

Bemerkung zur mathematischen Behandlung komplizierter Diffusionsprobleme.

Von
W. JOST.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 17. September 1949.)

Es wird gezeigt, daß die BOLTZMANNsche Methode für die Behandlung der Differentialgleichung für eindimensionale Diffusion mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten auch noch beim Vorliegen einer Unstetigkeit anwendbar bleibt. Damit läßt sich die Diffusion in zweiphasigen Systemen behandeln; auf mehr als zweiphasige Systeme läßt sich die Methode anwenden, wenn die Grenzflächen sich proportional mit der Wurzel aus der Zeit bewegen. Auch dieser Fall ist physikalisch wichtig, er entspricht dem Wachstum neu entstehender Phasen.

I.

Die Differentialgleichung für eindimensionale Diffusion mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten lautet

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{dD}{dc} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2, \quad (1)$$

wobei c die Konzentration und D der Diffusionskoeffizient ist. Wegen der Nicht-Linearität läßt sie sich nicht allgemein integrieren. Für die Auswertung von Diffusionsmessungen ist das aber auch nicht notwendig; denn es kommt nur darauf an, aus empirischen Konzentrationsverteilungen $D(c)$ zu bestimmen. Dazu geht man nach BOLTZMANN¹ so vor, daß man eine Lösung von (1) in der Form sucht $c = c(x/\sqrt{t}) = c(y)$, und erhält

$$\frac{d}{dy} \left(D \frac{dc}{dy} \right) = -2y \frac{dc}{dy}. \quad (2)$$

Der Ansatz ist nur zulässig, wenn sich auch Anfangs- und Randbedingungen in y ausdrücken lassen. Das heißt, man muß ein in der x -Richtung unendlich ausgedehntes System haben, mit der Anfangsverteilung

$$\text{und } \left. \begin{array}{l} c = c_0 \quad \text{für } x < 0 \quad \text{und } t = 0 \quad (\text{d. h. für } y = -\infty), \\ c = c_1 \quad \text{für } x > 0 \quad \text{und } t = 0 \quad (\text{d. h. für } y = +\infty). \end{array} \right\} \quad (3)$$

¹ BOLTZMANN, L.: Wiedemanns Ann. **53**, 959 (1894). Siehe auch FRANKMISES: Differential- und Integralgleichungen der Physik, Bd. II, S. 538. Braunschweig 1935.

Dann folgt aus (2)

$$\left. \begin{aligned} D &= -2 \frac{dy}{dc} \int_{c_0}^c y dc \\ &= +2 \frac{dy}{dc} \int_{c_1}^c y dc, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

da $D \frac{dc}{dy} = 0$ für $c = c_1$ und für $c = c_0$. Da die Größen rechts sich empirisch ermitteln lassen, kann D als Funktion von c aus den Versuchen entnommen werden.

II.

Der obige BOLTZMANNsche Ansatz ist aber von wesentlich allgemeinerer Gültigkeit, als man bisher bemerkt hatte. Die Methode kann unverändert auch dann noch angewendet werden, wenn für $y = 0$ (d. h. $x = 0, t > 0$) eine Unstetigkeit erhalten bleibt, und zwar sowohl in D als auch in c (das letztere kommt in dem entsprechenden Wärmeleitungsproblem nicht vor). Dies entspricht dem Fall der Diffusion in einem zweiphasigen System, wobei die Phasen in der Ebene $x = 0$ aneinander grenzen. Praktisch verwirklicht ist das bei der Diffusion eines gelösten Stoffes aus einem Lösungsmittel in ein anderes (bei festen Stoffen z. B. der Diffusion von Kohlenstoff aus Eisen in einen legierten Stahl). Dann fordert die Kontinuität, daß an der Grenzfläche

$$D_- \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_- = D_+ \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_+ \quad \text{für } x = 0, \quad (5)$$

wo die Indizes $+$ und $-$ sich auf die Seiten positiver und negativer x beziehen. Für konstantes t gilt die analoge Beziehung auch in y für $y = 0$. Dazu kommt eine Bedingung für c der Form

