

3.3. Wyznaczenie liczby Avogadro

Mniej więcej w tym samym czasie, gdy studenci Rutherforda prowadzili eksperymenty z rozpraszaniem cząstek α na folii złota, Jean Baptiste Perrin (1870-1942) (Rysunek 3-16) wynikiem swoich badań dostarczył światu bezpośredniego dowodu słuszności teorii atomistycznych – po raz pierwszy w historii wyznaczył doświadczalnie wartość liczby Avogadro określającej liczbę molekuł w jednym molu substancji z nich złożonej. Pojęcie liczby Avogadro odnosi się do prawa opisanego w 1811 roku przez Amadeo Avogadro (1776-1856), a które mówi, że w tych samych warunkach fizycznych, tj. w takiej samej temperaturze i pod tym samym ciśnieniem, w równych objętościach różnych gazów znajduje się taka sama liczba molekuł. Udowodnienie, że taka liczba rzeczywiście istnieje było jednoznaczne ze stwierdzeniem, że koncepcja atomów, jako podstawowych składników materii ma sens.



Rysunek 3-16 - Jean Baptiste Perrin

Myśl Perrina biegła następującym torem. Skoro istnieją ruchy Browna, a z drugiej strony cząstki gazu w jakiegokolwiek kolumnie gazowej opadają na dno pod wpływem siły ciężkości, to musi istnieć dynamiczna równowaga dla rozkładu gęstości cząsteczek w funkcji wysokości warstwy w kolumnie. Jeśli więc w gazie o gęstości d' znajdują się cząsteczki o gęstości d i cząsteczki te będą podlegać takim samym ruchom, jak pozostałe cząsteczki gazu, to rozkład gęstości drobin zawiesiny w funkcji ich położenia w naczyniu powinien być opisany funkcją:

$$\rho = \rho_0 e^{-N_A m g (d-d') h / dRT}$$

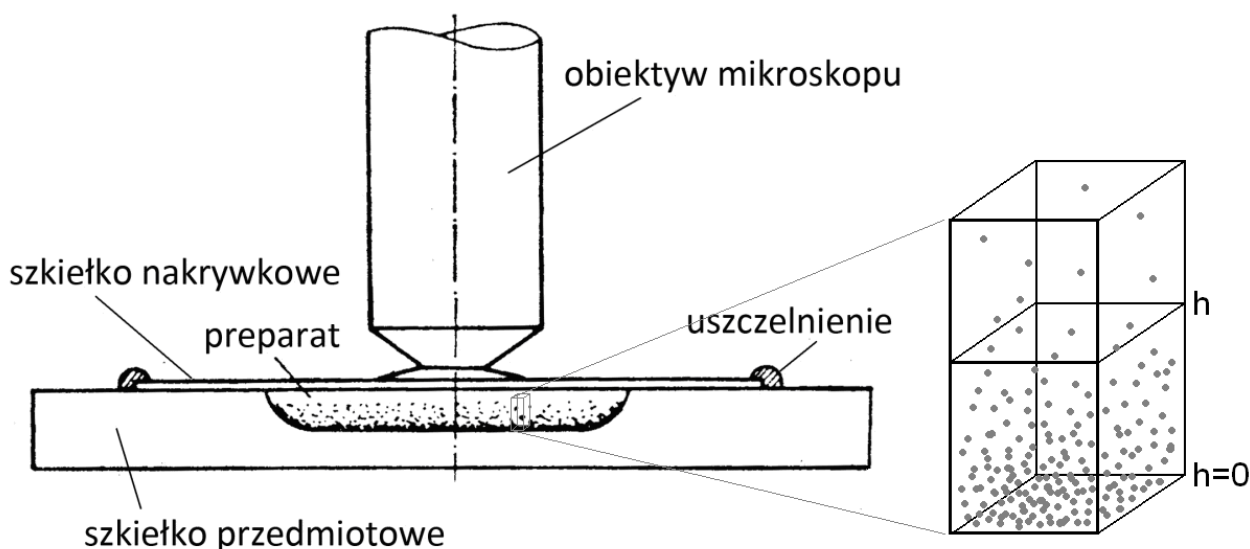
gdzie ρ - gęstość rozkładu drobin zawiesiny w naczyniu na wysokości h , ρ_0 - gęstość rozkładu drobin zawiesiny na dnie naczynia, N_A - liczba Avogadro, m - masa drobin zawiesiny, g - przyspieszenie ziemskie, h - wysokość, na której znajdują się drobin zawiesiny w naczyniu względem poziomu $h_0=0$ opisującego dno naczynia, T - temperatura układu, e - podstawa logarytmu naturalnego, R - stała gazowa $R=8,31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$. (48).

