

SEMINARARBEIT

Rahmenthema des Wissenschaftspropädeutischen Seminars:

Daniel Düsentrieb

Leitfach: *Physik*

Thema der Arbeit:

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach der Schlierenmethode von Otto Wiener

Verfasser/in:
Daphne Benedikt

Kursleiter/in:
Dr. Ludwig Sigl

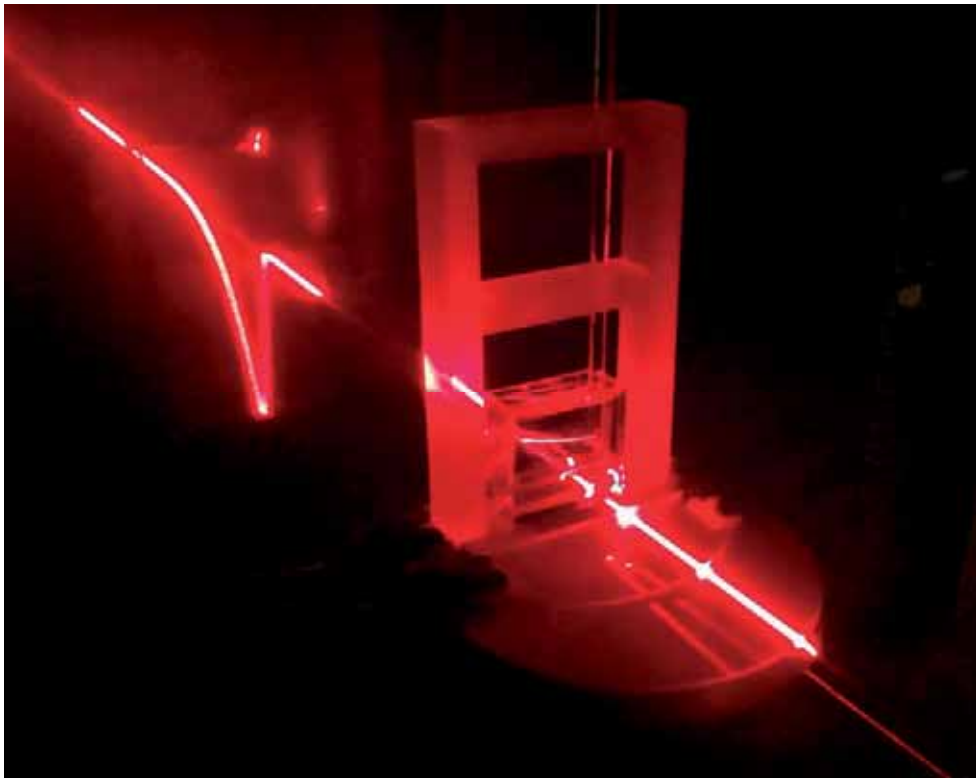
Abgabetermin: 05. November 2019

Bewertung	Note	Notenstufe in Worten	Punkte		Punkte
schriftliche Arbeit				x 3	
Abschlusspräsentation				x 1	
Summe:					
Gesamtleistung nach § 61 (7) GSO = Summe : 2 (gerundet)					

Datum und Unterschrift der Kursleiterin bzw. des Kursleiters

Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach der Schlierenmethode von Otto Wiener

Daphne Benedikt



Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

1. Hinführung	4
2. Physikalische Grundlagen der Diffusion	5
2.1 Brownsche Bewegung	5
2.2 Entropie	6
2.3 Erstes Ficksches Gesetz	7
2.4 Herleitung des zweiten Fickschen Gesetzes	8
2.5 Das Snelliussche Brechungsgesetz	8
2.6 Diffusionskoeffizient	10
3. Schlierenmethode nach Otto Wiener	11
3.1 Gekrümmte Lichtstrahlen - das Huygensche Prinzip	11
3.2 Historischer Versuch	13
3.3 Mathematische Betrachtungen	15
4. Herleitung der Formel zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	16
5. Abbe-Refraktometer	19
5.1 Funktionsweise	20
5.2 Aufbau	20
6. Versuch	21
6.1 Anordnung	21
6.2 Durchführung	22
7. Messung und Ergebnisse	24
7.1 NaCl-Lösungen	24
7.2 Glycerin	28
7.3 Wärmediffusion in Wasser	29
8. Untersuchung des Diffusionskoeffizienten auf Konzentrationsabhängigkeit	30

9. Fehlerabschätzung.....	31
10. Vergleich mit Literaturwerten.....	33
11. Fazit.....	35
12. Literatur, Einzelnachweise und Bildquellen	36

1. Hinführung

Sie sind bestimmt schon einmal an einem heißen, sonnigen Tag eine Straße entlanggegangen und haben die dunklen, spiegelnden Flächen in der Ferne bemerkt, die wie Pfützen aussehen. Solche Luftspiegelungen sind eine Form der Fata Morgana, wie sie in westlichen Breiten vorkommt. Die Ursache für das Phänomen ist die dunkle Farbe des Asphalts, durch welche die bodennahe Luft aufgeheizt wird. Lichtstrahlen, die aus darüber liegenden, kälteren Luftschichten unter flachem Winkel auftreffen, werden von der heißen Luft weggebrochen und der Beobachter kann Spiegelungen der umliegenden Gegenstände, Häuser und Autos am Boden erkennen.

Dies ist nur eines der zahlreichen Beispiele, wie uns gekrümmte Lichtstrahlen im Alltag begegnen können. Eine weitere faszinierende Auswirkung, die Otto Wiener in seiner 1893 veröffentlichten Arbeit zur Diffusion und Wärmeleitung¹ nennt, ist der klar umrissene Sonnenrand. Obwohl die Sonne ein Gasball mit von außen nach innen kontinuierlich zunehmender Dichte ist, können wir eine scharfe Umrandung erkennen, als ob eine Grenze zwischen einem flüssigen Sonnenkörper und einer gasförmigen Atmosphäre bestünde.

Diese Krümmung von Lichtstrahlen, die durch ein Medium veränderlicher körperlicher und optischer Dichte fallen, dient Wiener als Mittel zur Untersuchung von Diffusionsprozessen.

¹ O. Wiener (1855): Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwerthung derselben zur Untersuchung von Diffusion und Wärmeleitung

Diffusion ist ein passiv ablaufender physikalischer Prozess, welcher zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden führt und in der Biologie viele praktische Anwendungen, wie beispielsweise bei der Aufnahme von Nährstoffen durch die Wurzeln von Pflanzen oder beim Austausch von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid in der menschlichen Lunge besitzt.

Zahlreiche namhafte Forscher widmeten sich in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts der Erforschung des Phänomens, doch Otto Wiener gelang als Erstem die Entwicklung eines optischen Verfahrens zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, die sogenannte Schlierenmethode. Der Diffusionskoeffizient ist ein Diffusionsparameter, welcher jedem System zweier Diffusionspartner zu eigen ist.

Die vorliegende Arbeit behandelt die mathematischen und physikalischen Grundlagen dieses Verfahrens und die Durchführung desselbigen am Beispiel der Hydrodiffusion von verschiedenen konzentrierten Kochsalzlösungen und Glycerin.

2. Physikalische Grundlagen der Diffusion

2.1 Brownsche Bewegung

„Brown did not discover Brownian motion“²

Tatsächlich wurde die Brownsche Bewegung, oder auch Brownsche Molekularbewegung, bereits um 1590 von namhaften Forschern wie Leeuwenhoek, Buffon und Spallanzani als scheinbar chaotische Zitterbewegung kleinster gelöster Teilchen unter dem Mikroskop beobachtet.³

Doch erst mehr als 300 Jahre später untersuchte der englische Botaniker Robert Brown das Phänomen anhand von in Wasser gelösten Pollenkörnern genauer. Er interpretierte die Bewegung zunächst als den Pollen innewohnende Lebenskraft⁴.

² E. Nelson (1967), S. 5.

³ Vgl. R. Bessenrodt (1977), S.7.

⁴ Vgl. R. Brown (1905), S. 164.

In Wahrheit ist die Brownsche Bewegung die thermische Bewegung von Flüssigkeitsmolekülen, die zu Stößen mit schwereren suspendierten Teilchen führen, welche als Zitterbewegungen unter dem Mikroskop beobachtet werden können.

Die quantitative Beschreibung des Phänomens gelang Anfang des 20. Jahrhunderts fast zeitgleich und unabhängig voneinander Albert Einstein⁵ und Marian von Smoluchowski⁶:

$$\overline{x^2} = \frac{k_B T}{3r\pi\eta} t \quad (1)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, r der Radius der Teilchen und η die Viskosität des Lösungsmittels. $\overline{x^2}$ steht für das mittlere Verschiebungsquadrat des Teilchens entlang einer Raumachse.

Die Brownsche Bewegung gilt als Ursache für Diffusionsprozesse.

