

- Учебно съдържание, планове и програми •
- Curriculum Matters •

КОНСТАНТАТА НА АВОГАДРО И МЕЖДУНАРОДНАТА СИСТЕМА ЕДИНИЦИ (SI)

Иван ДУКОВ, Мария АТАНАСОВА
Химикотехнологичен и металургичен университет

Резюме. Разгледана е връзката на константата на Авогадро с единицата за количество вещество в SI (mol). Коментирани са новите предложения на Международния комитет по мерки и теглилки (CIPM) за предефиниране на 4 базови единици на SI (килограм, ампер, келвин и мол), дефинициите на които да бъдат свързани със стойностите на фундаментални природни константи. Предложенията за новите дефиниции на мол и килограм включват константата на Авогадро. Посочени са някои методи, чрез които може да бъде изчислена константата, както и промяната на стойността ѝ с усъвършенстване на експерименталните методи.

Keywords: Avogadro's constant, SI units, new definitions, experimental determination

Константата на Авогадро носи името на италианския професор по физика Амедео Авогадро (Amedeo Avogadro), който в 1811 г. е предложил известната хипотеза, според която равни обеми от различни газове, при едни и същи условия, съдържат равен брой молекули. В 1909 г. френският физик Жан Перен (Jean Perrin) е предложил термина „число на Авогадро, N “, което дава броя на молекулите в един граммо-л кислород (32 g в съответствие с дефиницията в този период). За изследванията си, посветени на определяне на стойността на числото на Авогадро чрез различни методи, Перен е получил Нобелова награда по физика за 1929 г. Въвеждането на международната система единици (SI) в 1971 г. от 14-та Генерална конференция по мерки и теглилки (Conférence Générale des Poids et Mesures, CGPM), когато молът беше приет за една от базовите единици на системата, доведе до промяна на името от „число на Авогадро“ на „константа на Авогадро“ (символи L , N_A), дефинирана като отношение на броя на частиците N (обикновено атоми и молекули) в дадена проба и количеството вещество n (измерено в молове) т.е. $N_A = N/n$ [1], р. 45. Трябва да бъде отбелязано, че докато числото на Авогадро е безразмерна величина, константата на Авогадро има дименсия mol^{-1} [1,2].

През 1865 г. Йохан Лошмидт (Johann Loschmidt) е определил средния диаметър на молекулите на въздуха, което му е дало възможност да намери броя на молекулите в даден обем газ. Намереното от него число е наречено константа на Лошмидт“ и дава броя на частиците в 1 cm^3 газ при 0°C и налягане 101325 Pa (1 atm). Понастоящем е установено, че стойността на „константата на Лошмидт“ е $2,6867748 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ и е пропорционална на константата на Авогадро. Международният съюз по чиста и приложна химия (IUPAC) е отбелязал приноса на Лошмидт като е приел един от символите, с които се отбелязва константата на Авогадро да бъде L (от Loschmidt).

В резултат на промяната на стандартите, използвани за определяне на атомните маси на елементите, стойността на константата на Авогадро също се е променяла. Вилхелм Оствалд (Wilhelm Ostwald) е предложил като стандарт да бъде използвана т. нар. кислородна единица, равна на 1/16 част от масата на кислородния атом, приета за равна на 16. Въз основа на нея са били изчислени атомните маси на химичните елементи. Откриването на изотопите на кислорода през 20-те години на 20 век е направило използването на кислородната единица неудобно, понеже химиците започнали да използват атомна маса на кислорода, която е отчитала наличието на всички изотопи, докато във физиката е използвана атомната маса на изотопа ^{16}O . И едната, и другата стойност са използвани за определяне на атомни маси, което е довело до известни разлики в стойностите им. Поради това в 1961 г.

за стандарт е избрана „въглеродната единица“, равна на 1/12 част от атомната маса на изотопа ^{12}C .

През 1971 г. (14 CGPM, resolution 3) Международният комитет по мерки и теглилки (Comité International des Poids et Mesures, CIPM) с подкрепата на Международния съюз по чиста и приложна физика (International Union of Pure and Applied Physics, IUPAP) и Международната организация по стандартизация (International Organization for Standardization, ISO) прие мола като базова единица на SI. Понастоящем молът (символ mol) е единица на SI за количество вещество. Дефиниран е по следния начин [3,4]:

Молът е количество вещество, което съдържа толкова елементарни частици, колкото атоми има в 12 грама от изотопа ^{12}C . Частиците могат да бъдат атоми, молекули, йони, електрони, други частици или групи частици.

