

Mol^t de química! Diversos mètodes per determinar experimentalment la constant d'Avogadro

Several methods to determine the Avogadro constant experimentally

Álvaro Domínguez Martínez / Exalumne de l'INS Guindàvols (Lleida) / Estudiant de química i enginyeria química a l'Institut Químic de Sarrià-Universitat Ramon Llull



resum

Aquest article és un resum del treball de recerca de batxillerat titulat *Mol^t de química!*, que consisteix en un estudi sobre la constant d'Avogadro. Els dos objectius principals del treball són explicar la història que hi ha darrere d'aquest «número màgic» i dur a terme una investigació destinada a descobrir i explicar alguns experiments pels quals es podria estimar fàcilment el valor d'aquesta constant. Dels cinc experiments diferents que s'han realitzat, a partir de electròlisi de l'aigua en mitjà àcid o bàsic, de l'estudi d'una reacció d'electrodeposició del coure, de l'estudi d'estructures cristal·lines, de l'estudi del moviment brownià d'una partícula i de l'estudi de capes monomoleculares d'àcids grassos, els tres primers han donat uns resultats excel·lents.

paraules clau

Constant d'Avogadro, reaccions electroquímiques, moviment brownià, estructures cristal·lines, capes monomoleculares.

abstract

This paper is a summary of the research project titled *Mol^t de química!*, which consists on an exhaustive study of Avogadro constant. This research project had two main objectives. The first one was to explain the history behind this «magic number». The second one was to carry out an investigation designed to find out and explain some experiments by which one could estimate the value of Avogadro's number, and which could be carried easily. Of the five different experiments that have been carried out, water electrolysis in acid or basic medium, the study of copper electrodeposition reaction, the study of crystal structures, the study of Brownian motion of a particle and the study of monomolecular layers of fatty acids, the first three have given excellent results.

keywords

Avogadro constant, electrochemical reactions, Brownian motion, crystal structure, monomolecular layers.

Introducció

La determinació experimental del valor d'una constant és un repte que posa a prova els nostres coneixements i el grau de sofisticació dels mitjans que tenim a l'abast per calcular-la. A l'hora de determinar el valor de la constant d'Avogadro, el repte ha esdevingut històric, i s'accentua en el present

perquè, en estar fonamentada en un concepte purament teòric i abstracte com és el *mol*, requereix el disseny d'experiments que permetin construir un pont entre la matèria macroscòpica, com a món que podem percebre, i la microscòpica, com a món que només podem intuir i l'existència del qual anhelem conèixer.

La constant d'Avogadro és el valor que indica el nombre de partícules de qualsevol substància que hi ha en un mol d'aquesta ($N_A = 6,02 \times 10^{23}$, aprox.). Un mol és la quantitat de qualsevol substància que cal reunir per obtenir exactament N_A partícules d'aquesta. Així, doncs, el concepte a investigar es troba en un cercle

tancat en el qual s'entra i del qual se surt mitjançant la hipòtesi d'Avogadro.

Mentre es duia a terme aquest treball de recerca al nostre institut, científics professionals russos van fer públics els resultats de quatre anys d'estudis, realitzats en col·laboració amb diversos centres internacionals, per determinar el valor de la constant d'Avogadro a partir d'un mètode de recompte del nombre d'àtoms presents en dues esferes artificials i gairebé perfectes de silici, formades per àtoms de l'isòtop ^{28}Si . Es pot considerar, doncs, que aquest mètode ha estat el més reeixit realitzat fins al moment sobre la constant d'Avogadro. L'experiment ha permès determinar la massa molar del silici amb una exactitud sense precedents, resultant un valor de la constant de $N_A = 6,02214084114 \times 10^{23}$, amb un error relatiu del $3 \times 10^{-\%}$.

La ciència química porta més de dos segles a la recerca de la determinació experimental d'aquest valor, aplicable en la conformació de criteris tan fonamentals per a la ciència com al necessari replantejament del concepte *quilogram*. El fet d'haver pogut experimentar això mateix amb la limitació de recursos d'un laboratori d'institut d'ensenyament secundari i haver arribat a sorprenents aproximacions al valor de la constant amb mètodes veritablement austers ha estat una experiència d'allò més gratificant per a un alumne que s'inicia en el món de la investigació.

