BC - 3 - Bestimmung der Diffusionskoeffizienten nach der Schlierenmethode

Aufgabe:

1. In einer Küvette wird über eine Menge Lösung der Konzentration c_2 eine gleiche Menge Lösungsmittel (H_2O) geschichtet. Es setzt Diffusion ein, die nach längerer Zeit zum vollständigen Konzentrationsausgleich in der Küvette führt. Der Diffusionskoeffizient D des gelösten Stoffes ist zu bestimmen.

Literaturhinweise:

- ...

Grundlagen:

Die Integration des 2. *Fick*schen Diffusionsgesetzes

(BC - 3 -1): $$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2C}{dx^2}$$

bei den unten aufgeführten Randbedingungen liefert:

(BC - 3 -2): $$C = \frac{c_2}{2} \cdot \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \int_0^{\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}} e^{-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}} dx \right).$$

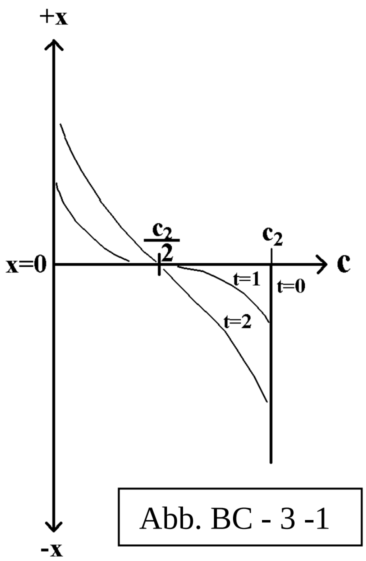

Abb. BC - 3 -1

Darin bedeutet D den Diffusionskoeffizienten, c_2 die Ausgangskonzentration der Lösung, C die aktuelle Konzentration an der Stelle x zur Zeit t. Dabei zeichnet man die Koordinate x in der Küvette von der Grenzfläche der Flüssigkeitsschichten senkrecht nach oben (siehe Abb. BC - 3 -1 und BC - 3 -3). Die Randbedingungen lauten dann für t = 0 (Beginn des eigentlichen Versuches):

$c = c_2$ für x < 0 - (untere Flüssigkeitshälfte)

$c = 0$ für x > 0 - (obere Flüssigkeitshälfte)

$c = \frac{c_2}{2}$ für x = 0 - (in der Grenzfläche)

Das Konzentrationsprofil in der Küvette zeigt Abb. BC - 3 -1 für t = 0 und zwei weitere Zeiten (willkürliche Einheiten). Wir differenzieren (siehe Gleichung (BC - 3 -2)) nach dx und erhalten eine Beziehung für den Gradienten der Konzentration $\frac{dc}{dx}$:

(BC - 3 -3):
$$\frac{dc}{dx} = -\frac{c_2}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t}} .$$

Abbildung BC - 3 -2 zeigt den in der Küvette auftretenden Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$ als Funktion vom Ort x und von der Zeit t (drei Kurven für die Zeiten 0.1, 0.25 und 1 in willkürlichen Einheiten).

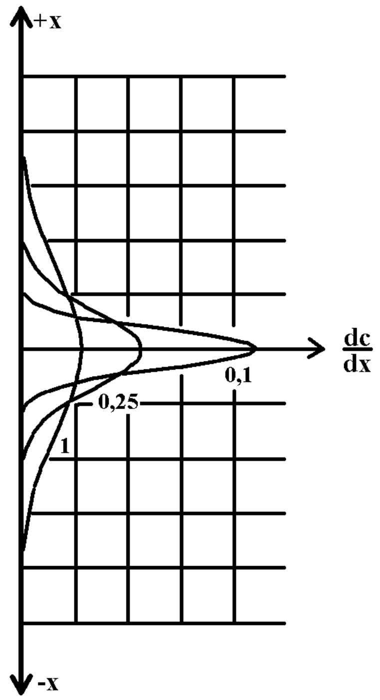

Abb. BC - 3 -2

$\frac{dc}{dx}$ ist stark zeitabhängig. Sein maximaler Wert liegt immer an der Stelle x = 0. Das ist die Lage der Grenzschicht. Bezieht man auf x = 0, so vereinfacht sich Gleichung (BC - 3 -3) erheblich $\left(e^0 = 1\right)$.

(BC - 3 -4):
$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{c_2}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} .$$

Misst man $\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}$ in Abhängigkeit von der Zeit t und trägt man graphisch t gegen $\frac{1}{\left(\frac{dc}{dx}\right)^2}$ auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Anstieg

(BC - 3 -5):
$$m = \frac{c_2{}^2}{4 \cdot \pi \cdot D}$$

man D bestimmen kann.

