Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald
Institut für Physik

Physikalisches Grundpraktikum

Versuch W14 - Diffusion		
Name:	Mitarbeiter:	
Gruppennummer:	lfd. Nummer:	Datum:

1. Aufgabenstellung

1.1. Versuchsziel

Bestimmen Sie den Diffusionskoeffizienten beim Konzentrationsausgleich zwischen einer Kochsalzlösung und einer angrenzenden Wasserschicht.

Beschäftigen Sie sich mit folgenden Schwerpunkten des Versuches:

- Brownsche Molekularbewegung, Konzentrationsgefälle, Beschreibung der Diffusion, 1. und 2. Ficksches Gesetz
- Stokes-Einstein-Formel, Abmessung von Atomen, Bohrscher Radius
- Brechungsgesetz, Brechungsindex, Brechungsgefälle, Lichtablenkung in einem inhomogenen Medium

1.2. Messungen

1.2.1. Bestimmen Sie den maximalen Ablenkwinkel α des Lichtbündels nach Gl.(11) in Abhängigkeit von der Zeit t. Dazu sind mindestens 10 Messungen im Verlauf einer Stunde durchzuführen. Beachten Sie dabei, dass sich die Änderung des Winkels im Laufe der Zeit verlangsamt und messen Sie daher zunächst in kurzen, später jedoch in größeren Zeitabständen (z.B. 2, 4, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 Minuten) nach dem Unterschichten.

1.3. Auswertungen

1.3.1. Stellen Sie zunächst die zeitliche Abhängigkeit des Ablenkwinkels $\alpha = f(t)$ grafisch dar. Tragen Sie dann $1/\alpha^2$ über der Zeit auf (Winkel im Bogenmaß und Zeitangaben in Sekunden) und bestimmen Sie den Anstieg der Regressionsgeraden b (PC-Programm LINEARE REGRESSION). Berechnen Sie damit nach Gl.(10) den Diffusionskoeffizienten D (Küvettenbreite L = 10,7 mm, Brechungsindizes n_{H_2O} = 1,3330 und n_{NaCl} = 1,371).

1.3.2. Ermitteln Sie die Messunsicherheit des Diffusionskoeffizienten ΔD unter Berücksichtigung, dass die Angabe der Küvettenbreite mit einem Messfehler von ΔL = 0,1 mm behaftet ist und dass n_{H_2O} und n_{NaCl} eine Unsicherheit von Δn = 0,0002 aufweisen.

1.3.3. Nach E. Rutherford und N. Bohr liegt der Durchmesser von Atomen in der Größenordnung von 10^{-10}m (Bohrscher Radius 0,53 10^{-10}m). Berechnen Sie mit Gl.(4) unter Verwendung des von Ihnen ermittelten Diffusionskoeffizienten D den Teilchendurchmesser d des NaCl-Moleküls und überprüfen Sie ob sich das Ergebnis mit der Theorie vereinbaren lässt.

k = 1,381 10^{-23} kg m^2 s^{-2} K^{-1} Boltzmann-Konstante

η = 1,002 10^{-3} kg m^{-1} s^{-1} dynamische Viskosität für Wasser bei 293 K (20°C)

2. Grundlagen

2.1. Grundvorstellungen zur Diffusion

Diffusion findet stets an der Grenze zweier unterschiedlicher Medien statt. Sie ist eine Folge der natürlichen molekularen Wärmebewegung der *Brownsche Molekularbewegung*, bei der Unterschiede in der Teilchendichte zwischen verschiedenen Raumbereichen ausgeglichen werden. Charakteristisch ist, dass stets mehr Moleküle aus Gebieten höherer Dichte in Gebiete geringerer Dichte wandern als umgekehrt. Eine bedeutende Rolle spielen Diffusionsvorgänge u.a. beim Materialtransport in Zellen (Enzyme, Farbstoffe) oder innerhalb von Polymernetzwerken. Das Ziel des vorliegenden Versuches besteht darin, den wesentlichen Parameter des Diffusionsvorganges, den Diffusionskoeffizienten D, der für die Geschwindigkeit des Diffusionsvorganges maßgebend ist, experimentell zu bestimmen.