Aquest treball ha consistit en un estudi de la constant d'Avogadro i consta de dos àmbits ben diferenciats: el seguiment del seu esdevenir històric i l'elecció i estudi de mètodes assequibles per determinar-ne el valor. El primer objectiu ha estat investigar el perquè de la implicació històrica i l'atracció obsessiva que la

constant d'Avogadro ha exercit, des del seu plantejament inicial, l'any 1811, sobre grans i il·lustres personatges de la química clàssica i moderna. El segon objectiu ha estat realitzar el raonament teòric, el disseny experimental, els objectius i les conclusions dels mètodes més adequats per ser experimentats al laboratori del nostre institut.

El treball, presentat amb una redacció pedagògica, culmina amb una avaluació de l'eficàcia de cada mètode estudiat i conclusions perquè els joves investigadors de secundària puguin exercitar-los i optimitzar-los en funció dels mitjans que tinguin a l'abast.

Tot descobrint Avogadro

El físic i matemàtic italià Amedeo Avogadro va plantejar, l'any 1811, una hipòtesi amb la qual aportava una solució per tal de conciliar els resultats empírics obtinguts per Gay-Lussac amb els plantejaments teòrics de John Dalton sobre l'estructura de la matèria, la qual cosa donava una resposta lògica a un buit que havia impedit avenços en el camp de la química durant pràcticament dues dècades.

Però la hipòtesi d'Avogadro no va ser acceptada per una gran part de la comunitat científica fins al 1860 i el seu valor no va ser determinat amb èxit fins a la primèria del segle xx. Va ser l'any 1909 quan Jean Baptiste Perrin, utilitzant com a base un estudi d'Albert Einstein sobre el moviment brownià, va poder dissenyar un experiment que va permetre, per primera vegada, obtenir una estimació vàlida del valor real de la constant d'Avogadro. Des de llavors, la comunitat científica ha anat desenvolupant mètodes cada vegada més complexos i precisos per determinar-ne experimentalment el valor. Aquest treball investiga les aportacions de tots ells amb una metodologia històrica:

– Quan i com es va arribar a formular la constant d'Avogadro?

– Quan va ser establert el seu valor per primera vegada? Qui ho va fer?

– Com han evolucionat els mètodes emprats per determinar experimentalment el valor de la constant d'Avogadro des de la primèria del segle xx fins a l'actualitat?

Un cop realitzada l'exploració històrica, el treball aporta mètodes d'experimentació propis, tots ells seleccionats i adaptats perquè puguin ser realitzats amb materials assequibles i amb els quals, a més, es puguin obtenir resultats òptims, això és, amb uns marges d'error relatiu ajustats.

Mètodes de determinació de la constant d'Avogadro

En total, s'han utilitzat cinc mètodes per calcular el valor de la constant d'Avogadro, cadascun d'ells amb una metodologia concreta i diferent de la dels altres. Tots parteixen de bases teòriques i només comparteixen una característica comuna: poden ser realitzats amb els mitjans disponibles al laboratori d'un institut d'ensenyament secundari.

Per valorar l'eficàcia de cada mètode, s'ha recorregut a eines estadístiques i s'han pres en consideració dos paràmetres d'avaluació: l'exactitud i la precisió.

L'exactitud permet establir la distància entre el valor que l'experiment proporciona i el valor real de la constant d'Avogadro. Per a això, en el treball s'expressa l'error relatiu de cada resultat.

La precisió permet establir la distància entre els diferents resultats aportats per un mateix mètode. Per a això, en el treball s'expressen els resultats en intervals de confiança.

A la pràctica, un mètode és més eficaç com més petit és l'error relatiu i més estret és l'interval de confiança.

Mètode 1. Determinació de la constant d'Avogadro per electròlisi de l'aigua en mitjà àcid o bàsic

L'electròlisi de l'aigua consisteix en la descomposició de l'aigua en hidrogen i oxigen mitjançant el pas d'un corrent elèctric i amb la producció de dues reaccions electroquímiques simultànies. Es pot realitzar tant en medi àcid com en medi bàsic. Aquest mètode proposa determinar el valor de la constant d'Avogadro estudiant una d'aquestes dues reaccions. El nombre de mols alliberats durant la reacció es pot obtenir aplicant la llei dels gasos ideals i el nombre de partícules es pot calcular, sabent la càrrega dels electrons i les reaccions electroquímiques desenvolupades, a partir del valor de la càrrega aplicada. Dividint la primera dada entre la segona, s'obté un valor aproximat de la constant d'Avogadro.

