2)$$

Při výpočtech budeme předpokládat, že tento vztah platí, a jeho validitu podrobněji rozebereme na konci.

Pro posuvný pohyb kulové částice o hmotnosti m a poloměru r , která se nachází v prostředí charakterizovaném teplotou T a dynamickou viskozitou η , lze konstantu D vyjádřit jako

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (3)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta.

Chyby určujeme pomocí zákona přenosu chyb pro nezávislé proměnné

$$\sigma_V = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial V}{\partial P_i} \sigma_{P_i} \right)^2}, \quad (4)$$

kde hledáme chybu veličiny V , jež závisí na proměnných P_1, \dots, P_n .

Výsledky měření

Pohyb částic

Měření probíhalo přibližně za normálního tlaku při teplotách 4 °C, 11 °C, 20 °C a 23 °C.

Nejprve jsme naplnili misku či talířek vodou a nechali odstát, aby pro následné měření měla voda teplotu okolního vzduchu. Pouze pro teplotu $T = 4$ °C se nám takové podmínky nepodařilo zajistit, okolní vzduch měl tedy teplotu pokojovou.

Poté jsme do vody nasypali potravinářské barvivo. Kamerou mobilního telefonu se zapnutým programem *FrameLapse* jsme misku natáčeli (program udělal jeden snímek za pět sekund),

přičemž pro referenci jsme k ní položili pravítko a nechali jsme barevnou skvrnu expandovat ve vodě.

Následně jsme v programu *OpenShot Video Editor* pro jednotlivé snímky odečetli jejich indexy f , ze kterých jsme díky znalosti periody snímků získali jejich časy t . Pro nejnižší index snímku v daném měření jsme položili $t = 0$ s, zbylé časy pak odpovídají pětinasobku (perioda snímků) rozdílu mezi nějakou hodnotou f a f_0 , jíž odpovídá $t = 0$ s. Pro každou teplotu jsme v programu *PixelZoom* stanovili měřítko (kolik pixelů odpovídá jednomu centimetru) a změřili rozměry barevné skvrny, a to vždy podél dvou (náhodných) na sebe kolmých os, jež budeme dále označovat a a b . Tyto veličiny v rámci našeho experimentu popisují prakticky stejný jev (nemělo by záležet na tom, v jakém směru rychlost difuze měříme), nebudeme proto jejich vztah dále uvažovat a budeme s nimi počítat jako s nezávislými veličinami.

Veličina x z teorie značí polovinu rozměru barevné skvrny, platí tedy $x_a = a/2$, $x_b = b/2$. Ve vzorcích budou obě proměnné reprezentovány společně písmenem x . Záměrně se vyhýbáme slovům „průměr“ a „poloměr“. Teoreticky by totiž skvrna měla být po celý experiment kruhová, nicméně reálně mohl být tvar mírně odlišný. Proto také měříme dva na sebe kolmé rozměry, nikoliv jen jeden.

Nejistotu odečtení jedné vzdálenosti odhadujeme jako 5 px. Nejistota určení rozměrů skvrny tedy závisí na tom, kolik pixelů odpovídá jednomu centimetru. Konstanta přepočtu – označme ji k (její jednotkou je pixel na centimetr) – byla různá pro každé měření a její hodnoty jsou zaznamenány v tabulce 1.

Potom platí

$$a \text{ [cm]} = k^{-1} \cdot a \text{ [px]},$$

přičemž chyba je dle zákona přenosu chyb

$$\sigma_a \text{ [cm]} = k^{-1} \cdot \sigma_a \text{ [px]} = k^{-1} \cdot 5 \text{ px}.$$

Chyba x_a je pak jednoduše $\sigma_{x_a} = \sigma_a/2$. Pro b a x_b postupujeme zcela analogicky. Ve zbytku textu je výrazem x vždy myšleno $x \text{ [cm]}$. V tabulce 1 jsou uvedeny také nejistoty $\sigma_x \text{ [cm]}$ pro odpovídající měření.

