

Skript zum Versuch

F08

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach der Schlierenmethode

Okt. 2019

Herausgeber: Institut für Physikalische Chemie

1 Aufgabe

Mit Hilfe der sogenannten Schlierenmethode wird die Interdiffusion einer konzentrierten Salzlösung in reines Wasser untersucht. Dabei misst man die sich verändernde Ablenkung, die ein Laserstrahl beim Durchgang durch den Konzentrationsgradienten in der Probe erleidet, als Funktion der Zeit. Aus den erhaltenen Daten werden die Diffusionskoeffizienten von NaCl und ZnSO₄ in wässriger Lösung bestimmt.

2 Was man wissen sollte

Transportphänomene und -gesetze allgemein; Kräfte und Flüsse; 1. und 2. Ficksches Diffusionsgesetz; Diffusion als statistisches Phänomen; Temperaturabhängigkeit der Diffusion; Beantwortung der Fragen 1 bis 8.

3 Grundlagen

3.1 Diffusion: das 1. Ficksche Gesetz

Für Erhaltungsgrößen (Energie, Impuls, Masse, Ladung) gelten Transportgesetze, deren formale Struktur immer gleich ist: eine Kraft induziert einen zugehörigen Fluss. Als Kräfte fungieren Temperatur-, Geschwindigkeits-, Konzentrations- oder Potenzialgradienten. Oder mit anderen Worten: eine extensive Größe E wird entlang des Gradienten einer zugehörigen intensiven Größe I transportiert. Es gilt für den eindimensionalen Fall:

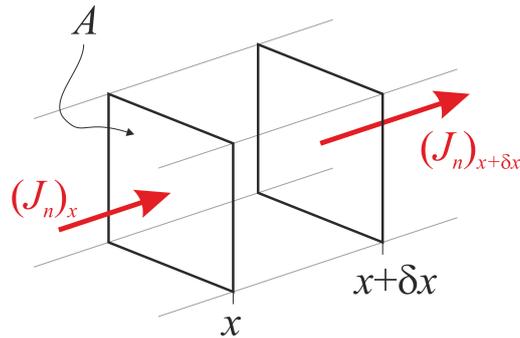


Abbildung 1: Schematische Darstellung zur Herleitung des 2. Fickschen Gesetzes

$$\dot{E} = \frac{dE}{dt} \propto A \frac{dI}{dx} \quad (1)$$

Hierbei steht A für die Querschnittsfläche, durch die der Transport stattfindet. Im Fall der Diffusion formuliert man für den Teilchentransport entlang eines Konzentrationsgradienten:

$$\dot{n} = \frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dx} \quad , \quad (2)$$

oder:

$$(J_n)_x = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx} \quad , \quad (3)$$

$(J_n)_x$ bezeichnet den Teilchenfluss an der Stelle x . Das ist die Stoffmenge, die in der Zeit t durch die Fläche A strömt. Dieser Zusammenhang stellt das 1. Ficksche Gesetz dar (Adolf Fick, 1829-1901). Die Proportionalitätskonstante D wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet. Sie wird in der SI-Einheit $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, in der Praxis häufig $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ gemessen und angegeben.

Frage 1: Informieren Sie sich in Lehrbüchern und Tabellenwerken über die typischen Größenordnungen der Diffusionskoeffizienten in Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen.

3.2 Vom 1. zum 2. Fickschen Gesetz

Für die experimentelle Bestimmung von Diffusionskoeffizienten D ist das 1. Ficksche Gesetz jedoch nicht besonders gut geeignet, da die Konzentration c an verschiedenen Orten x bestimmt werden muss. Kombiniert man jedoch das 1. Ficksche Gesetz mit dem Gesetz der Massenerhaltung, so erhält man eine Differentialgleichung, deren integrierte Form zur experimentell leichter bestimmbaren Konzentrationsänderung mit der Zeit führt.

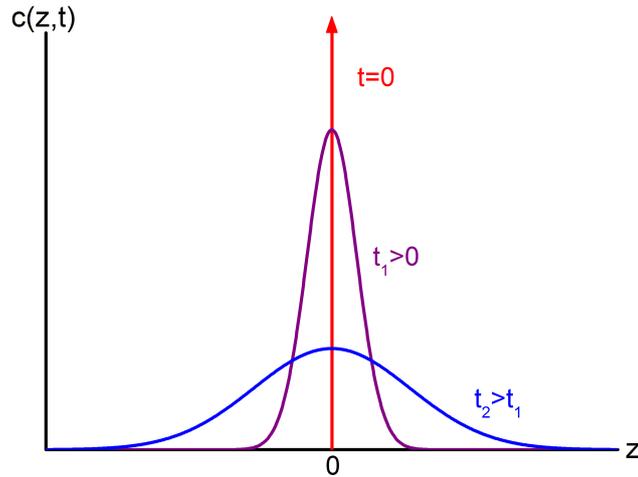


Abbildung 2: Konzentrationsprofil entsprechend Gleichung 8 zu verschiedenen Zeiten.

Dazu¹ betrachte man die Abbildung 1. An der Stelle x wird die Fläche A – wir beschränken uns hier auf den eindimensionalen Fall – vom Teilchenfluss $(J_n)_x$ durchströmt. Der Teilchenfluss habe an der Stelle $x + \delta x$ den Wert $(J_n)_{x+\delta x}$. Je nachdem welcher Teilchenfluss größer ist, erhält man im Volumen $A \cdot \delta x$ eine Konzentrationszunahme oder -abnahme.

Man kann den Teilchenfluss an der Stelle $x + \delta x$ in folgender Form darstellen (das mathematisch geschulte Auge erkennt hier, dass es sich um eine Taylorreihe handelt, die nach dem linearen Glied abgebrochen wurde):

$$(J_n)_{x+\delta x} = (J_n)_x + \frac{\partial(J_n)_x}{\partial x} \delta x . \quad (4)$$

Mit Gleichung 3 erhält man dann:

$$(J_n)_{x+\delta x} = (J_n)_x + \frac{\partial(J_n)_x}{\partial x} \delta x = (J_n)_x - D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \delta x \quad (5)$$

Die Differenz der Flüsse $(J_n)_x$ und $(J_n)_{x+\delta x}$ geteilt durch die Länge δx entspricht der zeitlichen Konzentrationsänderung $\frac{\partial c(x, t)}{\partial t}$ in dem betrachteten Volumen. Mit dem Grenzübergang

$$\lim_{\delta x \rightarrow 0} \frac{(J_n)_x - (J_n)_{x+\delta x}}{\delta x}$$

erhält man dann das 2. Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (6)$$

¹siehe z. B. : Berry/Rice/Ross, *Physical Chemistry*, Wiley, New York 1980, S. 1099

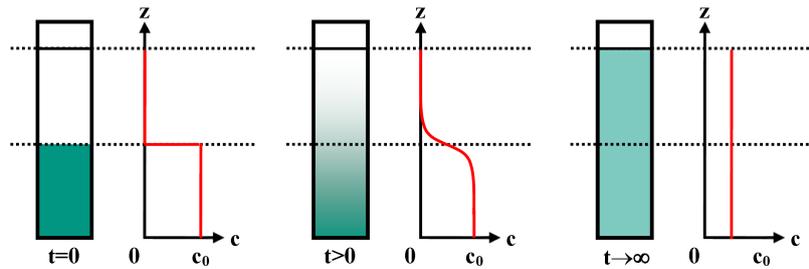


Abbildung 3: Konzentrationsprofil des Elektrolyten in der Lösung zu verschiedenen Zeiten.

Das 1. Ficksche Gesetz illustriert also die Tatsache, dass ein Konzentrationsgradient zu gegenseitiger Diffusion führt, die eine Aufhebung dieses thermodynamisch ungünstigen Zustands zur Folge hat. Demgegenüber drückt das 2. Ficksche Gesetz die Tatsache aus, dass der Konzentrationsausgleich umso schneller erfolgt, je stärker der Konzentrationsgradient ausgeprägt ist (die zweite Ableitung einer Funktion ist ein Maß für ihre Krümmung!).

