

AVOGADROVA KONSTANTA: 201 LET POČÍTÁNÍ MOLEKUL

PETR SLAVÍČEK

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technická v Praze, Technická 6, 166 28 Praha 6
Petr.Slavicek@vscht.cz

Došlo 29.6.12, přijato 21.8.2012.

Klíčová slova: Avogadrova konstanta, látkové množství, XRCO, historie chemie, SI soustava jednotek

Obsah

1. Úvod
2. Avogadrova konstanta, Avogadrovo číslo a látkové množství
3. 201 let počítání a měření molekul
4. Avogadrova konstanta a metrologie
5. Velmi přesná měření Avogadrovy konstanty
6. Závěr

1. Úvod

Název tohoto textu navozuje dojem, že již dvě stě let jsme (jako lidstvo) schopni počítat molekuly, a že stejnou dobu je tady s námi Avogadrova konstanta. Ani jedno z toho není pravda. Ke spočítání počtu molekul v nějakém materiálu došlo až v roce 1865 a pojem Avogadrovy konstanty zavedl Jean-Baptista Perrin dokonce teprve v roce 1908 (cit.¹). Přesto je publikace Avogadrovy hypotézy v roce 1811 vhodnou zámkou připomenout si historický i současný význam Avogadrovy konstanty.

Avogadrova konstanta představuje spojnici mezi mikrosvětlem, tedy světem atomů a molekul a makrosvětlem, tedy světem rozměrů a škál uchopitelných běžnými smysly. Řadí se k fundamentálním fyzikálním konstantám, přičemž chemikovi je z nich nejspíše nejdražší. V tomto textu si kladu několik cílů: 1. Připomenout významné výročí. 2. Stručně shrnout historii počítání molekul v 19. a 20. století. 3. Pojednat o velmi přesných měřeních Avogadrovy konstanty ve století 21., zejména v souvislosti s navrhovanými změnami SI soustavy jednotek.

2. Avogadrova konstanta, Avogadrovo číslo a látkové množství

Nejnovější doporučení The Committee on Data for Science and Technology (CODATA) z roku 2010 (cit.²)

stanovuje hodnotu Avogadrovy konstanty na

$$N_{\text{av}} = 6.022\,141\,29(27) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

s relativní chybou $u_r = 4,4 \cdot 10^{-8}$. Avogadrova konstanta je definována pomocí základní jednotky SI, látkového množství n , jako počet částic (atomů, molekul, iontů, ...), které jsou obsaženy v jednom molu čisté látky, jde tedy o podíl počtu částic N a látkového množství n :

$$N_{\text{av}} = \frac{N}{n} \quad (1)$$

Připomeňme, že v systému SI má jeden mol izotopu uhlíku ^{12}C v základním stavu hmotnost přesně 12 gramů a Avogadrova konstanta tak můžeme přímo měřit pomocí rovnice

$$M(^{12}\text{C}) = N_{\text{av}} m(^{12}\text{C}) \quad (2)$$

kde $M(^{12}\text{C})$ je přesně daná molární hmotnost uhlíku, 12 g mol⁻¹ a $m(^{12}\text{C})$ je (měřená) atomová hmotnost ^{12}C . Po vydělení číslem 12 tak na Avogadrova konstantu můžeme nahlížet jako na konstantu úměrnosti mezi gramem a atomovou hmotnostní jednotkou m_u (hmotnost jedné dvanáctiny atomu ^{12}C v klidu v jeho základním stavu).³

Jednotkou N_{av} je mol⁻¹. Striktně vzato, měli bychom Avogadrova konstantu rozlišovat od Avogadrova čísla⁴, které bylo Perrinem definováno jako počet molekul v jedné gram-molekule kyslíku, tj. přesně ve 32 gramech kyslíku (později jako počet atomů ve 12 gramech ^{12}C). Avogadrovo číslo je bezrozměrné (udává počet molekul podobně jako třeba slovo „tucet“) a má numericky stejnou hodnotu jako Avogadrova konstanta vyjádřená v základních jednotkách SI.

Avogadrova konstanta v průběhu času měnila svou hodnotu. Důvod byl dvojitý. Předně se její hodnota zpřesňovala díky stále kvalitnějším a přesnějším měřením. Druhý důvod je prozaičtější, hodnota Avogadrovy konstanty se měnila i se změnou standardu atomové hmotnostní jednotky⁵. V roce 1960 došlo k přechodu od škály založené na hmotnosti kyslíku 16 (bez ohledu na izotopové složení) na dnešní uhlíkovou škálu s $A_r(^{12}\text{C}) = 12$, což vedlo i ke změně hodnoty Avogadrovy konstanty. Vývoj měřených hodnot Avogadrovy konstanty v čase je shrnut v tab. I.