2.2 Entropie

Die Entropie ist eine thermodynamische Grundgröße, welche die Verlaufsrichtung eines Wärmeprozesses kennzeichnet. Die Entropie eines Systems nimmt bei Wärme- oder Energiezufuhr zu oder kann sich durch systeminterne Prozesse erhöhen. Entropie kann anschaulich als das „Maß der Unordnung“ eines Systems beschrieben werden. So nimmt beim Schmelzen von Eis die Entropie zu, da der „ordentliche“ Gitterzustand in einen „ungeordneten“ Zustand übergeht. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik kann die Entropie eines geschlossenen Systems nicht abnehmen, sondern nur durch interne Prozesse zunehmen. Daraus folgt, dass sich im statistischen Mittel ein sich selbst überlassenes System dem Zustand mit der höchsten Entropie annähert. Unwissenschaftlich ausgedrückt: „Jedes System strebt das höchstmögliche Maß an Unordnung an“. Da Systeme, in denen die Teilchen regellos über das gesamte Volumen verteilt sind, eine höhere Entropie besitzen als Systeme, in welchen sich die Teilchen bevorzugt in bestimmten Gebieten befinden, stellt die Entropie eine weitere Grundlage der Diffusion dar.⁷

⁵ Vgl. A. Einstein (1905), S.559.

⁶ Vgl. M. Smoluchowski (1906), S. 772.

⁷ Vgl. <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/7005> [Stand 01.11.2019]

2.3 Erstes Ficksches Gesetz

Als Adolf Fick 1855 die nach ihm benannten Gesetze postulierte, war ihm die Brownsche Molekularbewegung als Ursache der Diffusion nicht bekannt. Stattdessen leitete er die folgenden Beziehungen in Analogie zu den Fourierschen Gesetzen der Wärmeleitung ab.⁸

Das erste Ficksche Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der Teilchenstromdichte J und dem Konzentrationsgradienten $\frac{\partial c}{\partial x}$ her. Im eindimensionalen Fall gilt für den Transport einer extensiven Größe E entlang des Gradienten der zugehörigen intensiven Größe I das Gesetz der formalen Struktur⁹:

$$\dot{E} = \frac{\partial E}{\partial t} \propto A \frac{\partial I}{\partial x} \quad (2)$$

Dabei bezeichnet A die Querschnittsfläche, durch welche der Transport stattfindet. Fick betrachtete nun ein Gefäß mit Salzlösung, welche in jeder horizontalen Elementarschicht eine konstante Konzentration aufweist.¹⁰ Wenn auf der Höhe x die Konzentration c und in einer benachbarten Ebene $x + \delta x$ die Konzentration $c - \delta c$ vorliegt, so besteht zwischen diesen beiden Ebenen das Konzentrationsgefälle $-\frac{\partial c}{\partial x}$. Für den Transport einer Stoffmenge N , die in der Zeit t den Querschnitt A durchwandert, gilt somit in Analogie zu Gleichung (2):

$$\frac{\partial N}{\partial t} = -A \cdot D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

Die Proportionalitätskonstante D ist der Diffusionskoeffizient, der ein Maß für die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses darstellt und dessen Bedeutung in 2.6 genauer erläutert wird. Für die Teilchenstromdichte J , welche als Stoffmengenänderung $\frac{\partial N}{\partial t}$ pro Fläche definiert ist, muss somit das erste Ficksche Gesetz gelten:

$$J = \frac{1}{A} \frac{\partial N}{\partial t} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

⁸ Vgl. A. Fick (1855), S.65.

⁹ Vgl. https://www.ipc.kit.edu/download/F08_20191009.pdf [Stand 01.11.2019]

¹⁰ Vgl. A. Fick (1855), S.66.

2.4 Herleitung des zweiten Fickschen Gesetzes

Das zweite Ficksche Gesetz beschreibt die Änderung des Konzentrationsprofils in einer Dimension mit der Zeit, also den räumlichen und zeitlichen Verlauf eines Diffusionsprozesses. Zur Herleitung wird das erste Ficksche Gesetz mit dem Gesetz der Massenerhaltung kombiniert¹¹. Die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (5)$$

verknüpft die zeitliche Änderung der zur Erhaltungsgröße Stoffmenge gehörigen Dichte, also der Konzentration, mit der räumlichen Änderung der Stromdichte.

Durch Einsetzen in das erste Ficksche Gesetz (Gleichung (4)) erhält man

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (6)$$

Da der Diffusionskoeffizient eine Konstante ist, ergibt sich daraus das Zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7)$$

Zur Lösung dieser partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung sind aus dem jeweiligen Fall entnehmbare Anfangs- und Randbedingungen erforderlich.

2.5 Das Snelliussche Brechungsgesetz

Trifft ein Lichtstrahl auf ein transparentes Medium, wird er in zwei Anteile zerlegt. Ein Teil des Lichts wird am Medienübergang nach dem Reflexionsgesetz (siehe Abb. 1) reflektiert:

$$\alpha = \beta \quad (8)$$

Der Winkel, unter dem der Lichtstrahl auf die Oberfläche trifft, ist also gleich groß wie der Winkel, in dem er reflektiert wird.

¹¹ Herleitung nach http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ma/1/mc/ma_14/ma_14_03/ma_14_03_01.vlu.html
[Stand 01.11.2019]

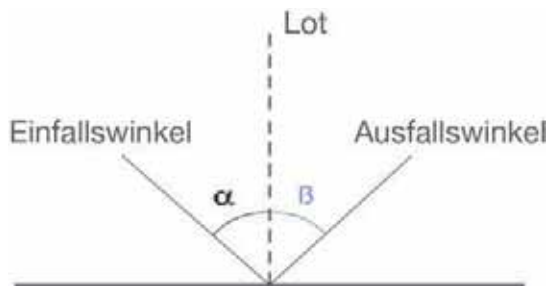


Abbildung 1: Reflexionsgesetz

Der Teil des Lichts, der nicht reflektiert wird, erfährt beim Übergang von einem Medium in das andere eine Richtungsänderung seiner Ausbreitungsrichtung, die durch das Snelliussche Brechungsgesetz beschrieben wird:

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \quad (9)$$

Dabei ist n der Brechungsindex, auch Brechungsexponent oder Brechzahl genannt. Der Brechungsindex ist eine einheitslose Materialkonstante, welche über die Lichtgeschwindigkeit c_0 im Vakuum und die Lichtgeschwindigkeit c_M im betrachteten Medium definiert ist:

$$c_M = \frac{c_0}{n} \quad (10)$$

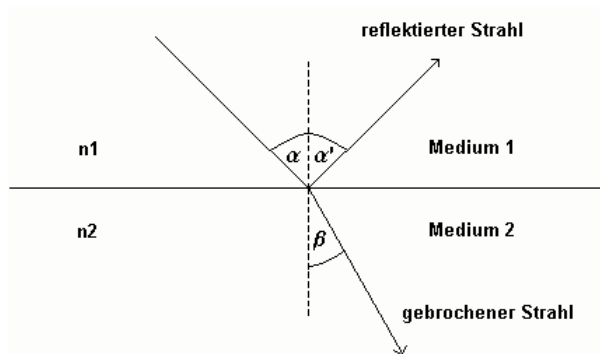


Abbildung 2: Brechung eines Lichtstrahls beim Übergang in ein optisch dichteres Medium

Der Brechungsindex hängt von der Wellenlänge des Lichts und der Temperatur ab, bei der er gemessen wird. Somit muss die Angabe der Brechzahl immer im Kontext dieser beiden Größen erfolgen. In Abbildung 3 ist der lineare Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Brechzahl einer 13-prozentigen NaCl-Lösung gut zu erkennen. Die Werte wurden experimentell mit einem Abbe-Refraktometer (siehe Abschnitt 5) ermittelt.

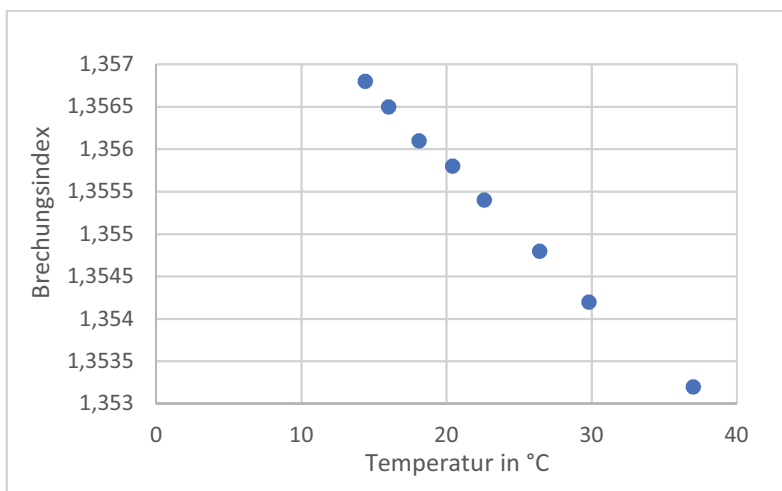


Abbildung 3: Brechungsindex 13-prozentige NaCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen

Aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz ergibt sich, dass das Licht beim Übergang in ein optisch dichteres Medium (höherer Brechungsindex) zum Einfallslot hin gebrochen wird. Tritt ein Lichtstrahl in ein optisch dünneres Medium ein, wird er vom Einfallslot weggebrochen.

2.6 Diffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient oder auch Diffusionskonstante ist ein Transportkoeffizient, der Auskunft über die Beweglichkeit eines Teilchens in seiner Lösung gibt. Da ein Teilchen umso schneller diffundiert, je beweglicher es ist, stellt der Diffusionskoeffizient ein Maß für die Geschwindigkeit eines Diffusionsvorgangs dar.

