

HIDASÍ KÁROLY

A BOLTZMANN-FÉLE ÁLLANDÓ KÍSÉRLETI MEGHATÁROZÁSA

Abstract: In his study the author writes about the experimental determination of Boltzmann's constant. A short history of colloid chemistry precedes the representation of the mensuration. This mensuration is based upon the law of sedimentation appearing also in Perrin's experiment. It is known, that in gravitational field the density of gases taken as a function of highness decreases exponentially.

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{\rho_0}{\rho_0} g \cdot z}$$

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{\mu \cdot g \cdot z}{kT}}$$

The $\frac{\rho_0}{\rho_0}$ relation is to be rewritten on the basis of the state-equation of the gas supposed to be ideal.

Thus k , Boltzmann's constant is to be determined with the help of Z_i and N_i .

The author used a colloidal solution made of cinnabar-green paint to the mensuration. After several revolvings of the colloidal solution the radius, the mass of the particles and at the end k are to be determined on the basis of Stokes's equation and the knowledge of the sedimentational length of time. The experimental results of the article give the value of k within the limit of error.

A főiskolai hőtán oktatásában közismert és gyakran használt a Boltzmann-féle állandó, de kísérleti meghatározására a kétórás gyakorlat miatt nem adódik lehetőség. Éppen ezért az irodalomból [1]; [2] jól ismert módszerek alapján közelítő eljárással meghatároztam a "k" értékét, és ezt ismertetem ebben a cikkben.

A mérési eljárás könnyebb megértése céljából rövid elméleti anyagot szükségesnek tartok ismertetni. A tárgyalás két részre tagozódik:

I. A Boltzmann-féle állandó meghatározásának rövid irodalmi áttekintése.

II. A Boltzmann-féle állandó gyakorlati meghatározása.

I.

1. A kolloidok elméletének alakulása 1749-1861-ig

Kolloid állapotban lévő rendszereknek nevezzük mindazon rendszereket, amelyekben $500 \text{ m}\mu$ és $1 \text{ m}\mu$ között váltakoznak a részecskék méretei. Ezekben a mérettartományokban a részecskék a molekuláris méreteknél még nagyobbak. [10]

A legelső tudományosnak tekinthető irodalmi mű 1749-ben jelent meg. Nagyrészen az arany kolloidoldatának képződésével foglalkozik. A szerző leírja, hogy "ha egy csepp aranyoldatot olyan nagy mennyiségű vízzel elegyítünk, amelyben az aranyat sem látni, sem ízlelni nem lehet, a víz egyetlen egy csepp ónoldattól mégis minden részében vörösre festődik". Ez világosan bizonyítja, milyen rendkívül kicsik lehetnek a részecskék. [4]

A fémszulfidok kolloidadatainak képződésére vonatkozóan 1785-ben tettek először megfigyeléseket. 1789-ben már adatokat találunk arra vonatkozóan, hogy a kénhidrogén vizes oldatainak oxidációja következtében tejszerű oldat keletkezik. Ritter 1804-ben a galvánelemekre megállapítja a redukció folytán történő fémkiválást és oldódást. Davy úgy nyert kolloid bóroldatot 1809-ben, hogy bórsavat káliummal olvasztott össze, és az olvadékot vízzel mosta. Egy évvel később Oberkamf aranykloridot hidrogénnel és foszforhidrogénnel redukált, így különféle színű kolloid aranyoldatokat állított elő.

1824-ben állítják elő a bór kolloidoldatát, egy évvel később a szilícium, szilíciumoxid és molibdénsav kolloidoldatát. Ugyanebben az évben Fischer figyelte meg, a fémek kolloidadatainak képződését más fémekkel

történő redukciója által.

1828 jelentős dátum a kolloidok történetében: Brown felfedezte a róla elnevezett részecskemozgást. A vanádiumpentoxid kolloidoldatának képződésével Berzelius foglalkozott 1831-ben.

Franhehenin [9] a kolloidkémia Graham előtti időszakának kimagasló egyénisége azokat a rendszereket, amelyeket ma kolloidoldatoknak nevezünk, kicsi kristályok, vagy kicsi cseppek szuszpenzióinak tekintette.

