

**M
O
D
S
Z
E
R
E
K
és
J
Á
R
Á
S
O
K
7.
E**

OKTATÁSI SEGÉDANYAG
KÉZIRAT

KLTE Kémiai Szakmódszertan
DEBRECEN, 1992

Hobinka Ildikó
vezetőtanár
Fazekas Mihály Gimnázium,
Budapest

Riedel Miklós
egyetemi docens
ELTE Fizikai Kémiai Tanszék,
Budapest

AZ AVOGADRO-ÁLLANDÓ MEGHATÁROZÁSA
számítógéphez csatolt videokamera segítségével

A kémia egyik alapvető mennyisége az Avogadro-állandó. A mérés célja ennek nagyságrendileg helyes megmérése, továbbá a számítógépes képrögzítés és a digitális képfeldolgozás bemutatása.

Elméleti háttér

Az anyagnak két megjelenési formája van: a mező jellegű és a korpuszku-láris. A kémia azokkal a jelenségekkel foglalkozik, amelyekben az anyag korpuszku-láris tulajdonságai dominálnak. Ezért a kémiában alapvetően fontos a részecskéknek legalábbis elvi le-számolása, és az anyag jellemzése a részecskék (atomok, molekulák, ionok, stb., általában az elemi egységek) számával. A szokásos méretű kémiai rendszerben (pl. főzőpohárban) lévő részecskék megszámlálása azonban gyakorlatilag lehetetlen, és erre tulajdonképpen nincs is szükség. Az igen nagy számú részecskét tartalmazó halmazokban lévő egyedek számának mennyiségi leírására szolgáló adat az anyagmennyiség (n) és az Avogadro-állandó (N_A). Az Avogadro-állandó az egységnyi anyagmennyiségű rendszerben lévő elemi egységek száma.

A manapság Avogadro-állandónak nevezett mennyiség értékének kiszámítására először Joseph Loschmidt osztrák fizikus adott meg alkalmas összefüggést 1865-ben a bécsi Tudományos Akadémián tartott előadásában. Számítását a gázok nem sokkal korábban felállított kinetikus elméletére (Maxwell, 1860) és a lehető legkisebb térfogatra összenyomott gázok térfogatának, azaz a molekulák saját térfogatának (van der Waals, 1857) ismeretére alapozta. Loschmidt tulajdonképpen a levegő molekuláinak méretével foglalkozott [1], amelynek kapcsán kiszámította a gáz térfogategységében lévő részecskék számát (C), amelyből azután a moláris térfogat (V_m) ismeretében megkapható az N_A . A gondolatmenet a ma használt jelölésekkel és a konstansok ismeretében a következő [2,3]. A van der Waals-egyenlet b állandója közelítően a legszorosabban elhelyezkedő r sugarú molekulák térfogatának négyszerese

$$b = 4 \cdot N_A \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot r^3$$

A kifejezésből N_A kiszámolható, ha ismerjük a gázmolekulák sugarát. Ez a kinetikus elmélet szerint a szabad úthosszal (λ) áll kapcsolatban

$$\lambda = \frac{3}{16 \cdot \pi \cdot C \cdot r^2}$$

A szabad úthossz viszont a gázviszkozitásból számítható ki a molekulák $\bar{c}$ átlagos sebességének és a gáz ρ sűrűségének ismeretében

$$\eta = 0,499 \cdot \bar{c} \cdot \lambda \cdot \rho$$

Az egyenletekben b , η , $\bar{c}$, és ρ jól mérhető mennyiségek, az állandók a kinetikus gázelméletből következő értékek, így az r és a C kiszámítható. Loschmidt a rendelkezésére álló adatokból

$$2r = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

részecskeátmérő és az atmoszférikus nyomású, 0 °C-os gázra

$$C = 20 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

részecskeszám-sűrűséget kapott. Ebből a moláris térfogat

$$V_m = 22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

ismeretében az Avogadro-állandó Loschmidt szerinti értéke

$$N_A = C \cdot V_m = 4,48 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Az Avogadro-állandót azóta számos, egymástól független módszerrel is meghatározták. Az 1. táblázat ezekből mutat be válogatást. Az Avogadro-állandó meghatározásának korszerű módszere három független mérés adatait használja fel: a moláris tömeget tömegspektrométerrel, a sűrűséget tömegméréssel, a rácsállandót röntgendiffrakcióval határozzák meg. Mindehhez nagyon tiszta és hibamentes szilárd anyagot (pl. szilícium-egykristályt [6]) használnak. Az 1. számpélda egy ilyen mérés kiértékelését mutatja be [4]. Az Avogadro-állandó nemzetközileg elfogadott értéke jelenleg [7]:

$$N_A = (6,022\,1367 \pm 0,000\,0036) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Az Avogadro-állandó értékének akár közelítően pontos meghatározása is fontos és szemléletformáló jelentőségű az iskolában. Az egyik ilyen egyszerűen elvégezhető kísérlet az

olajsavfolt területének megmérésén alapszik. A kísérlet lényege a következő (pl. [8]). Nagy felületű, nyugalomban lévő vízre likopódiumport vagy kénport fújunk úgy, hogy a teljes felületre egyenletesen eloszlódva jusson. Ez után megfelelően beállított és pontosan ismert koncentrációjú, sűrűségű, térfogatú petroléteres olajsavoldatot cseppentünk a tál közepére. A lecseppent oldat szétterül a víz felszínén, és a petroléter 2-3 másodperc alatt elpárolog. Az olajsav monomolekuláris filmet képez, mert az olajsav-molekula egyik fele hidrophil, a másik fele hidrophób. Az olajsavfolt területéből az ismert adatok birtokában az Avogadro-állandó kiszámítható:

$$N_A = \frac{N}{n}$$

ahol az N az olajsav-molekulák száma (a kísérletben mért adat), az n az olajsav anyagmennyisége. Ez utóbbi a következőképpen számítható ki:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{V_{cs} \cdot \phi \cdot \rho}{M}$$

ahol az m az olajsav tömege, az M a moláris tömege, a V_{cs} a csepp térfogata, a ϕ az oldat töménysége térfogattörtben kifejezve, a ρ pedig az oldat sűrűsége. Az N a molekula megmért V térfogatából és az előbb is felhasznált adatokból a következőképpen kapható meg:

$$N = \frac{V_{cs} \cdot \phi}{V}$$

Végősoron tehát az olajsavfolt F területét kell megmérni, amelyből a molekula d átmérője, és a V térfogata kiszámítható:

$$d = \frac{V_{cs} \cdot \phi}{F}$$

$$V = d^3$$

A kísérlet igen egyszerű, de a gyors elvégzés szempontjából nehézséget okoz a rendszerint szabálytalan alakú olajsavfolt területének meghatározása. Számítógép és a hozzá csatolt videokamera vagy CCD-kamera használatával azonban ez kielégítő pontossággal megoldható. A számítógéppel segített mérés két fő részből áll [9, 10]. Az első rész az optikai rendszer kalibrálása, amelynek során a kamera ismert területű lapot fényképez le. A képet egy képdigitalizáló digitális jelekké dolgozza fel, a számítógép ezt rögzíti és megszámlálja a digitális kép pontjainak számát. Így egy

szorzótényezőt kapunk, amely a valóságos terület és a látott kép pontjainak száma között létesít kapcsolatot. Ez után az olajfolt területének mérése következik. Az előbbi eljárást követve a szorzótényező ismeretében meghatározzuk a folt területét és kiszámítjuk az Avogadro-állandót. A számítógép ebben a kísérletben arra szolgál, hogy segítségével a keletkezett szabálytalan alakú folt alakját rögzítsük (ez egyébként fényképezéssel, videófelvétellel vagy akár átlátszó papírra történő átmásolással is megtehető lenne), és digitális képfeldolgozással meghatározzuk a folt területét.

A számítógépes mérés leírása

Szükséges eszközök és anyagok

számítógép, nyomtató, fekete-fehér videokamera és képdigitalizáló vagy CCD-kamera, fényképeszeti állvány, kb. 30 cm átmérőjű üvegtál, matt fekete papír, kis büretta, $0,005 \text{ g/cm}^3$ tömegkoncentrációjú petroléterben oldott olajsav, líkopódiumpor (vagy kénpor).