От тази дефиниция следва, че числената стойност на константата на Авогадро се определя от броя на атомите в 12 грама от изотопа ^{12}C . Следователно, константата на Авогадро е свързана директно с дефиницията за мол. Освен това, дефиницията приема, че молната маса на ^{12}C ($M(^{12}\text{C})$) е точно 12 g mol^{-1} и че молната маса може да бъде определена от атомната маса без да се използва константата на Авогадро, т.е. $M(^{12}\text{C}) = A_r(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$.

Връзката между константата на Авогадро и молната маса може да бъде опростена чрез въвеждане на константата на молната маса M_u и унифицираната единица за атомна маса u . По дефиниция стойността на M_u е 1 g mol^{-1} . Получава се от отношението

$$M_u = \frac{M(^{12}\text{C})}{A_r(^{12}\text{C})} = 1 \text{ g mol}^{-1} (0,001 \text{ kg mol}^{-1})$$

M_u е аналог (в макроскопската скала) на унифицираната единица за атомна маса m_u (в микроскопската или атомната скала). Унифицираната единица за атомна маса се означава освен като m_u и като u (от първата буква на unified atomic mass unit) или като Da (от „Dalton“). За нея е в сила съотношението

$$m_u = 1/12 m(^{12}\text{C}) = 1 u = 1 Da$$

Тъй като $1 u = 1/12 m(^{12}\text{C})$, масата на един атом ^{12}C е $12 u$, а 12 g съдържат N_A атоми ^{12}C .

Следователно,

$$N_A(12\text{ u}) = 0,012\text{ kg (12 g)}$$

и

$$N_A u = M_u = 0,001\text{ kg (1 g)}$$

Тогава,

$$1\text{ u} = \frac{M_u}{N_A} = 1,660538782(83) \times 10^{-27}\text{ kg (} \times 10^{-24}\text{ g)}$$

Масата на един атом от изотопа ^{12}C може да бъде определена от израза

$$m(^{12}\text{C}) = \frac{12M_u}{N_A}$$

Константата на Авогадро е свързана и с редица други константи. Например, тя участва в уравнението, даващо връзката между универсалната газова константа R и константата на Болцман k_B

$$R = k_B N_A = 8,314472(15)\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1},$$

а също и между константата на Фарадей F и елементарния заряд на електрона e

$$F = e N_A = 96485,3383(83)\text{ C mol}^{-1}$$

Основният проблем на дефиницията, включваща фиксирана молна маса на ^{12}C е, че за дефиниране на една базова единица на SI (мол) се използва друга базова единица (килограм или неговото подразделение грам). Следователно, единицата за маса трябва да бъде дефинирана преди единицата за количество вещество. Поради това, както и поради факта, че често химиците възприемат мола като брой частици равен на константата на Авогадро, Консултативният комитет по единиците (Consultative Committee on Units, CCU) на ВРМ препоръча молът да бъде дефиниран по следния начин [5]:

Молът, единица за количество вещество на дадена елементарна частица, която може да бъде атом, молекула, йон, електрон, всяка друга частица или група частици, е такова количество, за което константата на Авогадро е равна точно на $6,022\,141\,79 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$.

Новата дефиниция дава възможност молът да бъде отделен от килограма. Той става независим от друга единица и получава пълноценен статус на базова единица. При точно определена стойност на константата на Авогадро, молната маса на изотопа ^{12}C ще бъде експериментално опреде-

ляема величина с относителна грешка около $1,4 \times 10^{-9}$ [5]. Макар че по дефиниция не е нула, грешката при определяне на молната маса при използване на посочената числена стойност на константата на Авогадро е пренебрежимо малка и няма да доведе до промяна на настоящата метрологична практика. В заключение, новата дефиниция за мол, ако бъде приета, ще бъде концептуално по-проста от настоящата, в която е фиксирана молната маса на ^{12}C . Освен това, новата дефиниция няма да бъде свързана с килограма, поради което грешките, свързани с дефиницията на килограма, няма повече да бъдат пренасяни върху мола, както това става понастоящем.

