

# Die Brownsche Molekularbewegung

Ziel des Versuches ist es, aus der Untersuchung der Brownschen Molekularbewegung die Avogadro – Konstante  $N_A$  zu bestimmen.

## Vorbereitung:

- Brownsche Molekularbewegung
- Diffusion, Fluktuation
- thermodynamische Kraft (chemisches Potential)
- Ficksche Gesetze
- Stokessches Reibungsgesetz
- Stokes – Einstein – Beziehung
- Einstein – Smoluchowski – Gleichung

## Theoretische Grundlagen:

### 1) Brownsche Bewegung und Diffusion

Der schottische Botaniker Robert Brown entdeckte bereits im Jahre 1827, dass kleinste Samenkörnchen in Wasser unter dem Mikroskop sichtbare, unregelmäßige und vibrierende Bewegungen ausführten. Er vermutete zunächst biologische Aktivität, musste dies jedoch nach weiteren Beobachtungen ausschließen. Die Ursache für dieses Phänomen ist die Wärmebewegung der Lösungsmitteltelchen. Ein in dem Lösungsmittel befindliches Teilchen erhält aus allen Raumrichtungen Kraftstöße von den sich bewegenden Flüssigkeitsmolekülen, welche sich nicht komplett gegenseitig aufheben. Daher gerät das Teilchen in Bewegung. Diese Theorie wurde von Albert Einstein in seinem Schaffensjahr 1905 formuliert. Unabhängig davon kam Marian von Smoluchowski im gleichen Jahr zu dem gleichen Ergebnis.

Die durch diese Bewegung zustande kommende Lageänderung, wird *Diffusion* genannt. Auch wenn dieser Begriff eigentlich nur für gewöhnliche Lösungen gedacht ist, ist es mit der Thermodynamik jedoch möglich dieses Prinzip auch auf suspendierte Teilchen anzuwenden. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass von Seiten der Thermodynamik kein prinzipieller Unterschied zwischen gelösten Molekülen und suspendierten Teilchen besteht.

Allgemeiner handelt es sich bei der Diffusion um einen Ausgleichsprozess eines Konzentrationsunterschiedes von gasförmigen oder gelösten Stoffen oder Energie. Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten die Diffusion zu beschreiben. Beim ersten Ansatz versucht man die Wärmebewegung aller beteiligten Flüssigkeitsmoleküle zu erfassen und über statistische Betrachtungen Aussagen über den Transport der gelösten Moleküle abzuleiten. Der zweite Ansatz bedient sich thermodynamischer Betrachtungen:

Der Ausgleichsprozess ist im thermodynamischen Sinne ein Mischungsprozess, also ein spontaner, irreversibler Vorgang unter Entropiezunahme. Betrachtet man eine bestimmte Menge an Substanz  $A$ , die anfänglich eine lokal erhöhte Konzentration  $c_A(x)$  in einem Lösungsmittel besitzt, so ist ein lokal erhöhtes chemisches Potential  $\mu_A(x)$  die Folge. Der Gradient des chemischen Potentials zwischen lokalem Überschuss an  $A$  und der Umgebung erzeugt aufgrund der angreifenden thermodynamischen Kraft  $F_T$

$$F_T = - \left( \frac{\partial \mu_A(x)}{\partial x} \right) \quad (1)$$

einen Stoffstrom  $J$ , in welchem sich die Teilchen mit einer Driftgeschwindigkeit  $v_A$  fortbewegen. Dabei ist  $v_A$  das Ergebnis des bestehenden Kräftegleichgewichtes zwischen der thermodynamischen Kraft  $F_T$  und der Reibungskraft  $F_R$ . Unter Verwendung des *Stokesschen Reibungsgesetzes* lässt sich  $F_R$  ermitteln ( $F_R = 6\pi \times a_A \times \eta \times v_A$ ).

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur lässt sich der Stoffstrom durch folgende Gleichung beschreiben:

$$J_A = -K_A \cdot \left( \frac{\partial \mu_A(x)}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (2)$$

Genauer bezeichnet dabei  $J_A$  die Teilchenstromdichte und  $K_A$  einen Koeffizienten.

