

**One and a Half Century of
Diffusion
FICK, EINSTEIN
before and beyond**

Jean Philibert

Diffusion Fundamentals I, Leipzig
September 2005

Some MILESTONES

- Thomas Graham *A Scottish Chemist*
1830 (gas) 1863 (liquids)
- **Adolf Fick 1855** *A German Physiologist*
- Josef Stefan 1879 *An Austrian Physicist*
- W.C. Roberts-Austen 1896 *An English Metallurgist*
- G. Von Hevesy 1920 *A Hungarian Physicist*

Random Walk

- Robert Brown 1828
- J.C. Maxwell 1867
- Albert Einstein 1905
- Maryan Smoluchowski 1906
- Jean Perrin 1912
- J. Bardeen , C. Herring 1950

Temperature dependence

- Svante Arrhenius 1889
- Henry Eyring 1935 / 1941
- C. Wert, C. Zener 1949
- G.H. Vineyard 1957



Thomas Graham 1805–1869
Portrait in oils by John Graham-Gilbert 1837

[Photograph by R. Cowper]

Fruitful as the miscibility of the gases has been an interesting speculation, the experimental information we possess on the subject amounts to little more than the well established fact, that gases of different nature, when brought into contact, do not arrange themselves according to their density,

but they spontaneously diffuse, mutually and equally, through each other

and so remain in the intimate state of mixture for any length of time.

Thomas Graham, 1829



A. Fick.

Adolf FICK

1829-1901



IV. *Ueber Diffusion; von Dr. Adolf Fick,*

Prosector in Zürich.

Die Hydrodiffusion durch Membranen dürfte billig nicht blofs als einer der Elementarfactors des organischen Lebens sondern auch als ein an sich höchst interessanter physikalischer Vorgang weit mehr Aufmerksamkeit der Physiker in Anspruch nehmen als ihr bisher zu Theil geworden ist. Wir besitzen nämlich eigentlich erst vier Untersuchungen, von Brücke ¹⁾, Jolly ²⁾, Ludwig ³⁾ und Cloetta ⁴⁾ über diesen Gegenstand, die seine Erkenntnifs um einen Schritt weiter gefördert haben. Vielleicht ist der Grund dieser spärlichen Bearbeitung zum Theil in der grofsen Schwierigkeit zu suchen, auf diesem Felde genaue quantitative Versuche anzustellen. Und in der That ist diese so grofs, dafs es mir trotz andauernder Bemühungen noch nicht hat gelingen wollen, den Streit der Theorien zu

1) Pogg. Ann. Bd. 58, S. 77.

2) Zeitschrift für rationelle Medicin, auch d. Ann. Bd. 78, S. 261.

3) Ibidem, auch d. Ann. Bd. 78, S. 307.

4) Diffusionsversuche durch Membranen mit zwei Salzen. Zürich 1851.

dafs die Function y mit wachsendem x abnehmen müsse, d. h. dafs jede höhere Schicht weniger concentrirt (also leichter) als alle darunter liegenden seyn müsse, weil nur in diesem Falle die Diffusion nicht durch die Schwere gestört wird; dann wird aus der Elementarschicht zwischen den Horizontalebene bei x und $x + dx$ (in welcher die Concentration y ist) während des Zeitdifferentials dt in die nächst höher liegende, von den Horizontalebene bei $x + dx$ und $x + 2dx$ begrenzte, in welcher die Concentration $y + \frac{dy}{dx} dx$ herrscht, eine Salzmenge übertreten = $-Q.k.\frac{dy}{dx} dt$, wo Q die Oberfläche der Schicht und k eine von der Natur der Substanzen abhängige Constante bedeutet. Gleichzeitig tritt natürlich eine an Volum jener Salzmenge gleiche Wassermenge aus der oberen Schicht in die untere.

Genau nach dem Muster der Fourier'schen Entwicklung für den Wärmestrom leitet man aus diesem Grundgesetze für den Diffusionsstrom die Differentialgleichung her

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -k \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dx} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} \right) \dots \dots (1)$$

wenn der Querschnitt Q des Gefäßes, in welchem der Strom statthat, eine Function seiner Höhe über dem Boden ist. Ist der Querschnitt constant (d. h. das Gefäß cylindrisch oder prismatisch), so vereinfacht sich die Differentialgleichung zu

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -k \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \dots \dots (2)$$

Es standen nun zur experimentellen Bestätigung dieser Differentialgleichung und folgeweise des oben aufgestellten Grundgesetzes verschiedene Wege offen, die ich sämtlich mehr oder weniger weit betreten habe. Zunächst konnte man durch Integration der Gleichung (2) $y = f(x, t)$ herstellen und die berechneten Werthe von y mit beobachteten vergleichen. Da aber einmal selbst in den Fällen, wo sich das Integral unter geschlossener Form darstellte, die nume-

Genau nach dem Muster der Fourier'schen Entwicklung für den Wärmestrom leitet man aus diesem Grundgesetze für den Diffusionsstrom die Differentialgleichung her