La principal dificultat que comporta la realització d'aquest experiment és l'esforç que requereix l'elaboració del muntatge, tot i que els recursos necessaris són relativament fàcils d'aconseguir. L'esforç es veu clarament recompensat pels bons resultats que aporta el mètode (fig. 1).

Mètode 2. Determinació de la constant d'Avogadro a partir de l'estudi d'una reacció d'electrodeposició del coure

L'electrodeposició del coure és una reacció electroquímica consistent en diverses de químiques. Aquest mètode és força semblant a l'anterior. El nombre de partícules alliberades durant l'experiment s'obté exactament de la mateixa manera i el nombre de mols es calcula, sabent la massa molar del coure, a partir de la quantitat de coure dipositada a l'elèctrode (fig. 2).

Tal com dèiem, aquest mètode és força similar a l'anterior, però, en intervenir productes sòlids en comptes de gasos, és una mica

més senzill de realitzar al laboratori. Els resultats, tot i no ser tan bons, són força acceptables.

Mètode 3. Determinació de la constant d'Avogadro a partir de l'estudi d'estructures cristal·lines

Una mostra qualsevol de qualsevol mineral està formada per la unió d'un elevadíssim nombre de partícules que adopten diferents formes de cel·les, denominades *reticles espacials*. Un reticle espacial és una disposició de punts regular i tridimensional. Aquest mètode proposa comparar les característiques macroscòpiques d'una mostra d'un mineral amb les seves propietats microscòpiques. És a dir, el mètode consisteix a mesurar la massa, a partir de la qual, sabent la massa molar del compost, es pot obtenir el nombre de mols, i el volum d'una mostra de mineral, i mitjançant un estudi de l'estructura cristal·lina del compost, es podrà esbrinar el nombre de partícules que conté la mostra.

Aquest experiment aporta els millors resultats, però és molt difícil de realitzar de manera completa. El que es recomana és prendre les dades sobre les característiques de les estructures cristal·lines d'una font bibliogràfica (val a dir que són força difícils de trobar) i, com a treball de laboratori, únicament determinar la massa i el volum de cada mostra (fig. 3).

Mètode 4. Determinació de la constant d'Avogadro a partir de l'estudi del moviment brownià d'una partícula

L'any 1905, Albert Einstein va publicar un estudi sobre el moviment brownià. En principi, va considerar que el fenomen era un cas especial de pressió osmòtica a nivell molecular i, combinant la llei de difusió de Stokes amb l'equació de Van't Hoff sobre l'extensió dels gasos ideals amb els treballs de mecànica estadística



Figura 1. Muntatge del mètode 1.



Figura 2. Muntatge del mètode 2.

Reaccions químiques de l'electrodeposició del coure

Reacció ànode	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$
Reacció càtode	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

Fluorita (CaF_2)	
Volum: 122,46cm ³	Massa: 353,79g
Sistema cristal·lí: cúbic	Massa molar: 78,075g
Longitud aresta: 5,4826Å	
Volum cel·la unitat: 163,0Å ³	
$N_A = 6,60 \times 10^{23}$	

Figura 3. Dades bibliogràfiques i empíriques utilitzades en el mètode 3.

ca de Maxwell, va deduir, mitjançant procediments matemàtics força complexos, la fórmula a partir de la qual es pot calcular la constant d'Avogadro.

Dels cinc experiments que proposa el treball, aquest és, sens dubte, el de realització més difícil, i potser per aquesta raó els resultats obtinguts no són els esperats. El mètode requereix un microscopi òptic i un programari informàtic capaç d'enregistrar vídeos. Hauria estat convenient estudiar el moviment de partícules sintètiques de radi conegut, però, com que no són un material assequible, en el treball s'han utilitzat micelles de greix de la llet suspeses en aigua, tot i l'error que es produeix en mesurar-ne el radi. Segons la bibliografia, si s'aconsegueix superar aquests problemes, aquest mètode hauria de proporcionar uns resultats similars als dels mètodes de l'electròlisi de l'aigua i de l'estudi d'una reacció d'electrodeposició del coure.

Mètode 5. Determinació experimental de la constant d'Avogadro a partir de l'estudi de capes monomoleculares d'àcids grassos

El caràcter amfipàtic de les molècules d'àcids grassos fa que aquestes, en entrar en contacte amb l'aigua, originin unes taques d'un gruix pròxim al d'una molècula. Aquest mètode proposa determinar el volum d'una molècula estudiant la monocapa formada a la superfície de l'aigua. Sabent el volum que ocupa un mol (es pot saber a partir de la densitat de l'àcid gras i de la massa molar), es pot determinar el valor de la constant d'Avogadro.

