

1. ATOMISTIKA I ATOMISTIČKI POGLED NA STRUKTURU MATERIJE

*„VERUJEM U ATOME
U svakoj mojoj veri ima
nevernog Tome
kolebljivosti muka,
jedino tvrdo verujem u
neverovatnu
religiju nauka,
u bogove naučne vasiona,
elektrone, protone, neutrone,...”*

Desanka Maksimović

1.1 UVOD

Dugo se smatralo da je materija kontinualne (neprekidne) prirode, što potiče još od Anaksagore (oko 500–428 p.n.e.). Drukčiji pogled, da je priroda materije diskretna (diskontinualna), izneo je Demokrit (oko 460–370 p.n.e.), koji je najmanje sastojke materije nazvao atomima (atomos – grčki nedeljiv). Prema prvom shvaćanju objekt može da se deli na delove bezgranično; prema drugom, deljenje je nemoguće kada se dostignu dimenzije atoma.

Iako je bila živa, diskusija među grčkim filozofima ostala je bez rezultata jer ni za jedno gledište nije bilo eksperimentalne, iskustvene, potvrde. Rastuća sumnja geometričara da je prostor neprekidan dala je težinu teoriji o neprekidnoj građi materije. Međutim, ni tada, ideje o diskretnoj, čestičnoj strukturi materije nisu u potpunosti bile odbačene. One su dobile jasnu podršku Lukrecija (97–55 p.n.e.) u poznatom delu *O prirodi stvari* i mnogih poslerenesansnih naučnika, uključujući Isaka Njutna (Isaac Newton, 1642–1727) i Rudera Boškovića (1711–1787). Međutim, prve eksperimentalne dokaze o ispravnosti takvog shvaćanja pružili su tek hemičari oko 1800. godine.

U 18. veku nekolicina hemičara bavila se ispitivanjem osobina gasova i bili su poznati pod imenom „pneumatski hemičari”. Između ostalih, to su bili Džozef Blek (Joseph Black, 1728–1799), Džozef Pristli (Joseph Priestley, 1733–1804), Henri Kevendiš (Henry Cavendish, 1731–1810), Džon Dalton (John Dalton, 1766–1844),

Karl Šele (Karl Wilhelm Scheele, 1742–1786) i Antoan Lavoazije (Antoine Laurent Lavoisier, 1743–1794). Savremena teorija o atomskoj strukturi materije nastala je iz istraživanja ovih hemičara.

Nešto posle 1850. godine, interes za osobine gasova i njihovo istraživanje pokazali su i fizičari, što je dovelo do kinetičke teorije gasova koju su utemeljili Džems Klerk Maksvel (James Clerk Maxwell, 1831–1879) i Ludvig Bolcman (Ludwig Boltzmann, 1844–1906). U toj teoriji, koja i danas važi, pretpostavlja se da se gasovi sastoje od malih čestica, atoma ili molekula, koje se nalaze u stanju neprekidnog, haotičnog kretanja.

Atomistički pogled prevladao je tek posle dugotrajne borbe sa „energetičarima”, kako su nazivani protivnici atomske hipoteze. Uprkos mnogim dokazima o postojanju atoma mnogi su atomistiku smatrali „*interesantnom hipotezom, dopustivom sa stanovišta naše spoznajne moći*”. Odbijanje atomske hipoteze od filozofa 19. veka ostavilo je traga i na naučnike toga doba. Na primer, Šopenhauer (Arthur Schopenhauer, 1788–1860), nemački filozof, atome je smatrao ničim drugim do „*izmišljotinom apotekara neznanica*”, dok je Mah (Ernst Mach, 1838–1916), austrijski filozof i fizičar, „atomističare” nazivao „udruženjem vernika”, misleći na nedostatak očiglednog dokaza o postojanju atoma. Mah je svakome ko bi mu se obratio braneći atomističku hipotezu odgovarao pitanjem: „*Da li ste ikada lično videli atom?*” Međutim, kada je 1910. godine video scintilacije alfa-čestica na fluorescentnom zaklonu, priznao je, sa rezervom, da najzad veruje u postojanje atoma.

Slično Mahu i najtvrdokorniji protivnici atomske hipoteze, pritisnuti novim dokazima, polako su prihvatili stvarnost postojanja atoma. To se desilo na prelazu iz 19. u 20. vek, mnogo pre isteka 300 godina koliko je u očaju predskazao Bolcman, koji je na kraju, neshvaćen od svojih savremenika, sam sebi prekratio život. Igrom sudbine, samo nekoliko godina kasnije, njegove ideje postale su opšteprihvaćene i neizmenjene do današnjih dana.

Tako je ideja o čestičnoj prirodi materije postala opšteprihvaćena, iako se o samim atomima veoma malo znalo. Zbog toga je glavna briga fizičara skraja 19. veka bila utvrđivanje unutrašnje strukture atoma. Istorijski gledano, istraživanja su se odvijala u tri paralelna pravca, koja je godine 1913. ujedinio Nils Bor (Niels Bohr, 1885–1962) u vidu čuvenih postulata i modela atoma.

Prva grupa, u kojoj se isticao J. J. Tomson (Joseph John Thomson, 1856–1940), ispitivala je električno pražnjenje u gasovima. Godine 1897. Tomson je pokazao da se katodni zraci sastoje od malih negativno naelektrisanih čestica – **elektrona**. To je prvi sastojak atoma koji je bio ustanovljen. Prisustvo elektrona opaženo je kasnije i u nekim drugim pojavama kao što su termojonska emisija, fotoelektrični efekt, x – zračenje i radioaktivnost.

Oko godine 1910. Tomson je ispitivao slabe pozitivne zrake i pokazao da se sastoje od pozitivnih čestica čija masa daleko prevazilazi masu elektrona. On je pravilno zaključio da te čestice predstavljaju ostatak atoma posle odlaska elektrona sa njega.

Pre Tomsona atom je zamišljan kao mala bilijarska kugla. Tomson je ne samo odredio apsolutnu masu te kugle, već je ustanovio da male, negativno naelektrisane čestice mogu da se odvoje od nje, ostavljajući joj pozitivno naelektrisanje. Na osnovu toga Tomson je predložio „plum puding” (puding od šljiva) model atoma. Bez obzira na brojne slabosti, Tomsonov model imao je ogroman značaj jer je prvi put ukazano na postojanje unutrašnje strukture atoma.

Druga značajna grupa istraživača bavila se pojavom prirodne radioaktivnosti koju je otkrio 1896. godine Anri Bekerel (Henri Becquerel, 1852–1908). Ključnu ulogu u ovoj grupi odigrao je Raderford (Ernest Rutherford, 1871–1937), mada treba da se naglasi da su Pjer i Marija Kiri (Pierre Curie, 1859–1906 i Marie Curie, 1867–1934), bili istaknuti članovi grupe i u najvećoj meri zaslužni su za razvoj metoda za ekstrahovanje i koncentrovanje prirodno radioaktivnog materijala. (A. Bekerel i Marija i Pjer Kiri su 1903. godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku. Sama Marija Kiri 1911. ponovo je dobila Nobelovu nagradu, ovoga puta za hemiju.)

Radioaktivnost predstavlja raspad atoma. Za vreme raspada emituju se tri vrste zračenja: alfa, beta i gama. Raderford je prvi utvrdio razliku između njih i ispitao njihove osobine. Pokazao je da alfa-zrake sačinjava mlaz pozitivno naelektrisanih čestica, čijim je rasejavanjem na tankim zlatnim folijama postavio nuklearni model atoma, 1911. godine.

Treća grupa istraživača, u kojoj je vodeću ulogu imao Maks Plank (Max Planck, 1858–1947), ispitivala je zakone zračenja crnog tela. Najvažnije otkriće te grupe jeste da se emisija zračenja odvija u kvantima, tj. u porcijama, a ne neprekidno, kao što je to predviđala klasična teorijska fizika.

Godine 1913, na scenu je stupio Nils Bor, koji je, objedinivši rezultate sva tri pravca istraživanja, predložio model atoma kojim je postavio temelje današnjeg shvatanja strukture atoma. Od prve grupe usvojio je činjenicu o postojanju i osobinama elektrona, od druge nuklearnu strukturu atoma, a od treće činjenicu da atom emituje svetlost u kvantima, a ne neprekidno.

Primeri

Primer 1.1.1 Legenda kaže da je Demokrit došao do atomističke predstave o strukturi materije pitajući se da li sekući jabuku može to da čini do u beskonačnost ili će da dođe do delića jabuke koji dalje ne može da preseče. Zaključio da će u tom procesu posle konačnog broja presecanja jabuke doći do delića koji je nevidljiv – do atoma.

Ako se zna da su dimenzije atoma reda veličine 10^{-8} cm, onda može da se izračuna koliko puta bi Demokrit trebalo da preseče jabuku (da je bio sklon eksperimentu) da bi došao do atoma, ako je njegova jabuka imala prečnik od 10 cm.

REŠENJE:

U svakom deljenju, zapremina preostalog komada jabuke smanjuje se na polovinu prethodne vrednosti. Posle n deljenja zapremina iznosi:

$$V_n = \frac{V_o}{2^n}$$

gde je V_o zapremina cele jabuke. Odavde sledi:

$$\log V_n = \log V_o - n \log 2$$

$$n = \frac{\log V_o - \log V_n}{\log 2}.$$

Zamenom $V_o = 10^3 \text{ cm}^3$, $V_n = (10^{-8})^3 \text{ cm}^3$ i $\log 2 = 0,30$ nalazimo:

$$n = \frac{3 + 24}{0,3} = 90.$$

Prema tome, Demokrit bi došao do atoma deleći jabuku na polovine samo devedeset puta!