3. 201 let počítání a měření molekul

Atomová hypotéza byla v lidském myšlení latentně přítomná od dob starých Řeků. Řada prominentních přírodovědců, kupříkladu Isaac Newton či chorvatský jezuita Rudjer Bošković⁸ přemýšlela v termínech atomů. Teprve s Johnem Daltonem se ovšem atomům přisoudily kvalita-

Tabulka I

Časový vývoj hodnot Avogadrovy konsanty. Rozsáhlejší tabulku hodnot u měření před rokem 2001 lze nalézt v cit.⁶. V české literatuře lze detailnější poučení o metodách stanovení Avogadrovy konstanty nalézt v cit.⁷

Rok	Autor	N_{av} [mol ⁻¹]	Metoda
1865	Loschmidt	$4,1 \cdot 10^{22}$	kinetická teorie plynů, měření viskozity
1873	Maxwell	$4,2 \cdot 10^{23}$	kinetická teorie plynů
1890	Röntgen	$7 \cdot 10^{23}$	povrchové filmy
1890	Rayleigh	$6,08 \cdot 10^{23}$	povrchové filmy
1901	Max Planck	$6,16 \cdot 10^{23}$	záření černého tělesa, R/k_B
1908	Perrin	$7,15 \cdot 10^{23}$	difúze brownovských částic
1908	Perrin	$7,05 \cdot 10^{23}$	sedimentace brownovských částic
1909	Rutherford, Boltwood	$6,1 \cdot 10^{23}$	alfa rozpad, měření objemu helia
1917	Milliken	$6,064 \cdot 10^{23}$	měření náboje elektronu, F/e
1924	Nouy	$6,004 \cdot 10^{23}$	povrchové filmy
1929	Birge	$6,0644 \cdot 10^{23}$	RTG difrakce
1931	Bearden	$6,019 \cdot 10^{23}$	RTG difrakce
1941	Birge	$6,02283 \cdot 10^{23}$	RTG difrakce
1965	Bearden	$6,022088 \cdot 10^{23}$	XRCD
1974	Deslattes	$6,0220943 \cdot 10^{23}$	XRCD
1987	Deslattes	$6,022134 \cdot 10^{23}$	XRCD
2001	Bièvre	$6,0221339 \cdot 10^{23}$	XRCD
2007	NIST, Steiner	$6,022\ 139\ 78 \cdot 10^{23}$	měření h
2011	Projekt Avogadro, Andreas	$6,02214078 \cdot 10^{23}$	XRCD
2012	NPL, Robinson	$6,022\ 139\ 78 \cdot 10^{23}$	měření h
2011	METAS, Eichenberger	$6,02214172 \cdot 10^{23}$	měření h
2012	NRC, Steele	$6,02214033 \cdot 10^{23}$	měření h
2012	NRC, Steele	$6,02214033 \cdot 10^{23}$	korigovaná XRCD

tivní vlastnosti, konkrétně hmotnosti⁹. Krátce po publikaci Daltonovy knihy „The New System of Chemistry“ přišel Gay-Lussac s experimenty ukazujícími, že plyny se slučují v poměrech celých kladných čísel. Práce Daltonovy a Gay-Lussacovy dal dohromady italský právník zběhlý k přírodním vědám (dnes býváme svědky pohybu spíše opačného) Amadeo Avogadro. Ten ve své práci „*Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons*“ („Esej o stanovení relativních hmotností elementárních molekul a poměrů, ve kterých se slučují“; všimněme si, že ač Ital, píše Avogadro francouzsky, v tomto kontextu připomeňme, že v roce 1811 byla Itálie okupována Napoleonem Bonapartem) dospěl k závěru, že ve stejných objemech různých plynů se nachází stejný počet atomů. Dále spekoval, že vodík se vyskytuje vázaný ve formě molekul H₂, kyslík jako O₂ atd. Avogadro byl také první, kdo důsledně rozlišoval pojmy atom a molekula. Jeho práce neměla velkou odezvu, mimo jiné proto, že ji autoritativně odmítl John Dalton. Důsledkem „přeslechnutí“ Avogadrovy hypotézy byl potom velký nepořádek v organické chemii

způsobený nesprávně nastavenou hodnotou molární hmotnosti vodíku. Avogadrovu práci vytáhl ze záhrobní jeho rodák Stanislao Cannizzaro, který v roce 1858, dva roky po Avogadrově smrti, publikoval konzistentní soustavu atomových vah založenou na jeho myšlenkách.