Числената стойност на константата на Авогадро може да бъде определена експериментално по различни методи. При използване на кулонометричния метод константата на Авогадро се определя от съотношението на константата на Фарадей (електричният заряд, пренесен от един мол електрони) и заряда на електрона e , т.е.

$$N_A = F / e$$

Експериментът е свързан с определяне на масата на разтвореното сребро от сребърен анод за време t при пропускане през електролита на постоянен ток със сила I . Ако масата на разтвореното сребро е m (при отчитане на механичните загуби) и атомната маса на сребро е A_r , константата на Фарадей се определя от израза

$$F = \frac{A_r M_u I t}{m}$$

Средната атомна маса на сребро се определя въз основа на изотопния му състав. От данните за проведените експерименти е намерено, че константата на Фарадей има стойност $F = 96485,39(13) \text{ C mol}^{-1}$. Вижда се, че тази стойност е близка до цитираната по-горе. От намерената стойност на F е намерено, че константата на Авогадро е равна на $6,022\,1449(78) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. И двете константи са изчислени с относителна стандартна грешка $1,3 \times 10^{-6}$.

Друг метод за определяне на константата на Авогадро използва съотношението на молната маса на електрона $A_r(e)M_u$ и масата на електрона в покой m_e . Тогава,

$$N_A = \frac{A_r(e)M_u}{m_e}$$

Относителната атомна маса на електрона $A_r(e)$ може да бъде намерена експериментално, а константата на молната маса M_u по дефиниция е равна на $0,001 \text{ kg mol}^{-1}$. Масата на електрона в покой се определя от израза

$$m_e = \frac{2R_\infty h}{c\alpha^2} ,$$

където R_∞ е константата на Ридберг, h е константата на Планк, c е скоростта на светлината и α е константа на фината структура.

По данни на CODATA (the Committee on Data for Science and Technology) от 2006 участващите в горния израз константи имат следните стойности:

$$A_r(e) = 5,4857990943(25) \times 10^{-4} \text{ (относителна стандартна грешка } 4,2 \times 10^{-10})$$

$$M_u = 0,001 \text{ kg mol}^{-1} \text{ (по дефиниция)}$$

$$R_\infty = 10\,973\,731,568\,527 \text{ m}^{-1} \text{ (относителна стандартна грешка } 6,6 \times 10^{-12})$$

$$h = 6,626\,068\,96(33) \times 10^{-34} \text{ J s (относителна стандартна грешка } 5,0 \times 10^{-8})$$

$$c = 299\,792\,458 \text{ m s}^{-1} \text{ (по дефиниция)}$$

$$\alpha = 7,297\,352\,537(50) \times 10^{-3} \text{ (относителна стандартна грешка } 6,8 \times 10^{-10})$$

От тези данни е пресметната константата на Авогадро $N_A = 6,02214179(30) \times 10^{23}$ (относителна стандартна грешка $5,0 \times 10^{-8}$).

Сравнително нов метод за определяне на константата на Авогадро използва рентгеноструктурната спектроскопия на силициевы монокристали. Понастоящем такива кристали могат да бъдат получени в производствени условия с голяма чистота и с малък брой дефекти на кристалната решетка. Константата на Авогадро се определя като отношение на молния обем,

$$V_{\text{mol}}, \text{ към атомния обем } V_{\text{atom}}. \text{ Следователно, } N_A = \frac{V_{\text{mol}}}{V_{\text{atom}}}, \text{ където } V_{\text{atom}} = \frac{V_{\text{cell}}}{n},$$

а n е броят на атомите в елементарната клетка с обем V_{cell} . Елементарната клетка на силиция има кубична опаковка от 8 атома и V_{atom} може да бъде намерен от дължината на един от ръбовете на куба, a . На практика се измерва разстоянието между равнините, d_{220} , определено от индексите на Мюлер {220}, което е равно на $a / \sqrt{8}$. Стойността на CODATA от 2006 г. за d_{220} е $192,0155762(50) \times 10^{-28} \text{ m}^3$ (относителна стандартна грешка $2,8 \times 10^{-8}$), съответстваща на обем на елементарната клетка $1,601\,935\,04(13) \times 10^{-28} \text{ m}^3$. Силицийт има три стабилни изотопа (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si), чиито атомни маси са известни с голяма точност. От тях може да пресметнете атомната маса A_r на силиция в кристалната проба. От атомната маса и измерената плътност на пробата ρ може да бъде намерен молният обем

$$V_{\text{mol}} = \frac{A_r M_u}{\rho}$$

Стойността на CODATA от 2006 г. е $V_{\text{mol}} = 12,058\,834\,9(11) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (относителна стандартна грешка $9,1 \times 10^{-8}$). Относителната стандартна грешка при определяне на константата на Авогадро по този метод е $1,2 \times 10^{-7}$ и е около 2,5 пъти по-голяма от грешката, получена при използване на масата на електрона, а стойността N_A е $6,022\,140\,84(18) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Таблица 1. Стойности на константата на Авогадро, получени от различни автори