Er wird in der SI-Einheit $\frac{m^2}{s}$ angegeben und in der Praxis häufig in $\frac{cm^2}{s}$ gemessen. Otto Wiener verwendet in seinen Abhandlungen die ansonsten nicht gebräuchliche Einheit $\frac{cm^2}{Tag}$.

Die Diffusionskoeffizienten in Gasen werden gemäß der Chapman-Enskog-Theorie berechnet und sind wie die Diffusionskoeffizienten in Festkörpern für die folgenden Ausführungen nicht relevant.

Bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten kommt die Stokes-Einstein-Gleichung¹² zum Einsatz:

¹² Vgl. A. Einstein (1905), S.555.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_0} \quad (11)$$

Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante ($k_B = 1,38064852 \cdot 10^{-12} \frac{J}{K}$), T die Temperatur und η die Viskosität des Lösungsmittels. R_0 ist der hydrodynamische Radius der Teilchen, der beschreibt, dass sich das für die Diffusion relevante Volumen aus dem Radius der gelösten Atome selbst und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen zusammensetzt.

Berechnet man jedoch den Diffusionskoeffizienten für die in dieser Arbeit betrachteten Lösungen nach dieser Gleichung, fällt schnell auf, dass die Ergebnisse stark von den Literaturwerten abweichen. Die Ursache dafür ist die der Formel zugrunde liegende Annahme, dass nur neutrale, kugelförmige Teilchen in der Lösung vorliegen. Somit eignet sie sich nicht zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Salzlösungen, in denen geladene Anionen und Kationen vorliegen.

Walther Nernst fand für den Fall von Salzen des Typs KA, also Lösungen, in denen beide Ionen in gleichen Konzentrationen vorhanden sind, den Zusammenhang¹³:

$$D = \frac{2D_K D_A}{D_K + D_A} \quad (12)$$

3. Schlierenmethode nach Otto Wiener

3.1 Gekrümmte Lichtstrahlen - das Huygensche Prinzip

Die Brechung eines Lichtstrahls am Übergang zu einem anderen Medium mit unterschiedlichem Brechungsindex wird durch das in Abschnitt 2.5 erläuterte Snelliussche Brechungsgesetz beschrieben und ist ein häufig beobachtetes und bekanntes Phänomen. Weniger bekannt ist allerdings, dass ein Lichtstrahl, der horizontal in ein längs der Vertikalen stetig veränderliches Mittel eintritt, ebenfalls eine Ablenkung erfährt. Der Strahl

¹³ W. Moore (1990), S.499.

krümmt sich in Richtung des wachsenden Brechungsindex, obwohl der Brechungsindex längs der Eintrittsrichtung unverändert bleibt¹⁴.

Dieses Phänomen lässt sich mithilfe des Huygensschen Prinzips erklären, aus welchem sich auch das Snelliussche Brechungsgesetz ableitet. Das Huygenssche Prinzip besagt, dass jeder Punkt einer Wellenfront als Ausgangspunkt einer Elementarwelle betrachtet werden kann.

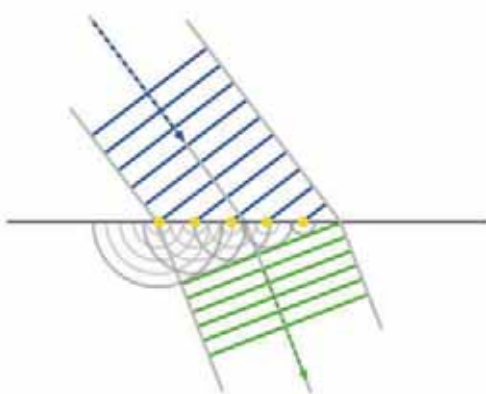


Abbildung 4: Huygensches Prinzip

Betrachtet man zwei Punkte A und A' in der Wellenfront eines Lichtstrahls (siehe Abb. 5), der in horizontaler Richtung auf ein Gefäß mit vertikalem Gefälle des Brechungsexponenten (im Folgenden wird eine Zunahme von oben nach unten angenommen) fällt, so bilden diese die Ausgangspunkte zweier Elementarwellen, welche sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten c und c' ausbreiten, da die Lichtgeschwindigkeit im Medium durch die Gleichung (9) gegeben ist.

¹⁴ Vgl. O. Wiener (1893), S.105.

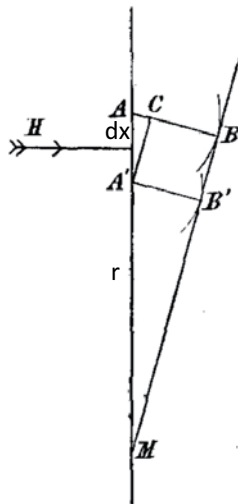


Abbildung 5: Strahlengeometrie

Nach einem Zeitraum t geht die Wellenfläche also durch BB' , wobei die Ausbreitungsrichtung des Lichtstrahls eine Krümmung nach unten erfahren hat. Der Krümmungsradius kann aus der Ähnlichkeit der Dreiecke ABM und ACA' hergeleitet werden¹⁵:

$$\frac{dx}{r} = \frac{dc}{c} \quad (13)$$

Es gilt außerdem:

$$\frac{dc}{c} = \frac{dn}{n} \quad (14)$$

Aus (13) und (14) folgt für den Krümmungsradius des Lichtstrahls:

$$r = \frac{n}{\left(\frac{dn}{dx}\right)} = \frac{n}{n'} \quad (15)$$

3.2 Historischer Versuch

Otto Wiener stellte in seiner 1893 erschienenen Veröffentlichung eine völlig neue Methode zur Untersuchung von Diffusionsprozessen vor.¹⁶

¹⁵ Vgl. O. Wiener (1893), S.106f.

¹⁶ Vgl. ebenda, S.108 ff.

Während das Phänomen der Ablenkung horizontaler Lichtstrahlen beim Durchsetzen einer Diffusionsschicht in vorherigen Arbeiten zur Diffusion eine Fehlerquelle dargestellt hatte, dient ebenjenes als Grundlage seiner Versuche.

Wiener stellte jedoch fest, dass die Bilder eines durch das Diffusionsgefäß betrachteten Gegenstände verzerrt erschienen. So betrachtete er zum Beispiel einen unter 45° gegen die Horizontale geneigten Faden mit einer Perle und erhielt ein Bild mit einer ausgezogenen Linie und drei Perlen.¹⁷

Um dieses unerwünschte Auftreten mehrerer Bilder zu vermeiden, welches durch den Einfall von Licht aus verschiedenen Winkeln bedingt ist, wird in den Diffusionsversuchen das Licht einer divergenten elektrischen Lampe zunächst parallel gemacht. Da die Erfindung des Lasers zu der Zeit von Wieners Veröffentlichung noch mehr als 60 Jahre in der Zukunft lag, galt es außerdem, das Problem der Dispersion zu lösen. Zu diesem Zweck wird das Licht durch ein rotes Glas geschickt, bevor es durch eine um 45° gegen die Horizontale geneigten Spaltblende (Sp.) fällt. Mithilfe einer Konvexlinse (C) wird der Lichtspalt gebündelt und auf einem 5 – 7 m entfernten Schirm (Sm.) geworfen.¹⁸

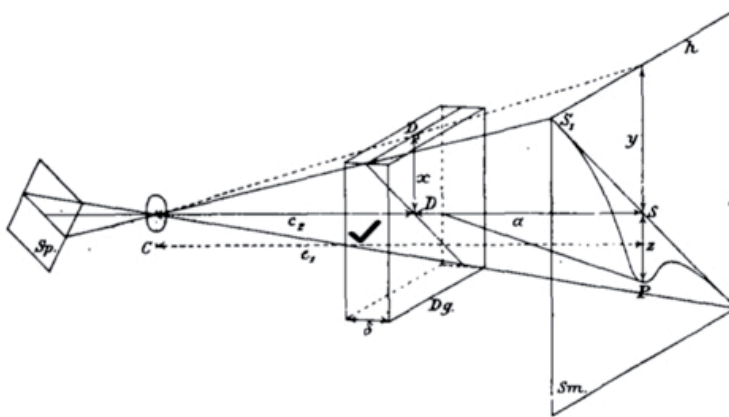


Abbildung 6: historische Versuchsanordnung

In einiger Entfernung vor dem Schirm wird ein Diffusionsgefäß platziert, in welchem zwei transparente Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte und Brechzahl ineinander diffundieren. Diese werden so übereinandergeschichtet, dass sich die dichtere Flüssigkeit unter der anderen befindet, um Vermischungen durch die Gravitation vorzubeugen.

¹⁷ Vgl. O. Wiener (1893), S.118

¹⁸ Vgl. ebenda, S.120f.

3.3 Mathematische Betrachtungen

Zu Beginn untersucht Wiener die Strahlengeometrie in der Küvette (siehe Abb. 6) und die Diffusionskurve.¹⁹ Dabei werden sowohl der Einfallswinkel α , unter dem der Lichtstrahl auf die hintere Wand des Diffusionsgefäßes trifft als auch der Austrittswinkel β , unter welchem er dasselbe in die Luft verlässt, als so klein angenommen, dass man sie über die Kleinwinkelnäherung mit ihrem Sinus oder Tangens gleichsetzen kann.

