Une mesure du nombre d'Avogadro par Jean Perrin

Jean Perrin naît en 1870 à Lille et meurt en 1942 à New-York. Après de brillantes études, devenu chercheur, il s'intéresse à de nombreux sujets : rayons cathodiques, modèle planétaire de l'atome, rayons X, … Il reçoit le prix Nobel de Physique en 1926. Il crée le Palais de la Découverte en 1936, est le premier directeur du CNRS en 1939.

A la fin du 19e siècle et au début du 20e l'existence des atomes n'étaient pas universellement admise. Dans *Les atomes*[1] Jean Perrin retrace l'histoire de l'hypothèse atomique. Ses travaux ont permis de la faire triompher en dépit des réticences de certains de ses contemporains.

En particulier pour étayer l'hypothèse atomique il s'attache à mesurer le nombre d'Avogadro par différentes méthodes. La convergence des résultats est une preuve indirecte mais incontournable[2] de l'existence des atomes.

Pour une de ces mesures, Jean Perrin a eu l'idée de réaliser une « atmosphère » isotherme à l'aide d'une suspension de sphérules[3] (toutes petites sphères) de gomme-gutte (caoutchouc végétal) dans de l'eau. La masse des grains utilisés entraîne que la hauteur caractéristique[4] est de l'ordre du centième de millimètre. Une goutte de la suspension est donc placée dans une cuve plate profonde d'un dixième de millimètre et observée au microscope.

« On constate que la répartition des grains, à peu près uniforme après l'agitation qui accompagne forcément la mise en place, cesse rapidement de l'être, que les couches inférieures deviennent plus riches en grains que les couches supérieures, mais que cet enrichissement se ralentit sans cesse, et que l'aspect de l'émulsion finit par ne plus changer. Il se réalise bien un état de régime permanent dans lequel la concentration décroît avec la hauteur. »[5]

Jean Perrin fait ensuite des mesures des concentrations de grains à différents niveaux pour vérifier que la loi statistique de l'atmosphère isotherme s'applique. « L'objectif employé, de très fort grossissement, a une faible profondeur de champ et on ne voit nettement, à un même instant, que les grains d'une tranche horizontale très mince dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre. Si l'on élève ou abaisse le microscope on voit les grains d'une autre tranche. »[6]

Données :
Rayon d'une sphérule $r = 0{,}212$ μm ;
Masse volumique de la gomme-gutte $\mu = 1{,}194$ g.cm^{-3} à $T = 293$ K ;
Masse volumique de l'eau $\mu_e = 1{,}003$ g.cm^{-3} à $T = 293$ K.
Température $T = 293$ K.
Constante des gaz parfaits $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

[1] *Les atomes*, Jean Perrin, Champs, Flammarion, 1913 réédité en 1991.

[2] J'emprunte cet adjectif à Pierre-Gilles de Gennes dans son avant-propos à la réédition du livre de Jean Perrin.

[3] Jean Perrin utilise aussi le mot émulsion pour désigner cette « atmosphère » et le mot grain pour une sphérule.

[4] Voir chapitre VII Les gaz, partie E, § B.3.d.

[5] Extrait de *Les atomes*.

[6] Extrait de *Les atomes*.

a. En tenant compte du poids d'une sphérule et de la poussée d'Archimède qu'elle subit de la part de l'eau, exprimer son énergie potentielle en fonction de l'altitude z de la sphérule dans la suspension au-dessus du fond de la cuve.
b. Soit dN le nombre de sphérules en suspension dans un volume dV de hauteur dz et de section S. En appliquant la loi statistique de Maxwell-Boltzmann, en déduire l'expression de dN/dV en fonction de R, T, r, μ, μ_e, g et z et de la constante de proportionnalité de la loi statistique de Maxwell-Boltzmann.
c. Mettre cette expression sous la forme dN/dV = constante.exp($-z/H$). Exprimer la hauteur caractéristique H. La calculer en utilisant la valeur actuelle du nombre d'Avogadro.
d. A un niveau choisi comme origine $z_0 = 0$, Jean Perrin a compté 100 sphérules ; à l'altitude $z_1 = 90$ µm, il en a compté 17. Déduire de ces mesures une valeur approchée du nombre d'Avogadro.

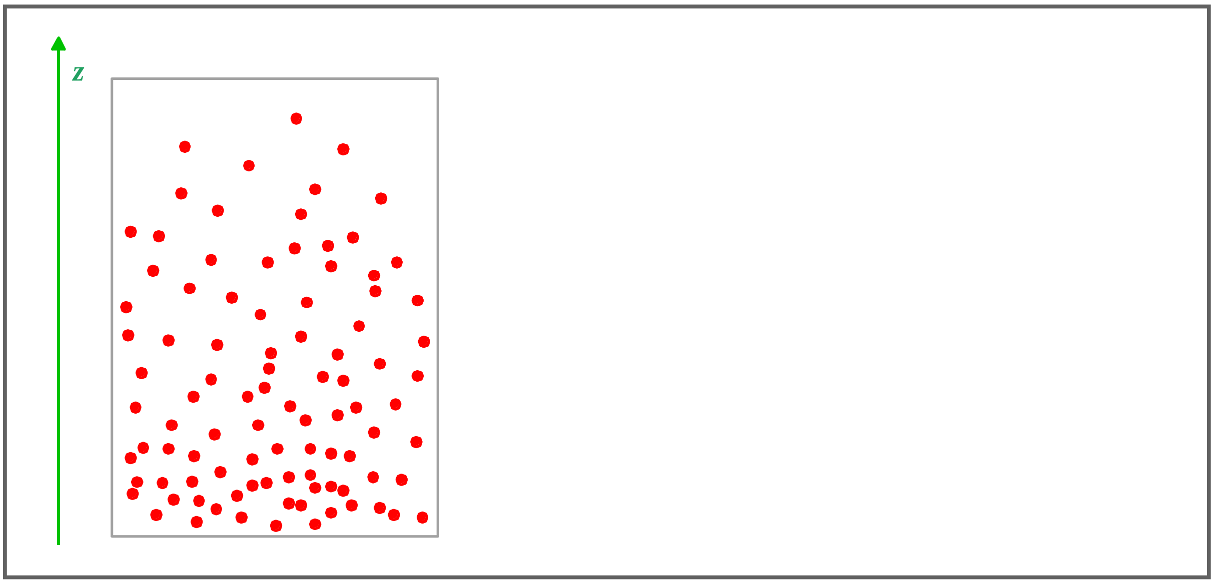

Figure 1 : Une idée de l'atmosphère de sphérules en suspension dans l'eau

La loi statistique de Maxwell-Boltzmann fait intervenir l'énergie des sphérules. Celle-ci est l'énergie potentielle due à deux forces, le poids et la poussée d'Archimède.

Une sphérule de gomme-gutte a pour poids :

$$\vec{P} = m\vec{g} = \mu V \vec{g} = \mu \frac{4}{3}\pi r^3 \vec{g}$$

Elle est soumise à la poussée d'Archimède :

$$\vec{F_A} = -\mu_e V \vec{g} = -\mu_e \frac{4}{3}\pi r^3 \vec{g}$$

Le poids apparent de la sphérule est la somme de ces forces subies par la sphérule :

$$\overrightarrow{P_{apparent}} = \vec{P} + \vec{F_A} = (\mu - \mu_e) V \vec{g} = (\mu - \mu_e)\frac{4}{3}\pi r^3 \vec{g}$$

L'énergie potentielle de la sphérule s'écrit donc en posant $E_{\text{p, sphérule}}(z=0) = 0$:

$$E_{p,\text{sphérule}}(z) = (\mu - \mu_e)Vgz = (\mu - \mu_e)\frac{4}{3}\pi r^3 gz$$

Et l'énergie potentielle d'une mole de sphérules :

$$E_p(z) = N_A E_{p,\text{sphérule}} = N_A(\mu - \mu_e)Vgz = N_A(\mu - \mu_e)\frac{4}{3}\pi r^3 gz$$

La statistique de Maxwell-Boltzmann donne la probabilité pour une sphérule de se trouver entre les altitudes z et $z + dz$:

$$dP(z) = \frac{dN(z)}{N} = A\exp\left(-\frac{N_A E_p(z)}{RT}\right)dz$$

La densité particulaire s'en déduit :

$$\frac{dN(z)}{dV} = \frac{dN(z)}{Sdz}$$

$$\frac{dN(z)}{dV} = \frac{NA}{S}\exp\left(-\frac{N_A E_p(z)}{RT}\right) = \frac{NA}{S}\exp\left(-\frac{N_A(\mu - \mu_e)Vgz}{RT}\right)$$

La hauteur caractéristique de cette décroissance exponentielle s'écrit :

$$H = \frac{RT}{N_A(\mu - \mu_e)Vg} = \frac{3RT}{N_A(\mu - \mu_e)4\pi r^3 g}$$

Nous pouvons la calculer en prenant la valeur connue du nombre d'Avogadro car seul l'ordre de grandeur nous intéresse. Cette valeur justifie la distance entre les niveaux où Jean Perrin a observé et décompté les sphérules.

$$H \simeq \frac{3.8,314.293}{6.10^{23}(1194 - 1003)4\pi\left(0,212.10^{-6}\right)^3.9,81}\ \text{m}$$

$$H \simeq 54\ \mu\text{m}$$

Jean Perrin a compté 100 sphérules dans une mince couche au niveau $z_0 = 0$, donc :

$$\frac{dN(0)}{dV} = \frac{NA}{S} \simeq 100$$

Et il en a compté 17 dans une mince couche au niveau $z_1 = 90$ µm, donc :

$$\frac{dN(z_1)}{dV} = \frac{NA}{S}\exp\left(-\frac{N_A(\mu - \mu_e)Vgz_1}{RT}\right) \simeq 17$$

En combinant ces deux résultats :

$$\exp\left(-\frac{N_A\left(\mu-\mu_e\right)Vgz_1}{RT}\right)\simeq\frac{17}{100}$$

$$-\frac{N_A\left(\mu-\mu_e\right)Vgz_1}{RT}\simeq\ln\frac{17}{100}$$

$$N_A\simeq\frac{RT}{\left(\mu-\mu_e\right)Vgz_1}\ln\frac{100}{17}\simeq\frac{3RT}{\left(\mu-\mu_e\right)4\pi r^3gz_1}\ln\frac{100}{17}$$

$$N_A\simeq\frac{3.8,314.293}{\left(1194-1003\right)4.\pi.\left(0,212.10^{-6}\right)^3.9,81.90.10^{-6}}\ln\frac{100}{17}\quad \mathrm{mol}^{-1}$$

$$N_A\simeq 6,4.10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$$

Cette valeur est un peu élevée mais quand même très proche de la valeur actuellement mesurée :

$$N_A\simeq 6{,}022\ 141\ 79\ 10^{23}\ \mathrm{mol}^{-1}$$