# Versuch 4

# BROWNsche Molekularbewegung

### Till Biskup

Matrikelnummer: 155567

09. Mai 2000

## Einführung

Ziel des Versuches ist es, die Abhängigkeit der BROWNschen Molekularbewegung — ausgedrückt als Verschiebungsquadrat der Fortbewegung — von den Parametern Viskosität des Mediums und Radius des betrachteten Partikels nachzuweisen. Hierzu wurde in einem ersten Teilversuch von Partikeln bekannter Größe ausgegangen, über deren Bewegung sich mit Hilfe der EINSTEIN– SMOLUCHOWSKI–Beziehung (Gl. 8) die BOLTZMANN–Konstante berechnen läßt. Der besondere Wert dieses Zuganges zu dieser Konstante liegt darin, daß es sich bei ihr um eine Naturkonstante handelt, deren Wert durch das durchgeführte Experiment unter idealen Bedingungen relativ gut bestimmen läßt.

Im zweiten Versuchsteil wurde der umgekehrte Weg beschritten, hier sollte mit Hilfe oben genannter Beziehung und dem Tabellenwert der BOLTZMANN–Konstante auf die Teilchengröße rückgeschlossen werden.

# Aufgaben

- 1. Die Verschiebungen jedes einzelnen Partikels werden auf zwei beliebige orthogonale Achsen projiziert und vermessen. Daraus werden die Quadratsummen (d. h. die Summen der Quadrate, nicht die Quadrate der Summen) errechnet. Es ist zu testen, ob die für die beiden Projektionen ermittelten Stichprobenwerte aus einer Grundgesamtheit stammen können.
- 2. Für die Latexpartikel gegebener Größe ist die BOLTZMANN-Konstante zu ermitteln. Bedienen Sie sich hierzu der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung. Überprüfen Sie, ob es systematische Unterschiede gibt, wenn Sie die BOLTZMANN-Konstante mit den kleinen bzw. den großen Latexpartikeln bestimmen!
- 3. Für die Stärkekörner ist anhand der EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Gleichung ein mittlerer Partikelradius zu bestimmen. Ist der von Ihnen bestimmte Wert für die Stärkekörner realistisch?

### 1 Versuchsdurchführung

### 1.1 Mittlere quadratische Verschiebungen

Für die Bestimmung der BOLTZMANN–Konstante wurden jeweils drei verschiedene Messungen von den beiden verschiedenen Latexkörnergrößen vorgenommen. Dabei wurden die Bewegungen der Teilchen durch eine auf das Mikroskop aufgesetzte Kamera auf einen Bildschirm projeziert und dort mit einem Stift in einem regelmäßigen Intervall (5 Sekunden) direkt auf eine Folie übertragen. Anschließend wurde die Folie mit einer Millimeterskala versehen, so daß die Bewegungen der Teilchen ausgezählt werden konnten. Zur Eichung der Messungen wurden mit einem mit einer Mikrometerskala versehenen Objektträger zunächst Eichstriche übertragen, die dann die Umrechnung der in Millimetern gemessenen Werte in reale Werte (in  $\mu$ m) erlaubten. Dabei entsprachen auf der *x*-Achse 27 mm, auf der *y*-Achse 29 mm der Eicheinheit 10  $\mu$ m.

Aufgrund des Umstandes, daß die BROWNsche Molekularbewegung eine stochastische Bewegung ist und daher rein mathematisch die Bewegung des Teilchens über lange Zeiträume gemittelt gegen Null strebte, bedient man sich des Tricks der Quadrierung der Ortsabweichung, da so jede Information über die Richtung derselben verloren geht.

Von entscheidender Bedeutung für die Versuchsauswertung ist schließlich, daß die Meßwerte der Ortsabweichung sowohl für die gewählte x- als auch für die auf ihr orthogonal stehende y- Achse derselben Grundgesamtheit angehören. Diese sogenannte Nullhypothese wurde mittels des t-Tests nach STUDENT gemäß folgender Formel überprüft:

$$t = \frac{\langle x_1^2 \rangle - \langle x_2^2 \rangle}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}{2}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$
(1)