Die Auslenkung z beschreibt den Abstand zwischen dem Punkt, in dem ein Lichtstrahl den Schirm unabgelenkt erreicht hätte und dem tatsächlichen Auftreffpunkt:

$$z = A \cdot \beta \quad (16)$$

Über das Snelliussche Brechungsgesetz gilt für das Verhältnis von Einfalls- und Austrittswinkel:

$$\beta = \frac{n}{n_0} \cdot \alpha \quad (17)$$

Der Winkel α_1 ist gleich dem Winkel AMB, daher ist:

$$\alpha = \frac{K}{r} \quad (18)$$

Aus (15) folgt damit wiederum für β :

$$\beta = \frac{n}{n_0} \cdot \frac{K}{r} = \frac{K}{n_0} \cdot n' \quad (19)$$

Aus diesen Zusammenhängen und aus der Formel (15) ergibt sich für einen Punkt z der Diffusionskurve:

$$z = AKn' \quad (20)$$

Da bei diesen Berechnungen die Dicke der Gefäßwand in den optischen Abstand a eingeht und zudem nicht berücksichtigt wird, dass der Brechungsindex am Ein- und Austrittspunkt aufgrund der vertikalen Ablenkung leicht verschieden ist, stellte Wiener einen

¹⁹ Vgl. O. Wiener (1893), S.122

Korrekturfaktor für z auf, welcher auch die Abweichungen durch die Kleinwinkelnäherung ausbessert:

$$\left[1 - \left(\frac{z}{A} \right)^2 \frac{2n^2 + 1}{4n^2} \right] \quad (21)$$

Der Einfachheit halber und aufgrund der äußerst geringen Abweichungen bleibt dieser Faktor für die folgenden Berechnungen unberücksichtigt.

Es gilt außerdem zu beachten, dass das kleine z die Ablenkung eines beliebigen Punktes der Laserlinie bezeichnet, während das große Z für die maximale Ablenkung des Laserstrahls steht, die zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten gemessen wird.

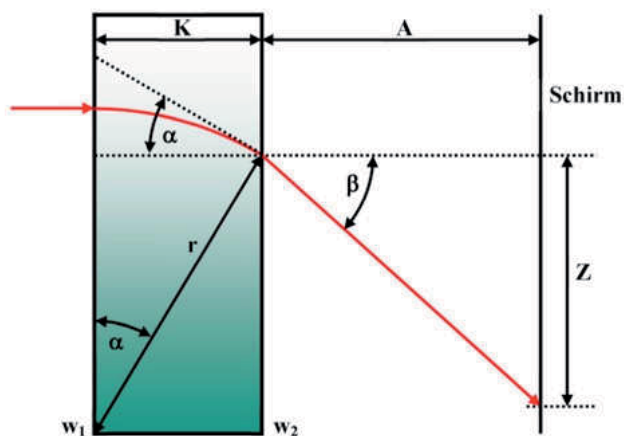


Abbildung 7: Strahlengeometrie in der Küvette

4. Herleitung der Formel zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird das zweite Ficksche Gesetz gelöst.²⁰ Dazu wird zunächst vereinfacht eine unendlich hohe Flüssigkeitssäule angenommen, in deren Mitte eine Salzlösung injiziert wird. Somit lautet die Anfangsbedingung des Diffusionsprozesses

$$c(x, 0) = c_0 \cdot \delta(x) \quad (22)$$

²⁰ Herleitung nach <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/7026> [Stand 01.11.2019]

Dabei ist $\delta(x)$ die Diracsche Deltafunktion, welche die folgenden Eigenschaften besitzt:

$$\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} e^{-\alpha x^2} = \begin{cases} \infty & \text{für } x = 0 \\ 0 & \text{für } x \neq 0 \end{cases} \quad (23)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 \quad (24)$$

Das bedeutet, dass zum Zeitpunkt $t = 0$ nur an der Stelle $x = 0$ eine Stoffmenge vorliegt.

Im ersten Schritt wird eine Fouriertransformation auf beide Seiten der Gleichung (7) (Zweites Ficksches Gesetz) angewendet. Damit ergibt sich durch partielle Integration auf der rechten Seite:

$$\frac{\partial F(c)}{\partial t} = -k^2 DF(c) \quad (25)$$

Diese lineare Differentialgleichung lässt sich über einen klassischen Exponentialansatz lösen:

$$F(c) = A \cdot e^{-k^2 Dt} \quad (26)$$

Dabei gilt für A unter Einbezug der Anfangsbedingung:

$$A = F(c_{t=0}) = F(c_0 \cdot \delta(x)) = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi}} \int \delta(x) \cdot e^{ikx} dx = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi}} \quad (27)$$

Durch Invertieren der Fouriertransformation erhält man:

$$c(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int \frac{c_0}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-k^2 Dt} \cdot e^{-ikx} dk \quad (28)$$

Durch quadratische Ergänzung im Exponenten ergibt sich:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2\pi} \cdot \int e^{-(k^2 Dt + ikx + \frac{x^2}{4Dt} - \frac{x^2}{4Dt})} dk \quad (29)$$

Zur Lösung dieses Integrals substituiert man:

$$u = k\sqrt{Dt} + \frac{ix}{2\sqrt{Dt}} \quad (30)$$

$$du = \sqrt{Dt} dk \quad (31)$$

Das Integral lautet somit:

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{c_0}{2\pi} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot \int -u^2 \cdot \frac{1}{\sqrt{Dt}} du \\ &= \frac{c_0}{2\pi\sqrt{Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot \sqrt{\pi} \\ &= \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \end{aligned} \quad (32)$$

Diese Lösung wird als Quellenlösung der Diffusionsgleichung bezeichnet. Für die Versuche von Otto Wiener wird allerdings die sogenannte Halbraumlösung benötigt. Da im Diffusionsgefäß zwei Halbräume unterschiedlicher Konzentration aufeinandertreffen, wird c_0 durch $c_1 - c_2$ ersetzt. Die Halbraumlösung lässt sich durch Superposition, also durch Überlagerung aus Quellenlösungen ermittelt:²¹

$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{c_1 - c_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \int e^{-\frac{(x-y)^2}{4Dt}} dy \\ &= \frac{c_1 - c_2}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \end{aligned} \quad (33)$$

Dabei ist erf die Gaußsche Fehlerfunktion, welche definiert ist als:

$$\operatorname{erf}(x) = \int_0^x e^{-\tau^2} d\tau \quad (34)$$

Da die Änderung des Brechungsindex zur Änderung der Konzentration nahezu proportional ist, kann man aus Gleichung (32) auf die Ableitung der Brechzahl nach dem Ort schließen²²:

$$n'(x, t) = -\frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (35)$$

An der Stelle $x = 0$ hat der Gradient des Brechungsindex einen Extremwert:

²¹Vgl. <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/7083> [Stand 01.11.2019]

²²Vgl. https://www.ipc.kit.edu/download/F08_20191009.pdf [Stand 01.11.2019]

$$n'(0, t) = -\frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (36)$$

Aus den Formeln (16) und (19) ergibt sich für n' außerdem:

$$n'(0, t) = \frac{Zn_0}{KA} \quad (37)$$

Löst man die daraus entstandene Gleichung

$$\frac{Zn_0}{KA} = -\frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (38)$$

nach dem Diffusionskoeffizienten D , so erhält man:

$$D = \frac{(n_1 - n_2)^2 A^2 K^2}{4\pi n_0^2 Z^2 t} \quad (39)$$

In den folgenden Versuchen wird diese Formel zur experimentellen Ermittlung des Diffusionskoeffizienten genutzt werden. Otto Wiener verwendete jedoch eine andere Formel, welche zwar nur eine Umformung der obigen ist, aber statt der maximalen Auslenkung Z die Fläche F unter der Diffusionskurve und beliebige Auslenkungswerte z zur Berechnung nutzt:

$$D = \frac{\eta^2 F^2}{4\pi(t_2 - t_1)} \cdot \frac{z_1^2 - z_2^2}{z_1^2 \cdot z_2^2} \quad (40)$$

Dabei ist η das Verhältnis der Abstände Linse-Schirm und Linse-Diffusionsgefäß (siehe Abschnitt 3.2), z_1 und z_2 sind die Auslenkungen eines beliebigen Punktes der Laserlinie (nicht zwingend die Auslenkung des Extrempunktes) zu zwei Zeiten t_2 und t_1 .

5. Abbe-Refraktometer

5.1 Funktionsweise

Das Abbe-Refraktometer ist ein optisches Instrument zur Bestimmung des Brechungsindex flüssiger oder fester Stoffe mithilfe des Snelliusschen Brechungsgesetzes (Gleichung (9)).