Kdo tedy první odhadnul hodnotu Avogadrovy konstanty? Striktně vzato to byl až Jean Perrin, který pojem Avogadrova konstanta zavedl. Nicméně první úspěšný sčítáč molekul byl česko-rakouský fyzik Josef Loschmidt^{10,11}. Josef Loschmidt je rodákem z Počern (Putschirn) u Karlových Varů v západních Čechách. Vyrostal v zemědělské rodině a sejetí s rodnou hroudou v něm zanechalo hluboké stopy, konkrétně silnou nenávisť k jakékoliv rolnické činnosti. Nehodil se tedy než na studia, která si odbyl v Praze a později ve Vídni. Začal pracovat jako (řečeno dnešními slovy) chemický technolog. Technicky byly jeho projekty úspěšné, finančně už méně. Loschmidt se vrací bez peněz do Vídne, kde nejdříve pracuje jako domovník, pak jako učitel až se nakonec stává univerzitním profesorem. Řada jeho prací byla zcela přelomových, jak o tom bylo referováno mimo jiné v tomto časopise¹². Stanovení počtu molekul v 1 ml plynu za stan-

dardních termodynamických podmínek (Loschmidtova čísla) k těmto přelomovým pracím patří. V roce 1865 publikoval práci „*Zur Grösse der Luftmoleküle*“ (O velikosti molekul vzduchu). Jak vyplývá z názvu, Loschmidtovi šlo především o odhad velikosti molekuly, Avogadrova konstanta (přesněji Loschmidtovo číslo) bylo pouze vedlejším produktem. Loschmidt vyšel z právě dotvářené kinetické teorie plynů, v rámci které se dá vyjádřit měřitelná veličina – viskozita – pomocí střední volné dráhy molekuly. Ve výrazu pro střední volnou dráhu se objevuje průměr molekuly a Avogadrova konstanta (či Loschmidtovo číslo). To jsou pořád dvě neznámé. Loschmidt proto dodal ještě další rovnici. Předpokládal, že v kapalině jsou molekuly těsně nahloučené u sebe a jejich objem pak vyjádřil opět pomocí poloměru molekuly a Loschmidtova čísla. V roce 1865 byl jediný plyn, pro který byla změřena viskozita, vzduch. Ten ale v tu chvíli nebyl ještě zkapalněn. Loschmidt proto jeho molární objem odhadl pomocí kombinačních pravidel vytvořených Hermannem Koppem. Loschmidtovy výpočty (plně chyb) vedly k Loschmidtovu číslu $8,6 \cdot 10^{17}$ částic v 1 cm^3 za STP, při opravě všech chyb¹³ pak k hodnotě $1,8 \cdot 10^{18}$ částic v 1 cm^3 za STP. Z toho vyplývá hodnota $N_{\text{av}} = 4,1 \cdot 10^{22} \text{ mol}^{-1}$. Loschmidtův postup později zopakoval spolu s alternativním odhadem molekulárního poloměru lord Kelvin v roce 1870 a s použitím své kinetické teorie difúze James Clerk Maxwell v roce 1873 ($N_{\text{av}} = 4,2 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), což je již dosti blízko moderním hodnotám.

