

PROBLÉMAMEGOLDÁS A BOLTZMANN-ELOSZLÁS TÉMAKÖRÉBEN

Nagy Mária, Radnóti Katalin
ELTE TTK Fizikai Intézet

A statisztikus fizika témakörének feldolgozása kikerült a középiskolai tananyagból, pedig szemléletesen, analógiákkal tárgyalva sok diák fantáziáját megmozgathatná. A téma feldolgozása azért is ajánlható, mert kapcsolatot teremt a fizika és a kémia világa között. Jelen írásunkban arra teszünk javaslatot, hogy bizonyos elemek miként kerülhetnek sorra a statisztikus fizika témaköréből például a fakultációs órákon, tehetséggondozás keretében. A tanulók ekkorra már a középiskolai fizika és kémiai kötelező tanulmányaik végére értek. A feldolgozásra ajánlott témakörök a különböző tantárgyakban megtanult ismeretek szintetizálásában is segítik a tanulókat.

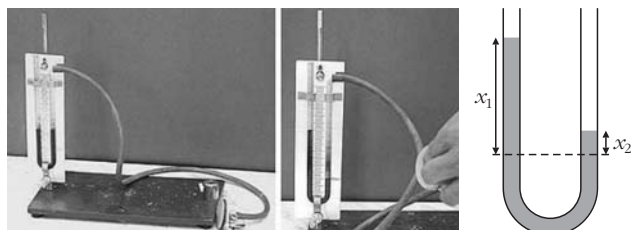
Tanulmányunkban bemutatunk egy változatot arra, hogy a Boltzmann-eloszlás témakörébe tartozó problémák tanulmányozása miként lehetséges középiskolások számára megfelelő mélységben, amelyet iskolai környezetben ténylegesen ki is próbáltunk.

A fizikát emelt szinten tanuló, illetve reáltagozatos tanulók esetében a fizikai fogalmak kialakításánál használhatunk a tanterven kívül eső matematikát (esetünkben az exponenciális függvények ismeretét), így segítve a mélyebb megértést. A számolással kapcsolatos tevékenység a reál beállítottságú diákokat olyan világba engedi be, ahol hamarosan otthonosan mozognak. E módszer fontos eredménye, hogy így megadhatjuk diákjainknak a kellő alapozást az eredményes egyetemi szerepeléshez. Javasolt témánk feldolgozásán keresztül a diákok tanulási folyamatát elősegítve igyekszünk áthidalni a középiskola és az egyetem közti nagy szintkülönbséget, hogy az egyetemre bekerülve minél kevesebb problémájuk legyen.

Jelen feldolgozási javaslatunkban azt tartjuk a legfontosabbnak, hogy példákat mutassunk a mérési eredmények kiértékelési lehetőségeire. Írásunkban a következő témákat érintjük, amelyek differenciált csoportmunkában dolgozhatók fel:

- Mérések a légnyomás változására a magasság függvényében
- A reakciósebesség hőmérsékletfüggésének vizsgálata
- Víz gőznyomásának változása a hőmérséklet függvényében

1. ábra. Az U alakú folyadékmanométer-cső (balra és középen), valamint a két folyadékoszlop magasságának különbsége (jobbra).



A légnyomás változása a magasság függvényében

A mérés célja, hogy megvizsgáljuk miként változik a légnyomás a h magasság függvényében, és méréssel alátámasztjuk a barometrikus magasságformulára a szakirodalomból ismert exponenciális alakú összefüggést:

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{\rho_0}{p_0} g h},$$

ahol p_0 a légnyomás, ρ_0 a levegő sűrűsége a választott nulla szinten.