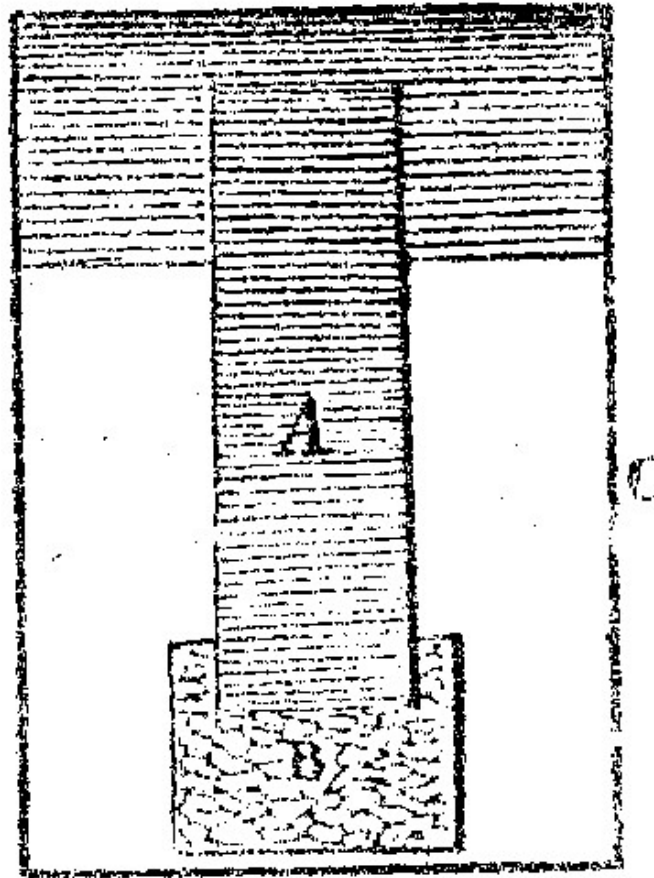
$$\frac{\partial y}{\partial t} = -k \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dx} \cdot \frac{\partial y}{\partial x} \right) \dots \dots (1)$$

wenn der Querschnitt Q des Gefäßes, in welchem der Strom statthat, eine Function seiner Höhe über dem Boden ist. Ist der Querschnitt constant (d. h. das Gefäß cylindrisch oder prismatisch), so vereinfacht sich die Differentialgleichung zu

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -k \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \dots \dots (2).$$

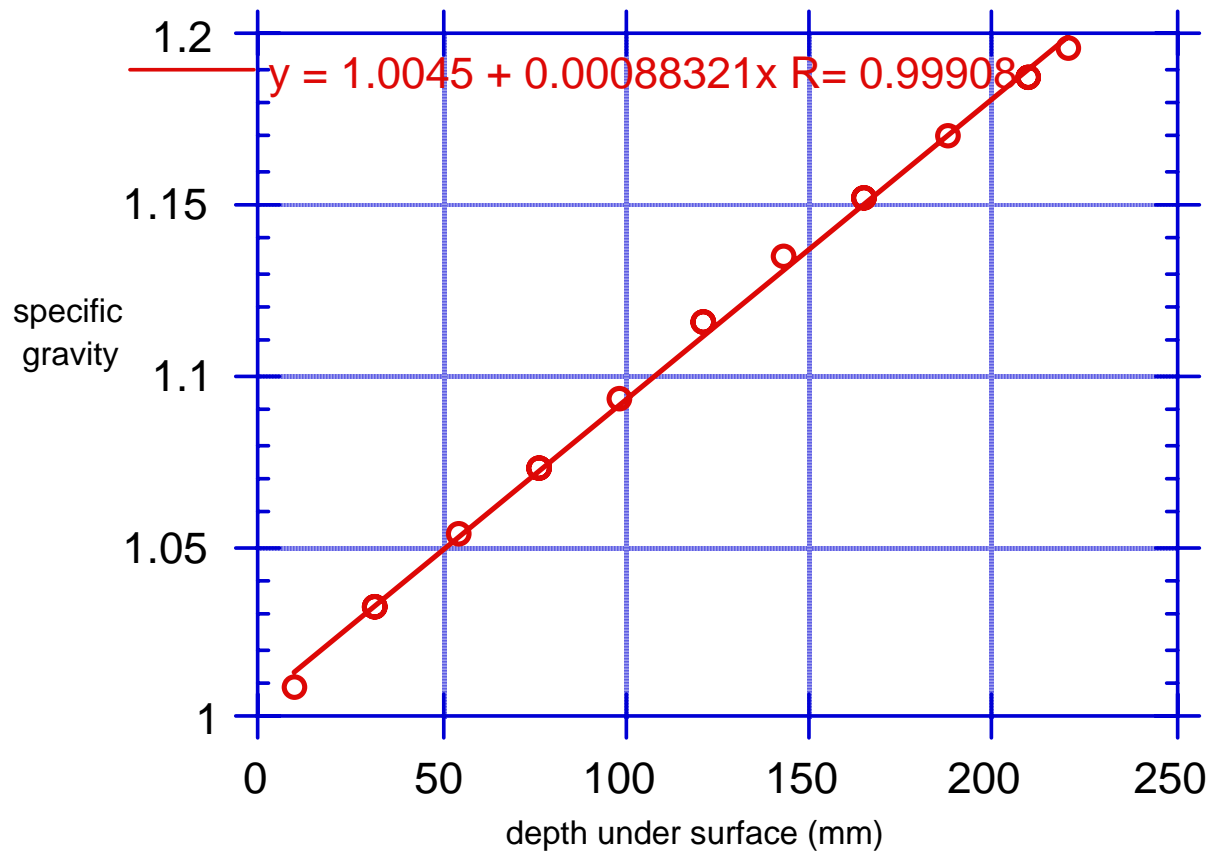
Es standen nun zur experimentellen Bestätigung dieser Differentialgleichung und folgeweise des oben aufgestellten Grundgesetzes verschiedene Wege offen, die ich sämtlich mehr oder weniger weit betreten habe. Zunächst konnte man durch Integration der Gleichung (2) $y = f(x, t)$ her-

