Moto browniano e ipotesi atomica

Tommaso Cossetto

26 settembre 2012

Indice

1	Cenni storici e caratteri generali	1
2	La Teoria di Einstein	3
3	L'esperimento di Perrin	5
4	Conclusioni	6
Bi	Bibliografia	

1 Cenni storici e caratteri generali

Alla scala ordinaria delle nostre osservazioni un fluido appare in equilibrio statico, immobile, e un qualsiasi oggetto più denso messo al suo interno affonda fino ad adagiarsi sul fondo del recipiente, per rimanervi.

Con il semplice ausilio di un microscopio ottico la situazione osservata cambia drasticamente: una piccola particella immersa in acqua è tutt'altro che ferma, animata da un movimento perfettamente disordinato. Tale fenomeno viene denominato moto browniano, in onore del botanico inglese Robert Brown, che lo osservò chiaramente per la prima volta nel 1827.

A rendere possibile l'osservazione fu l'introduzione in quel periodo dei primi obiettivi acromatici. Brown stesso cita dei precursori nella scoperta del fenomeno, ma questi (Buffon e Spallazzi), probabilmente a causa delle diffcoltà tecniche, avevano visto nelle particelle degli "animaletti microscopici danzanti".

Il moto browniano agli albori della sua "scoperta" destò poco interesse, ma in breve tempo dimostrò smentire tutte le spiegazioni proposte basate sulle conoscenze dell'epoca.

Il fenomeno si presenta in tutti i fluidi, con una attività inversamente proporzionale alla viscosità del fluido in questione. Non è riconducibile a correnti di convezione termica o alle vibrazioni del supporto del recipiente, in quanto non presenta nessuna coerenza d'insieme. Tutt'al più si somma a questi moti macroscopici.

Già con Brown risulta chiara una connessione tra le dimensioni dei granelli e la vivacità del moto, come risulta chiara l'ininfluenza della natura delle particelle.

Inoltre, la caratteristica più sorpendente è che il moto non si arresta mai, è "eterno e spontaneo".

Gli studi di Brown lo portano ad attribuire il fenomeno ad una proprietà delle particelle (definite "molecole attive") piuttosto che del liquido, idea che si dimostrò in seguito erronea.

Il suo contributo consiste quindi nell'aver posto l'attenzione su una proprietà fino ad allora ritenuta peculiare della materia organica,dimostrandola estesa anche alla metria inorganica e smentendo le principali spiegazioni meccaniche proposte dai suoi contemporanei.

La comprensione del fenomeno si sviluppa nel corso dell'Ottocento avvicinandosi a quella odierna.

Nel 1863 Wiener afferma che "l'agitazione non ha la sua origine nelle particelle, né in una causa esteriore al liquido, ma deve essere attribuita a movimenti interni, caratteristici dello stato fluido" [1].

Purtroppo il suo contributo alla formazione della meccanica del calore rimase "impigliato in considerazioni confuse sulle mutue azioni degli atomi materiali e degli atomi d'etere" [1].

Un progresso più significativo viene introdotto con i padri Delsaulx e Carbonnelle, i quali si avvicinano alla natura molecolare del fenomeno, e scrivono: " i movimenti interni che costituiscono lo stato calorico dei fluidi possono rendere ragione molto bene dei fatti. Nel caso di una grande superficie, gli urti molecolari causa della pressione non produrrebbero alcuna vibrazione del corpo sospeso [...] ma, se la superficie è inferiore alla dimensione capace di assicurare la compensazione delle irregolarità, occorre riconoscere l'esistenza di pressioni diseguali e continuamente variabili di luogo in luogo [...] la cui risultante non sarà più nulla" [1].

Il problema fondamentaler è che le loro argomentazioni si basano sull'idea che il moto osservato a "zig-zag" sia dovuto al singolo urto con una singola molecola (e non la risultante di una miriade di urti con altrettante molecole). Una tale ipotesi porta facilmente a conclusioni assurde.

L'idea viene elaborata da Gouy e Siedentopf, fino ad arrivare alla teoria quantitativa di Einstein (1905).

La spiegazione del moto browniano attraverso l'agitazione molecolare tuttavia, anche dopo Einstein, è ancora un'ipotesi, tutt'altro che sicura. La teoria molecolare stessa era rifiutata da molti scienziati di spicco, quali Mach e Ostwald.

Come se non bastasse una tale natura del moto browniano fornisce un esempio di moto privo di origini esterne, che si origina dal calore di un ambiente in equilibrio termico. In altre parole viola, a scale microscopiche, l'enunciato di Carnot del secondo principio della termidinamica.