Das chemische Potential  $\mu_A$  einer Substanz A ist im Gegensatz zur Konzentration  $c_A$  schwerer experimentell zugänglich. Mit der Modellannahme, dass es sich um eine ideale Lösung handelt, besteht aber ein logarithmischer Zusammenhang zwischen den beiden Größen:

$$\mu_A(x) = \mu_A^0 + RT \ln \left( \frac{c_A(x)}{c^0} \right) \quad (3)$$

Wird die so erhaltene Gleichung (3) nach  $x$  partiell abgeleitet, erhält man:

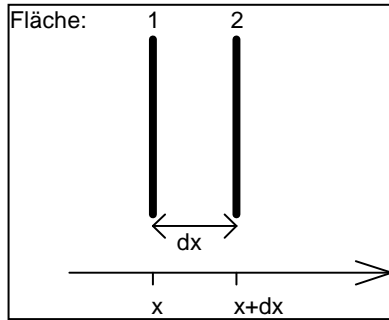
$$\left( \frac{\partial \mu_A(x)}{\partial x} \right) = \frac{RT}{c_A(x)} \cdot \left( \frac{\partial c_A(x)}{\partial x} \right) \quad (\text{Kettenregel}) \quad (4)$$

In Gleichung (2) eingesetzt, liefert das das 1. Ficksche Gesetz:

$$J_A = -K_A \cdot \underbrace{\frac{RT}{c_A(x)}}_{=: -D_A} \cdot \left( \frac{\partial c_A(x)}{\partial x} \right)_{p,T} = -D_A \cdot \left( \frac{\partial c_A(x)}{\partial x} \right)_{p,T} \quad \text{mit } [J] = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \quad (5)$$

Somit ist  $J_A$  ein Maß für den Nettoteilchenstrom an einem bestimmten Ort  $x$ , welcher in einer bestimmten Zeit  $t$  durch eine Referenzfläche  $F$  (senkrecht zum Strom) fließt.

Das erste Ficksche Gesetz beschreibt die Diffusion, unter der Bedingung, dass der Konzentrationsgradient während des Diffusionsvorgangs auf einem konstanten Wert gehalten wird. In der Wirklichkeit sind die Verhältnisse viel komplexer, denn mit dem Fortschreiten der Diffusion ändert sich die Konzentration in den einzelnen räumlichen Bereichen, so dass der Gradient  $(\partial c_A(x)/\partial x)$  von der Zeit abhängt. Zur Verdeutlichung stelle man sich zwei gedachte Fenster in der Lösung vor, welche sich im Abstand  $dx$  befinden:



Der Teilchenstrom am Fenster 1 ist durch  $J_A(x)$  und am Fenster 2 durch  $J_A(x+dx)$  gegeben. Da die Konzentrationen und somit die Teilchenströme an beiden Fenstern unterschiedlich sind, wird sich der Diffusionsstrom während des Fließens von einem zum anderen Fenster ändern. Damit ist die Konzentration  $c_A$  nicht mehr nur eine Funktion des Ortes  $x$ , sondern auch der Zeit  $t$ , also  $c_A(x, t)$ . Es wird somit die Änderung des Teilchenstromes in Abhängigkeit des Ortes  $x$  und der Zeit  $t$  betrachtet und es folgt das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial c_A(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_A}{\partial x} = D_A \frac{\partial^2 c_A(x, t)}{\partial x^2} \quad (6)$$

Dem zweiten Fickschen Gesetz liegt also kein zeitlich konstanter Diffusionsstrom als Annahme zugrunde, so dass es sich zur Beschreibung der so genannten instationären Diffusion eignet.

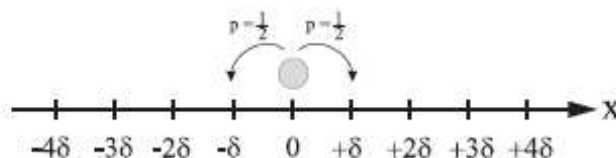
Zur Berechnung der Avogadro-Konstante  $N_A$  aus der Brownschen Bewegung eines Teilchens, ist es notwendig sich den in den Fickschen Gesetzen vorkommenden *Diffusionskoeffizienten*  $D_A$  näher anzuschauen. Dies ermöglicht die Stokes – Einstein – Beziehung:

$$D_A = \frac{RT}{6\pi\eta a_A N_A} \quad \text{mit } [D] = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (7)$$

Dabei ist  $\eta$  die *Viskosität* des Lösungsmittels,  $a_A$  der effektive Teilchenradius und  $N_A$  die *Avogadro – Konstante*.