	Latexpartikel 0,46 µm — 1. Messung					
	<i>x</i> <sub>d</sub> /mm	<i>x/µ</i> m	$x^2/\mu m^2$	y <sub>d</sub> /mm	y∕µm	$y^2/\mu m^2$
1-2	7	2.593	6.722	6	2.069	4.281
2–3	5	1.852	3.429	6	2.069	4.281
3–4	1	0.370	0.137	4	1.379	1.902
4–5	5	1.852	3.429	6	2.069	4.281
5–6	6	2.222	4.938	9	3.103	9.631
6–7	5	1.852	3.429	8	2.759	7.610
7–8	3	1.111	1.235	8	2.759	7.610
8–9	11	4.074	16.598	5	1.724	2.973
9–10	2	0.741	0.549	2	0.690	0.476
10-11	1	0.370	0.137	6	2.069	4.281
11-12	7	2.593	6.722	7	2.414	5.826
12–13	1	0.370	0.137	15	5.172	26.754
13–14	7	2.593	6.722	3	1.034	1.070
14–15	3	1.111	1.235	5	1.724	2.973
15–16	6	2.222	4.938	7	2.414	5.826
16–17	0	0.000	0.000	3	1.034	1.070
17–18	4	1.481	2.195	3	1.034	1.070
18–19	1	0.370	0.137	6	2.069	4.281
19–20	8	2.963	8.779	6	2.069	4.281
Mittelwert			3.761			5.288
Varianz			17.310			33.101
t–Test						0.178

Es ergaben sich die in den folgenden Tabellen dargestellten Werte.

	Latexpartikel 0,46 $\mu$ m — 2. Messung						
	<i>x</i> <sub>d</sub> /mm	<i>x/µ</i> m	$x^2/\mu m^2$	y <sub>d</sub> /mm	y∕µm	$y^2/\mu m^2$	
1-2	6	2.222	4.938	3	1.034	1.070	
2-3	0	0.000	0.000	6	2.069	4.281	
3-4	4	1.481	2.195	8	2.759	7.610	
4-5	5	1.852	3.429	3	1.034	1.070	
5-6	3	1.111	1.235	1	0.345	0.119	
6-7	19	7.037	49.520	9	3.103	9.631	
7-8	1	0.370	0.137	5	1.724	2.973	
8-9	0	0.000	0.000	3	1.034	1.070	
9-10	5	1.852	3.429	3	1.034	1.070	
10-11	1	0.370	0.137	5	1.724	2.973	
11-12	6	2.222	4.938	7	2.414	5.826	
12-13	9	3.333	11.111	4	1.379	1.902	
13-14	1	0.370	0.137	8	2.759	7.610	
14-15	4	1.481	2.195	2	0.690	0.476	
15-16	9	3.333	11.111	1	0.345	0.119	
16-17	12	4.444	19.753	9	3.103	9.631	
17-18	4	1.481	2.195	10	3.448	11.891	
18-19	5	1.852	3.429	2	0.690	0.476	
19-20	1	0.370	0.137	11	3.793	14.388	
Mittelwert			6.317			4.431	
Varianz	Varianz					19.742	
<i>t</i> -Test	t–Test						

	Latexpartikel 0.46 $\mu$ m — 3. Messung						
	<i>x</i> <sub>d</sub> /mm	<i>x/µ</i> m	$x^2/\mu m^2$	y <sub>d</sub> /mm	y/µm	$y^2/\mu m^2$	
1-2	3	1.111	1.235	3	1.034	1.070	
2-3	2	0.741	0.549	11	3.793	14.388	
3-4	15	5.556	30.864	13	4.483	20.095	
4-5	4	1.481	2.195	2	0.690	0.476	
5-6	8	2.963	8.779	3	1.034	1.070	
6-7	3	1.111	1.235	8	2.759	7.610	
7-8	9	3.333	11.111	0	0.000	0.000	
8-9	3	1.111	1.235	11	3.793	14.388	
9-10	4	1.481	2.195	8	2.759	7.610	
10-11	13	4.815	23.182	2	0.690	0.476	
11-12	1	0.370	0.137	7	2.414	5.826	
12-13	4	1.481	2.195	1	0.345	0.119	
13-14	3	1.111	1.235	5	1.724	2.973	
14-15	3	1.111	1.235	5	1.724	2.973	
15-16	9	3.333	11.111	2	0.690	0.476	
16-17	3	1.111	1.235	3	1.034	1.070	
17-18	1	0.370	0.137	6	2.069	4.281	
18-19	4	1.481	2.195	0	0.000	0.000	
19-20	3	1.111	1.235	3	1.034	1.070	
Mittelwert			5.436			4.525	
Varianz	Z		71.264			34.438	
<i>t</i> -Test						0.050	

	Latexpartikel 0.76 $\mu$ m — 1. Messung					
	<i>x</i> <sub>d</sub> /mm	<i>x/µ</i> m	$x^2/\mu m^2$	y <sub>d</sub> /mm	y∕µm	$y^2/\mu m^2$
1-2	2	0.741	0.549	13	4.483	20.095
2-3	4	1.481	2.195	7	2.414	5.826
3-4	2	0.741	0.549	9	3.103	9.631
4-5	12	4.444	19.753	3	1.034	1.070
5-6	4	1.481	2.195	1	0.345	0.119
6-7	4	1.481	2.195	3	1.034	1.070
7-8	1	0.370	0.137	8	2.759	7.610
8-9	5	1.852	3.429	4	1.379	1.902
9-10	2	0.741	0.549	7	2.414	5.826
10-11	6	2.222	4.938	5	1.724	2.973
11-12	3	1.111	1.235	9	3.103	9.631
12-13	10	3.704	13.717	5	1.724	2.973
13-14	3	1.111	1.235	8	2.759	7.610
14-15	20	7.407	54.870	8	2.759	7.610
15-16	14	5.185	26.886	16	5.517	30.440
16-17	1	0.370	0.137	15	5.172	26.754
17-18	8	2.963	8.779	6	2.069	4.281
18-19	10	3.704	13.717	3	1.034	1.070
19-20	4	1.481	2.195	23	7.931	62.901
Mittelwert			8.382			11.021
Varianz	Z		183.424			231.406
<i>t</i> -Test						0.039

	Latexpartikel 0.76 $\mu$ m — 2. Messung					
	<i>x</i> <sub>d</sub> /mm	<i>x/µ</i> m	$x^2/\mu m^2$	y <sub>d</sub> /mm	y/µm	$y^2/\mu m^2$
1-2	3	1.111	1.235	1	0.345	0.119
2-3	4	1.481	2.195	7	2.414	5.826
3-4	2	0.741	0.549	15	5.172	26.754
4-5	2	0.741	0.549	6	2.069	4.281
5-6	9	3.333	11.111	11	3.793	14.388
6-7	1	0.370	0.137	3	1.034	1.070
7-8	12	4.444	19.753	7	2.414	5.826
8-9	3	1.111	1.235	1	0.345	0.119
9-10	13	4.815	23.182	14	4.828	23.306
10-11	1	0.370	0.137	6	2.069	4.281
11-12	3	1.111	1.235	18	6.207	38.526
12-13	3	1.111	1.235	8	2.759	7.610
13-14	5	1.852	3.429	2	0.690	0.476
14-15	10	3.704	13.717	4	1.379	1.902
15-16	6	2.222	4.938	0	0.000	0.000
16-17	4	1.481	2.195	9	3.103	9.631
17-18	3	1.111	1.235	1	0.345	0.119
18-19	7	2.593	6.722	6	2.069	4.281
19-20	1	0.370	0.137	5	1.724	2.973
Mittelw	vert		4.996			7.973
Varianz	Z		48.013			112.764
<i>t</i> -Test			-			0.106

Latexpartikel 0.76 $\mu$ m — 3. Messung						
	<i>x</i> <sub>d</sub> /mm	<i>x/µ</i> m	$x^2/\mu m^2$	y <sub>d</sub> /mm	y∕µm	$y^2/\mu m^2$
1-2	2	0.741	0.549	6	2.069	4.281
2-3	3	1.111	1.235	9	3.103	9.631
3-4	8	2.963	8.779	3	1.034	1.070
4-5	6	2.222	4.938	1	0.345	0.119
5-6	3	1.111	1.235	3	1.034	1.070
6-7	3	1.111	1.235	15	5.172	26.754
7-8	12	4.444	19.753	4	1.379	1.902
8-9	3	1.111	1.235	4	1.379	1.902
9-10	10	3.704	13.717	7	2.414	5.826
10-11	1	0.370	0.137	5	1.724	2.973
11-12	2	0.741	0.549	3	1.034	1.070
12-13	7	2.593	6.722	3	1.034	1.070
13-14	15	5.556	30.864	0	0.000	0.000
14-15	8	2.963	8.779	9	3.103	9.631
15-16	6	2.222	4.938	6	2.069	4.281
16-17	7	2.593	6.722	8	2.759	7.610
17-18	6	2.222	4.938	5	1.724	2.973
18-19	1	0.370	0.137	6	2.069	4.281
19-20	8	2.963	8.779	14	4.828	23.306
Mittelv	vert		6.592			5.776
Varianz			61.494			54.824
t–Test						0.043

### **1.2 BOLTZMANN–Konstante für Latexpartikel**

Wie aus den obigen Tabellen ersichtlich ist, liegt der *t*-Wert des STUDENT-Tests für einen Wert  $\alpha = 5\%$  überall deutlich unter seinem Tabellenwert von 2.042 für (38 – 2) Freiheitsgrade. Das heißt, es gibt keinen Grund, die Nullhypothese zu verwerfen. Somit können wir davon ausgehen, daß die Messungen für die *x*- und *y*-Werte der Ortsabweichung derselben Grundgesamtheit angehören.

