



Diffusion von Gasen

Ziel des Versuchs

Es ist die Druckabhängigkeit der Diffusionskonstanten D von NO_2 in Luft experimentell zu ermitteln.

Unter Benutzung der Zusammenhänge der kinetischen Gastheorie sind daraus die freie Weglänge, der Stoßquerschnitt $\sigma = \pi (r_1 + r_2)^2$ und damit der Moleküldurchmesser zu ermitteln.

Vorausgesetzte Kenntnisse

Thermodynamisches Gleichgewicht, chemisches Potential

Diffusion, Ficksche Gesetze, Lambert-Beersches Gesetz

Theoretische Grundlagen

Herleitung des 1. Fickschen Gesetzes

Im thermodynamischen Gleichgewicht eines aus mehreren Komponenten bestehenden Systems sind die chemischen Potentiale aller Komponenten (in jeder Phase) gleich. Gleichheit der chemischen Potentiale bedeutet wegen

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \quad (1)$$

dass im Gleichgewicht der Stoff i überall die gleiche Aktivität a_i hat. Wir betrachten jetzt Nichtgleichgewichtszustände, bei denen das chemische Potential vom Ort abhängt. Zur Vereinfachung nehmen wir die Abhängigkeit von nur einer Raumkoordinate an:

$$\mu_i = \mu_i(x)$$

Um bei $p = \text{const.}$ und $T = \text{const.}$ ein Mol der Substanz vom Ort x zum Ort $x + dx$ zu transportieren, muss die molare Arbeit

$$dw = \mu(x + dx) - \mu(x) \quad (2)$$

geleistet werden. Nach Entwicklung von $\mu(x + dx)$ in eine Taylorreihe

$$\mu(x + dx) = \mu(x) + \left(\frac{d\mu}{dx}\right) \cdot dx + \dots \quad (3)$$

ergibt sich für die differentielle molare Arbeit

$$dw = \left(\frac{d\mu}{dx}\right) \cdot dx \quad (4)$$

In der Mechanik ist die Arbeit, die gegen eine in x -Richtung wirkende Kraft F_x zu leisten ist

$$dw = -F_x \cdot dx \quad (5)$$

Ein Vergleich von (4) und (5) ergibt für die „thermodynamische Kraft“, die den Unterschied des chemischen Potentials auszugleichen versucht, folgenden Ausdruck:

$$F_x = - \left(\frac{d\mu}{dx} \right)_{p,T} \quad (6)$$

Mit Gleichung (1) ergibt sich

$$F_x = -RT \left(\frac{d \ln a}{dx} \right)_{p,T} \quad (7)$$

Bei idealen Systemen kann die Aktivität durch die Konzentration ersetzt werden:

$$F_x = -RT \cdot \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{p,T} \quad (7a)$$

Die thermodynamische Kraft treibt also die Teilchen i. a. in Richtung kleiner Konzentrationen (F_x ist positiv, wenn $\frac{dc}{dx} < 0$ ist). Da die Teilchen dabei mit anderen Teilchen zusammenstoßen und abgebremst werden, stellt sich im stationären Zustand eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit u ein, die zur thermodynamischen Kraft F_x proportional ist. Wird für die Proportionalitätskonstante (ohne Einschränkung der Allgemeinheit) D/RT gesetzt, ergibt sich für die Wanderungsgeschwindigkeit

$$u = \frac{D}{RT} \cdot F_x \quad \text{bzw. mit Gl. (7a)} \quad (8)$$

$$u = -D \cdot \frac{1}{c} \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{p,T} \quad (9)$$

Die Konstante D ist der „Diffusionskoeffizient“. Aus der Diffusionsgeschwindigkeit u kann die Stoffmenge dn berechnet werden, die in der Zeiteinheit dt eine Fläche A senkrecht zur Diffusionsrichtung durchquert:

$$\frac{dn}{dt} = c \cdot u \cdot A \quad (10)$$

woraus mit Gl. (9) die übliche Form des 1. Fickschen Gesetzes erhalten wird:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \cdot \left(\frac{dc}{dx} \right)_{p,T} \quad (11)$$

2. Ficksches Gesetz

Das 1. Ficksche Gesetz kann besonders einfach zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D herangezogen werden, wenn ein zeitlich **konstanter** Konzentrationsgradient (dc/dx) aufrechterhalten werden kann (stationäre Diffusion).