Der Diffusionskoeffizient beschreibt dabei (bei gegebenen Konzentrationsgradienten) wie schnell der Teilchentransport erfolgt.

Neben dieser physikalischen Betrachtungsweise gibt es noch die Möglichkeit die zufällige Bewegung der Teilchen mit Mitteln der Wahrscheinlichkeitsrechnung bzw. Statistik zu modellieren. Der Einfachheit halber betrachten wir zuerst nur die Bewegung in einer Dimension, d.h. entlang einer Koordinatenachse.



Durch die Stöße der Flüssigkeitsmoleküle beginnt das Teilchen zu „springen“ und entfernt sich so von seinem Ausgangspunkt. Für einen Sprung benötigt es die Zeit  $\tau$ . Es legt dabei die Strecke  $d (= \delta)$  zurück. Über einen längeren Zeitraum  $t$  betrachtet vollführt es somit

$$n = t / \tau \quad (8)$$

Sprünge. Da die Stöße jedoch mal von links, mal von rechts kommen, wechselt auch die Sprungrichtung. Die Anzahl der Sprünge nach rechts benennen wir mit  $n_R$ , die nach links mit  $n_L$ . Im Mittel, d.h. nach unendlich langer Zeit, sind diese beiden gleich groß, da die beiden Stoßrichtungen gleichwahrscheinlich sind. Im Experiment unterscheiden sich die Sprunganzahlen der einzelnen Richtungen jedoch. Daraus folgt, dass gelten muss

$$\begin{aligned} n_R &= \frac{(n+s)}{2} \\ n_L &= \frac{(n-s)}{2} \end{aligned} \quad (9)$$

Aus diesen Annahmen ergibt sich, dass sich der Partikel nach der Zeit  $t$  an der Position

$$x = (n_R - n_L) \cdot d = s \cdot d$$

befindet.

Betrachten wir nun die Wahrscheinlichkeit  $P$ , dass z.B.  $n_R$  Sprünge nach rechts erfolgen. Sie berechnet man wie folgt:

$$P = \frac{\text{Anzahl der Möglichkeiten } n_R \text{ Schritte zu machen}}{\text{Anzahl aller Möglichkeiten}} \quad (11)$$

$$\Rightarrow P = \frac{\binom{n}{n_R}}{2^n} = \frac{n!}{n_R!(n-n_R)!} 2^n$$

$$P = \frac{n!}{2^n n_R!(n-n_R)!} = \frac{n!}{2^n \left[ \frac{1}{2}(n+s) \right]! \left[ \frac{1}{2}(n-s) \right]!}$$

Da sehr viele Sprünge betrachtet werden ( $n$  groß), kann man die Fakultäten mittels der so genannten *Stirlingsche Formel* ersetzen. Bei geringen Entfernungen vom Ausgangspunkt gilt zudem

$$\frac{s}{n} = 1 \quad (12)$$

Nutzt man all diese Informationen erhält man aus der Gleichung (11)

$$P = \left( \frac{2\tau}{\pi t} \right)^{1/2} \exp\left( -\frac{\tau x^2}{2d^2 t} \right) \quad (13)$$

Dieses Verteilungsprofil ist gaußförmig, wobei dessen Varianz genau dem mittleren Quadratischen Abstand entspricht.

$$\langle x^2 \rangle = \frac{d^2}{\tau} t \quad (14)$$

Auch aus der Lösung der Gleichung (6) erhält man gaußförmige Kurven (Konzentrationsprofile). Über die Betrachtung der Varianz dieser Ausdrücke erhält man für den mittleren quadratischen Abstand:

$$\langle x^2 \rangle = 2D_A t \quad (15)$$

Der Vergleich von (14) und (15) liefert die *Einstein-Smoluchowski-Gleichung*.

$$D_A = \frac{d^2}{2\tau} \text{ bzw. } \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2D_A t} \quad (16)$$

Der mittlere Abstand ( $\equiv \sqrt{\langle x^2 \rangle}$ ) eines Partikels vom Ursprungsort, nimmt mit der Quadratwurzel der Zeit  $t$  zu.