Primer 1.1.2 Prvi pokušaj da se eksperimentalno odredi poluprečnik atoma pripisuje se Lomonosovu (1711–1765). On je 1742. godine, posmatrajući zlatare kako vešto kuju listiće od zlata, zaključio da prečnik atoma zlata mora da bude manji od debljine najtanjeg zlatnog listića koji je u stanju da iskuje najspretniji majstor.

Odrediti prečnik atoma zlata do kojeg je došao Lomonosov ako je zlatar u stanju da od zrnca zlata mase 100 mg iskuje listiće površine približno 50 cm^2 . Gustina zlata je 19300 kg/m^3 ($19,3 \text{ g/cm}^3$).

REŠENJE:

Debljina listića r iz koje se dobija procena o najvećem mogućem prečniku atoma, može da se izračuna na osnovu njegove površine P i zapremine V :

$$r = \frac{V}{P}$$

a zapremina iz mase m i gustine d :

$$V = \frac{m}{d}.$$

Tada je:

$$r = \frac{m}{Pd}$$

odakle se uvrštavanjem odgovarajućih brojčanih vrednosti $m = 0,1 \text{ g}$, $P = 50 \text{ cm}^2$ i $d = 19,3 \text{ g/cm}^3$ dobija:

$$r = 10^{-6} \text{ m}.$$

Tako je Lomonosov procenio da atom zlata ne može da bude veći od desetohiljaditog dela santimetra.

Primer 1.1.3 Bendžamin Franklin (1706–1790), godine 1773. pokušao je eksperimentalno da odredi dimenzije atoma (molekula). On je zabeležio da se kafena kašičica ulja (zapremine $\approx 4 \text{ cm}^3$) kad se sipa na površinu mirnog jezera, razastire po površini od $0,2 \text{ Ha}$ (2000 m^2). Izračunati prečnik molekula ulja na osnovu Franklinovog oglada.

REŠENJE:

Problem je isti kao i prethodni. Za gustinu ulja može da se uzme da je 1 g/cm^3 :

$$r = \frac{V}{Pd} = \frac{4}{2000 \times 10^4} = 2 \times 10^{-7} \text{ cm} = 200 \text{ nm}.$$

Franklin je dobio da su dimenzije atoma i molekula reda veličine 100 nm (1000 Å).

Primer 1.1.4 Godine 1858. J. J. Waterston je predložio metodu za određivanje dimenzija molekula na osnovu makroskopskih osobina tečnosti. On je pošao od toga da tečnost, u prvoj aproksimaciji, može da se zamisli kao kubični raspored molekula koji se međusobno dodiruju. Pri tome, u pravcu svake od glavnih osa postoji n molekula po jedinici dužine odnosno n^3 molekula po jedinici zapremine. Svaki molekul u unutrašnjosti tečnosti stvara vezu sa šest svojih suseda, pri čemu je energija za kidanje jedne takve veze ϵ . Znači, za isparavanje jedinice zapremine tečnosti potrebno je da se raskine $6n^3$ veza odnosno da se utroši energija $6n^3 \epsilon$. Ova energija, u stvari, predstavlja energiju isparavanja jedinične zapremine tečnosti, tj. latentnu toplotu isparavanja, L .

Za razliku od molekula u unutrašnjosti tečnosti, molekul u površinskom sloju obrazuje samo pet veza – četiri sa susedima koji se nalaze u površinskom sloju i petu sa najbližim molekulom iz susednog sloja. Zbog toga, za izvlačenje molekula iz unutrašnjosti na površinu treba da se raskine jedna veza čija je energija ϵ . Pošto površinu tečnosti jediničnih dimenzija obrazuje n^2 molekula, to je za njeno stvaranje potrebno da se utroši energija $n^2 \epsilon$ koja može da se poistoveti sa površinskim naponom, S .

Latentna toplota isparavanja vode je 2×10^{10} erg/cm³ (1 erg = 10⁻⁷ J), a površinski napon 75 erg/cm². Izračunati prečnik molekula vode po Waterstonovoj metodi.

REŠENJE:

$$\begin{aligned} L &= 6n^3\epsilon & n &= \text{broj molekula po 1 cm} \\ S &= n^2\epsilon & 1/n &= \text{broj cm po molekulu, tj. prečnik molekula} \end{aligned}$$

$$\frac{L}{S} = 6n, \quad \frac{1}{n} = \frac{6S}{L}.$$

$$\text{Za } S = 75 \text{ erg/cm}^2 \text{ i } L = 2 \times 10^{10} \text{ erg/cm}^3,$$

$$\frac{1}{n} \approx 2 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

1.2 POTVRDA ATOMISTIČKE HIPOTEZE

DODATAK 1.2

D-1.2.1 Njutnovi zakoni

I Njutnov zakon: Telo na koje ne deluje sila nalazi se u stanju mirovanja ili ravnomernog pravolinijskog kretanja. Isto važi i kada na telo deluje više sila koje su u ravnoteži:

$$\sum_i \vec{F} = 0. \quad (\text{D-1.2.1})$$

II Njutnov zakon: Ubrzanje \vec{a} koje sila \vec{F} saopštava telu mase m proporcionalno je sili, a obrnuto proporcionalno masi tela:

$$\vec{a} = \frac{\vec{F}}{m}.$$

Otuda je:

$$\vec{F} = m\vec{a}. \quad (\text{D-1.2.2})$$

D-1.2.2 Stoksov zakon

Sila trenja koja deluje na sferu poluprečnika a , koja brzinom \vec{v} pada kroz fluid čiji je koeficijent viskoznosti η (eta), iznosi:

$$\vec{F}_{tr} = -6\pi\eta a \vec{v}. \quad (\text{D-1.2.3})$$

Negativni predznak pokazuje da sila trenja uvek deluje u suprotnom smeru od smera kretanja. U skalarnom obliku:

$$F_{tr} = 6\pi\eta a v. \quad (\text{D-1.2.4})$$

D-1.2.3 Zakon gravitacije

Telu mase m_t sila Zemljine teže saopštava ubrzanje \vec{g} :

$$\vec{F}_g = m_t \vec{g}. \quad (\text{D-1.2.5})$$

D-1.2.4 Arhimedov zakon

Na svako telo potopljeno u fluid deluje sila potiska koja je jednaka težini telom istisnutog fluida:

$$\vec{F}_p = -m_f \vec{g}. \quad (\text{D-1.2.6})$$

Tada je efektivna sila gravitacije (prividna težina tela) jednaka vektorskom zbiru gravitacione sile i sile potiska:

$$\vec{F}_{g,eff} = \vec{F}_g + \vec{F}_p = (m_t - m_f) \vec{g}. \quad (\text{D-1.2.7})$$

Pošto je zapremina tečnosti potisnute telom jednaka zapremini tela V_t zgodno je da se mase tela i fluida izraze preko njihovih gustina. Ako je gustina tela ρ_t , tada je $m_t = \rho_t V_t$. Slično je i za fluid $m_f = \rho_f V_t$, gde je ρ_f gustina fluida. Tada iz jednačine (D-1.2.7) nalazimo da je efektivna sila gravitacije za telo potopljeno u fluid:

$$\vec{F}_{g,eff} = (\rho_t - \rho_f) V_t \vec{g}. \quad (\text{D-1.2.8})$$

Izraz (D-1.2.8) posebno je pogodan zbog toga što pokazuje zavisnost efektivne sile od gustine tela i fluida. Ako je gustina fluida veća od gustine tela, tada je izraz u zagradi negativan i efektivna sila deluje u suprotnom smeru od smera gravitacije. Na tom principu radi podmornica, vazдушna lađa (cepin, dirizabl), aerostat (balon) itd.

D-1.2.5 Gradijent

Skalarna veličina U koja u svakoj tački prostora M ima određenu vrednost naziva se skalarnom funkcijom tačke ili skalarnim poljem, $U = U(M)$. Skalarno polje je, na primer, polje temperature, koncentracije, potencijala, gustine, itd. Ako se tačka M odredi njenim koordinatama (x, y, z) , skalarno polje može da se izrazi kao funkcija tri promenljive $U = U(x, y, z)$. Tačke u kojima funkcija ima stalne vrednosti, $U = \text{const.}$, obrazuju u prostoru *površinu jednačine*. Za različite vrednosti konstante, $\text{const.} = U_0, U_1, U_2, \dots$ dobijaju se različite površine. Kroz svaku tačku polja prolazi jedna takva površina, osim kroz tačke u kojima funkcija nije jednoznačno određena.

Gradijent polja U [označava se ∇U (∇ – nabla ili Hamiltonov operator) ili grad U] je vektor određen u svakoj tački polja. Njegov pravac je normalan na površinu jednačine, smer mu je ka rastućim vrednostima funkcije U , a intenzitet mu je $\partial U / \partial \vec{n}$, gde je \vec{n} jedinični vektor (ort) normale. U Dekartovom koordinatnom sistemu:

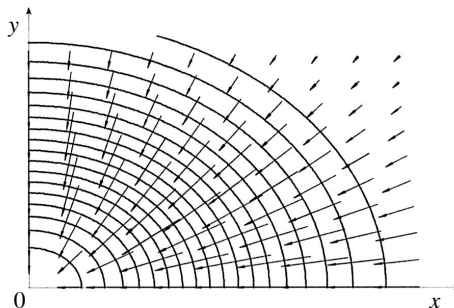
$$\text{grad } U(x, y, z) = \nabla U(x, y, z) = \frac{\partial U}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial U}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial U}{\partial z} \vec{k}. \quad (\text{D-1.2.9})$$

Ako se polje menja samo u dve dimenzije, $U = U(x, y, z = \text{const.}) = U(x, y)$, onda je dovoljno da se posmatra samo jedan presek. Tada se površine jednačine svode na linije jednačine $U(x, y) = \text{const.}$, a gradijent na:

$$\text{grad } U(x, y) = \nabla U(x, y) = \frac{\partial U}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial U}{\partial y} \vec{j}. \quad (\text{D-1.2.10})$$

Na Slici D-1.2.1 prikazano je skalarno polje $U = \exp(-ax^2 - by^2)$ i njegov gradijent. Treba da se uoči da su vektori gradijenta normalni na linije za koje je $U = \text{const.}$

Slika D-1.2.1 Skalarno polje i njegov gradijent. Gradijent polja se predstavlja vektorima koji za svaku tačku imaju intenzitet i smer prema jednačini (D-1.2.10).



Iz jednačine (D-1.2.10) sledi da je za jednodimenziono polje intenzitet gradijenta jednak izvodu funkcije polja, a smer je ka rastućim vrednostima funkcije:

$$\text{grad } U(x) = \nabla U(x) = \frac{dU}{dx} \vec{i}. \quad (\text{D-1.2.11})$$

Za rastuću funkciju gradijent je pozitivan, a za opadajuću negativan.

D-1.2.6 Osmotski pritisak

Kada se rastvor polupropustljivom membranom (membrana koja propušta samo molekule rastvarača, a ne i rastvorka) odvoji od rastvarača, tada rastvarač kroz membranu prolazi

u rastvor. Ta pojava naziva se osmoza, a najvažniji primer predstavlja prenošenje vode kroz ćelijske membrane. Dakle, osmoza je prolaz rastvarača kroz polupropustljivu membranu pod uticajem koncentracionog gradijenta.

Osmotski pritisak Π je pritisak koji treba da se primeni na rastvor da bi se zaustavio osmotski priliv rastvarača. U razblaženim rastvorima osmotski pritisak opisuje se Van Hofovom jednačinom:

$$\Pi V = nRT \quad (\text{D-1.2.12})$$

gde je V zapremina rastvora, n broj molova rastvorka, R gasna konstanta i T apsolutna temperatura. Zamenom molarne koncentracije c , prema očiglednoj vezi $c = n/V$, iz navedene jednačine sledi:

$$\Pi = cRT. \quad (\text{D-1.2.13})$$

Van Hofova jednačina važi samo za vrlo razblažene rastvore kod kojih može da se očekuje da je rastvor idealan.

D-1.2.7 Translaciona difuzija

Kod osmoze, pod uticajem koncentracionog gradijenta, dolazi samo do prolaska rastvarača pošto membrana ne propušta molekule rastvorka. Ako se membrana kojom je rastvor bio razdvojen od rastvarača ukloni, tada će pod uticajem koncentracionog gradijenta i rastvorak da prolazi u rastvarač. Ovaj proces, kretanje rastvorka pod uticajem koncentracionog gradijenta, naziva se difuzija. Difuzija u stalnom koncentracionom gradijentu $\partial c/\partial x$, opisuje se I Fikovim zakonom. Fik (Fick) je ovaj zakon izveo na osnovu sličnosti sa provođenjem toplote:

$$J_c = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (\text{D-1.2.14})$$

Veličina J_c se naziva fluks (ili tačnije, difuzioni fluks) i predstavlja količinu rastvorka prenetu u jedinici vremena kroz jedinicu površine i ima dimenzije $\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$; D je difuzioni koeficijent, c koncentracija i x prostorna koordinata duž koje se posmatra prenošenje rastvorka. Koncentracioni gradijent predstavlja promenu koncentracije po jedinici dužine, i ima dimenzije ML^{-4} . Kao i kod koncentracije, količina rastvorka kod fluksa može da se izrazi na različite načine (preko broja molova, broja molekula, u gramima, itd.). Indeks c kod fluksa označava da količina rastvorka treba da se izrazi u istim jedinicama kao i koncentracija. Tada je koeficijent difuzije nezavisan od načina na koji se koncentracija izražava i ima dimenzije L^2T^{-1} , a izražava se u $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ili $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Difuzija se odvija u suprotnom smeru od smera koncentracionog gradijenta, pa otuda negativni predznak u izrazu (D-1.2.14).

D-1.2.8 Nalaženje srednje vrednosti

Ako se za neku veličinu a u n eksperimenata ponovljenih pod istim uslovima nađe niz vrednosti $a_1, a_2, \dots, a_p, \dots, a_n$, tada se srednja vrednost dobija kao aritmetička sredina pojedinačnih vrednosti:

$$a_{sr} = \langle a \rangle = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_1 + \dots + a_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i. \quad (\text{D-1.2.15})$$

Jednačina (D-1.2.15) podrazumeva da je veličina a stalna i da do razlika kod pojedinačnih vrednosti a_i dolazi zbog slučajnih odstupanja pri ponavljanju merenja. Odstupanja su

slučajna ako su nepredvidiva po veličini i po znaku, tj. ako rezultat jednog merenja ne zavisi od prethodnih merenja niti od merenja koja će uslediti. Iz odstupanja pojedinačnih merenja od srednje vrednosti $\langle a \rangle - a_i$, ne možemo da saznamo mnogo jer iz (D-1.2.15) neposredno sledi da je:

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\langle a \rangle - a_i) = 0. \quad (\text{D-1.2.16})$$

Očigledan, sledeći korak je da se umesto razlika $\langle a \rangle - a_i$, uzmu njihove apsolutne vrednosti, dakle:

$$|\delta| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\langle a \rangle - a_i|. \quad (\text{D-1.2.17})$$

Izraz (D-1.2.17) u principu nije loš, bar je različit od nule, ali ima ozbiljan nedostatak što podrazumeva da se uticaji pojedinačnih odstupanja uvek dodaju, tj., podrazumeva to da su sva odstupanja istog znaka. Dakle, u jednačini (D-1.2.16) sva odstupanja se međusobno potiru (što je neposredna posledica načina na koji je određena srednja vrednost), dok se u (D-1.2.17) sabiraju. Drugim rečima, ako odstupanja odredimo kao vektore, onda su u jednačini (D-1.2.16) vektori usmereni u suprotnim smerovima duž jedne ose tako da je njihova rezultanta jednaka nuli. U drugom slučaju, jednačina (D-1.2.17), svi vektori su paralelni i rezultanta je pozitivna (veća od nule). Ako su odstupanja zaista statistička, onda između njih ne sme da postoji veza, tj. vektori ne smeju ni da se stalno sabiraju niti da se potiru. Pravo rešenje između ove dve krajnosti (sabiranje ili oduzimanje vektora), je da se vektori smatraju ortogonalnim (međusobno normalnim), tj., da se vektorima dopusti da deluju u n uzajamno normalnih pravaca. Par normalnih vektora predstavlja sredinu između paralelnih vektora (koji se sabiraju) i antiparalelnih vektora (koji se međusobno oduzimaju). Za par normalnih vektora rezultanta se nalazi po Pitagorinoj teoremi, a za n vektora njenim uopštavanjem na n dimenzija:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\langle a \rangle - a_i)^2}. \quad (\text{D-1.2.18})$$

U teoriji grešaka izraz (D-1.2.18) naziva se standardna devijacija pojedinačnog određivanja i predstavlja veličinu kojom se opisuje kvalitet pojedinačnog merenja veličine a .

Na sličan način, za opisivanje molekulskih procesa koji su posledica ogromnog broja slučajnih događaja, vrednosti dobijene po ugledu na jednačine (D-1.2.16) ili (D-1.2.17) u sebi sadrže povezanosti (dakle predrasude) koje stvarno ne postoje. Za slučajne procese najispravnije je da se i srednja vrednost traži po ugledu na izraz (D-1.2.18) i ona se naziva srednja kvadratna vrednost. Dakle, za veličinu s koja se slučajno menja, srednja kvadratna vrednost se određuje kao:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n s_i^2. \quad (\text{D-1.2.19})$$

Pošto je obično sama veličina s značajna, a ne njen kvadrat, tada se koristi koren srednje kvadratne vrednosti kao parametar koji najbolje odražava datu veličinu posmatranog slučajnog procesa:

$$\sqrt{\langle s^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n s_i^2} . \quad (\text{D-1.2.20})$$

Konačnoj pobedi atomistike značajan doprinos dali su Ajnštajn (Albert Einstein, 1879–1955) i Peren (Jean Baptiste Perrin, 1870–1942), francuski fizičar. Ajnštajn je 1905. godine, nezavisno od Smoluhovskog (Marian Smoluchowski, 1872–1917, poljski fizičar), matematički opisao Braunovo kretanje, a Peren je u seriji sjajnih ogleda tu teoriju eksperimentalno potvrdio 1909. godine.

Godine 1827. Robert Braun (Robert Brown, 1773–1858), škotski botaničar, opazio je da se čestice polenovog praha, suspendovane u vodi, haotično kreću pod uticajem nekih nepoznatih sila. To svoje zapažanje odmah je objavio u radu pod naslovom *Kratak prikaz mikroskopskih opažanja učinjenih u mesecima junu, julu i avgustu 1827. godine o česticama koje se nalaze u polenu biljaka i o opštem postojanju aktivnih molekula u organskim i neorganskim telima*. Braun je utvrdio da je uzročnik kretanja „životna sila” koju poseduju svi organski molekuli.

