

Drugi sposób wyznaczenia liczby Avogadra, stosowany przez Perrina, polegał na obserwacji przesuwania się cząstek Browna. Założymy, że obserwujemy rzut przesunięcia cząstki wykonującej ruchy Browna na dowolnie przeprowadzoną oś  $Ox$ . Niech w czasie obserwacji  $t$  rzut przesunięcia na tę oś będzie  $x$ . Jeżeli przeprowadzimy pomiary takich  $x$  dla wielu cząstek Browna, to, jak dowiódł Einstein, średnia wartość kwadratu  $x$  spełnia równanie

$$\overline{x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta N} t^*$$

gdzie  $R$  jest to stała gazowa,  $T$  — temperatura w skali Kelvina,  $\eta$  — współczynnik lepkości ośrodka, w którym znajdują się cząstki brązowoskie,  $r$  — promień cząstki Browna. Ponieważ wszystkie wchodzące do tego wzoru wielkości, oprócz  $N$ , są dostępne dla bezpośredniego pomiaru, przeto wzór ten pozwala znaleźć liczbę Avogadra  $N$ .

Pomiary wykonane przez Perrina wykazały, że wartość liczby Avogadra jest rzędu  $6 \cdot 10^{23}$  cząstek na mol. Metody Perrina nie mogły dać dokładniejszych wyników. Niżej (w t. II) opiszemy inne sposoby pozwalające dokładniej wyznaczyć liczbę Avogadra. Jak już wspomniiano, obecnie przyjmuje się dla liczby Avogadra wartość  $N = 6,023 \cdot 10^{23}$  mol $^{-1}$ .

§ 53. DLUGOŚĆ DROGI SWOBODNEJ CZĄSTECZEK

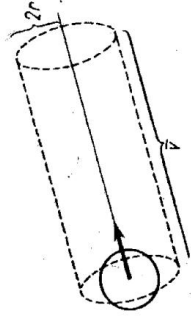
Cząsteczki znajdujące się w gazie w stanie ciągłego i bezładnego ruchu zderzają się ze sobą; między zderzeniami przebywają one swobodnie pewną drogę  $\lambda$ . Długość tej drogi między dwoma zderzeniami jest różna, ale wskutek wielkiej liczby cząsteczek i bezładności ich ruchu można mówić o średniej długości drogi swobodnej cząsteczek. Obliczmy tę średnią długość drogi swobodnej cząsteczek  $\lambda$ .

Weźmy pod uwagę pewną określoną cząsteczkę poruszającą się z prędkością  $v$ ; cząsteczkę wyobrażamy sobie w postaci kulki o promieniu  $r$ . Po każdym zderzeniu cząsteczka zmienia kierunek prędkości  $v$ , jednak dla uproszczenia założymy, że po zderzeniu cząsteczka w dalszym ciągu porusza się w tym samym kierunku co i przed zderzeniem. Poza tym zrobimy drugie założenie upraszczające, że wszystkie pozostałe cząsteczki, oprócz rozważanej przez nas, są nieruchome. Wówczas cząsteczka na swojej drodze zetknie się z tymi wszystkimi cząsteczkami, których środki

\* Wzór ten niezależnie od Einsteina i na innej drodze rozumowania wyprowadził znakomity fizyk polski Marian Smoluchowski (1872—1917). Jego prace w dziedzinie fizyki statystycznej i termodynamiki zyskały sławę światową (przyj. red.).

leżą w odległości nie większej niż  $2r$  (rys. 131) od prostej, wzduż której się ona porusza.

Wobec tego w jednostce czasu cząsteczka zetknie się ze wszystkimi tymi cząsteczkami, których środki znajdują się wewnątrz walca o pro-



Rys. 131. Cząsteczka na swej drodze zetknie się z wszystkimi cząsteczkami, których środki leżą w odległości nie większej niż  $2r$  od prostej, wzduż której się ona porusza

mieniu  $R = 2r$  i długości  $l$ , liczbowo równej prędkości cząsteczki  $v$  (rys. 132); liczba zaś cząsteczek znajdujących się wewnątrz takiego walca równa się

$$z = \pi R^2 v n_0,$$

gdzie  $n_0$  oznacza liczbę cząsteczek w jednostce objętości. Podstawiając tu  $R = 2r$  i zamiast  $v$  — średnią prędkość ruchu cząsteczek  $\bar{v}$ , otrzymujemy wzór na *średnią liczbę zderzeń cząsteczek w jednostce czasu*

$$(1)$$

$$\bar{z} = 4\pi r^2 \bar{v} n_0.$$

Ponieważ w rzeczywistości inne cząsteczki również się poruszają, to dla liczby zderzeń z otrzymuje się wartość nieco większą niż wartość dana wzorem (1).