Für den Übergang von einem optisch dünneren in ein optisch dichteres Medium ist der Einfallswinkel α_1 kleiner als der Winkel α_2 des gebrochenen Strahls. Betrachtet man nun die Brechung für den maximalen Einfallswinkel $\alpha_1 = 90^\circ$, so gilt:

$$\sin \alpha_g = \frac{n_1}{n_2} \quad (41)$$

Dieser Winkel α_g begrenzt den Bereich, in dem das optisch dichtere Medium ausgeleuchtet werden kann und wird auch Grenzwinkel der Totalreflexion genannt, da bei der Umkehrung des Strahlengangs ab diesem Winkel eine Totalreflexion stattfindet (siehe Abb. 7). Durch die Bestimmung dieses Grenzwinkels wird im Abbe-Refraktometer der Brechungsindex ermittelt.²³

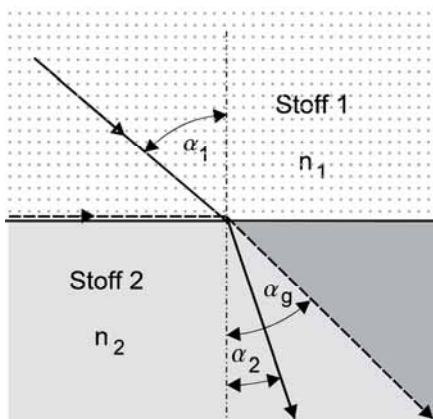


Abbildung 8: Lichtbrechung für $n_1 < n_2$

5.2 Aufbau

Ein Abbe-Refraktometer besteht grundlegend aus einem Prismenkörper und einem Beobachtungsfernrohr. Der Prismenkörper setzt sich aus dem Beleuchtungs- und dem

²³ Vgl. <https://gpr.physik.hu-berlin.de/Skripten/Elektrodynamik%20und%20Optik/PDF-Dateien/O7.pdf> [Stand 01.11.2019]

Messprisma zusammen, die durch einen Spalt voneinander getrennt sind, in welchem sich die flüssige Probe befindet. Das einfallende Licht wird im ersten Prisma zunächst gestreut und trifft nach Durchsetzen der Probe maximal unter einem Einfallswinkel von 90° auf die Fläche des zweiten Prismas. Durch eine Sammellinse werden alle unter gleichem Winkel einfallenden Strahlen in einem Punkt gebündelt. Der Punkt, in welchem die streifend einfallenden Strahlen zusammentreffen, bildet die Grenze zwischen einem hellen Bereich und einem dunklen Bereich (siehe Abb. 8). Die Position dieser Grenze gibt mithilfe einer geeigneten Skala Auskunft über den Brechungsindex der Probe.²⁴

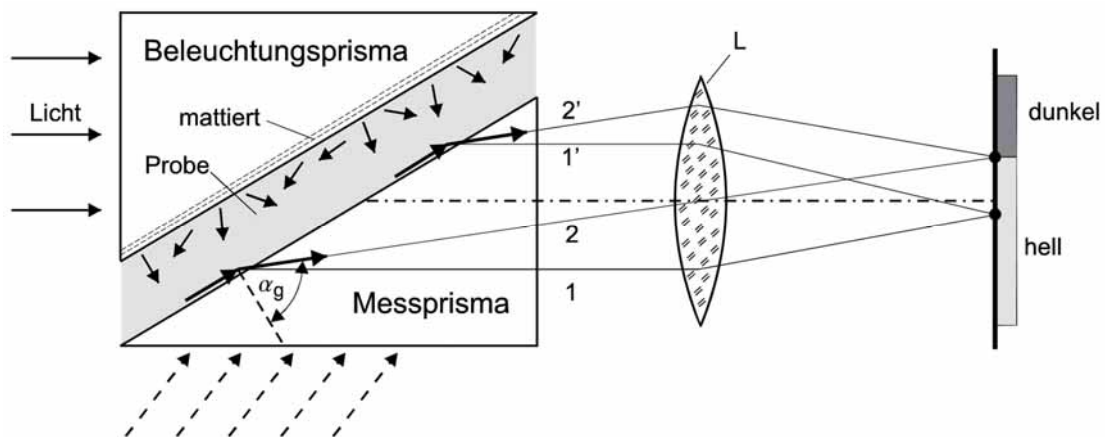


Abbildung 9: Strahlengang im Abbe-Refraktometer

6. Versuch

6.1 Anordnung

Ein punktförmiger Laser der Wellenlänge 635nm wird mithilfe eines zylinderförmigen Plexiglasstabes zu einer Linie aufgefächert und um 45° zur Horizontalen geneigt. Hinter dem Laser ist eine planparallele Glasküvette mit den Innenmaßen $5\text{cm} \times 2\text{cm} \times 5\text{cm}$ (optisch wirkende Länge $2,00\text{cm}$) und Wanddicke $2,5\text{mm}$ so angebracht, dass der Laserstrahl rechtwinklig auf die Wand der Küvette trifft. In einem verstellbaren Abstand A zur hinteren Außenwand ist ein Bogen Millimeterpapier befestigt. Vor Beginn des Versuches wird auf

²⁴ Vgl. <https://gpr.physik.hu-berlin.de/Skripten/Elektrodynamik%20und%20Optik/PDF-Dateien/O7.pdf> [Stand 01.11.2019]

diesem Bogen der unabgelenkte Laserstrahl als Grundlinie für die spätere Messung markiert (Abb. 9).

Um eine möglichst stabile Anordnung zu gewährleisten, wurden alle Instrumente hintereinander auf einer Messingschiene fixiert und zudem eine Plexiglashalterung für die Pipette gebaut, damit diese während des gesamten Messvorgangs in der Küvette bleiben kann, da durch die Bewegung der Küvette unerwünschte Vermischungen entstehen können.



Abbildung 10: Versuchsanordnung

6.2 Durchführung

Anfangs wird die Küvette bis zu der Höhe, auf der später die Grenzschicht zwischen den Flüssigkeiten zum Stehen kommen soll, mit destilliertem Wasser befüllt. Anschließend wird eine mit der untersuchten Lösung gefüllte Glaspipette vorsichtig auf den Boden des Gefäßes abgesenkt. Diese ist zunächst durch die Rändelschraube eines Infusionsgerätes verschlossen, die dann vorsichtig geöffnet wird, damit am Boden langsam und kontrolliert Flüssigkeit aus der Pipette austritt. Dadurch ist gewährleistet, dass keine unerwünschten Vermischungen auftreten und eine klare Grenzschicht entsteht (siehe Abb. 10). Mit dem Öffnen der Rändelschraube startet die Zeitmessung.

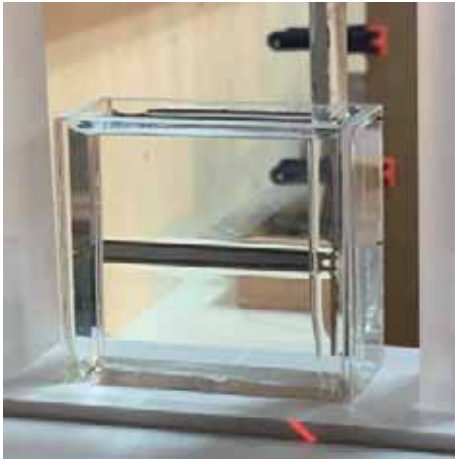


Abbildung 11: Grenzschicht zwischen destilliertem Wasser (oben) und Glycerin (unten)

Die Ablenkung des Lichtstrahls in der Diffusionszone erzeugt die charakteristische Form der Kurve, wie sie in Abbildung 12 zu erkennen ist und deren mathematische Beschreibung in Abschnitt 3.3 erfolgt ist. In nicht äquidistanten, immer längeren Zeitintervallen wird der Stand per Foto festgehalten und danach ausgewertet.

Zur Auswertung wird eine Parallele zur Grundlinie g durch das Minimum der Kurve gelegt und die maximale Auslenkung Z vom Millimeterpapier abgelesen. Dabei kann der Wert auf 0,1 mm genau bestimmt werden.

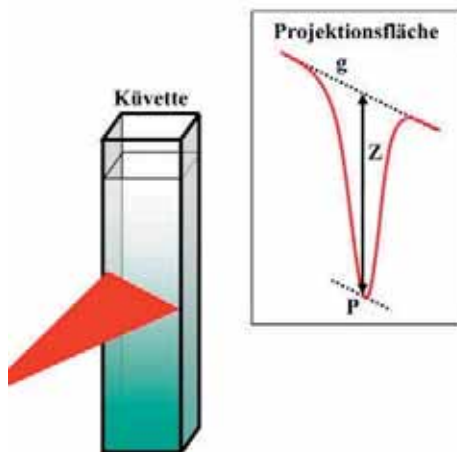


Abbildung 12: schematische Darstellung der Diffusionskurve



Abbildung 13: Foto der Diffusionskurve und Auswertungsverfahren

7. Messung und Ergebnisse

7.1 NaCl-Lösungen

Die Versuche wurden mit sechs Kochsalzlösungen verschiedener Konzentrationen durchgeführt. Zwar zeigten alle Messungen die gewünschte Linearität des reziproken Auslenkungsquadrates und der Zeit, jedoch ergab eine Fehlerabschätzung nach der ersten Messreihe, dass durch das Abwiegen des Salzes mit einer gewöhnlichen Haushaltswaage sehr große Ungenauigkeiten entstehen. Daher wurden in einer zweiten Reihe von Messungen alle Versuche wiederholt, wobei eine sehr viel genauere Präzisionswaage verwendet wurde. Zudem zeigten sich signifikante Unterschiede zwischen Steinsalz, Meersalz und Laborsalz aus der Apotheke, welches von allen Spuren von Natriumferrocyanid, Kaliumjodat, Bromid, Phosphat, Sulfat, Arsen, Eisen und Magnesium gereinigt ist, die natürlicherweise in Speisesalz enthalten sind. Neben diesen Spurenelementen wird dem Salz sogenannte Rieselhilfe zugesetzt, deren Auswirkung auf die Diffusionsgeschwindigkeit unbekannt ist. Somit wurden in der zweiten Messreihe alle Versuche mit dem hochreinen Laborsalz durchgeführt.