A diferència dels experiments anteriors, aquest no pretén determinar amb exactitud el valor de la constant d'Avogadro, sinó que es tracta d'una estimació per evidenciar l'elevat ordre de magnitud. Així, doncs, es realitzen

moltes aproximacions, entre elles, que el gruix de la capa d'àcid gras és d'una única molècula. Això, combinat amb les dificultats que sorgeixen a l'hora de determinar algunes dades experimentals (s'han de calcular, per exemple, la superfície d'una taca, que acostuma a ser irregular, formada sobre una superfície d'aigua, i el volum de cada gota que es deixa caure des d'un comptagotes), fa que els resultats s'allunyin del valor real de la constant.

Resultats

Durant la realització del treball, es va posar una especial èmfasi a estudiar la forma en què els diferents paràmetres podien influir en la qualitat dels resultats, a fi d'anar perfeccionant les pràctiques successives amb el mètode en qüestió. En aquest article es presenten els resultats obtinguts en les condicions considerades òptimes.

Dels cinc mètodes realitzats al laboratori de l'institut per a la determinació experimental de la constant d'Avogadro, dos (el d'estudi de capes monomoleculares d'àcids grassos i el de observació del moviment brownià) van conduir a resultats no satisfactoris. Els altres tres mètodes (el de l'electròlisi de l'aigua, el de l'electrodeposició del coure i el de l'estudi de les estructures cristal·lines) van donar bons resultats. Així i tot, es pot afirmar que s'han assolit amb èxit els objectius del treball, ja que es pretenia no tant determinar la constant d'Avogadro com analitzar diferents mètodes per calcular-la. La taula 1 recull els resultats més òptims obtinguts en els tres mètodes que van funcionar.

Tenint en compte que l'utilatge emprat en la realització d'aquests experiments és senzill i a l'abast dels centres de secundària, els resultats obtinguts són força bons. L'error relatiu mitjà en cap cas supera el 3,5 % i se situa,

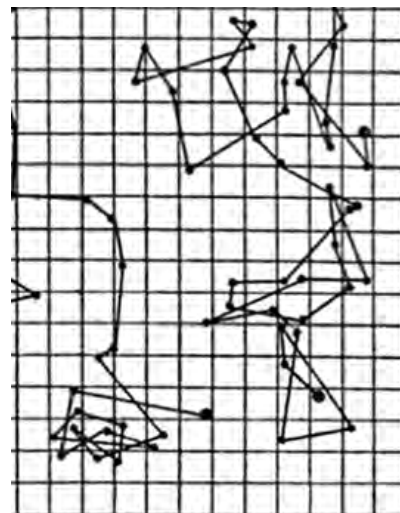


Figura 4. Resultats de l'experiment original que es realitzà l'any 1915. S'hi observa la trajectòria de tres partícules de radi $0,52 \mu\text{m}$ que es mouen descrivint un moviment brownià. Els punts assenyalen la posició de cada partícula a la fi de cada interval de 30 s. Escala: 1 cm de la imatge equival a $0,0003125 \text{ cm}$ reals.

en la majoria dels casos, al voltant de l'1 %. Els intervals de confiança són molt estrets en els tres experiments.

Conclusions

Es pot concloure que, dels cinc mètodes proposats per determinar experimentalment la constant d'Avogadro al laboratori d'un institut de secundària, tres (el de l'electròlisi de l'aigua, el de l'electrodeposició del coure i el basat en l'estudi d'estructures cristal·lines) condueixen a uns molt bons resultats. Pel que fa als altres dos, el mètode de les capes monomoleculares d'àcids grassos presenta uns resultats que es desvien molt del valor de la constant, ja que és un mètode d'estimació de la constant, vàlid per acreditar-ne l'elevat ordre de magnitud. D'altra banda, el mètode basat en l'estudi del moviment brownià presenta uns resultats pitjors dels esperats, i creiem que això ha estat provocat per deficiències en el disseny experimental.

Entre els tres mètodes considerats més bons, el disseny experimental del mètode basat en l'estudi d'estructures cristal·lines és el més senzill, però requereix documentació bibliogràfica per obtenir determinades dades necessàries. Els altres dos mètodes, en canvi, són experimentals, i totes les dades necessàries es poden obtenir al laboratori d'un institut de secundària.

