

9 Diffusion

Transportphänome (Wärmeleitung, elektrischer Strom, Viskosität) im allgemeinen und Diffusion im speziellen bestimmen viele physikalische Vorgänge. Bei all diesen Phänomenen erzeugt die räumliche Inhomogenität einer physikalischen Größe (Wärmeleitung: Temperaturinhomogenität; Elektrischer Strom: Potenzialdifferenz; Innere Reibung: Strömungsinhomogenität) einen Ausgleichsstrom (Wärmestrom; elektrischer Strom; Impulsstrom). Die Diffusion ist das Phänomen, welches am besten experimentell zugänglich ist. In diesem Versuch wird die Diffusion zweier Flüssigkeiten, Methylenblau und Wasser, ineinander untersucht. Die Konzentration von Methylenblau wird sowohl als Funktion der Zeit als auch des Ortes untersucht. Die Gültigkeit der Fickschen Gesetze kann somit verifiziert und die Diffusionskonstante D bestimmt werden.

9.1 Stichworte

Diffusion, Ficksche Gesetze, Photowiderstand, Wheatstonesche Brückenschaltung, Braunsche Molekularbewegung.

9.2 Zubehör

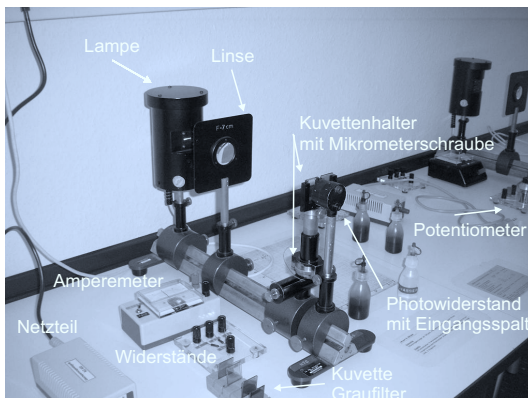


Bild 9.1: Der Versuch »Diffusion«.

Bild 9.1 zeigt ein Foto des Versuches mit Zubehör: 1 optische Bank mit Kuvettenhalterung, 1 Linse, 1 Lichtquelle, 1 Photowiderstand, 3 Widerstände, 1 Potenziometer, 5 Graufilter ($C/C_0 = 1/2, 1/4, 1/8, 1/16, 1/32$), Kuvetten, Destilliertes Wasser, Methylenblau, 2 Stoppuhren.

9.3 Literatur

Gerthsen; BS-1: VII-72; Bronstein; A. Fick, Annalen der Physik, Leipzig, 170 (1855) 59ff [23]; Crank [9]; Geschke.

9.4 Grundlagen

9.4.1 Die Fickschen Gesetze

Diffusion findet statt, wenn die Konzentration eines gelösten Stoffes, der Partialdruck eines Teilgases eines Gasgemisches, allgemein, wenn die Teilchendichte $n(x)$ eine inhomogene Funktion des Ortes ist. Die lokale Inhomogenität der Teilchendichte versucht, sich durch einen Teilchenstrom auszugleichen, welcher durch die Brownsche Molekularbewegung vermittelt wird. Die Stromdichte j dieses Diffusionsstromes ist proportional zur lokalen Änderung der Teilchendichte (1. Ficksches Gesetz):

$$j_i(x_i) = -D \frac{\partial n}{\partial x_i} \quad \text{oder} \quad \vec{j}(\vec{x}) = -D \text{grad } n. \quad (9.1)$$

D ist hierbei die Diffusionskonstante. Diese Gleichung definiert also ein Strömungsfeld. Die Erhaltung der Teilchenzahl verlangt, dass die Teilchenzahldichte abnimmt, wenn aus einem Teilvolumen mehr Teilchen ein- als ausströmen:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \sum_i \frac{\partial j_i}{\partial x_i} = -\text{div } \vec{j}(\vec{x}) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}) \quad (9.2)$$

Als Kombination beider Gleichungen erhält man die allgemeine Diffusionsgleichung (2. Ficksches Gesetz)¹:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \sum \frac{\partial^2 n}{\partial x_i^2} = D \text{div grad } n = D \cdot \Delta n. \quad (9.3)$$

Gelöst wird diese partielle Differentialgleichung z. Bsp. durch eine Fouriertransformation (siehe unten) für jeweilige Spezialfälle der physikalischen Anwendung (Randbedingungen) [23, 9].