Durch die Ungenauigkeiten im ersten Messdurchgang waren die Ergebnisse stark verfälscht, sodass diese im Folgenden in Klammern gesetzt werden, um sie von den verlässlichen Werten der zweiten Messung zu unterscheiden.

Die niedrigste Konzentration, welche untersucht wurde, betrug 10%. Als Versuchstemperatur wurde $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ festgehalten, der Abstand A zwischen Mitte der Küvette und Schirm war 151,2 cm. Zum Ansetzen der Lösung wurde hochreines Laborsalz verwendet.

Das Abbe-Refraktometer ergab im Schnitt die folgenden Werte:

$$n(0\%) = 1,3326 \quad \rightarrow \text{reines destilliertes Wasser}$$

$$n(10\%) = 1,3501$$

$$n_1 - n_2 = 0,0174$$

Tabelle 1 führt die Auslenkungen und die reziproken Auslenkungsquadrate zu den Messzeitpunkten auf. In Abbildung 13 wurde die seit Beginn des Einfüllens vergangene Zeit als Funktion der quadrierten reziproken Auslenkung des Laserstrahls angetragen.

t in s	z in cm	1/Z ² in 1/cm ²
346	18,30	0,00299
496	15,75	0,00403
791	12,83	0,00608
1161	10,75	0,00865
1743	8,90	0,01263
2234	7,90	0,01602
2915	6,98	0,02053
3530	6,35	0,02480
4341	5,77	0,03004
4778	5,51	0,03294
6238	4,85	0,04251
7186	4,52	0,04895
8769	4,11	0,05920
10624	3,75	0,07111
12112	3,52	0,08071
14114	3,27	0,09352
15329	3,14	0,10142

Tabelle 1: Messwerte 10-prozentige NaCl-Lösung

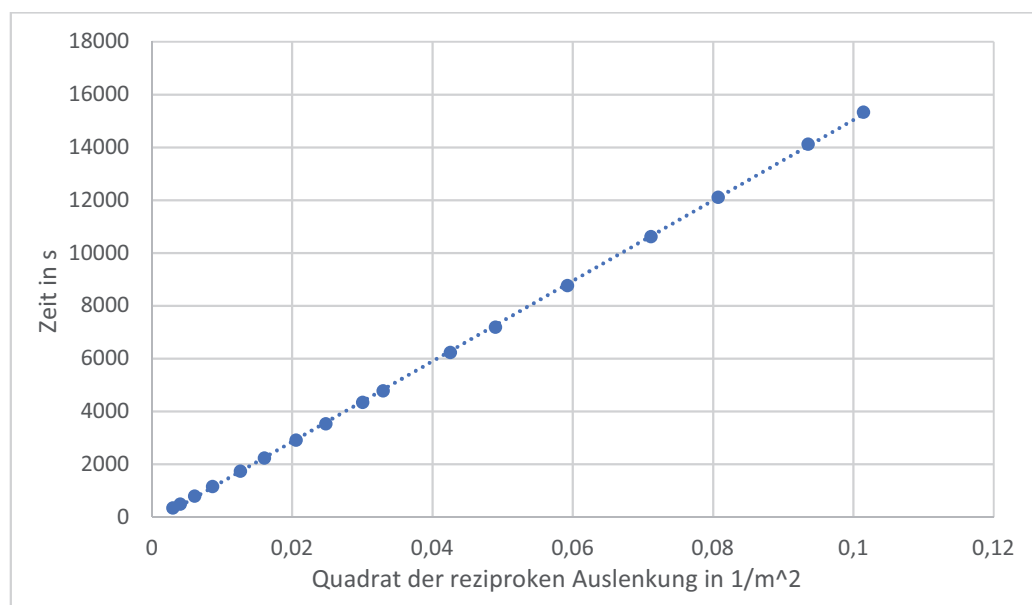


Abbildung 14: Zeit als Funktion der reziproken Auslenkung für 10-prozentige NaCl-Lösung

Für die Steigung m der eingezeichneten Ausgleichsgeraden ergibt sich:

$$m = Z^2 t = 152300 \pm 400 \text{ cm}^2 \text{ s}$$

Durch Einsetzen in (38) erhält man für den Diffusionskoeffizienten der 10-prozentigen Lösung:

$$D_{NaCl,10\%} = 1,45 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

Die nächsthöhere Konzentration von 13% Masseanteil ist den Angaben von Otto Wiener entnommen, der in seinen Versuchen 15g Kochsalz in 100g Wasser löst.

In der ersten Versuchsreihe wurde die Messung mit folgenden Parametern durchgeführt:

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Meersalz	25°C ± 0,5°C	151,2 cm	0,025	290800cm ² s

Daraus ergab sich für den Diffusionskoeffizienten:

$$\left(D_{NaCl,13\%} = 1,56 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \right)$$

Die zweite Messung mit der genaueren Waage ergab:

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Laborsalz	24°C ± 0,5°C	151,2 cm	0,0229	260200cm ² s

$$D_{NaCl,13\%} = 1,47 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

Die nächsthöhere Konzentration betrug 16 %:

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Steinsalz	22°C ± 0,5°C	101,7 cm	0,029	172500cm ² s

$$\left(D_{NaCl,16\%} = 1,60 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \right)$$

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Laborsalz	25°C ± 0,5°C	91,7 cm	0,0280	143200cm ² s

$$D_{NaCl,16\%} = 1,49 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

Anschließend wurden 20% untersucht:

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Steinsalz	$23^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$	96,7 cm	0,038	$249400\text{cm}^2\text{s}$

$$\left(D_{\text{NaCl},20\%} = 1,72 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Laborsalz	$^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$	91,7cm	0,0351	$213000\text{cm}^2\text{s}$

$$D_{\text{NaCl},20\%} = 1,55 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Die vorletzte Lösung hatte eine Konzentration von 23%:

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Steinsalz	$23^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$	91,7 cm	0,042	$305700\text{cm}^2\text{s}$

$$\left(D_{\text{NaCl},23\%} = 1,54 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Laborsalz	$25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$	91,7cm	0,0408	$294700\text{cm}^2\text{s}$

$$D_{\text{NaCl},23\%} = 1,51 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Eine gesättigte Kochsalzlösung hat eine Konzentration von 26,4%. In der ersten Messreihe wurden einmal Stein- und einmal Meersalz verwendet:

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Meersalz	$23^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$	91,7cm	0,047	$311700\text{cm}^2\text{s}$

$$\left(D_{\text{NaCl},26,4\%} = 1,89 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Steinsalz	$25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$	91,7cm	0,048	$352700\text{cm}^2\text{s}$

$$\left(D_{\text{NaCl},26,4\%} = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

In der zweiten Messreihe wurden zur Untersuchung der Abhängigkeit vom Reinheitsgrad alle drei Salze verwendet:

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Steinsalz	21°C ± 0,5°C	91,7cm	0,0462	419300cm ² s

$$D_{NaCl,26,4\%} = 1,36 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Meersalz	19°C ± 0,5°C	91,7cm	0,0450	458300cm ² s

$$D_{NaCl,26,4\%} = 1,18 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

Salz	Temperatur	Abstand A	$n_1 - n_2$	Steigung m
Laborsalz	25°C ± 0,5°C	91,7cm	0,0472	378700cm ² s

$$D_{NaCl,26,4\%} = 1,57 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

7.2 Glycerin

Als zweiten Stoff ließ man eine 50-prozentige Glycerinlösung (C₆H₈O₃) in destilliertes Wasser diffundieren. Der Abstand Küvette-Schirm betrug 61,1cm und als Versuchstemperatur wurden 24°C ± 0,5°C festgehalten. Für den Brechungsindex ergab sich:

$$n(0\%) = 1,3326 \quad \rightarrow \text{reines destilliertes Wasser}$$

$$n(10\%) = 1,3969$$

$$n_1 - n_2 = 0,0643$$

Die Steigung betrug:

$$m = Z^2 t = 1043300cm^2s$$

Somit beträgt der Diffusionskoeffizient:

$$D_{Gly\ 50} = 0,47 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

Dass Glycerin einen deutlich geringeren Diffusionskoeffizienten besitzt als die Kochsalzlösungen erklärt sich aus der ca. achtmal größeren Viskosität einer 50-prozentigen Glycerinlösung.²⁵

²⁵ <https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/ap/ap1/VIS.pdf> [Stand 01.11.2019]

7.3 Wärmediffusion in Wasser

Die Versuchsanordnung ist so empfindlich, dass damit sogar Wärmediffusion, auch Konduktion genannt, abgebildet werden kann. Hierbei liegt statt eines Konzentrationsgradienten ein Temperaturgradient vor und es kommt zu einem Temperatur- statt einem Konzentrationsausgleich. Der Versuch funktioniert trotzdem, da der Brechungsindex, wie bereits beschrieben, auch von der Temperatur abhängt und ein Lichtstrahl beim vertikalen Durchgang durch ein Mittel veränderlicher Temperatur somit ebenfalls abgelenkt wird, und zwar in Richtung der kälteren Flüssigkeit.