Über den linearen Zusammenhang zwischen Konzentration C und Brechungsindex n läßt sich der Konzentrationsgradient $\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0}$ in Abhängigkeit von der Zeit messen - unter Zuhilfenahme des Brechungsgesetzes von *Snellius*

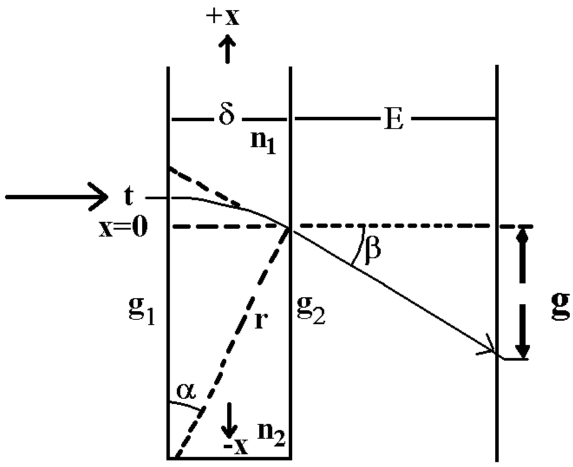

Abb. BC - 3 -3

(BC - 3 -6):
$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{n_0}{n} ,$$

welches sich für kleine Winkel zu

(BC - 3 -7):
$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{n_0}{n}$$

vereinfacht.

Abbildung BC - 3 -3 zeigt die Versuchsanordnung mit Küvette und dem Projektionsschirm im Abstand E. Die Küvette besteht aus zwei planparallelen Platten g_1 und g_2 im Abstand δ als seitlicher Begrenzung. Die Grenzfläche der mit Wasser überschichteten Lösung liegt bei x = 0, so daß in positiver x-Richtung nach oben der Brechungsindex abnimmt.
Trifft ein paralleles Lichtbündel im Bereich der Grenzfläche senkrecht auf g_1, so wird es im weiteren Verlauf in das Gebiet des größeren Brechungsindex hinein gekrümmt

(BC - 3 -8): $$\frac{1}{r} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dx}$$

mit r, dem Krümmungsradius des Lichtstrahls, und n, dem Brechungsindex des Küvetteninhalts an der Stelle x.
Die Seite g_2 der Küvette wird nicht mehr senkrecht vom Lichtstrahl getroffen, so daß zusätzliche Ablenkung β beim Austritt in die Luft (Brechungsindex n_0) auftritt.

(BC - 3 -9): $$\beta = \frac{n}{n_0} \cdot \alpha$$

Ferner gilt für α und β aus Abbildung BC - 3 -3

(BC - 3 -10): $$\alpha \approx \sin\alpha = \frac{\delta}{r},$$

(BC - 3 -11): $$\beta \approx \tan\beta = \frac{y}{E}.$$

Aus den Gleichungen (BC - 3 -8) bis (BC - 3 -11) folgt für $\frac{dn}{dx}$, welches dem Konzentrationsgradienten $\frac{dc}{dx}$ proportional ist

(BC - 3 -12): $$\frac{dn}{dx} = \frac{n_0}{\delta} \cdot \frac{y}{E}$$

δ: Dicke der Küvette
n_0: Brechungsindex der Luft
E: Entfernung Küvette - Schirm
y: Auslenkung des Lichtstrahls auf dem Schirm gegenüber dem Lot auf dem Austrittspunkt aus der Küvette zum Schirm

Die Beziehung zwischen Konzentration und Brechungsindex lautet:

(BC - 3 -13): $$c_2 = f \cdot (n_2 - n_1).$$

f: Proportionalitätsfaktor
n_1: Brechungsindex des Lösungsmittels
n_2: Brechungsindex der Lösung der Konzentration c_2

Daraus folgt für den Konzentrationsgradienten

(BC - 3 -14): $$\frac{dc}{dx} = f \cdot \frac{dn}{dx}.$$

Einsetzen von Gleichung (BC - 3 -13) und (BC - 3 -14) in (BC - 3 -4) und Ersatz von $\frac{dn}{dx}$ durch Gleichung (BC - 3 -12) gibt

(BC - 3 -15): $$\frac{y}{E} = -\frac{(n_2 - n_1) \cdot \delta}{2 \cdot n_0 \cdot \sqrt{\pi \cdot D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}.$$

Quadriert und nach t aufgelöst:

(BC - 3 -16): $$t = \frac{E^2 \cdot \delta^2 \cdot (n_2 - n_1)^2}{n_0^2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot D} \cdot \frac{1}{y^2}.$$

Aus der graphischen Darstellung bestimmt man den Anstieg der Geraden:

(BC - 3 -17): $$m = \frac{E^2 \cdot \delta^2 \cdot (n_2 - n_1)^2}{n_0^2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot D} \cdot \left(\frac{min}{cm^2}\right).$$

Daraus errechnet sich D:

(BC - 3 -18): $$D = \frac{E^2 \cdot \delta^2 \cdot (n_2 - n_1)^2}{n_0^2 \cdot 4 \cdot \pi \cdot m} \cdot \left(\frac{cm^2}{min}\right).$$

