|  |
| --- |
| **실험1. 아보가드로 수의 결정 결과보고서** |
| |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | **실험일** | **제출함 No.** | **담당교수** | **점수** | | **Mar 30, 2023** |  | **박민진** |  | | **학과** | **학번** | **이름** | | **화학과** | **2023160236** | **정원준** |  1. **Abstract**   SI 단위계에서 양의 표준 단위로는 mol이 사용되며, 1 mol은 아보가드로 수를 통해 정의된다. 화학양론에서 물리량의 계산은 mol을 기준으로 행해진다는 점에서 아보가드로 수를 측정하는 것은 곧 화학양론의 표준을 마련한다는 것이다. 아보가드로 수는 등방성을 갖는 실리콘 격자에서 X선 회절분석법을 통해 정의하지만, 일련의 정밀성은 교양 실험에서 추구하기 어렵다.  따라서, 본 탐구에서는 양친매성 분자인 stearic acid로 형성된 monolayer를 통해 아보가드로 수를 계산하였다. stearic acid solution는 유기용매인 hexane을 기준 용매로 하여 g/mL의 농도로 제작해 사용했다. 해당 solution을 calibration된 syringe를 이용하여 증류수로 채운 페트리 디쉬에 1 drop을 떨어뜨려 monolayer를 얻었으며, monolayer는 3회 측정하여 평균한 직경을 지름으로 하는 원으로 근사했다. 이때 monolayer가 보이도록 하기 위해 송화가루를 사용했다. steric acid의 밀도(0.941g/mL)를 활용하여 monolayer의 두께를 구했으며, 두께에 포함된 탄소 원자의 유효 개수를 계산하여 탄소 원자 1개의 직경과 부피를 구했다. 다이아몬드의 밀도(3.51g/mL), 탄소 원자의 평균 몰질량(12.011g/mol)로부터 계산된 탄소 원자의 몰부피(3.42mL/mol)을 탄소 원자 1개의 부피로 나누어 아보가드로 수를 얻었다.  탄소 원자를 구로 가정했을 때 얻은 아보가드로 수는 C-C 결합각에 대한 보정만 했을 때 , 주사슬에 대한 보정까지 했을 때 이었다. 탄소 원자를 큐브로 가정했을 때 얻은 아보가드로 수는 C-C 결합각에 대한 보정만 했을 때 , 주사슬에 대한 보정까지 했을 때 이었다. 이를 통해 실측값 에 가장 가까운 모델은 탄소 원자를 구로 간주하고, 주사슬에 대한 보정까지 했을 때 얻을 수 있었다. 나아가 stearic acid를 모델링 근사하는 과정에서 탄소 원자의 직경을 van der waals radius로 간주하는지, covalent radius로 가정하는지에 따라 달라지므로 stearic acid의 구조와 결합을 고려한 후속 탐구가 필요하다고 사료된다. |

|  |
| --- |
| **실험1. 아보가드로 수의 측정 결과보고서** |
| 1. **Data**  * **II.1. 주사기 보정**  |  |  |  | | --- | --- | --- | | 1. 0.200mL에 해당하는 헥세인의 방울 수 | 1회 | 39 | | 2회 | 40 | | 3회 | 40 | | 평균 | 39.67 | | 1. 헥세인 한 방울의 부피 (mL/drop) |  | |  * **II.2. 스테아르산 용액 한 방울 속에 포함된 스테아르산의 부피**  |  |  |  | | --- | --- | --- | | 단층막의 직경 (㎝) | 가로 | 2.0 | | 세로 | 1.9 | | 대각선 | 2.1 | | 평균 | 2.0 | | 단층막의 넓이 (㎠) |  | | | 스테아르산의 농도 (g/mL) | 실제 사용량 (g) |  | |  | | | 스테아르산 용액 한 방울 속에 포함된 스테아르산의 질량 (g/drop) |  | | | 스테아르산 용액 한 방울 속에 포함된 스테아르산의 부피 (mL/drop) |  | |  1. **Results**  * **III.1. 탄소 원자 1개의 부피**  |  |  |  | | --- | --- | --- | | 단층막의 두께 (㎝) |  | | | 탄소 원자의 직경 (㎝) |  | | | 탄소 원자의 부피 (㎤) | 구 |  | | 정육면체 |  |  * **III.2. 아보가드로 수 결정**  |  |  |  | | --- | --- | --- | | : 탄소 원자 1몰의 부피 (㎤/mol)  = 탄소 1몰의 평균 질량(12.011 g/mol) /다이아몬드의 밀도(3.51 g/㎤) | 3.42 | | | 아보가드로 수 (NA) | 구 |  | | 정육면체 |  | | 오차 (실제 아보가드로 수: 6.022 x 1023/mol) | 구 |  | | 정육면체 |  |  1. **Calculation & Analysis**   **IV.1. 주사기 보정**  주사위로 얻은 hexane( 한 방울의 부피(mL)를 구하기 위해 다음의 식을 사용하였다.  **IV.2. 