

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA FIZYKOCHEMII I TECHNOLOGII
POLIMERÓW

LABORATORIUM Z FIZYKI
I BIOFIZYKI

Dyfuzyjny Transport Masy

1. Wprowadzenie

Dyfuzja jest to proces, w którym następuje mieszanie się substancji na skutek przypadkowego ruchu ich składników tj.: atomów, cząsteczek i jonów. W gazach wszystkie składniki mieszają się idealnie i mieszanina w efekcie staje się jednorodna, (jednorodność jest w niewielkim stopniu naruszana grawitacją). Dyfuzja substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku jest wolniejsza od procesu dyfuzji w gazach, chociaż charakter procesu jest bardzo podobny. W ciałach stałych, natomiast, w temperaturze pokojowej dyfuzja zachodzi bardzo wolno.

Obserwacje dotyczące dyfuzji gazów przeprowadził szkocki chemik i fizyk Thomas Graham. W 1829 roku opublikował pierwszą z swoich prac, dotyczącą dyfuzji gazów przez niewielki otwór umieszczony w platynowej płytce. W wyniku przeprowadzonego doświadczenia stwierdził, że cząsteczki wodoru dyfundują cztery razy szybciej niż cząsteczki tlenu, natomiast pięć razy szybciej niż cząsteczki dwutlenku węgla. Zaobserwował również, że w danym czasie, gaz lżejszy ucieka w większej ilości niż gaz cięższy. Na podstawie swoich obserwacji sformułował prawo Grahama określające związek pomiędzy prędkością przemieszczania się gazów a ich gęstością. W postaci matematycznej można je przedstawić jako:

$$v = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

gdzie:

v – szybkość przemieszczania się gazu,

ρ – gęstość gazu.

Prawo to zostało zmodyfikowane przez niemieckiego chemika i fizyka Roberta Bunsena, który stwierdził, że szybkość przemieszczania się cząsteczek gazu jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z jego masy cząsteczkowej. Najczęściej prawo Bunsena - Grahama jest przedstawiane jako iloczyn prędkości dwóch gazów:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad (2)$$

gdzie:

v - szybkość przemieszczania cząsteczek gazu 1 i 2,

M - masa cząsteczkowa gazów 1 i 2.

Prawo to ma znaczenie praktyczne, bowiem przeprowadzając pomiar szybkości przemieszczania cząsteczek gazów w tych samych warunkach, można określić stosunek ich mas cząsteczkowych, a przez porównanie z gazem o znanej masie cząsteczkowej można określić masę cząsteczkową nieznanego gazu.

Mechanizm molekularny dyfuzji może być łatwo zrozumiany poprzez założenie, że cząstki w gazach i cieczach znajdują się w stanie „ruchów termicznych” tj. zderzają się ze sobą wykreślając zygzakowatą trajektorię ruchu od zderzenia do zderzenia. Po dostatecznie długim czasie każda cząstka odwiedza każdy punkt przestrzeni (**doskonale mieszanie**). Taka zygzakowata trajektoria może być obserwowana pod zwykłym mikroskopem, gdy obserwacje dotyczą tak zwanej „cząstki Browna” (**pyłku kwiatowego, kurzu, cząstek polimeru**) i jest zwana „ruchami Browna”.

Jako pierwszy obserwacje nieregularnych ruchów małych cząstek pyłku kwiatowego unoszących się na wodzie prowadził angielski botanik Robert Brown (1773-1858) w 1827 roku. W późniejszym czasie, prace Perrina, Smoluchowskiego, Einsteina, Langevina, wyjaśniły przyczynę ruchów Browna, jako wynik ciągłego bombardowania cząstki Browna przez cząstki cieczy będące w termicznym ruchu. Im mniejsze cząstki Browna, tym ruch bardziej intensywny.