2.2. Theoretische Beschreibung der Diffusion

Beschreibt $c(y)$ im eindimensionalen Fall die Teilchenkonzentration (Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit) entlang der y-Achse (Abb. 1), so gilt für die im Zeitintervall $\mathrm{d}t$ durch eine Fläche A senkrecht zur y-Achse hindurch diffundierende Teilchenzahl $\mathrm{d}M$:

$$\mathrm{d}M = -D\,\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}y}\,A\,\mathrm{d}t \qquad \textit{bzw.} \qquad \frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = -D\,\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}y}\,A\ , \tag{1}$$

wobei der Diffusionskoeffizient D [$\mathrm{m}^2\ \mathrm{s}^{-1}$] vom Medium und den Umgebungsbedingungen abhängt. Dieser Zusammenhang ist als *1. Ficksches Gesetz* bekannt.

Abb. 1 Durch eine Fläche A pro Zeiteinheit hindurch diffundierende Moleküle.

Die 1. Ableitung der Konzentration $c(y)$ nach der y-Koordinate bezeichnet man als Konzentrationsgefälle (Konzentrationsgradient). Besteht längs der y-Achse ein derartiges Konzentrationsgefälle, so zeigt die Erfahrung, dass sich die Teilchenkonzentration in jedem Punkt zeitlich ändert, solange, bis sich nach hinreichend langer Zeit ein überall identischer konstanter Wert einstellt. Daher ist c sowohl eine Funktion des Ortes als auch der Zeit, d.h. $c = c(t, y)$. Diesen Zusammenhang beschreibt die partielle Differentialgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad , \tag{2}$$

bekannt als *2. Ficksches Gesetz*. Diese Differentialgleichung liefert für jeden Zeitpunkt t_i einen Verlauf der Konzentration $c(y)$ (s. Abb. 2), der in der Mitte der Diffusionszone erwartungsgemäß ein maximales Gefälle aufweist. Ebenso entspricht den Erwartungen, dass sich die Konzentration nach längerer Zeit ($t = \infty$) ausgeglichen hat und die Konzentration sich dem konstanten Wert $(c_1 + c_2)/2$ annähert.

Für das Konzentrationsgefälle an der Stelle $y = 0$ folgt aus Gl. (2) u.a. der Ausdruck

$$\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{(c_1 - c_2)}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \quad . \tag{3}$$

Abb. 2 Verlauf von $c(y)$ zu verschiedenen Zeitpunkten t_i zwischen einem Gebiet hoher und geringer Konzentration c_2 und c_1 mit einem maximalen Gefälle in der Mitte des Diffusionsgebietes bei $y = 0$.

Albert Einstein beschäftigte sich neben seinen Arbeiten zum Photoeffekt und zur Relativitätstheorie ebenfalls mit der Brownschen Molekularbewegung. Einstein gelang es, eine Näherung für den Diffusionskoeffizienten einer Flüssigkeit herzuleiten

$$D \approx \frac{k \cdot T}{3\pi \cdot \eta \cdot d} \quad , \tag{4}$$

die für kugelförmige Teilchen, die gegenüber den Molekülen des Lösungsmittels groß sind, gilt (Stokes-Einstein-Formel). Dabei sind d der Teilchendurchmesser, η die dynamische Viskosität des Lösungsmittels, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur [1].

2.3. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus der Lichtablenkung

Eine Möglichkeit zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten besteht in der Beobachtung der Lichtablenkung innerhalb eines Konzentrationsgefälles. Für verdünnte Lösungen gilt, dass der Brechungsindex n der Teilchenkonzentration c direkt proportional ist. Somit gilt unter Berücksichtigung von Gl. (3) für das Gefälle des Brechungsindex (Brechungsindexgradient) an der Stelle $y = 0$ die Beziehung

$$n(y,t) \sim c(y,t) \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial n}{\partial y}\right)_{y=0} = \frac{(n_1 - n_2)}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \quad . \tag{5}$$

Ein diese Zone durchlaufender Lichtstrahl erfährt in jedem Punkt längs der x-Achse eine Ablenkung (Abb.3).

Abb. 3 Lichtweg $y(x)$ durch eine Zone mit einem Brechungsindex-Gefälle. Die Strahlablenkung erfolgt stets in Richtung des zunehmenden Brechungsindexes.