Rozměr molekuly a Avogadrova konstanta jsou spolu intimně spojeny. První odhad molekulárních rozměrů ovšem neučinil Loschmidt, ale už několik desetiletí před ním Thomas Young. Na základě analýzy povrchového napětí dospěl k poloměru molekuly vody v rozmezí $1,25 \cdot 10^{-9} - 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ (cit.^{6,14-17}). Ještě dříve ovšem mohl rozměr charakteristický pro svět molekul získat už Benjamin Franklin, známý nám především jako vynálezce bleskosvodu. Franklina zaujal fenomén utišování vln pomocí rozlitého oleje (o tomto jevu je možné se dočíst již v Plinioví starším nebo kupříkladu ve Verneově Patnáctiletém kapitánovi). V roce 1762 dělal pokusy na jezírku Clapham Pond a zjistil, že jedna lžička oleje (asi 2 ml) utiší vlny (a tedy se rozleje) na polovině akru rybníčku¹⁸. Z těchto údajů snadno dopočítáme (což Franklin nikdy neudělal), že vrstvička oleje má tloušťku asi tak 1 nm. Což je docela dobrý odhad molekulárních rozměrů. Monomolekulární filmy studovali v roce 1890 také Röntgen a Rayleigh, kteří dospěli k rozměrům molekuly mezi 0,6 až 1 nm, což vedlo k odhadům Avogadrovy konstanty 6 až $7 \cdot 10^{23}$ částic v jednom molu. Metodu povrchových filmů vylepšil ve dvacátých letech DuNouy, který dospěl k hodnotě $N_{\text{av}} = 6,003 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Docela přesný odhad vlastního objemu molekuly je možné získat z van der Waalsovy rovnice. Parametr b v této rovnici má dle van der Waalse význam čtyřnásobku vlastního objemu molekuly. Jean Perrin použil tento odhad spolu s Loschmidtovým postupem a získal hodnotu Avogadrovy konstanty $N_{\text{av}} = 6,25 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, tedy podivuhodně dobrý soulad se současnými hodnotami.

Další vývoj spojený s měřením Avogadrovy konstanty je spojen se studiem Brownova pohybu a se jmény již zmíněného Jeana Baptista Perrina a Alberta Einsteina^{6,19}. Perrin vydal v roce 1910 knihu „*Brownian movement and molecular reality*“ (Brownův pohyb a realita molekul)²⁰, ve které podává odhad Avogadrovy konstanty několika způsoby, přičemž různými přístupy dochází k hodnotám velmi podobným. Tato kniha dokázala přesvědčit leckterého zatvrzelého odpůrce atomové teorie (kupříkladu Wilhelma Ostwalda²¹), že na celé té věci s atomy musí přece jenom něco být. Našeho Alexandra Sommera-Bařka ovšem nikoliv²². Perrinova měření Avogadrovy konstanty vedla až k udělení Nobelovy ceny za fyziku v roce 1926. Brownovské částice představují objekty makrosvětla a dají se proto přímo pozorovat, jejich pohyb je ale vyvolán účinkem objektů molekulárních. Avogadrova konstanta se dá nezávisle odvodit ze dvou jevů: rozdělení brownovských částic v gravitačním poli (Perrin, $N_{\text{av}} = 7,05 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) a z pozorování difúze (Perrin, $N_{\text{av}} = 7,15 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Podotkneme, že různé experimenty vedly k hodnotám mezi $6-7 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Práce založené na sedimentaci koloidních částic vedly nakonec až k hodnotě okolo $N_{\text{av}} = 6,03 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (cit.⁶).

Další odhad Avogadrovy konstanty byl založen na měření náboje elektronu. Millikan v roce 1917 změřil náboj elektronu ve slavném experimentu s olejovou kapičkou a tato hodnota spolu s relativně přesně známou hodnotou Faradayovy konstanty ($F = N_{\text{av}} \cdot e$) vedla k $N_{\text{av}} = 6,64 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Další odhady lze získat ze stanovení Boltzmannovy konstanty k_B pomocí měření záření černého tělesa a ze známé hodnoty univerzální plynové konstanty $R = N_{\text{av}} \cdot k_B$ (Planck, 1901, $N_{\text{av}} = 6,16 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) či měření objemu helia vzniklého při alfa rozpadu (Rutherford, 1909, $N_{\text{av}} = 6,16 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

4. Avogadrova konstanta a metrologie

Přesnost Avogadrovy konstanty dosažená na začátku 20. století se chemikovi může jevit zcela dostačující. Avogadrova konstanta ale zajímá i fyziky a metrologii^{23,24}. A právě kvůli nim je důležité znát Avogadrova konstantu co možná nejpřesněji.