Pełna teoria ruchów Browna znacznie przekracza zakres tego wprowadzenia. Należy jednak wspomnieć o podstawowym równaniu opisującym dynamikę (czyli wiążącym ruch z działającymi siłami):

$$m\dot{v} = -\eta v + F + (\eta k_B T)^{1/2} \xi(t) \quad (3)$$

gdzie:

ηv - siła tarcia zależna od prędkości,

F – siła zewnętrzna działająca na cząstkę Browna (reprezentuje wkład pola potencjalnego, w którym odbywa się ruch, np. pole elektrostatyczne, grawitacyjne, etc.),

$\xi(t)$ - siła losowa, która reprezentuje losowe zderzenia cząstki Browna z cząstkami ośrodka.

Równanie (3) nosi nazwę równania Langevina.

Amplituda siły losowej zależy od energii cząstek ośrodka i od tarcia. Zależność amplitudy od energii cząstek ośrodka ma prostą interpretację – im większa energia, tym większe prędkości cząstek i siła oddziaływań przy zderzeniach jest większa.

Zależność amplitudy siły losowej od tarcia można zrozumieć w następujący sposób – spadek tarcia oznacza mniejszy kontakt cząstki Browna z otaczającymi ją cząstkami otoczenia, co pociąga jednak za sobą spadek amplitudy siły losowej (w przypadku granicznym próżni: $\eta=0$, ale amplituda siły losowej również wynosi zero). Wzrost liczby oddziaływań z cząstkami otoczenia pociąga za sobą większą amplitudę siły losowej, lecz także wzrost tarcia.

Zakładając tzw. granicę silnego tarcia, ($\eta v \gg ma$) można przy użyciu metod stochastycznego rachunku różniczkowego wyprowadzić równanie Fokkera-Plancka-Kolmogorova

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -C \frac{\partial p(x,t)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} \quad (4)$$

gdzie:

$p(x,t)$ – gęstość prawdopodobieństwa znalezienia cząstki w położeniu x w czasie t ,

$D = k_B T / \eta$ – współczynnik dyfuzji (k_B stała Boltzmanna, T – temperatura),

$C = F / \eta$ – współczynnik dryfu.

Równanie (4) jest cząstkowym równaniem różniczkowym. Pozwala ono wyznaczyć zmianę gęstości prawdopodobieństwa położenia cząstki Browna w czasie. Właściwa interpretacja powyższego równania jest kluczem do zrozumienia dyfuzyjnego transportu masy. Pierwszą i najważniejszą, jest ta, że $p(x,t)$ jest odpowiednikiem koncentracji w postaci ułamka. Ta równoważność wydaje się być oczywista, jeśli weźmiemy pod uwagę hipotezę ergodyczną tj. równoważność dwóch średnich: średniej po czasie (jedna cząstka obserwowana w dostatecznie długim czasie) i średniej po populacji (wiele cząstek nie

oddziałujących ze sobą obserwowanych w krótkim czasie). Bazując na tym możemy wykorzystać równania na ewolucję gęstości prawdopodobieństwa dla jednej cząstki Browna do analizy ewolucji pola stężeń.

Współczynnik dyfuzji jest miarą efektywności procesu dyfuzji i jest równy:

$$D = \frac{1}{2} \delta^2 / \tau \text{ lub } D = \frac{1}{2} \delta \cdot v, \text{ gdzie } \delta \text{ to długość skoku, } \tau \text{ jest czasem trwania skoku, } v$$

jest prędkością losowo poruszającej się cząstki.

Współczynnik dryfu równy: $C = (p - q) \frac{\delta}{\tau}$ jest miarą siły pola potencjalnego, które

powoduje, że poruszająca się cząstka preferuje jeden z kierunków ruchu w zależności od pola (cięższe cząstki poruszają się zgodnie z polem grawitacji, jony poruszają się zgodnie z kierunkiem pola elektrycznego, itd.).