Szerinte a kolloidoldatok kétféleképpen keletkezhetnek:

a/ Finoman elporított anyagot folyadékkal összerázunk.

b/ Oldott anyagot oldatából valami módon kiválasztunk.

Faraday nevét kell még megemlíteni, aki 1856-ban behatóbban foglalkozott kolloid aranyoldatok előállításával és azok tulajdonságaival.

2. A kolloidika fejlődése napjainkig

Graham angol vegyész 1861-ben észlelte, hogy a könnyen kristályosodó anyagok diffúzió sebessége eltér a nem kristályosodó anyagok diffúziósebességétől. Pl. ha a sósav diffúzió sebességét egységnyinek vette, akkor a konyhasó 1,33-szor, a cukor 7-szer, a tojásfehérje 99-szer lassabban diffundált.

A viszonylag lassan kristályosodó anyagokat az enyv görög nevéből ($\kappa \omicron \lambda \lambda \alpha$ - kolla) képzett szóval kolloidoknak, a könnyen diffundáló kristályos vegyületeket krisztalloidoknak nevezte. Graham ma is használatos módszert dolgozott ki a kolloidok és a krisztalloid elválasztására. E módszer lényege, hogy a krisztalloid anyagok vizes oldataiból az oldott anyagok hártján keresztül érintkező vízbe, a kolloid anyagok viszont nem hatolnak át a hártján.

Ma már tudjuk, hogy a kristályos -- Graham szerint krisztalloid -- anyagokat átváltoztathatjuk kolloidokká és a kolloidokat krisztalloidokká. A kolloidok tehát nem jelentik az anyagok külön csoportját, hanem csak állapotát, vagyis a kolloid tulajdonság a testek részecskéinek méretétől függ.

3. A Boltzmann-féle állandó meghatározásának két különböző módszere

a/ Perrin mérési kísérlete a kolloidok ülepedésének törvénye alapján.

Az egyensúlyban levő gáz molekuláinak térbeli eloszlása akkor egyenletes, ha a nehézségi erőter, vagy más erőter hatásától eltekintünk. A nehézségi erőterben tudvalevően a gáz sűrűsége (ρ), vagy az ezzel arányos koncentráció (N) a magassággal (Z) exponenciálisan csökken, nevezetesen a barométeres magasságformula szerint:

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{\rho_0}{\rho_0} g \cdot z} \quad (1)$$

ahol N_0 , ρ_0 , ρ_0 rendre a $Z = 0$ szinthez tartozó koncentrációt, sűrűséget és a nyomást jelentik. Az ideálisnak feltételezett gáz állapotegyenlete alapján:

$$\frac{\rho_0}{\rho_0} = RT = \frac{\mu \cdot RT}{\mu} = \frac{k \cdot T}{\mu} \quad \text{ahol} \quad k = \frac{R}{L}; \quad L \approx 6 \cdot 10^{23}$$

de $\frac{1}{L} = \mu$ s így az (1) módosul:
$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{\mu \cdot g \cdot z}{kT}} \quad (2)$$

A Boltzmann-féle eloszlás a folyadékban lebegő apró, mikroszkóppal megfigyelhető kolloidális részecskék magasság szerinti eloszlása a leülepedési egyensúly bekövetkezése után a (2) szerint alakul.

A mikroszkóp megfelelő beállításával meghatározhatók a különböző Z_1 , Z_2 , ... magasságokhoz tartozó N_1 , N_2 , koncentrációk, melyek a mérések szerint a magassággal valóban exponenciálisan csökkennek.

A (2)-ben szereplő μ g egy részecskének az Archimedes-féle felhajtóerővel csökkentett súlyát jelenti, azaz