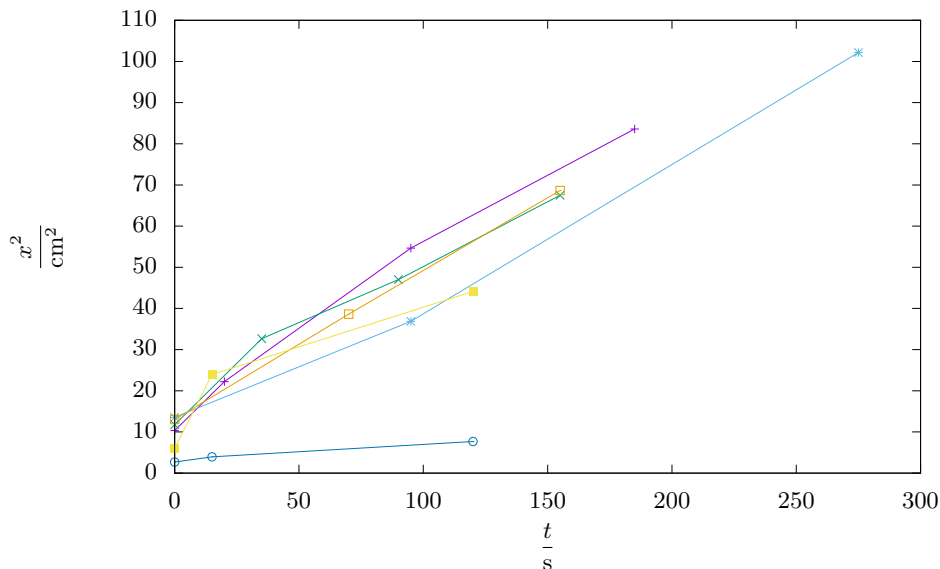
Pro $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ jsme provedli dvě různá měření se dvěma různými měřítky. Závislost druhých mocnin veličin x_a a x_b na čase znázorňují grafy 1 až 5.

Tab. 1: Přepočty k a nejistoty měření x_a a x_b .

T °C	k px·cm ⁻¹	σ_x cm
4	28	0,17
11	14	0,35
20	20	0,25
23	20	0,25
23	31	0,16

Difuzní koeficient

Pro každou hodnotu x_a a x_b jsme pomocí vzorce (2) stanovili hodnotu difuzního koeficientu.



Obr. 1: Závislost vzdálenosti na čase pro $T = 4^\circ\text{C}$ a $k = 28 \text{ px}\cdot\text{cm}^{-1}$

Nejistotu měření i -té hodnoty difuzního koeficientu jsme spočítali ze zákona přenosu chyb (4) dle vzorce

$$\sigma_{D_i} = \frac{2D_i}{x_i} \sigma_x,$$

přičemž jsme neuvažovali nejistotu při určení času, která je vzhledem k ostatním chybám zanedbatelná (čas byl měřen velmi přesnými hodinami mobilního telefonu).

Celkově jsme difuzní koeficient pro danou teplotu stanovili aritmetickým průměrem jednotlivých hodnot. Chybu určení difuzního koeficientu jsme pak spočítali ze vztahu

$$\sigma_D = \sqrt{\sigma_{D_{\text{stat}}}^2 + \sigma_{D_{\text{sys}}}^2},$$

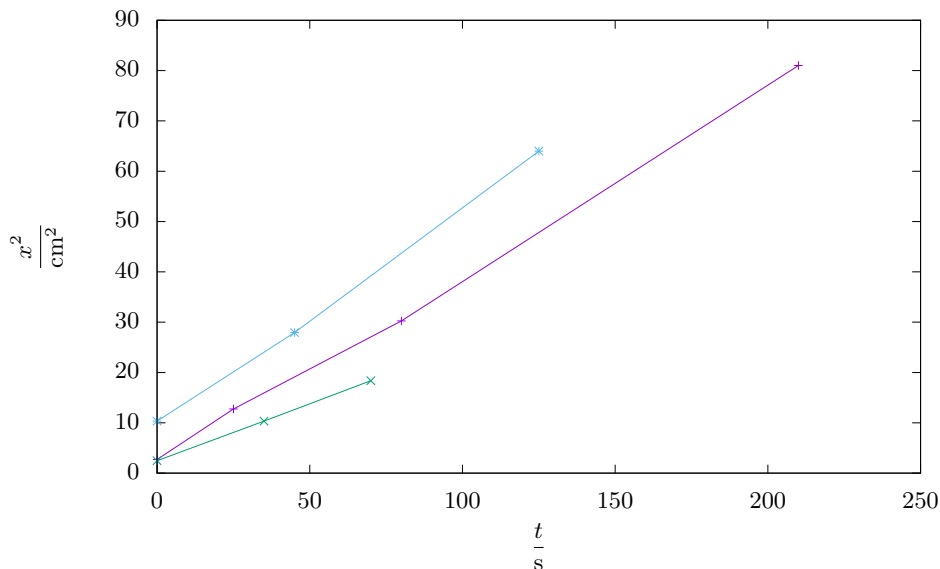
kde

$$\sigma_{D_{\text{stat}}}^2 = \frac{1}{N} \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$$