Um die Ablenkung besser sichtbar zu machen, musste der Abstand A zwischen Küvette und Schirm deutlich vergrößert werden (ca. 5,5m) und eine Küvette mit einer größeren optischen Länge (13cm) verwendet werden. Zudem kam zum Überschichten der Flüssigkeiten statt einer Glaspipette eine perforierte Kunststoffplatte (siehe Abb. 15) zum Einsatz, welche zu Beginn auf dem kalten Wasser schwamm und dann mit dem heißen Wasser übergossen wurde, um eine zu schnelle Vermischung zu vermeiden.



Abbildung 15: perforierte Kunststoffplatte

Außerdem wurde statt des roten Lasers mit Wellenlänge 635nm und Leistung 1mW ein blauer Laser mit Wellenlänge 450nm und Leistung 30mW verwendet.

Zur Durchführung wurde 15°C kaltes Wasser mit 55°C warmem Wasser überschichtet. Dabei ergab sich wieder die charakteristische Form der Diffusionskurve (siehe Abb. 16), deren Auslenkung jedoch deutlich schneller kleiner wurde, bis nach ca. 15 Minuten der Temperatúrausgleich eintrat.



Abbildung 16: Diffusionskurve

8. Untersuchung des Diffusionskoeffizienten auf Konzentrationsabhängigkeit

Zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit werden im Folgenden ausschließlich die Ergebnisse der zweiten Messreihe mit hochreinem Laborsalz betrachtet. Aus Abbildung 17 ist erkennbar, dass im untersuchten Konzentrationsbereich tendenziell eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration zu beobachten ist, wobei aus unbekanntem Gründen der Wert für 23% Masseanteil eine Ausnahme bildet. Die Zunahme des Diffusionskoeffizienten ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass ein größerer Konzentrationsgradient eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Diese Tendenz wird auch durch die Literaturwerte (Siehe Abschnitt 10) bestätigt.

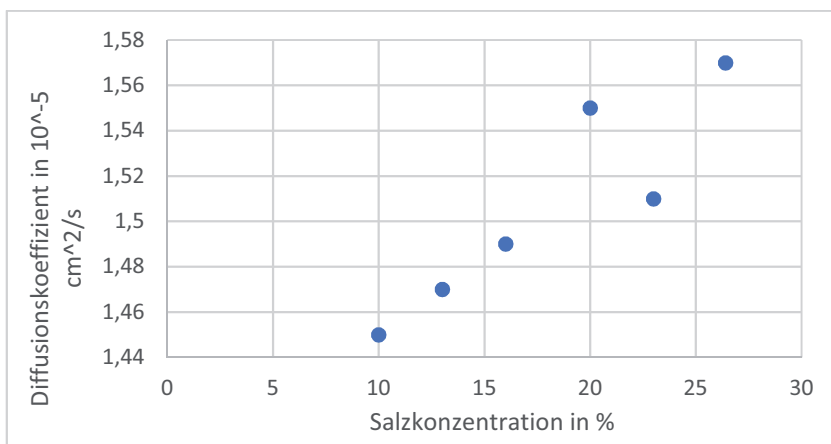


Abbildung 17: Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Konzentration

Allerdings weisen die Literaturwerte in einem Konzentrationsbereich von 0 bis $0,5 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, also bis ca. 3% Masseanteil eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit der Zeit auf. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise darin, dass sich der Ionenabstand bei Erhöhung der Konzentration verringert und die Wechselwirkungen zwischen den Ionen den Diffusionsprozess zunächst verlangsamen.

9. Fehlerabschätzung

Um die Genauigkeit der errechneten Werte überprüfen zu können, wird eine Gaußsche Fehlerfortpflanzungsrechnung²⁶ durchgeführt.

Die relative Gesamtabweichung ergibt sich aus der quadratischen Summe der relativen Einzelabweichungen. Angewendet auf die Formel (38) erhält man somit:

$$\frac{\Delta \bar{D}}{\bar{D}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{\Delta(\bar{n}_2 - \bar{n}_1)}{\bar{n}_2 - \bar{n}_1} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{\Delta \bar{A}}{\bar{A}} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{\Delta(\bar{Z}^2 t)}{\bar{Z}^2 t} \right)^2}$$

Da in den beiden Messreihen aufgrund der Verwendung einer anderen Waage und anderer Salze unterschiedliche Genauigkeiten erreicht wurden, wird die Fehlerabschätzung für beide Durchgänge gesondert durchgeführt.

Die absolute Einzelabweichung des Brechungsindex in der ersten Versuchsreihe setzt sich zusammen aus einer Ableseungenauigkeit $\Delta n = 0,001$ am Abbe-Refraktometer und zusätzlich einer überraschend großen Abweichung, die durch die eine Messunsicherheit von 1g beim Ansetzen der Lösungen zustande kommt. Aus einer Abweichung um 1g in der Masse von NaCl ergibt sich eine Abweichung der Brechzahl von ca. $\Delta n = 0,00114$. Die gesamte Einzelabweichung für die Brechzahldifferenz ergibt sich somit aus:

$$\Delta(\bar{n}_2 - \bar{n}_1) = \sqrt{\Delta n_2^2 + \Delta n_1^2} = \sqrt{2(0,001 + 0,00114)^2} = 0,00330$$

Die absolute Einzelabweichung des Abstandes A beträgt lediglich 0,3mm

²⁶ <https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/ap/org/ABW.pdf> [Stand 01.11.2019]

$$\Delta \bar{A} = 0,3\text{mm} = 0,03\text{cm}$$

Zuletzt muss noch die Standardabweichung der Steigung $\overline{Z^2 t}$ berücksichtigt werden.

Da das arithmetische Mittel \bar{x} der jeweiligen Messgröße x bei jeder Messung variiert, muss die relative Gesamtabweichung für alle Konzentrationen einzeln berechnet werden.

Für die Salzlösungen der ersten Messreihe (zur Unterscheidung wieder in Klammern) ergeben sich relative Gesamtabweichungen von:

$$\left(\frac{\Delta \overline{D}_{13}}{D_{13}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,00330}{0,025} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{151,2} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{3200}{290800} \right)^2} = 26,5\% \right)$$

$$\left(\frac{\Delta \overline{D}_{16}}{D_{16}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,00330}{0,029} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{101,7} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{2800}{172500} \right)^2} = 23,0\% \right)$$

$$\left(\frac{\Delta \overline{D}_{20}}{D_{20}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,00330}{0,038} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{96,7} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{3100}{249400} \right)^2} = 17,5\% \right)$$

$$\left(\frac{\Delta \overline{D}_{23}}{D_{23}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,00330}{0,042} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{91,7} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{2200}{305700} \right)^2} = 15,8\% \right)$$

$$\left(\frac{\Delta \overline{D}_{26,4}}{D_{26,4}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,00330}{0,047} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{91,7} \right)^2 + 2^2 \left(\frac{2000}{311700} \right)^2} = 14,1\% \right)$$

Diese unerwartet hohen Abweichungen waren selbstverständlich enttäuschend, da alle zu dem Zeitpunkt zur Verfügung stehenden Mittel genutzt wurden, um eine möglichst hohe Genauigkeit zu erzielen, doch sie stellen auch eine Erklärung für die stark schwankenden Messwerte dar und lassen vermuten, dass kein grober Messfehler unterlaufen ist.

Für die zweite Reihe von Versuchen wurde eine Präzisionswaage verwendet, welche eine Messgenauigkeit von 0,01 g ermöglicht. Somit beträgt die dadurch entstehende Abweichung der Brechzahl nur noch ca. $\Delta n = 0,0000114$ und kann somit vernachlässigt werden. Auch wurde durch weitere Übung im Umgang mit dem Abbe-Refraktometer die Ablesegenauigkeit auf $\Delta n = 0,0002$ herabgesenkt. Die absolute Einzelabweichung beträgt somit:

$$\Delta(\overline{n_2 - n_1}) = 0,0002$$

Für die Salzlösungen der zweiten Messreihe ergeben sich daraus relative Gesamtabweichungen von:

$$\frac{\Delta \overline{D}_{10}}{D_{10}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,0002}{0,0174}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{151,2}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{400}{152300}\right)^2} = 2,4\%$$

$$\frac{\Delta \overline{D}_{13}}{D_{13}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,0002}{0,0229}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{151,2}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{900}{260200}\right)^2} = 1,9\%$$

$$\frac{\Delta \overline{D}_{16}}{D_{16}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,0002}{0,0280}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{91,7}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{400}{143200}\right)^2} = 1,5\%$$

$$\frac{\Delta \overline{D}_{20}}{D_{20}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,0002}{0,0351}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{91,7}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{900}{213000}\right)^2} = 1,4\%$$

$$\frac{\Delta \overline{D}_{23}}{D_{23}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,0002}{0,0408}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{91,7}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{500}{294700}\right)^2} = 1,1\%$$

$$\frac{\Delta \overline{D}_{26,4}}{D_{26,4}} = \sqrt{2^2 \left(\frac{0,0002}{0,0472}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{0,03}{91,7}\right)^2 + 2^2 \left(\frac{600}{378700}\right)^2} = 0,9\%$$

Somit wurden im zweiten Messdurchgang sehr genaue Werte erzielt. Da der Versuch jedoch sehr empfindlich für unkalkulierbare Störungen wie Stöße oder sogar das Schwingen des Bodens ist, kann die reale Abweichung höher ausfallen.