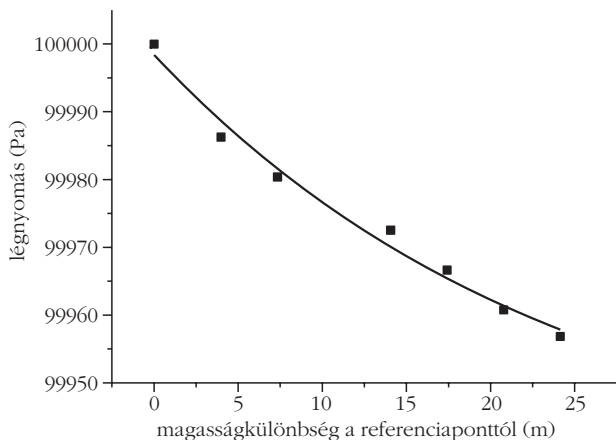
Eszközök: a légnyomás magasságtól való függésének mérése magasabb házban (esetünkben az ELTE TTK épületében) könnyen megvalósítható egy *manométer* (1. ábra bal oldala) és egy *hosszúságmérő eszköz* (például vonalzó) segítségével.

Mi is gyárthatunk nyomásmérőt, ha boltokban megvásárolható termoszpallackot kétfuratos gumidugóval látunk el, és a két furat egyikébe U alakú folyadékmanométer-csövet, a másikba szelepet teszünk. A manométercsőbe (színezett) vizet töltünk. Ez fogja jelölni a nyomást úgy, hogy egyik vége a palack légtérébe nyílik, a másik a levegőbe. Amikor a szelep nyitott állapotban van, a két vízoszlop magassága meg egyezik az U alakú cső két szárában. Amikor a szelep zárt, a termoszban uralkodó és a külső légnyomás különbsége a manométerrel mérhető.

A mérés menete: ki kell választani egy *referenciaszintet* – erre az épület legalacsonyabb pontja ajánlott –, ahol eszközünkben a 2 vízoszlop egyenlő magasságánál a szelepet elzárjuk. Majd menjünk fel az épület

szint	Δh (m)	Δx (m)	$\Delta p = \Delta x \rho_{\text{viz}} g$ (Pa)	$p = 10^5 - \Delta p$ (Pa)
alagsor	0	0	0	100000,00
1. emelet	3,98	0,0014	13,734	99986,26
2. emelet	7,34	0,0020	19,62	99980,38
3. emelet	10,70	0,0024	23,544	99976,46
4. emelet	14,06	0,0028	27,468	99972,53
5. emelet	17,42	0,0034	33,354	99966,65
6. emelet	20,78	0,0040	39,24	99960,76
7. emelet	24,14	0,0044	43,164	99956,84

A 3. emeleti mérés kiugró eredményét a kiértékelésnél nem vettük figyelembe.



2. ábra. A légnymás változása az ELTE TTK épületében, illetve a mérési pontokra illesztett exponenciális görbe.

legmagasabb szintjéig! Ekkor a *folyadékszintek változni fognak*. Minden szinten jelöljük vagy írjuk fel a 2 folyadékoszlop magasságának $\Delta x = x_1 - x_2$ különbségét (1. ábra jobb oldala)!

Határozzuk meg az egyes emeletek referenciaszinttől mért Δh magasságát (például egy lépcső magasságát megmérjük, és a lépcsőket számoljuk)!

Kiértékelés, görbeillesztés: mért adatainkat vezessük táblázatba, ahol az emeletek függvényében szerepelnek a folyadékszint-különbségek, a referenciaszinttől mért távolság és a nyomáskülönbség. Az ELTE TTK-n mért adatok az 1. táblázatban láthatók, a 3. emeleti kiugró értéket a továbbiakban nem vesszük figyelembe. A kapott nyomásadatokra exponenciális görbét – például Origin programmal – illetve a 2. ábrán látható görbét kapjuk.

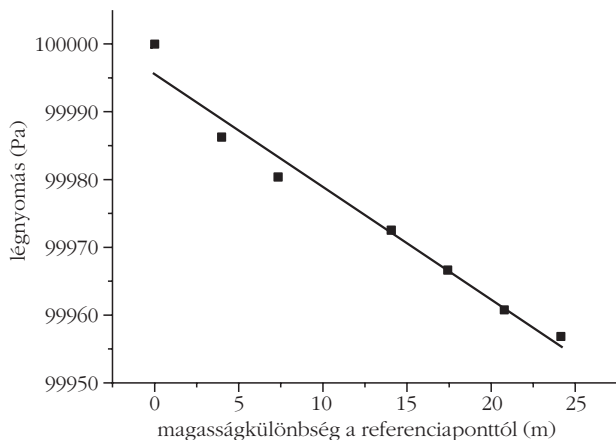
Az exponenciális magasságformula kis magasságkülönbségek esetén lineáris összefüggéssel is jól közelíthető. Illesszünk a pontokra egyenest is (3. ábra)! Valóban, az egyenes szépen illeszkedik a mérési pontokra, meredeksége pedig a magasságformulában szereplő exponens értékére utal.

