

# Lucrarea XX

---

## STUDIUL MIȘCĂRII BROWNIENE

### Considerații teoretice

În anul 1827, botanistul englez Brown observă pentru prima dată, cu ajutorul microscopului, că particulele solide foarte fine aflate în suspensie într-un lichid sunt într-o permanentă și perfect dezordonată mișcare. Brown descoperise mișcarea care mai târziu s-a denumit mișcare browniană, după numele său. Continuându-se cercetările s-a constatat că această mișcare se manifestă și pentru particulele solide foarte fine aflate în suspensie într-un gaz, însă intensitatea ei este mult mai mică.

Constatarea lui Brown a stârnit la început mult interes și s-a încercat să se interpreteze, să se explice. Fenomenul era în contradicție cu următorul raționament care părea sigur atunci. Particula solidă aflată în fluid la echilibru termic este ciocnită din toate părțile de moleculele fluidului și cum mișcarea acestora este perfect dezordonată, impulsurile comunicate particulei trebuie să se compenseze reciproc, deci particula trebuie să se afle în repaus. În continuare s-au făcut numeroase încercări pentru a descoperi cauza mișcării browniene. Soluția coloidală s-a ținut în condiții exterioare fixe un timp îndelungat, săptămâni și chiar luni de zile. Acum echilibru termic este stabilit, însă se constată că micșorarea browniană continuă la fel de intensă ca la început. Dar o dată atins echilibrul termic nu există oare curenți în fluid datorită trepidațiilor sau altor cauze care să provoace mișcarea browniană? Cu toate acestea s-a constatat că mișcarea browniană continuă la fel de intens dacă temperatura a rămas constantă.

Dezvoltarea teoriei cinetico-moleculare a permis explicarea acestei mișcări. Atunci când particulele solide în suspensie într-un fluid sunt foarte mici, impulsurile comunicate lor de către moleculele fluidului nu se mai compensează reciproc. Particulele solide se vor mișca în fiecare moment după direcția rezultatei forțelor care apar în urma ciocnirilor. Pentru o temperatură dată și un solvent dat, mișcarea browniană nu se mai observă atunci când dimensiunile particulelor depășesc anumite valori, deoarece în aceste cazuri, când masele particulelor sunt relativ mari, impulsurile comunicate lor se compensează reciproc și mișcarea browniană încetează. Mișcarea browniană este una dintre cele mai convingătoare confirmări ale concepției cinetico-moleculare despre natura fenomenelor termice.

Cu studiul mișcării browniene s-au ocupat mulți cercetători.

Wiener a fost primul care a arătat (în 1860) că această mișcare se datorează agitațiilor interne ale particulelor de fluid.

M. de Broglie a studiat mișcarea browniană în suspensii coloidale gazoase, constatând o slăbire accentuată a intensității ei față de cazul soluțiilor lichide.

Smoluchovski a arătat pentru întâia oară că pentru particulele foarte mici, impulsurile comunicate lor de către moleculele fluidului nu se mai compensează. Particulele se vor mișca în diferite direcții cu viteze invers proporționale cu masele lor, adică cu viteze mult mai mici decât vitezele moleculelor și tocmai acest lucru face observabilă la microscop mișcarea browniană.

Jean Perrin, pornind de la considerente generale despre caracterul ciocnirilor dezordonate, a arătat că energia cinetică medie a unei particule browniene este egală cu energia cinetică medie a unei molecule monoatomice, pentru aceeași temperatură, adică:

$$W = \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad (1)$$

Tot Jean Perrin a aplicat formula de distribuție a moleculelor unui gaz aflat în câmpul gravitațional (formula (2) de mai jos) pentru particulele browniene aflate în același câmp și a determinat pe această cale numărul lui Avogadro:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (2)$$

unde  $n$  este numărul de molecule în unitatea de volum la înălțimea  $h$ ;

$n_0$  – numărul de molecule în unitatea de volum la înălțimea zero (de referință);

$m$  – masa moleculară

$T$  – temperatura absolută a gazului.

Mărimile care intră în formula (2) atunci când aceasta se aplică particulelor browniene capătă semnificații imediate. Astfel,  $n$  și  $n_0$  vor reprezenta numerele de particule din unitatea de volum la înălțimea  $h$  și respectiv zero,  $m$  masa unei particule, iar  $T$  temperatura soluției coloidale.