je statistická chyba aritmetického průměru a

$$\sigma_{D_{\text{sys}}}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sigma_{D_i}^2$$

je chyba systematická.

Obr. 2: Závislost vzdálenosti na čase pro $T = 11\text{ °C}$ a $k = 14\text{ px}\cdot\text{cm}^{-1}$

Výsledné hodnoty difuzních koeficientů včetně odpovídajících chyb jsou zaznamenány v tabulce 2. Závislost $D(T)$ jsme vynesli do grafu 6.

Tuto závislost jsme lineárně fitovali v programu *gnuplot* podle teoretické závislosti (3), čímž jsme získali konstantu úměrnosti mezi D a T s hodnotou $(-0,1 \pm 2,1) \cdot 10^{-4}\text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

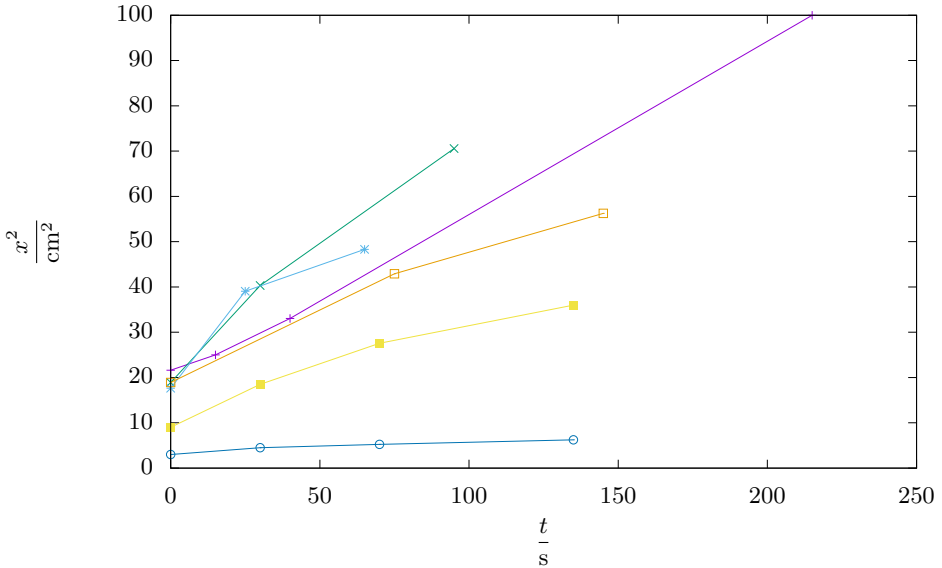
Tab. 2: Difuzní koeficienty.

T °C	k	D $10^{-5}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	σ_D $10^{-5}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
4	28	0,9	0,3
11	14	0,4	0,5
20	20	1,2	0,7
23	20	1,3	0,4
23	31	0,5	0,1

Diskuze

Zanedbání a aproximace

V celém postupu jsme předpokládali, že dynamická viskozita vody η se s teplotou nemění, díky čemuž je závislost $D(T)$ lineární. Ve skutečnosti však viskozita na teplotě závisí, což by



Obr. 3: Závislost vzdálenosti na čase pro $T = 20\text{ °C}$ a $k = 20\text{ px}\cdot\text{cm}^{-1}$

bylo možné zahrnout do výpočtu. V námi použitým rozsahu teplot jsou ovšem změny viskozity zanedbatelné.

Na experiment také mohlo mít vliv povrchové napětí vody, jež mohlo ovlivňovat způsob pohybu částic barvy. Dá se ale předpokládat, že tento jev není v experimentu výrazný, proto byl zanedbán.