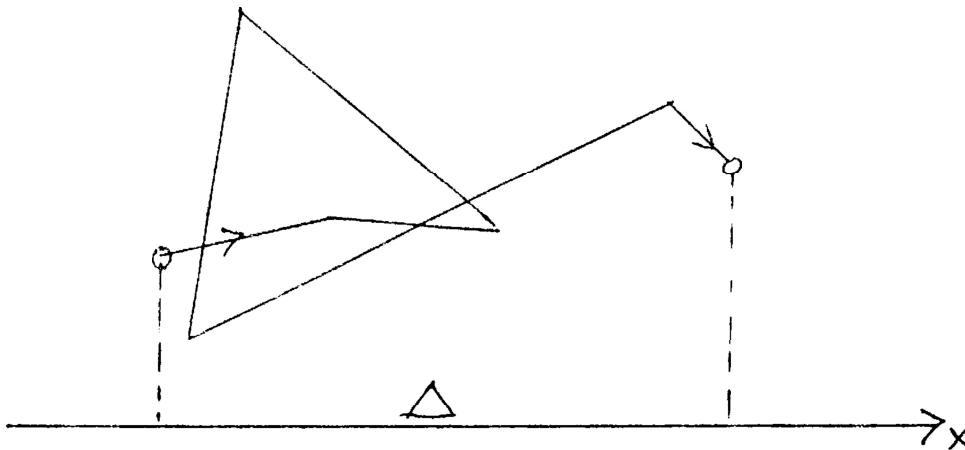
$$\mu = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 (\rho - \rho^*) \quad (3)$$

a részecske hatásos tömege, amely a gömbalakú részecske r sugarának, ρ sűrűségének és a folyadék ρ^* sűrűségének mérésével meghatározható. Ily módon a (2) átalakításával

$$\frac{N}{N_0} = e^{\frac{-\mu \cdot q(z_2 - z_1)}{kT}} \quad (4)$$

csak k marad ismeretlennek, tehát a fenti eljárás alkalmas k meghatározására. Ezzel a módszerrel határozta meg Perrin 1909-ben a k értékét.

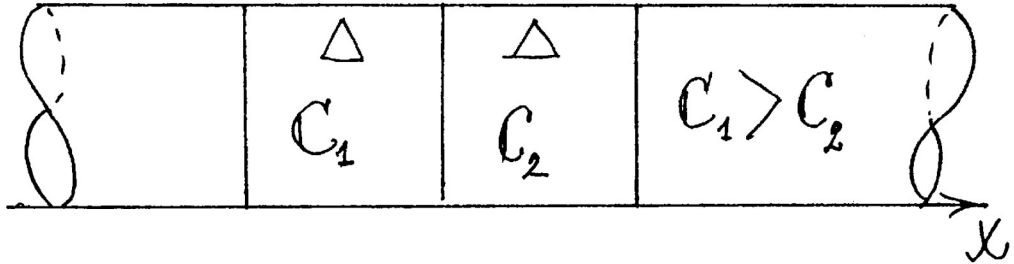
[1] b/ A másik eljárás lényegét tekintve a Brown-féle mozgásból adódik. A Brown-féle molekuláris mozgás egzakt módon nehezen kezelhető, mert így rövid szabad úthosszokról van szó. Könnyen mérhető azonban egy meghatározott megfigyelési idő alatt a részecskék közepes elmozdulásának vetülete.



1. ábra

Az ábra egy kolloid részecske cikk-cakk mozgását szemlélteti. A jelöli a közepes elmozdulásoknak tetszés szerint választott $|x|$ tengelyre való vetületét valamilyen τ időtartam alatt.

Megfontolás céljából egy modellszerű elképzelést használunk.



2. ábra

A cső belsejében elképzelünk a cső tengelyére merőlegesen egy A határfelületet. τ megfigyelési időn belül ezt a tetszőszerint felvett határfelületet csak azok a részecskék tudják átlépni, melyeknek távolsága kisebb, vagy egyenlő a közepes elmozdulás Δ vetületével. A választó faltól (2. ábra) balra a részecskék koncentrációja C_1 , jobbra C_2 . A koncentráció diffúzió közben is állandónak tekinthető. (Első Fick-féle törvény érvényességi határa.)

A határfelületen való átlépések száma:

$$Z = \frac{1}{2} \cdot A \cdot [C_1 - C_2] \quad (5)$$

Az $\frac{1}{2}$ arányossági tényező azt mutatja, hogy statisztikailag a részecskék fele mozog a határfelület irányába.

