

16. Diffúzió

Szabó Bálint

2013. április

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
1.1. A diffúziós együttható és mérése	3
1.2. A diffúzió vizsgálata Schlieren-módszerrel	5
2. A mérőberendezés és a mérés	7
3. Gyakorló kérdések	9
4. Mérési feladatok	10
5. Ajánlott irodalom	10

1. Bevezetés

A mérés célja, hogy megismerkedjünk a diffúzió jelenségével és ennek során egy olyan optikai módszerrel, melynek segítségével viszonylag egyszerűen meghatározható egy só diffúziós állandója. Diffúzió akkor lép fel, amikor egy rendszerben inhomogenitás van, a rendszer egyes komponenseinek térbeli eloszlása nem egyenletes. Ilyenkor az egyensúlyi állapot kialakulása anyagáramlással jár együtt és ezt a folyamatot nevezzük diffúziónak. A diffúzió mérése során tehát ezt az anyagáramlást kellene vizsgálnunk, a kísérleti módszerek azonban egyszerűbbek, ha ehelyett a nem-egyensúlyi állapot koncentráció-eloszlásának időbeli változását követjük nyomon. Általában a diffúzió nem vákuumba történő anyagáramlásként jelenik meg, hanem a vizsgálandó — inhomogén eloszlású — anyag egy háttérként jelenlévő közegben mozog (oldószerben), így a mérendő fizikai paramétereknek csak relatív, az adott oldószerhez viszonyított értékei játszanak szerepet. A (diffúzió mérést tehát a lokális koncentráció időfüggésének mérésére vezethetjük vissza. Bármely fizikai mennyiség, mely a koncentráció egyértelmű függvénye, alkalmas a koncentráció mérésére. Leggyakrabban erre a célra optikai módszereket szoktak használni: Ha a vizsgálandó anyag a viszonylag kényelmesen detektálható hullámhossztartományban jól mérhető abszorpcióval rendelkezik és ugyanezen a hullámhosszon a közeg extinkciója ettől lényegesen különböző, a Beer—Lambert törvény alapján a kérdéses koncentráció könnyen és pontosan meghatározható (például a vizsgálandó anyag színes). Ilyenkor az inhomogenitás tartományát leképezzük és az egyes képpontokba beeső fényintenzitást határozzuk meg fotográfiai, vagy fotoelektromos detektálással. A kapott fényintenzitás-eloszlás időbeli változása adja meg a koncentráció-eloszlás változását. Ha az abszorpcióra vonatkozó feltételünk nem áll fenn, olyan optikai módszert kell választanunk, melynél például az anyag törésmutatóját (a fény relatív terjedési sebességét) detektáljuk. Az oldott anyag jelenléte megváltoztatja a fény terjedési sebességét, így a törésmutató lokális értékét. Első közelítésben feltehetjük, hogy a törésmutató változása arányos az adott helyen lévő koncentrációval. Ha tehát a törésmutató lokális eloszlását mérjük, ezzel az oldott anyag koncentrációjának hely szerinti eloszlását határozhatjuk meg. A méréshez felhasználhatjuk a fény optikai úthosszának különbségéből kialakuló interferenciát (Rayleigh-módszer), vagy az anyagon áthaladó fény hullámfrontjának deformációjából származó eltérést (árnyék-, vagy más néven Schlieren-módszer). A kialakult egyensúlyi állapotban is lehetőség van a diffúzió mérésére, ilyenkor ugyanis a véletlenszerűen megjelenő sűrűségfluktuációk időfüggése teszi lehetővé a diffúziós állandó mérését. A sűrűségfluktuációk jelenléte miatt az anyagon áthaladó fény szóródik, a szórt fényben megjelenő időbeli fluktuációk mérése lehetővé teszi a szóródást okozó sűrűség-ingadozások időbeli leírását és ennek alapján a diffúzió vizsgálatát. (Az eljárás során (dinamikus fényszórás) a szórt fény frekvencia-modulációjának mérésével vizsgáljuk a szóró objektumok relaxációját.) Ha a diffundáló anyag az oldószerben ionokká disszociál és az ellentétes töltésű ionok különböző mozgékonyaságúak, a diffúziós áramlás elektromos tér kialakulásával jár együtt, melytől származó feszültséget — a diffúziós potenciált

— detektálva, a diffúzió mérhető. A laboratóriumi gyakorlat során a desztillált vízre rétegezett, különböző koncentrációjú $ZnSO_4$ -oldatokból a cink-szulfátnak vízbe történő diffúzióját vizsgáljuk. Az így kialakított elrendezésben a diffúzió az elválasztó felületre merőlegesen, egydimenziós folyamatként írható le. A kialakuló koncentráció- gradienst optikai úton, a Schlieren-módszer segítségével detektáljuk és e gradiens időbeli változásának meghatározásával számítjuk ki a $ZnSO_4$ diffúziós állandóját az adott kiinduló koncentráció esetében.

1.1. A diffúziós együttható és mérése

A diffúzió folyamatát a Fick-törvények írják le. Ha Fick második törvényét egy kétkomponensű rendszerre alkalmazzuk, (ebben egyik komponens az oldószer, a másik az oldott anyag, melynek diffúzióját kívánjuk vizsgálni) és olyan kísérleti elrendezést választunk, ahol a diffúzió csak az egyik koordináta irányában lép fel, akkor a vizsgálandó anyag $c(x, t)$ koncentrációjára fennáll, hogy

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

Állítsuk be a kísérleti körülményeket olyanra, hogy az $x = 0$ helyen és a $t = 0$ pillanatban éles határfelület legyen az egymásba diffundáló két folyadékoszlop között és legyenek a folyadékoszlopok olyan hosszúak, hogy a kiindulási határfelülettől elegendően nagy távolságra a koncentrációk időfüggése (a mérésünk ideje alatt) elhanyagolható legyen. Ebben az esetben az ún. "szabad diffúzió"-ról szokás beszélni, amikor is az (1) egyenlet megoldása (lásd 1. ábrát):

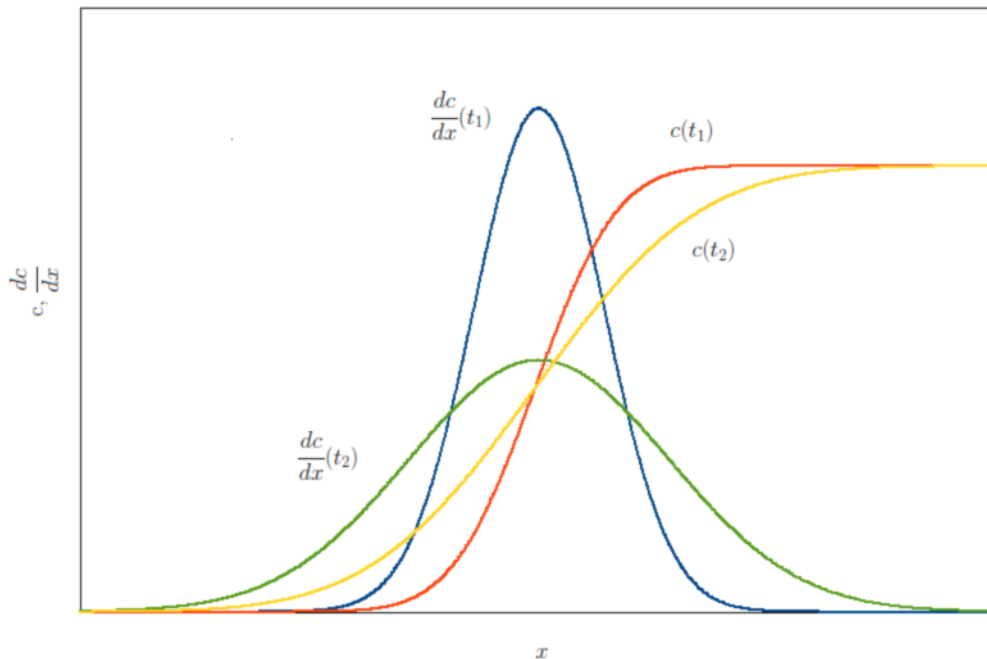
$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left(1 - \frac{2}{\pi} \int_0^\xi \exp(-s^2) ds \right), \quad (2)$$

ahol $\xi = x/\sqrt{4Dt}$, c_0 — a kiindulási koncentráció-különbség, azaz a $t = 0$ időpontban minden $x < 0$ helyen $c(x) = c_0$. A koncentráció-gradiens hely- és időfüggése a (2) egyenletből:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{t,p} = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3)$$