Mnogi naučnici proučavali su, sa manje ili više uspeha, Braunovo kretanje pre Ajnštajna. Bilo je mišljenja da je Braunovo kretanje izazvano neravnomernim zagrevanjem uzorka upadnom svetlošću, delovanjem električnih sila, itd. Zatim je usledio niz nalaza da Braunovo kretanje nije izazvano oscilacijama temperature, isparavanjem ili silama kojima čestice deluju jedna na drugu. Isto tako, utvrđeno je da se kretanje odvija bez promena tokom cele godine (u uzorku zapečaćenom između dve mikroskopske pločice), da se ubrzava sa porastom temperature i opadanjem dimenzija čestica. Godine 1877. prvi put je izražena, i danas prihvaćena ideja, da je Braunovo kretanje posledica sudara molekula tečnosti sa suspendovanim česticama.¹

1.2.1 Elementarna teorija Braunovog kretanja

U nizu radova u periodu od 1902. do 1907. godine, Ajnštajn je izložio strogu teoriju Braunovog kretanja, služeći se dokazima klasične termodinamike i kinetičke teorije. Ovde ćemo da razmotrimo osnovnu teoriju u kojoj je Ajnštajn na pojednostavljen način izložio najvažnije rezultate. Bio je podstaknut, po sopstvenim rečima, uverenjem „da bi elementarna teorija Braunovog kretanja bila svesrdno prihvaćena od strane brojnih hemičara”.

Ajnštajn je pokazao da sve jednačine izvedene za razblažene rastvore neelektrolita, koji su mogli da se smatraju kontinuumom, važe i za suspenzije kod kojih diskretne čestice mogu da se vide pod mikroskopom. Utvrdio je, takođe, da osobine suspenzija zavise samo od viskoznosti rastvora, broja i prečnika čestica. Prvo je pokazao čestično poreklo osmotskog pritiska, zatim je povezao osmotski pritisak sa brzinom difuzije suspendovanih čestica i na kraju je difuziju uspeo da izrazi preko haotičnog kretanja čestica u polju sile osmotskog pritiska. Na osnovu dobijenih jed-

¹ Postoje shvatanja da Braun, sa tehničkim mogućnostima kojima je raspolagao, zapravo i nije mogao da opazi sudare suspendovanih čestica sa molekulima rastvarača već mešanje tečnosti pod uticajem gradijenta temperature.

načina, Ajnštajn je uspeo da poveže makroskopski merljive veličine dimenzije i broj čestica, njihov osmotski pritisak i koeficijent difuzije, sa Avogadrovim brojem, ključnim parametrom atomističke hipoteze.

Osmotski pritisak

Ajnštajn je pokazao da izraz za osmotski pritisak pravog rastvora neelektrolita p u zavisnosti od koncentracije c (u molovima po jedinici zapremine):

$$(D-1.2.13) \quad p = cRT \quad (1.2.1)$$

može neposredno da se primeni za izračunavanje osmotskog pritiska u suspenzijama gde se koncentracija suspendovanih čestica v izražava kao broj čestica po jedinici zapremine:

$$p = v \frac{RT}{N}. \quad (1.2.2)$$

Ovde je R gasna konstanta, T temperatura i N Avogadrov broj. Mada iz jednačine (1.2.1) u jednačinu (1.2.2) može da se pređe preko jednostavne veze između molske koncentracije c (broj molova u jedinici zapremine) i koncentracije čestica v (broj čestica u jedinici zapremine):

$$c = \frac{v}{N} \quad (1.2.3)$$

jednakost izraza (1.2.1) i (1.2.2) ima mnogo dublji smisao. Valjanost istih izraza za prave rastvore (gde je termodinamičko objašnjenje osmotskog pritiska moguće i bez uvođenja pojma molekula) i za suspenzije (kod kojih čestice, uzročnici pritiska, mogu da se posmatraju pod mikroskopom) navodi da u pravim rastvorima osmotski pritisak potiče od prisustva molekula, dakle, od čestica koje su nevidljive pod mikroskopom. Drugim rečima, jednakost izraza (1.2.1) i (1.2.2) valjana je u onoj meri u kojoj i atomistička hipoteza. Ova jednakost mogla bi da se proveri merenjem osmotskog pritiska i koncentracije suspenzije.

Osmotski pritisak i difuzija

Difuzija je kretanje rastvorka pod uticajem gradijenta koncentracije. Količina rastvorka koja prođe u jedinici vremena kroz jediničnu površinu naziva se fluks J_c i proporcionalna je gradijentu koncentracije dc/dx :

$$(D-1.2.14) \quad J_c = -D \frac{dc}{dx}. \quad (1.2.4a)$$

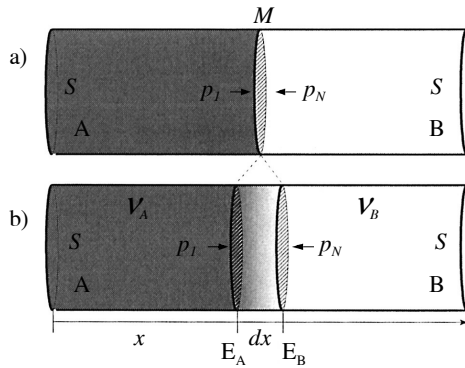
Negativni znak pokazuje to da se difuzija odvija u suprotnom smeru od smera gradijenta; indeks c označava da fluks treba da se izrazi u istim jedinicama kao i koncentracija, tako da koeficijent difuzije D (koji ima dimenzije L^2T^{-1}) ne zavisi od načina na koji se izražava koncentracija. Dakle, ako je koncentracija izražena u molovima po jedinici zapremine, tada je i fluks izražen u molovima po jedinici

površine u jedinici vremena. Na primer, množenjem izraza (1.2.4) Avogadrovim brojem N , molarna koncentracija se, po jednačini (1.2.3), prevodi u čestičnu $cN = v$, a molarni fluks J_c u čestični fluks J_v , $J_c N = J_v$, odakle sledi:

$$J_v = -D \frac{dv}{dx} \quad (1.2.4b)$$

pri čemu koeficijent difuzije D ostaje neizmenjen.

Ajnštajn je uspeo da poveže koeficijent difuzije, u osnovi makroskopsku veličinu, sa veličinom čestice rastvorka, tj. sa dimenzijom molekula, na sledeći način. Posmatrajmo cilindar poprečnog preseka S koji je ispunjen razblaženim rastvorom (ili suspenzijom) i pregrađen membranom M , Slika 1.2.1a. Membrana deli cilindar na dva dela A i B , pokretna je i propušta samo molekule rastvarača. Ako je koncentracija rastvora u delu A veća od koncentracije u delu B , tada za održavanje membrane u mestu treba da se primeni spoljašnja sila koja deluje iz smera niže koncentracije, $B \rightarrow A$. Dakle, da bi se očuvala ravnoteža, na membranu treba da se deluje spoljašnjom silom. Očigledno, sila treba da izjednači razliku u osmotskim pritiscima sa različitih strana membrane, p_A sleva i p_B zdesna. U odsustvu spoljašnje sile, membrana se kreće u smeru dela sa nižom koncentracijom, $A \rightarrow B$, dok se koncentracije u oba dela međusobno ne izjednače. Otuda sledi da je glavni pokretač izjednačavanja koncentracija difuzijom, sila koja potiče od osmotskog pritiska. Difuzija može da se zaustavi uravnotežavanjem ove sile spoljašnjom silom koja deluje na pokretnu membranu.



Slika 1.2.1 Uz pronalaženje veza između osmotskog pritiska i difuzije: a) pokretna polupropustljiva membrana, M , deli cilindar poprečnog preseka S na dva dela A i B u kojima rastvori imaju koncentracije, v_A i v_B redom. Na membranu deluju različiti osmotski pritisci iz smera dela A i dela B , označeni sa p_A i p_B , pa je potrebna spoljašnja sila $(p_A - p_B)S$ da membranu održi u mestu; b) ako se membrana ukloni, ista sila (osmotskog pritiska) pokreće rastvorak da difunduje.

Posmatrajmo sada difuziju u istom cilindru iz kojeg je membrana uklonjena. Prvo ćemo da ispitamo silu osmotskog pritiska koja u procesu difuzije deluje na rastvorenu supstancu u beskonačno tankom sloju, površine S i debljine dx . Sloj zapremine Sdx omeđen je beskonačno bliskim ravnima E_A i E_B , Slika 1.2.1b. Sila osmotskog pritiska koja deluje na presek E_A je $p_A S$, a na presek E_B iznosi $p_B S$. Rezultujuća sila osmotskog pritiska koja deluje na element zapremine Sdx je $(p_A - p_B)S$. Tada je rezultujuća sila po jedinici zapremine:

$$F = \frac{(p_A - p_B)S}{Sdx} = \frac{p_A - p_B}{dx} \quad (1.2.5)$$

Gradijent sile osmotskog pritiska određujemo kao odnos porasta pritiska dp i beskonačno male promene koordinate dx :

$$(D-1.2.11) \quad \frac{dp}{dx} = \lim_{x_B \rightarrow x_A} \left(\frac{p_B - p_A}{x_B - x_A} \right)$$

ili za slučaj koji razmatramo, Slika 1.2.1:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p_B - p_A}{dx} = -\frac{p_A - p_B}{dx}. \quad (1.2.6)$$

Zamenom izraza (1.2.6) u (1.2.5), nalazimo da je sila osmotskog pritiska po jedinici zapremine, u beskonačno tankom elementu cilindra, jednaka gradijentu osmotskog pritiska:

$$F = -\frac{dp}{dx}. \quad (1.2.7)$$

Negativni znak pokazuje to da sila deluje u smeru opadajućeg gradijenta, dakle od veće ka manjoj koncentraciji.