Taka sama zależność powinna obowiązywać dla drobin zawiesiny w wodzie, o ile tylko tych drobin będzie na tyle niewiele, że będzie można je traktować jak cząsteczki gazu doskonałego. Przy tym założeniu wielkość d' przyjmowała znaczenie gęstości wody. Zauważmy, że w powyższym wyrażeniu występuje liczba Avogadro, a zatem eksperyment sprawdzający słuszność tego równania daje też automatycznie możliwość wyznaczenia tej liczby.

Drobin brownowskie spełniają założenia molekuł gazu doskonałego tylko w sytuacji, gdy mają jednakowe rozmiary, a także gdy ich średnia gęstość nie jest zbyt wielka. Jednakowe rozmiary drobin zawiesiny, za którą w eksperymencie posłużyły ziarenka gumiguty (składnika stosowanego w różnych mastykach i farbach olejnych), Perrin uzyskał kilkakrotnie odwirowując zawiesinę w wirówce i wylewając lżejszą frakcję.

Gęstość d drobin gumiguty, których charakterystyczną własnością jest przyjmowanie niemal sferycznych kształtów, została wyznaczona po odparowaniu wody z emulsji i zestaleniu się smoły w wyniku schładzania. Perrin, który był bardzo solidnym badaczem, wykonał też pomiar dodatkowy, polegający na wyznaczeniu gęstości drobin zawiesiny na podstawie pomiarów proporcji mas wody, emulsji i samej smoły oraz gęstości wody. Oba pomiary dały zgodne wyniki.

Układ doświadczalny (Rysunek 3-17) użyty przez Perrina składał się z mikroskopu charakteryzującego się dużym powiększeniem, szkiełka nakrywkowego o grubości 0,1 mm oraz szkiełka przedmiotowego. Pomiędzy szkiełkami umieszczony został badany preparat emulsji gumiguty, a całość została dodatkowo uszczelniona parafiną.



Rysunek 3-17 - Układ doświadczalny wykorzystany przez Perrina do wyznaczenia liczby Avogadro

Do wyznaczenia parametrów drobin zawiesiny, w szczególności promienia kropli gumiguty, którego wartość była niezbędna do wyznaczenia liczby Avogadra, Perrin wykorzystał prawo Stokesa i charakterystykę ruchu kuli w lepkim ośrodku. Był to właściwie identyczne podejście, jak to, które wykorzystał Millikan w swoim eksperymencie z wyznaczaniem ładunku elementarnego. Gwoli przypomnienia, spadek kuli o promieniu a i gęstości d w cieczy o gęstości d' i lepkości η jest zależny od współczynnika lepkości ośrodka η . Siłą tarcia wynosi tu $6\pi\eta aV$, gdzie V jest prędkością drobin. Spadająca kula osiąga w pewnej chwili prędkość graniczną, kiedy to hamująca siła lepkości równa jest ciężarowi drobin, pomniejszonemu o jej wypór w ośrodku. Mamy wtedy:

$$6\pi\eta aV = \frac{4}{3}\pi a^3(d - d')g$$

Pomiar polegał na wleciu emulsji do kapilary (w takich wąskich naczyniach nie występują ruchy konwekcyjne), hermetycznym jej zamknięciu i obserwacji dobowego spadku drobin zawiesiny. Przy odpowiednio małych drobinach prędkość graniczną osiąga się w kilka sekund od chwili rozpoczęcia spadku i wynosi ona parę milimetrów na dzień. Z obserwacji wzrostu objętości przezroczystej cieczy można było wyznaczyć prędkość drobin V , a stąd, z powyższego równania, promień drobin a .

Zasadnicze pomiary doświadczalne polegały na określeniu liczby drobin na danej powierzchni na różnych głębokościach wewnątrz preparatu. Perrin nakładając na szkiełko nakrywkowe nieprzezroczystą folię z małym otworkiem i oświetlając preparat przez 15 s mógł szybko obliczyć liczbę drobin znajdujących się w polu widzenia na danej wysokości (gdyby nie to ograniczenie pola widzenia, Perrin miałby kłopot z precyzyjnym zliczeniem liczby ruszających się szybko drobin). Uzyskane wyniki pozwalały na określenie słuszności wzoru rozkładu gęstości drobin będącego podstawą jego eksperymentu.

Znając już wszystkie wyniki pomiarowe, Perrin był w stanie wyznaczyć liczbę Avogadra, którą oszacował na poziomie $N_A = 6,0021 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, za co w 1926 roku został uhonorowany nagrodą Nobla. Już samo istnienie tej liczby jest wynikiem założenia atomowej struktury materii, zatem obliczenie jej wartości stanowi niezbity dowód, że atomy rzeczywiście istnieją.