V posledních letech se objevují reformní návrhy na modifikaci stávající soustavy jednotek SI. Nejpravděpodobnější se jeví změna u jednotky hmotnosti, kilogramu^{25,26}. Kilogram je poslední základní jednotka, která je založena na materiálovém standardu. Tím je 123 let starý vzorek slitiny iridia a platiny uložený v *Bureau International des Poids et Mesures* (BIMP – Mezinárodní úřad pro míry a váhy) v Sèvres u Paříže. Existuje ovšem podezření, že absolutní hmotnost tohoto vzorku driftuje; z rozptylu hodnot mezi různými kopiemi kilogramu se dá odhadnout, že od roku 1889 se hmotnost standardu nejspíše změnila o asi 50 μg , tj. v relativní míře $5 \cdot 10^{-8}$ (cit.²⁷). Hmotnost se mění jednak vlivem tvorby povrchových sloučenin a také při omývání standardu. Podotkneme, že definice kilogramu

mu ovlivňuje další tři základní jednotky: mol, ampér a kandela.

Lákavou možností je definovat hmotnost pomocí přesného ukotvení některé ze základních fyzikálních konstant, které lze změřit s dostatečnou přesností. Podobně byl již dříve předefinován metr pomocí pevně definované rychlosti světla, čímž se odstranily potíže s materiálovým standardem pro tuto jednotku. Existují v zásadě dvě možnosti: (i) založit definici hmotnosti na přesně dané Planckově konstantě nebo (ii) vyjít z přesně dané Avogadrovy konstanty. Planckova konstanta se dá velmi přesně měřit pomocí tzv. Wattových vah, Avogadrova konstanta pak pomocí metody XRCD (viz níže). V rámci nově navrženého schématu by se pak tyto experimenty neúčily k měření Planckovy či Avogadrovy konstanty, nýbrž by sloužily k měření hmotnosti. V tuto chvíli vše nasvědčuje tomu, že příští definice kilogramu bude založena na přesně dané Planckově konstantě. I pak ale bude měření Avogadrovy konstanty hrát zásadní roli jako praktická realizace kilogramu. Panuje všeobecná shoda, že ke změně definice kilogramu by mohlo dojít, pokud bude relativní chyba měřené základní fyzikální konstanty menší než $2 \cdot 10^{-8}$. Měření Avogadrovy konstanty se této přesnosti pomalu blíží.

Podotkneme ještě, že existují i radikálnější návrhy na změnu soustavy SI (cit.^{28,29}), podle kterých by se redefinovaly celkem čtyři základní jednotky, kilogram, ampér, kelvin a mol, pomocí přesně ukotvených hodnot Planckovy konstanty, elementárního náboje, Boltzmannovy konstanty a Avogadrovy konstanty. Celá SI soustava by tak byla založena na daných hodnotách základních fyzikálních konstant. Podobné systémy jednotek se koneckonců používají i dnes, například atomové jednotky užívané v kvantové teorii molekul³⁰. Mol by pak byl definován jako určitý počet částic a nikoliv jako chemický ekvivalent, jako je tomu doposud. Nově navrhovaný systém by měl některé výhody. Všechny základní veličiny by byly definovány pomocí základních fyzikálních konstant, dělení na základní a odvozené jednotky by tak přestalo mít smysl. Řada veličin by byla známa s nižší relativní chybou, ale na druhou stranu ovšem některé hodnoty známé doposud přesně by nově byly uváděny s chybou. Z pohledu tohoto článku je zajímavý zejména návrh ukotvení Avogadrovy konstanty pro definici látkového množství^{31,32}. Na rozdíl od redefinice kilogramu se nezdá, že by k takovému kroku vedla praktická potřeba a případná změna byla a jistě ještě bude předmětem vášnivých diskuzí^{4,33,34}.

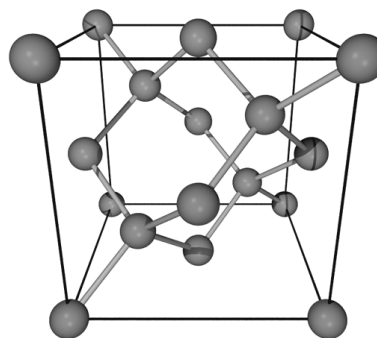
5. Velmi přesná měření Avogadrovy konstanty