$$f(c_+, c_-) = 0 \quad \text{für } x = 0 \text{ (bzw. } y = 0). \quad (6)$$

Für den speziellen Fall

D_- und D_+ unabhängig von c (und von x bzw. y), und

$$f(c_+, c_-) = c_+ / c_- - k = 0,$$

NERNSTscher Verteilungssatz für gleichen Molekularzustand in beiden Phasen, hatte der Verfasser¹ früher Lösungen angegeben. In tatsächlichen Versuchen (DARKEN², SEITH und BARTSCHAT³) sind aber die

¹ JOST, W.: Diffusion und Chemische Reaktion in festen Stoffen. Leipzig u. Dresden: Steinkopff 1937.

² DARKEN, L. S.: AIME Techn. Publ. Nr. 2443 (1948).

³ SEITH, W., u. F. BARTSCHAT: Z. Metallk. **34**, 125 (1942).

Diffusionskoeffizienten nicht konstant. Außerdem braucht der NERNSTsche Verteilungssatz in seiner einfachsten Form nicht zu gelten (wie z. B. in den Versuchen von REINHOLD¹ über die Diffusion in dem System $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{AgJ} = \text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{CuJ}$). Alle diese Fälle sind nach der BOLTZMANNschen Methode zu behandeln. Man überzeugt sich sofort, daß bei der Integration von (4) über die Unstetigkeitsfläche hinweg der richtige Sprung in D gemäß (5) erhalten wird. Außerdem ist es nicht nötig, daß die Randbedingung linear ist. Eine Bedingung wie

$$\frac{c_+^2}{c_-} = k, \quad (7)$$

NERNSTscher Verteilungssatz für Einfach- und Zweifach-Moleküle, bringt keinerlei Komplikationen mit sich.

Notwendig für die Anwendung der Methode ist jedoch, daß die Randbedingung nicht die Zeit explizit enthält.

III.

Von Interesse wäre noch der folgende Fall, bei dem aber die Methode versagt. An der Grenzfläche tritt eine Hemmung ein, es ist nicht Gleichgewicht zwischen beiden Phasen eingestellt, sondern man hat eine endliche Übergangsgeschwindigkeit

$$J = \varphi(c_+, c_-), \quad (8)$$

wo J der Strom der diffundierenden Substanz durch die Grenzfläche ist. Aus Gründen der Kontinuität muß dann gelten

$$-D_- \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_- = -D_+ \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_+ = \varphi(c_+, c_-). \quad (9)$$

Dabei wird dann die Differenz $|c_+ - c_-|$ größer als im Fall eingestellten Gleichgewichts sein². Diese Bedingung ist mit dem BOLTZMANNschen Ansatz nicht mehr zu erfüllen. Denn in y folgt aus (9)

$$-D_- \left(\frac{dc}{dy} \right)_- = -D_+ \left(\frac{dc}{dy} \right)_+ = \sqrt{t} \cdot \varphi(c_+, c_-); \quad (10)$$

die Randbedingung enthält jetzt die Zeit t . Immerhin kann man auch jetzt noch aus dem empirischen Konzentrationsverlauf das Vorliegen einer Bedingung wie (9) erschließen und auch das Verhältnis D_+/D_- bei $x = 0$ richtig bestimmen. Anwendung von Gl. (4) liefert nun zwar

¹ TUBANDT, C., u. H. REINHOLD: Z. phys. Chem. **140**, 294 (1929).

² Dies gilt für den speziellen Fall, wie er in Abb. 1 gezeichnet ist. Allgemein muß ein Sprung der absoluten Aktivität auftreten, welche bei ungehemmtem Durchtritt durch die Grenzfläche stetig verläuft.

nicht mehr die richtigen Diffusionskoeffizienten, aber so ermittelte D -Werte werden noch von der richtigen Größenordnung sein und qualitativ die richtige Konzentrationsabhängigkeit aufweisen.

