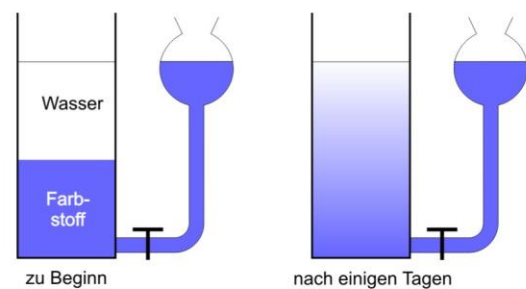
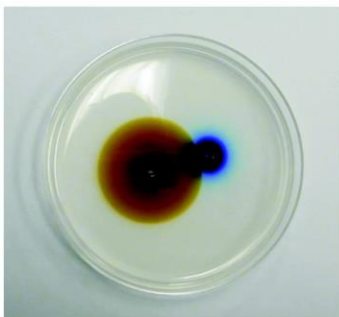
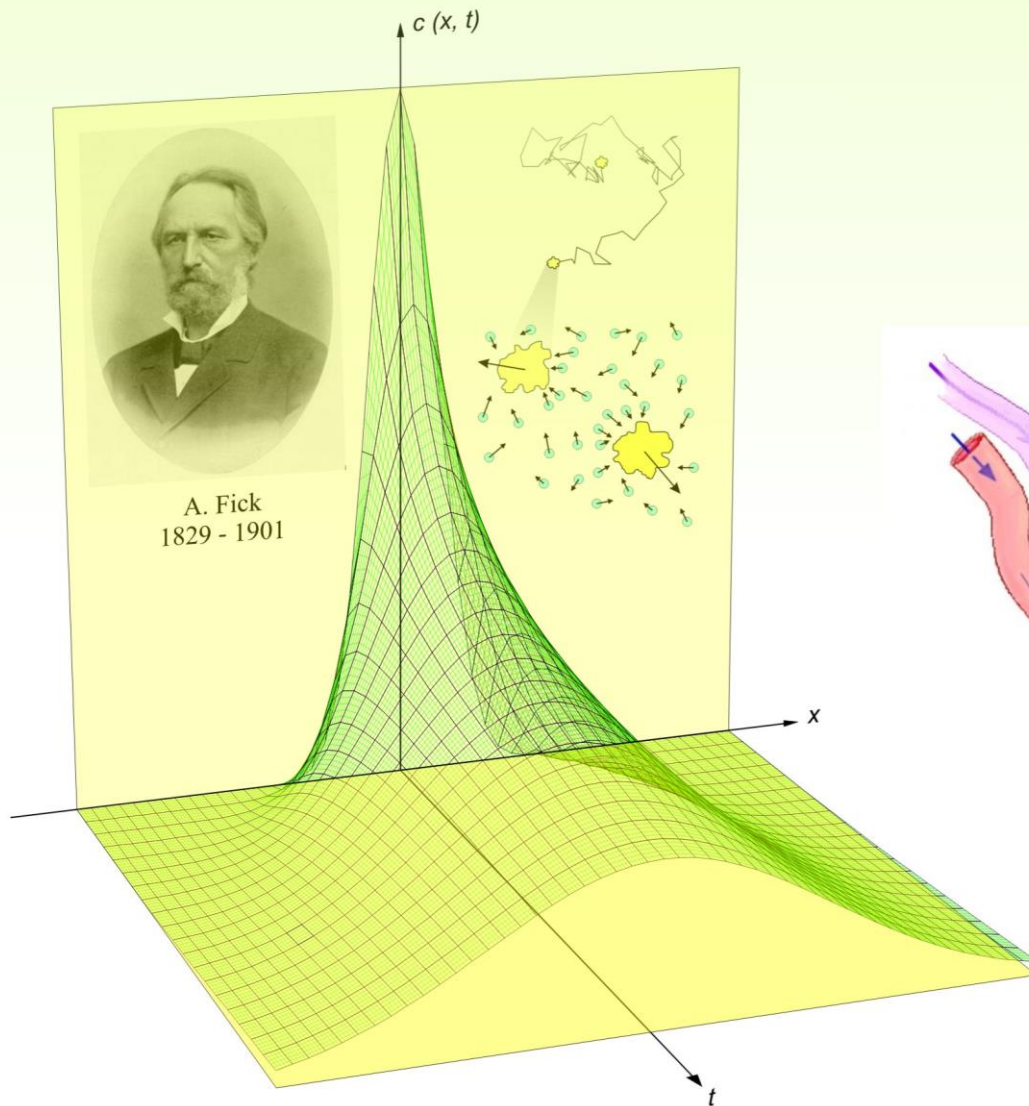


