

# Brownske bevægelser og bestemmelsen af Boltzmanns konstant

Dette er en artikel fra min hjemmeside: [www.olewitthansen.dk](http://www.olewitthansen.dk)



## Indhold

1. Brownske bevægelser .....	1
2. The random walk .....	1
3. En mekanisk model for Brownske bevægelser.....	2

## 1. Brownske bevægelser

De såkaldte Brown'ske bevægelser blev først observeret af botanikeren Robert Brown i 1827, mens han var i færd med at studere organisk liv gennem sit mikroskop.

Han observerede imidlertid også mikroskopiske partikler af pollen, som bevægede sig i små hurtige bevægelser i væsken. Han var erfaren nok til at vide, at det ikke drejede sig om levende væsner, men snarere meget små partikler af skidt, som bevægede sig rundt i vandet.

For at sikre sig, at bevægelsen af de små partikler ikke skyldes organisk liv, fandt han en kvarts krystal, hvor der var indlejret en lille dråbe vand. Da krystallen måske var flere millioner år gammel, var det udelukket, at vanddråben kunne indeholde nogen form for liv. Imidlertid kunne Robert Brown konstatere, at der var de samme små bevægelser af pollen partikler i vanddråben i kvartskrystallen.

Daltons (kemiske) atom teori, der byggede på de konstante proportioner, hvormed molekyler opbygges af atomer, blev først publiceret i 1808. Robert Brown havde imidlertid ikke selv noget begrebsmæssigt fundament, som kunne bringe ham i stand til at knytte bevægelserne af pollen partiklerne sammen med molekylernes termiske bevægelser, som først blev beskrevet af Ludvig Boltzmann i slutningen af det 19. århundrede.

Ifølge ækvipartitionsprincippet er den middelkinetiske energi af et atom givet ved Boltzmann's formel..

$$(1.1) \quad \langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$$

Hvor  $m$  er massen af atomet,  $k = 1.38110^{-23} \text{ J/K}$ , er Boltzmann's konstant, og  $T$  er Kelvin temperaturen.

Dette resulterer i en hastighed af atomerne/molekylerne på nogle hundrede meter per sekund ved stuetemperatur.

Faktisk gælder Boltzmann's formel for ethvert objekt, der er i termisk ligevægt med omgivelserne, men her vil hastighederne, selv for et objekt, som er en mikron i diameter blive meget små, som følge af de termiske bevægelser. Det eneste man kan observere er, hvor langt et objekt vil bevæge sig i en længere tidsperiode. For at få en forestilling om længden af denne strækning, skal vi anvende en mekanisk model af atomernes kollisioner med de mikroskopiske pollen partikler i væsken.

## 2. The random walk

Det klassiske eksempel der introducerer en random walk er "the drunken sailor problem". Den berusede sømand står midt på vejen. Han foretager  $N$  skridt med helt vilkårlig retning af hvert skridt.

Hvor han efter et stykke tid befinder sig, kan ingen vide, men hvad vi ønsker er at beregne er middelværdien af kvadratet på afstanden, som sømanden er nået ud til efter  $N$  skridt.

Af flere grunde beregner vi i stedet middelværdien af kvadratet på afstanden  $\langle R^2 \rangle$  i stedet for middelværdien af afstanden  $\langle R \rangle$ .

Lad  $\vec{R}_N$  være positionen af partiklen efter  $N$  skridt, og lad  $\vec{d}$  være et skridt, hvor længden af skridtet  $d$  er konstant. Vi har derfor:

$$(2.1) \quad \vec{R}_N = \vec{R}_{N-1} + \vec{d} \quad \text{og} \quad \vec{R}_N \cdot \vec{R}_N = R_N^2 = (\vec{R}_{N-1} + \vec{d})^2 = R_{N-1}^2 + 2\vec{R}_{N-1} \cdot \vec{d} + d^2$$

Tager vi middelværdien så ses det at  $\langle R_N^2 \rangle = \langle R_{N-1}^2 \rangle + d^2$ , idet de to vektorer  $\vec{R}_{N-1}$  og  $\vec{d}$  har retninger, der er helt vilkårlige i forhold til hinanden, og derfor må middelværdien af deres skalarprodukt være lig med nul.

Idet hvert skridt har den samme længde, kan vi qua induktion skrive.

$$(2.2) \quad \langle R_N^2 \rangle = Nd^2$$

Vi ser, at den gennemsnitlige værdi af kvadratet på afstanden til den  $N$ 'th position er proportional med antallet af skridt  $N$ . Tager vi kvadratroden får vi:

$$(2.3) \quad \sqrt{\langle R_N^2 \rangle} = \sqrt{Nd}$$

Statistisk er det ikke det samme, som  $\langle R_N \rangle$ . Vi har nemlig for en vilkårlig stokastisk variable.

$$(2.4) \quad \begin{aligned} \sigma^2(X) = E(X^2) - E(X)^2 &\Rightarrow E(X)^2 = E(X^2) - \sigma^2(X) \Rightarrow \\ E(X) = \sqrt{E(X^2) - \sigma^2(X)} &\neq \sqrt{E(X^2)} \end{aligned}$$

Idet vi antager, at hvert skridt bliver taget med det samme tidsinterval, kan vi slutte at middelværdien af kvadratet på afstanden er proportional med tiden.

$$(2.5) \quad \langle R_N^2 \rangle = Nd^2 = \alpha t$$

Vores mål er derfor at bestemme et udtryk for proportionalitetskonstanten  $\alpha$  baseret på den kinetiske molekylteori.