Könnyen belátható, hogy a (3) függvény egyetlen maximummal rendelkezik, mely az $x = 0$ helyen adódik és értéke:

$$M = \frac{\partial c}{\partial x}_{x=0} = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}}. \quad (4)$$



1. ábra. A koncentráció és a koncentráció-gradiens a diffúzió irányában. A $t = 0$ időpontban az oldott anyag koncentrációja csak $x > 0$ értéknél különbözik nullától. Az ábrán a $t = 0$ állapot helyett a $t_1 > 0$ és $t_2 = 4t_1$ időpontokhoz tartozó görbéket mutatjuk.

A kiindulási, c_0 koncentráció pedig a görbe alatti területtel áll kapcsolatban:

$$F = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial c}{\partial x} dx = c_0. \quad (5)$$

A fenti két összefüggés segítségével:

$$\frac{F}{M} = 2\sqrt{\pi Dt}. \quad (6)$$

Mérésünk szempontjából ebből arra a következtetésre jutunk, hogy ha sikerül az F/M mennyiséget meghatározni, akkor ennek négyzetét az idő függvényében ábrázolva egy olyan egyenest kapunk, melynek meredekségéből a D diffúziós állandó kiszámítható. A diffúziós állandó függ a hőmérséklettől és a koncentrációtól, ugyanis a Fick-törvény levezetése során a következőképp definiáljuk:

$$D = L \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{T,p}, \quad (7)$$

ahol L - az anyagáramlás fluxusa és a kémiai potenciál gradiense közötti lineáris kapcsolat arányossági tényezője (általánosított vezetőképesség), μ - a kémiai potenciál. Ideális híg

oldatokra ebből:

$$D = L \frac{RT}{c} \left(1 + c \frac{\partial \ln y}{\partial c}\right), \quad (8)$$

ahol R — az univerzális gázállandó, T — a hőmérséklet, y — az aktivitási együttható, melynek értéke ideális gáz esetében 1, és ettől az értéktől való eltérései pedig az oldat vagy a gáz ideális állapottól való eltérését jellemzik. Ha bevezetjük az egy molekulára ható súrlódási erő együtthatóját (f -et, melynek reciproka a mozgékonyság), akkor:

$$L = \frac{c}{N_A f}, \quad (9)$$

ahol N_A az Avogadro-szám, és ezzel a diffúziós együttható:

$$D = \frac{kT}{f} \left(1 + c \frac{\partial \ln y}{\partial c}\right). \quad (10)$$

Az f együttható a diffundáló molekulák méretének és alakjának függvénye, tehát mérésével (elsősorban makromolekulák esetében) e jellemzőkre lehet adatokat nyerni. Mint a bevezetőben említettük, méréseinket egyszerű sók (pl. $ZnSO_4$) vizes oldalával fogjuk végezni, a sóoldat és a tiszta víz diffúzióját vizsgáljuk. Szigorúan véve ez a rendszer négykomponensű, mert közismerten a só valamilyen mértékig disszociál a vízben, azaz esetünkben a következő komponensek lesznek: H_2O , $ZnSO_4$, Zn^{2+} SO_4^{2-} . Azt, hogy ilyen esetben alkalmazhatók a kétkomponensű rendszer diffúziójára vonatkozó megfontolások, a következő körülmények teszik lehetővé:

1. A só disszociációjának sebessége sokkal nagyobb, mint a diffúzió sebessége, tehát a diffúzió során joggal tételezhetjük fel, hogy a lokális disszociációs egyensúly már beállt.
2. A disszociált ionok között fellépő elektrosztatikus erő nem teszi lehetővé az egyes ionok önálló mozgását.

A fentieket végiggondolva beláthatjuk, hogy ebben az esetben az egyes ionok vándorlási sebessége megegyezik egymással és a disszociálatlan molekulákéval.

1.2. A diffúzió vizsgálata Schlieren-módszerrel

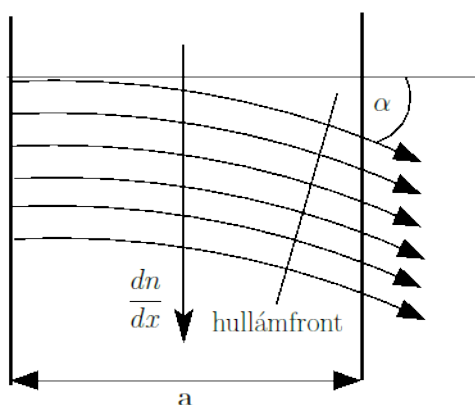
Vizsgáljuk meg, mi történik, ha párhuzamos fénynyalábot ejtünk egy olyan közegbe, melyben a törésmutató a megvilágítás irányára merőlegesen változik. A hullámfront minden pontban a lokális fénysebességgel fog mozogni. Mint a 2 ábrán látható, ez esetünkben azt jelenti, hogy a fénysugár azokon a helyeken, ahol a törésmutató változik, eltérül eredeti irányától. Az eltérülés mértéke a törésmutató gradiensevel lesz arányos. Egyszerűen belátható, hogy az eltérülés szöge nem túlságosan vastag réteg esetében:

$$\alpha = a \frac{dn}{dx}, \quad (11)$$

ha az x -tengelyt a törésmutató gradienseinek irányába vesszük fel, a pedig az inhomogén réteg vastagsága. A (11) összefüggés alapján a törésmutató gradienseinek mérését visszavezettük az optikai tengellyel párhuzamosan beeső fény eltérülési szögének meghatározására. Ha a beeső párhuzamos, sík hullámfrontú nyaláb az optikai tengellyel nem túlságosan nagy (paraxiális közelítés) α szöget bezárva esik be, a lencséről kilépő nyaláb egy ponton halad keresztül és e pont a lencse fókuszsíkján van, távolsága a fókuszponttól:

$$r_\alpha = f \operatorname{tg} \alpha, \quad (12)$$

ahol f a lencse fókusztávolsága.



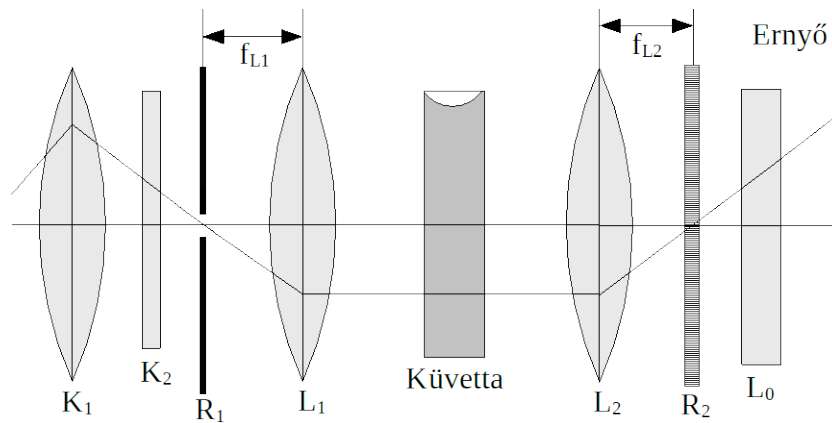
2. ábra. A fénysugarak α szöggel való eltérülése a törésmutató $\frac{dn}{dx}$ gradiensen az a vastagságú rétegen való áthaladáskor

A fókusz sík ezen pontjából tehát egy olyan divergens nyaláb indul ki, melynek divergenciáját a beeső párhuzamos nyaláb keresztmetszete határozza meg. A Schlieren- (árnyék-) módszer lényege, hogy a párhuzamos fénynyalábok bármelyikét a fókusz síkon ki lehet szűrni a teljes fényből és ha az így megszűrt fény segítségével képezzük le a párhuzamos nyalábok forrásaként szolgáló tárgyat, akkor a képen sötét árnyékként jelennek meg azok a tartományok, melyektől származó fényt kiszűrtük. A szűrés feltételeként a (12) összefüggést használva, a képen sötéten (fény nélkülien, vagy fényszegényen) jelennek meg azok a területek, melyekről az optikai tengellyel párhuzamosan beeső fényvel történő megvilágítás után az anyagon áthaladt (és a lokális törésmutató gradienssel arányosan eltért) fény éppen α szöggel térült el. Az eljárást ezzel a feltétellel használva, leképezhetjük a tárgy (vizsgálandó objektum) keresztmetszetében fellépő törésmutató inhomogenitásokat. Az eljárást kisebb vagy nagyobb tárfogatokban fellépő,

sűrűség-inhomogenitást eredményező folyamatok vizsgálatára lehet használni. (Például gázokban vagy folyadékokban kialakuló, termikus vagy kényszerített áramlási viszonyok esetén.)

2. A mérőberendezés és a mérés

A mérőberendezésben a vizsgálandó objektum egy olyan, két párhuzamos üveglappal határolt küvetta, melyben az alulra rétegzett sóoldat és a felette elhelyezkedő vízréteg között a diffúzió eredményeként (ideális esetben) csak függőleges irányban van koncentráció- (és ennek megfelelően törésmutató-) gradiens. A rendszer megvilágítása olyan fényel történik, melynél a fénynyaláb függőleges irányban párhuzamos, míg a vízszintes síkban enyhén divergens lehet. Ezt egy olyan fényforrással állítjuk elő, mely egy vízszintesen elhelyezett résből és ettől fókusztávolságra elhelyezett lencséből (L_1) áll. A lencse utáni térben függőleges irányban vizsgálva a fényt, síkhullám-frontúnak adódik, míg a vízszintes síkban a rés méretétől függő mértékben divergens, azaz a hullámfront hengerszimmetriát mutat. (Ahhoz, hogy a rés elég szélesen legyen megvilágítva, a vetítőlámpa leképező rendszere egy hengerlencsét (K_2) is tartalmaz.)



3. ábra. A mérőberendezés függőleges síkbeli metszete. K_1 és K_2 a kondenzor-lencsék. R_1 a vízszintes megvilágító rés, R_2 a forgatható rés, L_1 és L_2 a teleszkopikus rendszert alkotó lencsék, L_0 a leképező hengerlencse

Kövessük nyomon a 3. ábrán feltüntetett optikai rendszerben egy kiválasztott fénynyaláb útját! Az L_1 lencse utáni tér a kívánt tulajdonságú (azaz hengerszimmetrikus) fényel van megvilágítva. Ha ide helyezzük el a küvettánkat, akkor a benne függőleges irányban kialakult sűrűség-gradiens miatt a beeső fény a függőleges síkban eltérül, és az optikai tengellyel a gradiens nagyságával arányos szöveget zár be. A küvetta után elhelyezett L_2 lencse a ráeső párhuzamos fénynyalábokat a fókuszsíkjába képezi le a fentebb