W wielu przypadkach korzysta się z prostszych równań Ficka. Pierwsze prawo Ficka opisuje wywołany dyfuzją transport materii w określonym punkcie roztworu, dla którego znany jest gradient stężenia. W postaci matematycznej wyrażony jest wzorem:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \tag{5}$$

gdzie:

J – strumień [kg/s·m²]

D – współczynnik dyfuzji [m²/s]

Drugie równanie Ficka pozwala na scharakteryzowanie stężenia jako funkcji położenia i czasu $c = c(x,t)$. Dzięki temu możliwe jest wyznaczenie wartości stężenia w dowolnej chwili, w różnych punktach słupa cieczy. Określa go następujące wyrażenie:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{6}$$

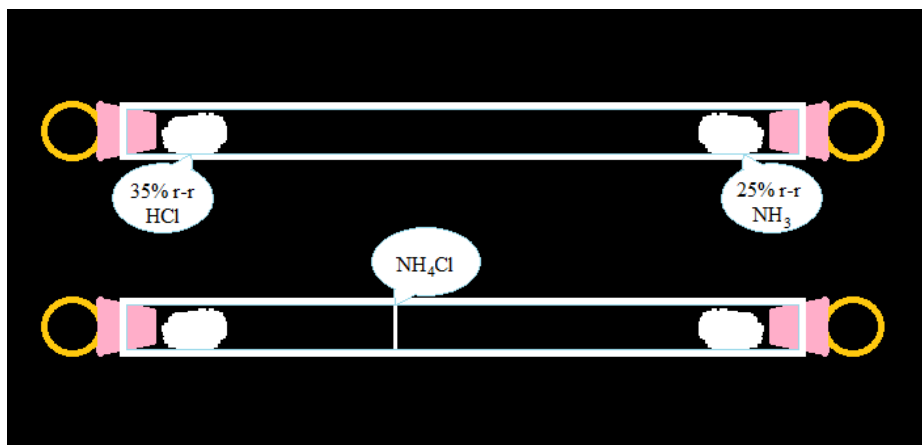
Drugie równanie Ficka wyprowadza się z pierwszego równania Ficka oraz prawa zachowania masy.

2. Pomiary

2.1 Dyfuzja w gazach

Do oznaczenia ilorazu szybkości przemieszczania cząsteczek gazów (prawo Bunsena – Grahama) stosuje się zestaw przedstawiony na rys. 1. Składa się on z następujących elementów:

- szklanej rury
- korków zamykających rurę
- wacików nasączonych badanymi roztworami

