

佩兰测定阿伏伽德罗常数的方法

张 东 壁

(大连大学物理系 大连 116622)

我们在用分子运动论处理两种不同气体时,通常需要知道的是这两种气体的分子数目而不是它们的质量.但是,怎样才能知道气体分子数目呢?大家知道,由下式

$$N = \frac{M}{\mu} N_A \quad (1)$$

可以方便地求出给定气体中的分子数 N ,式中 M 为气体质量, μ 为该气体的摩尔质量, N_A 是阿伏伽德罗数,其取值为 6.02×10^{23} 分子/摩尔.

式(1)的理论根据是阿伏伽德罗定律.阿伏伽德罗定律是1811年意大利物理学家阿伏伽德罗提出的假说:在同温同压下,同体积的一切气体皆含有相同数目的分子.这一假说后来经各方面实验证明是正确的,故称为定律.

利用化学元素的相对原子量和化合物的分子量概念,阿伏伽德罗定律是很容易理解的.例如,当我们说氧具有16单位的原子量和氮具有14单位的原子量时,指的是下列比例式成立

$$\frac{1 \text{ 个氧原子的重量}}{1 \text{ 个氮原子的重量}} = \frac{16}{14}$$

这个原子量之比是从实验中认真地对各种含氧和氮的化合物进行称量而得到的.物体的质量越大,其重量也就越大,二者严格的成比例,显然上面比例式成立.由此我们就容易推知16克氧和14克氮含有相同的原子数,根据摩尔质量的定义,16克氧就是一摩尔氧,14克氮就是一摩尔氮.这就是说1摩尔氧和1摩尔氮含有相同的原子数 N_A .同样,任何一摩尔其他元素也一定具有相同原子数 N_A .这个数就是阿伏伽德罗数.

尽管在很早人们就知道存在一个阿伏伽德罗数,但是测定阿伏伽德罗数却是十分困难的.就是阿伏伽德罗本人对这个数也没有搞

清楚.早期的一种测定阿伏伽德罗数的方法是让一滴油在水面上扩展开来,形成一层薄膜,油膜四处蔓延,越来越薄,最后变成只有一层分子厚度的单分子层,如果知道油滴原来的体积(从油滴的质量和密度求出)和最后油膜的面积,就可以求出单分子层的厚度,这个厚度就是单分子直径的近似值.这样就可以估计单分子的体积及单分子的质量,于是就不难算出已知质量的油滴中所含分子数目,从而测出阿伏伽德罗数.20世纪初期,法国物理学家佩兰(J. Perrin)第一次对阿伏伽德罗数作出了相当准确的测定.佩兰认为处于无规则运动中的布朗粒子在给定温度 T 下,一个布朗粒子的平均动能 $\bar{\omega}$ 与同温下气体分子的平均平动能相等,即

$$\bar{\omega} = \frac{3}{2} KT = \frac{3}{2} \left(\frac{R}{N_A} \right) T \quad (2)$$

式中 K 是玻耳兹曼常数, R 称为普适气体恒量, N_A 为阿伏伽德罗常数.这样一来,大量粒子的集合体,就把气体分子运动模型模拟出来,所不同的是,这种模型中的“分子”比气体分子大得多,以致可以在显微镜下看到,而且其无规则运动的速度比气体分子速度小得多.由(2)式得

$$N_A = \frac{3}{2} \frac{R}{\bar{\omega}} T \quad (3)$$

由(3)式可以看出,只要知道了给定温度 T 下的布朗粒子的平均平动能 $\bar{\omega}$, 就可以直接求出阿伏伽德罗数 N_A .但是,这实际上是不可能的,因为布朗粒子是处于无规则运动状态,因而不可能用显微镜直接观察的方法来测定出其速度平方的平均值 \bar{v}^2 , 所以也就不可能知道布朗粒子的平均平动能 $\bar{\omega}$.

佩兰使用了迂回的方法解决了这一问题.

他认为由于布朗粒子的集合体遵从一切气体定律,故也遵从气体在重力场中其单位体积中分子数随高度的增加而递减的规律

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{KT}} \quad (4)$$

式中 n_0 表示高度为零处单位体积中的分子数, n 表示在高度 h 处单位体积中分子数, m 是一个分子的质量, g 是重力加速度, K 是玻耳兹曼常数, T 是开氏温标上的温度.

因为悬浮在某种液体中的布朗粒子也将按照(4)式的规律在容器中以随高度的增加而递减的密度分布开来,这种密度随高度递减的速度可以用显微镜观察,能看到布朗粒子在不同高度层中的分布情况.

将(2)式中的 T 用 $\bar{\omega}$ 表示,并代入(4)式,得

$$n' = n'_0 e^{-\frac{3Ph}{2\bar{\omega}}} \quad (5)$$

式中 $P (= mg)$ 是布朗粒子的重量,由式(5)可见,如果知道了粒子随高度的递减规律,又知道了粒子的重量 P ,依(5)式可算出粒子的平均平动能 $\bar{\omega}$. 设高度为 h_1 处的粒子数是 n'_1 ,按(5)式,有

$$n'_1 = n'_0 e^{-\frac{3Ph_1}{2\bar{\omega}}}$$

同理,对于高度 h_2 的液层中的粒子数为

$$n'_2 = n'_0 e^{-\frac{3Ph_2}{2\bar{\omega}}}$$

两式相除,得

$$\frac{n'_1}{n'_2} = e^{-\frac{3}{2} \frac{P}{\bar{\omega}} (h_1 - h_2)}$$

两边取对数,对 $\bar{\omega}$ 求解,得

$$\bar{\omega} = \frac{3}{2} \frac{P(h_1 - h_2)}{\ln \frac{n'_1}{n'_2}} \quad (6)$$

式中 n'_1 和 n'_2 是在显微镜下看到的粒子数直接算出来的. $(h_1 - h_2)$ 通过测微螺旋量度. 为求得粒子重量 P ,可根据斯托克斯公式按粒子在粘滞液体中的降落速度确定粒子半径 r ,则“布朗粒子的重量” P 可表为

$$P = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho') \quad (7)$$

式中 ρ, ρ' 分别为粒子质料的比重和粘滞液体的比重. 这样在测出粒子的重量后,由(6)式可得到布朗粒子的平均平动能 $\bar{\omega}$,然后由(3)式可计算阿伏伽德罗数 N_A .

佩兰所作的测定证实,阿伏伽德罗数是一个大约等于每个摩尔 6×10^{23} 个粒子的量. 佩兰的方法不能给出更精确的结果. 上世纪末到本世纪初,完成了一些测定 N_A 的工作. 例如,根据几种方法求出电子的电荷,再结合电解的数据,可求得 N_A ;更为精确的是基于 X 射线对晶体结构的测定:用已知波长的 X 射线决定晶体中原子间的距离,从而可算出一定大小晶体所包含的原子数,这样也可以求得 N_A . 目前得到最精确的 N_A 值是 6.0217×10^{23} 分子/摩尔.

我们知道了阿伏伽德罗数以后,就有可能进行一些有关分子的计算,例如:计算一定质量物质中的分子数;计算某物质的原子或分子的质量;计算某物质的一个分子或一个原子所占的体积等等. 在人们还不知道阿伏伽德罗数之前,分子运动论就只能是 用一个不知大小和质量的神秘的分子描述热力学可观察量,因此,在麦克斯韦和玻耳兹曼等人首次提出分子运动论时,曾遭到极大反对,被认为这是纯粹的臆测. 只有在当人们知道了阿伏伽德罗数后,这些“臆测”的分子的性质完全被测量时,分子运动论才被普遍接受.

