

Provodi li led struju?

Blaslov, Karla

Master's thesis / Diplomski rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:509729>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-12**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
MATEMATIČKI ODSJEK

Karla Blaslov

PROVODI LI LED STRUJU?

Diplomski rad

Zagreb, 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
MATEMATIČKI ODSJEK

Karla Blaslov

PROVODI LI LED STRUJU?

Diplomski rad

Voditelj rada:

Prof. dr. sc. Ivo Batistić

Zagreb, 2015.

Ovaj diplomski rad obranjen je dana _____ pred nastavničkim povjerenstvom u sastavu:

1. _____, **predsjednik**

2. _____, **član**

3. _____, **član**

Povjerenstvo je rad ocijenilo ocjenom _____ .

Potpisi članova povjerenstva:

1. _____

2. _____

3. _____



Zahvaljujem se svom mentoru Ivi Batistiću na korisnim savjetima i svesrdnoj pomoći.

*Zahvaljujem se svima na IFS-u, posebno Ani Smontari i Željku Marohniću,
bez kojeg eksperimentalni dio mog diplomskog rada ne bi postojao.*

*Velika hvala mojoj obitelji na bezuvjetnoj ljubavi i podršci
te prijateljima i kolegama na faksu bez kojih bi cijelo studiranje bilo samotno.*

Sadržaj

Uvod	1
1 Voda	2
1.1 Kemijski sastav vode	2
1.2 Vodikova veza	3
1.3 Fazni dijagram vode.....	4
1.4 Svojstva vode.....	5
2 Led	7
2.1 Amorfni led.....	7
2.2 Kristalni led.....	7
2.2.1 <i>Led Ih i led Ic</i>	13
2.2.2 <i>Led II, led III i led IX</i>	13
2.2.3 <i>Led IV, led V i led XIII</i>	14
2.2.4 <i>Led VI, led VII i led VIII</i>	14
2.2.5 <i>Led X i led XI</i>	15
2.2.6 <i>Led XII, led XIV i led XV</i>	15
2.3 Biološka važnost vode i leda.....	16
3 Mehanizmi vođenja električne struje	17
3.1. Vrste materijala.....	17
3.1.1. <i>Poluvodiči</i>	19
3.2 Nosioci naboja u ledu.....	20
3.2.1 <i>Jaccardov model</i>	20
4 Eksperimentalni dio	22
4.1 Eksperimentalni postav	22
4.2 Rezultati mjerenja i diskusija rezultata	26
4.2.1 DC mjerenje	26
4.2.2 AC mjerenje	30
Zaključak	37
Literatura	38
Sažetak	40
Abstract	41
Životopis	42

Uvod

Na postavljeno pitanje: „Što je to led?“ svatko će reći: „Zaleđena voda“ pa ću prije nego započnem priču o ledu prvo početi s vodom jer je led ništa doli jedno od agregatnih stanja vode. Sama voda je neophodna za život na Zemlji; bez vode bi za par dana umrli jer se više od 2/3 ljudskog tijela od nje i sastoji. Led u današnje vrijeme je vrlo popularna tvar koja se najčešće koristi za rashlađivanje pića, smanjenje oteklina, u sportovima poput klizanja ili hokeja, za izradu ledenih skulptura. Led nije neophodan za život koliko i voda, ali pojedina svojstva leda za život su bitna. Tema ovog rada je jedno od fizikalnih svojstava leda- njegova električna provodnost. Prije nego se dotaknemo glavne teme, prvo ćemo se bolje upoznati sa materijalom, ledom, i sa samom elektrodinamikom materijala.

U prvom poglavlju prikazan je kemijski sastav vode- od kakvih atoma se ona uopće sastoji, opisana je vodikova veza- što ona točno spaja i koja je njena važnost, prikazan je fazni dijagram vode i opisano sve što on sadrži te navedena neka svojstva vode.

Drugo poglavlje je usredotočeno na led: napravljen je pregled 15-ak kristalnih struktura leda te njihove sličnosti i razlike, osvrnulo se na biološku važnost vode i leda, tj. zbog čega je tako jednostavna molekula od životne važnosti za cijeli naš sustav.

U trećem poglavlju su navedeni mehanizmi vođenja električne struje na primjerima različitih vrsta materijala, točnije metala, poluvodiča i izolatora, a valja se upitati ako led i provodi struju, što je to točno što vodi struju i na koji način je vodi.

U četvrtom je poglavlju prikazan eksperimentalni postav kroz opise i slike, a rezultati koji su dobiveni mjereći struju kroz led i napon da bi se došlo do električne provodnosti leda vidljivi su na grafovima.

Cijeli diplomski rad zaokružen je zaključkom u kojem su sabrane najvažnije crte diplomskog rada.

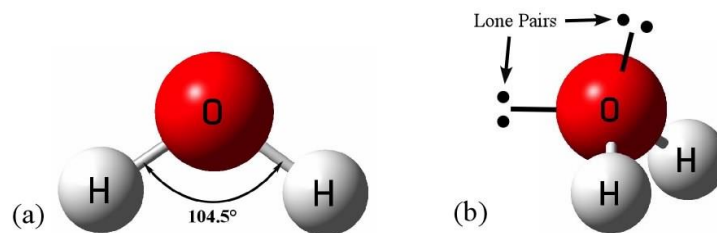
1 Voda

O važnosti vode uopće ne razmišljamo već ju uzimamo zdravo za gotovo koristeći se njome svakodnevno; bilo da ju pijemo, kuhamo ili se kupamo u njoj.

Voda je, najjednostavnije rečeno, tekućina bez boje, okusa i mirisa. Predstavlja se svima poznatom kemijskom formulom H_2O . Kemijske i fizikalne karakteristike vode posljedica su atomske građe vodika i kisika i prirode međusobne veze među njima.

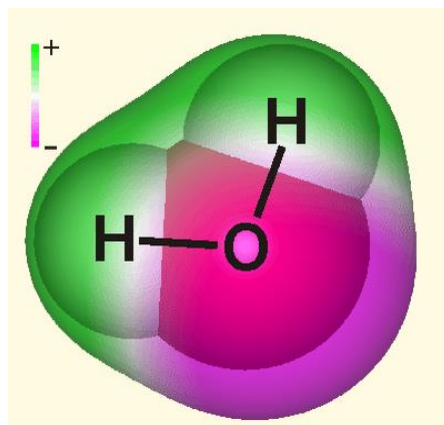
1.1 Kemijski sastav vode

Kao što je već spomenuto, molekula vode sastoji se od atoma kisika okruženog sa dva atoma vodika. Elektron od svakog atoma vodika veže se sa jednim elektronom vanjske ljuske kisika pa ostaju dva slobodna elektronska para te tako kisik okružuju četiri elektronska para koji se, zbog kulonskog odbijanja, nastoje razmjestiti što dalje jedan od drugog. To bi rezultiralo tetraedarskim rasporedom (Slika 1.1 b) u kojem bi kutovi između elektronskih parova trebali iznositi oko 109° . Međutim, kut između dva atoma vodika (Slika 1.1 a) je nešto manji od 105° pošto se dva slobodna elektronska para više odbijaju nego što odbijaju $O - H$ vezu, pa je $H - O - H$ kut manji.



Slika 1.1. Prikaz strukture molekule vode. (preuzeto iz [13])

Molekula vode je električki neutralna, no pozitivni i negativni naboji nisu podjednako raspoređeni zbog asimetrične građe (Slika 1.2).



Slika 1.2. Raspored naboja u molekuli vode. (preuzeto iz [6])

1.2 Vodikova veza

Kemijske veze služe za ostvarenje atomskih međudjelovanja. Postoji više vrsta kemijskih veza, ali nama su za vodu važne samo dvije: kovalentna, koje određuju strukturu molekule, te nekovalentna veza, koja u biokemiji imaju veliki značaj. Kovalentna se veza stvara dijeljenjem para elektrona između dvaju susjednih atoma. Kod molekule vode se ta veza stvara između atoma vodika i atoma kisika.

Vodikova veza spada pod nekovalentne veze. Ona je temeljno elektrostatsko međudjelovanje, specijalni slučaj dipol- dipol međudjelovanja, pošto se na pozitivan vodik vežu atomi visoke elektronegativnosti, tj. atomima kojima u vanjskoj ljusci nedostaje elektron ili dva- primjerice kisik, dušik ili pak fluor. Zbog velike razlike u koeficijentu elektronegativnosti između vodika i kisika, molekula vode je izrazito dipolnog karaktera.

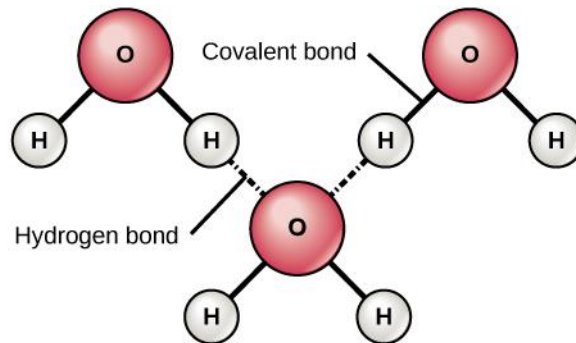
Ali vodikova veza nije samo elektrostatske prirode. Moramo u obzir uzeti i kvantnu mehaniku koja stoji iza nje. Vodik se, kod stvaranja vodikove veze sa drugom molekulom, može dijelom i kovalentno vezati razmjenjujući elektrone. Vodikova veza je linearna kombinacija 3 kvantna stanja:

1. $O - H : O$ (kovalentna- ionska veza)
2. $O : H^+ : O$ (ionska- ionska veza)
3. $O : H \text{ — } O$ (ionska- kovalentna veza)

Vodikova veza nastaje tako da pozitivan dio vodika u jednoj molekuli vode biva privučen negativnim dijelom atoma kisika u drugoj molekuli vode te vodik postaje svojevrsni „most“ između molekula vode.

Vodikova veza je slabija od kovalentne veze, ali je i nešto većeg doseg. Spojevi u kojima su molekule povezane vodikovim vezama imaju viša tališta i vrelišta od očekivanih jer su privlačne sile među molekulama jače pa je potrebno mnogo više energije za njihovo kidanje. Jedna od zanimljivijih manifestacija vodikove veze je struktura leda o kojoj će biti više riječ u 2.

poglavljju. Vodikova veza je vrlo važna za razne biološke procese, kao što su: trodimenzionalna struktura proteina, postojanje dvostrukih spirala u molekulama DNA te pojava kapilarnosti kod živih organizama. Na Slici 1.3 su prikazane kovalentna i vodikova veza u molekuli vode.

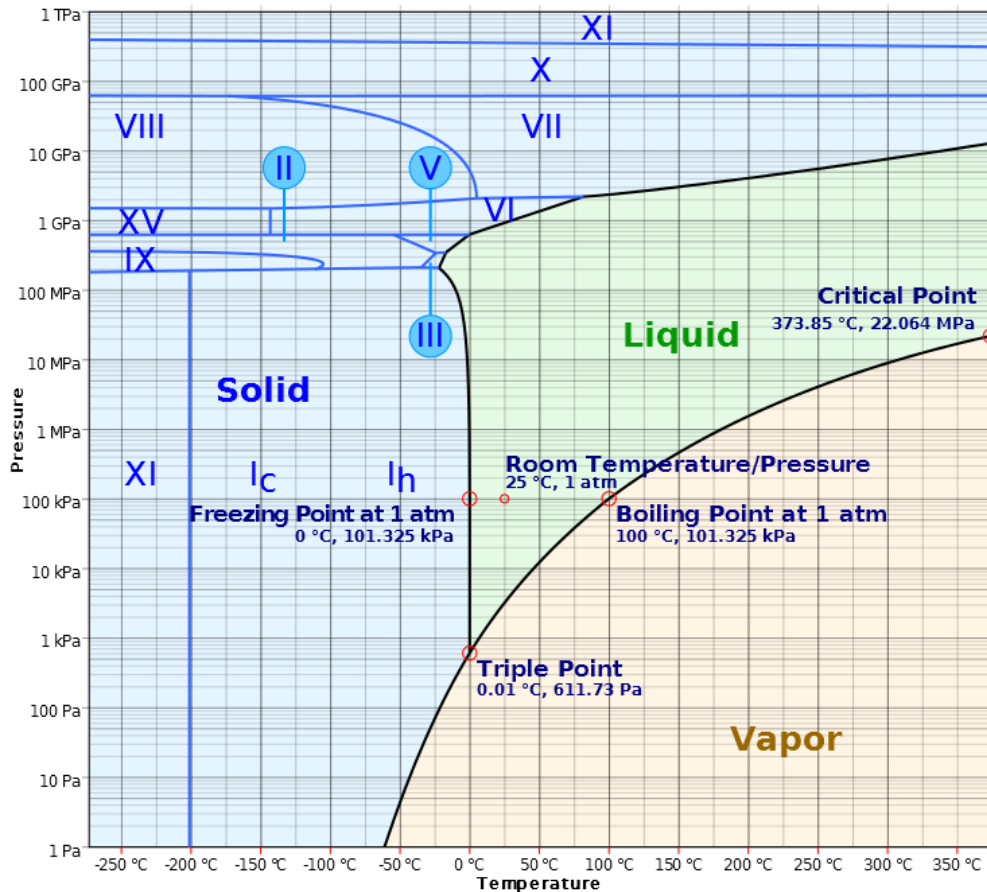


Slika 1.3 Kovalentna i vodikova veza u molekuli vode. (preuzeto iz [14])

1.3 Fazni dijagram vode

Fazni dijagram je grafički prikaz stanja tvari pri različitim tlakovima i temperaturama. Tipični fazni dijagram ima vrijednosti temperature na x -osi, a vrijednosti tlaka na y -osi. Prelazeći preko linija na dijagramu događa se promjena stanja tvari. Duž linije istodobno postoje dva stanja u ravnoteži. Na Slici 1.4 prikazan je fazni dijagram vode.

Dvije su važne točke na faznom dijagramu: trojna i kritična točka. Trojna točka (*eng. triple point*) označava točku na dijagramu u kojoj se spajaju tri fazne linije, tj. mjesto u kojem tri agregatna stanja- plinovito, tekuće i kruto mogu postojati istovremeno u ravnoteži. Kritična točka (*eng. critical point*) označava točku u kojoj se ne može razlučiti plinovito i tekuće stanje vode te je povezana sa kritičnim tlakom iznad kojeg voda prelazi u superkritično stanje. Linija između krutog (*eng. solid*) i tekućeg (*eng. liquid*) naziva se linijom taljenja (ili hlađenja- ovisno iz kojeg stanja u koje voda prelazi); linija između tekućeg i plinovitog (*eng. vapor*) naziva se linijom isparavanja (ili kondenzacije); linija između krutog i plinovitog stanja naziva se linijom sublimacije (ili kristalizacije). Promjenom temperature ili tlaka dolazi do prijelaza iz jednog stanja u drugo. Složeni fazni dijagram leda bit će kasnije diskutiran u poglavljju 2.2.