Odpowiednie obliczenia wykazują, że  $\bar{z}$  jest  $\sqrt{2}$  razy większe:

$$(2)$$

$$\bar{z} = 4\sqrt{2}\pi r^2 \bar{v} n_0.$$

Rozmiary cząsteczek są rzędu  $r \approx 10^{-8}$  cm; liczba cząsteczek w jednostce objętości gazu w warunkach normalnych  $n_0 \approx 3 \cdot 10^{19}$ , a prędkość cząsteczek  $\bar{v} \approx 5 \cdot 10^4$  cm/sec. Otrzymamy stąd, że liczba zderzeń cząsteczki gazu w jednostce czasu jest wielkością rzędu

$$\bar{z} \approx 4\sqrt{2} \cdot 3,14 (10^{-8})^2 \cdot 5 \cdot 10^4 \cdot 3 \cdot 10^{19} \text{ sec}^{-1} \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ sec}^{-1}.$$

A więc w warunkach normalnych cząsteczki doznają kilku miliardów zderzeń w ciągu sekundy.

Średnią długość drogi swobodnej cząsteczki  $\bar{\lambda}$  otrzymamy dzieląc drogę przebytą przez cząsteczkę w jednostce czasu przez liczbę zderzeń w jedno-

stce czasu  $\bar{z}$ . Ponieważ droga przebyta w jednostce czasu równa jest liczbowo prędkości  $\bar{v}$ , to średnia droga swobodna cząsteczek jest

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}}. \quad (3)$$

Podstawiając tu  $\bar{z}$  z (2) otrzymamy

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi^2 n_0} \quad (4)$$

lub — jeśli wprowadzimy zamiast promienia cząsteczki jej średnicę  $\sigma = 2r$ , to

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n_0}. \quad (4a)$$

Ze wzorów (4) i (4a) widać, że średnia długość drogi swobodnej cząsteczek jest odwrotnie proporcjonalna do liczby cząsteczek w jednostce objętości  $n_0$ . Ponieważ  $n_0$  jest proporcjonalne do ciśnienia gazu, więc otrzymujemy

$$\frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \frac{n_{02}}{n_{01}} = \frac{p_2}{p_1}, \quad (5)$$

gdzie  $\bar{\lambda}_1$  i  $\bar{\lambda}_2$  są to długości drogi swobodnej cząsteczek odnoszących się odpowiednio do ciśnień gazu  $p_1$  i  $p_2$ . Ze wzoru (5) wynika, że *długość średniej drogi swobodnej cząsteczek  $\bar{\lambda}$  jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia gazu  $p$* .

Bezwzględna wartość średniej długości drogi swobodnej cząsteczek zależy od ich średnicy  $\sigma$ . Niżej zobaczymy, że istnieją metody wyznaczenia liczbowej wartości  $\bar{\lambda}$  dla różnych gazów; z tych wartości liczbowych  $\bar{\lambda}$  oblicza się średnicę cząsteczek  $\sigma$  ze wzoru (4a). Trzeba jednak pamiętać, że znaleziono w ten sposób średnice nie odpowiadają dokładnie rzeczywistym rozmiarom cząsteczek. Przede wszystkim cząsteczki nie są regularnymi kulami; po drugie proces zderzenia cząsteczek nie jest w rzeczywistości podobny do zderzenia kul sprężystych. Cząsteczki są to układy złożone z jąder atomowych i elektronów. Siły ich wzajemnego oddziaływania występujące na małych odległościach mają charakter złożony (po części elektryczny). Proces zderzenia sprządza się do tego, że na małych odległościach cząsteczki odpychają się wzajemnie, przy czym siły odpychania rosną w miarę zmniejszania się odległości między nimi (p. § 61). W wyniku działania tych sił prędkości cząsteczek zmieniają kierunki.

Wobec tego średnica cząsteczki  $\sigma$  obliczona na podstawie założenia, że cząsteczki są sprężystymi kulkami, daje tylko pewne przybliżone wyobra-

żenie o rozmiarach cząsteczek; wielkość  $\sigma$  jest, jak przyjęto ją nazywać, *średnicą czynną cząsteczki*. Wielkość  $\pi r^2$  nazywa się *przekrojem czynnym cząsteczki*.