említett leképezési szabályok szerint. A vízszintes metszetben — miután itt nincsen eltérülés — a két lencse egy teleszkopikus rendszert valósít meg, mely a megvilágító rés képét állítja elő (a teleszkopikus rendszer nagyításának megfelelő méretben). Függőleges metszetben azonban a küvettában lévő inhomogenitás következtében a fénynyalábok közül azok, melyek inhomogén tartományokon haladtak keresztül, természetesen eltérülnek, és így a megvilágító rés képe nem a fókuszponton átmenő, vízszintes egyenes lesz, hanem az eltérülés mértékével arányosan a fókuszpont alá (esetünkben a törésmutató függőlegesen lefelé növekszik) képeződik le, a rés képe tehát mintegy "megnyúlik" függőlegesen lefelé. Gondoljuk meg, tulajdonképpen milyen fényintenzitás-eloszlást kapunk ezen a síkon (R_2)! Az el nem térült fény a fókuszpont magasságában a megvilágító rés képét alakítja ki. E kép alatt folyamatosan változó eltérülés miatt az egyes elemi fénynyaláboktól származó résképek folyamatosan egymás alatt helyezkednek el, a maximális eltérülésű nyaláb adja a legalacsonyabban kialakuló résképet, míg e felett a növekvő, majd ismét csökkenő eltérülések miatt két réskép rakódik egymásra. (Az eltérülés nem a koncentráció-eloszlással, hanem a koncentráció gradiensevel arányos, ami a teljes tartományon kétszer veszi fel ugyanazt az értéket!) A Schlieren-módszer lényegét adó szűrést a fókuszsíkból célszerű végeznünk. Ebben a síkban elhelyezünk egy, az optikai tengely körül forgatható rést. Forgassuk el ezt a rést a függőlegeshez képest valamilyen szöggel! Ekkor a rés mögött az eltérületlen fénynyalábtól származó fény az optikai tengely vonalában lép ki, míg az optikai tengely alatt a rés elforgatási szögével arányosan, a függőlegeshez képest oldalirányból. Ennek következtében, ha a küvetta képét kívánjuk előállítani, és ehhez az L_2 lencsén kívül egy hengerlencsét is igénybe veszünk, akkor a küvettában függőleges irányban eltérült fényre a hengerlencse az oldalirányú eltérülést nagyítani fogja a leképezés során. Végeredményként a fénynyaláb a forgatható rés szélességétől és a lencsék leképezésétől függő vonalszélességgel a törésmutató gradiensenek képét alakítja ki, természetesen az anizotrop nagyításnak megfelelően. A mérés során először az R_1 rés megvilágítását állítsuk be! A beállítás szempontjai:

1. A lehető legtöbb fény essen a résre!
2. A rés megvilágított szélessége ne legyen nagyobb 2-3 centiméternél: a rés képe ráférjen a forgatható rés ernyőjére!
3. A függőleges síkbeli divergencia legyen olyan, hogy az L_1 és az L_2 lencséknél a lencseszélek ne kapjanak megvilágítást: ne legyen nagy a lencse miatti torzítás, de a detektáló ernyőn függőleges irányban a leghosszabb ábrát kapjuk!

Helyezzük a megvilágító réstől fókusz távolságra az L_1 lencsét, és ellenőrizzük a beállítást azzal, hogy a lencse után a fénynyaláb függőleges mérete ne nagyon változzék! Helyezzük a küvetta a fényútba úgy, hogy a megvilágító fény középen haladjon keresztül. A küvettán keresztülhaladó fény az L_2 lencsére esik, melynek fókusz síkjába helyezzük az