Slika 1.4.. Fazni dijagram vode. (preuzeto iz [6])

1.4 Svojstva vode

Već smo spomenuli da je voda dipolarna molekula te da postoje vodikove veze između molekula vode. Nabrojat ćemo još nekoliko svojstava vode, a neke i opisati.

Voda je univerzalno otapalo.

Polarne i ionske supstance su električki nabijene pa ih privlače naboji u molekulama vode i gotovo odmah se otapaju. Nepolarne supstance, primjerice ulje, ne otapaju se u vodi jer nemaju nabijene čestice. Kad se sol, NaCl, otapa u vodi, ioni se razdvajaju (Na^+ i Cl^-) te bivaju okruženi jednim slojem molekula vode. Takvi slojevi ne dozvoljavaju ionima i polarnim molekulama da se natrag spoje, pa čestice ne mogu napustiti otopinu.

Voda ima veliku površinsku napetost.

Na granici vode i zraka molekule vode stvaraju vodikove veze sa molekulama vode ispod površine, ali ne i sa molekulama zraka iznad površine vode. Nejednolika raspodjela vodikovih

veza stvara silu koja se naziva površinskom napetošću; sila kontrahira površinu vode i formira čvrsti film.

Led pluta na vodi.

Voda ima najveću gustoću, 1 g/cm^3 , na temperaturi od 4°C . Kad se voda zamrzava, vodikove veze između molekula tvore čvrstu rešetku koje molekule u ledu drže na većoj udaljenosti nego u tekućem stanju. Led, koji se hlađenjem širi, ima manju gustoću od vode te pluta na njoj.

Voda je adhezivna i kohenzivna.

Voda je 'mokra' jer se lijepi za stvari. To se događa jer molekule mogu stvarati vodikove veze s drugim polarnim supstancama. To se naziva adhezija. Privlačenje međusobno između molekula sličnih supstanci naziva se kohezija. Na taj se način molekule vode međusobno 'slijepe' što dopušta vodi da uđe i putuje uskim prolazima, u procesu koji se naziva kapilarnost. *Voda ima visok toplinski kapacitet* što znači da joj je potrebna velika količina energija za zagrijavanje. S druge strane, treba izgubiti veliku količinu energije da se ohladi. Specifični toplinski kapacitet vode iznosi 4200 J/kg K .

Voda ima visoku latentnu toplinu isparavanja što znači da je potrebno puno energije za isparavanje, tj. prijelaz iz tekućeg u plinovito stanje. Tijekom isparavanja, voda uzima termalnu energiju iz podloge na kojoj stoji, što je vidljivo na primjeru znojenja kad voda isparava sa naše kože te nam postane hladno.

Voda ima visoku latentnu toplinu taljenja što znači da voda na 0°C mora prvo izgubiti dosta termalne topline prije nego se zaledi i tek onda tekuća voda može doseći temperature do -10°C da se pretvori u led.

Voda je transparentna sunčevoj svjetlosti.

Voda je nestlačiva.

Voda provodi struju (ukoliko sadrži nečistoće i ione).

Voda ima relativno veliku gustoću u odnosu na zrak.

2 Led

Led je voda u krutom stanju. Može biti bijele boje ili prozirne, ovisno o nečistoćama, npr. česticama zemlje ili zarobljenim česticama zraka.

Govoreći o čvrstim tijelima, razlikujemo kristale i amorfna tijela.

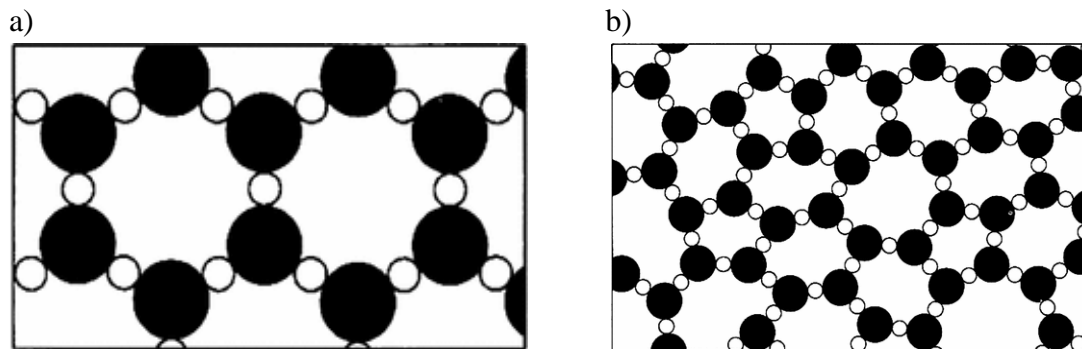
2.1 Amorfni led

Amorfne tvari su one tvari kod kojih je raspored čestica nasumično uređen. Obilježava ih svojstvo uređenosti kratkog doseg, tj. ravnotežni položaji udaljenijih čestica se ne mogu predvidjeti. Po svojoj mikroskopskoj strukturi sličnije su tekućinama. Amorfne strukture su nestabilne.

Amorfni je led amorfni oblik vode. Može nastati kompresijom kristalnog leda pri dovoljno niskim temperaturama ili dovoljno naglim hlađenjem vode pri čemu molekule vode nemaju dovoljno vremena stvoriti kristalnu strukturu.

2.2 Kristalni led

Kristali se od amorfni tijela razlikuju visokim stupnjem uređenosti svoje strukture. Idealni kristal je beskonačno ponavljanje identičnih strukturnih jedinica, elementarnih ćelija, u trodimenzionalnom prostoru. Osnovno svojstvo idealne kristalne rešetke jest invarijantnost na translaciju. Na slici 2.1 možemo vidjeti razliku između amornog leda i kristalnog leda.



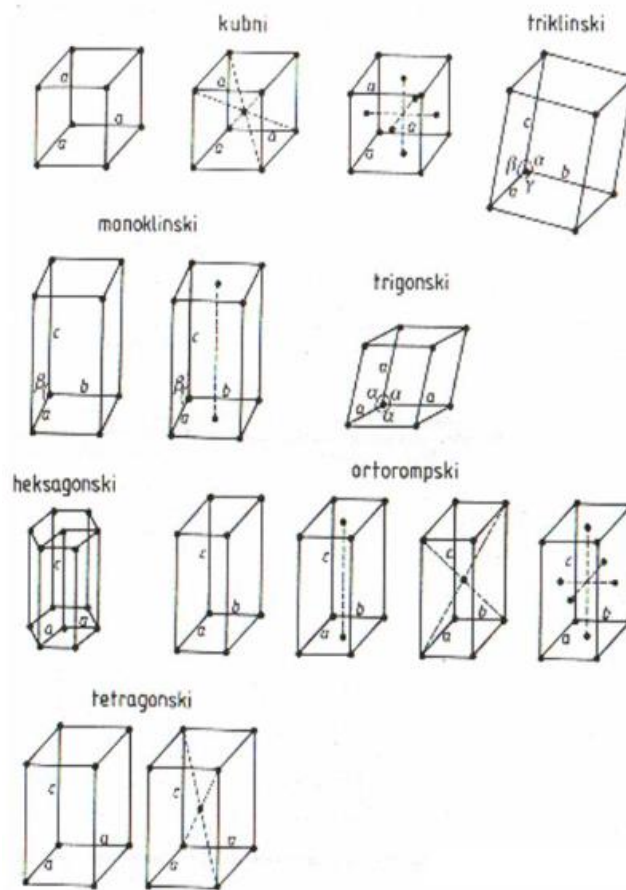
Slika 2.1 Struktura leda: a) kristalna i b) amorfna. (preuzeto iz [10])

Jednostavna kristalna rešetka je definirana atomima/ atomskim skupinama smještenima u njezinim vrhovima i te točke se nazivaju čvorovi kristalne rešetke kojoj može samo jedan takav čvor pripadati. Beskonačan sustav točaka opisanih sljedećom relacijom:

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i, \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

gdje je \vec{R} translacijski vektor rešetke, a \vec{a}_i su pripadni osnovni nekomplanarni vektori, definira Bravaisovu rešetku. Raspored atoma u prostoru se ne mijenja ukoliko se u proizvoljnoj točki kristala pomaknemo za vektor \vec{R} .

Postoji 7 kristalografskih sustava ovisno o kristalografskim osima- pravicima koji određuju oblik kristala, a sijeku se u središtu istoga te odgovaraju prostornom koordinatnom sustavu. Ukupno postoji 14 Bravaisovih rešetki (Slika 2.1). U Tablici 2.2 su navedeni parametri kojima su obilježeni pojedini sustavi.



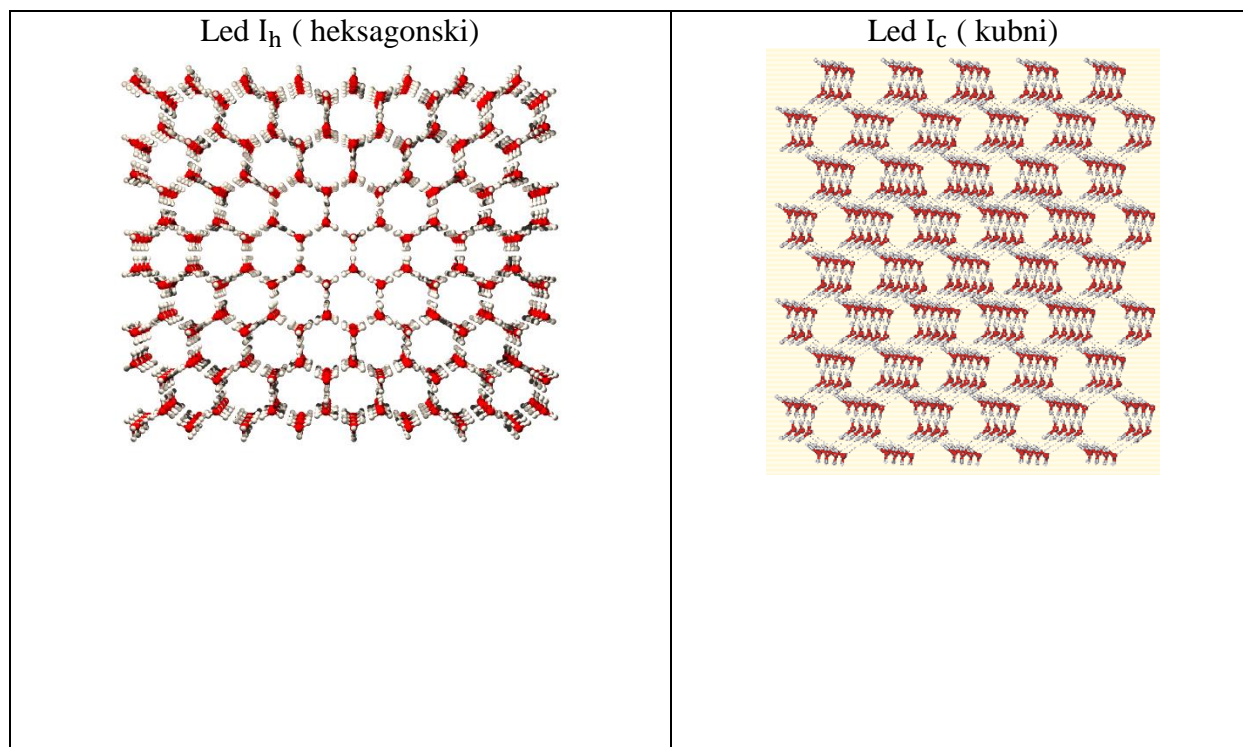
Slika 2.1. Bravaisove rešetke. (preuzeto iz [17])

KRISTALOGRAFSKI SUSTAVI	OSI I KUTOVI ELEMENTARNE ČELIJE	OZNAKE REŠETKI
Kubni	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F
Tetragonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I
Ortorompski	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, C, I, F
Trigonski	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	R
Heksagonski	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoklinski	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, C
Triklinski	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

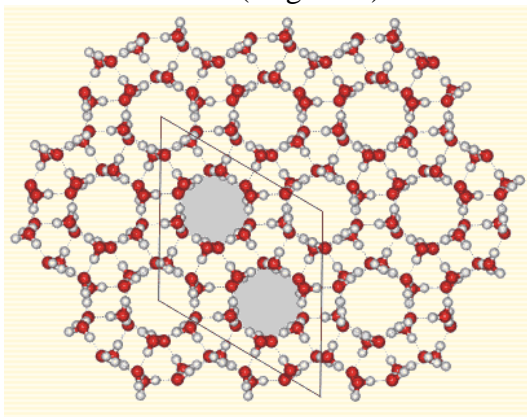
Tablica 2.2. Kristalografski sustavi. (preuzeto iz [17])

U prvom poglavlju na Slici 1.4 u faznom dijagramu vode može se vidjeti kratak pregled različitih faza leda te možemo uočiti rimska slova u krutom stanju vode. Svaki rimski broj označava vrstu leda: led I označava led-jedan, led II označava led-dva, itd. Dosad je poznato 15-ak vrsta leda ovisno o temperaturi i tlaku iznad koje je ta faza stabilna, ali su mnoge od njih izvan danog opsega metastabilne. Svaka faza ima svoju kristalnu strukturu i neke svoje karakteristike kroz koje ćemo proći u sljedećim odjeljcima. Važno je napomenuti kako se broj faze povećava to su svojstva i struktura manje poznati i istraženi.

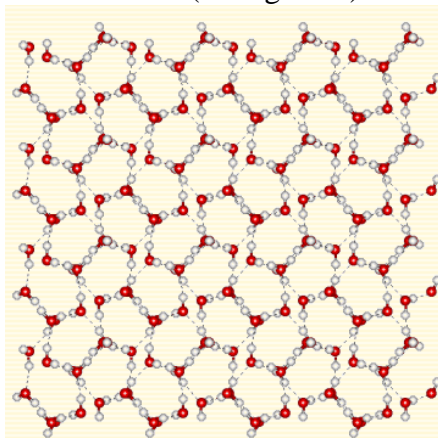
U tablici 2.3 prikazane su faze leda, njihov kristalografski sustav te prikaz kristalne strukture.