A *Fizikai Szemle* 2013. évi első számában *Gallai Ditta* írásában gimnáziumi tanulók a János-hegyen végeztek hasonló mérésorozatot. Abban az esetben is közel lineáris függvény adódott a nyomásértékek magasságfüggésére, hiszen hasonlóan kicsik voltak a magasságkülönbségek.

A reakciósebesség hőmérsékletfüggésének vizsgálata

A *mérés célja*, hogy megvizsgáljuk a reakciósebességi állandó értékének függését a hőmérséklet nagyságától, illetve alátámasztjuk az Arrhenius-összefüggésként ismert exponenciális kapcsolatot. A kiértékelés részeként számítsuk ki a kémiai reakció aktiválási energiáját!

Felhasznált *eszközök*: $7 \times 2 = 14$ db kémcső, kémcsőállvány, mérőhenger, cseppentő, $7 \times 3 \text{ cm}^3$ reagens sósavoldat (HCl vizes oldata), $7 \times 5 \text{ cm}^3$ 0,1 M-os fixíróoldat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vizes oldata), desztillált víz, digitális



3. ábra. Ugyanaz, mint a 2. ábrán, de a mérési pontokra egyenest illesztve.

hőmérő, Teklin-égő, kémcsőfogó, főzőpohár, jég és videókamera a kísérlet archiválásához.

A *mérés menete*: Végezzük el a következő kísérletet! Öntsünk össze szobahőmérsékletű vízfürdőben ($T_1 = 285,45 \text{ K}$) fixíró vizes oldatát (nátrium-tioszulfát vizes oldata) sósavoldattal (hidrogén-klorid vizes oldata), és írjuk fel a reakció végbemeneteléhez szükséges időt! A reakcióegyenlet:



A reakció során csapadék képződik: kén válik ki, az oldat *megsárgul* (4. ábra). A mérés során azt az időkülönbséget jegyezzük fel, ami az oldatok összeöntése és az opálosodás között telik el!

Ismételjük meg a kísérletet magasabb, $T_2 = 330,35 \text{ K}$ hőmérsékletű vízfürdőben, és ekkor is írjuk fel a reakció idejét!

Végezzük el a fenti méréseket különböző hőmérsékleteken (jeges, illetve melegített vízfürdőben elérhető hőmérsékleteken), közben ügyeljünk arra, hogy mindig ugyanolyan mennyiségű oldatokat öntsünk össze. E miatt használunk kétszer 7 darab kémcsövet, így tudjuk előkészíteni a kiindulási anyagmennyiségében végig állandó elegyet. A reakció végeredménye minden mérésnél ugyanaz, ezért a kén végső koncentrációja, azaz a koncentrációváltozás is állandó

4. ábra. A kémcsövekben kiválik a kén.



2. táblázat

A reakciósebesség hőmérsékletfüggésének vizsgálatához mért T abszolút hőmérsékletek, t reakcióidők és a belőlük számolt kifejezések

mérés	$T(K)$	$1/T(1/K)$	$t(s)$	$\ln(1/t)$
1.	278,65	0,003598	110	-4,70048
2.	280,35	0,003567	85	-4,44265
3.	285,45	0,003503	60	-4,09434
4.	292,85	0,003415	32	-3,46574
5.	309,95	0,003226	13	-2,56495
6.	322,05	0,003105	7	-1,94591
7.	330,35	0,003027	5	-1,60944

lesz. Most is jegyezzük fel a hőmérsékletekhez tartozó reakcióidőket! Referenciamérésként valamelyik hőmérsékleten mérjünk többször!¹

Megfigyelhetjük, hogy magasabb hőmérsékleten sokkal gyorsabb a reakció, oldatunk sokkal hamarabb besárgul.