Ha a koncentrációesés fogalmát bevezetjük (koncentráció változás x irányba), akkor

$$\frac{dc}{dx} = \frac{C_1 - C_2}{x_2 - x_1} = - \frac{C_1 - C_2}{x_1 - x_2} = - \frac{C_1 - C_2}{\Delta} \quad (6)$$

$$C_1 - C_2 = - \Delta \cdot \frac{dc}{dx}$$

(5)-be behelyettesítve:

$$z = - \frac{1}{2} \cdot A \cdot \Delta^2 \cdot \frac{dc}{dx} \quad (7)$$

Ez τ megfigyelési időre vonatkozik, tehát

$$\frac{z}{\tau} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot A \cdot \Delta^2 \cdot \frac{dc}{dx} \quad (8)$$

Az egységnyi idő alatt történő átlépések száma egyenlő az egységnyi idő alatt átlépő mol-ok számával. Így a (8) Fick-féle törvény kinematikailag levezetett alakja:

$$\frac{dN}{d\tau} = - D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx}$$

ahol D a diffúziós állandó. Ez viszont

$$D = \frac{kT}{6\pi \cdot r \cdot \eta}$$

összefüggéssel egyenlő, ahonnan a Boltzmann-féle állandó

$$k = \frac{6\pi \cdot D \cdot r \cdot \eta}{T}$$

meghatározható. A $6\pi \cdot r \cdot \eta$ a Stokes-féle törvény szerint, a gömbalakú részecskék áramlási ellenállása, η a kolloidrendszer viszkozitása.

II.

A gyakorlati mérés lényegét tekintve a Perrin eljárásnak -- gumigutti helyett -- cinóberzöld kolloidra vonatkoztatott megismétlése.

A (4) egyenletben szereplő μ hatásos tömegnek, a z -hez tartozó N és Z_0 -hoz tartozó N_0 számértékeinek meghatározását kellett elvégezni. Ha

ezen mennyiségek ismertek, akkor k értékének meghatározása numerikus számolással elvégezhető.

1. A részecske sugarának meghatározása

a/ A cinóberzöld szilárd állapotú anyag sűrűségének (ρ) meghatározása. A festékből "téglatest" alakot készítettünk vágással. Az élek meghatározását a gyakorlatokon szokásos hibaszámítással végeztük el.

A test térfogata:

$$V = (0,433 \pm 0,51 \cdot 10^{-3}) \cdot 1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

lett.

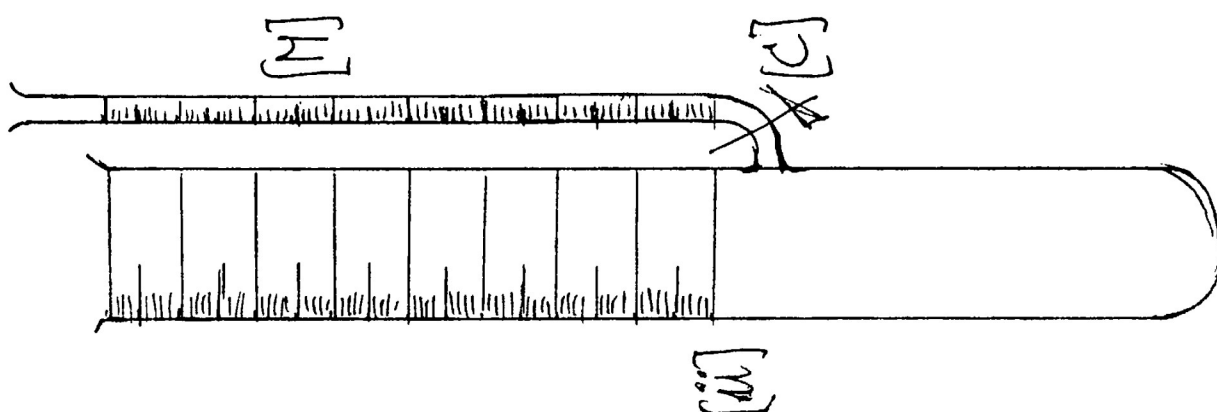
A test tömege:

$$m = (1,58 \pm 0,009) \cdot 10^{-3} \text{ kg}.$$

Így a test sűrűsége:

$$\rho = \frac{m}{V} = (3,648 \pm 7,57 \cdot 10^{-2}) \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (9)$$

b/ Az r meghatározása Wiegner készülékkel.