Diese Beziehung bestätigt, dass man die Diffusion als Ergebnis einer großen Anzahl kleiner Schritte in zufällige Richtungen ansehen kann, die durch die Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle hervorgerufen werden.

Verallgemeinert man die Aussage der Gleichung (15) auf mehr als eine Raumrichtung, so erhält man aufgrund des *Satzes von Pythagoras* folgende Ergebnisse:

- zwei Raumrichtungen:  $x, y$

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$$

$$\langle r^2 \rangle = 4D_A t$$

- drei Raumrichtungen:  $x, y, z$

(17)

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$$

$$\langle r^2 \rangle = 6D_A t$$

In allen Fällen entsteht ein linearer Zusammenhang, so dass wir  $D_A$  über lineare Regression ermitteln können.

### Durchführung:

Es soll die Brownsche Bewegung von kleinen Teilchen beobachtet werden. Dazu wird das Mikroskop mit der Kamera vorbereitet.

Zuerst die Schutzkappe der Kamera entfernen. Die Kamera, der Fernseher und das Mikroskop werden eingeschaltet. Am Fernseher ist, falls keine sofortige Live-Übertragung stattfindet, mit der „AV-Taste“ die 4. Position (4x drücken) „F-AV“ zu wählen. Nun wird das Objektiv der Kamera so über dem Okular des Mikroskops positioniert, dass auf dem Fernsehbild möglichst wenig schwarzer Farbsaum am Rand zu erkennen ist. Dabei wird mit der mittleren Vergrößerung des Mikroskops gearbeitet. Nach der Justierung wird das Mikroskop wieder ausgeschaltet, um eine unnötige Erwärmung zu vermeiden.

Bei Ihren Untersuchungen können Sie zwischen Bärlappsporen, Stärke und Tusche wählen. Stellen Sie zuvor jeweils eine Lösung davon her bzw. nutzen Sie die vorhandene verdünnte Tuschelösung (gut homogenisieren!). Wenige Tropfen dieser Lösung werden dann auf einen Objektträger mit einer Einbuchtung aufgetragen und

anschließend mit einem kleinen Deckglas abgedeckt. Es ist darauf zu achten, dass möglichst keine Luftblasen eingeschlossen werden. Anschließend wird der vorbereitete Objektträger in das Mikroskop eingespannt. Zur Maßstabsbestimmung wird gleichzeitig ein genügend kleines, großemäßig genau definiertes Objekt mit unter das Objektiv gebracht.

**Achtung:** Zu diesem Zeitpunkt wird noch nicht die Lichtquelle eingeschaltet!

Zur Protokollierung der Brownschen Bewegung der Teilchen werden mehrere Folien auf die Oberfläche des Fernsehers aufgebracht, wobei diese durch die elektrostatische Anziehung von selbst „kleben“ bleiben. Es sollte dabei möglichst viel Fläche des Fernsehers mit Folie bedeckt sein. Eine Stoppuhr und mindestens 2 Folienstifte unterschiedlicher Farbe sind bereit zu legen.

Zur Aufnahme der Messergebnisse ist die Lichtquelle (also das Mikroskop) wieder einzuschalten. Sofort nach dem Einschalten sollte ein Experimentator versuchen einige Tuscheteilchen auf dem Bild durch einstellen des Mikroskops sichtbar zu machen. Wenn keine Teilchen sichtbar werden, wird auf die stärkste Vergrößerung am Mikroskop umgestellt. Kaum, dass ein Teilchen sichtbar ist, startet der andere die Stoppuhr und macht in geeigneten Zeitintervallen durch Punkte auf der Folie die Bewegung eines Teilchens sichtbar. Der Startpunkt des Teilchens muss markiert und außerdem die verwendeten Zeitintervalle notiert werden. Dieses Experiment wird mit mindestens zwei Tuscheteilchen durchgeführt.

Die mittlere vom Ausgangspunkt zurück gelegte Wegstrecke erhält man durch Ausmessung auf der Folie und anschließender Umrechnung mittels des geeigneten Maßstabes.

Nach Abschluss des Experimentes wird der Objektträger und das Deckplättchen wieder gereinigt, der Fernseher, das Mikroskop und die Kamera ausgestellt und abschließend die Schutzkappe auf dem Objektiv der Kamera befestigt.