La posta in gioco nella verifica sperimentale delle previsioni teoriche di Einstein del moto browniano è alta in termini fisici: la natura atomica della materia e la natura probabilistica delle leggi della termodinamica.

Il merito di tale verifica sperimentale è di Jean-Baptiste Perrin, che per questa ragione viene insignito del Nobel nel 1926.

Perrin confermò le previsioni di Einstein osservando con un microscopio a camera lucida gli spostamenti di circa 200 sferette identiche (ottenute con un procedimento estremamente laborioso). Misurò la relazione fra spostamento quadratico medio e tempo in liquidi con diversa viscosità e a diverse temperature, ricavando con buona approssimazione il numero di Avogadro.

2 La Teoria di Einstein

La teoria di Einstein si sviluppa a partire dalla sua tesi di dottorato, discussa il 30 Aprile 1905, in cui presenta un metodo per la determinazione della dimensione molecolari e del numero di Avogadro dal coefficiente di viscosità di soluzioni zuccherine.

Undici giorni dopo la rivista Annalen der Physik pubblica un articolo intitolato: Die von der Molekularkinetischen Theorie der Wärme gefordete Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, in cui Einstein estende i ragionamenti fatti per le molecole di zucchero al caso di particelle microscopiche. Di fatto propone una teoria quantitativa del moto browniano.

Per prima cosa Einstein ricava una relazione [2] tra N_A , il numero di Avogadro, e a, il raggio di una particella sferica in sospensione. Tale relazione viene ottenuta con un ingegnoso metodo presentato per esteso nell'articolo sul moto browniano.

Ai tempi era ben nota la formula di Stokes per la resistenza di un fluido viscoso al moto di una sfera:

$$K = 6\pi \eta a v \tag{1}$$

Inoltre, estendendo la legge della pressione osmotica di van't Hoff per le soluzioni al caso di particelle sferiche in sospensione, si può affermare che le particelle diffondono nel liquido dalle regioni ad alta concentrazione a quelle a bassa concentrazione per effetto della pressione osmotica.

Indicando con K la forza agente sulle sferette dovuta al gradiente di concentrazione, Einstein arriva alla relazione tra la forza per unità di volume e la pressione osmotica:

$$K\frac{\rho N_A}{m} = \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{RT}{m} \frac{\partial \rho}{\partial x} \tag{2}$$

L'intuizione di Einstein consiste nell'eguagliare la pressione osmotica con resistenza del solvente al movimento delle sferette , in condizioni di equilibrio dinamico. Così facendo si potrebbe già arrivare ad una relazione tra grandezze note o misurabili sperimentalmente:

$$6\pi \eta a v \rho = \frac{RT}{N_A} \frac{\partial \rho}{\partial x} \tag{3}$$

Tuttavia non è questa la relazione che viene presentata per essere sottoposta a verifica sperimentale.

Ricavando da (1) la velocità e moltiplicandola per la concentrazione si ottiene il numero di particelle che attraversano l'area unitaria per unità di tempo (per semplicità in una dimensione). Questo numero all'equilibrio è uguagliato a quello ottenuto dalla definizione convenzionale di velocità di diffusione: $(DN_A/m)\partial\rho/\partial x = particelle/cm^2s$, con D coefficiente di diffusione.

Utilizzando la (2) si ottiene:

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi \eta a} \tag{4}$$

La precedente equazione ha il pregio di avere eliminato la forza K dall'espressione.

La (4) costituisce una relazione tra N_A e a espressa attraverso grandezze misurabili. Ricapitolando, la sua deduzione si basa su:

- l'applicabilità delle leggi di van't Hoff
- la validità della legge di Stokes
- l'equazione di diffusione (in x):

$$D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial n}{\partial t},\tag{5}$$

con n(x,t) densità di particelle attorno ad x al tempo t.

Applicando quanto trovato al caso del moto browniano si scrive una soluzione generale all'equazione (5), prendendo al tempo t=0 tutte le particelle in x=0:

$$n(x,t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} exp(\frac{-x^2}{4Dt}) \qquad \text{con} \quad n = \int n(x)dx \tag{6}$$

Pertanto lo spostamento quadratico medio dall'origine è dato da:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{n} \int x^2 n(x, t) dx = 2Dt.$$
 (7)

Inserendo l'eq. (4):

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi N_A a \eta} t \tag{8}$$

Questa equazione è l'equazione fondamentale di Einstein per il moto Browniano: $< x^2 >, \eta, t$ sono misurabili e quindi si può ricavare N_A .

