

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 20	Version 2022
Kurzbezeichnung: Diffusion	

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von KCl

Aufgabenstellung

Die Abbildung eines planaren Laserstrahlbündels ist nach Durchgang durch eine Küvette, in der Wasser mit einer KCl-Lösung unterschichtet wurde, 5 x in Abständen von 5 min aufzunehmen. Aus der Zeitabhängigkeit der Varianz des Gaußkurvenanteils der Abbildung ist der Diffusionskoeffizient inklusive seiner Messunsicherheit zu ermitteln.

Vorbereitungsfragen

- Informieren Sie sich über die Größenordnung und die Einheit von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten.
- Wie hängen Diffusionskoeffizienten von Ionen und Ionenbeweglichkeiten miteinander zusammen?

Grundlagen

Überschichtet man in einer Küvette die Lösung eines Stoffes mit dem reinen Lösungsmittel, dann findet ein allmählicher Konzentrationsausgleich statt.

Dieser Ausgleichsprozess folgt dem zweiten FICK'schen Gesetz

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (1),$$

durch das die zeitliche Konzentrationsänderung an einer bestimmten Stelle des betrachteten Systems auf die *Änderung* des Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c}{\partial x}$, also die zweite Ableitung der Konzentration nach dem Ort, zurückgeführt wird. Als Proportionalitätsfaktor tritt der Diffusionskoeffizient D auf. Die Beziehung (1) gilt für den (eindimensionalen) Fall, dass Konzentrationsunterschiede nur senkrecht zur ursprünglichen Kontaktfläche zwischen der Lösung und dem reinen Lösungsmittel auftreten, nicht aber parallel dazu.

Solange die Konzentration des Gelösten am Boden der Küvette im Bereich der Anfangskonzentration verbleibt bzw. am Meniskus der Flüssigkeit zu vernachlässigen ist, kann das Konzentrationsprofil mit der sogenannten Fehlerfunktion erfasst werden:

$$c = \frac{c_0}{2} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) \quad (2)$$

Einfacher kann der Konzentrationsgradient durch eine Glockenkurve beschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{A}{\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (3)$$

Lässt man nun einen Lichtstrahl durch die Küvette hindurchtreten, wird dieser in einem homogenen Medium zwar gebrochen, verlässt die Küvette aber parallel zum eintretenden Lichtstrahl. In einem inhomogenen Medium, in dem Konzentrationsgradienten auftreten, wird der Lichtstrahl jedoch durch die Lichtbrechung sukzessive in Bereiche mit unterschiedlicher Konzentration abgelenkt, und seine Richtung weicht an der Austrittsstelle in dem Maße von der an der Eintrittsstelle ab, in dem auf seinem Weg durch die Küvette ein Konzentrationsunterschied aufgetreten ist, d.h., *die Auslenkung y des Lichtstrahls ist proportional zum Konzentrationsgradienten*. Messverfahren, die auf dieser Tatsache beruhen, bezeichnet man als „schlierenoptische Verfahren“.

Somit gilt:

$$y = \frac{B}{\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (4)$$

Schließlich ist noch zu beachten, dass die Auslenkung des Lichtstrahls nicht direkt in der Küvette, sondern auf einem Projektionsschirm beobachtet wird, so dass anstelle der x-Koordinate in der Küvette eine projizierte X-Koordinate auf dem Schirm zu Verfügung steht.

Nach dem Strahlensatz gilt:

$$\frac{x}{X} = \frac{l_K}{l}$$

Daher:

$$y = \frac{B}{\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} = \frac{B}{\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2 \left(\frac{l}{l_K}\right)^2}{4D \left(\frac{l}{l_K}\right)^2 t}} = \frac{B}{\sqrt{Dt}} e^{-\frac{x^2}{4D_{app}t}} \quad (5)$$

Mit

$$D_{app} = D \left(\frac{l}{l_K}\right)^2 \quad (6)$$

Literatur

C. Czeslik, H. Seemann und R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 3. Auflage, 2009, Kap. 1.1.6

Peter W. Atkins und Julio de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie 4. vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2008

Mackenzle E. King, Robert W. Pitha, Stephen F. Sonturn, J.Chem. Educ.66(9)(1989),787-90

Durchführung

Falls noch nicht geschehen, Netzgerät des Lasers in die Steckerleiste einführen, Steckerleiste und Computer einschalten. (Passworteingabe durch einen Praktikumsmitarbeiter erforderlich!)