Die Berechnung der BOLTZMANN-Konstante erfolgt mit der schon erwähnten EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\mathbf{R}T \,\Delta t}{3\mathbf{N}\pi\eta r} = \frac{\mathbf{k}T \,\Delta t}{3\pi\eta r}$$
 (2)

Durch Umstellung nach k ergibt sich:

$$k = \frac{\langle x^2 \rangle \cdot 3\pi \eta r}{kT \,\Delta t} \tag{3}$$

Bei einer Temperatur von 299.15 K und einer Viskosität von Wasser von 1,005 mPa · s errechnen sich daraus die in den folgenden Tabellen dargestellten Werte für die BOLTZMANN– Konstante:

	Latexpartikel 0,46 $\mu$ m — k in J · K <sup>-1</sup>						
	1. Messung	2.Messung	3.Messung				
Х	x $1,0957 \cdot 10^{-23}$ $1,84019 \cdot 10^{-23}$ $1,58362 \cdot 10^{-23}$						
у	$1,54043 \cdot 10^{-23}$	$1,29068 \cdot 10^{-23}$	$1,31803 \cdot 10^{-23}$				

Latexpartikel 0,76 $\mu$ m — k in J · K <sup>-1</sup>						
	1. Messung	2.Messung	3.Messung			
Х	$4,03406 \cdot 10^{-23}$	$2,40446 \cdot 10^{-23}$	$3,17235 \cdot 10^{-23}$			
У	$5,30398 \cdot 10^{-23}$	$3,83717 \cdot 10^{-23}$	$2,77999 \cdot 10^{-23}$			

Die Einheit der BOLTZMANN-Konstante ergibt sich dabei aus den gegebenen Werten wie folgt:

$$[k] = \frac{m^2 \cdot Pa \cdot s \cdot m}{K \cdot s} = \frac{m^2 \cdot N \cdot m}{K \cdot m^2} = \frac{m^2 \cdot J \cdot m}{K \cdot m^3} = \frac{J}{K}$$

Aus den Mittelwerten der experimentell erhaltenen Werte ergibt sich eine BOLTZMANN-Konstante von

$$k = 2.5167 \cdot 10^{-23} \, J \cdot K^{-1}$$

Der Literaturwert liegt bei

$$k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Aus dem Vergleich der Werte für die beiden Latex–Partikel ist zu ersehen, daß die Messungen mit den kleineren Partikeln wesentlich näher am Tabellenwert liegende Ergebnisse ergeben als die anderen. Wahrscheinlich ist dieser Befund dadurch zu erklären, daß die kleineren Partikel auf dem Bildschirm wesentlich genauer vermessen werden konnten als ihre größeren Pendants, da durch die veränderliche Schärfe und die Bewegung bedingt die Genauigkeit der Vermessung bei den größeren Partikeln geringer war.

#### 1.3 Mittlerer Partikelradius der Stärkekörner

Vom Meßverfahren her gesehen gibt es keine Unterschiede zum ersten Versuchsteil zur Bestimmung der BOLTZMANN–Konstante. Auch die *t*–Tests sind rechnerisch identisch und ergeben auch für die Stärkekörner Werte weit unterhalb dem Tabellenwert für den *t*–Wert, weshalb auch hier die Nullhypothese beibehalten und davon ausgegangen werden kann, daß die Werte für beide Achsen derselben Grundgesamtheit entstammen.

Die Meßwerte und ihre rechnerische Auswertung kann wie oben den folgenden Tabellen entnommen werden.

Für die Bestimmung des Radius r der Stärkekörner kam wieder die hinlänglich bekannte EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung zum Einsatz, die für diesen Zweck nach r umgestellt wurde:

$$r = \frac{kT \,\Delta t}{3\pi\eta \langle x^2 \rangle} \tag{4}$$

Für die BOLTZMANN–Konstante fand der Literaturwert von  $k = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  Verwendung. Das Zeitmessungsintervall betrug wie schon im vorangegangenen Versuch 5 Sekunden, die Temperatur 299.15 K und die Viskosität 1.005 mPa · s.