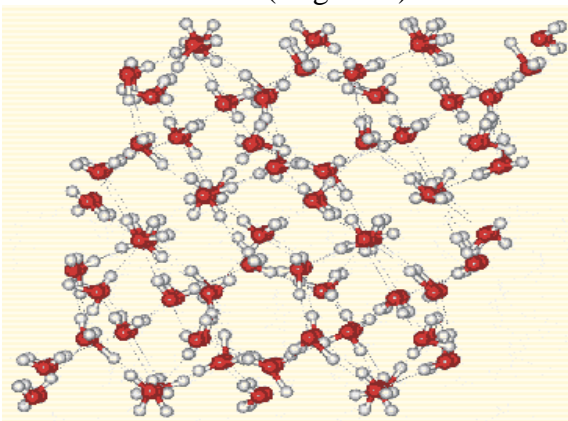
Led II (trigonski)



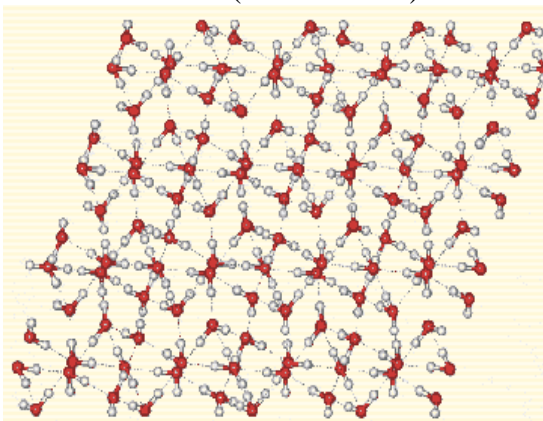
Led III (tetragonski)



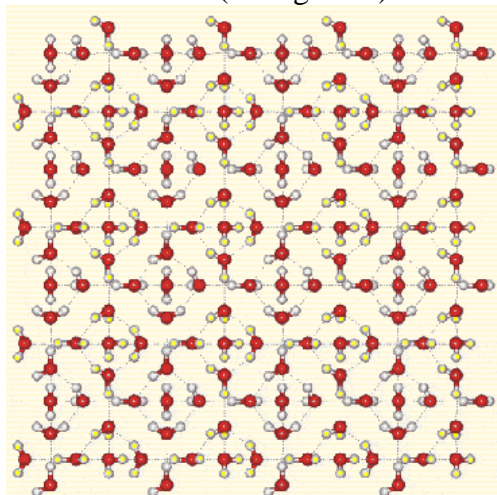
Led IV (trigonski)



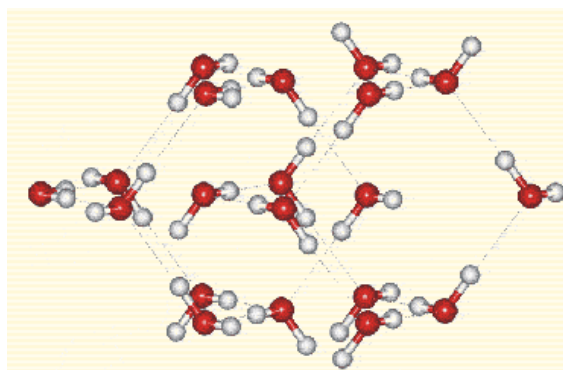
Led V (monoklinski)

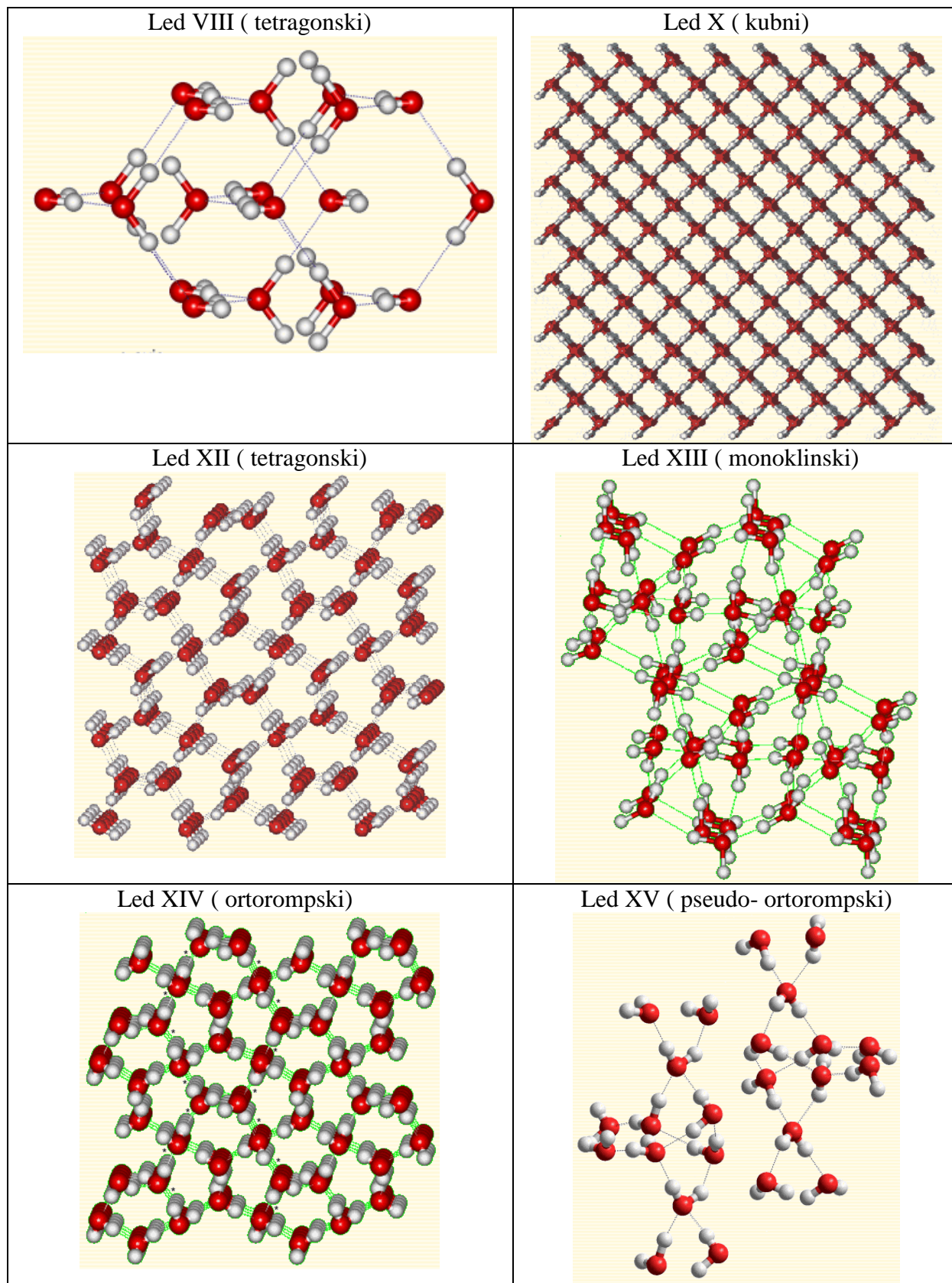


Led VI (tetragonski)



Led VII (kubni)





Tablica 2.3. Kristalne strukture različitih faza leda. (preuzeto iz [6], [18])

Trojna točka može, uz točku gdje postoje sva tri agregatna stanja, označavati i točku u kojoj se spajaju 3 fazne linije. U tablici 2.4 prikazane su trojne točke leda za različite faze i daju nam kratki pregled gdje se različite faze događaju, tj. na kojoj temperaturi i tlaku.

point	p (MPa)	T (K)
L-I _h -III	209	250.7
L-III-V	350	255.5
L-V-VI	632	273.1
L-VI-VII	2210	354.6
I _h -II-III	213	238.3
II-III-V	344	248.7
VI-VII-VIII	2100	273
I _h -XI-vapor	0	72

Tablica 2.4. Sažetak trojnih točaka leda. (preuzeto iz [10])

U sljedećoj tablici 2.5 navedeni su podaci koji su zajednički svim vrstama leda dok su u posebnim potpoglavljima iza tablice navedena specifična svojstva svakog od njih.

Faze leda	Gustoća [g/cm ³]	Kristalna rešetka	Dimenzije i kutovi kristalne rešetke	ϵ_r
Led I _c	0.92	kubna	$a = 6.358 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$	
Led I _h	0.93	heksagonska	$a = b = 4.518 \text{ \AA}, c = 7.356 \text{ \AA},$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	97.5
Led II	1.17	trigonska	$a = b = c = 7.78 \text{ \AA}, \alpha = 113,1^\circ$	3.66
Led III	1.14	tetragonska	$a = b = 6.666 \text{ \AA}, c = 6.936 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$	117
Led IV	1.27	trigonska	$a = b = c = 7.6 \text{ \AA}, \alpha = 70,1^\circ$	
Led V	1.23	monoklinska	$a = 9.22 \text{ \AA}, b = 7.54 \text{ \AA}, c = 10.35 \text{ \AA},$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 109,2^\circ, \gamma = 90^\circ$	144
Led VI	1.31	tetragonska	$a = b = 6.1812 \text{ \AA}, c = 5.698 \text{ \AA},$ $\alpha = 90^\circ$	193
Led VII	1.50	kubna	$a = 3.3501 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$	150
Led VIII	1.46	tetragonska	$a = b = 4.4493 \text{ \AA}, c = 6.413 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$	4
Led IX	1.16	tetragonska	$a = b = 6.692 \text{ \AA}, c = 6.715 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$	3.74
Led X	2.51	kubna	$a = 2.78 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$	
Led XI	0.92	ortorompska	$a = 4.502 \text{ \AA}, b = 7.798 \text{ \AA}, c = 7.328 \text{ \AA},$ $\alpha = 90^\circ$	
Led XII	2.51	tetragonska	$a = b = 8.276 \text{ \AA}, c = 4.027 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$	
Led XIII	1.23	monoklinska	$a = 9.24 \text{ \AA}, b = 7.47 \text{ \AA}, c = 10.30 \text{ \AA},$ $\alpha = 90^\circ, \beta = 109,7^\circ, \gamma = 90^\circ$	
Led XIV	1.29	ortorompska	$a = 8.350 \text{ \AA}, b = 8.139 \text{ \AA}, c = 4.083 \text{ \AA},$ $\alpha = 90^\circ$	
Led XV	1.30	pseudo-ortorompska	$a = 6.2323 \text{ \AA}, b = 6.244 \text{ \AA}, c = 5.79 \text{ \AA},$ $\alpha = 90,6^\circ, \beta = 89,99^\circ, \gamma = 89,92^\circ$	

Tablica 2.5. Vrste leda s odgovarajućim kristalografskim podacima, te iznosima gustoće i relativne dielektrične konstante. (preuzeto iz [6])

2.2.1 Led I_h i led I_c

Normalan led I, koji se nalazi u zamrzivačima većine kućanstava kao i u obliku snježnih pahuljica, heksagonalne je strukture pa se označava sa led I_h . Formira se na temperaturama višim od -123°C . U kristalnoj strukturi ima 4 molekule vode po jediničnoj ćeliji.

Led I_c je metastabilna forma leda I koji se formira pri atmosferskom tlaku i temperaturama nižim od -123°C , ali je važno napomenuti da led I_h na toj temperaturi ne prelazi u led I_c . S druge strane, na temperaturama višim od -73°C kubni led prelazi spontano u heksagonalni. Led I_c ima malo viši tlak para od I_h te se prirodno pojavljuje u višim slojevima atmosfere (100 km od površine Zemlje). Zbog visoke simetrije kristalne rešetke, koja pojednostavljuje razne izračune, vrlo je popularna za teorijska modeliranja. Jedinična ćelija sadrži 8 molekula vode.

Heksagonski led, kao i kubni led, povećanjem tlaka pokazuje smanjenje termalne vodljivosti što je posljedica promjene vodikovih veza koje su na površini uređene nego u unutrašnjem dijelu.

2.2.2 Led II, led III i led IX

Led II ima uređenu strukturu koja se dobiva kompresijom leda I_h na temperaturi od -83 do -63°C . Led II zagrijavanjem postaje led III, ali reverzibilan proces još nije moguće izvršiti. Jedinična ćelija sadrži 12 molekula vode, no struktura se može opisati i u velikoj heksagonalnoj ćeliji sa 36 molekula vode. Sadrži heksagonalne prstenove međusobno spojenima tako da je gustoća veća nego kod leda I_h . Vodikova veza u ledu je uređena i fiksna, ali su neke veze, naspram leda I_h , savijene i dosta slabije. Može se sintetizirati iz leda I_h pri -75°C i 300 MPa ili ekspanzijom leda V na -35°C . Ne opažaju se promjene u strukturi i svojstvima ako led II dovedemo na atmosferski tlak pri temperaturi tekućeg dušika.

Led III je stabilan u malom rasponu temperature i tlaka. Nastaje snižavanjem temperature vode ispod -23°C i pri tlaku od 300 MPa. Gušći je od tekuće vode, ali je ujedno i najrjeđa od faza na visokim tlakovima. Jedinična ćelija sadrži 12 molekula vode. Struktura vodikovih veza nije uređena već je nasumična.

Led IX je jednake strukture kao led III, ali malo drukčijeg rasporeda protona. Metastabilan je u faznom prostoru leda II i zagrijavanjem se radije pretvara u led II nego u led III. Dielektrična konstanta nije izmjerena, samo se zna da je puno manja od one leda III.

2.2.3 Led IV, led V i led XIII

Led IV nastaje polaganim grijanjem vrlo gustog amorfnog leda na temperaturi od -128°C i pri tlaku od 0.81 GPa. Metastabilan je unutar prostora leda III, leda V i leda VI. Jedinična ćelija sadrži 16 molekula vode. Jedan je od dva neuređena kristala leda (uz kubni led, tj. led I_c) kojima uređena struktura još nije pronađena.

Led V, najkompliciranija struktura svih faza leda, nastaje pri tlaku od 500 GPa snižavanjem temperature tekuće vode na -20°C . Jedinična ćelija sadrži 28 molekula vode. Vodikove veze u strukturi nisu ravne već pomalo zakrivljene, struktura nije uređena i konstantno se mijenja (kao i kod leda I_h). Uređena forma vodikove veze leda V jest led XIII.

Led XIII je metastabilna forma uređenih protona leda V. Nastaje dopiranjem leda V sa klorovodičnom kiselinom, HCl (radi lakšeg faznog prijelaza), na temperaturama ispod -143°C i pri tlaku od 500 MPa. Jedinična ćelija sadrži 28 molekula vode.

2.2.4 Led VI, led VII i led VIII

Led VI nastaje hlađenjem tekuće vode na temperaturu od -3°C pri tlaku od 1.1 GPa. Struktura vodikovih veza nije uređena već se konstantno mijenja. Jedinična ćelija sadrži 10 molekula vode.

Led VII nastaje hlađenjem tekuće vode na sobnu temperaturu pri tlaku iznad 3 GPa. Sastavna je tvar velikih planeta i zamrznutih mjeseca. Također se dobiva ekspanzijom leda VI iznad temperature od -178°C . Metastabilan je u širokom rasponu tlaka, a iznad -153°C prelazi u amorfni oblik leda. Vodikove veze nisu uređene i konstantno se mijenjaju, kao kod leda I_h , ali na temperaturi oko 5°C prelazi u led VIII, tj. protoni prelaze u uređeno stanje. Ispod -196°C je neodređeno metastabilan. Jedinična ćelija sadrži 2 molekule vode. Na tlakovima većim od 40 GPa led VII prelazi u kubnu strukturu leda X, doduše, nešto manje veličine, ali nepromjenjivog volumena. Na tlaku većem od 2.3 GPa pri temperaturi od 100°C tekuća vode se može zamrznuti i pretvoriti u led VII nešto veće gustoće.

Led VIII je uređenija struktura leda VII. Nastaje snižavanjem temperature ledu VII. Led VIII i led VII imaju identične kristalne strukture osim rasporeda protona. Uređeniji raspored protona uzrokuje laganu distorziju kubne rešetke leda VII pa tako jedinična ćelija leda VII nije kubna već tetragonska te sadrži 8 molekula vode.

2.2.5 Led X i led XI

Povećanjem tlaka i kontrakcijom razmaka između dvije molekule kisika, led VII se polako pretvara u led X, kubne strukture koja sadrži 8 molekula vode. U ledu X protoni su manje pokretljivi nego u ledu VII. Još je sporna eksperimentalna potvrda leda X jer su znanstvenici mišljenja da se led VIII može transformirati u led X. Također je predviđena pretvorba leda VII u led X pri tlaku od 70 GPa.

Led XI je ravnotežna struktura leda I_h pri vrlo niskim temperaturama. Dobiva se iz razrijeđene otopine kalijevog hidroksida, KOH, koja na temperaturi od -201°C stoji tjedan dana. Ioni kalijeva hidroksida stvaraju defekte u ledu I_h i tako se protoni među molekulama mogu slobodnije kretati, točnije među molekulama kisika. Led XI je termodinamički omiljena faza leda pri atmosferskom tlaku i vrlo niskim temperaturama. Uređeni protoni leda I_h formiraju ćeliju koja sadrži 8 molekula vode.

2.2.6 Led XII, led XIV i led XV

Led XII nastaje zagrijavanjem amornog leda velike gustoće na tlaku od 0.81 GPa i pri temperaturi od -183°C . Metastabilan je u faznom prostoru između leda V i leda VI. Vodikove veze nisu uređene i stalno se mijenjaju. Jedinična ćelija sadrži 12 molekula vode.

Led XIV je protonski uređena forma leda XII koja nastaje dopiranjem istog sa HCl na temperaturi ispod -155°C i pri tlaku od 1.2 GPa. Transformacija je reverzibilna promjenom temperature. Jedinična ćelija sadrži 12 molekula vode.

Led XV je protonski uređena forma leda VI koja nastaje dopiranjem istog sa DCl otopinom kako bi se potaklo preuređenje vodikovih veza na temperaturama ispod -143°C .

2.3 Biološka važnost vode i leda

Voda ima nekoliko jedinstvenih svojstava koja ju čine bitnim, ne samo za živa bića, već i za njihovo preživljavanje. Jedno od najuočljivijih fizikalnih svojstava jest tekuće agregatno stanje pri sobnoj temperaturi, što je neobično za molekule slične atomske građe. To je zbog vodikovih veza koje se formiraju između molekula vode. To što je voda tekućina na sobnoj temperaturi pruža morsku okolinu za život organizama kao i okolinu unutar stanica te su od iznimne važnosti u metaboličkim reakcijama koje su ključ za odvijanje života u otopini.

Voda je i univerzalno otapalo što je od vitalne važnosti pošto se sve za život potrebne metaboličke reakcije odvijaju unutar citoplazmi živih stanica.

Najpoznatije svojstvo jest manja gustoća vode u krutom stanju, tj. leda. Svako bi tijelo trebalo imati najveću gustoću u krutom stanju, a voda ima najveću gustoću na 4°C . Ta se pojava naziva *anomalijom vode*. Voda prelazi u led na 0°C , što znači da hlađenjem jezera tijekom zime najprije se ledi površina vode te ona prelazi u led i pošto je gustoća leda manja od vode- led pluta. To omogućava životu u jezeru da preživi zimu koji inače ne bi bio moguć da led tone u vodi.

Još jedno svojstvo koje uzrokuje dipolarnost molekule vode jest adhezija. To svojstvo dopušta vodi da se kreće 'prema gore' kroz uske pukotine i odupire se gravitaciji unutar visokih biljaka, stabala. Kontinuirani stupovi vode mogu doseći vrh stabala zahvaljujući svojoj velikoj čvrstoći, što znači da se ti stupovi ne raskidaju lako. Za biljke je također važna i transparentnost vode. Voda, transparentna i bezbojna, prenosi sunčevu svjetlost i omogućuje fotosintezu biljkama. Također ljudima omogućuje da vide pošto su naše oči obložene vodom.

Mnoga termalna svojstva su za život bitna, kao npr. velika vrijednost specifičnog toplinskog kapaciteta zbog kojeg je potrebna velika količina energije za promjenu temperature vode tako da se okolina unutar organizma odupire promjeni temperature koja bi ga mogla oštetiti.

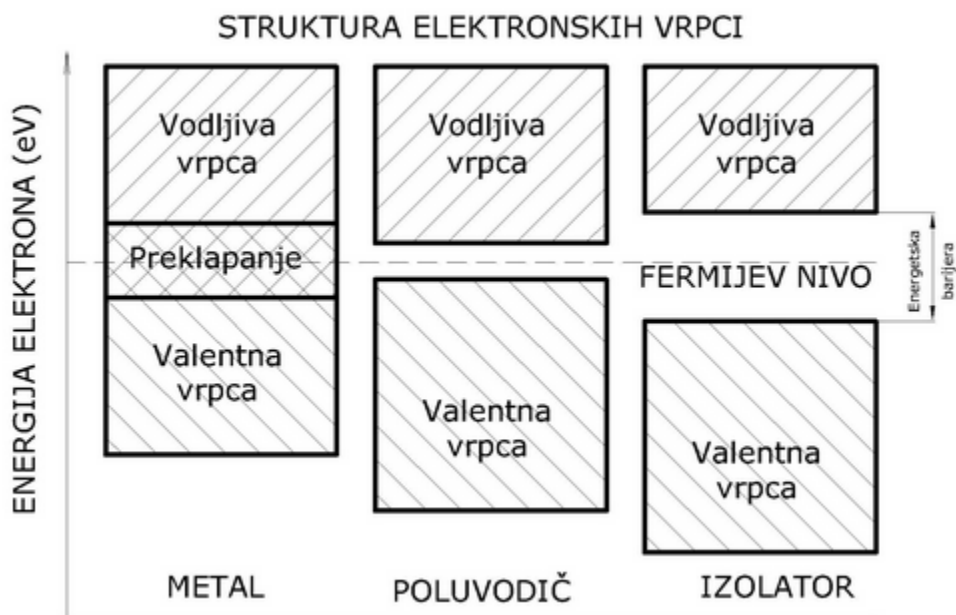
Visoka latentna toplina isparavanja sprječava sušenje stanice i njenu okolinu od smrzavanja jer temperatura vode može pasti i na -10°C prije nego se počne lediti.

3 Mehanizmi vođenja električne struje

Elektroni u izoliranim atomima nalaze se u kvantnim stanjima određenih energija. Po Paulijevom principu na jednoj energetskoj razini mogu se nalaziti samo dva elektrona, ali moraju imati različite spinove. U krutim tijelima u kojima su atomi uređeni u pravilnu kristalnu strukturu energijske razine elektrona mogu biti jako blizu jedna druge te činiti energijsku vrpca. Broj energijskih razina u vrpca odgovara broju atoma u kristalu, a broj vrpca odgovara broju energijskih razina u izoliranom atomu. Ovisno o međusobnoj blizini atoma vrpce mogu biti uske ili široke, te se mogu preklapati ili biti razdvojene energijskim procjepom. Energijske su razine popunjene s elektronima po Paulijevom principu, ali također, principom minimuma najniže ukupne energije. Tako se prvo popunjavaju najniže energijske razine. Zadnja vrpca popunjena elektronima naziva se valentnom vrpcom . Ona je odvojena zabranjenom energetskom vrpcom (procjepom) od sljedeće vrpce, vodljive vrpce, koja je potpuno prazna ili djelomično popunjena.

3.1. Vrste materijala

Ovisno o elektronskoj strukturi, materijali se dijele na metale, poluvodiče i izolatore. Na slici 3.1 prikazane su vrste materijala i položaj valentne i vodljive vrpce kod svakog.



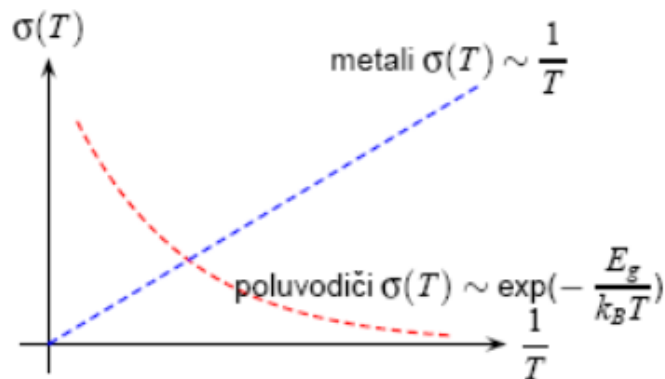
Slika 3.1. Dijagram energijskih razina u različitim vrstama materijala. (preuzeto iz [16])

Popunjenost vrpce jako utječe na električna svojstva materijala. Metali koji imaju djelomično popunjenu vodljivu vrpcu su dobri vodiči struje. Djelomična popunjenost vodljive vrpce pojavljuje se u materijalima građenim od atoma s neparnim brojem elektrona, ili od atoma s parnim brojem elektrona u kojima dolazi do preklapanja vrpce. Na slici 3.1 je prikazano preklapanje vodljive i valentne vrpce koje postoji u metalima s parnim brojem elektrona.

U izolatorima atomi su međusobno vezani preko elektrona stvarajući zajedničke elektronske parove, što je u kemiji poznato kao kovalentna veza. Ona je kod izolatora vrlo jaka i može se raskinuti uloženom energijom većom od 3 eV. Kao posljedicu imamo širok energetska procjep (zabranjeni pojas) između vodljive i valentne vrpce. U valentnoj vrpce su sva energetska stanja elektrona popunjena, dok su u vodljivoj vrpce ona potpuno prazna.

Kod poluvodiča elektroni tvore kovalentnu vezu, ali je dosta slabija od one kod izolatora. Energetska procjep je manji od 3 eV-a (kod većine poluvodiča on iznosi 1-2 eV) te omogućuje jednom dijelu elektrona pri temperaturama višim od apsolutne nule (0–273°C) prijelaz iz valentne u vodljivu vrpcu proizvodeći tako struju. Na temperaturi od –273°C sve vrpce su ili pune ili prazne pa nije moguć protok struje.

Kod metala se električna provodnost smanjuje njegovim zagrijavanjem, dok je kod poluvodiča obrnuto, električna provodnost se povećava njegovim zagrijavanjem. Pri sobnim je temperaturama električna provodnost metala približno obrnuto proporcionalna s temperaturom, a vodljivost poluvodiča je približno eksponencijalna funkcija temperature, što se može vidjeti na slici 3.2. Na toj slici oznaka u eksponentu poluvodiča E_g označava energiju dovedenu nosiocu naboja da bi on prešao u pobuđeno stanje.



Slika 3.2. Ovisnost vodljivosti o inverzu temperature za vodiče i poluvodiče. (preuzeto iz [16])

Velika je razlika između otpora metala i izolatora te metala i poluvodiča. Na sobnim temperaturama električna provodnost metala iznosi oko $10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, provodnost poluvodiča varira od 10^{-5} do $10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, a kod izolatora ona približno varira od 10^{-18} do $10^{-6} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$.

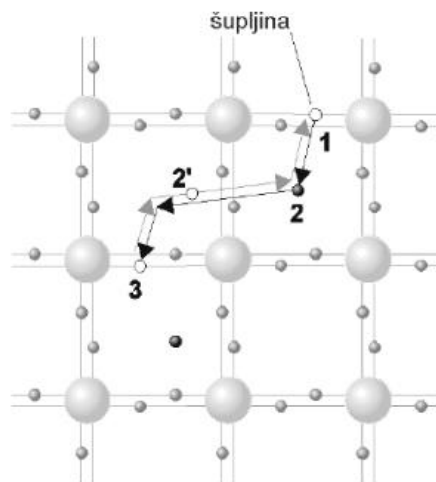
Otpornost izolatora će se smanjiti ugradimo li u kristalnu rešetku defekte. Također se otpor izolatora smanjuje povišenjem temperature dok smo već rekli da to nije slučaj kod metala.

3.1.1. Poluvodiči

Razlikujemo dvije vrste poluvodiča: intrinzični (čisti) i ekstrinzični (primjesni). U *intrinzičnom poluvodiču* kristalna rešetka nema defekata, ona je idealna ili gotovo idealna. Naravno, to bi bio idealno pravilan poluvodič. Međutim, u realnosti poluvodiči sadrže defekte i primjese koji bitno utječu na električna svojstva poluvodiča. Takvi se poluvodiči nazivaju *ekstrinzičnima*. Primjesama nazivamo atome stranog elementa koji se u poluvodiču ne daju u potpunosti odstraniti. Vrlo mala količina primjese ne utječe na električna svojstva poluvodiča, ali njihova veća koncentracija dominira u širokom rasponu temperature.

Porastom temperature pojačava se titranje atoma u kristalnoj rešetci. Zahvaljujući tome, poneki elektron dobiva dovoljnu količinu energije da preskoči iz valentne u vodljivu vrpca. Tako nastane malo popunjena vodljiva vrpca i malo prazna valentna vrpca. Nastajanjem slobodnog elektrona u kristalu, njegovo prijašnje mjesto u valentnoj vrpce ostaje prazno te ga nazivamo šupljinom. Ovaj proces preskakanja jednog elektrona iz valentne u vodljivu, te nastajanje slobodnog elektrona i šupljine nazivamo *termalnom aktivacijom (pobuđivanjem)* slobodnog elektrona i šupljine i prikazan je na slici 3.3. U intrinzičnom poluvodiču slobodni elektroni i šupljine mogu nastati jedino termalnom aktivacijom. Broj slobodnih elektrona jednak je broju šupljina. Elektroni u vodljivoj i šupljine u valentnoj vrpce mogu sada, pod utjecajem električnog polja, voditi struju. Šupljina se ponaša kao nositelj pozitivnog naboja.