Elméleti magyarázat: Ismert, hogy az aktiválási energia elérése szükséges a kémiai reakciók végbemeneteléséhez, azaz a molekulaszervezet megbolygatásához ezt az értéket elérő, elegendően nagy energiával kell ütközniük a molekuláknak.

Az aktiválási energia elérésére magasabb hőmérsékleten lényegesen több részecske képes, így a hőmérséklet emelkedésével erőteljesen megnő a reakció sebessége.

A k reakciósebességet, a T abszolút hőmérséklet és az egy részecskére jutó E_a aktiválási energia függvényében az Arrhenius-egyenlet adja meg:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{k_B T}},$$

ahol $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, a Boltzmann-állandó, A a koncentrációra jellemző állandó. Ez az Arrhenius-egyenlet fizikai értelemben vett (egy részecskére jutó) energiát tartalmazó alakja.

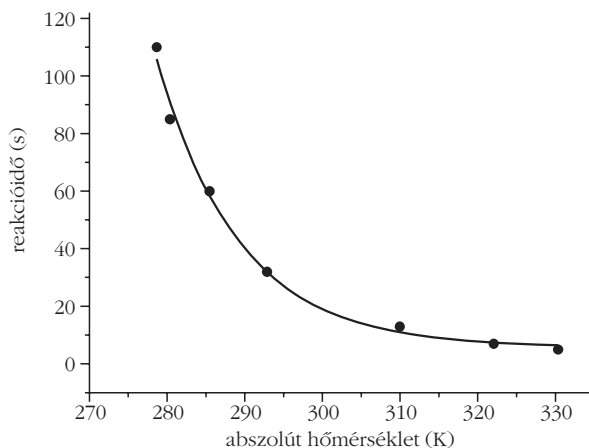
Az Arrhenius-egyenlet moláris aktiválási energiát tartalmazó – kémikusok által használt – formája pedig:

$$k = A e^{-\frac{E_a m}{RT}},$$

ahol $R = 8,314$ J/molK, az egyetemes gázállandó, m az Avogadro-szám, $E_a m$ pedig az egy mólnyi mennyiségre vonatkoztatott aktiválási energia.

Kiértékelés, görbeillesztés: Mért adatainkat vezessük táblázatba, ahol szerepelnek a mért abszolút hőmérsékletek (T) és reciproka ($1/T$), reakcióidők (t) és a reakcióidők másodpercben kifejezett számértéke reciprokának természetes alapú logaritmus ($\ln(1/t)$)! E két, reciprokot tartalmazó kifejezés értelmére majd az Arrhenius-egyenlet linearizálásakor derül fény.

¹ A mérések elvégzésében nyújtott segítségért köszönetet mondunk Róka András főiskolai docensnek.



5. ábra. A reakcióidő az abszolút hőmérséklet függvényében, valamint a mérési pontokra illesztett exponenciális görbe.

A T abszolút hőmérséklet – t reakcióidő adatpárokat (2. táblázat) ábrázoljuk Descartes-koordináta-rendszerben (5. ábra)! Látható, hogy a pontokra közelítően egy exponenciális függvény illeszthető. Tegyük meg ezt az illesztést például Origin programmal!

Ahhoz, hogy az Arrhenius-egyenletből aktiválási energiát is számíthassunk, egyenesre – mint legkönnyebben illeszthető függvényre – van szükségünk, a kérdéses energia az egyenes meredekségéből számítható. Az Arrhenius-egyenlet mindkét oldalának vegyük a logaritmusát, ekkor a fizikusok által kedvelt egyrészecskés egyenletből a

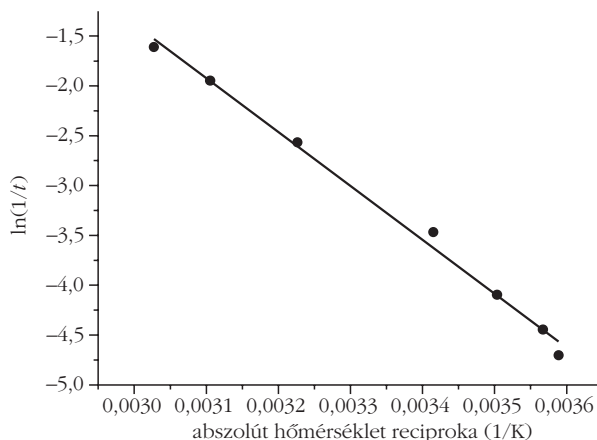
$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_a}{k_B} \right) \frac{1}{T}$$