IV.

Über den Konzentrationsverlauf lassen sich folgende allgemeine Aussagen machen. Wenn für endliches $t = t_1$ die Konzentrationsverteilung der Abb. 1 entspricht, dann gehen, wegen der Abhängigkeit von x/\sqrt{t} , die Konzentrationsverteilungen für andere t aus dieser durch affine Streckung der x -Achse im Verhältnis $\sqrt{t/t_1}$ hervor. Daraus folgt insbesondere, daß die Punkte c_+ , c_- bei $x = 0$ zeitlich unveränderlich

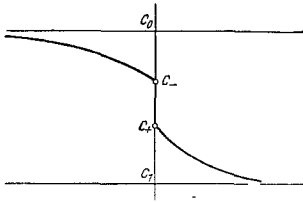


Abb. 1. Konzentrationsverlauf bei der Diffusion in zweiphasigem System. Sprung an der Phasengrenze (es kann auch $c_+ > c_-$ sein).

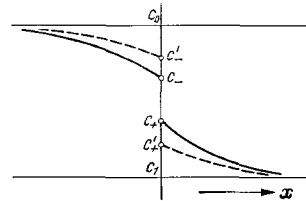


Abb. 2. Wie Abb. 1. Gestrichelt: Kurvenverlauf bei Hemmung des Durchgangs durch die Grenzfläche.

sind. Dagegen hätte man in dem Fall von III die Verhältnisse der Abb. 2, gestrichelte Kurve. Hier liegen die Werte c'_- und c'_+ über bzw. unter den früheren Werten. Diese Werte ändern sich jetzt mit der Zeit und gehen für $t \rightarrow \infty$ in solche über, die der Gleichgewichtsbedingung (6) entsprechen, die aber nicht mit den früheren Werten identisch zu sein brauchen. Denn Gl. (6) allein legt noch nicht die Absolutwerte von c_+ und c_- fest.

Hat man ein System von mehr als 2 Phasen, so lassen sich unter speziellen Voraussetzungen die Randbedingungen in dem System der y formulieren, wenn nämlich die Grenzflächen bei $y = \text{const}$ liegen. Das bedeutet, daß die Begrenzung bei $x = x_0 \sqrt{t}$ liegen muß. Dieser Fall läßt sich z. B. verwirklichen, wenn als Folge der Diffusion von zwei bei $x = 0$ aneinandergrenzenden Phasen eine neue Phase entsteht, welche sich von $x = 0$ bis $x = x_0 \sqrt{t}$ erstreckt. Ein solches Verhalten ist gelegentlich experimentell beobachtet. „Parabolisches Wachstumsgesetz.“

In diesem Falle gilt an der Unstetigkeitsfläche nicht mehr die Randbedingung (5), sondern statt dessen eine Bedingung, die ausdrückt, daß die Differenz der zur Grenzfläche hinzu diffundierenden und der von dieser weg diffundierenden Substanz zum Aufbau des Konzentrationsunterschieds ($c_- - c_+$) in der neugebildeten Schicht verwendet wird. Diese Bedingung kann man aus (4) ableiten. Integriert man einmal bis c_- und

dann bis c_+ , welche beide zum gleichen Wert $y = \eta$ gehören, so erhält man

$$-D_- \left(\frac{dc}{dy} \right)_- + D_+ \left(\frac{dc}{dy} \right)_+ = 2 \int_{c_+}^{c_-} y \, dc = 2\eta (c_- - c_+). \quad (11)$$

Oder auch, mit $\eta = \xi/\sqrt{t}$, ξ Ort der Grenzfläche,

$$-D_- \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_- + D_+ \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_+ = \frac{d\xi}{dt} (c_- - c_+), \quad (12)$$

deren physikalische Bedeutung offensichtlich ist.

Für Diskussionen über das obige Problem bin ich den Herren M. KRAFFT und H. TIETZ zu Dank verpflichtet.

Marburg, 30. August 1949.