Anschließend ist durch Klicken auf das Icon "Diffusion-Cam" die zur Aufnahme der Bilder erforderliche Kamera zu starten. Wenn das Bild mit der Versuchsanordnung auf dem Monitor sichtbar geworden ist, dann ist das Programm einsatzbereit.

Die zur Untersuchung zu benutzende Glasküvette (30 ml) ist mit 10 ml VE-Wasser zu befüllen. Dazu ist das entsprechende Volumen mittels einer Saugkolbenpipette aus einem Becherglas zu entnehmen und in die Küvette zu pipettieren.

Aus der Vorratsflasche mit gesättigter Kaliumchlorid-Lösung sind ca. 15 ml in ein Becherglas zu füllen.

In die Injektionspritze sind aus dem Becherglas ca. 10 ml KCl-Lösung einzusaugen.

Die Spitze der Spritzenkanüle ist am Boden, in einer Ecke der mit VE-Wasser gefüllten Küvette zu platzieren und unter leichtem, gleichmäßigem Druck auf den Kolben der Injektionspritze ist die KCl-Lösung unter das Wasser "zu schichten". Anschließend ist die so mit zwei Schichten unterschiedlicher Lösungen gefüllte Küvette vorsichtig, ohne merkliche Erschütterungen in die vorgesehene Vertiefung der Halterung der Messapparatur zu stellen.

Auf dem Bildschirm wird nun das Bild mit einem Lichtstrahl sichtbar sein. Nach ca. 30 Sekunden wird der Lichtstrahl seine völlige "Ruhelage" erreicht haben, und durch Klicken auf das Icon mit der Kamera (ganz links) im Bild des Diffusion-Cam-Programms erfolgt die Aufnahme des 1. Bildes. Dieses erscheint anschließend unten in der Bilderreihe dieses Programms.

Durch erneutes Klicken, werden nun nach jeweils 5 Minuten weitere Bilder aufgenommen.

Die Speicherung der Bilder erfolgt automatisch auf diesem Computer (unter Icon Computer, dann BILDER/Eigene Bilder/ im Ordner "LifeCam-Dateien" unter der Benennung mit Datum und Uhrzeit (z.B. 2016-12-09, 09-16-35.028))

Diese Bilder sollten später sicherheitshalber bereits vor der weiteren Auswertung nach **pc-prakt (z:) \Student\ Diffusion** (Icon rechts unten auf dem Desktop) kopiert werden. Dazu werden alle ihre heute gefertigten Bilder in der Bildleiste des Diffusion-Cam-Programms markiert (mit Mauszeiger auf 1. Bild klicken, SHIFT-Taste gedrückt halten und letztes Bild anklicken, rechte Maustaste, kopieren auswählen und in den Ordner Diffusion kopiert (Ordner suchen unter **pc-prakt (z:)\Student\....** rechte Maustaste und einfügen)

Digitalisierung der Messwerte

Das Programm PLOT_DIGITIZER ist durch Anklicken des entsprechenden Buttons auf den Desktops zu starten. Im neu geöffneten Fenster ist in der oberen Menüleiste *FILE* und *Open Image File* auszuwählen und zu öffnen, oder der entsprechende Button in der darunter befindlichen Buttonleiste auszuwählen. Die erste selbstgemachte Messkurvenaufnahme (z.B. 2016-12-10, 09-16-35.028) im Ordner STUDENT, DIFFUSION ist auszuwählen und einzuladen. (Falls dieser Ordner nicht bereits unter SUCHEN IN angegeben ist, ist dieser zu suchen!)