		Stärkekö	örner — 1.	Messung	5	
	<i>x</i> <sub>d</sub> /mm	<i>x/µ</i> m	$x^2/\mu m^2$	y <sub>d</sub> /mm	y/µm	$y^2/\mu m^2$
1-2	1	0.370	0.137	3	1.034	1.070
2-3	5	1.852	3.429	7	2.414	5.826
3-4	1	0.370	0.137	2	0.690	0.476
4-5	6	2.222	4.938	1	0.345	0.119
5-6	1	0.370	0.137	11	3.793	14.388
6-7	1	0.370	0.137	9	3.103	9.631
7-8	5	1.852	3.429	3	1.034	1.070
8-9	10	3.704	13.717	1	0.345	0.119
9-10	7	2.593	6.722	1	0.345	0.119
10-11	0	0.000	0.000	4	1.379	1.902
11-12	6	2.222	4.938	4	1.379	1.902
12-13	4	1.481	2.195	1	0.345	0.119
13-14	1	0.370	0.137	1	0.345	0.119
14-15	6	2.222	4.938	6	2.069	4.281
15-16	0	0.000	0.000	4	1.379	1.902
16-17	1	0.370	0.137	3	1.034	1.070
17-18	11	4.074	16.598	13	4.483	20.095
18-19	5	1.852	3.429	7	2.414	5.826
19-20	2	0.741	0.549	5	1.724	2.973
Mittelwert			3.458			3.843
Varianz	Z		21.960			29.594
<i>t</i> -Test	t–Test					0.045

		Stärkekö	örner — 2.	Messung		
	<i>x</i> <sub>d</sub> /mm	<i>x/µ</i> m	$x^2/\mu m^2$	y <sub>d</sub> /mm	y∕µm	$y^2/\mu m^2$
1-2	8	2.963	8.779	6	2.069	4.281
2-3	6	2.222	4.938	15	5.172	26.754
3-4	5	1.852	3.429	7	2.414	5.826
4-5	10	3.704	13.717	3	1.034	1.070
5-6	14	5.185	26.886	5	1.724	2.973
6-7	3	1.111	1.235	7	2.414	5.826
7-8	15	5.556	30.864	13	4.483	20.095
8-9	10	3.704	13.717	4	1.379	1.902
9-10	5	1.852	3.429	8	2.759	7.610
10-11	3	1.111	1.235	8	2.759	7.610
11-12	3	1.111	1.235	7	2.414	5.826
12-13	1	0.370	0.137	11	3.793	14.388
13-14	3	1.111	1.235	4	1.379	1.902
14-15	0	0.000	0.000	3	1.034	1.070
15-16	7	2.593	6.722	3	1.034	1.070
16-17	16	5.926	35.117	8	2.759	7.610
17-18	1	0.370	0.137	11	3.793	14.388
18-19	10	3.704	13.717	1	0.345	0.119
19-20	5	1.852	3.429	7	2.414	5.826
Mittelw	vert		8.945			7.166
Varianz	Z		118.938			50.299
<i>t</i> -Test	t–Test					0.060

	Stärkekörner — 3. Messung					
	<i>x</i> <sub>d</sub> /mm	<i>x/µ</i> m	$x^2/\mu m^2$	y <sub>d</sub> /mm	y∕µm	$y^2/\mu m^2$
1-2	0	0.000	0.000	4	1.379	1.902
2-3	10	3.704	13.717	11	3.793	14.388
3-4	5	1.852	3.429	4	1.379	1.902
4-5	1	0.370	0.137	7	2.414	5.826
5-6	7	2.593	6.722	2	0.690	0.476
6-7	0	0.000	0.000	6	2.069	4.281
7-8	10	3.704	13.717	2	0.690	0.476
8-9	9	3.333	11.111	3	1.034	1.070
9-10	6	2.222	4.938	1	0.345	0.119
10-11	5	1.852	3.429	16	5.517	30.440
11-12	2	0.741	0.549	9	3.103	9.631
12-13	2	0.741	0.549	7	2.414	5.826
13-14	10	3.704	13.717	3	1.034	1.070
14-15	10	3.704	13.717	1	0.345	0.119
15-16	1	0.370	0.137	2	0.690	0.476
16-17	5	1.852	3.429	1	0.345	0.119
17-18	7	2.593	6.722	3	1.034	1.070
18-19	13	4.815	23.182	3	1.034	1.070
19-20	6	2.222	4.938	12	4.138	17.122
Mittelw	vert		6.534			5.125
Varianz			43.193			62.175
<i>t</i> –Test						0.081