Model difuze předpokládá, že jak molekuly vody, tak molekuly barvy jsou pouze „kuličky“, které na sebe (vyjma srážek) nijak silově nepůsobí. Reálné molekuly na sebe samozřejmě působí i jinými silami, které zde však také zanedbáváme.

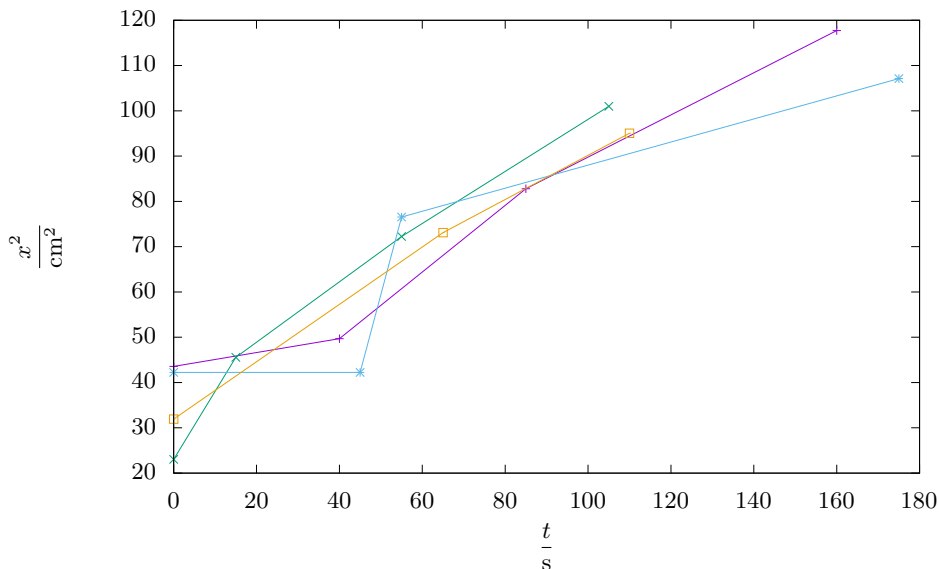
Ověření předpokladů

Vztahem (1) jsme se dopustili poměrně velkého teoretického skoku. Pojďme se nyní tímto skokem a validitou vztahu (2) více zabývat.

Je rozumné předpokládat, že stav systému v čase závisí na počátečních podmínkách. Ty ale mohou být v každém případě jiné – vyjadřují se ve tvaru $n_0(\mathbf{x}) = n(\mathbf{x}, 0)$. Z tohoto důvodu při řešení diferenciálních rovnic zpravidla neexistuje obecné řešení a musíme použít právě fundamentální řešení. To má velmi výhodnou vlastnost

$$n(\mathbf{x}, t) = (n_0 * \Phi)(\mathbf{x}, t),$$

kde $*$ označuje konvoluci přes všechny prostorové proměnné. Tato rovnice nám tedy z funkce, která popisuje stav systému na začátku, „vyrobí“ funkci popisující systém v libovolném čase.



Obr. 4: Závislost vzdálenosti na čase pro $T = 23\text{ °C}$ a $k = 20\text{ px}\cdot\text{cm}^{-1}$

Konvoluce je matematická operace, jež má zásadní fyzikální využití. Můžeme ji chápat jako vyjádření, jak moc se grafy vstupních funkcí překrývají. Přesná definice je

$$(f * g)(x) = \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{y})g(\mathbf{x} - \mathbf{y}) d\mathbf{y},$$

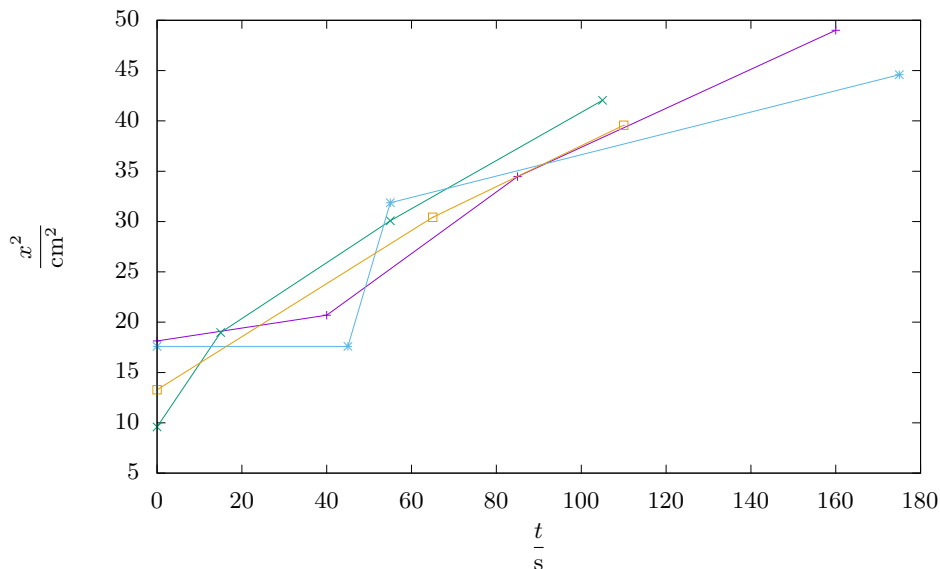
kde \mathbb{R}^n indikuje, že integrace probíhá přes všechny body prostoru.

Počítat tento integrál pro obecné n_0 nemusí být nic snadného. Naštěstí se tomu můžeme vyhnout vhodnou volbou počátečních podmínek, například $n_0(\mathbf{x}) = \delta(\mathbf{x})$. Tomuto výrazu se říká δ -funkce a její základní charakteristikou je, že se ve skutečnosti nejedná o funkci. Nemusíme zacházet do podrobností, důležité však je, co tento vztah vyjadřuje – totiž že na počátku je všechna barva v jednom bodě. Jelikož je δ -funkce radiálně symetrická, tuto vlastnost si zachová i výsledné řešení, a proto můžeme přejít do polárních souřadnic, kde x bude vyjadřovat vzdálenost od počátku.

Významnou vlastností δ -funkce je, že se vůči konvoluci chová jako jednotka. To znamená, že pro libovolnou funkci f platí $f * \delta = f$. Vybaveni touto znalostí už snadno najdeme řešení rovnice

$$n(x, t) = (\delta * \Phi)(x, t) = \Phi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}.$$

Tento výsledek má jednu nepříjemnou vlastnost – že koncentrace není v žádném bodě nulová, ačkoli exponenciálně klesá do nuly. Vskutku, řešení se už v prvním možném okamžiku rozšíří do celého prostoru. To je způsobeno tím, že uvažujeme ideální částice, které jsou nekonečně

Obr. 5: Závislost vzdálenosti na čase pro $T = 23\text{ °C}$ a $k = 31\text{ px}\cdot\text{cm}^{-1}$

malé a je jich nekonečně mnoho. Reálné částice se tak samozřejmě nechovají, lepší model však bohužel nemáme.

Za hranici barevné skvrny budeme proto považovat takovou vzdálenost od počátku x , v níž je koncentrace c -krát menší než v počátku. Pro tuto vzdálenost potom dostáváme

$$\frac{n(x, t)}{n(0, t)} = \frac{1}{c} \quad \Rightarrow \quad x = \sqrt{4Dt \ln c} = \sqrt{CDt},$$

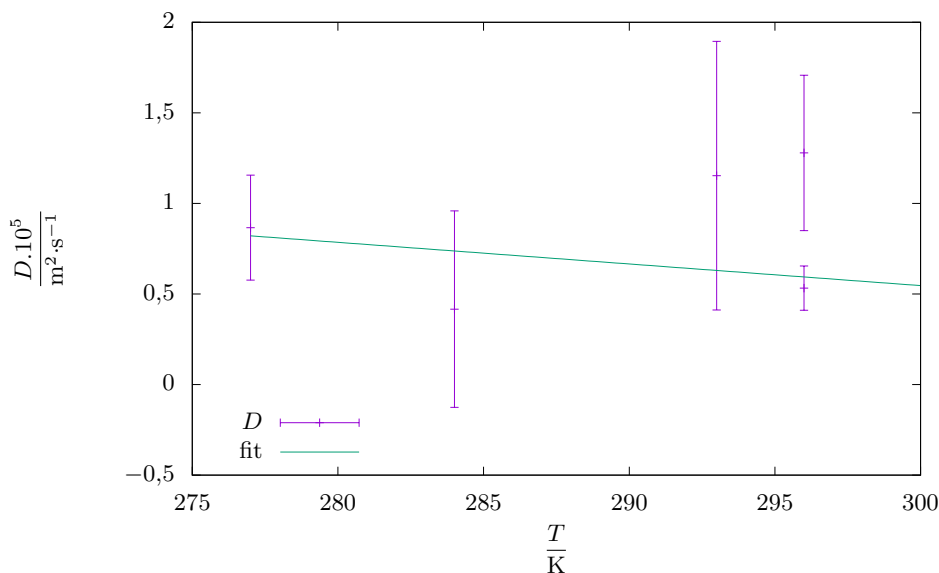
kde $C = 4 \ln c$.

