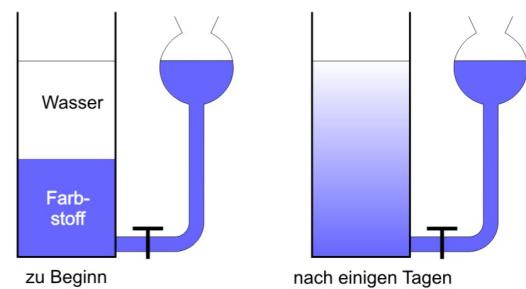
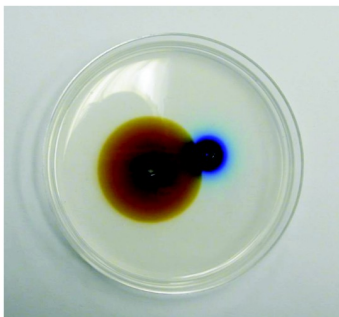
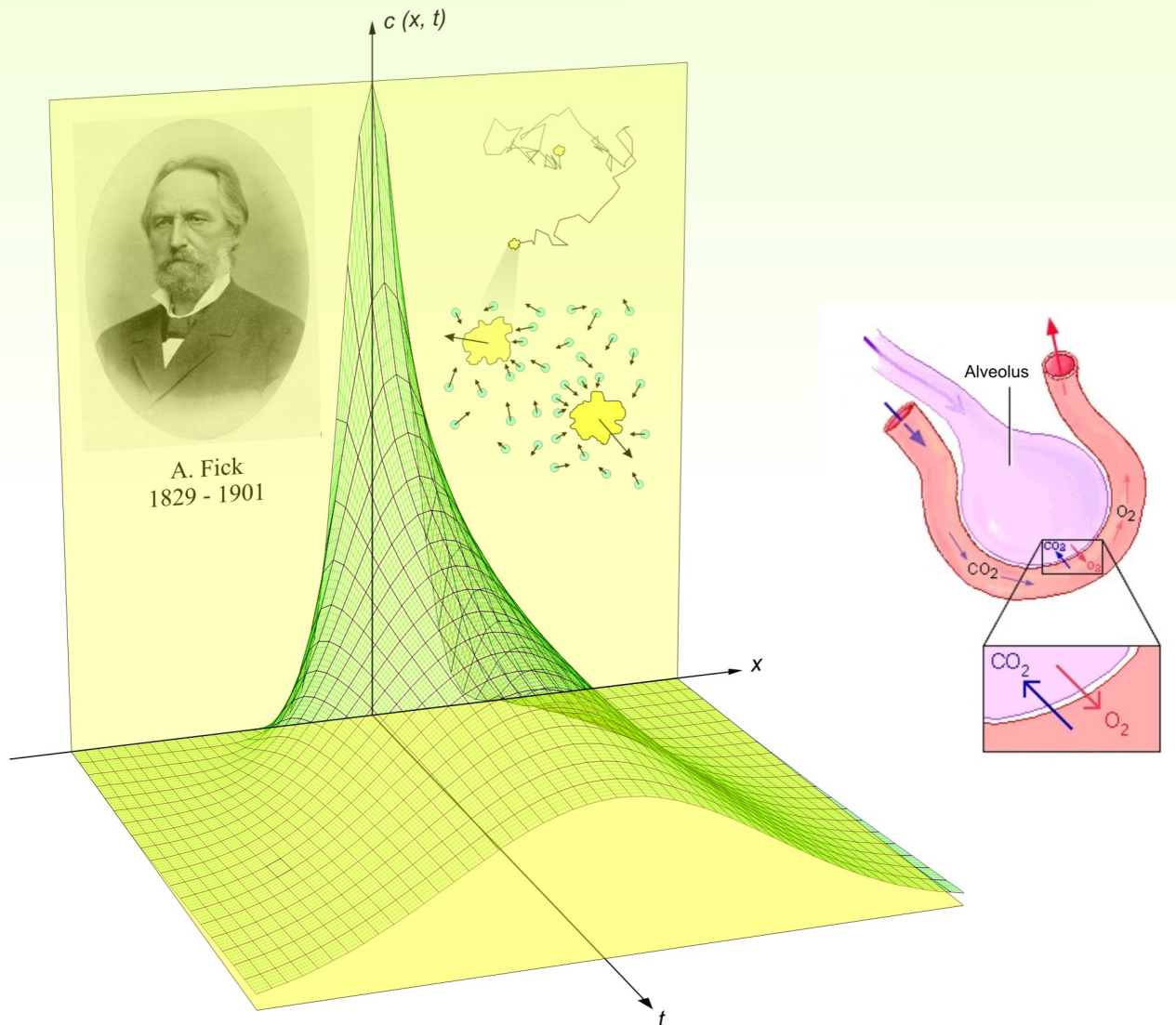


DIFFUSION

TRANSPORTPROZESSE, BESTIMMUNG DES DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN



GRUNDBEGRIFFE

DIFFUSION: Ausbreitung der Teilchen durch Wärmebewegung.

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.

DIFFUSIONSKOEFFIZIENT (D): Proportionalitätsfaktor, der die in der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit diffundierte Stoffmenge angibt, wenn auch der Konzentrationsgradient eine Einheit war. Maßeinheit ist: m^2/s .

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

$$D \cdot \frac{\Delta \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} = \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Ist also nur die *Veränderung* der räumlichen und zeitlichen Verteilung einer Konzentration gegeben

BROWNSCHE BEWEGUNG: Eine zufällige Bewegung der Teilchen wegen der Wärmebewegung und zufällige Zusammenstöße.

MITTLERE QUADRATISCHE ABWEICHUNG (MQA, ODER MSD AUF ENGLISCH): Die mittlere quadratische Abweichung der Teilchen von dem Ausgangspunkt (x_0):

$$MSD = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (x_0 - x_i)^2$$

Dies ist nicht gleich zu dem Mittelwert der Abstände vom Ausgangspunkt, aber ist nahe dazu.

PIXEL: ein Bildpunkt. Digitale Bilder sind aus vielen kleinen Bildpunkten zusammengesetzt, welche die Intensität des roten, grünen und blauen Lichtes numerisch speichern.

GRAUSKALE (GRAY SCALE): Eine Helligkeitsskala, in dem es zu jedem Pixel eine Helligkeit zugeordnet wird, welche die Intensitäten der drei Farben reflektiert. z.B. es könnte die größte Helligkeit mit 1024, und vollkommene Dunkelheit mit den Wert 0 angeben.

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 einen Beispiel mit Bildbearbeitung auswerten.

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.

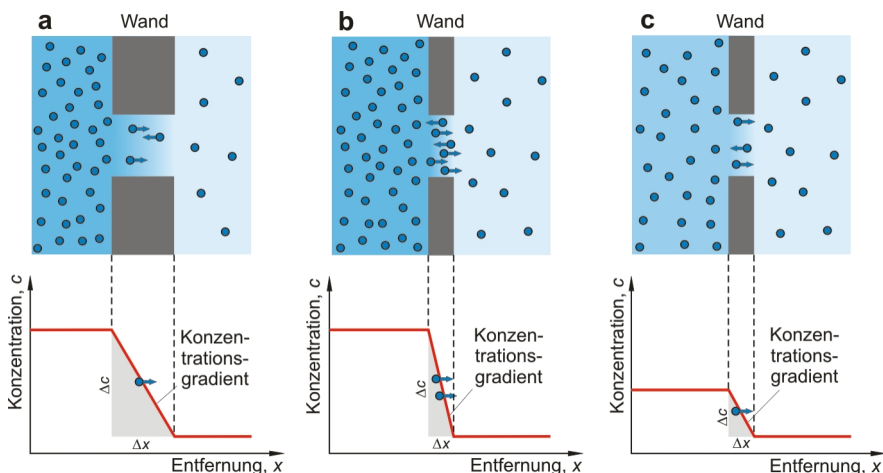


Abb. 1. Veranschaulichung des 1. Fickschen Gesetzes: In einem gegebenen System ist die Intensität („Stärke“) der Diffusion vom Konzentrationsgradienten ($\Delta c/\Delta x$) bestimmt.

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.

Diffusion
diffusion
diffúzió

Diffusionskoeffizient
diffusion coefficient
diffúziós együttható

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

Das II. Ficksche Gesetz kann auch als Definitionsgleichung zu D genommen werden, da die Proportionalitätskonstante in dieser Gleichung auch der Diffusionskoeffizient. Das I. Ficksche Gesetz enthält die Zeitabhängigkeit nicht, und so gibt nur eine momentane Diffusionsstromstärke an, aber gerade wegen der entstehenden Stromdichte wird die Konzentration, und damit auch der Gradient sofort verändert.

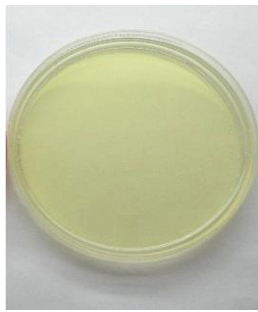


Abb. 2. Der bei den Messungen benutzte KCl-haltige Gelzylinder

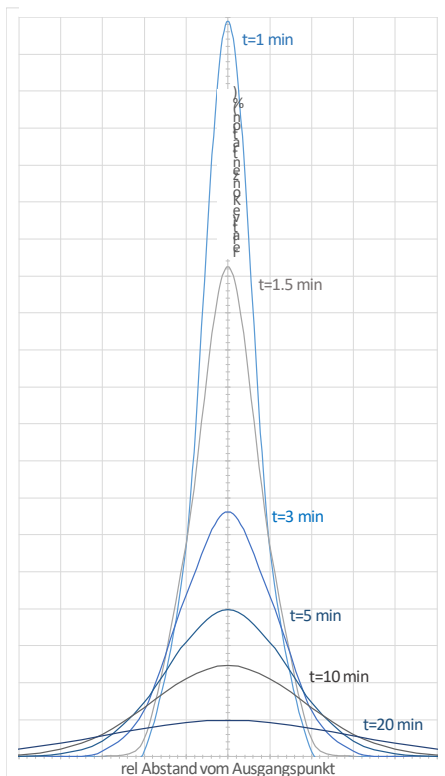
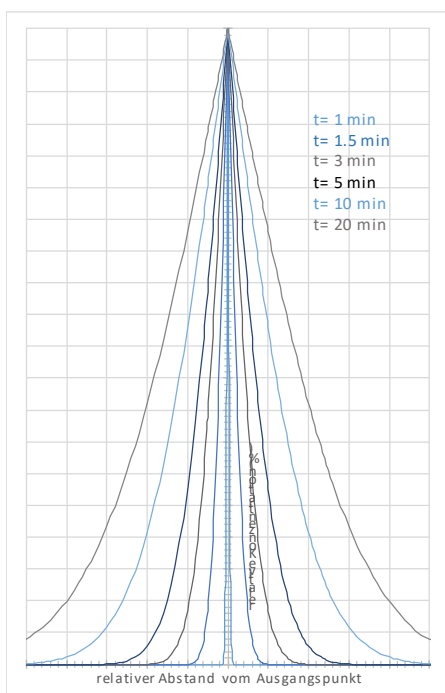


Abb. 3. ein muster-Konzentrationsprofil, $c(x,t)$ in unterschiedlichen Zeitpunkten.



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 2. Ficksche Gesetz beschreibt gerade diese Tatsache und zwar die Konzentrationsänderung in Raum und Zeit:

$$D \cdot \frac{\Delta \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (4)$$

Das Gesetz beschreibt leider nur die Konzentrationsänderungen, und ein Formel $c(x,t)$ ist nicht immer rekonstruierbar. In diesem Fall ist es möglich eine numerische (computerstützte) Lösung zu finden, in dem sowohl die Zeit als die x-Koordinate um sehr kleine Werte geändert wird, und (4) schrittweise gelöst wird.

BESTIMMUNG DES DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

In dem Versuch werden wir die Diffusion von K^+ und farbige (lila) MnO_4^- Ionen oder protonen auf einer Geloberfläche (Abb.2.) beobachten. Die 0,5 m/m% konzentrierte hydrogel bietet eine Wasseroberfläche, und eine praktisch zweidimensionale Struktur worin die Ionen aus einem Ausgangspunkt diffundieren können. In diesem Fall ist die Konzentrationsverteilung zentralsymmetrisch, also nur der Radius (r) wird als Ortsparameter benutzt. Damit ist die Lösung der Gleichung (4) in einer analytischen Form möglich. Die Kurven, die zu diesen Lösungen gehören sind in der Abbildung 3 zu sehen.

