

Robert Strothmann, 5040218
Jonas Scholz, 5153815
David Ueberle, 4903184

Jonas.Scholz@fu-berlin.de
Robert.Strothmann@fu-berlin.de
Ueberleda@zedat.fu-berlin.de

Laborbericht / Versuchsprotokoll

K11-Gasdiffusion

Datum der Versuchsdurchführung: 11. Juni 2018
Datum der Protokolleinreichung: 25. Juni 2018
Assistent/in: Frau Dipl.-Chem.-Ing. Y. Demirkaya
Dateiname: K11-5040218-5153815-4903184-1

Mit der Einreichung wird versichert, dass das Protokoll von den oben eingetragenen Personen in gemeinschaftlicher Arbeit angefertigt worden ist und dass sämtliche Quellen, die zur Erstellung des Protokolls genutzt wurden, im 6. Teil des Protokolls (Literatur) kenntlich gemacht worden sind.

1 Einleitung

Die Diffusion beschreibt die Verteilung eines oder mehrerer Stoffe in einem Anderen ohne äußere Einwirkungen. Sie beruht auf der Brownschen Molekularbewegung bei der die Teilchen aufgrund von thermischer Energie ungerichtet und zufällig Bewegungen. Sofern ein Konzentrationsgradient vorliegt, bewegen sich statistisch mehr Teilchen vom Ort der höheren Konzentration zum Ort der niedrigeren Konzentration woraus ein Nettostofftransport resultiert. Im Folgenden wird die Gasdiffusion von Isopentan in einem Stefan-Rohr untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

Die molekulare Diffusion entlang eines Gradienten wird durch das erste Ficksche Gesetz 1 ausgedrückt. Hierbei wird das statistische Mittel der gerichteten Teilchenbewegung durch den Fluss der Teilchen beschrieben. Im vorliegenden Fall betrachtet man die klassische Ficksche Diffusion.

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dz} \quad (1)$$

Wobei J der Stofftransport, A die Fläche, durch die der Stofftransport erfolgt, n die Stoffmenge, t die Zeit, c die Konzentration, z die Länge des Gradienten und D der Diffusionskoeffizient sind. Der Stofftransport wird in einem Stefan-Rohr gemessen, welches so aufgebaut ist, dass an ein temperiertes Rohr mit einem konstanten Gasfluss im rechten Winkel ein Rohr angeschlossen ist, in dem sich die zu untersuchende Flüssigkeit befindet. Direkt oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ist der Partialdruck des Isopentan gleich dem Sättigungsdampfdruck, dort wo die Rohre ineinander gehen ist der Partialdruck Null, da das gesamte Isopentan durch den Luftstrom sofort abtransportiert wird. Dies erzeugt den Partialdruckgradienten.

Durch das Verdampfen der Flüssigkeit sinkt der Flüssigkeitsspiegel und steigt die Länge des Gradienten. Da die beiden Partialdrücke jedoch konstant bleiben sinkt somit der Gradient. Es gilt für den Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit zum Füllstand des Röhrchens Gleichung 2

$$D_{AB} = -\frac{RT\rho_A}{2p^0M_A} \cdot \frac{z^2 - z_0^2}{t} \cdot \left[\ln \left(1 - \frac{p^D}{p^0} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

Hierbei ist R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, ρ_A die Dichte der zu untersuchenden Substanz, p^0 der äußere Druck, M_A die molare Masse, z die Länge des Gradienten zum Zeitpunkt t und z_0 die Länge des Gradienten zum Zeitpunkt $t = 0$. Durch zusammenfassen der konstanten Beiträge in Gleichung 2 in K ergibt sich Gleichung 3.

$$D_{AB} = -K \cdot \frac{z^2 - z_0^2}{\Delta t} \quad \text{mit : } K = \frac{RT\rho_A}{2p^0M_A} \cdot \left[\ln \left(1 - \frac{p^D}{p^0} \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

Diese kann nun nach z aufgelöst werden :

$$z = \sqrt{z_0^2 - \frac{D_{AB}}{K} \cdot \Delta t} \quad (4)$$

Die Füllhöhe des Flüssigkeitsreservoirs ist folglich nicht linear von der Zeit abhängig, da sich die Abnahme gemäß der Wurzelfunktion mit der Zeit verlangsamt. Diese Verlangsamung gewinnt mit sinkendem Pegel zunehmend an Bedeutung. Da K durch den Logarithmus negativ ist steigt z , was bedeutet, dass der Flüssigkeitsstand sinkt, was für einen verdampfenden Stoff zu erwarten ist.

3 Durchführung

Bei einem Aussendruck von 1013.3 [bar] wurde bei einer Temperatur von 26 °C die zeitliche Abnahme des Volumen von Isopentan basierend auf der Gasdiffusion gemessen. Das Stefan-Rohr als experimenteller Aufbau wurde wie folgt verwendet :

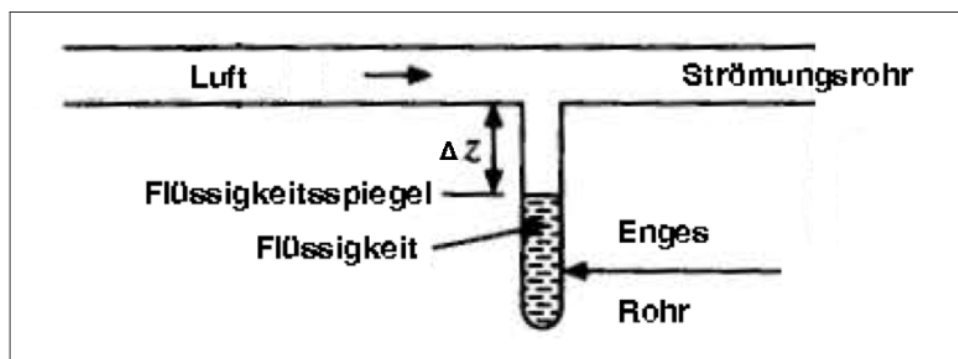


Abbildung 3.1: Aus dem Praktikumsskript übernommene Skizze eines Stefan-Rohrs. Als Flüssigkeit wurde Isopentan verwendet. Das Volumen sinkt durch Verdampfung kontinuierlich. Dies macht sich darin bemerkbar, dass der Abstand z sich ständig vergrößert.

Zur Erzeugung des Luftstroms im Strömungsrohr wurde die Auslassseite einer Membranpumpe verwendet. Das Strömungsrohr wurde in eine Silikonöl getaucht und anhand der Blasengeschwindigkeit von ca zwei Blasen pro Sekunde die Strömungsgeschwindigkeit eingestellt und konstant gehalten. Der Minuskus des vorgelegten Isopentans im höhenverstellbaren Rohres wurde auf 5 [cm], bezogen auf die geschätzte Mitte des Strömungsrohres, eingestellt. Das Volumen des Isopentans wurde mittels einer an dem engen Rohr gegebener Skala unter Verwendung einer Lupe alle 5 Minuten abgelesen. Die Messreihe begann ungefähr acht Minuten nach dem Einschalten der Membranpumpe. Anschließend konnten über einen Zeitraum von 85 Minuten insgesamt 17 Messwerte erhalten werden.