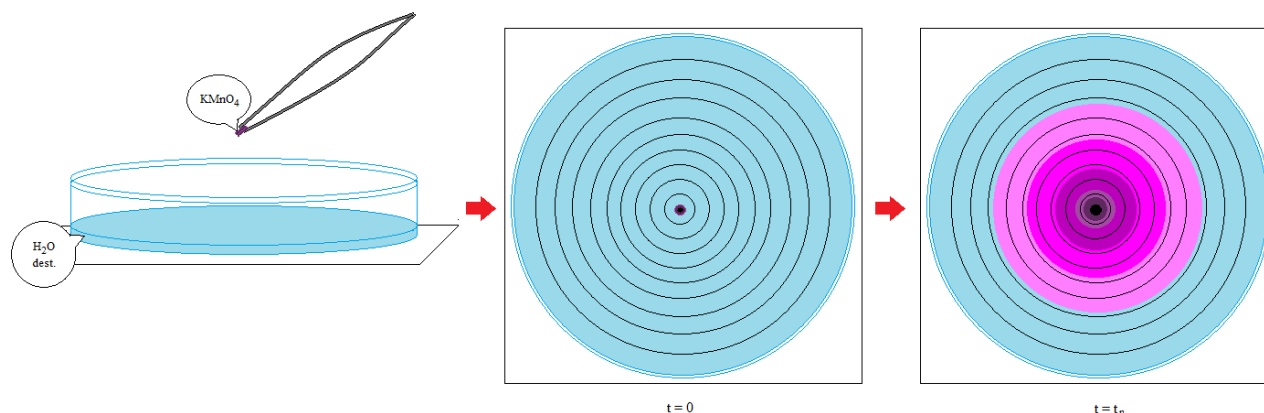


Rys. 1. Schemat zestawu pomiarowego

W celu przeprowadzenia ćwiczenia należy przygotować dwa kłębki waty o średnicy 2 cm. Jeden kłębek nasączamy 25 % r-r NH_3 , a drugi 35 % r-r HCl . Watę nasączoną roztworami umieszcza się na dwóch przeciwległych końcach szklanej rury i zamyka gumowymi korkami. Odmierza się czas pojawienia się wewnątrz rury NH_4Cl w postaci białego krążka. Po pojawieniu się osadu należy odczytać odległość powstałego krążka od dwóch kłębków waty. Ćwiczenie należy przeprowadzić trzykrotnie. Na podstawie otrzymanych wyników, korzystając z prawa Bunsena – Grahama, oblicza się iloraz szybkości przemieszczania się cząsteczek amoniaku i kwasu solnego w szklanej rurze. Iloraz ten porównuje się z pierwiastkiem ilorazu ich mas cząsteczkowych.

2.2 Dyfuzja w cieczach

Badania dotyczące dyfuzji cząsteczek w cieczy przeprowadza się na szalce Petriego przy użyciu wody jako medium oraz nadmanganianu potasu jako cząstek dyfundujących w wodzie.



Rys. 2. Schemat przebiegu doświadczenia dyfuzji KMnO_4 w wodzie

Zgodnie z rysunkiem 2, szalkę Petriego umieszcza się na papierze z narysowanymi współśrodkowymi okręgami tak, aby środek szalki pokrywał się z środkiem okręgów. Do szalik wlewa się 30 ml wody. Po ustaleniu stanu równowagi, za pomocą pęsety wprowadza się na środek szalki kryształ KMnO_4 . W chwili wprowadzenia nadmanganianu potasu należy mierzyć czas osiągnięcia przez dyfundujące cząstki kolejnych okręgów. Wyniki zebrać w Tabeli 1

TABELA 1

Numer pomiaru	Czas [sekundy]	L [cm]	D $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$
1			
2			
3			
4			

gdzie: L – różnica zmian położenia dyfundujących cząsteczek nadmanganianu potasu w kolejnych chwilach czasowych.

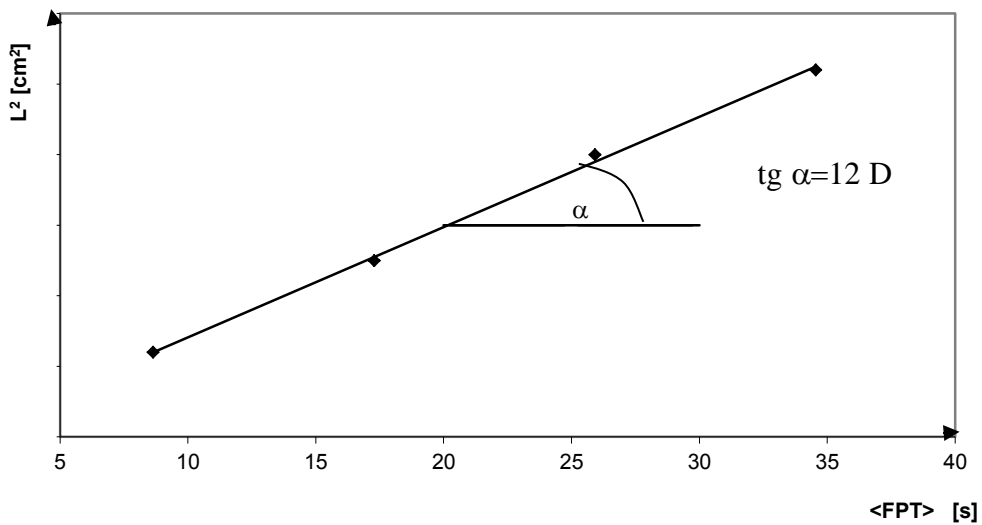


Rys. 3. Doświadczenie przebiegu dyfuzji KMnO_4 w wodzie

W celu obliczenia współczynnika dyfuzji $D \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$ korzysta się ze wzoru na tzw. średni czas pierwszego przejścia $\langle FPT \rangle$. Jest to czas, po którym front cząsteczek KMnO_4 osiąga pewną odległość L :