Einstein stesso puntualizza che, poichè le particelle sono indipendenti, n(x,t)dx rappresenta il numero di particelle spostate di un tratto compreso tra x e x+dx in un tempo t, senza bisogno che si trovino tutte in x=0 a t=0. In altre parole la x non è una vera coordinata, ma rappresenta lo spostamento di ogni particella rispetto alla sua posizione a t=0

3 L'esperimento di Perrin

La verifica della relazione di Einstein si basa sulla misura della distanza (media) percorsa da una particella in un certo lasso di tempo. Tale rapporto si prevede essere costante e contiene il numero di Avogadro.

La prima conferma proveniente dalla misura degli spostamenti venne data da Perrin nel 1908.

Una parte molto laboriosa dell'esperimento fu la preparazione di una buona emulsione. Le particelle in sospensione dovevano essere delle sfere di raggio noto con buona precisione e uguale per tutte le particelle.

Dopo numerosi tentativi fallimentari Perrin scoprì che un materiale noto come gommagutta, trattato con alcol e diluito, permette di ottenere delle "sferule" adatte allo scopo.

Un lungo processo di centrifugazione permise di dividere le particelle in base alla grandezza, ottenendo un insiseme di sferule dello stesso raggio. Per dare un'idea dello sforzo fatto Perrin riporta che da 1 kg di gommagutta ci vollero alcuni mesi per ottenere qualche decigrammo di granelli il cui diametro fosse sensibilmente uguale a quello desiderato.

Altrettanto poco banale risultò la determinazione del raggio e della densità dei granuli, realizzata seguendo diversi metodi indipendenti, più o meno diretti, per verificare l'attendibilità dei risultati ottenuti.

Perrin eseguì diverse serie di misurazioni, cambiando il più possibile le condizioni dell'esperimento (dimensioni dei granelli, viscosità, temperatura, ecc.).

I granelli venivano controllati in una camera chiara, con il microscopio tenuto verticale per seguire gli spostamenti orizzontali. La sospensione, molto diluita, venne ingrandita fino ad avere una campo visivo che contenesse al massimo cinque o sei granuli, seguendo lo spostamento di uno di questi per un tempo determinato. Una difficoltà pratica consisteva anche solo nel non perdere di vista il granello.

I dati riportati si basano su controlli generalmente fatti ad intervalli di 30 secondi.

I risultati trovati da Perrein fornirono dei valori del numero di Avogadro molto vicini a quella che oggi conosciamo come realtà, e in ottimo accordo le stime fatte di N_A da altri esperimenti dell'epoca (alcuni dei quali eseguiti dallo stesso Perrin).

4 Conclusioni

La conferma sperimentale data da Perrin alla teoria di Einstein per il moto browniano assume un ruolo fondamentale per la fisica contemporanea, sotto diversi punti di vista.

Il moto browniano fornisce per la prima volta un fondamento sperimentale al lavoro svolto da Maxwell, Gibbs e Boltzmann. Con le loro teorie questi scienziati avevano definito una scala del microscopico e del macroscopico, togliendo al secondo principio della termodinamica il carattere assoluto che aveva avuto fino a quel momento, riformulandolo in termini di probabilità massima secondo la meccanica statistica.

Soprattutto, tema centrale di questo elaborato, la verifica delle leggi sul moto browniano (insieme ad altri esperimenti quali quelli sull'elettrone) sanciscono definitivamente l'accettazione della teoria atomica da parte della comunità scientifica.

La chiarezza con cui, semplicemente seguendo con carta e matita gli spostamente di una sferetta visibile al microscopio, era possibile determinare una grandezze intrinsecamente atomistica come il numero di Avogadro spinse un accanito oppositore della teoria atomica quale Ostwald a scrivere, nel 1908, che questi risultati " autorizzano anche lo scienziato più cauto a parlare di prova sperimentale della costituzione atomistica della materia" [2].

A Perrin venne assegnato il Nobel nel 1926 per i suoi lavori sul moto browniano. Usando le sue parole: "La teoria atomica ha trionfato. Ancora poco tempo fa assai numerosi, i suoi avversari, alfine conquistati, rinunciano uno dopo l'altro a sfide che furono a lungo legittime e senz'altro utili" [1].

Riferimenti bibliografici

- [1] J. Perrin, Gli Atomi, Editori Riuniti 1981.
- [2] A. Pais, Einstein. "Sottile è il Signore..." La scienza e la vita di Albert Einstein, Bollati Boringhieri 1982.