Zwei wichtige Umstände haben medizinische Bedeutung:

- Eine am Anfang vorhandene Stoffmenge diffundiert aus dem Ausgangspunkt heraus, wie z.B. neurotransmitter-Moleküle in der Synapse.
- Aus einem relativ großen Reservoir wird Stoff mit Diffusion freigesetzt, wie z.B. Ca^{2+} -Ionen aus einem Vesikel, oder Na^+ Diffusion durch die Zellmembran.

In dem ersten Fall ergibt die Lösung eine glockenförmige Kurve (Abb. 3. oben), welche zentralsymmetrisch ist. Die konkrete Lösungsformel ist von dem Dimensionsgrad (zwei- oder dreidimensional) abhängig, z.B. in dem zwei-

dimensionalen Fall ist die Konzentrationsverteilung $c(r,t) = \frac{e^{-\left(\frac{r^2}{4Dt}\right)}}{4\pi Dt}$, wo D die Diffusionskonstante ist. Die Stoffmenge ist gleich zu der Oberfläche unter der Kurve, daher umso breiter die Kurve wird, desto kleiner ist sein Maximum. Im zweiten Fall steigt die Oberfläche, da aus dem Reservoir immer zusätzliches Stoff erreichbar wird.

In beiden Fällen folgt das Durchmesser (w) der Kurven eine Wurzelfunktion der Zeit.

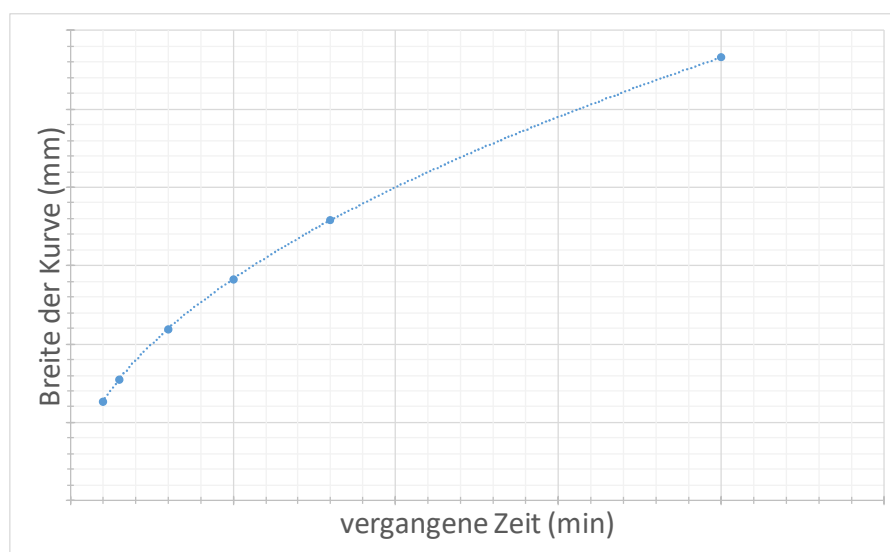


Abb. 4. Die Breite der Kurve folgt eine Wurzelfunktion der Zeit.

Die Breite der Kurve kann aus dem Bild an der Geloberfläche als die Größe des Flecks abgelesen werden (siehe Abb.5.) Damit lässt sich die Diffusionskonstante bestimmen:

$$w = 6 \cdot \sqrt{2 \cdot D \cdot t} \quad (\text{für konstante Stoffmenge}) \quad (5)$$

$$w = \sqrt{8\pi \cdot D \cdot t} \quad (\text{für konstante Zentrumskonzentration}) \quad (6)$$

Es ist bequemer wenn diese Gleichung umgesetzt wird, damit die Wurzel der Zeit als unabhängiger Parameter (x) benutzt werden kann: $x = \sqrt{t}$. Dies ist die Gleichung einer Gerade, wessen Steigung das Diffusionskoeffizienten enthält. Die Einheit des Diffusionskoeffizienten ist also Abstand Quadrat durch Zeiteinheit, also m^2/s . Der mittlere hintergelegte Abstand vom Ausgangspunkt (R) kann berechnet werden:

$$R_{\text{mittel}} = \sqrt{6 \cdot D \cdot t} \quad (7)$$

Einige Beispielsbilder sind an der Abb. 5. zu sehen, für KMnO_4 (links) und Protonendiffusion (rechts)