3. ábra

A Wiegner készülék (3. ábra) egy 2-3 cm átmérőjű kb. 70 cm hosszú (ü) ülepitőcsőből és egy ehhez alsó harmadában csatlakozó néhány mm átmérőjű (M) mérőcsőből áll, amely a csatlakozási hely közelében csappal elzárható. A mérés menete a következő:

Az M csövet színültig töltöm az előre elkészített ismert sűrűségű festékoldattal, melynek meghatározása a Mohr-Westphal mérleggel történt. A csőrendszerbe buboréknak nem szabad bekerülni. Ezt úgy érjük el, hogy az oldattal kb. félig töltött (ü) csőből az oldatot (M) csőbe szívjuk át, majd a szükséges mennyiség után a készülék csapját (c) elzárjuk. Ezután az (ü) csövet is feltöltjük H magasságig. A nyílásokat elzárjuk, s 20-25-ször megforgatjuk, hogy az egyenletes keveredést biztosítsuk. A forgatás után a nyílásokat ismét kinyitjuk és az ülepedés nívódifferenciáját (ΔH) mérjük. Az ülepedési idő ismeretében a Stokes egyenlet alapján r kiszámítható.

$$r = \sqrt{\frac{\Delta H}{\lambda \tau}} \quad (10)$$

A (10)-ben szereplő λ értéke:

$$\lambda = \frac{(\rho-1) \cdot 2g}{g \cdot \eta}$$

összefüggésből meghatározható.

A számítások elvégzése után

$$\lambda = \frac{2,648 \cdot 2 \cdot 9,81}{9,0,01} = 577,264 \cdot \frac{1}{\text{m} \cdot \text{sec}}$$

adódott.

A kapott eredmény felhasználása után (10) alapján a sugárra ΔH -tól és az ülepedési időtől függően különböző értékeket kapunk (1. táblázat)

Ülepedési idő (sec)	Szintváltozás (cm)	A részecske sugara (cm)
138	$5 \cdot 10^{-2}$	$7,918 \cdot 10^{-5}$
170	$6 \cdot 10^{-2}$	$7,855 \cdot 10^{-5}$
138	$5 \cdot 10^{-2}$	$7,918 \cdot 10^{-5}$
170	$9 \cdot 10^{-2}$	$9,571 \cdot 10^{-5}$
185	$8 \cdot 10^{-2}$	$8,654 \cdot 10^{-5}$

Az r meghatározása hibaszámítás alapján a 2. táblázatban található. (2. táblázat)

N	r (cm)	\bar{r}	Δr	$(\Delta r)^2$
1.	$7,918 \cdot 10^{-5}$	$8,383 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-6}$	$21,62 \cdot 10^{-12}$
2.	$7,855 \cdot 10^{-5}$		$5,28 \cdot 10^{-6}$	$27,88 \cdot 10^{-12}$
3.	$7,918 \cdot 10^{-5}$		$4,65 \cdot 10^{-6}$	$21,62 \cdot 10^{-12}$
4.	$9,571 \cdot 10^{-5}$		$11,88 \cdot 10^{-6}$	$141,10 \cdot 10^{-12}$
5.	$8,654 \cdot 10^{-5}$		$2,71 \cdot 10^{-6}$	$7,34 \cdot 10^{-12}$
	$41,916 \cdot 10^{-5}$			$219,56 \cdot 10^{-12}$

$$r = (8,383 \pm 0,223) \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

adódott. A részecske hatásos tömege (3) alapján

$$\mu = 2,548 \cdot 10^{-16} \text{ kg.}$$

2. Az N_0 és N részecskék meghatározása

A mikroszkóp tárgylemezére az ismert sűrűségű oldatból vékony réteget helyeztünk el.

Az élesreállításnál leolvasható a Z_0 magassági szint és a vibráló részecske száma N_0 . A mikroszkóp magasságának 0,002 cm-es süllyesztése után ismét meghatározható a részecske száma (N).