Gradijent osmotskog pritiska dp/dx možemo neposredno da izračunamo diferenciranjem izraza (1.2.2):

$$\frac{dp}{dx} = \frac{RT}{N} \frac{dv}{dx} \quad (1.2.8)$$

što zamenom u (1.2.7) daje:

$$F = -\frac{RT}{N} \frac{dv}{dx}. \quad (1.2.9)$$

Sila F deluje na sve čestice rastvorka u jediničnoj zapremini, dakle, deluje na v čestica. Silu po jednoj čestici F_1 dobijamo deljenjem ukupne sile ukupnim brojem čestica F/v , odakle iz jednačine (1.2.9) nalazimo da je:

$$F_1 = -\frac{RT}{vN} \frac{dv}{dx}. \quad (1.2.10)$$

Sila F_1 pokreće česticu rastvorka u smeru suprotnom od smera koncentracionog gradijenta, dakle, čestica difunduje pod uticajem sile osmotskog pritiska od veće koncentracije ka manjoj.

Kretanju čestica suprotstavlja se sila trenja. Za sferne čestice koje su mnogo veće od molekula rastvarača, sila trenja može da se opiše klasičnom hidrodinamičkom, Stoksovom jednačinom:

$$(D-1.2.4) \quad F_{tr} = 6\pi a \eta v \quad (1.2.11)$$

gde je a poluprečnik čestice, η viskoznosti rastvarača, a v brzina kretanja čestice. U ravnotežnim uslovima, kada se sila trenja izjednači sa pogonskom silom, čestica postiže graničnu brzinu v_D . Dakle, u termodinamičkoj ravnoteži važi da je $F_1 = F_{tr}$, odakle iz jednačina (1.2.10) i (1.2.11) nalazimo:

$$v_D v = -\frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi a \eta} \frac{dv}{dx}. \quad (1.2.12)$$

Ako uočimo da je proizvod granične brzine čestice v_D i broja čestica po jedinici zapremine v , jednak broju čestica koje u jedinici vremena prođu kroz jediničnu površinu, dakle jednak je fluksu čestica $v_D v = J_v$, onda nalazimo da je izraz (1.2.12) jednak sa difuzionom jednačinom (1.2.4b). Otuda sledi da su i koeficijenti proporcionalnosti međusobno jednaki, tj.:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi a \eta}. \quad (1.2.13)$$

Izraz (1.2.13), poznat i kao Stoks-Ajnštajnova jednačina, daje vezu između viskoznosti rastvarača η i koeficijenta difuzije rastvorka D i poluprečnika rastvorka a . Ono što je još važnije, Stoks-Ajnštajnova jednačina daje vezu između makroskopski merljivih veličina (koeficijent difuzije, viskoznost, temperatura) i mikroskopskih veličina, poluprečnika rastvorka i Avogadrovog broja:

$$aN = \frac{RT}{D} \frac{1}{6\pi \eta}. \quad (1.2.14)$$

Ova jednačina pruža mogućnost da se eksperimentalno odredi Avogadrov broj (ako je poznat poluprečnik čestica, na primer, u suspenziji) ili prečnik molekula (ako se uzme vrednost za Avogadrov broj iz drugih merenja). Drugim rečima, Stoks-Ajnštajnova jednačina daje mogućnost da se atomistička hipoteza eksperimentalno potvrdi.

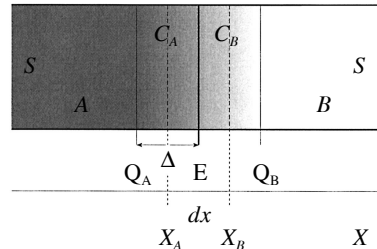
Difuzija kao posledica slučajnog kretanja molekula

Kinetička teorija daje još jedan način da se opiše proces difuzije. Zbog haotičnog kretanja molekula, koje može da se smatra toplotnim sadržajem supstance, molekuli tečnosti menjaju svoj položaj na nepredvidiv način. To dovodi do toga da se koncentracija rastvora, prvobitno neujednačena, vremenom izjednači po celoj zapremini rastvora.

Razmotrimo proces slučajnog kretanja, zbog jednostavnosti, samo u jednoj dimenziji, recimo duž pravca ose cilindra x -ose, Slika 1.2.2. Zamislamo da znamo x -koordinatu svake čestice u vremenu t i u vremenu $t + \tau$, gde je τ dovoljno kratak interval u kojem promena koncentracije usled difuzije može da se zanemari. U intervalu τ prvi molekul pomeri se duž x -ose za Δ_1 , drugi za Δ_2 , itd. Ovi pomaci $\Delta_1, \Delta_2, \dots$ nekada su pozitivni, a nekada negativni. Po apsolutnoj vrednosti različiti su za različite molekule. Pošto razmatramo razblažene rastvore, na kretanje molekula rastvorka ne utiču drugi molekuli rastvorka, već samo molekuli rastvarača. Otuda su

pomaci rastvorenih molekula nezavisni od koncentracije rastvora, sa jednakom verovatnoćom da budu pozitivni ili negativni duž pravca x -ose.

Slika 1.2.2 Uz vezu koeficijenta difuzije i putanje molekula. Posmatra se kretanje molekula duž ose cilindra sa presekom S , u kratkom vremenskom intervalu τ za koje je prosečna putanja čestice Δ . Pošto su koncentracije sa leve i sa desne strane preseka E različite, to će pri istoj pokretljivosti i broj molekula koji prođu kroz presek u smeru $A \rightarrow B$ da bude različit od broja molekula koji prođu u suprotnom smeru, $B \rightarrow A$. Preseci Q_A i Q_B su na rastojanju Δ od centralnog preseka E .



Sada ćemo da utvrdimo kolika se količina rastvorka prenese kroz jediničnu površinu rastvora u vremenskom intervalu τ , kada je poznat prosečni pomak molekula Δ . Zbog jednostavnosti, zamišljamo da sve čestice u intervalu τ imaju isti pomak Δ . Pri tome, jedna polovina od ukupnog broja čestica ima pozitivan pomak $+\Delta$, a druga negativan $-\Delta$. Dakle, umesto pojedinačnih pomaka $\Delta_1, \Delta_2, \dots$ koristimo njihovu srednju vrednost Δ . Sa ovim pojednostavljenjima, u intervalu τ , kroz presek E , u pozitivnom smeru x -ose mogu da prođu samo molekuli koji su na rastojanju kraćem od Δ , dakle, molekuli zatečeni u oblasti $Q_A E$, Slika 1.2.2. Međutim, pošto su pozitivni i negativni pomaci podjednako verovatni, to će samo jedna polovina od ukupnog broja molekula (sa pozitivnim pomacima $+\Delta$) iz oblasti $Q_A E$, da prođe kroz presek E . Dakle, količina rastvorene supstance q_A izražena u molovima, koja iz zapremine $S\Delta$, ograničene presecima Q_A i E , prođe kroz presek E , jednaka je polovini proizvoda srednje molske koncentracije c_A i te zapremine:

$$q_A = \frac{1}{2} c_A S \Delta. \quad (1.2.15a)$$

Rastojanje Δ dovoljno je malo, pa promena koncentracije unutar njega može da se smatra linearnom. Tada je srednja molska koncentracija c_A jednaka koncentraciji sloja u preseku x_A , Slika 1.2.2. Na sličan način nalazimo da je količina rastvorka u molovima q_B , koja u intervalu τ prođe kroz presek E iz smera komore B , gde je prosečna koncentracija c_B :

$$q_B = \frac{1}{2} c_B S \Delta. \quad (1.2.15b)$$

Kao i u prethodnom slučaju, srednja koncentracija c_B može da se smatra trenutnom koncentracijom sloja na koordinati x_B . Ukupna količina rastvorka koja difunduje u pozitivnom smeru x -ose jednaka je razlici izraza (1.2.15a) i (1.2.15b):

$$q_A - q_B = \frac{1}{2} (c_A - c_B) S \Delta. \quad (1.2.16)$$

Najzad, deljenjem izraza (1.2.16) površinom S i intervalom τ , nalazimo fluks (broj molova koji prođe kroz jediničnu površinu u jedinici vremena):

$$J_c = \frac{q_A - q_B}{\tau S} = \frac{1}{2\tau} (c_A - c_B) \Delta. \quad (1.2.17)$$

Imajući na umu da je $\Delta = dx$, Slika 1.2.2, gradijent koncentracije možemo da izrazimo kao:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_B - c_A}{\Delta} \quad (1.2.18)$$

odakle je:

$$c_A - c_B = -\frac{dc}{dx} \Delta. \quad (1.2.19)$$

Zamenom poslednjeg izraza u jednačinu (1.2.17) sledi:

$$J_c = -\frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\tau} \frac{dc}{dx} \quad (1.2.20)$$

odakle upoređivanjem sa izrazom (1.2.4a) dobijamo koeficijent difuzije D , izražen preko srednjeg pomaka čestice duž pravca x -ose Δ u proizvoljnom intervalu τ :

$$D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\tau}. \quad (1.2.21)$$

Strogo govoreći, pošto su putanje čestica nezavisne, usrednjavanje treba da se vrši preko kvadrata pojedinačnih pomaka, a ne preko njihovih apsolutnih vrednosti. Stoga, u izrazu (1.2.21) umesto kvadrata srednje vrednosti pomaka Δ^2 treba da stoji srednja vrednost kvadrata pomaka $\langle \lambda_x^2 \rangle$, gde je saglasno izrazu (D-1.2.19):

$$\langle \lambda_x^2 \rangle = \frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}, \quad (1.2.22)$$

dakle:

$$D = \frac{1}{2} \frac{\langle \lambda_x^2 \rangle}{\tau}. \quad (1.2.23)$$

Koren srednje vrednosti kvadrata pomaka $\sqrt{\langle \lambda_x^2 \rangle}$ možemo da smatramo prosečnim pomakom za sve molekule u pravcu x -ose i u intervalu τ . Rešavanjem dobijene jednačine po prosečnom pomaku (korenu srednje vrednosti kvadrata pomaka) nalazimo

$$\sqrt{\langle \lambda_x^2 \rangle} = \sqrt{2D} \sqrt{\tau} \quad (1.2.24a)$$

ili zamenom koeficijenta difuzije iz jednačine (1.2.13):

$$\sqrt{\langle \lambda_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta a}} \sqrt{\tau}. \quad (1.2.24b)$$