9.4.2 Mathematische Lösung der Diffusionsgleichung

Hier wird die Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für überschichtete Flüssigkeiten hergeleitet² (dieser Fall liegt dem Versuch zugrunde!). (Literatur: Bronstein, Semendjajew S. 618ff.) Das 2. Ficksche Gesetz lautet:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \sum \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} = D \text{div grad } c \quad (9.4)$$

¹ Dieser nächste Ausdruck gilt nur, wenn die Diffusionskonstante D nicht selbst von der Konzentration und damit vom Ort abhängt.

² Es ist nicht notwendig, dass Sie im 2. Semester jeden einzelnen Schritt nachvollziehen; entscheidend ist für unsere Zwecke das Ergebnis und die Tatsache, dass das Problem analytisch lösbar ist.

Werden beide Seiten fouriertransformiert, so nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$\frac{\partial F(c)}{\partial t} = -k^2 D F(c) \quad (9.5)$$

Dies ist eine einfache lineare Differentialgleichung und wird gelöst durch:

$$F(c) = A \exp(-k^2 D t) \quad \text{mit} \quad F(c_{t=0}) = A \quad (9.6)$$

Die Anfangsbedingung in unserem Fall lässt sich folgendermaßen definieren:

$$\begin{aligned} c_{t=0} &= c_0 & \text{für} & \quad x \leq 0 \\ c_{t=0} &= 0 & \text{für} & \quad x > 0 \end{aligned}$$

$$\longrightarrow F(c_{t=0}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^0 c_0 \exp(ikx) dx \quad (9.7)$$

Diese Lösung wird nun rücktransformiert:

$$\begin{aligned} c(u, t) &= \frac{1}{2\pi} \int \left(\int_{-\infty}^0 c_0 \exp(ikx) dx \right) \exp(-Dk^2 t - iku) dk \\ c(u, t) &= \frac{c_0}{2\pi} \int \left(\int_{-\infty}^0 \exp(-Dk^2 t) \exp(ik[x-u]) dx \right) dk \end{aligned} \quad (9.8)$$

Substitution mit $v = x - u$; $\partial v / \partial x = 1$ ergibt:

$$\begin{aligned} c(u, t) &= \frac{c_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{-u} \int \exp(-Dk^2 t) \exp(ikv) dk dv \\ &= \frac{c_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{-u} \frac{1}{\sqrt{4Dt}} \exp\left(-\frac{v^2}{4Dt}\right) dv \\ &= \frac{c_0}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^0 \exp(-v^2) dv - \int_0^{\frac{u}{\sqrt{4Dt}}} \exp(-v^2) dv \right] \\ &= \frac{c_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{u}{\sqrt{4Dt}}\right) \right], \end{aligned} \quad (9.9)$$

wobei die Gaußsche Fehlerfunktion (*error function*) $\operatorname{erf}(y)$ gegeben ist durch:

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-v^2) dv \quad (9.10)$$

Diese Lösung ist in Bild 9.2 veranschaulicht.

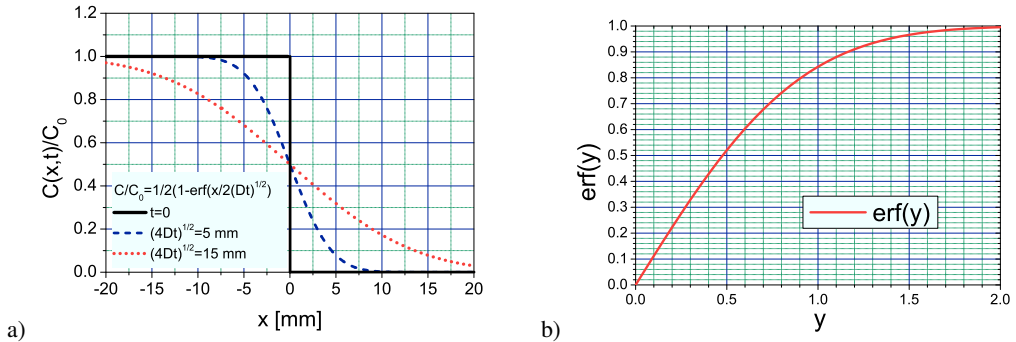


Bild 9.2: Schematische Darstellungen: a) Diffusionskurven für verschiedene Messzeiten; b) Grafische Auftragung der Gaußschen Fehlerfunktion $\text{erf}(y)$.