### *Teoria metodei*

Primul care a dezvoltat o teorie a mișcării browniene, confirmată apoi experimental, a fost A. Einstein în 1905. El a stabilit legea care îi poartă numele și care arată că media pătratelor deplasărilor (sau proiecțiilor sale) particulelor browniene variază direct proporțional cu timpul în care se fac deplasările, temperatura rămânând constantă.

Lucrarea de față are drept scop să verifice experimental legea enunțată și după aceea, pe baza ei, să se determine dimensiunile particulelor browniene. În rândurile care urmează se va deduce legea lui Einstein.

Notăm cu  $m$  masa particulelor considerate sferice și identice, aflate în suspensie într-un lichid. Studiem mișcarea după o direcție oarecare  $Ox$ . Proiecția deplasării unei particule pe această direcție va fi notată cu  $x$ . Ecuația de micșorare se va scrie:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_1 + F_2 \quad (3)$$

unde  $F_1$  este forța rezultantă provocată de ciocnirile moleculelor de lichid, iar  $F_2$  este forța de rezistență care se opune mișcării și care este condiționată de vâscozitatea lichidului de viteza particulei browniene din soluția  $\frac{dx}{dt}$  și de raza particulei  $r$ . Este o forță de tip Stokes, adică:

$$F_2 = -c \frac{dx}{dt} \quad (4)$$

unde  $c = 6 \pi \eta r$ . Ecuația (3) se va scrie:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_1 - c \frac{dx}{dt} \quad (5)$$

Vom căuta să integrăm această ecuație diferențială folosind unele artificii de calcul și efectuând medierea ei în timp. Pentru aceasta înmulțim ecuația (5) cu  $x$  și avem:

$$mx \frac{d^2 x}{dt^2} = F_1 x - cx \frac{dx}{dt} \quad (6)$$

dar deoarece:

$$\begin{aligned} x \frac{d^2 x}{dt^2} &= \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) - \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 \\ x \frac{dx}{dt} &= \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (x^2) \end{aligned}$$

rezultă mai departe:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) - m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 = F_1 x - \frac{1}{2} c \frac{d}{dt} (x^2) \quad (7)$$

Ne interesează valoarea medie a acestor mărimi care sunt observate într-un interval relativ mare de timp. Mediem deci ecuația (7). Datorită caracterului perfect haotic al mișcării particulelor browniene, termenul care-l conține pe  $x$  la putere impară  $F_1 x$  va fi nul și dacă notăm cu  $\ell = \frac{d}{dt} (x^2)$ , obținem:

$$-\frac{c\ell}{2} = \frac{m}{2} \frac{d\ell}{dt} - m \overline{\left( \frac{dx}{dt} \right)^2} \quad (8)$$

Dar ultimul termen din ecuația (8) reprezintă tocmai dublul energiei cinetice medii a particulelor browniene, iar dacă considerăm doar direcția  $Ox$  vom avea:

$$m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = \frac{R}{N_A} \cdot T \quad (9)$$

și în continuare

$$-\frac{c\ell}{2} = \frac{m}{2} \frac{d\ell}{dt} - \frac{R}{N_A} \cdot T$$

$$\frac{d\ell}{\ell - \frac{2RT}{N_A c}} = -\frac{c}{m} dt$$

Efectuând o integrare după timp pe intervalul de la zero la  $t$  avem

$$\ell - \frac{2RT}{N_A c} = A e^{-\frac{c}{m}t} \quad (10)$$

unde  $A$  este o constantă de integrare. Dacă considerăm timpul  $t$  de observație suficient de mare, atunci membrul drept din ecuația (10) devine foarte mic și îl neglijăm. Atunci:

$$\ell = \frac{2}{N_A} \frac{RT}{c} \quad (11)$$

și conform notației  $\frac{d}{dt}(x^2) = \frac{2RT}{N_A c}$  (12)

Efectuând încă o integrare după timp obținem formula finală:

$$\overline{x^2} = \frac{2RT}{6\pi\eta r N_A} t \quad (13)$$

Constanta de integrare a ultimei integrări este nulă, deoarece  $\overline{x^2(t)}$  pentru  $t = 0$  este zero.

Rezultatul obținut arată că deplasarea pătratică medie a unei particule browniene pentru o suspensie dată este direct proporțională cu timpul dacă temperatura rămâne constantă, adică tocmai legea lui Einstein enunțată la începutul demonstrației. Se vede că  $x^2$  scade cu cât particulele sunt mai mari ( $r$  mare), lucru constant experimental chiar de la început. Așa cum s-a mai spus, lucrarea de față are drept scop verificarea acestei legi și determinarea razei particulelor.