DIFFUSION

TRANSPORTPROZESSE, BESTIMMUNG DES DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN



GRUNDBEGRIFFE

BROWNSCHE BEWEGUNG: Brown beobachtete die unregelmäßige, zickzackförmige Bewegung von in Wasser gemischten Pollenkörnern erstmals bei einer mikroskopischen Untersuchung einer Pollensuspension. Diese beobachtbare Bewegung ist die sichtbare Folge der ständigen, für das Lichtmikroskop unsichtbaren Stöße der Moleküle, also der thermischen Bewegung, deren Antriebskraft die thermische Energie ist.

DIFFUSION: Die Folge derselben unsichtbaren Wärmebewegung ist die Diffusion, die makroskopisch beobachtet werden kann. Wenn wir einen Tropfen Tinte in ein Glas Wasser geben, verteilt er sich langsam und verfärbt nach einer Weile die gesamte Flüssigkeit, ohne dass ein äußeres Eingreifen erforderlich ist. Dieser Ausbreitungsvorgang wird als Diffusion bezeichnet und dauert bei thermischem Gleichgewicht so lange, bis eine gleichmäßige Verteilung der Teilchen im Volumen erreicht ist. Die Brownsche Bewegung der Teilchen setzt sich fort, ist aber aufgrund der durch die Gleichgewichtseinstellung bedingten gleichmäßigen Teilchenverteilung makroskopisch nicht mehr beobachtbar.

DIFFUSIONSSTROMDICHTEN (J_v): Einfach ausgedrückt handelt es sich um eine physikalische Größe, die die „Stärke“ der Diffusion oder die Ausbreitung der diffundierenden Substanz charakterisiert: Sie gibt an, wie viele Mol Substanz infolge der Diffusion pro Zeiteinheit pro Querschnittsfläche durchdringen; Die Maßeinheit ist mol/(m²·s).

KONZENTRATIONSGEFÄLLE: $\Delta c/\Delta x$ ist eine Größe, die die Änderungsrate der abnehmenden Konzentration in Abhängigkeit vom Ortskoordinate ausdrückt. Vereinfacht entspricht es dem Konzentrationsunterschied pro Abstand. (Allgemeiner wird auch die Bezeichnung Konzentrationsgradient verwendet.)

DIFFUSIONSKOEFFIZIENT (D): Proportionalitätsfaktor, der die in der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit diffundierte Stoffmenge angibt, wenn auch der Konzentrationsgradient eine Einheit war. Maßeinheit ist: m²/s. Sein Wert hängt von der Temperatur, der Viskosität des Mediums sowie der Größe und Form des Partikels ab.

1. FICKSCHES GESETZ: Die Diffusionsstromdichte ist proportional zum Konzentrationsgradienten, $J_v = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}$, wobei der Proportionalitätsfaktor D der Diffusionskoeffizient ist.

2. FICKSCHES GESETZ: Beschreibt die räumlichen und zeitlichen Veränderungen der Konzentration während der Diffusion:

$$D \cdot \Delta t \frac{\Delta \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} + c_t = c_{t+\Delta t} \quad ,$$

Sie gibt die räumliche Verteilung der Konzentration zu einem Zeitpunkt $t + \Delta t$ an, wenn wir die Verteilung in einem früheren Zeitpunkt t kennen [$c(x, t)$].