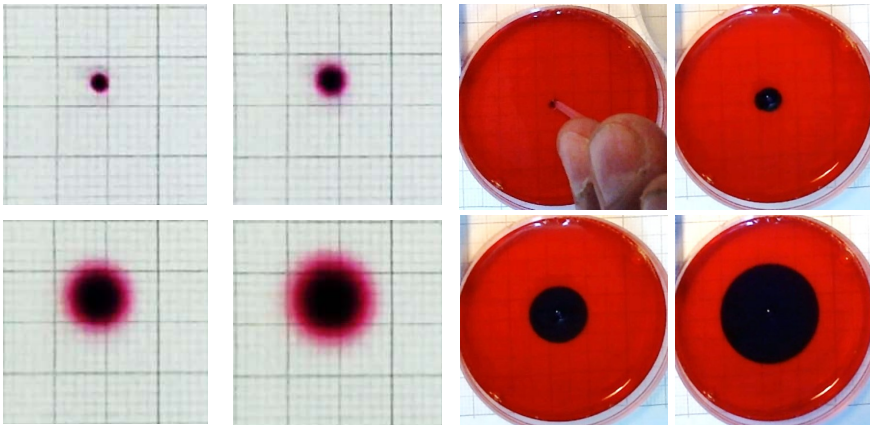
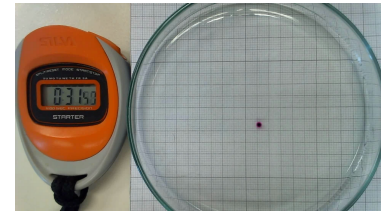


Abb. 5. : einige Beispielsbilder bei unterschiedlichen Zeitpunkten nach dem Anfang aufgenommen aus dem Diffusionsexperimenten.

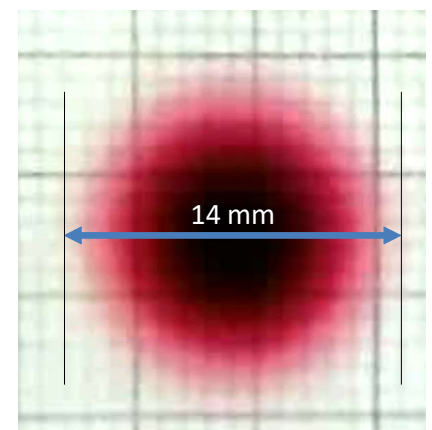
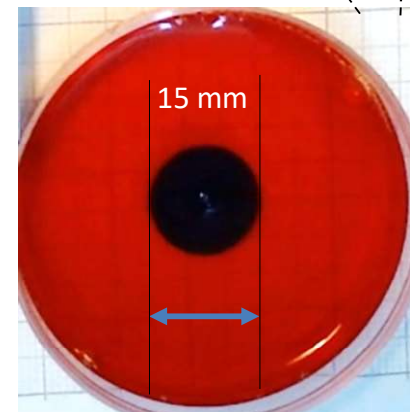
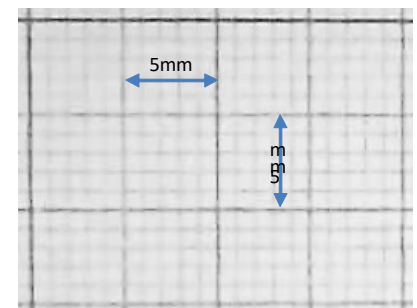
Die Bilder sind mit einer web-Kamera aufgenommen worden. Um die Breite ablesen zu können, muss das Kamera kalibriert sein. Die einfachste Kalibration ist erreichbar mit einem mm-Papier, was unter dem Gel liegt, und auf die Bilder sichtbar ist. Während das Diffusionsexperiment abläuft werden sämtliche Aufnahmen gemacht, die können später während der Auswertung zwecksgemäß vergrößert werden, damit die Grenze des Diffusionsflecks gut ablesbar sei. Eine mm-genaue Bestimmung ist immer möglich, und ist auch für den Zweck ausreichend. Wenn das Experiment mit Protonen durchgeführt wird, dann ist das Gel mit Congorot (congo red) Indikatorstoff präpariert, und wo das pH den Wendepunkt des Indikators erreicht wird die Farbe vom Rot zu Dunkellila verändert, damit ist die Grenze einfacher ablesbar. In diesem Fall aber ist die Konzentrationsverteilung nicht sichtbar, nur die Position des Wendepunktes ist ablesbar, welche aber für unsere Zwecke nahe genug zu der tatsächliche Grenze liegt, und ist somit der Parameter w aus der Gleichung (5) direkt bestimmbar.

