

問題 8 : アボガドロ数決定のための物理的手法

アボガドロ定数は、化学において基本定数である。しかし、正確にその値が決定されるには長い年月を要し、アボガドロ自身、今日用いられている値は知らない。アボガドロが死去当時、アボガドロ定数は拡散係数や粘性係数などの気体物性より求められ、約 5×10^{22} であった。今日用いられているアボガドロ定数 (6.02×10^{23}) は、20世紀初頭により用いられるようになった。

そこで、3つの異なる方法によりアボガドロ定数を求めよ。

8-1. 熱平衡時、ある高さ h において、質量 m を有する分子をひとつ見つける確率は、ボルツマン因子 ($\exp(-E(h)/k_B T)$) に比例する。ここで、 $E(h)$ は重力による位置エネルギー (mgh 、 $g=9.81\text{m/s}^2$)、 k_B はボルツマン定数である。ある高さ h における数密度は、下記の示す気体分配関数で表される。

$$\frac{\rho(h)}{\rho(h_0)} = \exp\left[\frac{-mg(h-h_0)}{k_B T}\right]$$

(a)直径 $0.5\mu\text{m}$ 、密度 1.10 g/cm^3 の球状の微粒子が温度 20°C の水中 (密度に 1.00 g/cm^3) 懸濁している。浮力により補正された微粒子の有効質量 m を求めよ。

(b)有効質量 m の微粒子の数密度は、気体分配関数から算出される。微粒子の垂直分布を測定した結果、垂直距離で、 $6.40 \times 10^{-3}\text{ cm}$ 以上では、高さ h の数密度は高さ h_0 の数密度に比べ $1/e$ 倍減少することがわかった。アボガドロ定数を求めよ。

(c)ボルツマン定数と気体定数 ($R = 8.314\text{ J/mol K}$)を用いてアボガドロ定数を求めよ。

8-2. アボガドロ定数は、単結晶X線構造解析より求めることが出来る。塩化ナトリウムの骨格構造は図8-1に示すような岩塩型構造をとり、密度 2.165 g/cm^3 、原子中心からの Na^+ と Cl^- 間の近接距離は $2.819 \times 10^{-8}\text{ cm}$ である。アボガドロ定数を求めよ。

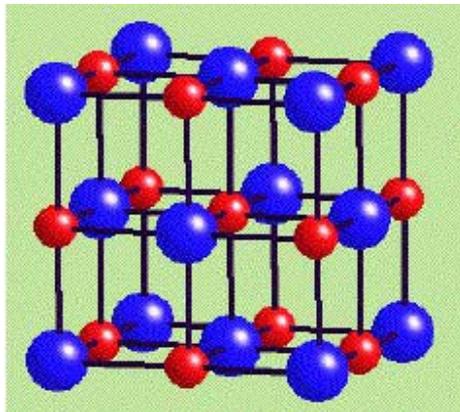


図8-1 塩化ナトリウムの骨格構造

岩塩型構造は、カチオンから構成される面心立方格子とアニオンから構成される面心立方格子が組み合わせて出来る構造である。アニオンとカチオンが交互に単純立方格子の頂点を占有する。また、アニオンは8つの単位格子で共有する頂点に8つの原子と、二つの単位格子で共有する面心中心に6つの原子が占有することから、単位格子中には $1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$ で計4個存在する。カチオンも同様に単位格子中には4個存在する。

8-3. 1913年に、ミリカンが行った有名な油滴実験より、電子素量 (電子の電荷) が $1.593 \times 10^{-19}\text{ C}$ (クーロン) であることが測定された。この値とファラデー定数 ($1\text{ F(ファラデー)} = 96,496\text{ C}$) を用い、アボガドロ定数を求めよ。