$$\langle FPT \rangle \cong \frac{L^2}{12D} \quad (7)$$

Z równania (7) rysuje się liniową zależność L^2 od $\langle FPT \rangle$:



Rys. 4 Liniowa zależność L^2 od $\langle FPT \rangle$

2.3 Dyfuzja w ciałach stałych

W celu sprawdzenia szybkości dyfundowania cząstek w ciele stałym proponuje się przeprowadzenie doświadczenia dotyczącego przenikania cząsteczek atramentu w ziemniaku (rys. 5). W tym celu duży ziemniak przekrawa się na dwie części. Na środek ziemniaka nanosi się kroplę atramentu. Obserwuje się szybkość dyfuzji cząsteczek atramentu w ziemniaku jako funkcję czasu. Wyniki umieszcza się w Tabeli 1. Przeprowadza się obliczenia zgodnie z punktem 2.2.



Rys. 5 Doświadczenie dyfuzji atramentu w ziemniaku

3. Wyniki, obliczenia i błędy pomiarowe

W doświadczeniu 2.1 oblicza się szybkość dotarcia cząsteczek amoniaku i kwasu solnego do punktu w który powstaje chlorek amonu. W tym celu mierzy się odległość powstałego białego krążka NH_4Cl od kłębków waty, umieszczonych na dwóch końcach szklanej rury oraz czas dotarcia cząstek do tego punktu. Prędkość wyznacza się z zależności:

$$v = \frac{l}{t} \quad (8)$$

Korzystając z układu okresowego pierwiastków należy obliczyć masy cząsteczkowe amoniaku i kwasu solnego. Następnie wyznacza się iloraz prędkości oraz pierwiastek ilorazu mas cząsteczkowych. Na podstawie różnicy w otrzymanych wynikach ilorazów określa się błąd pomiaru i wyjaśnia jego przyczynę.

W doświadczeniach 2.2 i 2.3 korzysta się z analizy regresji liniowej w celu wyznaczenia wartości współczynnika dyfuzji oraz przeprowadzenia analizy błędów.

4. Pytania

1. Zdefiniuj pojęcie dyfuzji. Podaj pierwsze i drugie prawo Ficka, omów występujące w nich wielkości, podaj ich jednostki.
2. Wyprowadź drugie równanie Ficka z pierwszego równania Ficka i prawa zachowania masy.
3. Czym są ruchy Browna i jaka jest przyczyna tego zjawiska?
4. Omów prawa Grahama oraz Bunsena – Grahama.
5. Zdefiniuj pojęcie transportu biernego i aktywnego. Omów ich rodzaje i mechanizm przechodzenia cząsteczek przez błonę komórkową.
6. Podaj i omów równanie Fokkera – Plancka – Kolmogorova.
7. Na czym polega zjawisko dryfu? Czym może ono zostać spowodowane?
8. Dlaczego w równaniu Langevina pojawia się siła losowa?
9. W jakim celu do rozwiązywania równań różniczkowych stosuje się metody numeryczne? Jakie są ich przewagi/słabe strony w porównaniu z metodami analitycznymi?

5. Literatura

1. Jaroszyk F., Biofizyka, PZWL, Warszawa, 2002
2. Pigoń K., Ruziewicz Z., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 1993
3. Grzywna Z.J., Łuczka J., Acta Pharm. Jugosl., 1991, nr 41, s. 327-344
4. Landau L.D., Lifszyc E.M., Hydrodynamika, PWN, Warszawa, 1980