A mérőrendszer összeállítása

Csatlakoztassuk a képdigitalizálót és a kamerát a számítógéphez. A kamerát olyan optikával kell használni, amely a tál teljes képméretét kitöltő képet tudja rögzíteni. Rögzítsük függőleges optikai tengelyben a kamerát a tál fölött stabil fényképeszeti állványra az objektív által megszabott távolságban.

Készítsük el az olajsavoldatot pontos beméréssel. Az oldat korlátlanul eltárolható jól záró üvegedényben. Ezt az oldatot kis (12 cm^3 -es) bürettából tudjuk a tál közepére cseppenteni. A mérés előtt meghatározandó egy csepp térfogata. Ehhez meg kell számolni az adott tárfogat (pl. 5 cm^3) kiengedése hány cseppet jelent (tájékoztató adat: $V_{cs} = 0,02 \text{ cm}^3$). Továbbá szükséges adatok: $M = 282 \text{ g/mol}$, $\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$.

A mérés

Az "AVOGADRO" című program lineáris felépítésű. A kijelölt sorrendet követni kell. A nem mért adatok bevitele a képernyőn megjelenő képletek kitöltéséből áll. (A program mágneslemezen beszerezhető a szerzőktől.)

1. Kalibráció

Tegyük ismert területű matt fekete lapot a videokamera elé. Az expozíció a kamerától, a megvilágítástól, a blendétől, stb. függ. Csak próbálgatással állapítható meg. A kép expozíciójakor a kamera által látott digitalizált kép jelenik meg a monitoron. A kereső vagy az expozíció rossz beállítása esetén ismételten visszatérhetünk ide, mindaddig, amíg a lap teljes egészének képe éles kontúrral a képmézőn belül jól nem látható.

2. A számolás előkészítése

A kalibrálás után a képernyőn a tervezett mérés elvét látjuk egymás után megjelenő képletek formájában. A

számítógép ekkor kéri be a számoláshoz szükséges adatokat, majd a helyes adatokat azonnal a képernyőn látható képlet megfelelő helyére írja be, végül kiszámolja az olajsav anyagmennyiségét (1. ábra).

3. A mérés

Tegyük a fekete lapra a vízzel telt tálát és várjuk meg, amíg a víztükör megnyugszik. Ezután szórjunk a víz felületére likopódiumport úgy, hogy az a vizet vékony rétegben ellepje. Az expozíció ismételt beállítása után rögzíthető a kamera által látott kép. Most csöppentsük az oljasavoldatot a víz közepére. Az olajsav szétterül a víz felszínén, és szabálytalan alakú folt keletkezik. Az olajsav a tál szélére szorítja a port, így a folt a víz felületén láthatóvá válik. Az alakzat viszonylag sokáig megmarad, tehát nem kell sietni a következő expozícióval. Billentyű lenyomásra a számítógép rögzíti és digitalizálja a képet.

4. Számolások

Az olajfolt és a tál valamint a folt nélküli tál képeinek különbségéből adódik az olajfolt képe, és ebből a kalibrációval megkapjuk a folt valódi területét. A fenti képletek szerint megkaphatjuk a réteg vastagságát, ha az olajsav térfogatát elosztjuk a folt területével. A vastagság pedig az olajsav-molekulák átmérőjével egyenlő. Az olajsav-molekulák térfogatát egy olyan kocka térfogatával közelítjük, melynek oldala megegyezik a molekula átmérőjével. A program 2. pontjában már láttott, és itt megismételt képlet szerint a gép kiszámolja a molekulák számát, majd az Avogadro-állandó értékét (2. ábra).

5. Összehasonlítás

A mérés és a számolások után az Avogadro-állandó irodalmi értéke, valamint különböző más módszerekkel nyert értékek láthatók, és ezek összehasonlíthatók a kísérletben kapott eredménnyel. Kielégítő a mérés, ha a nagyságrend helyes.

A munkát a Felsőoktatási Műszaki Fejlesztési Alap támogatta.