Fick's experimental Set-up

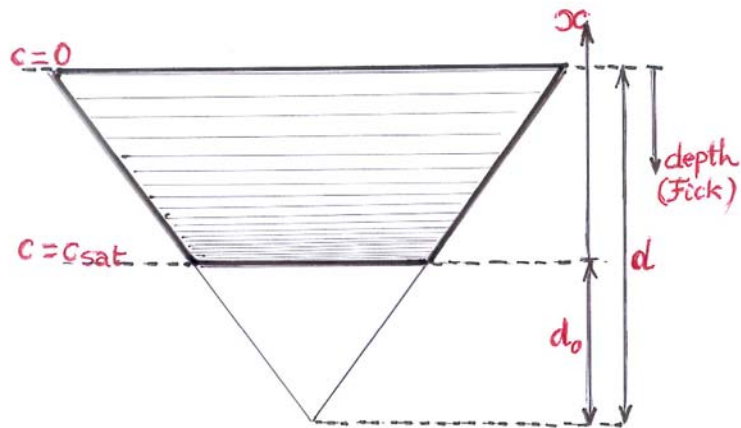


Fick's results (tube)

FICK (cylindrical tube)



FICK / funnel



$$\frac{d^2c}{dx^2} = -\frac{d \ln A}{dx} \frac{dc}{dx}$$

Cone :

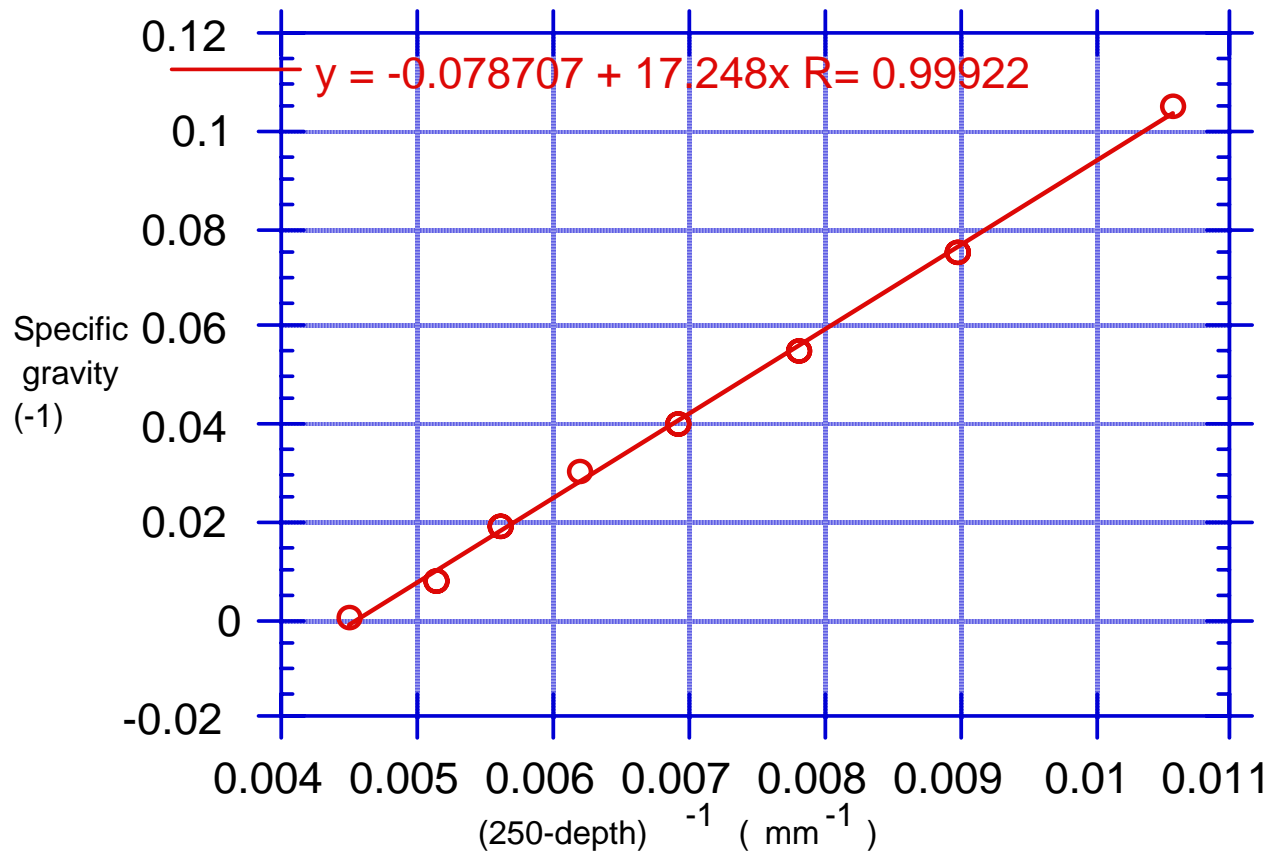
$$\frac{d^2c}{dx^2} = -\frac{2}{x + d_0} \frac{dc}{dx}$$

$$\frac{c(x)}{c_{sat}} = \frac{d_0}{d - d_0} \left[-1 + \frac{d}{x + d_0} \right]$$

Fick's results (funnel)

250 mm is a guess for the position of the cone apex

Fick (funnel)



Fick revisited

- *Theory and Simulation of Fick's historical verification of the 2nd Law*

M.E. Glicksman, R. DiDomizio, A. Lupulescu

This Conference

- *Fick's Diffusion Experiments revisited*

T.W. Patzak,

unpublished, available at

<http://petroleum.berkeley.edu/papers/patzek/Fick%20Revisited%20V2.pdf>

Die
medizinische Physik.

Von

Dr. Adolf Fick,
geboren in 1829.

zugleich als Supplementband für Mediziner

zu

sämtlichen Auflagen

von

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Sechste und zweite Lieferung.

Braunschweig,
Verlag und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1856.



Joseph Fourier
1768-1830

THÉORIE
ANALYTIQUE
DE LA CHALEUR,

PAR M. FOURIER.



A PARIS,
CHEZ FIRMIN DIDOT, PÈRE ET FILS,
LIBRAIRES POUR LES MATHÉMATIQUES, L'ARCHITECTURE HYDRAULIQUE
ET LA MARINE, RUE JACOB, N° 24.