Das neu geöffnete Fenster (Zoom 2x) lässt sich noch vergrößern, indem man in der oberen Menüleiste *Options* und *Magnification* und dann z.B. 4x auswählt und das Fenster selbst durch Positionieren des Mauszeigers auf dem Rand, oder besser der linken unteren Ecke des Fensters, rechte Maustaste gedrückt halten und ziehen bis zur gewünschten Größe erreicht ist. Nun sind in der oberen Menüleiste TOOLS und CALIBRATE PLOT (oder der 7. Button von links) anzuklicken.

Zum Setzen der 1. Kalibriermarke ist der Mauszeiger exakt in den Nullpunkt des mitfotografierten Koordinatenkreuzes zu positionieren, und durch einmaliges Klicken mit der linken Maustaste die Marke C1 zu setzen.

C2 erhält man, wenn man den Mauszeiger genau senkrecht zur C1-Marke auf das Ende der mitfotografierten Ordinatenachse positioniert (wenn die senkrechte Position erreicht ist, kommt es zum Farbwechsel des Kreuzes der C1-Markierung) und mit der linken Maustaste einmal klickt. Danach erfolgt das Setzen der C3-Kalibriermarke rechts am Ende der Abszissenachse, wenn die waagerechte Position mit der Marke C1 (auf Farbwechsel des Kreuzes der C1-Markierung achten!) erreicht ist.

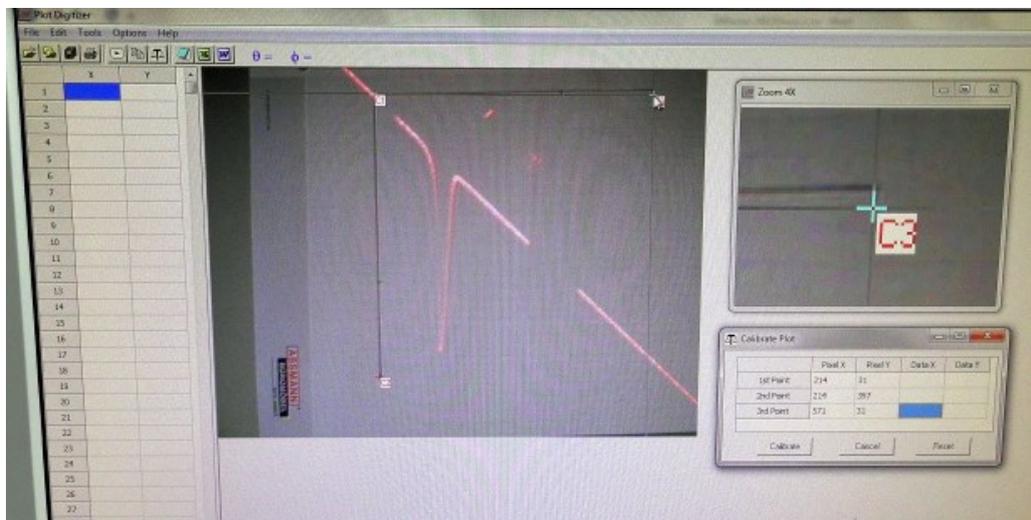


Abbildung 1: Beispiel für eine Kalibrierung

Bei nicht exaktem Setzen der Markierungen lassen sich die bereits gesetzten Marken rückgängig machen, indem man den Mauszeiger auf die zu entfernende Marke positioniert und mit der rechten Maustaste einmal geklickt wird.

Bei jedem Setzen eines Markierungspunktes wurden die Pixelparameter im Tabellenfenster sichtbar. Nun müssen für die endgültige Kalibrierung in die noch nicht ausgefüllten Zellen der Tabelle die erforderlichen Angaben eingetragen werden:

- In Zeile 1 ist in die Zellen für Data X und Data Y gleich 0,
- in Zeile 2 ist Data X = 0, und Data Y = 15,
- in Zeile 3 ist Data X = 15 und Data Y = 0 einzutragen.

Anschließend ist der Button *Calibrate* in diesem Fenster anzuklicken.