## Descrierea aparatului

Se folosește următorul dispozitiv format din:

1. Un microscop de laborator cu grosimet mare (mărirea unghiulară mare), prevăzut cu un micrometru obiectiv și câteva lamele subțiri de sticlă pentru susținerea preparatului.
2. Dispozitiv pentru iluminarea preparatului, care poate fi un bec electric obișnuit.
3. Camera clară sau aparatul de desenat.
4. Cronometru pentru măsurarea timpului.
5. Instrumente pentru măsurat distanța (compas, riglă gradată echer).

Cu microscopul folosit trebuie să poată fi făcute vizibile particulele browniene care au dimensiuni micronice. Se lucrează în transmisie, particulele apar în câmpul vizual al microscopului ca puncte întunecate pe un fond luminos. Lumina necesară dată de becul electric cade întâi pe oglinda plană a microscopului, se reflectă și trecând prin condensor cade pe preparatul de studiat care în acest fel se încălzește mult mai puțin decât în cazul unei incidențe directe.

În partea de sus a microscopului, pe ocular, se fixează camera clară, care este un instrument ce permite observarea simultană a imaginii din microscop (mișcarea browniană) și a unei hârtii milimetrice aflate lângă microscop, pe masa de lucru. Camera clară servește deci la înregistrarea grafică a imaginilor traiectoriilor parcurse de particule. Ea este formată dintr-un tub de sticlă (fig. 1) a cărei secțiune diagonală  $ab$  este argintată pe partea dinspre ochii observatorului în așa fel încât în centru să rămână neargintată o mică porțiune circulară (fantă), prin care pătrund spre ochi razele ce vin direct de la preparat.

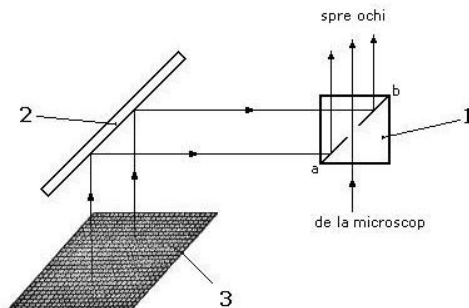


Fig. 1

Pe de altă parte, lumina care vine de la hârtia milimetrică 3 se reflectă pe oglinda plană 2 legată solidar cu camera clară, apoi pe fața argintată  $ab$  și se îndreaptă spre observator. În acest fel în ochii acestuia se formează simultan imaginea hârtiei milimetrice și cea dată de microscop. Oglinda se poate roti în jurul unui ax pentru aducerea imaginilor hârtiei pe retină.

## Modul de lucru

1. Se prepară mai întâi soluția coloidală de AgBr sau gumigut pentru a avea timp suficient să ia temperatura camerei, temperatură care trebuie să rămână constantă în tot timpul experienței. Soluția o dată preparată se poate folosi pentru mai multe experiențe.

### *Obținerea suspensiilor coloidale*

Dintre metodele cunoscute se vor arăta doar două:

1. Într-o eprubetă curată se toarnă circa  $4 \text{ cm}^3$  de apă distilată și apoi se introduc câteva cristale de KBr. După încălzire până aproape de fierbere se adaugă câteva picături (3 sau 4 dintr-o soluție caldă de gelatină și după aceea alte câteva picături (4 sau 5) de  $\text{AgNO}_3$  5%, agitând conținutul pentru amestecare. În urma reacției dintre KBr și  $\text{AgNO}_3$  apare un precipitat alb de AgBr care rămâne în stare coloidală datorită prezenței gelatinei. Pentru mărirea dimensiunilor soluția se încălzește ușor.
2. Într-o eprubetă care conține apă încălzită de dizolvă o mică cantitate de rășină de Garcinia Morel (gumă arabică sau gumigut). Prin centrifugare sau ultrasonare se obțin emulsii foarte omogene, particulele fiind sferice și de aceleași dimensiuni.

Între cele două soluții coloidale este preferabilă cea de gumigut datorită simplității preparării ei, precum și faptului că solventul fiind apa, se poate afla mai ușor vâscozitatea ei la temperaturi obișnuite, lucru necesar pentru determinarea razei particulelor.