Također, postoje dvije vrste poluvodiča obzirom na nositelje naboja. Nositelji naboja u *ionskim poluvodičima* su ioni, a elektroni i šupljine prenose naboj u *elektronskim poluvodičima*.



Slika 3.3. Prikaz toplinskog pobuđivanja. (preuzeto iz [16])

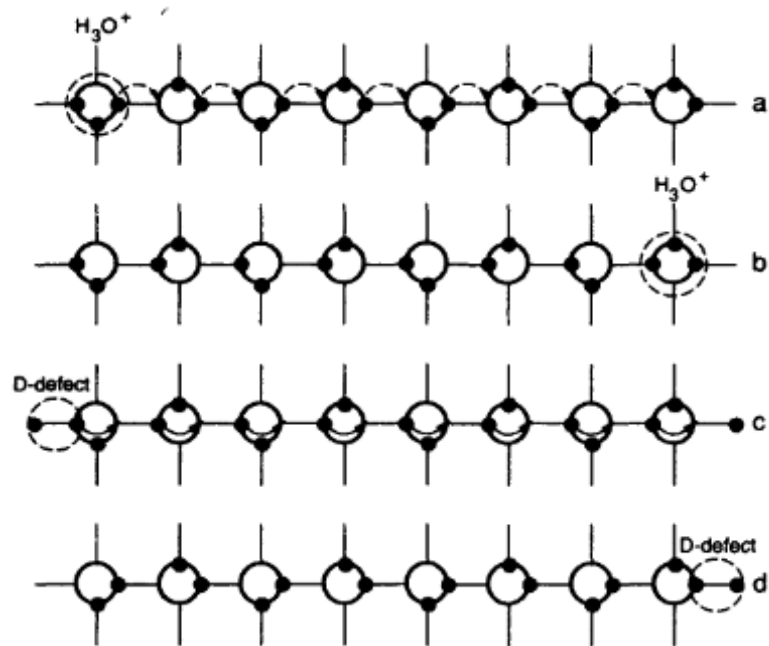
3.2 Nosioći naboja u ledu

Iako se led na prvi pogled ne doima kao električni materijal, njegova dielektrična i vodljiva svojstva su proučavana teorijski i eksperimentalno. Električna svojstva nam govore kako se molekule okreću ili kako se protoni gibaju kroz rešetku. Primjenom električnog polja na uzorak leda događaju se tri različita procesa:

1. Polje polarizira pojedinačne molekule što uključuje pomak elektrona u odnosu na jezgru u atom. To se događa u svakom materijalu.
2. Led se polarizira reorijentacijom molekula ili veza, tj. energije nekih konfiguracija protona su snižene u odnosu na druge tako da u termalnoj ravnoteži postoji ukupna polarizacija leda.
3. S odgovarajućim elektrodama uspostavlja se stalna struja u skladu s Ohmovim zakonom. U ledu nije detektirana elektronska provodnost pa zaključujemo da je promatrana struja posljedica gibanja protona u ledu. Zbog sličnosti u vođenju struje s elektronskim poluvodičima, led se ponekad naziva i protonskim poluvodičem.

3.2.1 Jaccardov model

Jaccardov model je prvi uspješan model električnih svojstava leda te je izvanredno elegantan. Postavljanje modela počinje pretpostavkom da su protoni nosioći naboja u ledu. Da bi protoni prešli prilično velike udaljenosti, moraju proći niz uzastopnih skokova duž vodikove veze kao i između dvije veze. U ledu koji nema defekata tako nešto nije moguće. Skokovi duž veze između molekula stvaraju H_3O^+ i OH^- ione dok skokovi između dvije vodikove veze dovode do Bjerrumovog defekta, kristalografskog defekta specifičnog za led gdje umjesto jednog protona u vodikovoj vezi imamo dva protona (D- defekt) ili nijedan (L-defekt). Nastanak takvih defekata zahtijeva energiju oko 1 eV te je proces prijenosa protona pomoću nastalih defekata moguć samo kod ekstremno jakih električnih polja. Na slici 3.4 prikazana je shema prijenosa protona. Pod a) je prikazan početni raspored H_3O^+ iona i molekula vode prije nego se ion pomakne slijeva na desno. Isprekidane crte prikazuju uspješne skokove protona duž vodikove veze pomoću koje se ion pomiče. Pod b) je prikazan lanac nakon što je ion prošao. Pod c) i d) prikazan je raspored prije i poslije pomicanja D-defekta. Strelice prikazuju skokove protona iz jedne vodikove veze u drugu. Usporedbom sa a) možemo primijetiti da je gibanje D-defekta povratilo položaje protona duž lanca te su spremni za ponovni prolazak nekog drugog H_3O^+ iona.



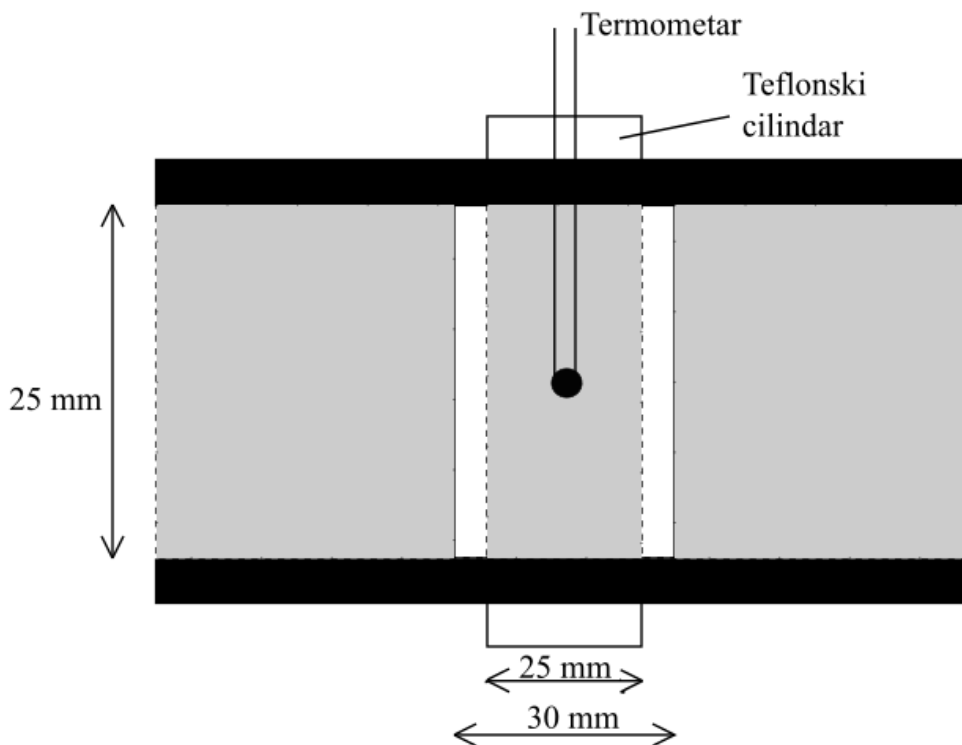
Slika 3.4. Shematski prikaz H_3O^+ iona (a,b) i D-defekta (c,d). (preuzeto iz [10])

4 Eksperimentalni dio

4.1 Eksperimentalni postav

Električna svojstva leda mjerila su se korištenjem fazno osjetljivog pojačala (Lock-In) čiji je raspon frekvencija mjereći izmjeničnu struju (*eng. alternating current* ili *ac*) iznosio od 0.1 Hz do skoro 10 000 Hz te korištenjem elektrometra koji je mjerio istosmjernu struju (*eng. direct current* ili *dc*). Instrumentom se rukovalo pomoću računala koristeći program za skupljanje podataka, koji je napravljen na Institutu za fiziku u Zagrebu.

Uzorak je napravljen tako da se između dvije metalne ploče izvađene iz tvrdog diska (vanjskog promjera 95 mm i unutarnjeg 25 mm) odvojenim teflonskim cilindrom (vanjskog promjera 30 mm i unutarnjeg 25 mm) nalazila voda, koja se polaganim hlađenjem u hladnjaku pretvorila u led. Tako dobiven uzorak ima vanjski polumjer $r_1 = 47.5$ mm i unutarnji $r_2 = 15$ mm. Na Slici 4.1 prikazan je poprečni presjek uzorka gdje su crnom bojom su označene elektrode, a sivom led. Kod mjerenja se koristila se metoda 2 kontakta gdje su strujni kontakti mehanički nabijeni između elektroda i teflonskog cilindra. Na slici 4.2 prikazana je fotografija uzorka prema kojoj je Slika 4.1 napravljena. Na elektrode je još zalijepljen stiropor debljine 2 cm radi dodatne izolacije.



Slika 4.1. Poprečni presjek uzorka.

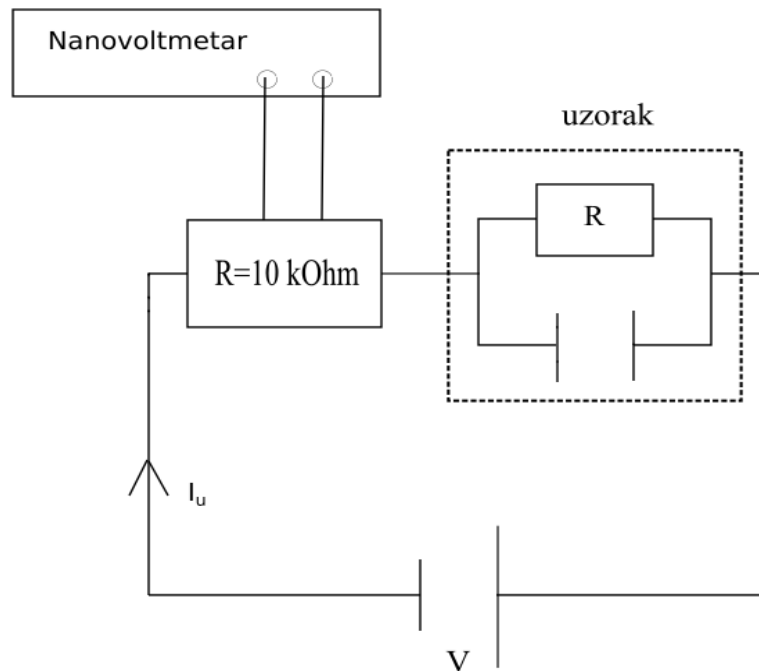


Slika 4.2 Uzorak upotrebljen u mjerenjima.

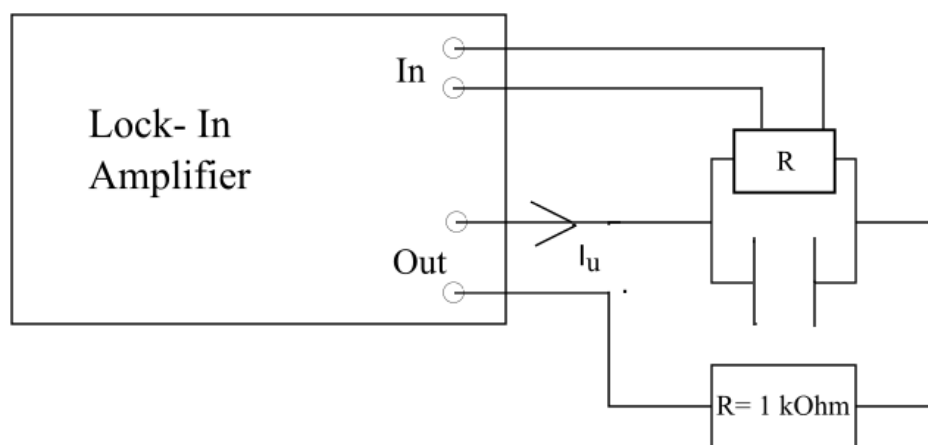
Uzorak, kojeg je činila destilirana voda kupljena u dućanu, stavljen je u izoliranu kutiju od stiropora debljine 5 cm prije nego je hlađen u frižideru zbog male promjene temperature koje su potrebne za bolje očitavanje mjerenih varijabli.

Strujni krug koji se koristio kod mjerenja istosmjerne struje sastoji se od stabiliziranog izvora istosmjernog napona te uzorka i otpornika spojenog u seriju. Struja kroz uzorak I_u mjerila se pomoću pada napona na standardnom otporu od 10 k Ω (Slika 4.3). Za mjerenje tog napona korišten je osjetljiv nanovoltmetar Keithley 2182A.

Strujni krug koji se koristio kod mjerenja izmjenične struje sastoji se od izvora izmjeničnog napona PerkinElmer DSP Lock-in Amplifier 7265, tj. faznog osjetljivog pojačala koji pretvara ac napon u dc te čita realni i imaginarni dio napona, te uzorka i otpornika spojenog u seriju. Struja kroz uzorak I_u mjerila se pomoću pada napona na standardnom otporu od 1 k Ω (Slika 4.4).

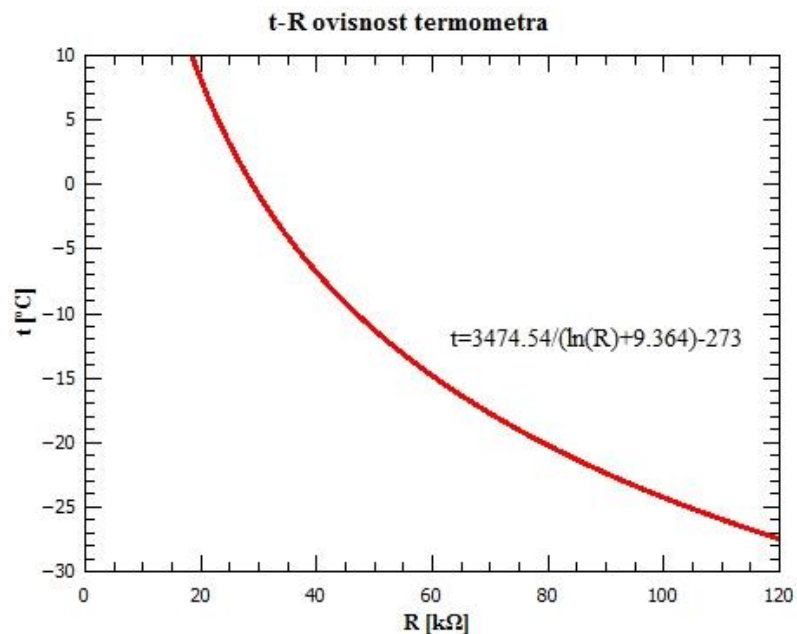


Slika 4.3. Shema dc strujnog kruga.