Przybliżony charakter obliczeń prowadzących do wzoru (4) ujawnia się w tym, że średnia długość drogi swobodnej cząsteczek w rzeczywistości zależy do pewnego stopnia od temperatury, gdy tymczasem według wzoru (4) nie powinna ona zależeć od temperatury przy ogrzewaniu w stałej objętości. Ze wzrostem temperatury wzrasta nieco średnia długość drogi swobodnej cząsteczek. Jeżeli średnią długość drogi swobodnej obliczoną z (4) oznaczymy przez  $\bar{\lambda}_\infty$ , to rzeczywista średnia długość drogi swobodnej  $\bar{\lambda}$  w temperaturze  $T$  będzie

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_\infty \frac{T}{C+T}.$$

gdzie  $C$  oznacza wielkość stałą dla danego gazu; nazywa się ona *stałą Southerlanda*, wartość jej otrzymuje się z danych doświadczalnych.

Na przykład dla azotu  $C = 102,7^\circ$ , a więc wzór Southerlanda daje dla  $T = 300^\circ \text{K}$  średnią długość drogi swobodnej  $\bar{\lambda}$  o 12% większą niż dla  $T = 200^\circ \text{K}$ .

Przytoczymy teraz pewne dane liczbowe. W tabeli VI podano średnie długości drogi swobodnej  $\bar{\lambda}$  w warunkach normalnych ( $p = 1 \text{ Atm}$ ,  $t = 0^\circ \text{C}$ ) dla niektórych gazów i par oraz obliczone z  $\bar{\lambda}$  średnicę czynne  $\sigma$ .

Dla powietrza przybliżone obliczenia dają średnią długość drogi swobodnej w warunkach normalnych  $\bar{\lambda} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ .

Natomiast dla różnych ciśnień powietrza zgodnie ze wzorem (5) otrzymujemy wartości przytoczone w tabeli VII.

Z tabeli VII widać, że średnia długość drogi swobodnej cząsteczek gazu, stanowiąca w warunkach normalnych mniej więcej stułtyścinną część centymetra, dochodzi do 5 mm w gazie rozrzedzonym do ciśnienia 0,01 mmHg. W bardzo rozrzedzonym gazie (ciśnienie rzędu  $10^{-4} \text{ mmHg}$ ) długość drogi swobodnej cząsteczek dochodzi do ogromnej wielkości paru dziesiątków metrów.

Tabela VI

Średnia długość drogi swobodnej i średnicę czynne cząsteczek i atomów

Gas (para)	$\bar{\lambda}$ w cm	$\sigma$ w cm
Wodór ( $\text{H}_2$ )	$1,123 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$
Azot ( $\text{N}_2$ )	$0,599 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
Tlen ( $\text{O}_2$ )	$0,647 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$
Hel ( $\text{He}$ )	$1,798 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$
Argon ( $\text{Ar}$ )	$0,666 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$

Te obliczenia tłumaczą nam, co oznacza silne rozrzedzenie gazów, tj. takie rozrzedzenie, jakie otrzymujemy za pomocą dobrych nowoczesnych pomp. Obecnie wypompowanie z naczynia powietrza do ciśnienia  $p =$

=  $10^{-4}$  mmHg nie przedstawia trudności technicznych; liczba cząsteczek w  $1 \text{ cm}^3$  będzie wtedy wynosiła jeszcze około  $4 \cdot 10^{12}$ . Natomiast średnia długość ich drogi swobodnej według danych tabeli VII równa się  $\lambda = 50 \text{ cm}$ .

Tabela VII

Długość drogi swobodnej cząsteczek powietrza przy różnych ciśnieniach

Ciśnienie $p$ w mm słupa rtęci	Średnia długość drogi swobodnej $\lambda$ w cm
760	$7 \cdot 10^{-6}$
1	$5 \cdot 10^{-3}$
0,01	$5 \cdot 10^{-1}$
$10^{-4}$	$5 \cdot 10^1$
$10^{-6}$	$5 \cdot 10^3$

Jeżeli rozmiary naczyń są rzędu 10 cm, to znaczy, że każda cząsteczka kilka razy przebiegnie całe naczynie i odbije się od jego ścianek, zanim na swej drodze zderzy się przypadkiem z drugą cząsteczką.

Wobec tego, mimo że w każdym  $\text{cm}^3$  naczynia znajduje się jeszcze ilość cząsteczek, wyrażająca się liczbą z dwunastoma zerami, można naczynie uważać za wystarczająco „puste”: cząsteczki przebiegają w nim swobodnie od jednej ścianki do drugiej.

## § 54. BADANIA WIĄZEK PROMIENI CZĄSTECZKOWYCH

Możliwość otrzymania gazów tak rozrzedzonych, że średnia długość drogi swobodnej cząsteczek dochodzi do dziesiątków centymetrów, a nawet kilku metrów, pozwala wykonywać doświadczenia, które w bezpośredni sposób potwierdzają słuszność zasadniczych wniosków cząsteczkowo-kinetycznej teorii gazów.