Setzt man nun die entsprechenden Werte in obige Gleichung (4) ein, so ergeben sich für den Radius *r* der Stärkekörner die im folgenden tabellarisch für die einzelnen Messungen und getrennt für die Achsen dargestellten Werte:

	Größe der Stärkekörner in $\mu$ m							
	1. Messung 2. Messung 3. Messung							
Х	x 0.630 0.244 0.334							
у	0.567	0.304	0.425					

Die durchschnittliche Größe der Stärkekörner liegt demnach bei  $0.4 \pm 0.2 \mu m$ . Auch wenn keine aussagekräftigen Literaturwerte über die Größe von Stärkekörnern zu finden waren, so liegt doch durch den Vergleich mit den Werten anderer Versuchsgruppen mit ähnlichen Werten nahe, die realen Werte in diesem Bereich zu erwarten.

## 2 Fehlerbetrachtung

Ein Vergleich der erhaltenen Meßwerte mit ihren Varianzen ergibt den Befund, daß letztere teilweise größer sind als die eigentlichen Meßwerte. Dies ist immer ein Zeichen für ungenaue Versuchsdurchführung mit hoher Fehlerrate. Als Gründe hierfür können angeführt werden:

- 1. Die Größe und Schärfe der Darstellung der vermessenen Teilchen auf dem Bildschirm ließ eine wirklich genaue Meßpunktaufnahme nicht zu.
- Unter diesen Umständen sind zwanzig Messungen pro vermessenem Teilchen eine statistisch viel zu geringe Zahl, um eindeutig systematische von zufälligen Fehlern unterscheiden zu können.

- 3. Die Skaleneinteilung mittels Objektmikrometer ließ ihrerseits Fehler zu, da ein Teilstrich auf dem Bildschirm in einer Dicke von > 1 cm erschien.
- 4. Die in den Berechnungen angenommene Temperatur war die aktuelle Raumtemperatur, die Temperatur der Meßkapillaren dürfte hingegen weit darüber gelegen haben, da sie im Strahlengang des Mikroskopes stark aufgeheizt werden. Hieraus resultiert eine wesentlich größere Bewegung durch die erhöhte Energie der Teilchen. Dies läßt sich gut mit dem Befund in Einklang bringen, daß die BOLTZMANN–Konstante zu hoch und der Radius der Stärkekörner zu klein errechnet wurde.

# 3 Schlußbetrachtung

Der Versuch konnte anschaulich zeigen, daß sich Teilchen ohne makroskopische mechanische Einflüsse allein aufgrund ihrer thermischen Energie in einer ständigen, nach BROWN benannten Bewegung befinden.

Die theoretische Abnahme der Geschwindigkeit mit zunehmendem Teilchenradius ließ sich im vorliegenden Versuch in der Praxis nicht nachvollziehen, unter besseren Versuchsbedingungen läßt sich aus dieser Korrelation jedoch mit der BOLTZMANN–Konstante eine wichtige Naturkonstante bestimmen. Neben der Bestimmung einer unbekannten Partikelgröße auf umgekehrtem Weg ist dies die große Bedeutung sowohl des Versuches als auch der von EINSTEIN aufgestellten Beziehung, da Naturkonstanten in der Regel nur experimentell zugänglich sind.

# 4 Fragen

- 2. Skizzieren Sie eine BROWNsche Bahn. Was würde man sehen, wenn man ein kleines Stück der von Ihnen gezeichneten Bahn mit feinerer Auflösung darstellen würde? Warum charakterisiert man die Eigenbewegung des betrachteten Partikels mit Hilfe der mittleren quadratischen Abweichung? Erläutern Sie die EINSTEINsche Diffusionsgleichung.
- 3. Läßt sich die wahre mittlere quadratische Abweichung eines Partikels im Versuch bestimmen? Warum? Was ist zwingende Voraussetzung für die korrekte Messung der BROWNschen Bewegung eines Partikels? Wie wird im Praktikumsversuch überprüft, ob diese Voraussetzung gewährleistet ist? Erläutern Sie kurz, welcher statistische Test dabei angewendet wird und warum gerade dieser Test verwendet wird.