Iz dobijene jednačine vidimo da je prosečni pomak molekula proporcionalan ne vremenskom intervalu, τ , nego njegovom korenu. To je posledica slučajne prirode kretanja, gde se putanje podjednako verovatno sabiraju i oduzimaju. Jednačina (1.2.24a) matematički izražava činjenicu da je putanja u pravcu x -ose, u intervalu τ , zbir velikog broja elementarnih skokova molekula čiji su pravci i dužine slučajni. Jednačinom (1.2.24b) matematički se izražava termalno kretanje molekula; jednačina pruža mogućnost da se ovo kretanje poveže sa osobinama rastvarača (viskoznost, η), rastvorka (poluprečnik molekula, a) i sa spoljašnjim uslovima (temperatura, T).

Prema shvatanju u molekulskoj kinetici (na kojem se zasniva atomska hipoteza) između rastvorenih molekula i suspendovanih čestica ne postoji suštinska razlika. Zbog toga jednačine (1.2.24) jednako važe za prave molekulске rastvore, kao i za suspendovane sferne čestice. Dakle, jednačine (1.2.24) kvantitativno opisuju Braunovo kretanje. Pošto parametri Braunovog kretanja, u principu, mogu da se eksperimentalno mere (poluprečnik čestice i njen prosečni pomak u zadatom vremenskom intervalu), Ajnštajn je jednačinu (1.2.24b) iskoristio da na još jedan način poveže eksperimentalno merljive veličine sa Avogadrovim brojem, ključnim parametrom atomske hipoteze. Rešavanjem jednačine (1.2.24b) po N nalazimo:

$$N = \frac{\tau}{\langle \lambda_x^2 \rangle} \frac{RT}{3\pi\eta a}. \quad (1.2.25)$$

Jednačinu (1.2.25) Ajnštajn je prokomentarisao rečima: „*Treba se nadati da će neki istraživač ubrzo uspeti da reši ovde navedeni problem koji je toliko važan za teoriju toplote.*” (Pitanje atomističke hipoteze Ajnštajn je rešavao u okviru molekulске teorije toplote.) I zaista, nije se dugo čekalo: Žan Peren je u periodu 1908–1909, serijom genijalnih oglada, eksperimentalno potvrdio svaku Ajnštajnovu jednačinu.

1.2.2 Perenovi ogledi

Peren je atomsku hipotezu branio argumentima sličnim Ajnštajnovim. Pošto Braunovo kretanje može da se objasni sudarima suspendovanih čestica sa molekulima rastvarača, onda bi kvantitativnim ispitivanjem Braunovog kretanja moglo da se dokaže da molekuli rastvarača zaista postoje.

Neprekidno trajanje Braunovog kretanja, bez prigušenja tokom vremena, protivureči svakodnevnom iskustvu gde se svako (spontano) kretanje, brže ili sporije, prigušuje pod uticajem trenja. Na primer, kada se vedro vode izlije u kadu², ma koliko bilo vrtložno kretanje tečnosti na početku, posle izvesnog vremena prestaće makroskopsko kretanje i tečnost će (posmatrano golim okom) izgledati savršeno mirna. Razmotrimo kako dolazi do smirivanja vidljivog kretanja tečnosti u kadi. Na početku, na putu od vedra do kade, svi molekuli vode imaju brzine približno iste po smeru i intenzitetu. Čim prvi molekuli udare o zidove (dno) kade, taj poredak se narušava jer se molekuli u sudaru sa preprekom odbijaju u svim pravcima i još dodatno sudaraju sa molekulima nadolazeće tečnosti. Posle potpunog izlivanja, voda se i dalje nalazi u vidljivom makroskopskom kretanju, ali se tokom vremena kretanje odvija na sve manjoj skali. Elementi zapremine u kojima molekuli vode imaju

² Ovaj Perenov primer pokazuje da kada za kupanje nije inspirisala samo Arhimeda.

približno iste brzine po intenzitetu i smeru postaju sve manji. To može lako da se vidi golim okom ako se u tečnost (vodu) ubaci nerastvorni obojeni prah. Posle izlivanja vode, kretanje čestica praha tokom vremena postaje sve haotičnije u odnosu na čestice u neposrednoj blizini. Dakle, ravnomerno makroskopsko kretanje po celoj zapremini tečnosti tokom vremena prividno prestaje tako što se preraspodeljuje na sve manje delove tečnosti u kojima je kretanje i dalje, manje-više, ravnomerno. Iz toga sledi prirodno pitanje (kao ono Demokritovo) dokle može da se smanjuje element zapremine tečnosti u kojem kretanje zadržava približnu ravnomernost?

Da bi se dao bar približan odgovor, Peren je zaključio da tečnost treba da se posmatra mikroskopski. Međutim, pošto se molekuli tečnosti pod mikroskopom ne vide, u ispitivanu tečnost treba da se ubace, kao pokazivači, mikroskopski vidljive čestice čije će kretanje da „osvetli” kretanje nevidljivih molekula tečnosti. Očigledno, to su uslovi pod kojima je opaženo Braunovo kretanje. Tako je Peren zaključio da ispitivanjem Braunovog kretanja može eksperimentalno da se pokaže da se makroskopsko kretanje u tečnostima usitnjava do pojedinih molekula koji nezavisno mogu da se kreću u svim pravcima. Kada ne bi postojali molekuli, ne bi bilo ni načina da se prvobitno uređeno kretanje tečnosti vremenom pretvori u haotično kretanje.

Perenu je bilo jasno da će njegovi dokazi, ma koliko bili ubedljivi, biti od malog interesa ako ih ne potkrepi čvrstim eksperimentalnim rezultatima. To ga je podstaklo na to da se posveti kvantitativnom eksperimentalnom proučavanju Braunovog kretanja.

Sedimentaciona ravnoteža

Perenu je, kao i Ajnštajnu, bilo jasno da jednačine koje su izvedene za razblažene rastvore ne sadrže ograničenje u pogledu veličine čestice rastvorka i da, zbog toga, važe i za suspenzije. Dakle, jednačina stanja:

$$pV = n \frac{RT}{N} \quad (1.2.26)$$

koja daje vezu između pritiska p , zapremine V i broja molekula n idealnog gasa na temperaturi T , važi i za razblažene rastvore i suspenzije. Deljenjem jednačine (1.2.26) zapreminom V dobija se izraz za osmotski pritisak rastvorka:

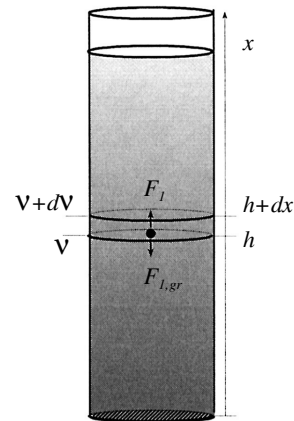
$$(1.2.2) \quad p = v \frac{RT}{N},$$

gde je kao i ranije v koncentracija čestica, $v = n/V$. Slično tome, zakon raspodele (ekviparticije) energije iz kojeg sledi da je prosečna energija po molekulu jednoatomnog gasa proporcionalna apsolutnoj temperaturi gasa:

$$E_1 = \frac{3}{2} \frac{RT}{N} \quad (1.2.27)$$

treba da važi i za razblažene rastvore i suspenzije. Znači, ako je atomistička hipoteza ispravna, prosečna energija suspendovane čestice jednaka je prosečnoj energiji molekula tečnosti. Dakle, nalaženjem prosečne energije suspendovane čestice na os-

novu ispitivanja Braunovog kretanja, može da se nađe prosečna energija jednog molekula tečnosti, a odatle i Avogadrov broj kao ključni parametar atomske hipoteze.



Slika 1.2.3 Sedimentaciona ravnoteža uspostavlja se onda kada se za svaku česticu sila osmotskog pritiska koja gura česticu ka nižim koncentracijama (na gore), izjednači sa gravitacionom silom koja česticu vuče nadole.