Jak tedy změřit Avogadrovu konstantu dostatečně přesně? Základní metodou je přímé stanovení molekulárních parametrů pomocí difrakce rentgenova záření, XRCD (X-ray/crystal density). Princip je jednoduchý. Ze známé hustoty krystalů a hodnoty mřížkového parametru a_0 je možné přímočaře vypočítat Avogadrovu konstantu, pro kubickou mřížku:

$$N_{av} = \frac{nM}{\rho a_0^3} \quad (3)$$

kde n je počet atomů v základní buňce, M je molární hmotnost atomu a ρ je hustota krystalu. Tato metoda byla použita už ve dvacátých letech, nicméně přesnost měření nebyla dech-beroucí. Ze vzorce (3) vidíme, co všechno může ovlivnit přesnost měření. Předně je nutné znát velmi přesně molární hmotnost studovaného krystalu. Ve dvacátých letech se ke stanovení molárních hmotností používaly chemické metody (vzpomeňme na našeho Bohuslava Braunera) a přesnost tak nebyla veliká, později se začalo využívat hmotností atomových jader měřených hmotnostní spektrometrií. K tomu je však třeba znát velmi přesně izotopové složení zkoumaného krystalu. Hustota se měřila hydrostaticky, vážením vzorku ve vodě o dobře známé hustotě. Hlavní problém ale spočíval v nedostatečné charakterizaci vlnové délky použitého rentgenova záření. Průlom v této oblasti nastal v roce 1965 s použitím techniky Röntgenovy interferometrie, která umožňuje přesné měření mřížkových parametrů bez omezení daného nedostatečnou charakterizací Röntgenových čar.

Ani pak ale nejde o jednoduchý úkol. Pro měření Avogadrovy konstanty se typicky používají krystaly křemíku (obr. 1). Křemík je jedním z nejlépe prozkoumaných materiálů (především díky jeho potřebě v polovodičových výrobcích), je možné jej připravit ve vysoce čistém stavu a vytvořit z něj téměř dokonalý monokrystal. V roce 2004 vznikl rozsáhlý mezinárodní projekt, jehož úkolem bylo stanovit metodou XRCD co možná nejpřesnější hodnotu Avogadrovy konstanty^{35,36}. Nejdříve byl v Petrohradě připraven centrifugací SiF_4 izotopicky obohacený a extrémně čistý ^{28}Si . Z něj byl po přeměně na SiH_4 v Nižném Novgorodu napařováním připraven polykrystal, ze kterého v Berlíně vykryštalizovala pětikilogramová koule.



Obr. 1. **Základní buňka křemíku.** V jedné základní buňce o hraně 0,5430996240 nm se nachází 8 atomů křemíku. Zkoumaná křemíková koule (AVO28-S5) měla hmotnost 1000,087560 g a objem 431,059059 cm³, tj. její hustota je 2320,070855 kg m⁻³. Křemík má molární hmotnost 27,97697026 g mol⁻¹, z čehož plyne hodnota $N_{av} = 6,02214091 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹. Hodnota Avogadrovy konstanty pro křemíkovou kouli AVO28-S8 se lišila na osmé platné číslici. Data převzata z cit.³⁸

V Braunschweigu byly stanoveny koncentrace nečistot a koncentrace vakancí byla studována v Halle. Z připraveného křemíku byly vytvořeny dvě téměř dokonalé koule o hmotnosti 1 kg. Jejich hmotnost byla měřena porovnáním se standardem v Sèvres a jinde, mřížkové parametry byly změřeny v Turíně. Bylo třeba pečlivě stanovit objem a molární hmotnost měřeného vzorku. Podotkneme, že poloměr této křemíkové koule musel být stanoven (optickou interferometrií) s nanometrovou přesností³⁷. Tato křemíková koule je údajně nejkulatější objekt na světě. Výsledkem tohoto náročného snažení je hodnota Avogadrovy konstanty $N_{\text{av}} = 6,02214078(18) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ s relativní přesností $3,0 \cdot 10^{-8}$ (cit.^{24,38}).

Srovnatelně přesná metoda stanovení Avogadrovy konstanty je založena na spektroskopických měřeních. Z hodnoty Rydbergovy konstanty R_{∞} a tzv. konstanty jemné struktury α lze získat vztah pro molární Planckovu konstantu $N_{\text{av}}h$:

$$R_{\infty} = \frac{M_p c \alpha^2}{2 \left(\frac{m_p}{m_e} \right) N_{\text{av}} h} \quad (4)$$

kde M_p je molární hmotnost protonu, c je rychlost světla ve vakuu, m_p a m_e jsou hmotnosti protonu a elektronu. Konstanta jemné struktury a hmotnosti jsou měřené veličiny, ovšem chyba měření je velmi malá. Rydbergovu konstantu lze také spektroskopickými měřeními stanovit velmi přesně. Pro molární Planckovu konstantu dostaneme hodnotu $N_{\text{av}}h = 3,990\,312\,7176 \cdot 10^{-10} \text{ J s mol}^{-1}$ (cit.²).