1822.



Josef STEFAN

1836-1893

Über die Diffusion der Flüssigkeiten.

Von dem w. M. J. Stefan.

II. Abhandlung.

II. Berechnung der Graham'schen Versuche.

Die Versuche, um welche es sich hier handelt, wurden von Graham in der Abhandlung: *Liquid diffusion applied to analysis* in den *Philosophical Transactions* 1861, pag. 138—224, veröffentlicht, welche auch im *Philosophical Magazine*, ser. 4. XXXIII. p. 204—233, 290—306, 368—380, in den *Annales de chimie et de physique*, sér. 3. LXV. p. 129—207 und in den *Annalen der Chemie und Pharmacie* CXXI. p. 1—77 erschienen ist. Sie wurden in folgender Weise ausgeführt.

In ein cylindrisches Gefäß von 152 Mm. Höhe und 87 Mm. Durchmesser wurden zuerst 0·7 Liter Wasser gebracht und hernach mittelst einer feinen Pipette unter dasselbe 0·1 Liter einer Salzlösung geschichtet. Die Höhe der ganzen Flüssigkeitssäule betrug dann 127 Mm. Das Gefäß blieb ruhig in einem Zimmer von nahezu constanter Temperatur stehen. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Flüssigkeit mittelst eines kleinen Hebers von oben an in Portionen von je 50 Kctm. abgezogen und die Salzmenge bestimmt, welche in jeder dieser gleich hohen Schichten der Flüssigkeitssäule enthalten war. Nur für die zwei untersten Schichten bestimmte Graham die Salzmenge nicht für jede gesondert, sondern für beide zusammen.

Ich habe mir in der vorliegenden Arbeit die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob die Resultate dieser Versuche mit den Gesetzen im Einklange stehen, welche sich für die beobachteten Vorgänge

Diffundirt eine Lösung in einem cylindrischen Gefässe nur in der Richtung der Axe desselben, so ist die Concentration u einer unendlich dünnen Schichte in der Entfernung x von einem fixen Querschnitte des Cylinders zur Zeit t bestimmt durch die Gleichung

$$\frac{du}{dt} = k \frac{d^2u}{dx^2} \quad (1)$$

wenn k den Diffusionscoëfficienten der Lösung bedeutet. Die Formel

$$u = u_0 \frac{h}{H} + \frac{2u_0}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi h}{H} \cos \frac{n\pi x}{H} e^{-\frac{n^2\pi^2 kt}{H^2}} \quad (2)$$

bildet ein den Bedingungen der Graham'schen Versuche entsprechendes Integral dieser Differentialgleichung, und haben die darin vorkommenden Zeichen folgende Bedeutungen:

u_0 ist die Concentration der ursprünglich eingefüllten Salzlösung, H ist die Höhe der ganzen Flüssigkeitssäule, h die Höhe, bis zu welcher die zu Beginn der Diffusion am Boden des Gefässes befindliche Salzlösung reicht, speciell für die Graham'schen Versuche ist also $h = \frac{H}{8}$. Die Entfernung x ist vom Boden des Gefässes an gerechnet.

Die Formel hat folgende Eigenschaften:

Sie gibt $\frac{du}{dx} = 0$ für $x = 0$ und $x = H$ und zwar für jeden

Werth von t . Es ist damit die Bedingung ausgedrückt, dass durch den Boden des Gefässes und auch durch die obere Grenzfläche der Flüssigkeit während des Diffusionsprocesses Salz weder eintritt noch austritt.

Für $t = 0$ gibt die Formel $u = u_0$ für alle zwischen $x = 0$ und $x = h$ liegenden Werthe von x und $u = 0$ für alle x , welche zwischen die Grenzen h und H fallen. Die Formel stellt also auch die anfängliche Vertheilung des Salzes in der Flüssigkeitssäule dar.

mung mit den Diffusionsgesetzen aus den Daten dieses Versuches selbst abzuleiten. Dazu können zunächst die oben aufgestellten Gleichungen (5) in Verbindung mit den die Grössen $\sigma_3, \sigma_4, \dots$ bestimmenden Formeln benützt werden. Was diese letzteren anbetrifft, so wird man in erster Annäherung für die Salzgehalte der einzelnen Schichten die Producte aus ihren Rauminhalten und den Concentrationen, welche der Mitte jeder Schichte entsprechen, setzen können. Zur Bestimmung von $\sigma_3, \sigma_4, \sigma_5, \dots$ wird man also in die Formel

$$u = \frac{c}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta$$

$x = \frac{h}{2}, \frac{3h}{2}, \frac{5h}{2}, \dots$ einführen und die Resultate mit qh multipliciren. Setzt man den nach der Formel (8) berechneten Werth von k ein, so erhält man aus den Tafeln zu den gegebenen Werthen der Grenzen die zugehörigen Werthe des Integrals und somit auch die Werthe von $\sigma_3, \sigma_4, \dots$. Man kann aber auch die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werthe von $\sigma_3, \sigma_4, \dots$ zur Bestimmung der Werthe des Integrals benützen und in den Tafeln die zugehörigen Grenzen desselben aufsuchen. Aus den Werthen der letzteren kann man dann wieder k berechnen.

Diese Art der Vergleichung der Versuche mit der Theorie hat wohl das Bequeme, dass dieselbe mit Hilfe vorhandener Tafeln leicht bewerkstelligt werden kann, sie hat aber mehrere Nachtheile. Sie ist nur anwendbar auf jene Versuche, bei welchen die in die oberste Schichte gelangte Salzmenge verschwindend klein ist, denn nur in diesem Falle lassen sich die Werthe von σ aus den Werthen von s berechnen. Gerade für diesen Fall aber ist auch die oben angegebene Regel zur Berechnung der durch $\sigma_3, \sigma_4, \dots$ dargestellten Salzgehalte minder genau, da die Änderungen der Concentrationen von Querschnitt zu Querschnitt viel ungleichförmiger sind als in den Fällen eines schon weit vorgeschrittenen Diffusionsprocesses. Ferner hat die Methode den Fehler, dass die Daten der Versuche nicht einzeln, sondern in bestimmten Combinationen zur Verwendung kommen.