Nach dem Schließen des Tabellenfensters kann die Digitalisierung des Lichtlinienpeaks von rechts unten beginnend erfolgen. Dazu wird der Mauszeiger genau an den rechten Rand des Lichtlinienpeaks gesetzt und mit der linken Maustaste 1x geklickt. Danach den Mauszeiger etwas höher mittig auf dieser Linie positionieren und wieder 1x geklickt, bis auf dem gesamten Verlauf der Lichtlinie Markierungen gesetzt wurden und die digitalen Parameter in der linken Tabelle erschienen sind.

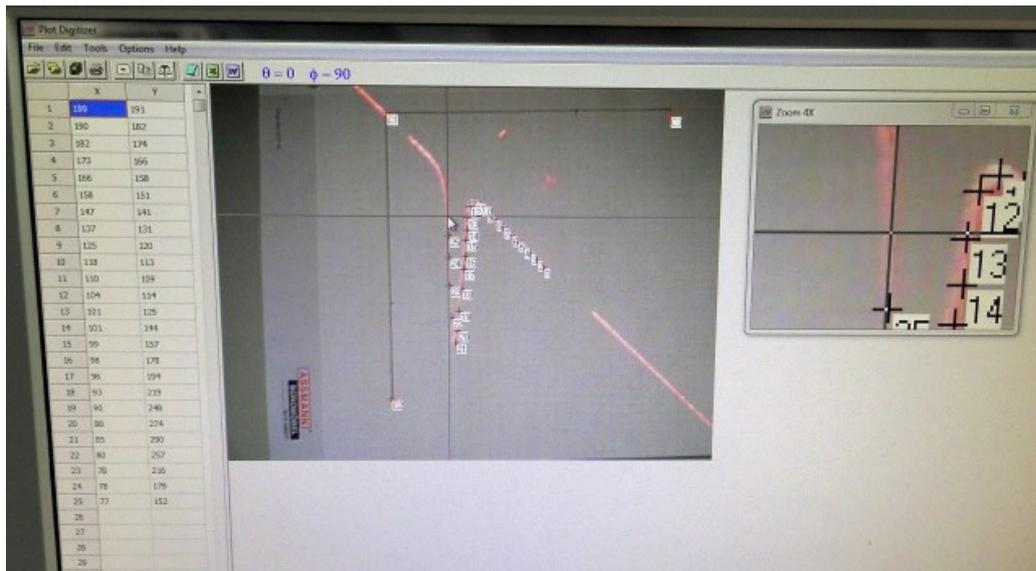


Abbildung 2: Beispiel für das Setzen der Kurvenmarker

Die so erhaltenen X- und Y-Werte werden nun als ASCII-Daten exportiert. Dies geschieht, indem in der oberen Menüleiste unter FILE *Export Data* (oder der 8. Button von links in der darunter befindlichen Buttonleiste) angeklickt wird. Im neuen Fenster ist der *Nein*-Button auszuwählen und die Datei zu benennen. Der Dateiname bestehend aus der Zahlenfolge des **Datums** (ohne Punkte!) und „v“ (vormittags) und der fortlaufenden Nummer des digitalisierten Bildes (z.B. 220116v1, v2, usw.).

Als Verzeichnis sollte „Diffusion“ lesbar sein, falls nicht, ist dieses durch Anklicken unter **pc-prakt (z): \Student\Diffusion** zu suchen.

Vorauswertung der digitalisierten Bilder

Das auf dem Desktop des Computers befindliche Auswerteprogramm „Diffusion-Auswerter“ ist zu starten. Im neu geöffneten Fenster ist auf „Inhalte aktivieren“ zu klicken, die Gruppennummer einzutragen und auf „Filename“ zu klicken. Erscheint im gelben Feld der richtige Dateiname, dann auf „Daten“ klicken. Nach dem Erscheinen der Daten in einer neu erstellten Abbildung, sind geschätzte Startwerte in die Zellen der Tabelle einzugeben:

- Für OA (Ordinatenabschnitt) ist ein Wert größer 0,
- bei Anstieg ein Wert unter 1,
- für die Fläche einen Wert zwischen 5 und 10
- bei Max-Lage ist der Zahlenwert der X-Achse, bei dem der höchste Y-Wert auftritt,
- bei Peakbreite ist der Zahlenwert bei halber Höhe einzugeben.