Přesnost Avogadrovy konstanty je tak dána přesností měření Planckovy konstanty. Ta se dá měřit kupříkladu pomocí tzv. wattových vah, které virtuálně porovnávají elektrickou a mechanickou sílu. Vysoce přesná měření Planckovy konstanty probíhají v několika metrologických laboratořích. Získané hodnoty zatím úplně konzistentní nejsou. Například v roce 2007 publikoval americký *National Institute for Standards and Technology* (NIST) data vedoucí k hodnotě $N_{\text{av}} = 6,02214189 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ s relativní přesností $3,6 \cdot 10^{-8}$ (cit.³⁹), švýcarský *Bundesamt für Metrologie* (METAS) uvádí v roce 2011 hodnotu $6,02214172 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ s relativní chybou $2,9 \cdot 10^{-7}$ (cit.⁴⁰), britská *National Physics Laboratory* (NPL) změřila $N_{\text{av}} = 6,02213978 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (cit.⁴¹) a kanadský *National Research Council* (NRC) v roce 2012 pak $N_{\text{av}} = 6,02214033 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ s relativní chybou $6,5 \cdot 10^{-8}$ (cit.⁴²). Poslední hodnota je již konzistentní s měřením Avogadrovy konstanty „chemickou“ cestou, přičemž relativní přesnost obou metod se již blíží požadavku metrologů na redefinování kilogramu. Ukazuje se navíc, že soulad mezi hodnotami získané „chemickým“ způsobem (projekt Avogadro) a „fyzikálním“ způsobem (NRC) může být ještě lepší: určitý problém může být v nesprávně stanoveném izotopickém složení křemíkové koule (a tedy molární hmotnosti). S nově změřenými molárními hmotnostmi je pak hodnota Avogadrovy konstanty získaná metodou XRC ($N_{\text{av}} = 6,02214040 \cdot 10^{23}$) ve velmi dobrém souladu s

posledními hodnotami změřenými „fyzikálním“ způsobem ($6,02214033 \cdot 10^{23}$, NRC) (cit.⁴³).

6. Závěr

Posledních 150 let bylo mimo jiné naplněno čírným počítáním molekul. Tato otázka se stala smysluplnou právě díky formulaci Avogadrovy hypotézy před 201 lety. Sčítání molekul Jeanem Perrinem vedlo k jednoznačnému přijetí atomové hypotézy i v komunitě do té doby poněkud váhajících fyziků. Přesnost měření této fundamentální konstanty přitom v průběhu let dramaticky rostla. Velmi přesná měření Avogadrovy konstanty jsou v dnešní době důležitá zejména v metrologii, neboť je pravděpodobné, že Avogadrova konstanta bude hrát prominentní úlohu při formulaci „nové“ SI soustavy, která bude lépe odpovídat technologiím 21. století. Je důležité si navíc uvědomit, že extrémně přesná měření Avogadrovy konstanty spolu s nezávislými měřeními Planckovy konstanty představuje citlivý test platnosti základních fyzikálních teorií. Pokud ke změně soustavy jednotek SI dojde, bude třeba se přizpůsobit i ve výuce (což se v přírodních vědách čas od času přihodí⁴⁴).

Děkuji p. Janu Kotkovi za vyhotovení obr. 1 a za konzultace vedoucí k vylepšení textu.

LITERATURA

- Jensen W. B.: *J. Chem. Educ.* 84, 223 (2007).
- Mohr P. J., Taylor B. N., Newell D. B.: CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants, preprint, [www: physics.nist.gov/cuu/Constants/Preprints/lisa2010.pdf](http://www.physics.nist.gov/cuu/Constants/Preprints/lisa2010.pdf), (2012).
- Baranski A.: *J. Chem. Educ.* 89, 97 (2012).
- Wheatley N.: *Metrologia* 48, 71 (2011).
- Jensen W. B.: *J. Chem. Educ.* 87, 1302 (2010).
- Becker P.: *Rep. Prog. Phys.* 64, 1945 (2001).
- Brož J., Roskovec V.: *Základní fyzikální konstanty*. SPN, Praha 1988.
- Smolka J.: *Čs. Čas. Fyz.* 61, 362 (2011).
- Cerruti L.: *Metrologia* 31, 159 (1994).
- Kohn M.: *J. Chem. Educ.* 22, 381 (1945).
- Bader A., Parker L.: *Phys. Today* 54, 45 (2001).
- Wiswesser W. J.: *Chem. Listy* 84, 1062 (1990).
- Hawthorn. Rm.: *J. Chem. Educ.* 47, 751 (1970).
- French A. P.: *Am. J. Phys.* 35, 162 (1967).
- Scott G. D., Macdonal. Ig.: *Am. J. Phys.* 33, 163 (1965).
- Mason E. A.: *Am. J. Phys.* 34, 1193 (1966).
- Boyko E. R., Belliveau J. F.: *J. Chem. Educ.* 63, 671 (1986).
- Tanford C.: *Ben Franklin Stilled the Waves*. Oxford University Press, Oxford 2004.
- Newburgh R., Peidle J., Rueckner W.: *Am. J. Phys.* 74, 478 (2006).