4 Auswertung

Zur Bestimmung des Diffusionskonstanten wurden die gemessenen relativen Füllstände in ein Längenmaß umgerechnet. Unter Kenntnis der gewählten Entfernung des Miniskus bei Zeitpunkt t_0 zur Mitte des Luftdurchströmten Stefanrohrs (vgl. Durchführung), sowie der Relation der verwendeten Skalen mit $1 \text{ [mL]} \sim 2 \text{ [cm]} \Rightarrow \frac{2}{1} \left[\frac{\text{cm}}{\text{mL}} \right]$ folgt :

Sei z die zu bestimmende Längendifferenz sowie x_Δ die gemessene Füllhöhendifferenz.

$$z(x_\Delta) = (x_{\text{Mess}} - x_{\text{Start}}) \cdot 2 = x_\Delta \cdot 2 \quad (5)$$

Als Fehler wurde für die Zeitmessung eine gemittelte Ungenauigkeit von 5 [s] begründet durch Reaktionszeit und Ablesedauer angenommen. Für den ermittelten Füllstand ergibt sich ein konstanter Ablesefehler von 0.005 [mL] . Der Fehler der errechneten Längendifferenz ergibt sich aus der Fehlerrechnung wie folgt :

$$\Delta z = \left| \frac{\partial z(x_\Delta)}{\partial x_\Delta} \right| \cdot \Delta x = 2 \cdot 0.005 = 0.01 \quad (6)$$

Die nachfolgende Tabelle fasst die Messergebnisse und Längendifferenzen zusammen.

Tabelle 4.1: Messwerte der insgesamt 17 Messungen der Zeitdifferenz ausgehend von t_0 , dem relativen Füllstandes sowie den errechneten Längendifferenzen. Der Fehler wurde in allen Fällen als konstant und absolut angenommen. Für die Zeit wurde eine Unsicherheit von 5 [s] , für den Füllstand ein Ablesefehler von 0.005 [mL] gewählt. Der Fehler der Längendifferenz errechnet sich wie oben.

Messung	Zeitdifferenz [s]	Füllstand [mL]	Längendifferenz [cm]
1	490	17.425	0.15
2	790	17.450	0.20
3	1090	17.500	0.30
4	1390	17.525	0.35
5	1690	17.550	0.4
6	1990	17.575	0.45
7	2290	17.600	0.50
8	2590	17.625	0.55
9	2890	17.650	0.60
10	3190	17.675	0.65
11	3490	17.70	0.70
12	3790	17.725	0.75
13	4090	17.750	0.80
14	4390	17.775	0.85
15	4690	17.800	0.90
16	4990	17.825	0.95
17	5290	17.850	1.00
absolute Fehler	Δt ± 5	Δx ± 0.005	Δz ± 0.01

Betrachtet man die Auftragung der ermittelten Längendifferenz über der Zeit ergibt sich ein in guter Näherung linearer Verlauf gemäß :