Wäre man in der Lage, in einer unendlich hohen Flüssigkeitssäule ($-\infty \leq z \leq +\infty$) in der Höhe $z = 0$ – also genau in der Mitte der Säule – eine Salzlösung zu injizieren, so könnte man die Anfangsbedingungen für den nun folgenden Diffusionsprozess mit Hilfe der Diracschen Deltafunktion² wie folgt angeben:

$$c(z = 0; t = 0) = c_0 \cdot \delta(z) \quad . \quad (7)$$

Die Lösung des 2. Fickschen Gesetzes (Gl. 6) unter Berücksichtigung dieser Randbedingung (Gl. 7) lautet

$$c(z, t) = \frac{s}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \quad , \quad (8)$$

wobei s für die zur Zeit $t = 0$ bei $z = 0$ auf einem Quadratcentimeter der xy -Ebene befindliche Substanzmenge steht. Die Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeiten des Diffusionsfortschritts für den hier geschilderten Fall sind in Abb. 2 dargestellt.

In diesem Praktikumsversuch soll von einer anderen Startsituation ausgegangen werden, die im Experiment leichter zu realisieren ist. In einer Küvette wird Wasser mit einer konzentrierten Salzlösung unterschichtet. Zu Beginn hat man also ein annähernd stufenförmiges Konzentrationsprofil, das im Verlauf des Diffusionsprozesses immer verwaschener bzw. ausgeschmierter aussieht (siehe Abb. 3).

Frage 2: Schätzen Sie ab, wie lange dies im Fall einer 3 cm hohen Küvette dauert!

²Eigenschaften der Deltafunktion:

$$\delta(z) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \exp(-\alpha z^2) = \begin{cases} \infty & \text{für } z = 0 \\ 0 & \text{für } z \neq 0 \end{cases} \quad , \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(z) dz = 1$$

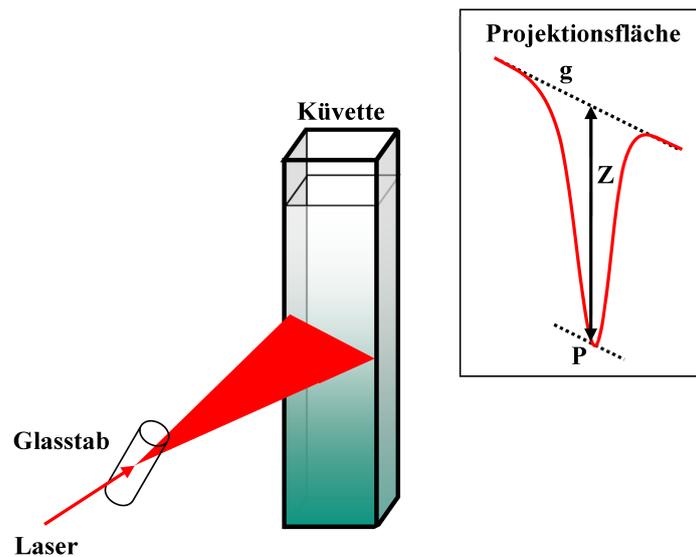


Abbildung 4: Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung. Die auf der Projektionsfläche dargestellte rote Linie sollte so auf dem als Schirm verwendeten Millimeterpapier zu sehen sein.

3.3 Schlierenmethode

Die Diffusion entlang der z -Achse führt zu einem sich kontinuierlich ändernden Konzentrationsprofil (Abb. 3). Damit geht ein sich ebenfalls kontinuierlich änderndes Brechungsindexprofil der Lösung einher. Schickt man nun einen Lichtstrahl unter einem Einfallswinkel ϕ durch die Küvette, so wird dieser entsprechend des Snelliusschen Brechungsgesetzes zum optisch dichteren Medium hin abgelenkt.

Frage 3: Wie ist der Brechungsindex definiert?