D'altra banda, l'experiment del moviment brownià podria arribar a oferir bons resultats si s'utilitzés una manera més acurada per mesurar les distàncies recorregudes per cada partícula al llarg del temps i el diàmetre d'aquestes (o bé utilitzant partícules sintètiques de diàmetre conegut). Pel que fa a l'experiment de les capes monomoleculares d'àcids grassos, per contra, malgrat que s'hi podrien aplicar millores, com ara utilitzar solvents més volàtils o micropipetes per conèixer amb exactitud el volum de cada gota, els resultats sempre seran aproximats, ja que es tracta d'un mètode en què es realitzen moltes estimacions per aproximació.

Com a anotació final en relació amb els mètodes satisfactoris, malgrat que cadascun d'ells té les seves particularitats, els tres permeten arribar a un valor

de la constant d'Avogadro amb un marge d'error relatiu molt petit.

Nota

Aquest article és una recensió d'un treball de recerca de batxillerat realitzat a l'INS Guindàvols de Lleida durant el curs 2011-2012. El treball va ser:

- Primer premi en la categoria de ciència i tecnologia del vint-i-cinquè certamen Jóvenes Investigadores (Espanya).
- Primer premi 2012 *ex aequo* de la Societat Catalana de Química.
- Primer premi 2012 de treballs de recerca en química de la Universitat Rovira Virgili.
- Segon premi 2012 *ex aequo* de treballs de recerca de batxillerat de la Universitat de Vic.

Referències

- Avogadro's number* [en línia]. Fremont and Newark: Ohlone College, 2009. <http://www2.ohlone.edu/people/jklent/labs/101A_labs/Avogadro.pdf> [Consulta: 6 desembre 2012]
- BARCEINAS SÁNCHEZ, J. D. O.; JUÁREZ HERNÁNDEZ, A. *Ciencia e ingeniería de los materiales* [en línia]. Caracas: Universidad Simón Bolívar, 2010. <<http://prof.usb.ve/hreveren/capitulo3.pdf>> [Consulta: 2 novembre 2011]

Com es pot calcular la constant d'Avogadro? [en línia].

Barcelona: Centre de Documentació i Experimentació en Ciències i Tecnologia, 2002. <http://phobos.xtec.cat/cdec/images/stories/WEB_antiga/recursos/pdf/TPQ/08_avogadro.pdf> [Consulta: 6 desembre 2012]

COSIALLS, Anicet. «Determinem la constant d'Avogadro». *Segre* (21 febrer 1991), p. 30-31.

«Experiment #5: Determination of Avogadro's number from electrodeposition of copper» [en línia]. A: *Chemistry M01A laboratory manual*. Moorpark: Moorpark College, 2010, p. 24-26. <http://sunny.moorpark-college.edu/~chemistry/Chemistry_1A_labs/experiment_five.pdf> [Consulta: 20 octubre 2011]

GILLESPIE, R. J.; HUMPHREYS, D. A.; BAIRD, N. C.; ROBINSON, E. A. *Química*. Barcelona: Reverté, 1990.

TRINH, C. «Measuring Avogadro's number using Brownian motion» [en línia]. *Physics 111*, 8 (2006): 1. <<http://ugastro.berkeley.edu/~ctrinh/papers/bio.pdf>> [Consulta: 4 novembre 2011]



Álvaro Domínguez Martínez

És exalumne de l'INS Guindàvols de Lleida i va realitzar el treball de recerca de batxillerat amb el professor Anicet Cosialls. Actualment és estudiant de química i enginyeria química a l'Institut Químic de Sarrià-Universitat Ramon Llull.

A/e: alvaro_dominguez@telefonica.net.

Taula 1. Resultats obtinguts en els tres mètodes realitzats amb èxit

Mètode	Interval de confiança (grau de confiança del 95 %)	Error relatiu
Determinació experimental de la constant d'Avogadro a partir de l'electròlisi de l'aigua*	$[5,9 \times 10^{23}, 6,1 \times 10^{23}]$	1 %
Determinació experimental de la constant d'Avogadro a partir de l'electrodeposició del coure	$[5,54 \times 10^{23}, 6,10 \times 10^{23}]$	3,32 %
Determinació experimental de la constant d'Avogadro a partir de l'estudi d'estructures cristal·lines**	$[5,59 \times 10^{23}, 6,03 \times 10^{23}]$	1 %

* Resultats de l'electròlisi en mitjà àcid (H_2SO_4) [1M].

** Resultats de l'estudi de cristalls metàl·lics.