9.4.3 Versuchsbeschreibung

Gemessen wird im Versuch die Diffusion von Methylblau in Wasser. Hierzu werden in einer Glasküvette beide Flüssigkeiten überschichtet. Es bildet sich ein vertikales Konzentrationsprofil als Funktion der Zeit aus. Ausgemessen wird dieses mittels der Absorption von Licht (schmaler Lichtspalt) über einen Fotowiderstand und eine Wheatstoneschen Messbrücke.

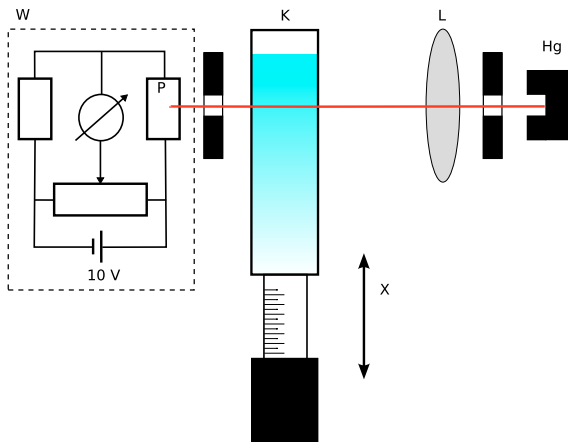


Bild 9.3: Versuchsaufbau zur Messung der Diffusion von Methylblau in Wasser. Hg: Quecksilberdampfampe, L: Linse, K: Messküvette, P: Photowiderstand, W: Wheatstonesche Messbrücke.

Das Prinzip der Messung ist in Bild 9.3 veranschaulicht. Ein schmaler Lichtstreifen fällt durch die Küvette auf einen Photowiderstand, welcher Teil einer Wheatstoneschen Brückenschaltung ist. Durch ein Potenziometer wurde diese Brückenschaltung für eine gewisse Lichtintensität auf Null abgeglichen. Diese entspricht einer bestimmten Konzentration von Methylblau in Wasser. Diese Konzentration kann nun als Funktion der Zeit durch Höhenverstellung der Küvette verfolgt werden. Eichet man die Brückenschaltung für verschiedene Konzentrationen von Methylblau

(d.h. für verschiedene Graufilter), so kann das Konzentrationsprofil $c(x, t)$ als Funktion der Zeit und des Ortes ermittelt werden.

9.4.4 Methylenblau

Methylenblau hat die Strukturformel $C_{16}H_{18}Cl_1S_1N_3$ und ist in Bild 9.4 dargestellt. Es ist ein Farbstoff, der in verschiedenen Hydratformen vorkommt. Üblicherweise benutzt man ein Trihydrat (es kommen also 3 Moleküle Wasser dazu).

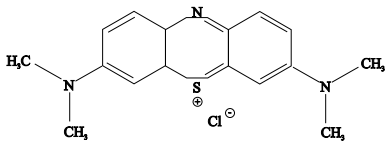


Bild 9.4: Molekülstruktur von Methylenblau.

9.5 Fragen

1. Wie kann man die obigen Gleichungen für Wärmeleitung, elektrischen Strom oder innere Reibung formulieren, bzw. sind Ihnen solche Gleichungen bereits bekannt?
2. Was ist die Brownsche Molekularbewegung?
3. Erklären Sie Aufbau und Funktionsweise einer Wheatstoneschen Brückenschaltung. Was sind die Vorteile dieser Schaltung gegenüber einer normalen Widerstandsmessung am Photowiderstand?
4. Wie kann der Messaufbau für verschiedene Konzentrationen geeicht werden?