2. Se determină mărimea liniară  $G_1$  a microscopului adică raportul dintre mărimea liniară a imaginii  $y'$  și cea a obiectului  $y$ . Micrometrul obiectiv are o gradație de 100 de diviziuni de-a lungul unui interval de 1 mm. Distanța dintre două diviziuni consecutive este deci 0,01 mm. Se constată experimental la câți milimetri de pe hârtia gradată corespunde o diviziune a micrometrului ( $y = 0,01 \text{ mm}$ ). Mărimea liniară este deci raportul

$$G_1 = \frac{y'}{y} = \frac{y'}{0,01} = 100y'$$

Formula este corectă doar dacă admitem că micrometrul obiectiv și preparatul se află în planul focal al obiectivului, lucru realizat doar aproximativ în realitate.

3. Pe o lamelă de sticlă bine ștearsă se pun cu pipeta câteva picături din soluția coloidală și se acoperă apoi cu o altă lamelă, cu atenție, pentru ca să nu se prindă în interior bule de aer. Excesul de lichid se îndepărtează cu o hârtie de filtru.

4. Se aprinde becul de iluminat și se rotește oglinda microscopului până se obține o incidență centrală pe obiectiv a luminii reflectată de ea.

5. Ocularului i se atașează camera clară și se verifică funcționarea ei.

6. Se pune la punct imaginea dată de microscop (camera clară nefiind în poziție de lucru), cu atenție, pentru ca tubul microscopului în coborâre să nu spargă lamelele care conțin preparatul de studiat.

7. Sub oglinda camerei clare, pe masa de lucru, se așează o hârtie milimetrică și se caută obținerea unei imagini clare atât pentru particulele browniene cât și pentru vârful unui ac sau creion bine ascuțit pe fondul luminos al hârtiei.

8. Înregistrarea traiectoriilor particulelor pe hârtia gradată.

Se alege și vizează o particulă mobilă bine vizibilă a cărei imagine clară se suprapune peste cea a vârfului acului sau a creionului bine ascuțit, pe care îl mișcăm tot timpul după traiectoria particulei. După fiecare 3, 5 sau 10 secunde, poziția particulei se înregistrează pe hârtie prin câte o împunsătură. Alt observator numerotează imediat cu un alt creion bine ascuțit punctele obținute în urma împunsăturilor în ordine cronologică și în aceeași parte a acestora pentru a nu fi confundate între ele. Dacă imaginea particulei tinde să iasă din câmpul vizual al microscopului (aceasta se întâmplă uneori destul de des) ea trebuie readusă repede în câmp și aceasta se face manevrând suportul preparatului cu ajutorul șuruburilor destinate acestui lucru. După aceea citirile se reiau în continuare. Deoarece legea lui Einstein este o lege statistică, rezultatul măsurătorilor este cu atât mai precis cu cât numărul împunsăturilor este mai mare, deci și timpul total mai mare. De aceea, pentru fiecare particulă trebuie să se realizeze un număr de cel puțin 10 împunsături (puncte) pe hârtie. Mai trebuie avut în vedere ca preparatul să nu prezinte curenți hidrodinamici datorită trepidațiilor sau înclinațiilor față de orizontală, iar particula vizată să nu fie confundată cu o altă particulă. Dacă imaginea particulei iese în afara hârtiei, aceasta se prelungește cu o altă hârtie.

9. Prelucrarea datelor obținute se face după obținerea unui număr suficient de mare de serii de puncte. Distanța dintre două puncte consecutive este imaginea mărită a proiecției în planul focal al obiectivului, a deplasării particulei în intervalul de timp ales, de exemplu, 5 secunde. Pentru verificarea legii lui Einstein trebuie proiectată toată imaginea obținută pe o axă oarecare și aflată media pătratică a proiecțiilor distanțele dintre două puncte consecutive. Prin proiectare se elimină totodată influența asupra rezultatelor a oricărui eventual curent hidrodinamic în lichidul studiat.

Proiecțiile distanțelor dintre punctele numerotate cu  $n$  și  $n + 2$ ,  $n + 1$  și  $n + 3, \dots, n + k$  și  $n + k + 2$  (din două în două) și respectiv  $n$  și  $n + 3$ ,  $n + 1$  și  $n + 4$ ,  $\dots, n + k$  și  $n + k + 3$  (din trei în trei) ne vor da proiecțiile respective ale deplasării particulei în intervale de timp de două și de trei ori mai mari. Dacă intervalul de timp a fost de 5 secunde, atunci timpurile acestea vor fi 10 și 15 secunde. Este clar