Die Ausbreitung der Teilchen, die Wanderung des Stoffes — durch zufällige Wärmebewegung — wird als Diffusion bezeichnet. Durch Diffusion verteilt sich z.B. der Zucker im Kaffee (auch ohne Umrühren) oder der Rosenduft im Zimmer. Dieser Prozess ist im thermischen Gleichgewicht solange wahrnehmbar, bis die Teilchenverteilung im Gesamtvolumen gleichmäßig ist. In den lebenden Organismen spielt die Diffusion eine tragende Rolle. Mittels Diffusion erfolgt z.B. der Gasaustausch (O_2 , CO_2) zwischen Alveolen und Kapillaren bzw. zwischen Kapillaren und Zellen. Das Wasser gelangt als sehr kleines Molekül gleichfalls mittels Diffusion durch die Zellmembran. In diesem Praktikum wollen wir die Gesetzmäßigkeiten der Diffusion diskutieren und eine Kenngröße zu bestimmen, die die Diffusion charakterisiert (den Diffusionskoeffizienten).



THEORETISCHE ZUSAMMENFASSUNG

FICKSCHE GESETZE

Eine grundlegende Frage der Diffusion ist, wovon die „Stärke“ der Diffusion abhängt. Diese wird durch die Diffusionsstromdichte gekennzeichnet:

$$J_v = \frac{\Delta v}{\Delta t \cdot \Delta A} \quad (1)$$

Diese gibt an, wie viel Mol eines Stoffes (Δv) in der Zeiteinheit (Δt) durch eine Flächeneinheit (ΔA) diffundiert. Maßeinheit ist $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

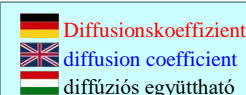
Unsere Frage beantwortet das 1. Ficksche Gesetz (bei stationärer Diffusion). Es lässt sich in der einfachsten Form folgendermaßen aufschreiben:

$$J_v = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (2)$$

wobei $\Delta c/\Delta x$ die Konzentrationsänderung (entlang der x -Achse) je Streckeneinheit, d.h. das Konzentrationsgefälle oder der Konzentrationsgradient ist. Die Diffusionsstromdichte ist also proportional zum Konzentrationsgradienten (Abb. 1). Der Proportionalitätsfaktor D ist der sog. Diffusionskoeffizient. D gibt die in der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit diffundierte Stoffmenge an, wenn auch der Konzentrationsgradient eine Einheit war. Maßeinheit ist m^2/s . Der Diffusionskoeffizient hängt von der Größe und Form der Teilchen, der Viskosität des Mediums und der Temperatur ab (Tab. 1). Für kugelförmige Teilchen gilt die Einstein-Stokes-Gleichung:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (3)$$

wobei r der Teilchenradius, η die Viskosität des Mediums, T die Temperatur des Mediums und k die Boltzmann-Konstante sind.



diffundierendes Teilchen (Molmasse)	Medium	D (m^2/s)
H_2 (2)	Luft	$6,4 \cdot 10^{-5}$
O_2 (32)	Luft	$2 \cdot 10^{-5}$
CO_2 (44)	Luft	$1,8 \cdot 10^{-5}$
H_2O (18)	Wasser	$2,2 \cdot 10^{-9}$
O_2 (32)	Wasser	$1,9 \cdot 10^{-9}$
Glyzin (75)	Wasser	$0,9 \cdot 10^{-9}$
Plasmaalbumin (69 000)	Wasser	$6 \cdot 10^{-11}$
Tropomyosin (93 000)	Wasser	$2,2 \cdot 10^{-11}$
Tabakmosaikvirus (40 000 000)	Wasser	$4,6 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 1. Diffusionskoeffizienten einiger Stoffe bei 20°C

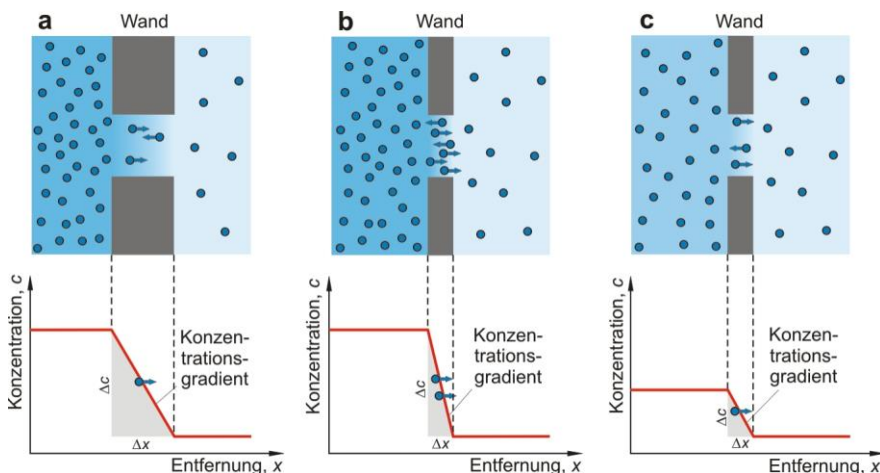


Abb. 1. Veranschaulichung des 1. Fickschen Gesetzes: In einem gegebenen System ist die Intensität („Stärke“) der Diffusion vom Konzentrationsgradienten ($\Delta c/\Delta x$) bestimmt.

In den Abb. a. und b. ist der Konzentrationsunterschied gleich, die Änderung erfolgt aber über unterschiedliche Distanzen; in den Abb. b. und c. ist bei gleichen Distanzen der Konzentrationsunterschied verschieden. Aus dem Vergleich von Abb. a. und c. ist ersichtlich, dass der gleiche Konzentrationsgradient (gleiche Steigung) eine gleich große Intensität ergibt.

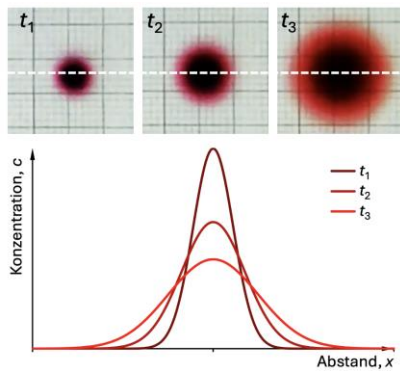
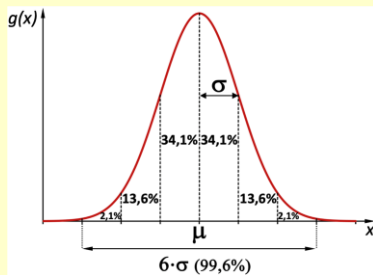


Abb. 2. Diffusion von Kaliumpermanganat in Agargel. **Oben:** Mit fortschreitender Zeit nimmt die Breite des Flecks aufgrund von Diffusion zu. **Unten:** Die Konzentrationsprofile, die entlang der gestrichelten Linien in der Mitte der Punkte zu jedem Zeitpunkt aufgezeichnet wurden, weisen eine Normalverteilung auf.

Die Normalverteilung (Gauß-Verteilung)

Die in Abbildung 2 dargestellten Konzentrationsverteilungen können mathematisch durch die Normal- bzw. Gauß-Verteilung angenähert werden. Die glockenförmige Kurve hat einen Scheitelpunkt und ihre Arme erstrecken sich in beide Richtungen bis ins Unendliche. Die Form der Kurve wird durch zwei Parameter bestimmt, den **Erwartungswert**, bezeichnet mit μ , und die **Standardabweichung**, bezeichnet mit σ .



Die Fläche unter der Glockenkurve kann entsprechend der Entfernung σ vom Erwartungswert unterteilt werden. Obwohl die Kurve theoretisch unendlich breit ist, liegen 99,6% der Fläche in einem Bereich von $\mu \pm 3\sigma$ in beide Richtungen vom Erwartungswert. Beispielsweise beträgt die Breite der in Abb. 2 gezeigten Kaliumpermanganat-Flecken etwa $6 \cdot \sigma$.

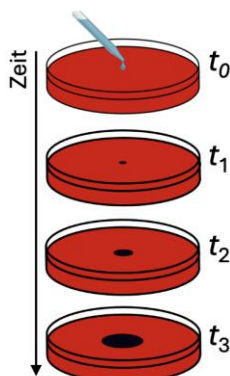


Abb. 3. Die Diffusion von Protonen kann durch eine Farbreaktion im mit Kongorot-Indikator gefärbten Agargel verfolgt werden.

Die zweite wichtige Frage ist die Diffusionsgeschwindigkeit, z.B. die Geschwindigkeit des Konzentrationsausgleichs. Im 1. Fickschen Gesetz wird die eventuelle zeitliche Konzentrationsänderung nicht berücksichtigt. Das Gesetz kann daher in der Praxis nur auf solche Fälle angewendet werden, in denen der Konzentrationsgradient im Laufe der Zeit als konstant angesehen werden kann. Ein Beispiel hierfür ist die Diffusion von Atemgasen zwischen dem Alveolarlumen und der Kapillare, da Atmung und Kreislauf einen konstanten Konzentrationsgradienten zwischen den beiden Seiten der Atemmembran aufrechterhalten. Es kann auch in solchen Fällen verwendet werden, wo die Beobachtungszeit so kurz ist, dass die Konzentrationsänderung vernachlässigbar ist. Es kann jedoch nicht direkt verwendet werden, wenn wir die Konzentrationsänderung über die Zeit berücksichtigen möchten. Das 2. Ficksche Gesetz beschreibt gerade diese Tatsache und zwar die Konzentrationsänderung in Raum und Zeit:

$$D \cdot \Delta t \frac{\Delta(\frac{\Delta c}{\Delta x})}{\Delta x} + c_t = c_{t+\Delta t}. \quad (4)$$

Diese Beziehung besagt, dass, wenn wir die (räumliche) Verteilung der Konzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt t $[c(x, t)]$ kennen, die neue Verteilung zu einem etwas späteren Zeitpunkt $t + \Delta t$ bekannt sein wird.

Abbildung 2 zeigt beispielsweise die Diffusion von Kaliumpermanganat im Agargel ausgehend von einem Punkt. Mit fortschreitender Zeit breitet sich der K-Permanganat-Fleck im Gel immer weiter aus, was durch die in Abbildung 2 dargestellten Konzentrationsverteilungen charakterisiert werden kann.

BESTIMMUNG DES DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

In unserem Experiment verwenden wir das 2. Ficksche Gesetz, um den Diffusionskoeffizienten von H^+ -Ionen zu bestimmen. Als ersten Schritt tropfen wir Salzsäure in die Mitte einer dünnen Agargelscheibe und verfolgen dann, ausgehend vom Ausgangspunkt, die Diffusion freier Protonen anhand der Farbreaktion des dem Gel beigemischten Kongorot-Indikators. Durch die pH-Abnahme durch diffundierende Protonen verfärbt sich der Indikator von Rot nach Dunkelblau, so dass die in Abbildung 2 dargestellte Konzentrationsverteilung zwar nicht sichtbar ist, die Position der Diffusionsfront jedoch genau abgelesen werden kann (Abbildung 3). Durch die Messung des Durchmessers des dunkelblauen Flecks in geeigneten Abständen haben wir die Möglichkeit, den Diffusionsprozess quantitativ zu verfolgen. Wenn wir die bei unseren Messungen ermittelten Fleckdurchmesser als Funktion der Zeit darstellen, kommen wir zu folgendem Ergebnis:

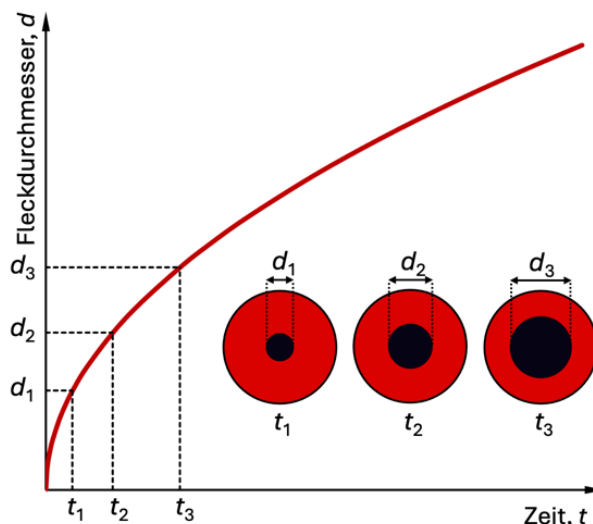


Abb. 4. Diffusion von H^+ -Ionen in mit Kongorot-Indikator gefärbtem Agargel. Die Zunahme des Durchmessers des dunklen Flecks im Laufe der Zeit folgt einer Quadratwurzelfunktion.

Aus der Grafik in Abbildung 4 ist ersichtlich, dass der Durchmesser des Flecks (d) mit der Zeit langsamer zunimmt, d. h. die Diffusionsrate nimmt mit fortschreitender Zeit ab. Die Konzentrationsverteilung entlang des Durchmessers des

Ausbreitungsflecks ist eine Normalverteilung (Abbildung 5), wobei der Standardabweichungsparameter (σ), der die Breite beschreibt, von der Diffusionskonstante (D) und der verstrichenen Zeit (t) gemäß der folgenden Beziehung abhängt:

$$\sigma = \sqrt{2Dt} \quad (5)$$

Da der pH-Wert des Gels über eine Distanz von drei Standardabweichungen in beide Richtungen vom Mittelpunkt des Flecks unterhalb des pH-Werts bleibt, der die dunkle Farbe des Indikators verursacht, nehmen wir für unsere Auswertung den Durchmesser des Flecks mit $6 \cdot \sigma$ an (Abbildung 5).

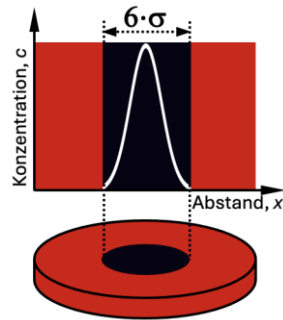


Abb. 5. Der Zusammenhang zwischen der Konzentrationsverteilung von H^+ -Ionen und der beobachteten Farbreaktion im Gel. Die Breite des dunklen Flecks kann gut durch das Sechsfache der Standardabweichung der Gauß-Kurve, die die Konzentrationsverteilung beschreibt, angenähert werden.

Basierend darauf kann die Änderung des Durchmessers des Flecks im Laufe der Zeit durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$d = 6 \cdot \sqrt{2Dt} \quad (6)$$

wobei d der Durchmesser des Flecks, t die Diffusionszeit und D der Diffusionskoeffizient ist. Daraus können wir den Diffusionskoeffizienten freier H^+ -Ionen im Agargel bestimmen. Wenn wir die Änderung des Durchmessers des Flecks als Funktion der Quadratwurzel der Zeit auftragen, erhalten wir eine Gerade gemäß der folgenden Gleichung:

$$d = \sqrt{72D} \cdot \sqrt{t} \quad (7)$$

eine lineare Gleichung, deren unabhängige Variable \sqrt{t} ist, deren abhängige Variable d und deren Steigung $\sqrt{72D}$ beträgt. Mit Hilfe dieser Methode und bei Kenntnis der Steigung kann der Diffusionskoeffizient einfach berechnet werden:

$$D = \frac{\text{Steigung}^2}{72} \quad (8)$$

AUFGABEN

Mit einer Mikropipette werden wir $5 \mu\text{l}$ 1 M HCl -Lösung in eine kleine Vertiefung in der Mitte des mit Kongorot gefärbten Agargels pipettieren. Beim Hinzufügen der Lösung kann die Farbbänderungsreaktion des Indikators sofort beobachtet werden. Starten Sie im Moment der Instillation die Stoppuhr und lesen Sie den Durchmesser des Flecks mithilfe des unter das Gel gelegten Millimeterpapiers zu den im Protokoll empfohlenen Zeitpunkten ab.

1. Legen Sie die Petrischale mit der Kongorot-gefärbten Agargelscheibe so auf Millimeterpapier, dass sich die Vertiefung in der Mitte des Gels an einer klar erkennbaren Koordinate befindet.
2. Geben Sie $5 \mu\text{l}$ 1 M HCl -Lösung in die Vertiefung in der Mitte des Gels. Im Moment des Pipettierens sollte Ihr Messpaar die Stoppuhr starten!

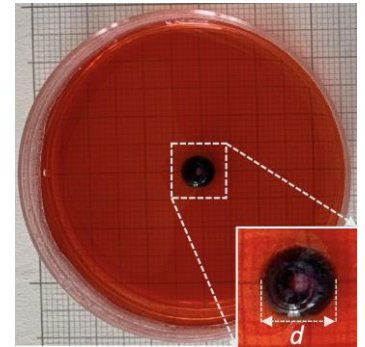
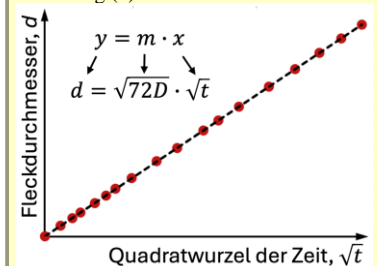


Abb. 6. Während unseres Experiments kann der Durchmesser des Flecks mithilfe von Millimeterpapier

Darstellung von Messdaten

Basierend auf Gleichung (7) hängt der Durchmesser des Flecks von der Quadratwurzel der Zeit ab. Daher ist es am einfachsten, die gemessenen Fleckdurchmesser als Funktion der Quadratwurzel der verstrichenen Zeit darzustellen. Dadurch erhält man eine Linie, deren Steigung (m) von der Quadratwurzel des Diffusionskoeffizienten abhängt. Kennt man die Steigung, kann der Diffusionskoeffizient mit Hilfe der Gleichung (8) berechnet werden.



3. Messen Sie den Durchmesser des Flecks zu den im Excel-Protokoll vorgeschlagenen Zeitpunkten. *Wenn Sie zu den angegebenen Zeitpunkten mit Ihrem Telefon ein Foto des Gels machen, können Sie durch Vergrößern des digitalen Bildes den Fleckdurchmesser genau ablesen (Abbildung 6).*
4. Berechnen Sie die Quadratwurzeln der verstrichenen Zeiten in Sekunden und rechnen Sie die Fleckdurchmesser in Meter um.
5. Stellen Sie den Durchmesser des Flecks in Metern als Funktion der Quadratwurzel der Zeit in Sekunden auf einem Streudiagramm dar.
6. Passen Sie eine lineare Trendlinie an die Messpunkte an und berechnen Sie dann den Diffusionskoeffizienten aus der Steigung, aufgrund der Gleichung (8).
7. Berechnen Sie mithilfe des erhaltenen Diffusionskoeffizienten und Gleichung (7), wie viel Zeit für die Bildung der in der Excel-Datei angegebenen unterschiedlichen Punktdurchmesser erforderlich ist.