Wyobraźmy sobie naczynie podzielone szeregiem przegródek (rys. 133). W przegródkach znajdują się małe okrągłe otworki  $a_1, a_2$ , umieszczone na jednej prostej. Z całego naczynia wypompowano powietrze do takiego ciśnienia, że średnia długość drogi swobodnej cząsteczek jest większa od rozmiarów naczynia. W części A naczynia znajduje się łatwo topliwy metal (na przykład sól); ta część naczynia jest podgrzewana. Wówczas metal K paruje i jego para przy dość niskim ciśnieniu wypełnia część A naczynia. Cząsteczki pary o prędkościach skierowanych wzdłuż prostej,



Rys. 133. Tworzenie się wiązki promieni cząsteczkowych

na której leżą otworki  $a_1, a_2$ , przedostają się przez otwórki do części B naczynia. Z powodu bardzo niskiego ciśnienia pozostalego w naczyniu gaz cząsteczki w części B naczynia poruszają się prostoliniowo i jednocześnie. Cały zbiór cząsteczek pary metalu, które przedostały się przez otwórki  $a_1, a_2$ , tworzy w części B naczynia rozechodzącą się prostoliniowo wiązkę cząsteczek. Stąd opisane powyżej doświadczenie nosi nazwę *badania wiązki promieni cząsteczkowych (atomowych)*. Dobiegłszy

do ścianki C atomy metalu przywierają do niej, jeżeli tylko jest ona dostatecznie zimna. W ten sposób na ściance C osiada widoczna warstwa metalu. Kształt tej warstwy odpowiada zarysowi otworków  $a_1$  i  $a_2$ ; jeżeli te otworki są okrągłe, to i osadzona plamka metalu jest okrągła. Jeżeli na drodze wiązki postawimy jakąś przeszkodę, na przykład naciągamy drut  $l$ , to na płamce osadzonego metalu otrzymamy „cień” tego drutu. Wszystkie te doświadczenia bezpośrednio przekonują nas o prostoliniowym biegu cząsteczek w wiązce.

Można zrealizować taką modyfikację doświadczenia z wiązką cząsteczek, która pozwoli ocenić długość drogi swobodnej cząsteczek. Przy niskim ciśnieniu pozostalego gazu wiązka cząsteczek, wybiegająca z otworu  $a$  (rys. 134), dosięga przeciwległej ścianki C; na bliższych płytkach bocznych  $C_1, C_2, C_3, \dots$  metal nie osiada. Jeżeli do naczynia dodamy gazu, aby zmniejszyć długość drogi swobodnej, cząsteczki biegnące w wiązce doznają zderzeń, zanim dobiegną do ścianki C. Zderzywszy się z cząsteczkami gazu odchylają się one w bok i osiadają na odpowiedniej płytce bocznej  $C_1$  i na dalszych płytkach. Im większe ciśnienie dodanego gazu, tym mniejsza długość drogi swobodnej i na tym bliższe płytki boczne padają cząsteczki z wiązki. To doświadczenie pozwala ocenić średnią długość drogi swobodnej przy różnych ciśnieniach, przy czym otrzymujemy wartości tego samego rzędu co obliczone na podstawie cząsteczkowo-kinetycznej teorii gazów.

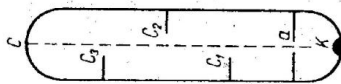
Jeżeli w wiązce cząsteczek wybiegającej z otworu  $a$  na jednostkę czasu wylatywało  $n_0$  cząsteczek, to w pewnej odległości  $x$  od otworu  $a$  jest ich mniej, gdyż część ich wskutek zderzenia rozbiegła się z wiązki na boki.

Teoretyczne obliczenia wykazują, że w odległości  $x$  od początku wiązki w jednostce czasu będzie w wiązce przebiegało  $n_x$  cząsteczek, określonych wzorem

$$n_x = n_0 e^{-x/\lambda}$$

gdzie  $\lambda$  jest to średnia długość drogi swobodnej. A więc liczba cząsteczek w wiązce maleje wykładniczo. Jeżeli przyjmiemy  $x = 2\lambda$ , to otrzymamy

$$n_{2\lambda} = n_0 e^{-2\lambda/\lambda} = n_0 e^{-2} = 0,135 n_0,$$



Rys. 134.

Wyznaczenie średniej długości drogi swobodnej cząsteczek za pomocą wiązki promieni cząsteczkowych