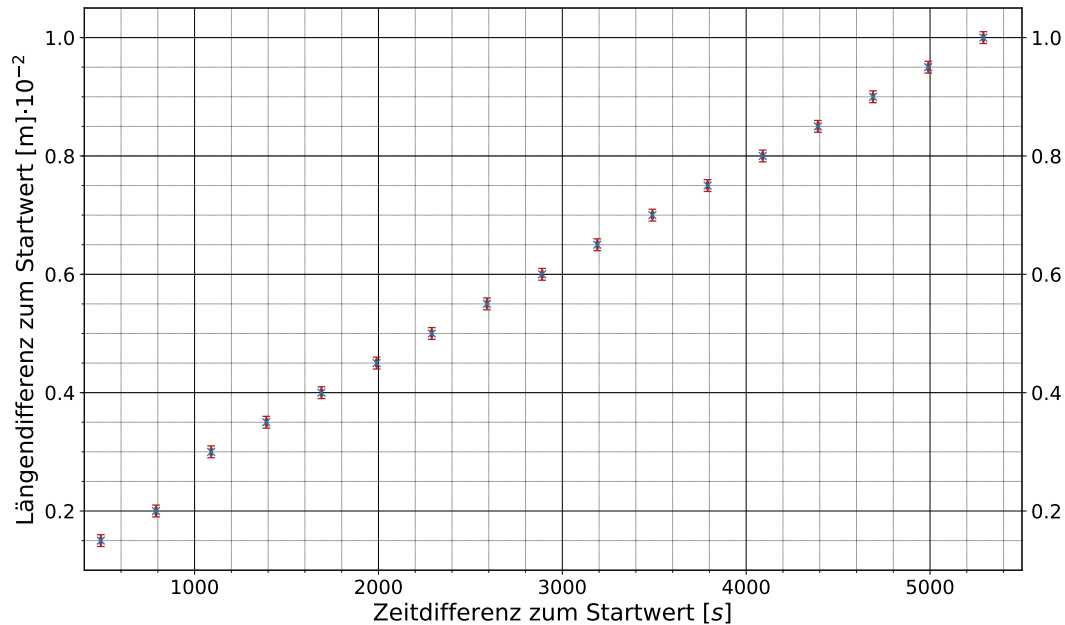


Abbildung 4.1: Auftragung der errechneten Längendifferenzen über den gemessenen Zeitdifferenzen durch die Programmierungsumgebung *python*. Die Messwerte wurden in blau sowie die Fehlerbalken in rot dargestellt.

Mit Gleichung 2 kann durch die folgenden, als konstant und fehlerfrei angenommenen, Werten die Diffusionskonstanten für jedes Wertepaar berechnet werden. Zur Bestimmung des Dampfdrucks wurde die Antoine-Gleichung gemäß des Versuchsskriptes verwendet.

$$\log_{10}(p^D) = A - \left(\frac{B}{T + C}\right) \quad (7)$$

wobei die Parameter A, B, C im Skript zum Experiment gegeben waren, und für T die Arbeitstemperatur gewählt wurde.

Tabelle 4.2: Tabelle der für die Berechnung der Diffusionskonstanten verwendeten, als konstant angenommenen, Größen mit Einheit.^[1]

Größe	Zahlenwert	SI-Einheit
Universelle Gaskonstante : R	8.3144598	$\left[\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}}\right]$
Molare Masse Isopentan : M	$72.15 \cdot 10^{-3}$	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right]$
Dampfdruck : p^D	95059.21	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}\right]$
Arbeitstemperatur : T	299.16	$[\text{K}]$
Außendruck : p^0	100430	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}\right]$
Dicht Isopentan : ρ	$0.62 \cdot 10^3$	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$

Exemplarisch wird hier die einfache Berechnung der Diffusionskonstanten aus dem ersten Wertepaar, sowie dessen Fehler, durchgeführt. Für die weiteren 16 Wertepaare war das Vorgehen analog. Zur Berechnung wird die im theoretischen Teil verwendete Zusammenfassung der Konstanten in einem K übernommen.

$$D_{AB} = -K \cdot \frac{(5.15 \cdot 10^{-2} \text{ m})^2 - (5 \cdot 10^{-2} \text{ m})^2}{490 \text{ s}} = 11.3 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (8)$$

wobei sich der Konstante Faktor K wie folgt errechnet :

$$K = \frac{8.314 \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 299.16 \text{ K} \cdot 0.62 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}}{2 \cdot 100430 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2} \cdot 72.15 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \cdot \left(\ln \left(1 - \frac{95059.21 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}}{100430 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}} \right) \right)^{-1} = -36.34 \quad (9)$$

Da diese Konstante einheitenlos ist, kann leicht durch eine Einheiten-Betrachtung begründet werden. Der Gesamtfehler errechnet sich gemäß der partiellen Ableitung nach :

$$\Delta D_{AB} = \left| \frac{\partial D_{AB}}{\partial z} \right| \cdot \Delta z + \left| \frac{\partial D_{AB}}{\partial z_0} \right| \cdot \Delta z_0 + \left| \frac{\partial D_{AB}}{\partial t} \right| \cdot \Delta t \quad (10)$$

Nach Bildung der partiellen Ableitungen resultiert folgende Gleichung, in welche wie bei der Bestimmung von D_{AB} gegebene Wertepaare für z und t eingesetzt werden :

$$\Delta D_{AB} = -K \cdot \frac{2z}{t} \Delta z + K \cdot \frac{2z_0}{t} \cdot \Delta z_0 - K \cdot \frac{z_0^2 - z^2}{t^2} \cdot \Delta t \quad (11)$$

Es ergeben sich die Diffusionskonstanten mit den absoluten Fehlern wie folgt :

Tabelle 4.3: Diffusionskonstanten der 17 gemessenen Wertepaare, berechnet gemäß vorgestellter Beispielrechnung. Die gesamte Berechnung wurde in der Programmiersprache *python* durchgeführt.