A mérést hibaszámítással elvégezve, az alábbi értékeket kaptuk:

a/ Ha a $Z = 0,002 \text{ cm}$ magasság-különbség $N = 3$

$N_0 = 10$, a (4) egyenlet alapján

$$k = 1,41 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$N = 1$$

$$N_0 = 4$$

$$k_2 = 1,216 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$N = 3$$

$$\begin{array}{ll} N_o = 14 & k_3 = 1,09 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \\ N = 2 & \\ N_o = 9 & k_4 = 1,17 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \\ N = 3 & \\ N_o = 13 & k_5 = 1,13 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \end{array}$$

átlagosan: $k_I = (1,13 \pm 0,037) \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

b/ Ha $Z = 0,003$ cm magasság-különbség:

$$\begin{array}{ll} N = 1 & \\ N_o = 10 & k_1 = 1,108 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \\ N = 2 & \\ N_o = 9 & k_2 = 1,7 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \\ N = 2 & \\ N_o = 11 & k_3 = 1,5 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \\ N = 3 & \\ N_o = 15 & k_4 = 1,59 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \\ N = 2 & \\ N_o = 15 & k_5 = 1,27 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \end{array}$$

$$k_{II} = (1,43 \pm 0,072) \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

c/ Ha $Z = 0,001$ cm magasság-különbség:

$$\begin{array}{ll} N = 4 & \\ N_o = 9 & k_1 = 1,04 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \\ N = 6 & \\ N_o = 10 & k_2 = 1,66 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K} \end{array}$$

$N = 5$	$N_0 = 11$	$k_3 = 1,03 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$
$N = 3$	$N_0 = 6$	$k_4 = 1,23 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$
$N = 4$	$N_0 = 10$	$k_5 = 0,92 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

A kapott 3 átlagértéknél a hibakorlát maximumát véve k értékét $1,305 \cdot 10^{-23}$, illetve $1,143 \cdot 10^{-23}$ értékkel adhatjuk meg, mivel

$$k_{III} = (1,17 \pm 0,075) \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$$

3. Összefoglaló megjegyzések

A mérés közben több hibalehetőséggel kellett számolnunk, amelyeket a gyakorlatok során még pontosítani lehet, de az újra ismétlésnél célszerű az alábbiakra ügyelni:

- a/ Az élek meghatározásánál a hibakorlát 10^{-3} cm nagyságrendű, ez nem nagy, s így a k értékének meghatározásánál elhanyagolható.
- b/ A Mohr--Westphale mérleggel csak ezred pontosságig mérhetünk.
- c/ Wiegner-készülék házilag készült, a nívódifferencia leolvasása nem lehet teljesen pontos.
- d/ Az ülepedési idő mérése a "gyors" reakció miatt $\pm (1-2)$ sec-mal eltolódhat.
- c/ A többszöri mérésnél az oldat sűrűségének (kikeverésének) pontos meghatározása, illetve egymástól való eltérése hibákat okozhat. Tapasztalatunk azt, hogy ha sűrűbb az oldat, akkor pontosabb eredményt kapunk, de 1,15-1,16-nál töményebb sem lehet, mert akkor az eltérés rohamosan nő az irodalmi értéktől.

A mérési eredményeink a főiskolai oktatás céljának és módszerének megfelelően alakultak. A cikk összeállításához szükséges mérési adatokban és számításokban V í g h Mária volt főiskolai hallgató nyújtott nagy segítséget.

FELHASZNÁLT IRODALOM

1. Erdey-Grúz Tibor -- Proszk János: Fizikai kémiai praktikum,
Bp. Tankönyvkiadó, 1961.
2. Kolloidkémiai zsebkönyv. Műszaki Kiadó, Bp. 1963.
3. Dr. Buzágh Aladár: Kolloidikai praktikum
4. Dr. Buzágh Aladár: Kolloidika
5. Erdey-Grúz Tibor: Elméleti fizikai kémia
Bp. Tankönyvkiadó, 1964.
6. Mázor László: Szerveskémiai analízis
Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1962.
7. Bruckner Győző: Szerves kémia, Egyetemi tankönyv,
Bp. Tankönyvkiadó, 1964.
8. Kuthy Sándor: Szerves kémia
Mezőgazdasági Kiadó, Bp. 1954.
9. Szekeres László: Általános és szervetlen kémia
Mezőgazdasági Kiadó, Bp. 1961.
10. Dr. Szőke Sándorné: A kolloidkémia néhány fontosabb fejezete,
Bp. Tankönyvkiadó, 1962.