Im vorliegenden Versuch hängt die Konzentration jedoch von der Zeit und vom Ort ab (nichtstationäre Diffusion). Die zeitliche Änderung der Molekülkonzentration in einer Schicht zwischen den Koordinaten x und $x + dx$ ergibt sich nach Gl. (11) aus der Differenz der je Zeiteinheit hinein- und herausdiffundierenden Moleküle:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D \cdot A \cdot \left[\frac{\partial c(x)}{\partial x} - \frac{\partial c(x + dx)}{\partial x} \right] \quad (12)$$

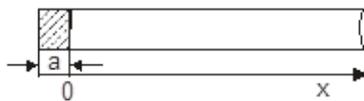
Unter Verwendung einer Reihenentwicklung analog zu Gl. (3) und der Beziehung $dn = c \cdot A \cdot dx$ ergibt sich daraus das 2. Ficksche Gesetz, die „Diffusionsgleichung“ für die eindimensionale nichtstationäre Diffusion:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (13)$$

Die Diffusionsgleichung ist eine partielle Differentialgleichung 2. Ordnung, deren Lösungen von den Anfangs- und Randbedingungen abhängen. Für den einfachen Fall, dass sich ein Stoff zur Zeit $t = 0$ in einer sehr dünnen Schicht an der Stelle $x = 0$ befindet und seine Konzentration sonst überall verschwindet, ergibt sich für die Zeit- und Ortsabhängigkeit der Konzentration, wie durch Einsetzen in Gl. (13) verifiziert werden kann:

$$c(t, x) = \frac{d_0}{\sqrt{\pi \cdot t \cdot D}} \cdot \exp \left[-\frac{x^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] \quad (14)$$

mit $d_0 = \text{Stoffmenge/Flächeninhalt}$, d_0 ist also die anfängliche Flächendichte in der Ebene $x = 0$.



Diffusionskoeffizient

An einem festen Beobachtungsort x steigt nach Gl. (14) die Konzentration im Laufe der Zeit an und fällt nach Durchlaufen eines breiten Maximums wieder langsam ab. Die Zeit, zu der am Beobachtungsort x die maximale Konzentration gemessen wird, folgt der wichtigen Beziehung

$$x^2 = 2 \cdot D \cdot t_{max} \quad (15)$$

Umgekehrt kann man sagen, dass nach Ablauf einer Zeit t_{max} die „Diffusionsfront“ (das ist das Maximum der Konzentration des diffundierenden Stoffes) um die Strecke

$$x = \sqrt{2 \cdot D \cdot t_{max}} \quad \text{fortgeschritten ist („Wurzel-t-Gesetz“)}. \quad (16)$$

Das Konzept der thermodynamischen Kraft ist hilfreich bei der Ableitung von Ausdrücken für den Diffusionskoeffizienten.

In Flüssigkeiten der Viskosität η wirkt auf ein Mol bewegte Moleküle mit der Geschwindigkeit u (oder wie bei der Brown'schen Bewegung, makroskopische Teilchen) vom Radius r eine Reibungskraft (Stokes):

$$F_R = 6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot u \cdot N_A \quad (17)$$

die im stationären Zustand gleich der thermodynamischen Kraft F_x ist. Mit Gl. (8) ergibt sich aus $F_R = F_x$ sofort die wichtige Beziehung von Einstein und Smoluchowski für den Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten:

$$D = \frac{R \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (18)$$

Für den Diffusionskoeffizienten D in Gasen gilt folgender einfacher Zusammenhang zwischen der mittleren freien Weglänge λ zwischen zwei Stößen der Moleküle und ihrer mittleren Geschwindigkeit \bar{v} :

$$D = \frac{1}{3} \cdot \bar{v} \cdot \lambda \quad (19)$$

Dieser Diffusionskoeffizient beschreibt die Selbstdiffusion von Gasmolekülen im gleichen Gas. Bei der (hier vorliegenden) Diffusion eines Gases in einem anderen ist zu berücksichtigen, dass jedes Gas eine andere mittlere Geschwindigkeit \bar{v}_i hat, die aus dem Gleichverteilungssatz berechnet werden kann:

$$\frac{1}{2} \cdot M_i \cdot \overline{v_i^2} = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T \quad \text{Der Diffusionskoeffizient wird dann} \quad (20)$$

$$D_{12} = \frac{1}{3} \sqrt{\overline{(v_1^2 + v_2^2)}} \cdot \lambda_{12} \quad (21)$$

wobei die freie Weglänge λ_{12} aus den Konzentrationen c_i und Molekülradien r_i berechnet werden kann (siehe Stoßtheorie im Abschnitt Kinetik):

$$\lambda_{12} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot N_A \cdot (c_1 + c_2) \cdot (r_1 + r_2)^2} \quad (22)$$