### 4.1 BROWNsche Molekularbewegung

Nicht nur Moleküle selbst sind Translationsbewegungen unterworfen, sondern auch mikroskopisch sichtbare Partikel. Letzteres wurde im Jahre 1827 von dem Botaniker R. BROWN als Bewegung von Pollenkörnern in Suspension beobachtet und später nach ihm BROWNsche Molekularbewegung genannt. Die Ursache dieser lichtmikroskopisch sichtbaren stochastischen Bewegung kleiner Teilchen sind Stöße durch die thermische Translationsbewegung von Molekülen. Diese Stöße adieren sich vektoriell. Bei "kleinen" Teilchen bleibt in jedem Moment ein Summenvektor der Kraft, der zur Beschleunigung des Teilchens in eine Richtung führt. Dieser Vektor ändert sich natürlich in jedem Moment in Richtung und Betrag. Bei "großen" Körpern kompensieren sich diese Stöße, da die Vektorsumme einer sehr großen Anzahl stochastischer Impulse gegen Null geht.

Diese Ortsbewegung der Teilchen ist, wie die Translationsbewegung selbst, stochastisch: Über längere Zeit gemittelt bleibt das Teilchen am gleichen Ort. Als Maß für die Bewegung wird der mittlere quadratische Wert der Ortsbewegung der Teilchen in einem bestimmten Zeitintervall verwendet. Das Quadrat hat hierbei die Aufgabe, die durch ein Vorzeichen der Ortsbewegung gegebene Richtung derselben zu eliminieren, da wie schon angesprochen die mittlere Ortsbewegung eines Teilchens statistisch gesehen gleich Null ist.

Um besagten mittleren quadratischen Wert der Ortsbewegung der Teilchen in einem bestimmten Zeitintervall zu erhalten, beobachtet man die Position des Teilchens jeweils nach einem kurzen Zeitintervall  $\Delta t$  und bestimmt dann die Projektion  $(x_i)$  der zurückgelegten Strecken von einer Position zur anderen auf eine willkürlich gewählte Bezugskoordinate. Führt man diese Messung nach *n*-fachem Ablauf des Zeitintervalls  $\Delta t$  aus, so erhält man die Werte  $(x_i)$  für i = 1...n. Die mittlere quadratische Abweichung  $\langle x^2 \rangle$  errechnet sich aus diesem Werten gemäß folgender Formel:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\sum x_i^2}{n} \tag{5}$$

Dieser Parameter entspricht dem Quadrat der mittleren Weglänge  $(\bar{x})$ 

$$\bar{x} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} \tag{6}$$

die das Teilchen zurücklegt.

Die BROWNsche Molekularbewegung ist abhängig von Form und Größe des Teilchens sowie von Temperatur (T) und Viskosität ( $\eta$ ) des Mediums. Für kugelförmige Teilchen, die den Bedingungen der STOKESschen Gleichung

$$F = 6\pi\eta r\vec{v} \tag{7}$$

entsprechen, leiteten EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI die folgende, nach ihnen benannte Beziehung ab:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\mathbf{R}T \,\Delta t}{3\mathbf{N}\pi\eta r} = \frac{\mathbf{k}T \,\Delta t}{3\pi\eta r}$$
(8)

Diese Gleichung setzt also die meßbare Varianz ( $\langle x^2 \rangle$ ) der Gleichung (6) in Beziehung zum Teilchenradius (*r*), zur Viskosität ( $\eta$ ) der Flüssigkeit und zur Temperatur des Systems (*T*) bwz. zur Energie der thermischen Bewegung

$$kT = \frac{RT}{N}$$
(9)

Dabei ist  $\Delta t$  das Zeitintervall, in welchem die Werte  $x_i$  gemessen wurden. Explizit zeigt diese Gleichung, daß das Quadrat der mittleren Weglänge, die pro Zeiteinheit durch die BROWNsche Molekularbewegung zurückgelegt werden kann, umgekehrt proportional dem Radius (r) des Teilchens und der Viskosität ( $\eta$ ) der Flüssigkeit ist.

#### 4.2 BROWNsche Bahn

Wie aus Abb. 1 erkenntlich haben BROWNsche Bahnen die Form von Zickzacklinien, da die Bewegung der Moleküle stochastischen Gesetzen folgt. Nähme man ein Teilstück aus dieser Grafik heraus und bestimmte die Bewegungsbahn des Partikels innerhalb dieses Stückes mit einer



Abbildung 1: Die BROWNsche Molekularbewegung und die Abmessung der auf eine beliebige Bezugsachse projizierten Entfernung  $x_i$  im Zeitintervall  $\Delta t$ , nach GLASER (1996)

feineren Zeitauflösung, erhielte man wieder eine ähnlich verlaufende BROWNsche Bahn. Diese Wiederkehr derselben Grundstruktur unabhängig von der Auflösung der Darstellung wird auch als Selbstähnlichkeit oder Skaleninvarianz bezeichnet.