### 3. En mekanisk model for Brownske bevægelser.

Først vil vi opstille bevægelsesligningerne for en partikel i en væske under påvirkning af en ydre kraft.

Når man bevæger sig i en væske, er der altid viscositet, det vil sige en friktionskraft som er rettet mod bevægelsen, og som for moderate hastigheder er proportional med farten af partiklen.

Vi skal først se på en bevægelse i én dimension. Ifølge Newtons 2. lov har vi:

$$(3.1) \quad m \frac{d^2x}{dt^2} + \mu \frac{dx}{dt} = F_{\text{ydre}}$$

$\mu$  er viscositetskoefficienten for den betragtede væske. Den kan imidlertid bestemmes eksperimentelt ved et makroskopisk forsøg, ved at lade en kugle synke i væsken.

Hensigten er nu, at anvende den samme ligning til at bestemme bevægelsen af en partikel, også når der ikke er tale om en ydre kraft, men i stedet de irregulære kræfter, der fremkommer ved en partikels sammenstød med væskens molekyler, kaldet de Brownske bevægelser.

Vi skal dernæst forsøge at bestemme middelværdien af kvadratet på afstanden en partikel bevæger sig i væsken.

I stedet for betragte bevægelsen i tre dimensioner, skal vi først lave analysen i en dimension.

Det er klart at der må gælde:  $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$ , og derfor må middelfastheden være tre gange  $\langle x^2 \rangle$ .  $x$ -komponenten af en irregulær kraft er lige så irregulær som enhver anden komponent.

Så vil bestemme differentialkvotienten af  $x^2$ . Det er  $d(x^2)/dt = 2x(dx/dt)$ , så vi skal bestemme middelværdien af positionen gange hastigheden. Vi skal vise, at det er en konstant.

For at opnå dette ganger vi (2.1) med  $x$  og tager middelværdien på begge sider af ligningen (3.1).

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} + \mu x \frac{dx}{dt} = xF_x$$

Middelværdien af  $x$  gange kraften  $\langle xF_x \rangle$  må være nul, idet kraften fra de irregulære molekylers bevægelse er helt irregulær. I det én dimensionale tilfælde, enten langs med eller modsat bevægelsen med samme sandsynlighed, og i tre dimensioner kan man sige det samme om komponenten i enhver retning. Vi foretager derfor en omskrivning af ligningen (3.1)

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} = m \frac{d(x(dx/dt))}{dt} - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2$$

Middelværdien af  $x$  gange hastigheden ændres ikke med tiden, idet, når partiklen er på et sted, har den ingen "erindring om" hvor den var tidligere, så derfor må differentialkvotienten  $dx/dt$  være nul, når vi tager middelværdien af ligningen. Vi laver da følgende omskrivninger.

$$\begin{aligned} \left\langle m \frac{d(x(dx/dt))}{dt} \right\rangle - \left\langle m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \mu x \frac{dx}{dt} \right\rangle &= \langle xF_x \rangle \\ - \left\langle m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle + \left\langle \mu x \frac{dx}{dt} \right\rangle &= 0 \\ - m \left\langle \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \right\rangle + \frac{1}{2} \mu \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle &= 0 \\ - \langle mv^2 \rangle + \frac{1}{2} \mu \left\langle \frac{dx^2}{dt} \right\rangle &= 0 \end{aligned}$$

Fra den kinetiske molekylteori, ved vi imidlertid:

$$(3.2) \quad \left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2} kT \quad (\text{For bevægelse i én dimension}):$$

Indsættes dette i den sidste af ligningerne ovenfor får vi:

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2 \frac{kT}{\mu} \quad \text{eller} \quad \langle x^2 \rangle = 2 \frac{kT}{\mu} t$$

Idet  $\langle R_N^2 \rangle = Nd^2 = \alpha t$ , ifølge (2.5), ser vi, at  $\alpha = 2 \frac{kT}{\mu}$ .

For bevægelse er i 3 dimensioner, har vi imidlertid:  $\langle \frac{1}{2}mv^2 \rangle = \frac{3}{2}kT$ , og vi finder således:

$$(3.3) \quad \langle R^2 \rangle = 6 \frac{kT}{\mu} t$$

Denne formel blev først opdaget af Einstein. Formlen er af afgørende betydning, idet den åbner for en eksperimentel bestemmelse af Boltzmanns konstant.

Tilstandsligningen for ideale gasser er:  $PV = n_M RT$   $n_M =$  antallet af mol, og  $R$  er gaskonstanten. Gaskonstanten kan let bestemmes eksperimentelt og er knyttet sammen med Boltzmanns konstant

$k = \frac{R}{N_A}$ , hvor  $N_A$  er Avogadro's tal, som stadig var delvis ukendt i begyndelsen af det tyvende århundrede.

Ved at iagttage de mikroskopiske pollenpartikler lykkedes det Einstein at bestemme Boltzmanns konstant og dermed en værdi for Avogadros tal  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .