Jürgen Nelles

Diffusion

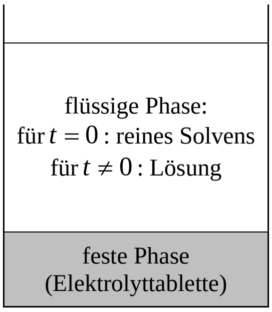
Theorie

Diffusion (lat. sich ausbreiten) ist der durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufene Materietransport in einer Mischung beliebigen Aggregatzustandes. Für die unabhängig wandernde Teilchenart *i* in einem binären System gilt das 1855 aufgestellte erste Fick´sche Gesetz:

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial z} = -D_i \ \text{grad}\ c_i \quad (i = 1, 2)\,. \tag{1}$$

Hierbei ist J_i die Diffusionsstromdichte der Teichenart *i* und D_i der temperatur- und druckabhängige Diffusionskoeffizient. Zeitlich veränderliche Konzentrationsfelder werden durch das zweite Fick´sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} = D_i \ \text{div}\ c_i\,. \tag{2}$$



Im Folgenden wird ein eindimensionaler Diffusionsprozess in einem geschlossenen System betrachtet: In einem Glasrohr befindet sich eine feste Elektrolytphase mit einer Lösungsmittelschicht der Höhe *h*. Für die weitere Behandlung des Problems wird die Konzentration in (2) durch die Orts- und Zeitfunktion $f(z,t) = c_\infty - c(z,t)$, bei der c_∞ die Sättigungskonzentration des Stoffes *i* darstellt, ersetzt:

$$\frac{\partial f(z,t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 f(z,t)}{\partial z^2} = D_i \ \text{div}\, f(z,t)\,. \tag{3}$$

Zur eindeutigen Lösung der Differentialgleichung (3) werden folgende Randbedingungen formuliert:
– die Anfangskonzentration in dem Lösungsmittel ist gegeben zu $f(z, t = 0) = c_\infty$,
– an der Stelle $z = h = 0$ gilt zu einem beliebigen Zeitpunkt *t*: $c_i(0,t) = c_\infty$,
– an der Stelle $z = h = 1$ verschwindet der Konzentrationsgradient: grad $f(h,t) = 0$.
Für kleine Diffusionszeiten ergibt sich folgende Lösung des Problems:

$$\left(1 - \frac{\overline{c_i}}{c_\infty}\right)\frac{9\pi^2}{8} = 9e^{(-\alpha D_i)} + e^{(-9\alpha D_i)}; \quad \alpha = \frac{\pi^2 t}{4h^2}\,. \tag{4}$$

Der Ausdruck (4) kann durch die Einführung der zwei Variablen β und x wie folgt vereinfacht werden:

$$\beta = 9x + x^9; \quad \beta = \left(1 - \frac{\overline{c}}{c_\infty}\right)\frac{9\pi^2}{8}, \quad x = e^{(-\alpha D_i)}\,. \tag{5}$$

Für den Diffusionskoeffitienten ergibt sich daraus:

$$D_i = -\frac{1}{\alpha}\ln x \tag{6}$$

Versuch

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wurden sechs Versuchsansätze wie folgt durchgeführt: Es wurde eine Elektrolyttablette aus ca. 1,5 g NaCl gepresst. Diese wurde in ein Glasröhrchen ($r = 0{,}625$ cm) gegeben, mit 5 mL entgastem Wasser überschichtet und bei 20 °C in einem Thermostaten vier Stunden gelagert. Danach wurden 3,5 mL der Lösung aus dem Glasröhrchen entnommen, auf 50 mL aufgefüllt und davon 10 mL potentiometrisch mit Silbernitratlösung ($c = 0{,}1$ mol/L) titriert.

Auswertung

Zur Auswertung wurden nur die drei Titrationen mit der größten Übereinstimmung herangezogen; alle relevanten Daten und Diagramme sind im Anhang festgehalten. Der jeweilige Verbrauch an Silbernitratlösung ergab sich wie folgt:

Probe	Verbrauch in mL
1	6,40
2	6,00
3	6,25
∅	6,22

Die Stoffmenge an bei der Titration verbrauchter Silbernitratlösung ist gleich der Stoffmenge an Natriumchlorid in 10 mL Titrierlösung. Es gilt:

$$n(10 \text{ mL NaCl}) = n(\text{AgNO}_3) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0{,}1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot 0{,}00622 \text{ L} = 6{,}22 \cdot 10^{-4} \text{ mol} .$$

Demnach ist in der 50 mL-Probe, somit auch in dem aus dem Glasröhrchen entnommenem Volumen, eine Stoffmenge von $n(\text{NaCL}) = 3{,}11 \cdot 10^{-3}$ mol enthalten. Die Konzentration $\bar{c}$ beträgt

$$\bar{c}(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V} = \frac{3{,}11 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0{,}0035 \text{ L}} = 0{,}8886 \frac{\text{mol}}{\text{L}} .$$

Die Sättigungskonzentration ist gegeben zu $c_\infty = 5{,}4225 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
Mit obigen Daten kann β berechnet werden:

$$\beta = \left(1 - \frac{\bar{c}}{c_\infty}\right)\frac{9\pi^2}{8} = \left(1 - \frac{0{,}886 \text{ mol/L}}{6{,}115 \text{ mol/L}}\right)\frac{9\pi^2}{8} \approx \underline{\underline{9{,}29}} .$$