스테아르산 용액 한 방울에 포함된 스테아르산의 부피**   1. 단층막의 표면적(cm2)을 구하는 과정은 다음과 같다. 2. 스테아르산의 농도(g/mL)를 구하는 과정은 다음과 같다. 3. 스테아르산 용액 1 방울 속 스테아르산의 질량을 구하는 방법은 다음과 같다. 4. 스테아르산의 밀도(0.941g/mL)를 이용하여 스테아르산 용액 1 방울 속 스테아르산의 부피를 계산했다. 정부피 당 스테아르산의 질량은 (3)에서 구했으므로 부피를 구하기 위해서는 밀도의 역수를 곱해주면 된다.   **IV.3. 탄소 원자 1개의 부피**   1. 단층막의 높이는 단층막의 부피를 단층막의 면적으로 나누어 구할 수 있다. 2. 탄소 원자 1개의 직경은 (1)에서 구한 단층막의 높이를 14.7(=18sin(54.75°))로 나누어 얻을 수 있다. 3. 탄소 원자 1개의 부피는 탄소 원자를 구 또는 큐브로 가정하는 것에 따라 달라진다. 4. 탄소 원자를 구로 가정한 경우   탄소 원자를 구로 가정한 경우 구의 부피 공식에 (2)에서 구한 직경을 대입하여 구하면 된다.   1. 탄소 원자를 큐브로 가정한 경우   탄소 원자를 큐브로 가정한 경우 큐브의 부피 공식에 (2)에서 구한 직경을 대입하여 구하면 된다.  **IV.4. 아보가드로 수 결정**   1. 탄소의 몰부피 : 탄소의 몰부피는 탄소의 몰질량을 탄소 동소체 중 스테아르산과 가장 유사한 밀도를 갖는 다이아몬드의 밀도로 나누어 구할 수 있다. 2. 아보가드로 수: 아보가드로 수는 (1)에서 구한 탄소의 몰부피를 4.3절의 (3)-1), 2)에서 구한 탄소 원자의 부피로 나누어 얻을 수 있다. 3. 탄소 원자를 큐브로 가정한 경우 4. 탄소 원자를 구로 가정한 경우 5. 오차(%): 퍼센트 오차의 공식 에 대입하여 계산하였다. 이때 아보가드로 수는 로 계산했다. 6. 탄소 원자를 큐브로 가정한 경우 7. 탄소 원자를 구로 가정한 경우 8. **Discussions**   **VI.1. 2018년 몰(mole)이 재정의 되면서 탄소 대신에 실리콘을 이용하여 1몰의 분자 개수(아보가드로 수)를 정의하였다. 실리콘을 사용한 이유와 아보가드로수를 구한 방법은 무엇인가?1**  2018년 시점에 아보가드로 수를 결정하기 위해서 가장 중요한 것은 순도였다. 옛 정의에서 여러 화합물을 구성하는 탄소를 기준으로 잡았지만, 탄소의 분자/원자 결정을 높은 순도로까지 가공하기가 어렵다는 것이 문제였다. 현대 사회에서 (반도체인) 실리콘의 경우 웨이퍼 등으로 활용된다. 반도체 산업이 성장함에 따라 고순도의 실리콘 단결정을 결함을 최소화하며 성장이 가능하고, 결정을 가공하는 것 또한 기술적으로 가능하다.  **Figure 1**에서 실리콘 격자의 구조를 보면 격자의 꼭짓점에 원자가 1개씩, 면심에 원자가 1개씩, 그리고 Tetrahedral site(Td)를 반만 채운 형태로2 존재한다. 따라서 격자 안의 실리콘 원자 수를 구하면 다음과 같다.  X선 회절 분석법을 이용하여 구한 격자 상수(lattice constant)를 a라 하면, Silicon unit cell의 부피는 a3로 표현할 수 있다. 이때 실리콘의 특정 부피에 들어 있는 unit cell의 수를 계산하고, 한 unit cell에는 8개의 Si 원자가 들어 있다는 사실을 이용하면 임의의 실리콘 부피에 대한 원자 수를 계산할 수 있다. 이때 실리콘은 구의 형태로 가공하여 사용하며, 여러 차례 측정한 직경(diameter)가 나노미터 스케일에서도 오차가 적도록 정밀하게 가공하여 사용한다. 이때 구의 부피를 V라 하면,  Figure 1 Diagram of the Unit Cell in Si Lattice  이때 unit cell의 부피를 이용하여 구한 위의 결과와 Si의 몰질량을 이용해서 구한 구 속 Si 원자의 수(mol)는 상응하는 수여야 한다. 규소의 원자량이 28.01g/mol이므로 실리콘 구 속 실리콘 원자의 수는  이때 개수는 몰수에 아보가드로 수를 곱한 것으로 정의했으므로  로 구할 수 있다. 이때 격자 상수, 부피, sphere의 질량은 모두 측정 가능한 값이므로 Avogadro’s constant를 구할 수 있다. 이를 밀도에 대해 정리하면 다음과 같다.  **VI.2. 단층막의 높이를 구한 후 14.7을 나눠 탄소원자의 직경을 구했다. 그 이유는 무엇인가? 또 이렇게 구하는 방법이 논리적으로 타당한지 설명하시오.**  Figure 2 The abbreviated model of 12-C atoms in stearic acid  본 실험에서 사용한 방법은 **Figure 1**과 같은 인접 구 모델을 사용했다. 본 실험에서 인접한 두 구에서 중심 사이의 거리는 탄소 원자의 반지름의 2배이므로 그 직경(d)과 동일하다. 이때 탄소 원자가 일렬로 packing된 것이 아니라 교차하며 packing되어 있다면 직경 d는 하나의 결합에 대해 d만큼 기여하는 것이 아닌, 결합각인 109.5°의 절반인 54.75°에 대해 sin(54.75°)×d만큼 기여한다. 