<u>Versuchsaufbau und -durchführung:</u>

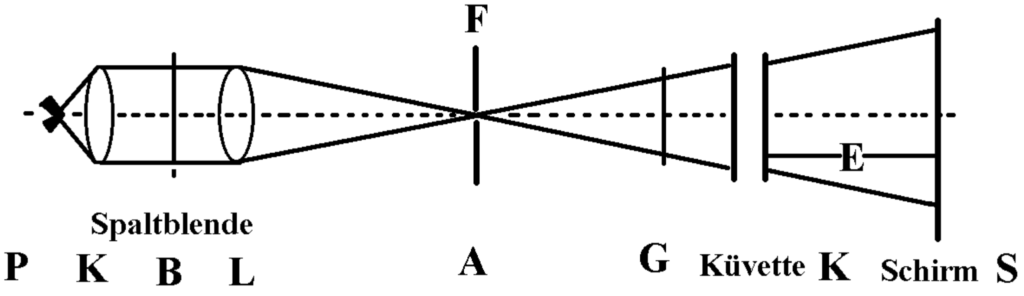

Abb. BC - 3 -4

Zunächst werden die Linsen und Blenden justiert (siehe Abbildung BC - 3 -4). Über die Bedienung der Bogenlampe P informiere man sich in der Gebrauchsanleitung. Mit dem Kondensor K erzeugt man ein paralleles Lichtbündel, in das die Spaltblende B gebracht wird. Mit der Sammellinse L wird der Spalt auf dem Schirm S abgebildet. In den Brennpunkt F bringt man eine Aperturblende A, da die Lichtquelle nicht streng punktförmig ist. Hinter die

Lochblende werden ein Gelbfilter G und die Küvette K gebracht. Der Abstand E soll etwa 70cm betragen und doppelt so groß sein wie FK. K soll senkrecht zum Lichtbündel stehen und das Spaltbild S gradlinig sein. Eine etwa auftretende Krümmung ist meist die Folge einer Dejustierung der Linse L.

Nun füllt man die Küvette K mit 50ml destilliertem Wasser und unterschichtet mit einer Pipette sehr vorsichtig das Wasser mit der gelösten Substanz. Um dabei jede vorzeitige Vermischung zu vermeiden, schließt man die Pipette oben mit Schlauch und Quetschhahn und öffnet erst, wenn sie bis auf den Küvettenboden taucht und mittels Stativ festgeklammert ist. So läßt man sie bis Versuchsende stehen. Die Grenzfläche zwischen Lösung und Wasser soll das spaltförmige Lichtbündel anfangs etwa in der Mitte schneiden. Ein Blatt Millimeterpapier bleibt von Versuchsanfang bis zum Versuchsende auf dem Schirm mit Tesaband befestigt, ohne abgenommen oder verschoben zu werden.

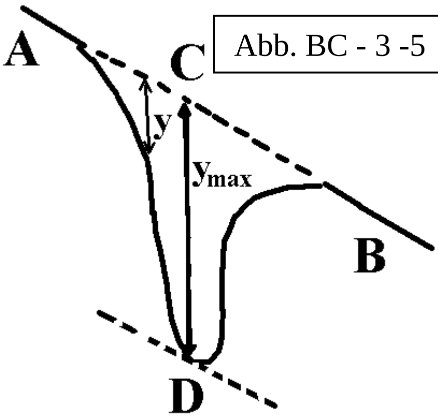

Abb. BC - 3 -5

Auf dem Schirm zeigt sich ein Bild wie in Abbildung BC - 3 -5. Man schaltet nun die Lampe zunächst alle 5 bis 10 Minuten, später nach größeren Abständen ein, notiert die Zeit und markiert jedesmal den Verlauf der Kurve am Punkt D. Jedes dritte Spaltbild ist vollständig nachzuzeichnen Den Punkt D erhält man, indem man an die Kurve parallel zu AB die Tangente legt. Man beachte, daß das Maximum der Ablenkung nicht mit dem Minimum der Kurve zusammenfallen muß! Die Messung wird spätestens abgebrochen, wenn sich die Ablekungskurve unter gleichzeitiger Verflachung bis an die Enden A und B des unabgelenkten Bildes vorgeschoben hat, das vorher oder nachher mit leerer Küvette markiert wird. Die Temperatur der Lösung ist vor und nach dem Versuch zu messen und im Protokoll zu vermerken.

Man trägt t als Funktion von $\frac{1}{y_{max}^2}$ auf und ermittelt D nach Gleichung (BC - 3 -18) aus der Steigung der erhaltenen Geraden. Die Brechungsquotienten der Lösungen sind am Platz angegeben.

<u>Literaturwerte:</u>

- D. E. Gray, American Institute of Physics Handbook, 2nd Ed., McGraw-Hill 1957; D(NaCl) bei 2 mol/l.