Der Diffusionsweg h ergibt sich aus dem Volumen des zugegebenen Lösungsmittels:

$$V = r^2 \cdot \pi \cdot h \Rightarrow h = \frac{V}{r^2 \cdot \pi} = \frac{5 \text{ mL}}{(6{,}25 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot \pi} = 0{,}0407 \text{ m} .$$

UnterBerücksichtigung der Diffusionszeit von vier Stundeist α gegeben zu

$$\alpha = \frac{\pi^2 t}{4h^2} = \frac{\pi^2 \cdot 14400 \text{ s}}{4 \cdot (0{,}0407 \text{ m})^2} = \underline{\underline{2{,}1449 \cdot 10^7 \text{ s} \cdot \text{m}^{-2}}} .$$

Gleichung (5) wird durch ein graphisches Verfahren gelöst: Man zeichnet die Kurve $\gamma_\text{E} = x^9$ sowie die Gerade $\gamma_\text{G} = \beta - 9x$;als Schnittpunkt der Graphen ergibt sich die Lösung $x = 0{,}9575$.
Somit ist der Diffusionskoeffizient nach (6) gegeben zu:

$$D = -\frac{1}{\alpha}\ln x = -\frac{1}{2{,}1449 \cdot 10^7 \text{ s} \cdot \text{m}^{-2}} \ln 0{,}97 = \underline{\underline{2{,}025 \cdot 10^{-9} \text{m}^2\text{s}^{-1}}} .$$

Als Fehlerquellen kommen die Konvektion, durch unvorsichtiges Einfüllen des Wassers und Erschütterungen beim Transport der Glasrörchen, sowie die allgemeinenen Fehler bei einer Titration in Betracht. Eine quantitative Betrachtung der verschiedenen Fehlereinflüsse erscheint nicht sinnvoll möglich.

Werte der Titrationen

Titrationsvolumen in mL	Probe 1 U in mV	Probe 2 U in mV	Probe 3 U in mV	Titrationsvolumen in mL	Probe 1 U in mV	Probe 2 U in mV	Probe 3 U in mV
0,1	5	14	2	5,8	32	75	45
0,2	5	14	2	5,9	35	80	50
0,3	5	14	2	6,0	38	85	53
0,4	5	14	2	6,1	43	92	60
0,6	5	15	3	6,2	48	100	68
0,7	5	15	3	6,3	55	105	75
0,8	5	15	3	6,4	70	108	82
0,9	5	15	3	6,5	80	113	90
1,0	5	15	3	6,6	90	115	95
1,1	5	15	3	6,7	959	119	100
1,2	5	15	3	6,8	101	122	104
1,3	5	15	3	6,9	105	125	109
1,4	5	15	3	7,0	107	127	113
1,5	5	16	3	7,1	110	129	115
1,6	5	16	3	7,2	112	131	118
1,7	5	16	3	7,3	114	133	120
1,8	6	16	3	7,4	117	135	123
1,9	6	16	3	7,5	119	136	125
2,0	6	17	4	7,6	120	137	127
2,1	6	17	4	7,7	122	139	129
2,2	6	17	4	7,8	123	140	130
2,3	6	17	4	7,9	124	141	132
2,4	6	18	5	8,0	125	143	133
2,5	6	18	5	8,1	127	144	135
2,6	7	18	5	8,2	128	145	136
2,7	7	19	5	8,3	130	146	137
2,8	7	19	6	8,4	130	147	137
2,9	7	20	6	8,5	131	148	138
3,0	8	20	6	8,6	132	149	139
3,1	8	20	7	8,7	133	150	140
3,2	8	21	7	8,8	133	150	141
3,3	9	21	7	8,9	134	151	142
3,4	9	21	7	9,0	134	152	143
3,5	9	23	8	9,1	135	153	144
3,6	10	24	8	9,2	135	153	144
3,7	10	25	10	9,3	135	154	145
3,8	10	26	10	9,4	136	154	145
3,9	11	26	11	9,5	136	155	146
4,0	11	28	11	9,6	136	156	147
4,1	15	28	12	9,7	136	156	147
4,2	15	30	13	9,8	137	156	147
4,3	15	31	14	9,9	137	157	148
4,4	16	32	15	10,0	137	157	148
4,5	14	34	16	10,1	137	157	148
4,6	15	35	17	10,2	138	158	148
4,7	19	37	18	10,3	138	158	148
4,8	17	39	20	10,4	138	–	149
4,9	1/	41	21	10,5	138	–	148
5,0	1*	43	23	10,6	–	–	149
5,1	20	46	25	10,7	–	–	149
5,2	21	48	27	10,8	–	–	149
5,3	23	52	29	10,9	–	–	149
5,4	24	55	31	11,0	–	–	149
5,5	26	60	34				
5,6	27	63	37				
5,7	30	70	40				
5,9	35	80	50				

Wertetabelle für die Funktion x^9

x	x^9
0,9	0,3874
0,905	0,4072
0,91	0,4279
0,915	0,4496
0,92	0,4722
0,925	0,4958
0,93	0,5204
0,935	0,5461
0,94	0,5730
0,945	0,6010
0,95	0,6302
0,955	0,6607
0,96	0,6925
0,965	0,7257
0,97	0,7602
0,975	0,7962
0,98	0,8337
0,985	0,8728
0,99	0,9135
0,995	0,9559
1	1