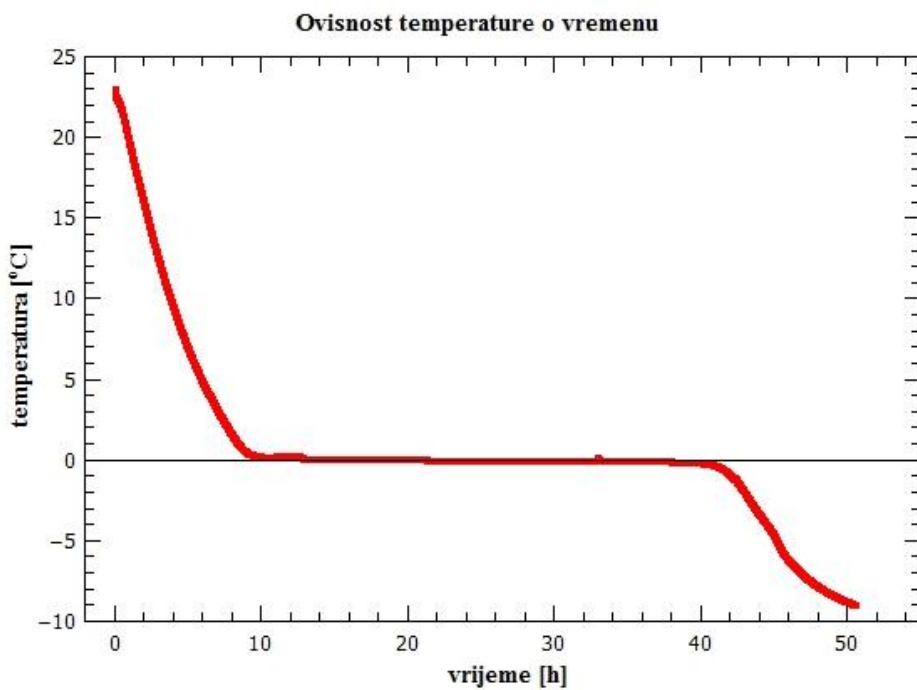
Slika 4.4. Shema ac strujnog kruga.

Temperatura je određivana mjerenjem električnog otpora termometra čija je temperaturna ovisnost prikazana na slici 4.5. Otporni termometar stavljen je u sredinu teflonskog cilindra napunjenog ledom. Za mjerenje otpora termometra koristio se digitalni voltmetar Keithley 196.



Slika 4.5. Ovisnost otpora termometra o temperaturi.

Na Slici 4.6 prikazana je ovisnost temperature o vremenu prilikom pravljenja leda. Vidimo da je potrebno preko 2 dana da se iz vode napravi led. Možemo primijetiti i da je vodi potrebno više od jednog dana da se na 0 °C pretvori u led.



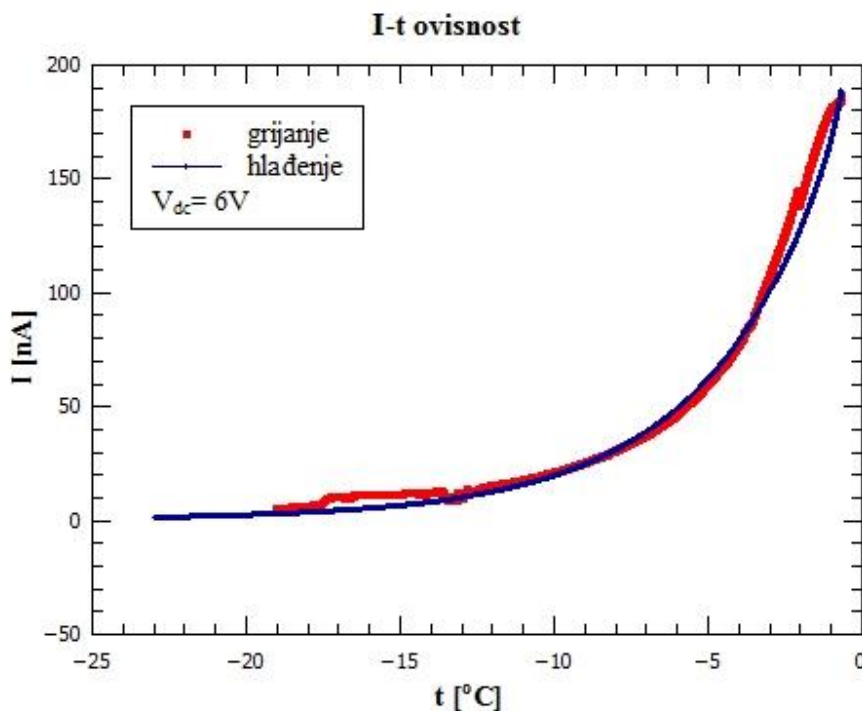
Slika 4.6. Pravljenje leda.

4.2 Rezultati mjerenja i diskusija rezultata

4.2.1 DC mjerenje

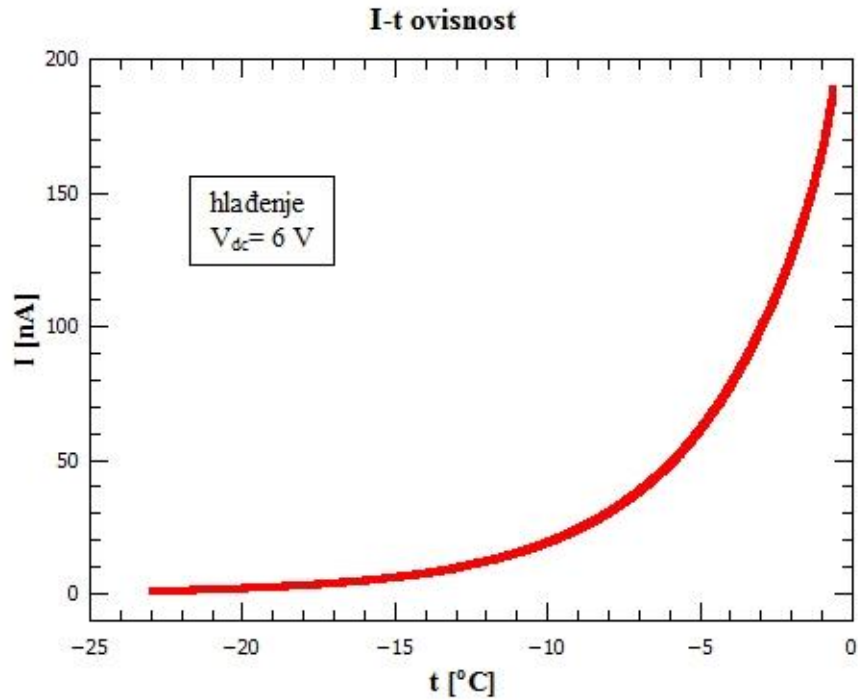
Kod dc mjerenja koristio se napon od 1 V i od 6 V te je mjerena ovisnost struje o temperaturi iz koje su izvedene ostale ovisnosti korištenjem odgovarajućih formula. Na sljedećim grafovima prikazani su rezultati mjerenja.

Uzorak je prvotno ohlađen do $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ pa onda lagano grijan i tako više puta pošto je brzina hlađenja/ grijanja vrlo mala te je potrebno do 10 sati da se temperatura podigne sa $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na slici 4.7 prikazana je ovisnost struje o temperaturi na 6 V za hlađenje i za grijanje uzorka. Primjećujemo da se krivulje skoro podudaraju te zaključujemo da nije važno gledamo li ovisnost struje o temperature za hlađenje uzorka ili obrnuti proces- grijanja.



Slika 4.7. Ovisnost struje o temperaturi kod grijanja i hlađenja uzorka na 6 V.

Na slici 4.8, gdje je prikazana ovisnost struje o temperaturi, gdje je vidljivo da struja raste s porastom temperature.



Slika 4.8. Ovisnost dc struje o temperaturi.

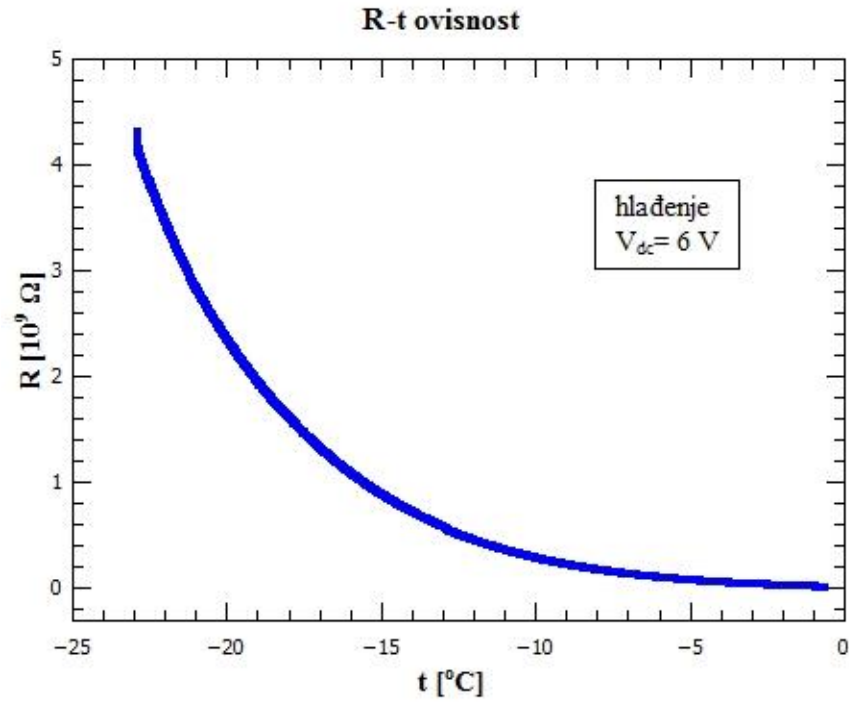
Koristimo izraz za Ohmov zakon zatvorenog strujnog kruga

$$R = \frac{U}{I} \quad (1)$$

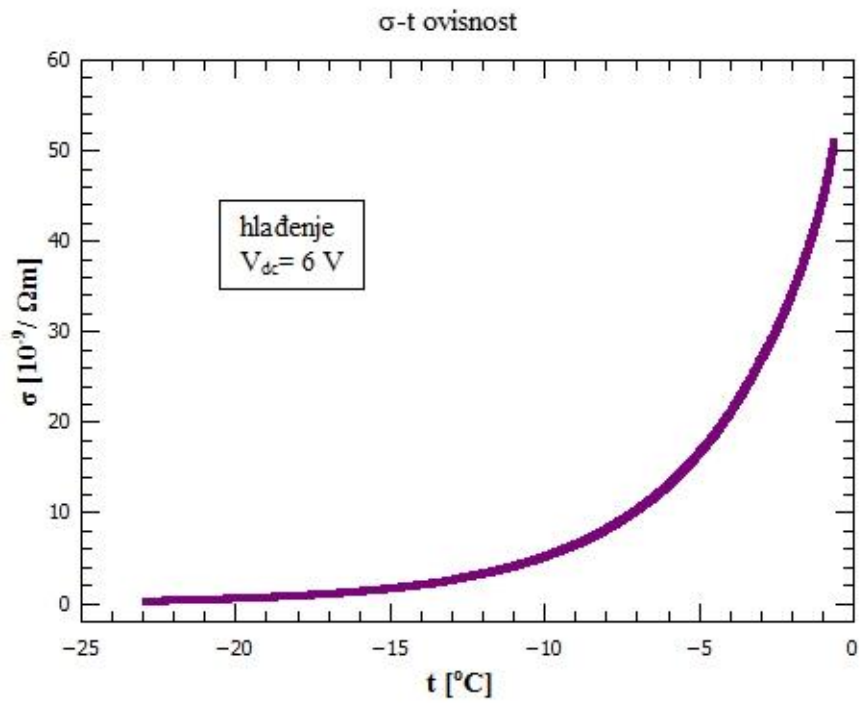
gdje je R oznaka za otpor, U za napon, a I za struju. Iz nje možemo izračunati vrijednost otpora na svakoj temperaturi, što je prikazano na slici 4.9. Također možemo i za dani uzorak izračunati provodnost σ preko sljedeće formule:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{l}{A} \quad (2)$$

gdje je l duljina uzorka dok je $A = (r_1^2 - r_2^2)\pi$ površina poprečnog presjeka uzorka. Ovisnost vodljivosti o temperaturi prikazana je na slici 4.10.



Slika 4.9. Ovisnost otpora o temperaturi.



Slika 4.10. Ovisnost provodnosti o temperaturi.

Kod dc mjerenja provodnost raste porastom temperature (Slika 4.10) što je bilo i očekivano jer su molekule u ledu vezane za rešetku i podčinjene pravilu leda (atom kisika je kovalentno vezan za dva atoma vodika i svaki atom kisika jedne molekule tvori dvije vodikove veze sa drugim atomom kisika, tako da je tačno jedan vodik između parova kisika) pa ih je i teže reorijentirati nego molekule u vodi. Voda ima mnogo veću vodljivost (ovisno o primjesama: $5,5 \cdot 10^{-2} (\Omega m)^{-1}$ (voda za piće) do $5,5 \cdot 10^{-6} (\Omega m)^{-1}$ (ultra čista voda). Samim time otpor leda pada, a struja raste porastom temperature skladno formulama (1) i (2).

Električna provodnost kod mjerenja je reda veličine $10^{-9} \Omega m$ što se podudara sa mjerenjima prikazanim u tablici 4.1. Doduše, naš uzorak nije bio monokristal i nismo sigurni koliko je voda destilirana i što sadrži jer na etiketi boce nije pisao sastav vode. Također je moguće da su većoj provodnosti pridonijeli i mjehurići zraka što se može vidjeti na Slici 4.2.