10. Vergleich mit Literaturwerten

Leider lassen sich in der Literatur nur wenige Vergleichswerte für den Diffusionskoeffizienten von Kochsalzlösungen in Wasser finden. Die Tabellen 1 und 2 führen den Diffusionskoeffizienten der Salze Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumiodid bei verschiedenen Stoffmengenkonzentrationen auf. Jedoch decken beide Tabellen nur einen Konzentrationsbereich bis $3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ab, das entspricht ca. 16% Masseanteil. Somit kann nur ein Teil der Messwerte verglichen werden.

c in mol/l	NaCl	KBr	KI
0,05	1,507	1,89	1,89
0,10	1,483	1,87	1,86
0,20	1,475	1,87	1,85
0,30	1,475	1,87	1,88
0,50	1,474	1,88	1,95
0,70	1,475	1,91	2,00
1,00	1,484	1,97	2,06
1,50	1,495	2,06	2,16
2,00	1,516	2,13	2,25
2,50	–	2,19	2,34
3,00	1,565	2,28	2,44

Tabelle 2²⁷ : Diffusionskoeffizient in $\frac{cm^2}{s} \cdot 10^{-5}$ bei 25°C

c in mol/l	NaCl	KBr	KI
0,05	1,26	–	–
0,10	–	–	1,61
1,00	1,24	1,20*	1,59
2,00	1,29	–	–
3,00	1,36	–	–
*10°C			

Tabelle 3²⁸: Diffusionskoeffizient in $\frac{cm^2}{s} \cdot 10^{-5}$ bei 18°C

Eine Konzentration von 10% Masseanteil entspricht ungefähr einer Stoffmengenkonzentration von $1,8 \frac{mol}{l}$.²⁹ Der errechnete Wert $D_{NaCl,10\%} = 1,45 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$ weicht somit um ca. 3% von dem aus Tabelle 2 entnommenen Wert ab.

Eine Konzentration von 13% Masseanteil entspricht ungefähr einer Stoffmengenkonzentration von $2,4 \frac{mol}{l}$. Der errechnete Wert $D_{NaCl,13\%} = 1,47 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$ weicht somit um ca. 4 % ab.

Eine Konzentration von 16% Masseanteil entspricht ungefähr einer Stoffmengenkonzentration von $3,1 \frac{mol}{l}$. Der errechnete Wert $D_{NaCl,16\%} = 1,49 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$ weicht somit ebenfalls um ca. 5% vom Wert in Tabelle 2 ab.

²⁷ Aus: Robinson und Stokes (1959), S.515.

²⁸ Aus: Gregoriev und Meilikhov (1996), S.473

²⁹ Vgl. <http://www.periodensystem-online.de/index.php?id=lists&form=Dichtewerte> [Stand 01.11.2019]

Das zeigt, dass die Abweichung der gemessenen Werte von den Literaturwerten deutlich geringer ist als die Fehlerabschätzung vermuten lässt. Das ist womöglich ein Hinweis darauf, dass die Messungenauigkeiten geringer sind als in der Fehlerabschätzung angenommen.

Zudem gibt Otto Wiener als Mittelwert des Diffusionskoeffizienten für die 13-prozentige Lösung an:

$$D_{NaCl,13\%} = 1,10 \frac{cm^2}{Tag} = 1,2731 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s}$$

Hier besteht eine 16-prozentige Abweichung zum errechneten Wert, die jedoch vermutlich zum Teil dadurch zu begründen ist, dass Wiener mit einer Lichtwellenlänge von 464nm arbeitet, während bei den für diese Arbeit durchgeführten Versuchen ein roter Laser mit 635nm zum Einsatz kam. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, ist der Brechungsindex von der Wellenlänge des verwendeten Lichts abhängig und somit muss es auch beim Diffusionskoeffizienten zu Abweichungen kommen.

11. Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit der optischen Schlierenmethode nach Otto Wiener eine gute Annäherung an die Literaturwerte für den Diffusionskoeffizienten von Kochsalzlösungen möglich ist. Anzumerken ist jedoch, dass der Versuch extrem anfällig für Störungen ist und bereits kleinste, scheinbar unbedeutende Ungenauigkeiten in der Vorbereitung und der Versuchsanordnung die Messwerte stark verfälschen. Bei der Durchführung der Experimente war somit Geduld und höchste Sorgfalt gefragt. Gewöhnliche Haushaltsgeräte wie eine Küchenwaage und ein Messbecher waren zum Abmessen der Substanzen bei weitem nicht genau genug, sodass eigens eine Präzisionswaage und eine Bürette beschafft werden mussten.

Trotz oder vielleicht gerade wegen der vielen Herausforderungen war das Erstellen dieser Arbeit für mich eine sehr bereichernde Erfahrung, die mir die Fallstricke des wissenschaftlichen Arbeitens aufgezeigt und mich sicherlich auch an meine Frustrationsgrenze gebracht hat.

12. Literatur, Einzelnachweise und Bildquellen

Literatur und Einzelnachweise

Bibliographie

Bessenrodt, R. (1977): *Brownsche Bewegung: Hundert Jahre Theorie der wichtigsten Brücke zwischen mikro- und Makrophysik*, in: Physik Journal, Band 33, S. 7–16

Brown, R. (1905): "A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies.", in: Philosophical Magazine, Band 4, S. 161–173

Einstein, A. (1905): *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, in: Annalen der Physik, Band 322, S. 549–560

Fick, A. (1855): *Über Diffusion*, in: Annalen der Physik, Band 170, S. 59-86

Gregoriev und Meilikhov (1996): *Handbook of Physical Quantities*, London (Taylor & Francis)

Moore, W. (1990): *Grundlagen der Physikalischen Chemie*, Berlin (De Gruyter)

Nelson, E. (1967): *Dynamical Theories of Brownian Motion*, Department of Mathematics Princeton University

Robinson und Stokes (1959): *Electrolyte Solutions*, in: Butterworths Scientific Publication, 2. Aufl., XV, 559 S.

Smoluchowski, M. (1906): *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, in: Annalen der Physik, Band 326, Nr. 14, S. 756–780

Wiener, O. (1855): *Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwerthung derselben zur Untersuchung von Diffusion und Wärmeleitung*, in: Annalen der Physik, Band 285, S. 105-149

Elektronische Veröffentlichungen

Georg-August-Universität Göttingen (2011): Diffusion, URL:

<https://lp.uni-goettingen.de/get/text/7005>

Georg-August-Universität Göttingen (2011): Lösungen der Diffusionsgleichung, URL:

<https://lp.uni-goettingen.de/get/text/7083>

Georg-August-Universität Göttingen (2011): Lösung der Diffusionsgleichung, URL:

<https://lp.uni-goettingen.de/get/text/7026>

Prof. Dr. Dieter Ziessow/ Dr. Richard Gross: Diffusionsgleichung, URL:

http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ma/1/mc/ma_14/ma_14_03/ma_14_03_01.vlu.html

Institut für physikalische Chemie (2019): Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach der Schlierenmethode, URL: https://www.ipc.kit.edu/download/F08_20191009.pdf

Humboldt-Universität zu Berlin: Abbe-Refraktometer, Physikalische Grundlagen, URL:

<https://gpr.physik.hu-berlin.de/Skripten/Elektrodynamik%20und%20Optik/PDF-Dateien/O7.pdf>

René Rausch: Dichtewerttabelle von Natriumchlorid-Lösung, URL:

<http://www.periodensystem-online.de/index.php?id=lists&form=Dichtewerte>

TU München, physikalische Praktikum (2015): Viskosität (VIS), URL:

<https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/ap/ap1/VIS.pdf>

TU München, physikalische Praktikum (2009): Hinweise zur Beurteilung von Messungen, Messergebnissen und Messunsicherheiten (ABW) („Fehlerrechnung“), URL:

<https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/ap/org/ABW.pdf>

Bildquellen

Abb. 1: https://www.schullv.de/physik/basiswissen/optik/reflexion_und_absorbtion

Abb. 2: http://elsenbruch.info/ph12_huygens.htm

Abb. 4: https://de.wikipedia.org/wiki/Huygenssches_Prinzip

Abb. 5: aus Wiener, O. (1855): Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwerthung derselben zur Untersuchung von Diffusion und Wärmeleitung, S. 106

Abb. 6: aus Wiener, O. (1855): Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwerthung derselben zur Untersuchung von Diffusion und Wärmeleitung, S. 120

Abb. 7: https://www.ipc.kit.edu/download/F08_20191009.pdf

Abb. 8: <https://gpr.physik.hu-berlin.de/Skripten/Elektrodynamik%20und%20Optik/PDF-Dateien/O7.pdf>

Abb. 9: <https://gpr.physik.hu-berlin.de/Skripten/Elektrodynamik%20und%20Optik/PDF-Dateien/O7.pdf>

Abb. 12: https://www.ipc.kit.edu/download/F08_20191009.pdf

13. Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Hausarbeit selbstständig verfasst und keine anderen, als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Die Stellen der Hausarbeit, die anderen Quellen im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind durch Angaben der Herkunft kenntlich gemacht. Dies gilt auch für Zeichnungen, Skizzen, bildliche Darstellungen sowie für Quellen aus dem Internet.

München, den _____