Frage 4: Mit welcher atomaren bzw. molekularen Eigenschaft hängt die makroskopische Größe „Brechungsindex“ zusammen?

Frage 5: Welche Gleichung verknüpft beide Größen?

Im Praktikumsversuch erfolgt der Lichteinfall senkrecht zur z -Achse (d.h. $\phi = 0$). Mit Hilfe des Huygensschen Prinzips lässt sich verstehen, warum es auch bei dieser geometrischen Anordnung zu einer Ablenkung des Lichtstrahls kommt: Die laterale Ausdehnung einer Lichtwelle ist immer beugungsbegrenzt, also in der Größenordnung der Wellenlänge. Kleinere Strukturen können nicht abgebildet werden. Die beugungsbegrenzte Lichtwelle „sieht“ nun während ihrer transversalen Fortbewegung die unterschiedlich dichten Bereiche des Mediums und wird somit in das optisch dichtere Medium hinein gebrochen,

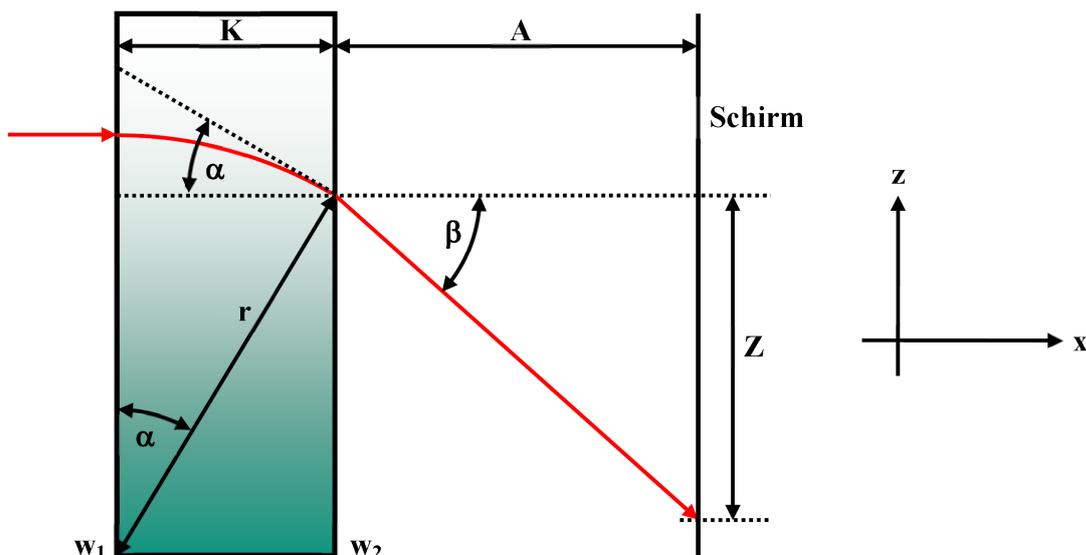


Abbildung 5: Strahlgeometrie

was im vorliegenden Fall zu einer Ablenkung nach unten führt. Diese Zusammenhänge hat Otto Wiener bereits 1893 erkannt und in den *Annalen der Physik* publiziert.³

Im Versuch wird nun anstelle eines kollimierten Lichtstrahls ein durch eine extreme Zylinderlinse aufgefächertes Lichtbündel durch die Küvette geleitet, wobei die Fächerebene mit der xy -Ebene einen Winkel von ca. 45° einschließt. Hierbei werden die Lichtstrahlen, die den Bereich des höchsten Konzentrationsgradienten durchstrahlen am weitesten abgelenkt. Letztlich stellt die auf dem Schirm abgebildete Kurve eine aufgrund der 45° -Verkippung verzerrte Ableitung des Konzentrationsprofils der Küvette dar.