IRODALOM

1. J. Loschmidt: Sitzungberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, 52 (1865) 395.
2. W. Grimsel: Lehrbuch der Physik, I. Teubner Vlg., Leipzig, 1954
3. Erdey-Grúz T., Schay G.: Elméleti fizikai kémia, I. Tankönyvkiadó, Budapest, 1962
4. K. W. F. Kohlrausch: Ausgewählte Kapitel aus der Physik, III. és V. kt., Springer Vlg., Wien, 1948
5. Erdey-Grúz T.: A fizikai kémia alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1969
6. R. D. Deslattes, et. al.: Phys. Rev. Lett. 33 (1974) 463 és 36 (1976) 898
7. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Ed. by I. Mills et al, Blackwell Sci. Pub., Oxford, 1988
8. Fórián-Szabó Z.: A kémia tanítása XI (1972) 26.
9. Csók I.: Szakdolgozat, ELTE, Budapest, 1989
10. Hobinka I., Riedel M.: Számítógépes kémiai kísérletek, FPI és MKE, Budapest, 1990

1. táblázat

Az Avogadro-állandó értéke több, egymástól független módszerrel meghatározva [4-6]

módszer	$N_A/10^{23} \text{ mol}^{-1}$
belső sűrűdésből	5,9-6,8
Na-oleát hártya felületi feszültségéből	6,0
kritikus opalizálásból	6,03
a fekettest-sugárzásból	6,01
a Brown-mozgásból	6,05
rádiumból képződő hélium mennyiségéből	6,04
az ég kék színét okozó nyomásingadozásból	6,04
H-vonalak finomszerkezetéből	6,055
felfüggesztett tükör ingadozásából	$6,06 \pm 0,06$
aranyszol ülepedési egyensúlyából	$6,05 \pm 0,02$
az elemi töltés és a Faraday-állandó értékéből	$6,026 \pm 0,01$
szilícium-egy kristály moláris tömegéből, sűrűségéből és rácsállandójából	$6,022098 \pm 10^{-6}$

1. szám példa

Számítsuk ki az Avogadro-állandó értékét az alábbi adatokból. Az ideális CaCO_3 -kristály 20 °C-on mért sűrűsége $\rho = 2,7103 \text{ g/cm}^3$, rácsállandója $d = 3,0357 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, átlagos moláris tömege $M = 100,078 \text{ g/mol}$. Vegyük figyelembe, hogy a

CaCO_3 -kristályban a tényleges részecskék (Ca^{2+} és CO_3^{2-}) száma a CaCO_3 elemi egységek számának kétszeres [4].

Megoldás:

A $2N_A$ darab részecske térfogata felírható külön a rácsállandó

$$V_n = 2N_A \cdot d^3$$

és külön a moláris tömeg és a sűrűség ismeretében

$$V_n = \frac{M}{\rho}$$

tehát

$$2N_A \cdot d^3 = \frac{M}{\rho}$$

$$N_A = \frac{m}{2 \cdot \rho \cdot d^3} =$$

$$= - \frac{100,078 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{2 \cdot (3,0357 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3 \cdot 2,7103 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3} = 6,5996 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Kristálytani geometriai megfontolásból (a rács nem köbös hanem romboéder) a nevezőben még egy faktor (1,0960) is szükséges. Ennek figyelembevételével, továbbá az adott mérés pontosságának feltüntetésével:

$$N_A = (6,023 \pm 0,005) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Ábrák

Az anyagmennyiség kiszámolása

$$n = \frac{m}{M} = \frac{V_{cs} \cdot \phi \cdot \rho}{M}$$

$$= \frac{0,018 \cdot 0,001 \cdot 0,9}{282} = 5,745 \cdot 10^{-8}$$

V_{cs}	: a csepp térfogata	0,018	cm ³
ϕ	: az oldat töménysége	0,001	térf%
ρ	: az oldat sűrűsége	0,9	g/cm ³
M	: az olajsav móltömege	282	g/mol

Az olajsav anyagmennyisége: $n = 5,745 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$

1. ábra

Az olajsav anyagmennyiségének kiszámítása a számítógép képernyőjén.

Az Avogadro-állandó meghatározása

$$N_A = \frac{N}{n} = \frac{2,050 \cdot 10^{16}}{5,745 \cdot 10^{-8}} = 3,569 \cdot 10^{23}$$

N:	az olajsav-molekulák száma	$N = 2,050 \cdot 10^{16}$
n:	az olajsav anyagmennyisége	$n = 5,745 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$

Az Avogadro-állandó: $N_A = 3,569 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

2. ábra

Az Avogadro-állandó kiszámítása a számítógép képernyőjén