Година	Автор	$N_A/10^{23}$
1908	Perrin	6,7
1917	Mullikan	6,064
1929	Birge	6,0644
1931	Bearden	6,019
1951	Dumond	6,02544
1965	Bearden	6,022088
1973	Cohen	6,022045
1987	Deslattes	6,022134
1994	Basile	6,0221379
2001	De Bievre	6,0221339

Както се вижда, с усъвършенстване на експерименталните методи за определяне на константата на Авогадро, нейната стойност се е променяла с течение на времето. Някои стойности на константата на Авогадро, получени от различни автори в продължение на близо един век са публикувани от Йенсен (Jensen) [6]. Те са цитирани в Табл. 1.

През 2005 г. CIPM препоръча да се пристъпи към създаване на нови дефиниции на 4 базови единици на SI: килограм, ампер, келвин и мол (коментирани по-горе), чрез които те да бъдат свързани с известните стойности на фундаментални константи като константата на Планк, константата на Болцман, елементарния заряд и константата на Авогадро [7,8]. Това би означавало, че шест от седемте базови константи на SI биха били дефинирани чрез непроменливи природни константи, за разлика например от използвания понастоящем еталон на килограма, за който е установена известна, макар и неголяма, промяна на масата с течение на времето. Brecker [8] предлага единицата за маса, килограмът, да бъде дефинирана чрез атомната единица за маса, *u*. Тогава масата на килограма би могла да бъде определяна от масата на определен брой силициеви атоми. За успешно прилагане на такъв подход е необходимо при използване на рентгеноструктурния метод константата на Авогадро да бъде определена с относителна грешка около 1×10^{-8} . Авторът смята, че новите дефиниции биха могли да бъдат приети по време на 24-тата Генерална конференция по мерки и теглилки, която ще бъде проведена през 2011 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 3rd ed. (the IUPAC Green Book), RSC Publishing, Cambridge, UK, 2007.
2. **de Bievre P., S. Peiser**. Atomic Weight-The Name, Its History, Definition and Units. *Pure & Appl. Chem.* **64**, 1535-1543 (1992)
3. **Mills, I., M. Milton**. Amount of Substance and the Mole. *Chem. International*, **31**(2), 3-7 (2009)
4. **Leonard, B.P.** The Atomic Scale Unit Entity: Key to a Direct and Easy Understood Definition of the SI Base Unit for Amount of Substance. *Metrologia*, **44**, 82-86 (2007).
5. **Lorimer, J.** What Is a Mole? Old Concepts and New. *Chem. International*, **32**(1), 6-7 (2010)
6. **Jensen, W. B.** Why Has the Value of Avogadro's Constant Changed over Time? *J. Chem. Educ.* **87**, 1302 (2010).
7. **Mills, I. M. P.J. Mohr, T.J. Quinn, B.N. Taylor, E.R. Williams**. Redefinition of the Kilogram, Ampere, Kelvin and Mole: A Proposed Approach to Implementing CIPM. Recommendation 1. *Metrologia* **43**, 227-246 (2006).
8. **Brecker, P.** Tracing the Definition of the Kilogram to the Avogadro Constant Using a Silicon Single Crystal. *Metrologia* **40**, 366-375 (2005)

AVOGADRO'S CONSTANT AND THE INTERNATIONAL SYSTEM OF UNITS (SI)

Abstract. The relationship between the Avogadro constant and the mole-the SI unit for quantity of substance, is commented. The proposals of the Comité international des poids et mesures for new definitions of four SI units, viz. kilogram, ampere, Kelvin and mole, including the values of fundamental constants of Nature are considered. Some methods for determination of the value of Avogadro's constant are explained and commented.

✉ **Prof. Ivan Dukov** (corresponding author)
E-Mail: idukov@abv.bg

Dr. Maria Atanassova
E-Mail: ma@uctm.edu

Department of General and Inorganic Chemistry,
University of Chemical Technology and Metallurgy,
8, Kl. Okhridski Blvd., 1756 Sofia, Bulgaria