V tomto vzorovém řešení jsme předpokládali $C = 2$, nicméně dopočet konstanty C je obecně velmi netriviální. Víme pouze to, že c je poměr koncentrace uprostřed a koncentrace na hranici – ten samozřejmě neznáme, ale může to být velmi vysoké číslo. Koncentrace uprostřed bude (řádově) v procentech, koncentrace za okrajem může být prakticky nulová. Naneštěstí si tedy nemůžeme být jisti ani řádem správného výsledku.

Přesnost výsledku

Vodu jsme před měřením nechali odstát, aby získala teplotu okolního vzduchu a aby teplota během experimentu byla konstantní. Výjimkou je měření při 4 °C , které jsme z technických důvodů prováděli při pokojové teplotě okolního vzduchu. Tento fakt mohl mít negativní vliv na přesnost měření.

Chyby měření by pravděpodobně bylo možné snížit šetrnějším dávkováním barvy do vody (např. pipetováním). Pro lepší ověření závislosti (3) by také bylo vhodné provést měření ve větším rozsahu teplot.



Obr. 6: Závislost difuzního koeficientu na teplotě.

Graf 6 zobrazuje závislost $D(T)$, jež by měla podle (3) být lineární a rostoucí. Takovou závislost ovšem ani podle fitu, ani vizuálně nepozorujeme. Směrnice má dokonce špatné znaménko. Chyby měření jsou značné a pouhým okem v grafu vidíme, že přesnost takového výsledku je diskutabilní.

Srovnáme ještě výsledky s teoretickými hodnotami ze vztahu (3). Neznáme sice poloměr částic r , ale ostatní hodnoty jsou snadno dohledatelné; teplotu volme například $T = 300$ K. Pak

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta r} \approx \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{6\pi \cdot 9 \cdot 10^{-4}r} \approx \frac{2,4 \cdot 10^{-19}}{r}.$$

Vidíme, že aby difuzní konstanta měla námi naměřené hodnoty (v řádu 10^{-5}), pak by poloměr molekul barvy musel být řádově 10^{-14} m, což je bohužel o několik řádů méně, než je poloměr jediného atomu. Mírně nás může uklidnit diskuse parametru C výše a z ní vyplývající fakt, že C může být řádově nižší než námi zvolená hodnota $C = 2$. Výsledek tedy pravděpodobně není vzdálen příliš mnoho řádů od skutečnosti, nicméně nic bližšího říct nedokážeme.

Závěr

Thomas A. Edison jednou řekl: *I have not failed. I've just found 10 000 ways that won't work.* (Neselhal jsem, jen jsem objevil 10 000 způsobů, které nefungují.)

My jsme právě objevili jeden způsob, jak nezměřit spolehlivě difuzní konstantu.

Poznámka ke získaným řešením

V řešeních nalézáme pozoruhodný rozptyl hodnot difuzních konstant, celkově činí asi deset řádů. Do této skutečnosti se zřejmě promítla i složitost teorie – často docházelo k záměnám středního kvadratického posunutí jedné částice, přes které lze difuzní konstantu počítat mikroskopicky, a poloměru barevné skvrny, jenž je s difuzní konstantou svázán jiným vztahem než mikroskopická veličina.

Martin Vaněk
martin@fykos.cz

Fyzikální korespondenční seminář je organizován studenty MFF UK. Je zastřešen Oddělením propagace a mediální komunikace MFF UK a podporován Ústavem teoretické fyziky MFF UK, jeho zaměstnanci a Jednotou českých matematiků a fyziků.

Toto dílo je šířeno pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported.
Pro zobrazení kopie této licence navštivte <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>.