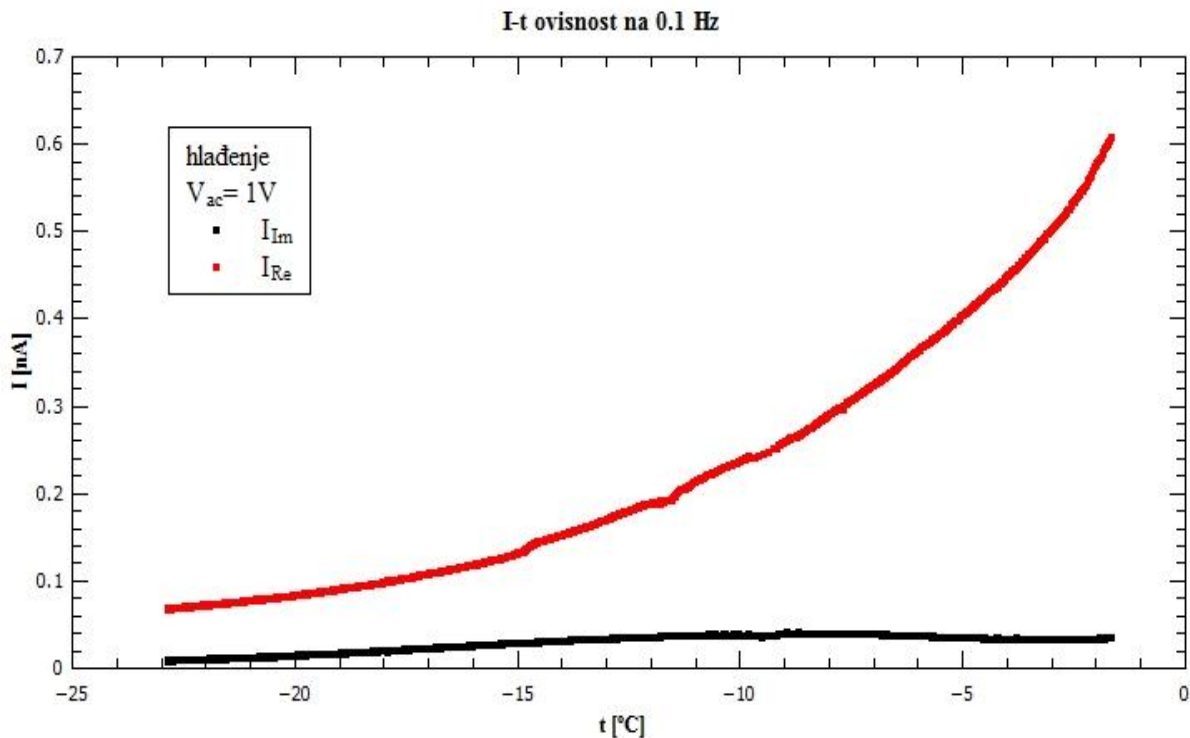
Table 1. Data on high-frequency (σ_{ω}) and static (σ_0) conductivities of ice.

Type of ice	T (°C)	σ_{ω} (Ωm) ⁻¹	σ_0 (Ωm) ⁻¹	$E_{g\omega}$ (eV)	E_{gs} (eV)	E_{ai} (eV)	E_{gB} (eV)	E_{m1}/E_{m2} (eV)	E_{m3}/E_{m4} (eV)	τ_D (s)	E_r (eV)	Reference
4 zone refinings	-10		4×10^{-9}			0.54	1.08					Worz and Cole (1969)
single crystals			2.5×10^{-8} (0 to -20°C)		0-0.06	1.1				5.18×10^{-5} (-10°C)	0.589	Maidique et al. (1970)
single crystals	-4 to -56		6.4×10^{-10} (-10°C)	0.53 ± 0.01	0.70 ± 0.07	1.4						Petrenko et al. (1983)
single crystals	-10		10^{-7}	0.37								Bullemer and Riehl (1966)
single crystals				0.624						5×10^{-5}		Camplin et al. (1978)
single crystals pure and HF-doped	-10	1.6×10^{-5}	1.1×10^{-7}	0.575	0.61	1.22	0.68	0	0.235	2×10^{-5} (0°C)	0.575	Jaccard (1959)
single crystals	0		2.5×10^{-8}							1.8×10^{-5}	0.59	von Hippel et al. (1971), Maidique et al. (1971)
single crystals	-10		$(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-8}$	0.76 ± 0.06								Bullemer et al. (1969)
single crystals			2.3×10^{-8}		0.49	0.98						Maeno (1973)
single crystals	-10	1.8×10^{-5}		0.61						4.5×10^{-5}	0.64	Camplin and Glen (1973)
single crystals	-10									10^{-4}	0.57	Zaretskii et al. (1987a)
HCl doping 10^{-5} mol/L	-39			0.492 ± 0.025	0			0			0.567 ± 0.009	Takei and Maeno (1984)
	-39			0.259 ± 0.003	0.267 ± 0.009						0.293 ± 0.034	
HCl doping							0.79	0	0.19			Takei and Maeno (1987)
KOH doping 0-1 mol/L	0 to -150	$2 \times 10^{-5} - 10^1$	up to 10^{-1}	0 ($T \leq -70^\circ C$)	0.85 ($T < -70^\circ C$)					2×10^{-5} 0°C, pure	0 ($T < -70^\circ C$)	Zaretskii et al. (1988)
KOH doping 0.032 mol/L	-23 to -203	-2×10^{-4} (-23°C)	10^{-4} (-23°C)	0 ($T > -100^\circ C$)	0.4 ($T > -100^\circ C$)			0				Howe and Whitworth (1989)

Tablica 4.1. Rezultati mjerenja provodnosti leda na visokim frekvencijama. (preuzeto iz [10])

4.2.2 AC mjerenje

Kod ac mjerenja koristio se napon od 1 V i od 10 V s time da otpor otpornika u strujnom krugu 10 k Ω . Mjerena je ovisnost struje o temperaturi na malim frekvencijama. Također je mjerena ovisnost struje o frekvenciji na dvije određene temperature iz koje smo mogli izračunati ovisnost dielektrične konstante o frekvenciji izvora. Iz ovisnosti realne struje izračunali smo temperaturnu ovisnost otpora i električne provodnosti. Na sljedećim grafovima prikazani su rezultati mjerenja.



Slika 4.11. Ovisnost ac struje o temperaturi na frekvenciji izvora 0.1 Hz.

Sa Slike 4.11 vidljivo je da se povećanjem frekvencije povećava i iznos struje, kako realnog dijela tako i imaginarnog. Frekvencije su male te su krivulje realne struje istog oblika kao i kod dc mjerenja ovisnosti struje o temperaturi.

Kako je u drugom setu mjerenja struja izmjenična, uz otpor uzorka moramo uzeti u obzir i njegov kapacitivni otpor.

Ukupna impedancija paralelnog spoja jednaka je

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{Z_C} \quad (3)$$

Kapacitivni otpor jednak je

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (4)$$

gdje je ω frekvencija izvora, a C kapacitet kondenzatora.

Pomnožimo li (3) sa naponom U dobivamo sa lijeve strane ukupnu struju a sa desne zbroj realne i imaginarne komponente struje, tj.

$$I = I_{Re} + I_{Im} \quad (5)$$

gdje je $I_{Re} = \frac{U}{R}$, a $I_{Im} = \omega CU$.

Kapacitet plošnog kondenzatora (uzorka) jednak je

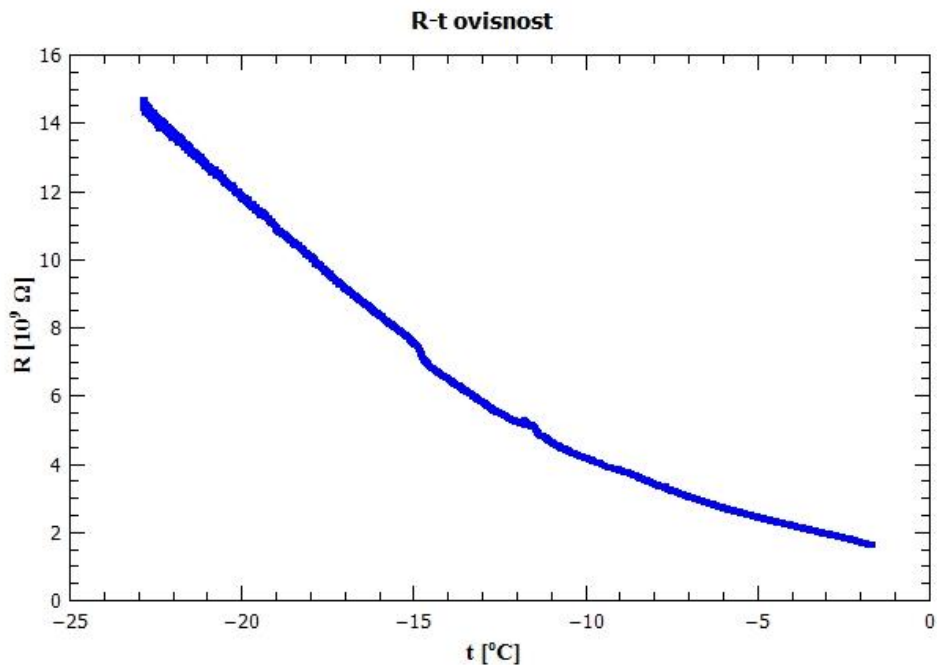
$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{l} \quad (6)$$

gdje je ε_r relativna dielektrična konstanta, $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \frac{C^2}{Nm^2}$ je permitivnost vakuuma, A je površina ploča kondenzatora i l je udaljenost između ploča.

Koristeći formule (5) i (6) možemo napisati konačni izraz za dielektričnu konstantu

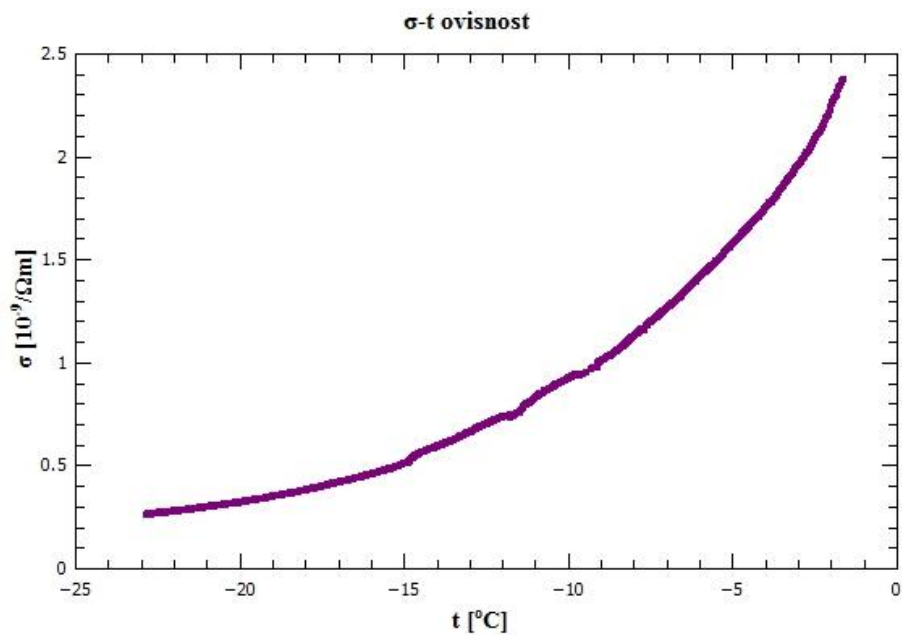
$$\varepsilon_r = \frac{I \cdot l}{\varepsilon_0 A \omega U} \quad (7)$$

Iz realnog dijela struje sa Slike 4.11 možemo napraviti graf ovisnost otpora o temperaturi, što je prikazano na slici 4.12. koristeći jednostavno Ohmov zakon (1).



Slika 4.12. Ovisnost otpora o temperature za napon od 1V na frekvenciji 0.1 Hz.

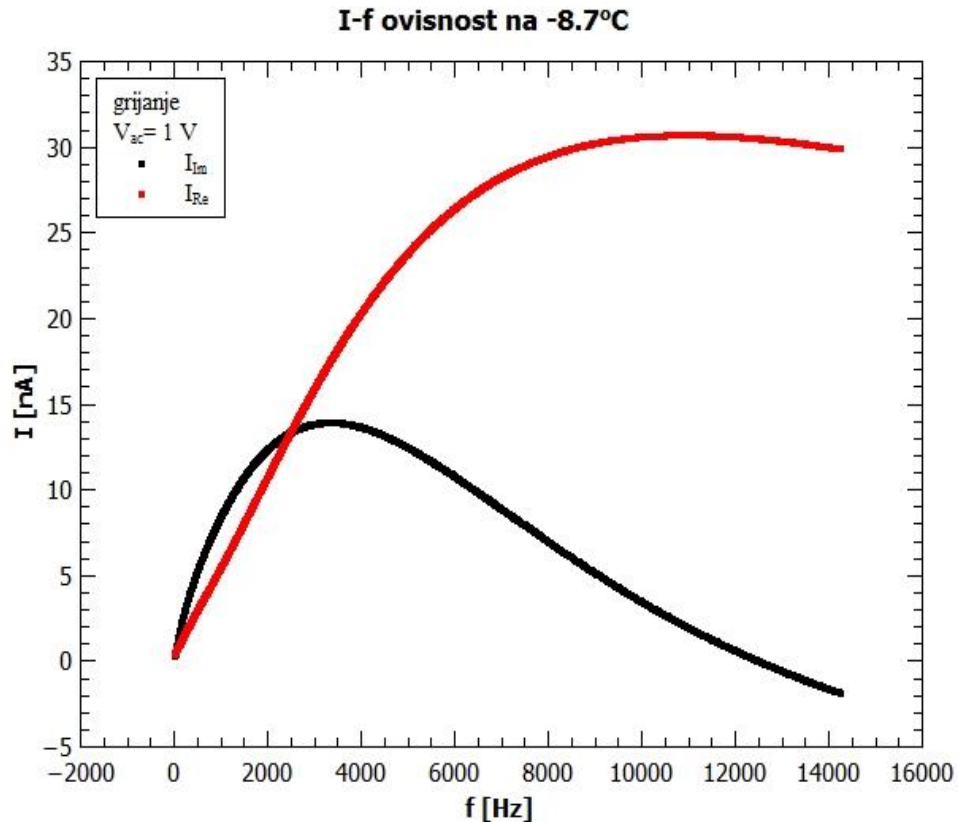
Koristeći formulu (2) možemo iz grafa ovisnosti otpora o temperaturi napraviti graf ovisnost provodnosti o temperaturi koji je prikazan na Slici 4.13.