R_2 forgatható rést. Geometriai optikai megfontolások alapján beláthatjuk, ha azt kívánjuk, hogy a kivetített kép a függőleges tengely irányában ne legyen torz, a küvetta és az L_2 lencse közötti távolságot f_{L_2} nagyságúra kell választanunk. A még üres küvettaival a forgatható rést állítsuk függőleges helyzetbe, hogy az L_0 lencsével könnyen beállíthassuk a küvetta képét. Ez jelen esetben egy egyenletes megvilágítású egyenes kell hogy legyen. Ezzel az optikai rendszert nagy vonalakban beállítottunk tekinthetjük. A továbbiakban próbálkozzunk a sóoldatnak desztillált víz alá történő rétegezésével! Az eközben esetleg nem tökéletesen alárétegezett sóoldat segítségével finomíthatjuk az optikai rendszer beállítását. Ilyenkor a küvetta felületén fellépő inhomogenitás miatt már oldalirányú eltérést is kell kapnunk a detektáló ernyőn, így kiválaszthatjuk azt a réselfordítást, melyet mérésünkben a továbbiakban használni fogunk. Az alárétegezés a következőképp végezzük! Töltsük meg a küvetta felületét desztillált vízzel miután az oldalait kellően megtisztítottuk, hogy foltmentesek legyenek! Helyezzük a küvetta tartóba, és a sóoldattal feltöltött pipetta végét helyezzük a küvetta valamelyik alsó sarkába úgy, hogy a mérés során a küvetta felületén maradt pipettavég ne zavarjon! Ezután óvatosan nyissuk meg a pipettát, hogy a sóoldat lassan a küvetta aljába folyhasson. Ilyenkor a sóoldat és a víz közötti határfelület még általában olyan éles, hogy a felületen fellépő teljes visszaverődés segítségével az elválasztó felületet és annak mozgását szemmel követhetjük. Próbáljuk a pipettát annyira megtölteni, hogy a sóoldat éppen akkor fogyjon el, amikor az elválasztó felület a küvetta közepén, a fényútban van! Szükség esetén a küvetta tartó mozgásával segíthetünk a helyzeten, a mozgattal azonban rontjuk az elválasztó felület simaságát. Az optikai rendszer által kivetített képet, mely gyakorlatilag a (3) alatti megoldás, állványra rögzített, távvezérelt digitális fényképezőgéppel lefényképezzük. A diffúzió előrehaladtával egyre laposabb Gauss-görbéket fogunk kapni, melyek alatti terület azonos kell hogy legyen. Az egymásutáni, ismert időkülönbségekkel felvett görbékre kiszámíthatjuk a terület/magasság hányadost, majd ennek négyzetet ábrázoljuk az idő függvényében, ekkor a (6) összefüggés alapján egy egyenest kell kapnunk. Az egyenes meredekségéből a diffúziós állandó meghatározható. Az anizotrop nagyítás miatt a diffúziós együttható értékének meghatározáshoz szükségünk van az egyik irányú nagyítás értékére is, mint korrekciós tényezőre. A mérések során célszerű a forgatható rész egyszer beállított szögét nem változtatni, ezzel ugyanis a rendszer vízszintes nagyítását is megváltoztatjuk. Ezért a beállítást a legnagyobb koncentrációjú oldat vizsgálatával célszerű kezdenünk, mert ennél lesz a kiindulási koncentrációgradiens, és így az oldalirányú eltérés is a legnagyobb. Ebben az elrendezésben kell a rést annyira kiforgatnunk a függőleges helyzetből, hogy a görbe maximuma még ne deformálódjék a leképezési hibák miatt.

3. Gyakorló kérdések

1. Mi a diffúzió?

2. Mi hajtja a diffúzió folyamatát?
3. Írjuk fel a diffúziót leíró egyenletet!
4. Milyen alakú az egydimenziós diffúziós egyenlet megoldása?
5. Hogyan térül el egy fénysugár, ha olyan közegbe érkezik, ahol a törésmutató helyről helyre változik?
6. Mi mindentől függ a küvettán áthaladó fény eltérülésének mértéke adott mélységben?
7. Mit értünk az alatt, hogy egy oldat egy mólos (1M)?
8. Mi a Schlieren-(árnyék-) módszer lényege? Ismertesse a sugármenetet!
9. A Schlieren-módszer alkalmazásakor milyen optikai eszközzel válogatjuk szét a fénysugarakat?
10. Statisztikusan miért diffundálnak együtt a vízben a cink és szulfát ionok annak ellenére, hogy különböző a diffúziós állandójuk?
11. Miért térülnek el a fénysugarak a koncentráció gradiensen? Mekkora az eltérülés szöge?

4. Mérési feladatok

1. Állítsuk be a készüléket és a legnagyobb megadott sókoncentráció mellett ellenőrizzük a beállítás helyességét!
2. $ZnSO_4$ 1 mólos oldatából kiindulva, hígítással készítsünk 3 különböző koncentrációjú (1, 1/2 és 1/3 mólos) oldatot, és mérjük meg a cink-szulfát diffúziós állandójának koncentráció-függését. A fényképeket érdemes a következő, minimum 7 időpontban rögzíteni, mivel a görbe lapulása az idővel nem arányos: 0, 2, 4, 8, 13, 20, 35 perc. A fényképek kiértékelésekor egy rögzített origóhoz képest vegyük fel a görbét!

5. Ajánlott irodalom

Hivatkozások

- [1] Erdey-Grúz T., Prosz J: Fizikai-kémiai praktikum (Tankönyvkiadó, 1955) 235. old.
- [2] Van Holden, K. E.: Physieal biochemistry. (Prentice-Hall, 1971) 4. fejezet

[3] Benedek, G. B., Villars, F. M. H.: Physics, vol. 2. (Addison Wesley, 1974) 2. fejezet