Nach der Zustandsgleichung idealer Gase gilt

$$p_{ges} = R \cdot T \cdot (c_1 + c_2) \quad (23)$$

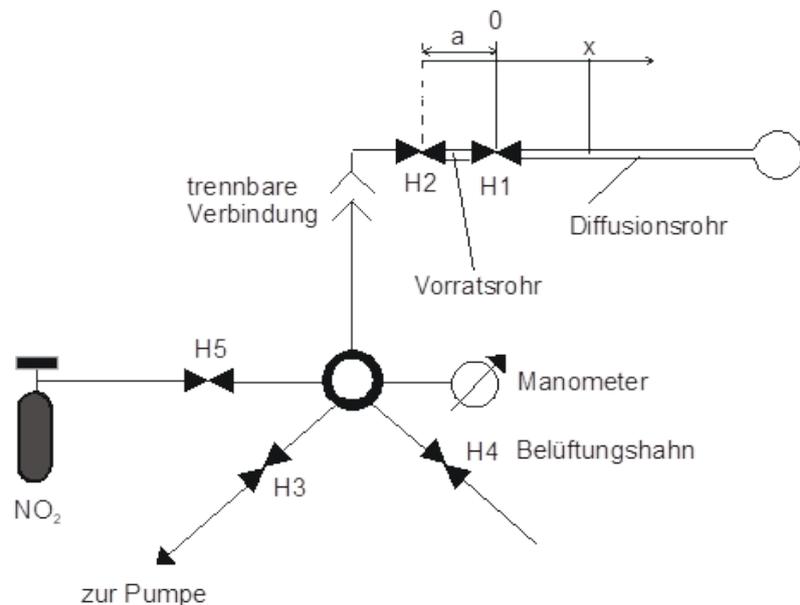
sodass für den Diffusionskoeffizienten gilt:

$$D_{12} = \frac{\sqrt{((RT)^3 \cdot (1/M_1 + 1/M_2))}}{\sqrt{6} \cdot \pi \cdot (r_1 + r_2)^2 \cdot p_{ges} \cdot N_A} \quad (24)$$

Der Diffusionskoeffizient von Gasen ist dem Druck umgekehrt proportional. Aus D_{12} kann der Stoßquerschnitt $\sigma_{12} = \pi \cdot (r_1 + r_2)^2$ bestimmt werden. Damit ist eine Abschätzung der Molekülgröße aus einfachen Diffusionsmessungen möglich.

Messprinzip

Im vorliegenden Versuch befindet sich zu Beginn NO_2 in einem kurzen Rohrstück der Länge a (siehe Abbildung). Nach Öffnen des Hahnes H1 diffundiert das Gas in das eigentliche (mit Luft unter dem gleichen Druck gefüllte) Glasrohr. Der Konzentrationsverlauf kann aus der Lösung Gl. (14) berechnet werden, indem über die Länge des NO_2 -Vorratsrohres integriert wird:



$$c(t, x) = \frac{d_0}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \int_0^a \exp\left[-\frac{(x+s)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right] ds \quad (25)$$

Gl. (23) wird zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten D aus experimentellen Konzentrations-Zeit-Kurven (für einen festen Messort x_m) verwendet.

An der Position x_m des Diffusionsrohres ist eine Lichtschranke angebracht, deren Licht ($\lambda = 480 \text{ nm}$) von NO_2 absorbiert wird. Die Intensität des durchgehenden Lichtes wird gemessen und gespeichert, sie hängt von der NO_2 -Konzentration wie folgt ab:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot d \cdot c_{\text{NO}_2}} \quad (\text{Lambert- Beersches Gesetz}) \quad (26)$$

(wobei I_0 die Anfangsintensität bei Abwesenheit von NO_2 , der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient und d die Dicke der durchstrahlten Schicht ist.

Aus dem abgespeicherten Intensitätsverlauf $I(t)$ wird mittels Tabellenkalkulation die zur NO_2 -Konzentration proportionale Absorbanz

$$A(t) = \lg\left(\frac{I_0}{I(t)}\right) = \varepsilon \cdot d \cdot c_{\text{NO}_2}(t) \quad (27)$$

berechnet.



Der Diffusionskoeffizient D wird durch nichtlineare Regression ermittelt (z.B. ORIGIN, Fitfunktion „diffus3“ oder MATHCAD, „diffus“).

Durchführung

1.) Füllen des Diffusionsrohres mit Luft

Zu Beginn des Versuches wird das Diffusionsrohr vorsichtig aus der Apparatur ausgebaut und an die Dosiervorrichtung angeschlossen.

Zunächst wird das gesamte Rohr evakuiert ($p < 1$ mbar) und nach Schließen von Hahn 3 zur Pumpe vorsichtig auf den gewünschten Arbeitsdruck (siehe Aufgaben) mit Luft gefüllt (Belüftungshahn H4).

Hahn 1 am Diffusionsrohr wird geschlossen, der Rest der Apparatur wird wieder evakuiert.