20. Schafer H. J., Burgbacher G., Schlegel C., Claus H.: *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 92, 1231 (1988).
21. Ertl G.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 6600 (2009).
22. Slaviček P.: *Chem. Listy* 102, 465 (2008).
23. Bronnikov K. A., Kalinin M. I., Kononogov S. A., Mel'nikov V. N., Khruschov V. V.: *Meas. Tech.* 53, 391 (2010).
24. Becker P.: *Eur. Phys. J. - Spec Top* 172, 343 (2009).
25. Mills I. M., Mohr P. J., Quinn T. J., Taylor B. N., Williams E. R.: *Metrologia* 42, 71 (2005).
26. Leonard B. P.: *Metrologia* 47, L5 (2010).
27. Quinn T. J.: *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 40, 81 (1991).
28. Mills I. M., Mohr P. J., Quinn T. J., Taylor B. N., Williams E. R.: *Metrologia* 43, 227 (2006).
29. Mills I. M., Mohr P. J., Quinn T. J., Taylor B. N., Williams E. R.: *Philos. Trans. R. Soc., A* 369, 3907 (2011).
30. Flowers J. L., Petley B. W.: *Ann. Phys.* 17, 101 (2008).
31. Milton M. J. T., Mills I. M.: *Metrologia* 46, 332 (2009).
32. Milton M. J. T.: *Philos. Trans. R. Soc., A* 369, 3993 (2011).
33. Pavese F.: *Accredit Qual Assur* 16, 161 (2011).
34. Price G.: *Accredit Qual Assur* 16, 121 (2011).
35. Massa E., Nicolaus A.: *Metrologia* 48, (2011).
36. Becker P., Friedrich H., Fujii K., Giardini W., Mana G., Picard A., Pohl H. J., Riemann H., Valkiers S.: *Meas. Sci. Technol.* 20, (2009).
37. Nicolaus R. A., Elster C.: *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 54, 872 (2005).
38. Andreas B., Azuma Y., Bartl G., Becker P., Bettin H., Borys M., Busch I., Gray M., Fuchs P., Fujii K., Fujimoto H., Kessler E., Krumrey M., Kuetgens U., Kuramoto N., Mana G., Manson P., Massa E., Mizushima S., Nicolaus A., Picard A., Pramann A., Rienitz O., Schiel D., Valkiers S., Waseda A.: *Phys. Rev. Lett.* 106, (2011).
39. Steiner R. L., Williams E. R., Liu R. M., Newell D. B.: *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 56, 592 (2007).
40. Eichenberger A., Baumann H., Jeanneret B., Jeckelmann B., Richard P., Beer W.: *Metrologia* 48, 133 (2011).
41. Robinson I. A.: *Metrologia* 49, 113 (2012).
42. Steele A. G., Meija J., Sanchez C. A., Yang L., Wood B. M., Sturgeon R. E., Mester Z., Inglis A. D.: *Metrologia* 49, L8 (2012).
43. Yang L., Mester Z., Sturgeon R. E., Meija J.: *Anal. Chem.* 84, 2321 (2012).
44. Slaviček P., Kotek J.: *Chem. Listy* 104, 286 (2010).

P. Slaviček (*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Avogadro Constant: 201 Years of Counting Molecules**

A brief history of molecule counting in the last two centuries is described. The story started with early determinations of the Avogadro constant by Loschmidt and others and ends for the time being with its modern spectroscopic determinations. The relation of high-precision Avogadro constant measurements to modern metrology is discussed in the context of recent suggestions of reforms in the SI unit system.