Anschließend ist auf den Button „Test“ zu betätigen. Folgt die jetzt in der Abbildung eingezeichnete Kurve dem Verlauf der Messwerte, kann die Regression ausgeführt werden. Nach erfolgter Berechnung erscheinen nun diese Ergebnisse einschließlich der Fehlerangaben in der Tabelle.

In völlig gleicher Weise werden alle Bilder auf dem jeweils nächsten Tabellenblatt des Auswerteprogramms ausgewertet. Auf dem letzten Tabellenblatt „Auswertung“ erscheinen dann die Ergebnisse aller ausgewerteten Bilder.

Hinweise zur Auswertung

Die Gleichung (5), die eine Gaußkurve beschreibt, bildet die Grundlage der Auswertung.

Da das im Experiment genutzte Laserlichtbündel ohnehin nicht exakt senkrecht zum Konzentrationsgradienten eingestrahlt werden könnte, lässt man es ungefähr im Winkel von 45° zum Küvettenboden einfallen, und erhält daher im Experiment eine Gaußkurve mit „schiefer“ Grundlinie. Diese wird in der Vorauswertung an die Funktion

$$y = \frac{S}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2} + (a + bX)}$$

angepasst.

Ein einfacher Koeffizientenvergleich zeigt, dass die Auftragung von σ^2 über t eine Gerade ergibt:

$$\sigma^2 = 2D_{\text{app}}t$$

Die lineare Regression der in der Vorauswertung ermittelten σ^2 über t ermöglicht also die Bestimmung von D_{app} inkl. Messunsicherheit, woraus mit Hilfe von Gleichung (6) der gesuchte Diffusionskoeffizient inkl. Messunsicherheit berechnet werden kann.

Nachbereitungsfrage

- Es ist mit Hilfe des Stokes'schen Gesetzes der Teilchenradius auszurechnen:

Der Diffusionskoeffizient ist definiert mit.

$$D = \mu k_B T \quad (7)$$

Wenn man nun die Beweglichkeit der Teilchen μ mit dem Gesetz von Stokes verbindet:

$$\mu = \frac{v}{F_R} = \frac{v}{6\pi\eta r v} = \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (8),$$

kann dieses in Gleichung (7) eingesetzt werden:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (9)$$

Die dynamische Viskosität von Wasser $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ ist Temperatur abhängig, sollte aber zwischen 0.9 – 2 cP liegen (Literaturwerte passend zur gemessenen Temperatur sind im Internet zu finden).

- Dieser Radius ist zu diskutieren (inkl. Vergleich mit Literaturwerten).

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung
c	Konzentration
t	Zeit
D	Diffusionskoeffizient
erf()	Errorfunction
A,B	unbestimmte Integrationskonstanten
x	x-Koordinate in der Küvette
X	x-Koordinate auf dem Projektionsschirm
D_{app}	apparenter Diffusionskoeffizient
l	Abstand zwischen Laser und Projektions- schirm
l_k	Abstand zwischen Laser und Küvette
S	Fläche der projizierten Gaußkurve
a,b	Parameter der "schiefen Grundlinien- gerade" der projizierten Gaußkurve
σ^2	Varianz der projizierten Gaußkurve
μ	Beweglichkeit der Teilchen
k_B	Boltzmannkonstanze
T	Absolute Temperatur
v	Geschwindigkeit der Teilchen
F_R	Reibungskraft auf die Teilchen
η	Dynamische Viskosität der Flüssigkeit
r	Radius der Teilchen

Datenblatt: Kontaktwinkel**Gruppe:.....****Datum:.....**

Länge Laser bis Küvette cm
--------------------------------	----------

Länge Laser bis Schirm cm
-------------------------------	----------

Temperatur des Lösungsmittels ° C
--------------------------------------	-----------

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen, das Formular danach per E-Mail an die eigene Adresse gesendet und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....