$\ln k$ és $1/T$ közötti lineáris kifejezésre, míg a moláris aktiválási energiát tartalmazó – vegyészek által használt – egyenletből a

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{E_a m}{R} \right) \frac{1}{T}$$

szintén lineáris összefüggésre jutunk. Mivel k a reakciósebesség, azaz arányos $1/t$ -vel, ezért a reakcióidő

6. ábra. A reakcióidő másodpercben kifejezett számértéke reciprokának természetes alapú logaritmus ($\ln(1/t)$) az abszolút hőmérséklet ($1/T$) függvényében és a pontokra illesztett egyenes.



másodpercben kifejezett számértéke reciprokának természetes alapú logaritmus (ln(1/t)) és 1/T között is lineáris lesz a kapcsolat. Ezt ábrázoltuk a 6. ábrán.

Megjegyzés: Magát a k -t csak kémiai számítások árán kapnánk meg, ami nem anyaga egy fizika fakultációnak, de minket csak a reakciósebességi állandó hőmérséklettel való kapcsolata érdekel, így – egy egyszerűbb kémiai összefüggés és matematikai eszköz segítségével – elkerülhetjük a kémia tananyag mélyebb felhasználását.

A kapott egyenes – Origin program kiértékelése szerinti – $b = -5405 \pm 182$ meredekségéből az egyetlen részecske aktiválási energiája, felhasználva a $b = -E_a/k_B$ összefüggést:

$$E_a = -bk_B = 5405 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 7,46 \cdot 10^{-20} \text{ J.}$$

A moláris aktiválási energia pedig:

$$E_a m = -bR = 5405 \cdot 8,314 = 44943 \text{ J/mol} \approx 45 \text{ kJ/mol.}$$

Diszkusszió: Az 5. ábrán látható grafikon, valamint a linearizált 6. ábra alátámasztja, hogy a reakciósebességi együttható értéke az abszolút hőmérséklet szerint exponenciális függést mutat. Ezzel a megállapítással és az aktiválási energia értékének megadásával numerikusan ismerkedtünk meg az Arrhenius-egyenlettel.

A tényleges kémiai számításokat elvégezve, azaz a koncentrációval és egyéb kémiai mennyiségekkel számolva az egyenes meredekségére -5407 -et kapunk. Tehát jól számoltunk a mélyebb kémiai ismeretek kikerülésével is. Mindkét meredekség számításakor éltünk azzal a feltétellel, hogy az elvégzett kísérlet nem egy pontos reakciókinetikai mérés, mivel csak vizuálisan észlelhető ponthoz tartozó időt tudjuk mérni, amelynek a következő hibái vannak:

- az opálosodáskor nem ismerjük a valódi tioszulfát-koncentrációt,
- a kén a különböző hőmérsékleteken másképp oldódik, így a detektálásban adódik hiba,
- az opálosodás nem jól definiált időpont.

Továbbá meg kell jegyezni:

- az oldatok és a környezet termikus egyensúlya sincs biztosítva,

- az időmérésnek is van pontatlansága,
- az oldatok keveredése inkoherens.

Ezekkel a hibákkal viszont nincs probléma, hiszen a demonstrációs kísérletnek nem kell kinetikai vizsgálat szempontjából korrektnek lennie.

Ez a módszer az aktiválási energia számítására csak akkor alkalmas, ha a *reakció egyszerű és termikus aktiválású*.

Víz gőznyomásának változása a hőmérséklet függvényében

A víz gőznyomása függ a hőmérséklettől, a gőznyomás változása a hőmérséklet függvényében szintén exponenciális, Boltzmann-eloszlást követ.

Az eddigi példákhoz hasonlóan most ezt az állítást fogjuk alátámasztani mérési eredmények kiértékelésével. Továbbá becslést adunk a víz párolgáshőjére az Arrhenius-egyenletnél számolt aktiválási energiához analóg módon.