3.4 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Abbildung 5 zeigt schematisch die beiden planparallelen Ebenen w_1 und w_2 der Küvette, zwischen denen sich die Flüssigkeit befindet, deren Brechungsindex in positiver z -Richtung abnimmt. Trifft nun ein paralleles Lichtbündel (von links kommend) senkrecht auf w_1 , so wird es im weiteren Verlauf in den Bereich des höheren Brechungsindex hineingekrümmt. Der Grad der Krümmung ist durch

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{n} \frac{dn}{dz} = \frac{d \ln(n)}{dz} \quad (9)$$

gegeben, wobei r der Krümmungsradius des Lichtstrahls und n der Brechungsindex der Lösung in der Küvette an der Stelle z ist. Die Grenzfläche w_2 wird vom Strahl nicht mehr senkrecht getroffen, d. h. der Strahl wird beim Austritt an die Luft noch einmal gebrochen. Für kleine Winkel α und β gilt die Näherung:

³Otto Wiener, *Ann. Phys.* **285** (1893) 105

$$\sin(x) \approx \tan(x) \approx x \quad \text{und damit:} \quad \alpha \approx \frac{K}{r}, \quad \beta \approx \frac{Z}{A} \quad (10)$$

sowie das „vereinfachte Snelliussche Brechungsgesetz“

$$\beta = \frac{n}{n_0} \alpha \quad (11)$$

Hieraus folgt:

$$\beta = \frac{K}{n_0} \frac{dn}{dz} \approx \frac{Z}{A}, \quad (12)$$

wobei K die Dicke der Küvette, n_0 der Brechungsindex der Luft und A der Abstand zwischen Küvette und Schirm ist. Z wiederum gibt an, wie weit der Auftreffpunkt des Lichtstrahls auf dem Schirm von der gradlinigen Verlängerung des Lots im Austrittspunkt entfernt ist.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird – wie bereits erwähnt – das 2. Ficksche Gesetz gelöst. Die Randbedingungen lauten:

1. Die Grenzschicht zwischen den beiden Flüssigkeiten zum Zeitpunkt $t = 0$ liegt bei $z = 0$,
- 2.

$$n = \begin{cases} n_1 & \text{für } z = -\infty \quad (\text{Brechungsindex der Salzlösung}) \\ n_2 & \text{für } z = +\infty \quad (\text{Brechungsindex des Wassers}) \\ n = \frac{n_1+n_2}{2} & \text{für } z = 0 \text{ für alle Zeiten } t \end{cases}$$

Mit der Abkürzung $\nu = \frac{z}{\sqrt{4Dt}}$ erhält man schließlich

$$n = n_2 + \frac{n_1 - n_2}{2} \left(1 - \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\nu \exp(-\nu^2) d\nu}_{\text{Gaußsche Fehlerfunktion}} \right) \quad (13)$$

und

$$\frac{dn}{dz} = -\frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp(-\nu^2) \quad (14)$$

An der Stelle $z = 0$ hat der Gradient einen Extremwert:

$$\left(\frac{dn}{dz} \right)_{z=0} = -\frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (15)$$

Nach Einsetzen von Gleichung (12) ergibt sich daraus für den Diffusionskoeffizienten D :