Wie schon weiter oben angesprochen ist die Ortsbewegung der Teilchen, wie die Translationsbewegung selbst, stochastisch: Über längere Zeit gemittelt bleibt das Teilchen am gleichen Ort. Als Maß für die Bewegung wird daher der mittlere quadratische Wert der Ortsbewegung der Teilchen in einem bestimmten Zeitintervall verwendet, da durch das Quadrieren die durch ein Vorzeichen der Ortsbewegung gegebene Richtung derselben eliminiert wird und so im Gegensatz zur mittleren Ortsbewegung eines Teilchens, die statistisch gesehen über einen längeren Zeitraum betrachtet gleich Null ist, einen positiven Wert aufweist, der weitere Aussagen über die Eigenbewegung des Teilchens erlaubt.

Praktische Bedeutung erlangt die oben erwähnte EINSTEIN–SMOLUCHOWSKI–Beziehung (Gl. 8) unter anderem im Zusammenhang mit der EINSTEINschen Diffusionsgleichung. So läßt sich mit ihrer Hilfe die mittlere Diffusionsdauer eines beliebigen Teilchens berechnen.

Allen Diffusionsprozessen liegt die Translationsbewegung zugrunde. EINSTEINS Diffusionsgesetz

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2\,\Delta t} \tag{10}$$

stellt eine Beziehung zwischen dem Quadrat der mittleren Weglänge  $\langle x^2 \rangle$  und dem Diffusionskoeffizienten *D* eines in Lösung befindlichen Moleküls her, die durch Einsetzen der EINSTEIN– SMOLUCHOWSKI–Beziehung (Gl. 8) die folgende Gleichung ergibt:

$$D = \frac{RT}{6N\pi\eta r} = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$
(11)

Dies ist ein ganz anderer Zugang zur Diffusion, als es der Ansatz der phänomenologischen Thermodynamik erlaubt, wo sich die Definition des Diffusionskoeffizienten (*D*) aus dem Fickschen Gesetz ergibt. Wie wir aus Gleichung (11) ersehen können, setzt sich der Diffusionskoeffizient (*D*), der Beweglichkeitsfaktor eines Teilchens, aus der treibenden Kraft des thermischen Rauschens (k*T*) einerseits und der bremsenden Wirkung der STOKESschen Reibung ( $6\pi\eta r$ ) andererseits zusammen. Aus dieser Einbeziehung des STOKESschen Gesetzes ergeben sich für die EINSTEINsche Diffusionsgleichung die gleichen Einschränkungen wie für jenes, nämlich, daß sich die betrachteten Moleküle als makroskopisch benetzbare Kugeln nähern lassen und sich im Experiment annähernd wie solche verhalten.

### 4.3 Bestimmung der mittleren quadratischen Abweichung

Die wahre mittlere quadratische Abweichung läßt sich nicht mit absoluter Genauigkeit bestimmen, da man hierfür nach den Gesetzen der Statistik unendliche viele Messungen machen müßte. Die experimentell und in der anschließenden Auswertung rechnerisch ermittelte Ortsvarianz des betrachteten Teilchens weicht aufgrund der statistischen Streuung von der wahren Ortsvarianz ab. Dieser Meßfehler der Ortsvarianz wird allerdings umso kleiner, je mehr Messungen durchgeführt werden.

Eine zwingende Voraussetzung für eine korrekte Messung ist, daß die BROWNsche Bewegung der Partikel nicht von anderen Bewegungen, z.B. Strömungsbewegungen, überlagert wird. Im Praktikum wird diese Voraussetzung dadurch gewährleistet und überprüft, daß die Bewegung der Partikel auf eine eventuell vorliegende stärkere Ausprägung einer Raumrichtung überprüft wird. Die Stichproben werden mit Hilfe eines statistischen Verfahrens daraufhin untersucht, ob lediglich kleine Abweichungen vorliegen, die als statistische Streuung interpretiert werden können, oder aber ob ein großer und damit systematischer und gerichteter Fehler vorliegt.

Als statistischer Test kommt hierbei der *t*-Test nach STUDENT zur Anwendung, da man von einer Normalverteilung der gemessenen quadratischen Abweichungen und dem Ausbleiben signifikanter Unterschiede der Standardabweichungen der Mittelwerte untereinander ausgehen kann.