A következőkben az interneten található mérési adatokat fogunk elemezni. Ez több szempontból fontos és előnyös. Egyrészt a tanulók élvezik, ha a világhálóhoz kapcsolódik a tanulás folyamata. Másrészt egyetemi tanulmányaik során gyakorta kényszerülnek hasonló eljárásra. Előnyös, ha már középiskolában lehetőségük van megtanulni és megszokni a procedúrát.

Az adattáblázat internetes elérhetősége: [http://hu.wikipedia.org/wiki/Víz_\(adattáblázat\)](http://hu.wikipedia.org/wiki/Víz_(adattáblázat))

A víz tenzióját folyékony víz felett elemezzük. Az elektronikus táblázatban szereplő összetartozó abszolút hőmérséklet-nyomás (T - p) adatpárokat ábrázolhatjuk (7. ábra). Illesszünk exponenciális görbét – például Origin programmal –, mert az a függvény láthatóan jól közelíti a pontpárokat!

Az Arrhenius-egyenlethez hasonlóan:

$$p = A e^{-\frac{L_f}{k_B T}},$$

csak most a p gőznyomás szerepel a reakciósebesség és L_f forráshő az aktiválási energia helyett. Hasonló a moláris mennyiségre vonatkozó egyenlet is:

$$p = A e^{-\frac{L_f m}{RT}}.$$

Most is linearizáljuk a görbét, mint az előző fejezetben:

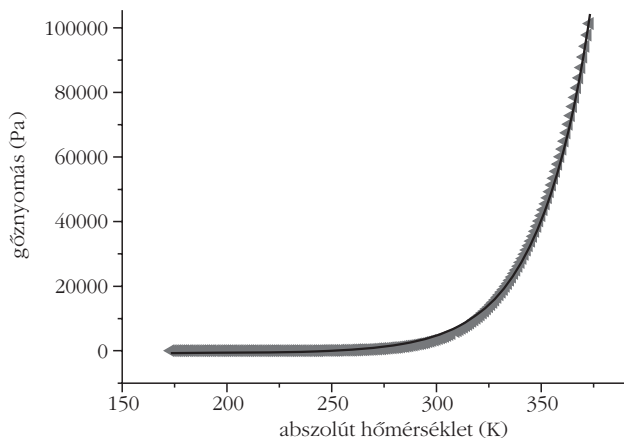
$$\ln p = \ln A + \left(-\frac{L_f}{k_B} \right) \frac{1}{T},$$

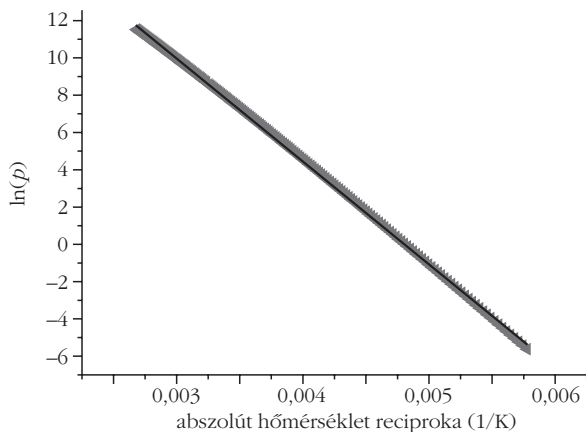
illetve

$$\ln p = \ln A + \left(-\frac{L_f m}{R} \right) \frac{1}{T}.$$

Ábrázoljuk a gőznyomás pascalban kifejezett számértékének természetes alapú logaritmusát az abszolút hőmérséklet reciprokának függvényében, majd a pontokra illesszünk egyenest (8. ábra)!

7. ábra. A víz gőznyomásának függése az abszolút hőmérséklettől.





8. ábra. A gőznyomás logaritmus az abszolút hőmérséklet reciproka függvényében.