Is solid state diffusion possible ?

Corpora non agunt nisi soluta

Gay-Lussac, 1846

However, diffusion in solids has been used for centuries in many metallurgical processes : e.g. **cementation** described by the Roman author **PLINY**.



Roberts-Austen (Sir)

*Diplômé de l'École Royale des Mines de Londres,
Roberts-Austen devient en 1880 professeur
de métallurgie dans cette école.*

*Il dirige le Alloys Research Committee
dont les travaux sur les alliages sont déterminants
pour les débuts de la métallurgie physique.*

(The metallographist, 1903)

W.C. ROBERTS-AUSTEN

Chemist and essayer, The Mint, London

Bakerian Lecture on the Diffusion in Metals

1) *Diffusion of molten Metals*

2) *Diffusion of solid Metals*

London, 1896

“To make accurate experiments on diffusion is one of the most difficult problems in practical physics”

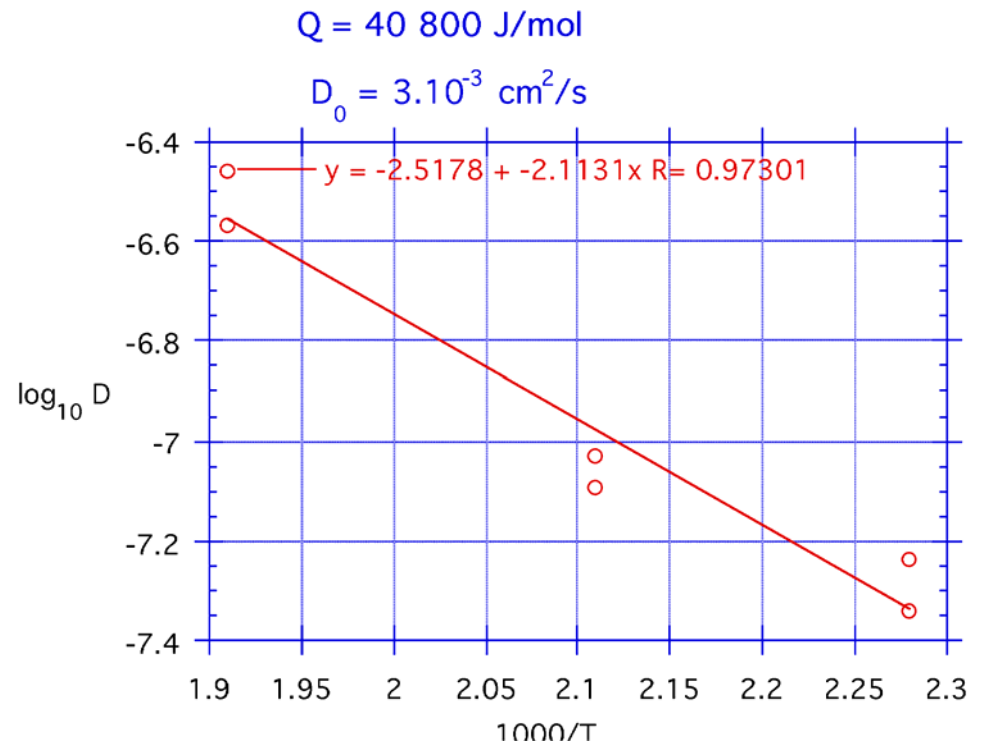
Ostwald, 1891

“My long connection with Graham’s researches made it almost a duty to attempt to extend his work on liquid diffusion to metals...”

Roberts-Austen, 1896

W. C. ROBERTS-AUSTEN

Diffusion of Gold In Lead



The evidence gathered by the metallurgist of active atomic movements in fluid and solid metals sustain hope of the Physiologist that ...

he will ultimately be able to measure the atomic movements upon which *vitality* and *thought* depend.

Roberts-Austen

A
BRIEF ACCOUNT
OF
MICROSCOPICAL OBSERVATIONS

Made in the Months of June, July, and August, 1827,

ON THE PARTICLES CONTAINED IN THE
POLLEN OF PLANTS;

AND

ON THE GENERAL EXISTENCE OF ACTIVE
MOLECULES

IN ORGANIC AND INORGANIC BODIES.

BY

ROBERT BROWN,

F.R.S., HON. M.R.S.E. AND R.I. ACAD., V.P.L.S.,

MEMBER OF THE ROYAL ACADEMY OF SCIENCES OF SWEDEN, OF THE ROYAL
SOCIETY OF DENMARK, AND OF THE IMPERIAL ACADEMY NATURE
CURIOSORUM; CORRESPONDING MEMBER OF THE ROYAL
INSTITUTES OF FRANCE AND OF THE NETHERLANDS,
OF THE IMPERIAL ACADEMY OF SCIENCES AT
ST. PETERSBURG, AND OF THE ROYAL
ACADEMIES OF PRUSSIA AND
BAVARIA, ETC.



Robert BROWN

1773-1858

Robert Brown

Having found motion in the particles of the pollen of all the living plants which I had examined, I was led next to inquire whether this property continued after the death of the plant, and for what length of time it was retained. In plants, either dried or immersed in spirit for a few days only, the particles of pollen of both kinds were found in motion equally evident with that observed in the living plant; specimens of several plants, some of which had been dried and preserved in an herbarium for upwards of twenty years, and others not less than a century, still exhibited the mdecues or. smaller spherical particles in considerable numbers, and in evident motion,...