9.6 Weiterführendes

1. Was ist ein Photowiderstand und wie funktioniert er?
2. Wie ergibt sich die Fouriertransformierte $F(c)$ aus c ? Welche Eigenschaften hat sie? Wieso verwendet man Fouriertransformationen für die Lösung partieller Differentialgleichungen? Welche Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit diese Lösungsmethode angewendet werden kann?
3. Als Übung können Sie das 2. Ficksche Gesetz für folgende Anfangsbedingung lösen:

$$c(t = 0) = c_0 \quad \text{für: } x = 0; \quad c(t = 0) = 0 \quad \text{für: } x \neq 0 \quad (9.11)$$

Die Lösung lautet $c = \frac{c_0}{2\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$

9.7 Durchführung

1. Justierung des Strahlengangs:
Ein beleuchteter Spalt wird mit maximaler Intensität auf einen Photowiderstand abgebildet, welcher in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung mit einem bekannten Widerstand

- verglichen wird.³ Für einen bestimmten Graufilter (in diesem Fall Filter $c_0/16$) im Strahlengang wird die Brücke so abgeglichen, dass am Ampèremeter kein Strom angezeigt wird.
2. Messung (1) des Konzentrationsverlaufs $c_0/16$:
Eine Messküvette wird zu 3/4 mit Wasser gefüllt und darüber Methylenblaulösung der Konzentration c_0 geschichtet. Die Küvette wird in den Strahlengang gebracht und der Ort x der Farbzone mit der Konzentration $c_0/16$ als Funktion der Zeit t gemessen.
Ablesung alle 30 Sekunden, Gesamtmesszeit ca. 30 Minuten. *Wichtig: Die Stoppuhr nach der Messung nicht ausschalten sondern weiterlaufen lassen und eine zweite verwenden!*
 3. Messung (2) des Konzentrationsverlaufs $c_0/32$:
Die benutzte Küvette wird *vorsichtig* beiseite gestellt, und für eine zweite Küvette wird die Messung nach Abgleich der Brücke auf $c_0/32$ mit einer zweiten Stoppuhr wiederholt.
Ablesung alle 30 Sekunden, Gesamtmesszeit ca. 30 Minuten.
 4. Messung (3) des Konzentrationsprofils nach 40 Minuten:
Nach Beendigung dieser Messung (ca. 40 Minuten nach Beginn) wird die Konzentrationsverteilung in Küvette 2 als Funktion von x bei konstanter Zeit gemessen. Hierzu wird die Messbrücke nacheinander mit Hilfe der Graufilter auf $c_0/2$, $c_0/4$, $c_0/8$, $c_0/16$ und $c_0/32$ abgeglichen. Notieren sie bitte die Zeit, die Sie für diese Messreihe benötigen! 10 Messwerte: jeweils ein Messwert für auf- bzw. absteigende Konzentration und die Messzeit.
 5. Messung (4) des Konzentrationsprofils nach 100 Minuten:
Obige Messreihe wird für Küvette 1 nach 100 Minuten Diffusionszeit wiederholt. Notieren Sie auch hier bitte die Messzeit! 10 Messwerte: jeweils ein Messwert für auf- bzw. absteigende Konzentration und die Messzeit.

9.8 Auswertung

1. Interpretieren Sie die Messungen anhand einer Grafik vergleichbar mit Bild 9.2 (bitte zeichnen). Zeigen Sie, wie man sich bei Messung (1) und (2), bzw. bei (3) und (4), durch die Grafik bewegt.
2. Das Quadrat der Diffusionsstrecke x^2 aus Messung (1) und (2) wird gegen die Diffusionszeit t aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade (Warum?). Aus den Geradensteigungen ermittelt man den Diffusionskoeffizienten D mit Fehler. Den Wert für u entnehme man aus Gleichung (9.10), aus Näherungslösungen (s. Bronstein), bzw. aus Bild 9.2b.
3. Man trage die Konzentration c/c_0 aus Messung (3) und (4) gegen die Diffusionsstrecke x auf und vergleiche die Werte mit den theoretisch zu erwartenden Werten. Wie groß ist der maximale Fehler, welcher aus der Annahme einer konstanten Zeit t entsteht?

9.9 Bemerkungen

Der experimentell ermittelte Diffusionskoeffizient D sollte ungefähr $D = 4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ betragen. Welches ist wohl die größte Fehlerquelle dieses Versuches? Vergleichen Sie zur Beantwortung dieser Frage die typische Diffusionslänge für eine Diffusionszeit von 30-40 Minuten mit den wichtigen Längenskalen des Versuches. Welches ist die wichtigste Längenskala?

³ Die maximale Lichtintensität kann mit der Messbrücke ohne Küvette und Graufilter festgestellt werden.