Az egyenes b meredeksége az Origin programmal való illesztés szerint: $-5520 \pm 8,5$. E meredekségből az Arrhenius-egyenlethez hasonlóan kiszámítható egy molekula „párolgáshője”:

$$L_f = -bk_B = 5520 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \approx 7,62 \cdot 10^{-20} \text{ J},$$

illetve a moláris párolgáshő:

$$L_fm = -bR = 5520 \cdot 8,314 = 45898 \text{ J/mol} \approx 46 \text{ kJ/mol}.$$

A táblázatokban szereplő vízre, amelynek minden kg-ja 55,5 mol, vonatkoztatott párolgáshő pedig:

$$55,5 \cdot 46 \approx 2550 \text{ kJ/kg}.$$

E két mennyiség irodalmi értéke: $L_fm = 40,8 \text{ kJ/mol}$, illetve $2256,4 \text{ kJ/kg}$.

Diskusszió: A 7. ábrán látható grafikon megfelel a víz gőznyomása korábban ismertetett exponenciális hőmérsékletfüggésének.

Továbbá sikeresen kiszámítottuk a víz párolgáshőjét (látens hő) az Arrhenius-egyenletnél számolt aktiválási energiával analóg módon. Az irodalmi értékektől való kis eltéréseket az okozza, hogy a párolgáshő valójában függ a hőmérséklettől, valamint az interneten található mérési eredményeknek van mérési hibája.

A fentiekhez hasonlóan még sok példa található a Boltzmann-eloszlással leírható jelenségekre.

Jelen írásunkban a Boltzmann-eloszlásra vonatkozó problémamegoldásokat mutattuk be. Kísérleti eredmények kiértékelésére, megvitatására és értelmezésére tettünk ajánlásokat, nem pedig hagyományos középiskolai fizika példatárakban szereplő feladatok megoldására. Az egyetemi laboratóriumi mérésekhez hasonlítható feladatokat állítottunk a tanulók elé.

Fakultációs órán történt tényleges kipróbálás tapasztalatai alapján kijelenthetjük, hogy a diákok képesek követni az újszerű feldolgozási módot, aktív részesei tudnak lenni az ilyen szemléletű tanóráknak.

A módszer segítségével a diákok bevezetést kapnak egy, a megszokott középiskolai szemlélettől eltérő fel fogás elsajátításához. A tárgyalt témakör kapcsán olyan ismeretekre tesznek szert, amit egyébként az egyetemen teljesen újként, önállóan kellene megszerezniük.

Munkánk fontos célja volt az is, hogy a középiskolai és az egyetemi szint közötti különbség áthidalására tegyünk kísérletet az ajánlott feldolgozási folyamat segítségével. Azt szeretnénk elérni, hogy az egyetemek természettudományi karaira kerülő hallgatók fizika-, kémia-, környezettan- és földtudomány szakon ne ütközzenek a szükséges szakmai alapok hiánya miatt tanulmányi problémákba. Úgy gondoljuk, hogy azok a tanulók, akik részesei voltak a cikkünkben leírt szemléletű oktatásnak, könnyebben sajátítják el olyan kurzusok tananyagát, amelyről valamilyen mélységben az egyetemi szemléletnek megfelelően már tanultak.

Ajánlott irodalom

- Gulyás J., Markovits T., Szalóki D., Varga A.: *Fizika – Modern fizika*. Calibra Kiadó, Budapest, 1996.
- Gallai D.: Fizika a János-hegyen. Vetélkedő gimnazistáknak. *Fizikai Szemle* 63/3 (2011) 26–31.
- Halász T., Jurisits J., Szűcs J.: *Fizika 10. osztályosoknak*. Mozaik Kiadó, Szeged, 2008.
- Halász T., Jurisits J., Szűcs J.: *Fizika 11–12. – Közép és emelt szintű érettségire készülőknél*. Mozaik Kiadó, Szeged, 2008.
- Juhász A.: *Fizikai kísérletek gyűjteménye I.* Arkhimédész Bt. – Typotex, Budapest, 2001.
- Radnóti K., Nahalka I., Wagner É., Poór I.: *A fizikatanítás pedagógiája*. Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2002.
- Nagy M.: *A fizikatanítás pedagógiája: Matematikai eszközök alkalmazása a fizika tanításában*. TDK-dolgozat, témavezető: Radnóti K., Budapest, 2012.
- Tóth E.: *Fizika IV.* Tankönyvkiadó, Budapest, 1984.