Posmatrajmo rastvarač gustine ρ_r u vertikalnom cilindru poprečnog preseka S u koji je na vrhu ubačena koncentrovana suspenzija čije čestice imaju iste dimenzije i gustinu ρ_c , Slika 1.2.3. Pod uticajem gravitacione sile, dolazi do taloženja čestica (sedimentacije). Međutim, potpunom taloženju čestica suprotstavlja se sila osmotskog pritiska koja nastoji da čestice rasporedi ravnomerno po celoj zapremini rastvora. Posle dovoljno dugo vremena uspostavlja se (sedimentaciona) ravnoteža, što za posledicu ima vertikalnu raspodelu koncentracija u suspenziji. Brojni su primeri sedimentacione ravnoteže iz svakodnevnog života, počevši od crne kafe nasute u visoku čašu do razblaženog gustog soka, boze, itd. U izvođenju jednačine za sedimentacionu ravnotežu, Peren je koristio dokaze slične Ajnštajnovim, koji su izloženi u prethodnom odeljku. Posmatrao je ravnotežu između osmotskog i hidrostatičkog pritiska rastvorenih čestica u sloju tečnosti na visini h , Slika 1.2.3. Da bismo izbegli ponavljanje, ovde ćemo da iskoristimo Ajnštajnov izraz sa silu osmotskog pritiska po jednoj čestici:

$$(1.2.10) \quad F_1 = \frac{RTdv}{vN dx}$$

koja u koncentracionom gradijentu dv/dx potiskuje česticu u smeru od veće ka manjoj koncentraciji, Slika 1.2.3. Nasuprot toj sili, deluje sila gravitacije, umanjena zbog potiska, $F_{l,gr}$. Ako su ρ_c i ρ_r gustine čestice i rastvarača, V_c zapremina čestice i g gravitaciono ubrzanje, onda je:

$$(D-1.2.8) \quad F_{l,gr} = (\rho_c - \rho_r)V_c g.$$

Indeks 1 označava da se sila odnosi na jednu česticu. U ravnoteži te dve sile su jednake, odakle imamo:

$$-\frac{RT}{vN} \frac{dv}{dx} = (\rho_c - \rho_r)V_c g, \quad (1.2.28)$$

odnosno:

$$-\frac{dv}{v} = \frac{N}{RT}(\rho_{\varepsilon} - \rho_r) V_{\varepsilon} g dx. \quad (1.2.29)$$

Izraz (1.2.29) pokazuje kako se koncentracija čestica v menja pri beskonačno maloj promeni visine dx . Ovaj izraz daje vezu između koncentracije i visine rastvora u diferencijalnom obliku. Ako je na nekoj izabranoj visini h_0 koncentracija čestica v_0 , tada koncentraciju v na proizvoljnoj visini h nalazimo integraljenjem jednačine (1.2.29):

$$-\int_{v_0}^v \frac{dv}{v} = \int_{h_0}^h \frac{N}{RT}(\rho_{\varepsilon} - \rho_r) V_{\varepsilon} g dx \quad (1.2.30a)$$

koju očiglednim preuređivanjem prevodimo u oblik koji se lako integriše:

$$\int_{v_0}^v d \ln v = -\frac{N}{RT}(\rho_{\varepsilon} - \rho_r) V_{\varepsilon} g \int_{h_0}^h dx. \quad (1.2.30b)$$

Integraljenjem dobijamo funkciju raspodele suspenzije u gravitacionom polju:

$$\ln \frac{v}{v_0} = -\frac{N}{RT}(\rho_{\varepsilon} - \rho_r) V_{\varepsilon} g (h - h_0), \quad (1.2.31a)$$

koja može da se napiše i kao:

$$v = v_0 \exp \left[-\frac{(\rho_{\varepsilon} - \rho_r) V_{\varepsilon} g}{\frac{RT}{N}} (h - h_0) \right] \quad (1.2.31b)$$

ili, ako uočimo to da je potencijalna energija čestice u gravitacionom polju $U_{i,gr}$:

$$U_{i,gr} = (\rho_{\varepsilon} - \rho_r) V_{\varepsilon} gh,$$

$$v = v_0 \exp \left(-\frac{\Delta U_{i,gr}}{\frac{RT}{N}} \right). \quad (1.2.31c)$$

Iz izraza (1.2.31b) vidimo da koncentracija suspenzije eksponencijalno opada sa visinom rastvora (kao pritisak u barometarskoj jednačini) a iz jednačine (1.2.31c) da se čestice raspodeljuju saglasno Bolcmanovom zakonu raspodele ($k=R/N$, je Bolcmanova konstanta). Dakle, Perenova jednačina kojom se opisuje raspodela suspendovanih čestica u gravitacionom polju, predstavlja poseban slučaj Bolcmanove raspodele.

Za potvrdu atomističke hipoteze, najvažnije je iz izraza (1.2.31a) pronaći vezu između Avogadrovog broja i makroskopski merljivih veličina:

$$N = \frac{RT}{(\rho_s - \rho_r)V_s g(h - h_0)} \ln \frac{v_0}{v}. \quad (1.2.32)$$

Dakle, Avogadrov broj može da se odredi iz sedimentacione ravnoteže merenjem koncentracije čestica na dve visine rastvora u suspenziji sa poznatim dimenzijama jednakih čestica.

Za eksperimentalnu potvrdu ispravnosti jednačine (1.2.32) Peren je načinio prilično jednostavnu aparaturu koja je šematski prikazana na Slici 1.2.4. Monodisperzna emulzija (sačinjena od čestica istih dimenzija) u kojoj se ispituje raspodela čestica u gravitacionom polju, hermetički je zatvorena između predmetne i pokrivne pločice mikroskopa. Mikroskop ima malu dubinsku oštrinu tako da se u polju vide samo čestice koje su u žižnoj ravni. (Zbog male dubinske oštine lik čestica iznad i ispod žižne ravni vrlo je zamućen i one se praktično ne vide.) Položaj žižne ravni lako se određuje preko mikrometarskog zavrtanja kojim se po želji menja visina objektiva mikroskopa. Pošto su čestice u neprekidnom kretanju, njihovo prebrojavanje na odabranoj visini vrlo je teško jer se slika pod mikroskopom neprekidno menja. Peren je taj problem rešio tako što je napravio vrlo usko vidno polje u kojem se jednovremeno nije videlo više od pet do sedam čestica. Tada nije potrebno da se čestice broje, već njihov broj može da se odredi iz zapamćene slike. Eksperiment je izvodio tako što je na datoj visini, svakih 15 sekundi, zapisivao broj opaženih čestica u vidnom polju. Broj čestica, na datoj visini, nalazio je sabiranjem dugih serija brojeva. Relativni broj čestica na različitim visinama nalazio je upoređivanjem serija iste dužine.

Mada je u osnovi ogled vrlo jednostavan (meri se broj čestica u žižnoj ravni na dve visine) praktični problemi, koje je Peren, zahvaljujući svojoj spretnosti, uspešno rešavao, bili su ogromni. Trebalo je da se napravi suspenzija od čestica istih dimenzija (monodisperzna suspenzija), da se odrede dimenzije čestica, njihova gustina i broj na odabranoj visini. Peren je za pravljenje suspenzije koristio lateks³ i mastiks⁴, a čestice sortirao višestrukim centrifugiranjem suspenzija pri različitim brzinama rotacije. Na primer, posle centrifugiranja pri maloj brzini rotacije, najkrupnije čestice se talože, dok one sitnije i dalje ostaju u rastvoru. Odvajanjem takvog rastvora i centrifugiranjem pri većoj brzini talože se nove čestice, dok one najsitnije i dalje ostaju u rastvoru. Višestrukim centrifugiranjem i razdvajanjem različitih frakcija, Peren je uspevao da dobije monodisperzne suspenzije sa poluprečnikom čestica od 0,14 μm do 0,54 μm. Poluprečnik čestica određivao je merenjem brzine sedimentacije (po Stoksovom zakonu) ili taloženjem čestica na zidove posude i premeravanjem dužine ravnomernih nizova čestica. (Neposredno merenje poluprečnika čestice posmatranjem pojedinačnih čestica bilo je vrlo netačno, jer su granice čestice nejasne zbog difrakcije.) Gustinu čestica određivao je pomoću piknometra, upoređivanjem gustine vode sa gustinom suspenzije poznate koncentracije čestica ili neposredno, merenjem gustine smole izdvojene posle isparavanja vode iz suspenzije.

³ Lateks (latex) mlečni sok različitih vrsta tropskog drveća (*Hevea brasiliensis*, *Ficus elastica*, *Teraxacum gymnanthum*). Zasecanjem kore stabla sakuplja se mlečni sok koji se zagrevanjem i drugim načinima pretvara u kaučuk.

⁴ Mastiks, mirišljava smola iz mediteranskog zimzelenog grma vrste *Pistacia lentiscus*, pored alkohola, glavni sastojak rakije mastike (Makedonija) i uza (Grčka). Mastika je bezbojna ali kada se sipa u vodu rastvor pobeli kao mleko. Zbog male rastvorljivosti mastiks se izdvaja iz rastvora u obliku mikronski sitnih sfernih čestica. „Dobro spravljena mastika je vrlo prijatan i koristan napitak pod uslovom da se umereno troši, jer ima sva blagotvorna svojstva morača.” J. Tucakov, *Lečenje biljem*.



Slika 1.2.4 Perenova aparatura za merenje raspodele čestica u suspenziji.

Peren je vršio brojna merenja menjajući stalno eksperimentalne uslove i uvek je nalazio slične vrednosti za Avogadrov broj. Bio je naročito ponosan na seriju merenja u kojoj je koristio čestice poluprečnika $0,212 \mu\text{m}$. Posle prebrojavanja ukupno 13 000 čestica na četiri visine, Peren je dobio da je $N = 7,05 \times 10^{23}$ čestica po molu. U serijama merenja sa suspenzijama od različitih materijala, gde se masa čestica menjala 40 puta, razlika gustina čestica i rastvarača pet puta, a brzina promene koncentracije čestica sa visinom 30 puta, Peren je iz jednačine (1.2.32) nalazio da je Avogadrov broj između 5×10^{23} i 8×10^{23} čestica po molu. Iz toga je zaključio da je „vrlo teško poreći objektivnu stvarnost molekula”.