Albert EINSTEIN

1879-1955



5. *Über die von der molekularkinetischen Theorie
der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden
Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;*
von A. Einstein.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren

THE ELEMENTARY THEORY OF THE
BROWNIAN (*) MOTION

(From the *Zeit. für Elektrochemie*, 14, 1908,
pp. 235-239)

PROF. R. LORENTZ has called to my attention, in a verbal communication, that an elementary theory of the Brownian motion would be welcomed by a number of chemists. Acting on this invitation, I present in the following a simple theory of this phenomenon. The train of thought conveyed is briefly as follows.

First we investigate how the process of diffusion in an undissociated dilute solution depends on the distribution of osmotic pressure in the solution and on the mobility of the dissolved substance in the solvent. We thus obtain an expression for the diffusion-coefficient in the case when a mole-

(*) We mean by Brownian motion that irregular movement which small particles of microscopic size carry out when suspended in a liquid. Refer e.g. to Th. Svedberg, *Zeit. f. Elektrochem.*, 12, 47 and 51, 1906.

of a cross-section from the left cylinder-end, according to the definition of a differential,

$$\frac{v_2 - v_1}{\Delta} = \frac{dv}{dx},$$

thence

$$v_1 - v_2 = -\Delta \frac{dv}{dx},$$

so that the quantity of the substance which diffuses across E during time τ is also equal to

$$(6a) \quad -\frac{1}{2} \Delta^2 \frac{dv}{dx}.$$

The quantity of the substance (expressed in gram-molecules) which diffuses across E in a unit of time is therefore—

$$-\frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\tau} \frac{dv}{dx}.$$

We have thereby obtained a second value for the coefficient of diffusion D . It is

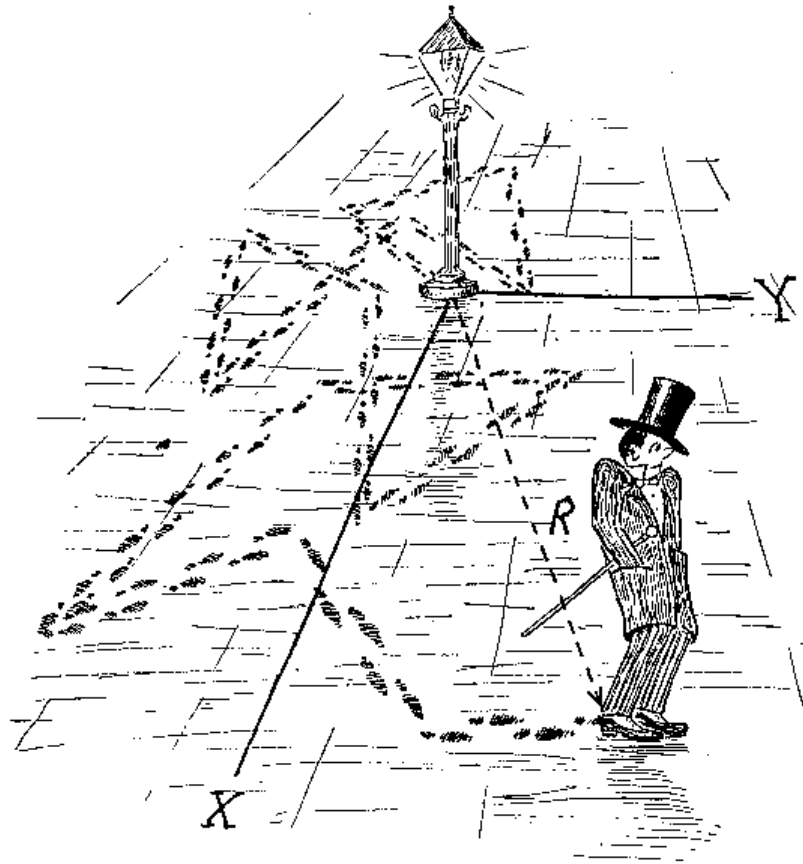
$$(7) \quad D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\tau},$$

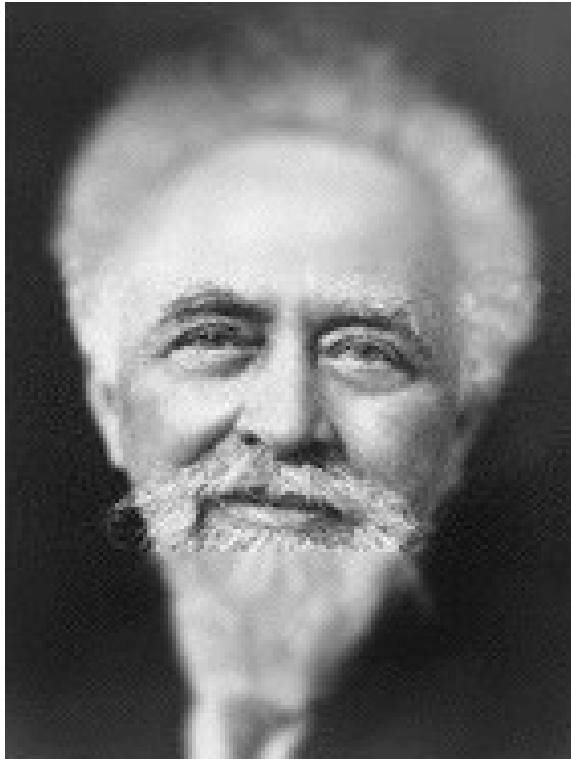
where Δ signifies the length of path described on an average (*) by a solute molecule during the time τ in the direction of the x -axis.

(*) More accurately, Δ should be put equal to the square root of the mean of the squares of the individual displacements Δ_1^2 , Δ_2^2 , etc. We should therefore write, with greater accuracy, $\sqrt{\Delta^2}$ in place of Δ .