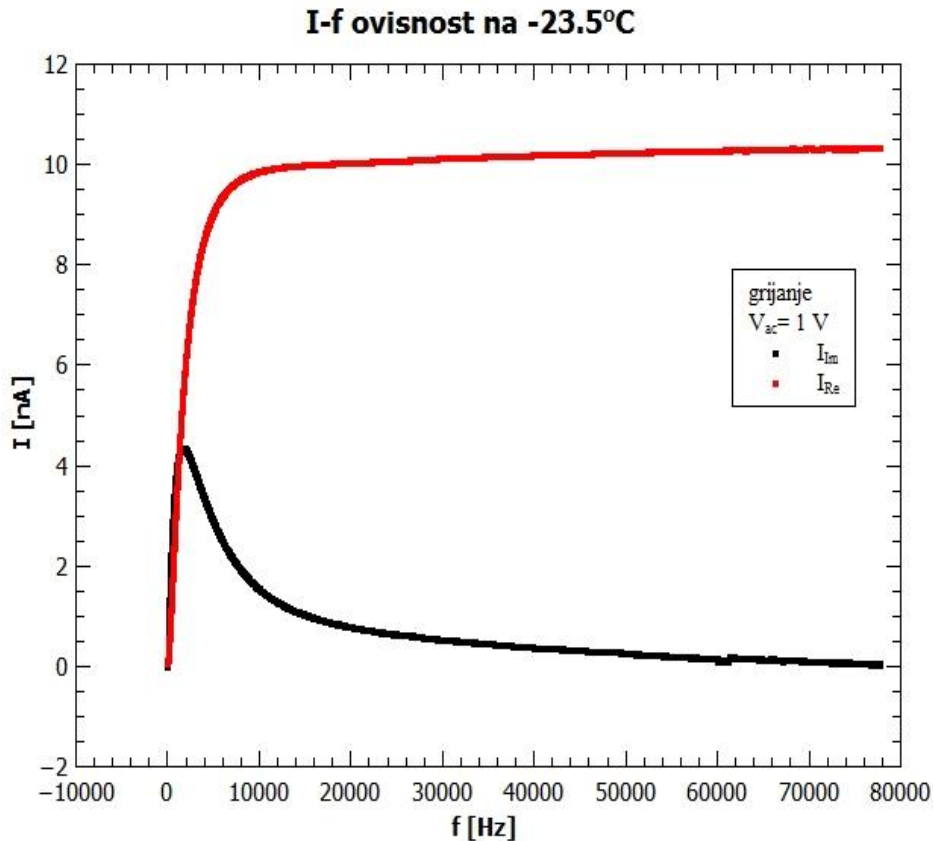
Slika 4.13. Ovisnost provodnosti o temperature za napon od 1 V na frekvenciji 0.1 Hz.

Uspoređujući provodnost uzorka sa Slika 4.10 i 4.13 možemo zaključiti da je provodnost veća, a otpor manji kod dc mjerenja što može biti posljedica toga da žice nisu imale veliki utjecaj kod dc mjerenja (žice također pridonose otporu u strujnom krugu i ovisi im sigurno i o frekvenciji izvora, a što je žica duža ona više utječe na otpor strujnog kruga; u našem eksperimentu smo morali imati dugačke žice pošto nam je uzorak trebao biti konstantno u frižideru i na velikoj udaljenosti od uređaja).

Na Slikama 4.14 i 4.15 prikazana je ovisnost struje o frekvenciji izvora na temperaturama $-8.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-23.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 4.14. Ovisnost struje o frekvenciji izvora izmjeničnog napona na $-8.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.

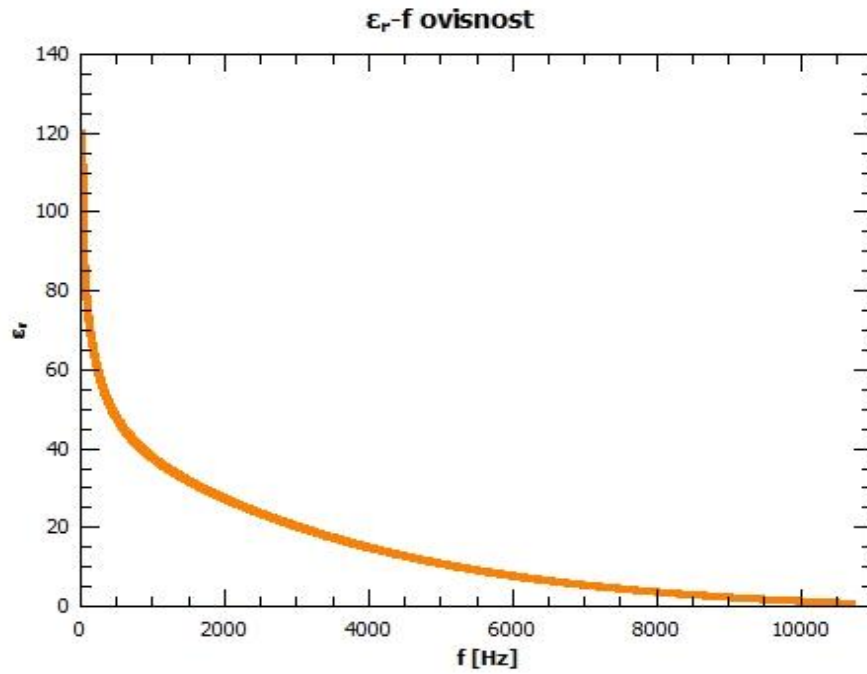


Slika 4.15. Ovisnost struje o frekvenciji izvora izmjeničnog napona na $-23.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

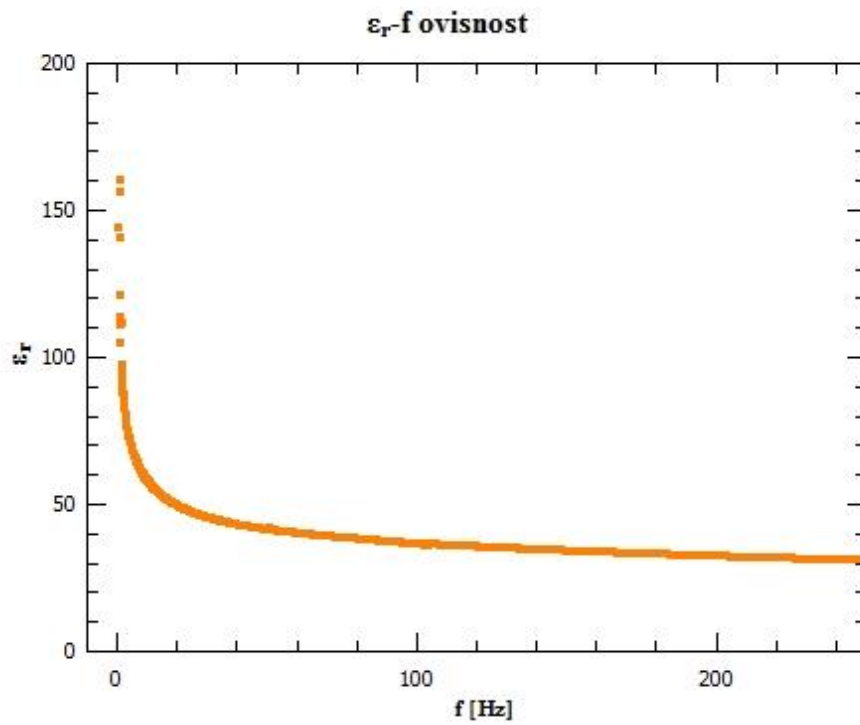
Na slici 4.15 lijepo se vidi da realni dio struje nakon određene frekvencije saturira, dok na slici 4.14 ne. Štoviše, pada. Razloga za to može biti mnogo, od promjena u uzorku i oko elektroda u uzorku, žica kojim je aparatura spojena i čiji otpor ovisi o frekvenciji izvora te nije 100% zanemariv i sl.

Koristeći formulu (7) iz podataka za grafove na slikama 4.14 i 4.15 dobili smo sljedeće grafove na slikama 4.16 i 4.17 na kojima je prikazana ovisnost dielektrične konstante i frekvencije na temperaturama $-8.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $-23.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Primijetimo da za frekvencije na slikama 4.16 i 4.17 nije uzet cijeli raspon frekvencija kao za struju. U obzir su uzete samo one frekvencije u kojima dielektrična konstanta ima iznos bliski teorijskom, oko 100, prikazanom na slici 4.18 (u ovisnosti o temperaturi). Nadalje, po formuli (6) kako se frekvencija smanjuje ϵ_r teži u beskonačno što ne može biti točno. Zaključujem da bi se u formuli (6) trebala uvesti korekcija na frekvenciju, ali ne znamo kakva ni o čemu bi ona još trebala ovisiti.

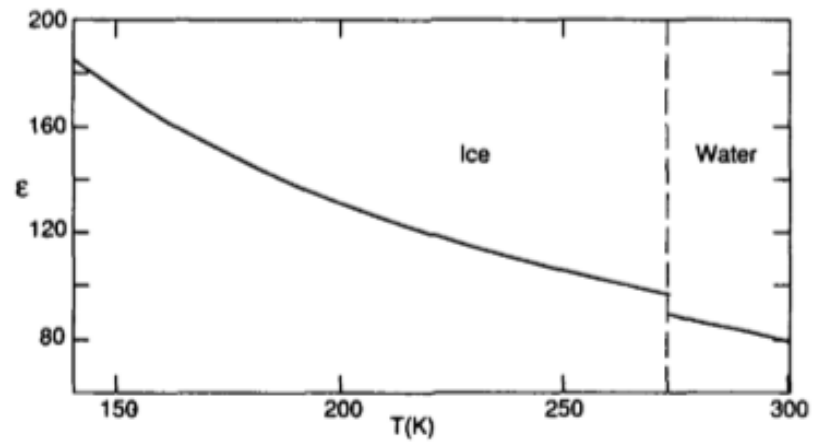
Možemo primijetiti da je na slici 4.17 raspon frekvencija manji i iznos ϵ_r nešto viši od grafa na slici 4.16.



Slika 4.16. Ovisnost dielektrične konstante o frekvenciji izvora na $-8.7\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 4.17. Ovisnost dielektrične konstante o frekvenciji izvora na $-23.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 4.18. Temperaturna ovisnost relativne statičke dielektrične konstante I_h leda i vode.

(preuzeto iz [10])

4.3 Zaključak

Tema diplomskog rada bila je proučavanje električne provodnosti leda. Prvo smo se trebali upoznati sa materijalom koji se kroz ovaj rad proučavao da bi mogli doći do odgovora na pitanje: "Provodi li led struju?".

Uz teorijski uvod kroz prva tri poglavlja, gdje smo se upoznali sa kemijskim sastavom leda, njegovim kristalnim strukturama, biološkom važnosti i mehanizmima vođenja struje, u zadnjem, četvrtom, poglavlju pokušali smo eksperimentom istražiti provodi li led, uistinu, struju.

Mjereći otpor i električnu provodnost uzorka leda došli smo do zaključka da led, iako jako slabo, zapravo vodi struju. Pokušali smo što jednostavnije eksperiment izvesti, bez kompliciranih naprava i obraditi dobivene podatke, bez kompliciranih računa jer sa razinom znanja profesorskog smjera PMF-a ne može se proniknuti u dubinu problema.

Na početku pisanja ovog rada mislila sam da je led malo istraživani materijal i da neću imati puno toga za napisati. Međutim, što sam više i dublje istraživala, otkrila sam da ima i previše te da svaki podnaslov rada može biti tema nekog novog diplomskog rada.

Mislim da će se razvijanjem tehnologije led moći više i dublje istražiti. Mogle bi, uz ovih 15, biti otkrivene i druge kristalne strukture leda. Učestalim putovanjima u Svemir mogli bi proučavati uzorke leda sa drugih planeta. Tko zna.

Literatura

- [1] N. Anderson, The many phases of ice, dostupno na http://web.archive.org/web/20091007073915/http://atom.me.gatech.edu/zhut/Courses/Courses_HarvardCollection/caiwei/phasesofice.pdf (srpanj 2015.)
- [2] T. Bartels- Rausch, V. Bergeron, J. H. Cartwright, R. Escribano, J. L. Finney, H. Grothe, i dr., *Ice structures, patterns, and processes: A view across the icefields*, Review of Modern Physics, str. 885-944 (2012)
- [3] I. Batistić, Fizika Čvrstog stanja, dostupno na http://grdelin.phy.hr/~ivo/Nastava/Fizika_Cvrstog_Stanja/predavanja/11_pred.pdf (kolovoz 2015.)
- [4] J.M. Berg, J.L. Tymoczko, L. Stryer, *Biokemija*, Školska knjiga, Zagreb, 2001.
- [5] R. Chang, *Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 2005.
- [6] M. Chaplin, *Water structure and science*, dostupno na <http://www1.lsbu.ac.uk/water/> (lipanj 2015.)
- [7] N. H. Fletcher, *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge University Press, London, 1970.
- [8] D. Mayer, *Voda- od nastanka do upotrebe*, Prosvjeta, Zagreb, 2004.
- [9] V. F. Petrenko, R. W. Whitworth, *Physics of ice*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [10] V. F. Petrenko, *Electrical properties of ice*, dostupno na <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a270432.pdf> (studeni 2014.)
- [11] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 2010.
- [12] V. Šips, *Uvod u fiziku čvrstog stanja*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
- [13] Dijana Žilić, Amorfna voda, dostupno na http://www.irb.hr/users/dzilic/seminars_files/seminar_neuredjeni.pdf (lipanj 2015.)
- [14] <https://tnrtb.wordpress.com/2013/05/20/water-designed-for-life-part-1-of-7/> (travanj 2015.)
- [15] http://cnx.org/content/m45417/latest/figure_02_01_06.jpg (travanj 2015.)
- [16] https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/materijali_poluvodici.pdf (svibanj 2015.)
- [17] https://www.pmf.unizg.hr/download/repository/Kristalni_sustavi.pdf (travanj 2015.)
- [18] <http://www.openscience.org/~chrisfen/Pages/Research/iceImages/ice1h.html> (kolovoz 2015.)

Sažetak

Voda je jedna od najvažnijih tvari za živa bića. Led je jedno od agregatnih stanja vode. Led čine međusobno povezane molekule vode, dva vodika i kisik i kemijske veze među njima: vodikova i kovalentna. Led kristalizira u 15-ak različitih faza. Po vrsti materijala spada u protonske poluvodiče pošto su protoni nosioci naboja. Mjerenjem istosmjerne i izmjenične struje kroz uzorak leda zaključeno je da led jako slabo vodi struju i da po iznosu električne provodnosti spada među poluvodiče. Također je izmjerena i relativna dielektrična konstanta, koja iznosi oko 100, što je potvrdilo teoriju, ali samo u malom rasponu frekvencija (ispod 200 Hz).

Abstract

Water is the most important substance for living beings. Ice is one of the aggregate states of water. Ice is made of interconnected molecules (two hydrogens and an oxygen) having the chemical bonds between them: hydrogen and covalent. Ice crystallizes in 15 different phases. It is a proton semiconductor because its conductivity is dominated by the proton diffusion. By measuring the AC and DC conductivity we have found that ice is a poor conductor of electricity. We have also measured the relative dielectric constant, and we have found that it is around 100, which confirms the theory, but only within narrow frequencies range (below 200 Hz).

Životopis

Studentica Karla Blaslov rođena je 14.11.1989. u Zadru, gdje je pohađala osnovnu školu Petra Preradovića te glazbenu školu Blagoje Bersa.

Nakon završene osnovne škole upisuje 2004. prirodoslovno-matematički smjer u gimnaziji Jurja Barakovića, u Zadru, gdje maturira 2008. godine s maturalnom radnjom iz područja fizike s naslovom: "Albert Einstein i specijalna teorija relativnosti"

2010. godine upisuje nastavnički smjer na Prirodoslovno- matematički fakultet u Zagrebu i to integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni smjer matematika i fizika. Završila je studij u rujnu 2015. godine.