Messung	Diffusionskonstante $10^{-6} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$	absoluter Fehler $10^{-6} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$
1	11.30	2.25
2	9.38	1.82
3	10.30	1.96
4	9.47	1.79
5	8.95	1.68
6	8.59	1.60
7	8.33	1.54
8	8.14	1.50
9	8.00	1.46
10	7.86	1.43
11	7.80	1.41
12	7.73	1.39
13	7.68	1.37
14	7.63	1.36
15	7.60	1.35
16	7.58	1.36
17	7.56	1.33

Es wird das harmonische Mittel der erhaltenen Diffusionskonstanten gemäß folgender Formel ermittelt. Hierfür, und für jede weitere durchgeführte statistische Analyse wurde die Programmiersprache *python* verwendet.

$$\overline{D_{AB}} = \frac{\sum D_{AB}}{\#D_{AB}} = 8.47 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (12)$$

Der Fehler der gemittelten Diffusionskonstante ergibt sich als harmonisches Mittel der in der Tabelle 4.3 bestimmten Fehler. Somit also :

$$\overline{\Delta D_{AB}} = \frac{\sum \Delta D_{AB}}{\#\Delta D_{AB}} = 1.58 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (13)$$

Um Einschätzung des Streumaßes der durchgeführten Mittelwertbildung zu erhalten kann die Standardabweichung gemäß folgender Gleichung ermittelt werden :

$$\sigma_{\overline{D_{AB}}} = \frac{\sum (D_{AB} - \overline{D_{AB}})}{\#D_{AB}} = 1.05 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right] \quad (14)$$

5 Zusammenfassung

In der folgenden Tabelle wurden zusammenfassend die bestimmte gemittelte Diffusionskonstante, dessen Fehler, die Standardabweichung sowie der gegebene Literaturwert gegenübergestellt.

Tabelle 5.1: Ergebnistabelle der bestimmten Diffusionskonstante als Mittelwert, dessen Fehler sowie Standardabweichung. Insbesondere Vergleich mit Literaturwerten.^[1]

$\overline{D_{AB}}$ $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$	$\Delta \overline{D_{AB}}$ $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$	σ $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$	Literaturwert $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$
$8.47 \cdot 10^{-6}$	$1.58 \cdot 10^{-6}$	$1.05 \cdot 10^{-6}$	$7.92 \cdot 10^{-6}$

Der erhaltene experimentelle Wert stimmt in guter Näherung mit dem Literaturwert überein. Insbesondere liegt dieser in dem ersten Standardabweichungsintervall. Der erhaltene Fehler ist auffällig hoch, was vor allem durch die großen Messungenauigkeit der Abschätzung des Füllstandes begründet ist. Im Allgemeinen ist ebenfalls anzumerken, dass die verwendete Dichte von $0.62 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$, gerade für eine Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ gilt. Es ist also zu vermuten, dass sich die Dichte bei der Arbeitstemperatur, welche um 6°C abweicht, verringert. Berechnungen mit einer geringeren Dicht, z.B. von nur $0.58 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$, zeigten eine deutlich bessere Übereinstimmung der erhaltenen gemittelten Diffusionskonstante zum Literaturwert. Ferner kann der vorliegende Fehler durch ein Arbeitsgefäß mit einer feineren Messkala für den Füllstand verringert werden.

6 Literatur

[1] R. Flesch, 2017.