$$D = \frac{(n_1 - n_2)^2 A^2 K^2}{4\pi n_0^2 Z^2 t} \quad (16)$$

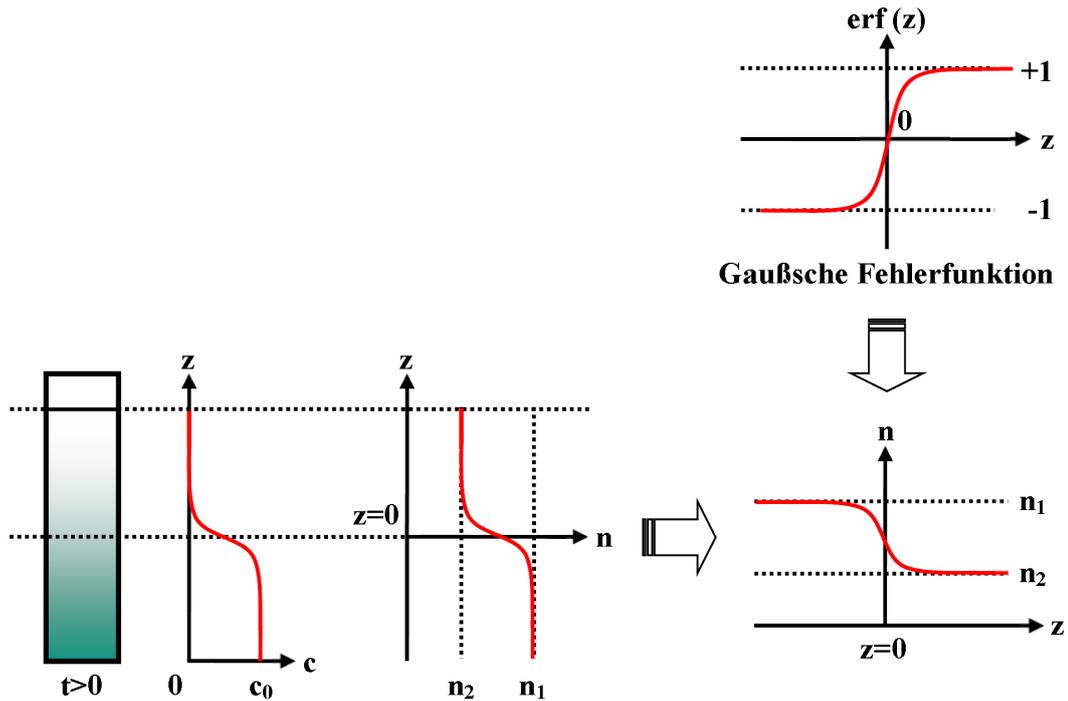


Abbildung 6: Veranschaulichung der Herleitung von Gl. 13

4 Durchführung

Als Lichtquelle dient ein He-Ne-Laser, der kohärentes, paralleles Licht der Wellenlänge 632,8 nm liefert. Mit Hilfe eines drehbaren Glasstabs (in der Aluminium-Fassung am Kopfende des Lasers) wird der zunächst punktförmig gebündelte Laserstrahl zu einem Laserstrich aufgefächert.

Frage 6: Machen Sie sich die Abbildungseigenschaften des Glasstabs in einer Skizze klar!

Zur Justierung des Experiments wird zunächst die gereinigte und leere Küvette⁴ auf den höhenverstellbaren Tisch platziert. Lassen Sie nun das aufgefächerte Laserbündel durch die Küvette auf den Schirm fallen. Klemmen Sie ein Blatt Millimeterpapier auf den Schirm. Das Strahlbündel sollte etwa auf halber Höhe durch die Küvette fallen und in der oberen Hälfte des Millimeterpapiers als etwa 45° schräge Lichtspur abgebildet werden. markieren Sie diese Grundlinie („g“ in Abb. 4).

Anschließend wird die Glasküvette etwa zur Hälfte mit vollentsalztem Wasser gefüllt. Mit der bereitliegenden Spritze wird die Elektrolytlösung (NaCl- bzw. ZnSO₄-Lösung) aufgenommen, die Kanüle bis auf den Boden der Küvette eingetaucht und das Wasser

⁴Vorsicht! Die Küvette ist ein empfindliches und zerbrechliches optisches Gerät. Fassen Sie es bitte nur an der mattierten Seite an. Achten Sie darauf, dass sie nicht herunterfällt

Achtung!



Der verwendete Laser ist ein Laser der Gefahrenklasse II, d.h. die Leistung ist potenziell ausreichend, um bei direkter Einstrahlung ins Auge zu einer Schädigung der Netzhaut zu führen!

In der Regel ist aber der Lidreflex noch hinreichend schnell, um diese Schädigung zu verhindern. Bringen Sie dennoch weder spiegelnde Gegenstände noch Ihre Augen direkt in den Strahlengang des Lasers!