Aus der Theorie der Lichtausbreitung in inhomogenen Stoffen [2] folgt für Strahlen in der Umgebung der optischen Achse (Paraxialstrahlen), dass zwischen der in Abb. 3 dargestellten Lichtablenkung und dem Gefälle des Brechungsindex folgende Beziehung besteht:

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} = \frac{1}{n_0} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial y}\right)_{y=0} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = \frac{x}{n_0} \cdot \left(\frac{\partial n}{\partial y}\right)_{y=0} + \text{const.} \tag{6}$$

$$n_0 = \frac{n_1 + n_2}{2} \quad \text{mit} \quad n_1 = n_{\mathrm{H_2O}} \quad \text{und} \quad n_2 = n_{\mathrm{NaCl}} \ .$$

Unter Berücksichtigung, dass nur sehr kleine Winkel auftreten (d.h. $\beta \approx \tan\beta$) und dass der Lichtstrahl unter $\beta = 0°$ in die Diffusionszone einfällt (d.h. $const. = 0$), resultiert nach dem Durchlaufen des gesamten Küvettenbreite L ein Ablenkwinkel

$$\beta \approx \tan\beta = -\left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)_{x=L} = \frac{L}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \frac{(n_{\mathrm{NaCl}} - n_{\mathrm{H_2O}})}{(n_{\mathrm{NaCl}} + n_{\mathrm{H_2O}})} \quad . \tag{7}$$

Beachtet man noch, dass der Lichtstrahl beim Austritt aus der Flüssigkeit in die Luft ($n_{\mathrm{Luft}} \approx 1$) infolge des Brechungsgesetzes eine zusätzliche Ablenkung erfährt, so folgt für den beobachteten Ablenkwinkel α unter Voraussetzung kleiner Winkel schließlich:

$$\frac{\alpha}{\beta} \approx \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{n_0}{n_{\mathrm{Luft}}} \quad \rightarrow \quad \alpha(t) \approx \frac{n_0}{n_{\mathrm{Luft}}} \cdot \beta = \frac{(n_{\mathrm{NaCl}} - n_{\mathrm{H_2O}}) \cdot L}{2\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \ . \tag{8}$$

Das bedeutet, dass der Ablenkwinkel α eine Funktion der Zeit t ist, dass dieser in der Anfangsphase der Diffusion (t noch klein) große Werte annimmt und sich mit Abnahme des Brechungsindexgradienten (bei $t = \infty$) erwartungsgemäß dem Wert Null nähert.

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist die Umformung von Gl. (8) in einen linearen Zusammenhang

$$\frac{1}{\alpha^2} = f(t) = \frac{4\pi \cdot D}{L^2 \cdot (n_{NaCl} - n_{H_2O})^2} \cdot t = b \cdot t \tag{9}$$

sinnvoll. Die Aufgabe besteht darin, den Anstieg b der Regressionsgeraden zu ermitteln und daraus den Diffusionskoeffizienten D und die Messunsicherheit ΔD zu berechnen:

$$D = \frac{L^2 \cdot (n_{NaCl} - n_{H_2O})^2 \cdot b}{4\pi} \quad \text{und} \tag{10}$$

$$\Delta D = \sqrt{\left(\frac{\partial D}{\partial b} \cdot \Delta b\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial L} \cdot \Delta L\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial n_{H_2O}} \cdot \Delta n\right)^2 + \left(\frac{\partial D}{\partial n_{NaCl}} \cdot \Delta n\right)^2} .$$

3. Experiment

3.1. Geräte und Materialien

- Lichtquelle mit Stromversorgungsgerät
- Winkelmesser zur Bestimmung der Lichtablenkung
- Glasbehälter mit destilliertem Wasser und Kochsalzlösung
- Küvette, Pipetten

Abb. 4 Experimentelle Anordnung zur Bestimmung des maximalen Ablenkwinkels eines Lichtstrahls nach dem Durchlaufen der Diffusionszone.

Die Versuchsanordnung besteht aus einer Natrium-Dampflampe und einer Vorrichtung zur Bestimmung des Winkels der Lichtablenkung. Das von der Lichtquelle abgestrahlte Licht wird durch eine horizontale Spaltblende begrenzt und auf die Diffusionsgrenzschicht innerhalb der Küvette gerichtet.