2.) Füllen des Vorratsrohres mit $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$

Nach Schließen von Hahn 3 zur Pumpe wird vorsichtig $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ auf exakt den gleichen Druck eingelassen, der im Diffusionsrohr eingestellt ist. Hahn 2 und das $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Dosierventil werden geschlossen, der Rest der Apparatur wird einige Minuten lang evakuiert (wichtig, da NO_2 Manometer und Schlauchmaterial angreift und in merklichen Mengen in den Plastikteilen absorbiert ist).

3.) Einbau des Diffusionsrohres in die Messapparatur

Die Dosiereinrichtung wird belüftet (Hahn 4), das Diffusionsrohr wird abgenommen und mit größter Vorsicht in die Apparatur eingebaut. Der Abstand x_m von H1 zur Lichtschranke ist beim Einbau zu messen.

Nach Einbau des Diffusionsrohres (aber vor dem Öffnen des Hahnes 1!) ist die Intensität I_0 zu notieren.

4.) Messung der Konzentrations-Zeit-Kurven

Rechnereinstellung: Messdatei: mess.exe im Verzeichnis: C:\PRAKT\DIFFUS
Allgemeine Multimetermessung
Dateiname eingeben
Messpunktintervall: 20 s
Messdauer: 1000 s

Hahn 1 am Diffusionsrohr wird rasch (aber vorsichtig) geöffnet (etwa 2 Umdrehungen), gleichzeitig wird das Messprogramm am Rechner gestartet. Es wird der Photostrom als Funktion der Zeit gemessen. Der Versuch kann abgebrochen werden, wenn die Intensität nach Durchlaufen eines Minimums wieder ansteigt.



Auswertung

Die Messdatei wird in ORIGIN importiert, ein Plot der Absorbanz als Funktion der Zeit wird erstellt. Die Diffusionskonstante D wird durch eine nichtlineare Regression mit dem ORIGIN-Programm "diffus3" oder dem Mathcad-Programm "diffus" ermittelt. Dazu müssen die Längen a und x_m (in cm) in das Regressionsprogramm eingeschrieben werden. Das Programm berechnet die Diffusionskonstante D (Einheit $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) und den Vorfaktor d_o in Gl. (23) so, dass die Fehlerquadratsumme zwischen den Messwerten und der theoretischen Abhängigkeit (Gl. (23)) minimal wird. Dazu müssen allerdings Startwerte für D und den Vorfaktor d_o eingegeben werden, die in der Größenordnung der wahren Werte liegen. Ein Schätzwert für D kann aus der Gleichung (15) gewonnen werden. Für den eigentlich uninteressanten Vorfaktor d_o ist ein beliebiger Startwert zwischen 1 und 20 brauchbar.

Aufgaben

- 1) Messung der Konzentrations-Zeit-Kurven bei 5 verschiedenen Arbeitsdrücken im Bereich 100 bis 600 mbar.
- 2) Bestimmung des Diffusionskoeffizienten D_{12} als Funktion des Druckes. Daraus ist durch eine Ausgleichrechnung der Stoßquerschnitt σ_{12} für NO_2 in Luft zu bestimmen. Verwenden Sie dazu den linearen Zusammenhang zwischen D_{12} und $1/p$ entsprechend Gl. (22).
- 3) Berechnen Sie aus dem Stoßquerschnitt die mittlere freie Weglänge für folgende Drücke: 10^{-6} mbar, 1 mbar, 100 mbar, 1000 mbar.

4) Berechnung des mittleren Molekülradius
$$\bar{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\sigma_{12}}{\pi}} \quad (28)$$

- 5) Berechnen Sie für die angegebenen Drücke die Zeiten, die für das Fortschreiten der Diffusionsfront um $x = 1$ m erforderlich sind (Gl. 16).

Welche Zeit benötigt ein Molekül für die gleiche Strecke, wenn keine Stöße stattfinden ($T = 300$ K)?

Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse!

Sicherheitshinweise zur Bedienung der Befüll-Apparatur $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$

Schutzbrille aufsetzen! Vor der Nutzung der Apparatur unbedingt die Bedienungshinweise gründlich lesen und beachten!

NO_2 ist sehr giftig und wird in geringen Konzentrationen kaum wahrgenommen. Eingeatmetes Stickstoffdioxid löst Kopfschmerzen und Schwindel aus. Höhere Konzentrationen können **Atemnot und Lungenödeme auslösen**. Wird Stickstoffdioxid in Konzentrationen von **40–100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ über längere Zeit** eingeatmet, kommt es zu gesundheitlichen Schäden.^[WHO] Nitrose Gase haben einen charakteristischen stechenden Geruch und können mit Verzögerung von mehr als 24 Stunden (Latenzzeit) nach dem Einatmen noch zu einem Lungenödem führen.

Bei Männern kann zudem Impotenz bei häufigerem Einatmen als Spätfolge eintreten.