Drunkard's walk

from G. GAMOW





Jean PERRIN

1870-1942

NOUVELLE COLLECTION SCIENTIFIQUE
dirigée par ÉMILE BOREL, Membre de l'Institut

LES ATOMES

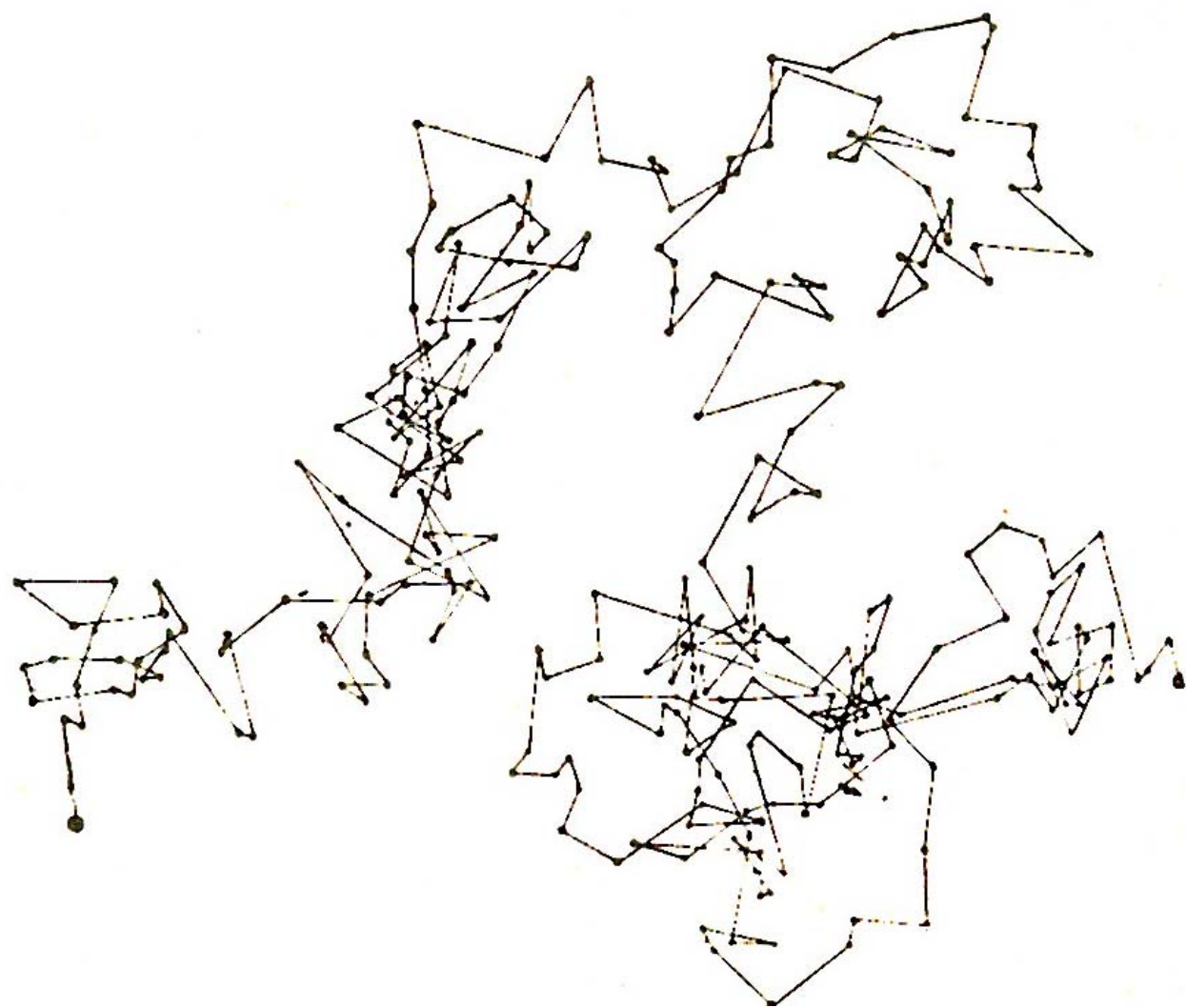
PAR

JEAN PERRIN

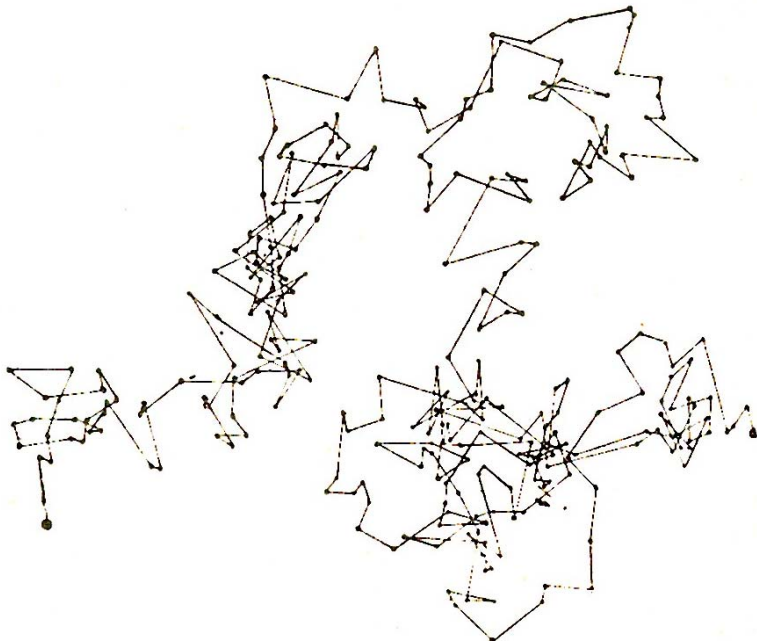
Membre de l'Institut
Prix Nobel

RÉDACTION NOUVELLE

LIBRAIRIE FÉLIX ALCAN

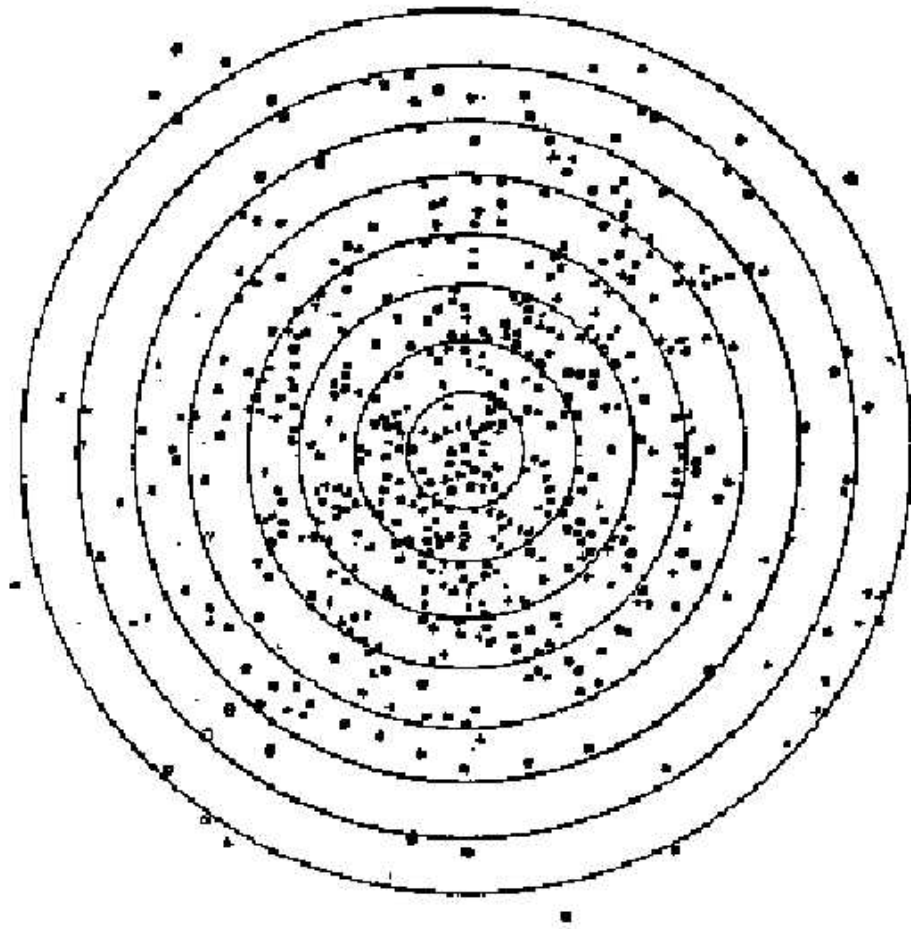


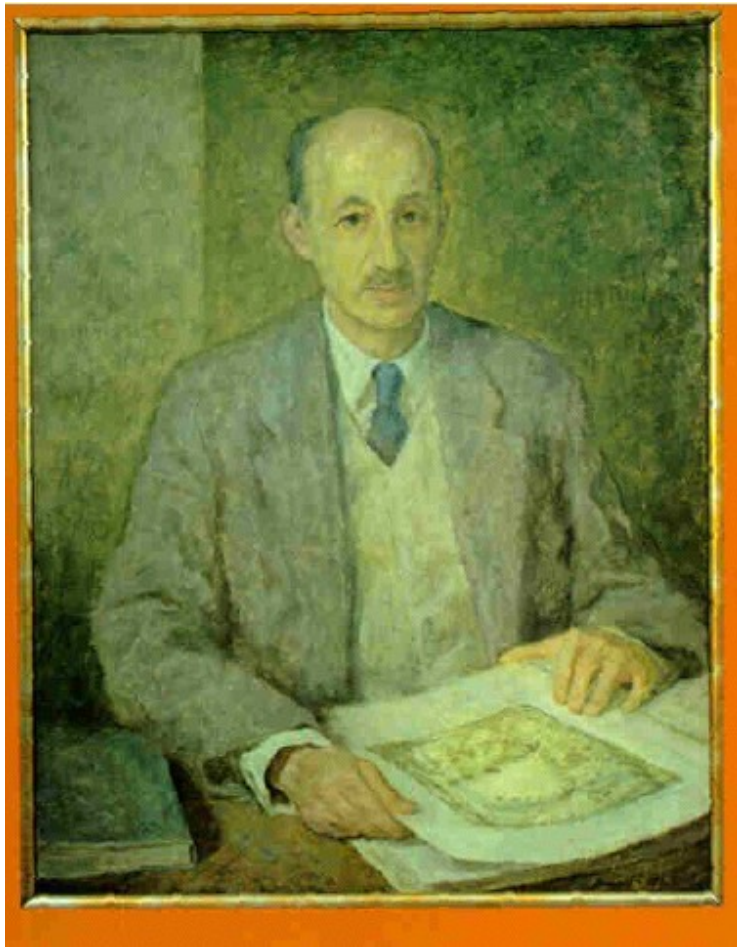
Fractal trajectory $D = 2$



Si on faisait des pointés à des intervalles de temps 100 fois plus rapprochés, chaque segment serait remplacé par un contour polygonal relativement aussi compliqué que le dessin entier, et ainsi de suite. *On voit comment s'évanouit ... la notion de trajectoire.*

Jean Perrin





György HEVESY

1885-1966

1920: natural radioactive
Lead

$\text{Pb}^*/\text{PbCl}_2$

1935: artificial ^{32}P