Benutzen Sie für die Justierung des Experiments die bereit liegenden Laserschutzbrillen! Verwenden Sie zum Unterbrechen des Laserstrahls den Shutter am Kopfende des Geräts, nicht den Hauptschalter! **Der Laser darf nicht unbeaufsichtigt betrieben werden!**

durch langsames Einspritzen mit der Elektrolytlösung unterschichtet. Hierbei ist besondere Sorgfalt geboten, da zu Beginn des Experiments eine möglichst scharf definierte Grenzschicht anzustreben ist!

Die Küvette wird nun auf dem Tisch durch seitliche Verschiebung (oder ggf. durch Höhenverstellung) feinjustiert, so dass die Lichtspur auf dem Schirm ähnlich wie in Abbildung 4 aussieht. Bei sorgfältig präparierten Proben zeigt sich ein ausgeprägtes Minimum – versuchen Sie durch vorsichtiges Unterschichten einen möglichst deutlichen Effekt zu erzielen (Minimierung von Messfehlern!!)

Dann verfolgt man die Lage des Punkts P als Funktion der Zeit t zu den Zeitpunkten $t = (\frac{1}{2}, 1, 2, \dots, 5, 7, 10, 15, 20, \dots, 50, 60, \dots, 90)$ min. Markieren Sie das Minimum der Kurve bei den jeweiligen Zeitpunkten durch Einzeichnen eines Kreuzchens.

Frage 7: Bezeichnet der Punkt P das Minimum der Kurve?

Frage 8: Wann wird die Messung gestartet, d. h. wann ist der Zeitpunkt $t = 0$ min?

Für die Auswertung: Zeichnen Sie Parallelen zur Grundlinie durch die markierten Punkte und ermitteln Sie den Abstand zwischen P und Z durch Einzeichnen einer Senkrechten. Notieren Sie sich neben den Zeiten t alle für die spätere Auswertung relevanten Größen (den Abstand zwischen Küvette und Schirm A , die Dicke der Küvette K). Machen Sie sich bei allen Messgrößen auch Gedanken über die Messgenauigkeit. Das ist für die spätere Fehlerrechnung wichtig!

Für die spätere Auswertung sind darüber hinaus die Brechungsindizes der Salzlösungen (n_1) und des Wassers (n_2) zu bestimmen. Verwenden Sie hierzu das im Praktikum befindliche Abbe-Refraktometer.⁵ Achten Sie dabei auf Sauberkeit und reinigen Sie nach Ihren Messungen das Refraktometer sorgfältig!

⁵Informieren Sie sich über die Funktionsweise eines Abbe-Refraktometers z. B. in: Försterling/Kuhn, *Praxis der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1985, S. 20f.

5 Aufgaben

1. Bestimmen Sie mit Hilfe von Gleichung (16) durch Auftragung von Z^{-2} als Funktion von t die beiden Diffusionskoeffizienten D der NaCl- und ZnSO₄-Lösung.
2. Um einen Eindruck von der Genauigkeit des Refraktometers zu erhalten, vergleichen Sie den von Ihnen gemessenen Brechungsindex n_2 von vollentsalztem Wasser mit Literaturdaten. Treffen Sie für die anschließend folgende Fehlerrechnung eine sinnvolle (!) Annahme bzgl. der Messgenauigkeit Δn aller Brechungsindizes.
3. Führen Sie eine Gaußsche Fehlerfortpflanzungsrechnung (keine Größtfehlerabschätzung!) durch, um die Genauigkeit ΔD Ihrer Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.
4. Machen Sie sich Gedanken über alle experimentellen Fehler, die auftreten können. Bewerten Sie deren Einfluss (sofern möglich) unter Zuhilfenahme der in der Fehlerrechnung aufaddierten Einzelterme!
5. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse $D \pm \Delta D$ mit Literaturdaten und diskutieren Sie das Ergebnis.
6. Informieren Sie sich über die Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten.

Hinweis

Bitte halten Sie sich bei der Bearbeitung der Aufgaben sowohl an die vorgegebene Reihenfolge als auch an die im Skript verwendete Nomenklatur! Achten Sie außerdem bei Ihren Angaben auf eine sinnvolle Anzahl signifikanter Stellen sowie auf Vollständigkeit der Einheiten!