Beim Durchlaufen der Diffusionszone erfährt das Lichtbündel unterschiedliche Ablenkungen, da außer der Mitte der Diffusionszone auch Flüssigkeitsbereiche durchstrahlt werden, in denen das Gefälle des Brechungsindex weniger stark ausgebildet ist. Aus diesem Grund ist beim Schwenken des Fernrohres ein aufgeweitetes Lichtband sichtbar (s. Abb.5), das durch eine obere (a) und untere Kante (b) scharf begrenzt ist.

Abb. 5 Durch Schwenken des Fernrohres wird ein begrenztes Lichtband sichtbar, dessen obere (a) und untere Kante (b) dem minimalen γ_{OK} und maximalen Ablenkwinkel γ_{UK} des die Küvette durchstrahlenden Lichtbündels entspricht.

Die größte Lichtablenkung, d.h. die unterste Kante des Lichtbandes, rührt von der Mitte des Diffusionsgebietes her, in der sich das maximale Gefälle des Brechungsindex ausbildet. Die obere Kante des Lichtbandes entspricht den unabgelenkten Anteilen des Lichtbündels, die von den Randzonen des Diffusionsgebietes her kommen, in denen keine oder nur schwache Brechungsindexgradienten herrschen.

3.1.2. Hinweise zum Experimentieren und Auswerten

Schalten Sie gleich zu Beginn des Versuches die Lampe am Netzgerät ein. Achten Sie darauf, dass die beiden Pipetten beschriftet sind und nur für die entsprechenden Flüssigkeiten verwendet werden dürfen.

Zum Unterschichten der beiden Flüssigkeiten (n_{H_2O} = 1,333 und n_{NaCl} = 1,375 bei 20°C) wird in die Küvette etwa 1cm hoch destilliertes Wasser eingefüllt. Lassen Sie daraufhin die NaCl-Pipette bis über den kugeligen Teil hinaus mit der Salzlösung vollsaugen. Die Küvette wird dann schräg über eine Ecke geneigt gehalten und die Spitze der Pipette mit der Salzlösung in die tiefste Ecke geführt. Dabei ist darauf zu achten, dass in der Pipettenspitze keine Luft ist. Nun wird langsam und gleichmäßig die Flüssigkeit herausgepresst, bis der gesamte Flüssigkeitsspiegel etwa 0,5 cm unter dem oberen Rand der Küvette liegt. Während dessen kann man die Küvette langsam wieder in die Senkrechte

bringen. Um Luftblasen zu vermeiden, wird die Pipette bei noch gedrücktem Gummiball langsam wieder herausgezogen. Wenn man die gefüllte Küvette dann gegen das Licht hält, ist die Grenzschicht erkennbar.

Nachdem die Küvette in die Halterung gesetzt worden ist (der matte Keil auf der einen Seitenfläche der Küvette zeigt zum Beobachter), stellt man diese so ein, dass sich die Trennschicht beider Flüssigkeiten in der optischen Achse des Lichtbündels befindet. Die Höhe kann mittels einer Schraube unterhalb der Küvettenhalterung variiert werden.

Um das Fernrohr zu schwenken, ist die Feststellschraube hinter der Winkelskala zu lösen und zum Ablesen wieder festzustellen. Unmittelbar nachdem das im Fernrohr sichtbare Fadenkreuz auf den maximal abgelenkten Teil des Lichtbündels (untere Kante des Lichtbandes) eingestellt ist, wird die Zeitmessung (t = 0) gestartet. Bis zur nächsten Messung (2 Minuten später) ist genügend Zeit, den beim Startpunkt eingestellten Winkel γ_{UK} am Nonius abzulesen. Der Winkel des unabgelenkten Teils des Lichtbündels γ_{OK} (obere Kante des Lichtbandes) kann auch später gemessen werden, da er sich während des gesamten Experimentes nicht bzw. nur unwesentlich ändert. Es genügt in diesem Fall eine einmalige Messung.

Der maximale Ablenkwinkel α des Lichtbündel ergibt sich aus der Differenz zwischen γ_{UK} und γ_{OK}, d.h.

$$\alpha = \gamma_{\mathrm{UK}} - \gamma_{\mathrm{OK}} \tag{11}$$

(Winkel im Bogenmaß: α/rad = (π / 180°) mal α /°).

Bei der Darstellung der Regressionsgeraden ist darauf zu achten, dass die Zeitangaben in Sekunden erfolgen.

4. Literatur

[1] Beier, W., Pliquett, F.: *Physik*. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1971, S. 172

[3] Haferkorn, H.: *Optik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1980, S.378