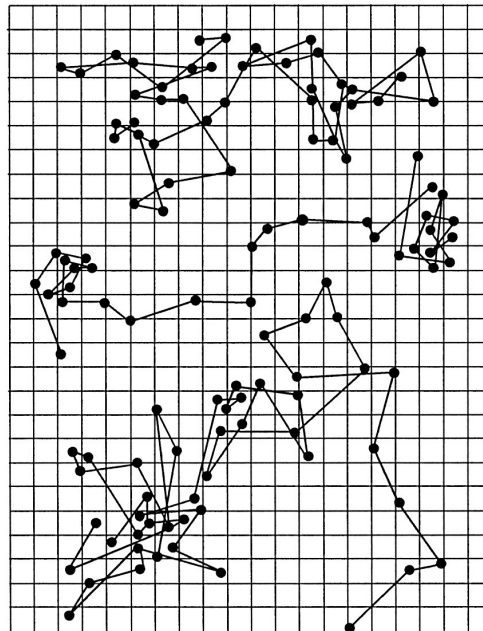
Putanje čestica u Braunovom kretanju

Za praćenje putanja pojedinačnih čestica, Peren je mikroskopsku sliku projektovao na zaklon na kojem su mogli da se zapisuju položaji čestice u jednakim vremenskim intervalima. Na Slici 1.2.5 prikazana su tri primera putanja čestica. Tačkama su obeležni položaji čestica na svakih 30 sekundi. Ako bi se položaj čestice beležio češće, recimo svake sekunde, tada bi se pravolinijska putanja između dve susedne tačke izlomila na 30 (kraćih) delova čiji su pravci i veličine slučajni. Zbog toga putanje različitih čestica, na prvi pogled, nemaju međusobno ničeg zajedničkog, kao što ni kraj jedne putanje nema ništa sa njenim početkom. Međutim, kako je Ajnštajn pokazao, pošto su putanje vektorske veličine, za njih mogu da se nađu komponente u izabranom pravcu. Sve putanje mogu da se opišu zajedničkim srednjim kvadratnim pomakom u izabranom pravcu, recimo x -ose $\langle \lambda_x^2 \rangle$. Tada se pomoću jednačine (1.2.22) za putanje dobijene kao na Slici 1.2.4 može izračunati srednji kvadratni pomak iz kojeg se Avogadrov broj dobija iz izraza:

$$(1.2.25) \quad N = \frac{RT}{\langle \lambda_x^2 \rangle} \frac{\tau}{3\pi\eta a},$$

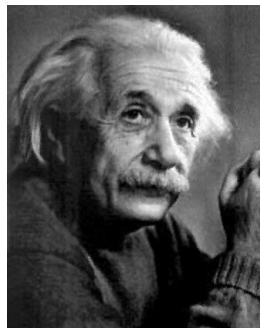
gde je R gasna konstanta, T apsolutna temperatura, τ interval u kojem se posmatra srednji kvadratni pomak, η viskoznost rastvarača i a poluprečnik sferne čestice. I zaista, u seriji pažljivo vođenih eksperimenata, sa emulzijama u kojima je poluprečnik čestica lateksa iznosio $0,212 \mu\text{m}$, Peren je, sa svojim studentom, merio putanje 50 čestica u četiri intervala od po 30 s. Iz prve serije merenja sa 50 čestica dobili su

vrednost $N = 7,3 \times 10^{23}$ čestica po molu, iz druge serije sa novih 50 čestica, $N = 6,8 \times 10^{23}$ čestica po molu. U trećoj grupi od 50 čestica viskoznost rastvora povećana je pet puta dodavanjem šećera. Prema predviđanjima teorije, jednačina (1.2.24b), opao je srednji pomak čestica, a za Avogadrov broj dobijena je vrednost od $5,6 \times 10^{23}$ čestica po molu.



Slika 1.2.5 Putanje čestica u Braunovom kretanju kako ih je Peren video u svojim ogledima. Mada skale nisu date, po svojoj prilici vreme između susednih tačaka je oko 30 sekundi, a skala je oko 10 mikrona. Važno je da se uoči da je putanja između naznačenih tačaka (spojenih pravim linijama) isto tako haotična kao i celokupne putanje.

Peren je zaključio da svi izvedeni eksperimenti, van svake sumnje ukazuju na ispravnost molekulske (atomističke) hipoteze i da atomistici treba da se veruje u istoj meri kao i energetici.⁵ „U suštini, nema razloga da se ove dve velike discipline suprotstavljaju jedna drugoj, kada obe (Atomistika i Energetika) mogu da slave svoj trijumf”. Za eksperimentalnu potvrdu atomističke hipoteze, godine 1926, Peren je dobio Nobelovu nagradu za fiziku.



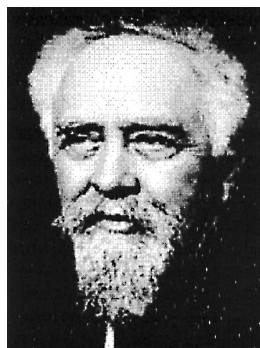
Albert Ajnštajn (Albert Einstein, 1879–1955), rođen je u Ulmu (Nemačka), a studirao je na Ciriškom univerzitetu. Kao „tehnički stručnjak treće klase” u patentnom uredu u Bernu, publikovao je tri najvažnija rada. U radu *O teoriji Braunovog kretanja* izložio je neposredni dokaz, zasnovan na čisto klasičnoj slici o atomističkoj strukturi materije. U radu *O elektrodinamici tela u kretanju* postavio je temelje specijalne teorije relativnosti iz koje je nekoliko meseci kasnije izveo čuvenu jednačinu o jednakosti mase i energije, $E = mc^2$. U trećem radu *O heurističkom pogledu na stvaranje i preobražaj svetlosti* proširio je Plankov kvantni pristup postulirajući dvojnu prirodu svetlosti. Pojam svetlosnih kvanta bio je previše radikaln i najveći broj fizičara primio ga je sa velikom

⁵ Protivnici atomističke hipoteze, predvođeni Osvaldom, postavili su doktrinu koju su nazivali „energetikom”.

sumnjom. Situacija se veoma izmenila tek kada je Bor 1913. godine izložio novu teoriju o strukturi atoma. Ajnštajn je bio profesor na univerzitetu u Cirihi (1909), Pragu (1911) i ponovo (1912) u Cirihi, ovoga puta u Švajcarskom institutu za tehnologiju (ETH). Godine 1913. odlazi u Berlin gde je postao član Pruske akademije nauka i direktor Instituta za fiziku „Kajzer Vilhelm”. U periodu 1914–1915. razvio je opštu teoriju relativnosti, polazeći od stroge proporcionalnosti gravitacione i inercione mase. Široj javnosti postao je poznat tek pošto su predviđanja opšte teorije relativnosti bila potvrđena eksperimentalno, osmatranjem uticaja sunčeve gravitacije na svetlost udaljenih zvezda. Godine 1933. zbog svog porekla i političkih uverenja napušta Nemačku i prelazi u SAD, gde nastavlja da radi u Institutu za savremena istraživanja u Prinstonu. Nobelovu nagradu za fiziku dobio je 1921. godine za zasluge u teorijskoj fizici a posebno za otkriće zakona fotoelektričnog efekta.

Ludvig Bolcman (Ludwig Boltzmann, 1844–1906), austrijski fizičar. Rođen je u Beču, gde je studirao fiziku i zatim bio asistent Jožefa Štefana. Profesor matematičke fizike u Gracu postao je 1869. godine. Takođe je predavao u Beču, Minhenu i Lajpcigu. Njegovi studenti su, između ostalih, bili Svante Arenijus, Valter Nernst i Liza Majtner. U mladosti, uspešno se bavio eksperimentalnom fizikom: za sumpor je pokazao vezu između indeksa prelamanja i dielektrične konstante kako je predviđao Maksvel. Glavna tema njegovog istraživačkog rada bila je svodenje termodinamike na mehaniku, zbog čega je bilo potrebno da se objasni protivrečnost između reverzibilnosti mehaničkih i ireverzibilnosti termodinamičkih procesa. Bolcman je uspostavio vezu između entropije S i verovatnoće, W , $S = k \ln W$, gde je k Bolcmanova konstanta. Bila je to tačka oslonca za postavljanje kvantne teorije u formulaciji M. Plancka, 1900. godine i u proširenom Ajnštajnovom tumačenju iz 1905. godine. Druga važna Bolcmanova dostignuća jesu jednačine za raspodelu energija atoma koji se slobodno kreću (Maksvel-Bolcmanova raspodela) i teorijsko objašnjenje emisije sposobnosti crnog tela, Štefan-Bolcmanov zakon iz 1884. godine.

Bolcman je bio istaknut pobornik atomske teorije. Zbog slabog odziva, čak i otpora njegovim teorijama, veći deo života proveo je duboko razočaran. Nije doživeo konačnu pobedu svojih teorija koja je ostvarena 1905. Ajnštajnovom teorijom Braunovog kretanja. Godine 1906., u 62. godini života, izvršio je samoubistvo.



Žan Batist Peren (Jean Baptiste Perrin, 1870–1942) rođen je u Lilu (Francuska), a studirao je u Parizu. Od 1910. do 1940. bio je profesor fizičke hemije na Univerzitetu u Parizu. Godine 1895. utvrdio je da su katodni zraci negativno naelektrisane čestice (elektroni). U pokušajima da odredi masu tih čestica pretekao ga je J. J. Tomson. Oko 1908. počeo je da ispituje Braunovo kretanje. Godine 1926. dobio je Nobelovu nagradu za fiziku za rad na diskontinualnoj strukturi materije, a naročito za otkriće sedimentacione ravnoteže.