이때 sin(54.75°) ≒ 0.867이다. 따라서 탄소 원자 하나의 vertical element는 0.867d이다. 이때 stearic acid 1분자에는 18개의 탄소 원자가 있으므로 0.867d×18≒14.7d이다. 따라서 height(=vertical length) = 14.7d이므로 d=(height)/14.7이라는 계산을 사용할 수 있다.    Figure 3 Structural formula of stearic acid (C17H35CO2H)3  하지만 본 방법에는 2가지 문제점이 있다. 먼저, stearic acid의 tail에 있는 C-O-H bond 및 C-H bond 의 bond length를 고려하지 않았다. C-C, C-O, C-H, O-H bond의 bond length(Å)4는 차례대로 1.54, 1.43, 1.07, 0.96이다. 또한, C 원자의 covalent radii(Å)은 0.7이다. 이들 결합은 C-C bond의 결합 길이의 60% 이상을 차지한다는 점에서 위의 방법은 1개 이상의 탄소 원자에 대한 공간을 배제한 계산 방법으로, 산소와 수소 또한 탄소로 간주하여 계산(straight chain에 carbon atom을 4개 추가)하는 것이 보다 적합한 근사 방법이다. Stearic acid를 구성하는 원자 중 가장 작은 수소의 covalent radii 또한 0.31Å5라는 점에서 탄소에 비해 그 점유 공간을 무시할 수 없기 때문이다. 또한, 인접-구 모형을 가정하는 것 자체에도 문제가 있다. 실제 탄소는 전자구름이 겹쳐 있는 형태로, 탄소 원자가 점유하는 공간은 서로 겹치게 된다. 이를 해결하기 위해서는 공유 반지름(covalent radii)을 활용하여 길이를 분석해야 한다.  요약하자면, stearic acid 안에 탄소 원자가 18개가 있고, 그 원자들이 대부분의 부피에 기여하는 것도 사실이지만, microscopic scale에서 수소 원자와 산소 원자의 부피 또한 무시할 수 없기에 문제가 발생한다. 따라서 현재 실험에서는 탄소 원자 1개의 직경(d, cm)가 실제 탄소 원자의 공유 반지름보다 길게 측정되는 문제가 발생한다.  수정하여 부피를 계산해 보자. carboxyl group 포함한 모든 C 원자가 sp3 혼성을 이루고 인접 결합각이 109.5°라고 가정하면, 총 21개의 탄소 원자(기존 C 원자 18개 + carboxyl group에서의 단일 결합 O 1개 + H 2개)가 chain을 이루고 있다고 볼 수 있다. 이때 위에서 설명한 방식에 의거 height=0.867d×21≒18.21d이다. 따라서 탄소 원자의 직경(d)=height/18.21이다. 이를 활용하여 앞선 데이터를 보정하면 탄소 원자를 구로 간주했을 때의 아보가드로 수는 , 큐브로 간주했을 때의 아보가드로 수는 로, 오차율을 3~7% 정도 줄일 수 있었다. 이때 오차율이 80~90% 나온 것은 송화가루의 불균등한 분포, 넓이를 원으로 근사하며 발생한 반지름의 오차 등 우연 오차로 추정되며, 후속 보정이 필요하다고 사료된다.  Figure 4 An Approximate Model of Carbon Chain in Stearic Acid(where hydrogen and oxygen atom are substituted to carbon atom)   1. **Reference** 2. 이경석.(2018).Mole, the SI Unit of Amount of Substance, and Its Re-Definition by Fixing the Numerical Value of the Avogadro Constant.한국정밀공학회지,35(4),405-412. 3. Weller, Inorganic chemistry, 7/ed., Oxford, 2018, pp97-99 4. *Image source:* Wikimedia Foundation. (2023, March 8). *Stearic acid*. Wikipedia. Retrieved April 4, 2023, from <https://en.wikipedia.org/wiki/Stearic_acid#/media/File:Stearic_acid.svg> 5. Brown&Lemay, Chemistry the Central Science, 14/ed., Pearson, 2017, p326 6. Beatriz Cordero; Verónica Gómez; Ana E. Platero-Prats; Marc Revés; Jorge Echeverría; Eduard Cremades; Flavia Barragán; Santiago Alvarez (2008). "Covalent radii revisited". Dalton Trans. (21): 2832–2838. doi:10.1039/b801115j. PMID 18478144. S2CID 244110. |