Vor dem Beginn des Versuchs ist es wichtig die Kameraeinstellungen zu überprüfen, und mögliche störende Reflexionen zu eliminieren.



Ein Musterbild nahe zu dem Anfang.

Der Kalibrationsgitter besitzt eine (dicke) Kästchenbreite von 5mm entlang der Achsen.



Bestimmung der Breite

Zeit von dem Beginn des Versuchs (min)	die genue Zeitpunkt des Bildes in (s). (Stoppuhr!)	Wurzel der Zeite in Sek.	Durchmesser des Flecks in mm.
0,5			
1			
1,5			
2			
2,5			
3			
4			
5			
7			
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			

1. **Tabelle** : eine mögliche Datenanordnung

ABLAUF DER MESSUNG

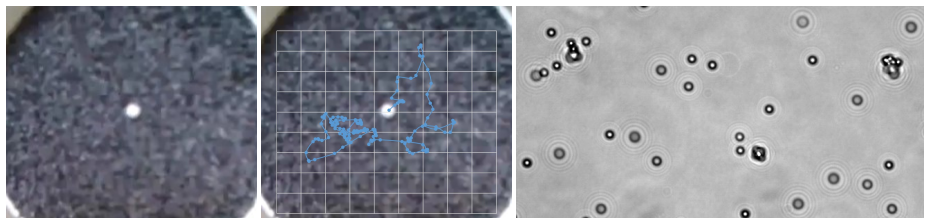
Die Diffusion beginnt sofort, wenn Sie das kleine Permanganat-Kristall auf die Geloberfläche legen, oder wenn Sie die konzentrierte Säurelösung in das Loch in der Mitte des Gels pipettieren. In dem gleichen Zeitpunkt muss das Stoppuhr gestartet werden. In den vorgegebenen Zeitpunkten nehmen Sie Bilder auf. Diese Bilder werden später ausgewertet. Eine Mustertabelle der Messung ist in der Tabelle I. zu sehen.

AUFGABEN

1. Demonstrationen:

Wir können die makroskopische zufällige Bewegung beobachten. In dem Modell wird ein Schaumstoffkugeln auf der Oberfläche fluidisierter Mohnkerne durch zufällige anstoßungen bewegt. Die Mohnkerne – als „Lösungsmittelmoleküle“ - bewegen sich so schnell, dass sie auf dem Bild unscharf sind.

Unter einem Mikroskop können wir die Brownsche Bewegung einiger 1µm große Kunststoffkugeln anschauen. Die Airy-Scheiben sind auch sichtbar mit einem 100-fachen Objektiv und Ölimmersion.



Beobachtung der makroskopischen und mikroskopischen Bewegung.

2. Messung:

Vor dem Beginn des Experiments probieren Sie die Kameraeinstellungen aus. Nehmen Sie ein Probekbild auf, und beobachten Sie die mm-Linien unter dem Gel. Achten Sie darauf die Stoppuhr dann zu starten wenn die Diffusion tatsächlich beginnt. Speichern Sie die Kamerabilder auf dem Desktop für die Auswertung.

3. Auswertung:

Vergrößern Sie die Bilder so, dass die Grenze gut ablesbar ist. Tragen Sie die abgelesenen Durchmesser in die Exceltabelle ein.

Benutzen Sie die Gleichung (5) für die Bestimmung der Diffusionskonstanten!

Bestimmen Sie die Diffusionskonstante.

Berechnen Sie die zur Diffusion benötigte Zeit in den gegebenen Fällen.