

L'EXPERIMENT DEL CUB.

PRIMERA PART: CÀLCUL DE LA CONSTAN D'AVOGADRO

Albert Garcia-Benadí

1. Propòsit

L'experiment del cub és una pràctica de mesurament que, juntament amb coneixements obtinguts de manuals, ens permet determinar la constant d'Avogadro i la constant de Planck a partir del mesurament de les arestes i de la massa d'un cub d'alumini proposat en el treball [1] i que la Secció Catalana de Metrologia va presentar en la celebració del Dia Mundial de la Metrologia l'any 2019, que es va fer en el Centre de Cultura Contemporània de Barcelona (CCCB), i que presentem en format d'article per fer-ne una difusió més àmplia, així com per detallar numèricament els aspectes més rellevants de l'experiment. La finalitat no és repetir l'excel·lent article [1], sinó, incloent-hi l'avaluació de la incertesa, posar les bases per a les fitxes explicatives per als diferents nivells de l'ensenyament, que està preparant la Secció Catalana de Metrologia.

Cal que matiseu que el valor de la constant d'Avogadro és $6,022\ 140\ 76 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$, que inclou unitats. El nombre d'Avogadro és la part numèrica d'aquest valor; per tant, el nombre d'Avogadro és $6,022\ 140\ 76 \cdot 10^{23}$.

En aquest article es detallen l'experiment i els coneixements emprats per al càlcul de la constant d'Avogadro. En el butlletí número 5 de la Secció Catalana de Metrologia es comentarà la segona part de l'experiment, que consistirà en el càlcul de la constant de Planck. La finalitat de l'experiment, en aquesta part, és realitzar la connexió entre el món macroscòpic i el món microscòpic mitjançant la constant d'Avogadro (N_A), ja que aquesta constant relaciona les grandàries atòmiques amb paràmetres macroscòpics fàcilment mesurables, amb unitats de mol^{-1} . Així doncs, per demostrar aquesta afirmació obtindrem el valor numèric d'aquesta constant —és a dir, el nombre d'Avogadro— a partir de mesuraments macroscòpics; per a fer-ho, el coneixement microscòpic de la matèria serà necessari.

2. Base teòrica

Per a la realització de l'experiment partirem d'uns mesuraments macroscòpics (distància entre cares i massa del cub). Abans de continuar, hem d'analitzar des del punt de vista microscòpic quines aproximacions i quins criteris

s'utilitzen. En el nostre experiment s'utilitza un cub d'alumini, que té naturalment un nivell molt alt de puresa. En l'àmbit atòmic, analitzem l'estructura cristal·lina de l'alumini. D'aquesta anàlisi n'obtenim que la cel·la unitària de l'alumini correspon a una xarxa cristal·lina cúbica centrada en les cares [2] (figura 1).

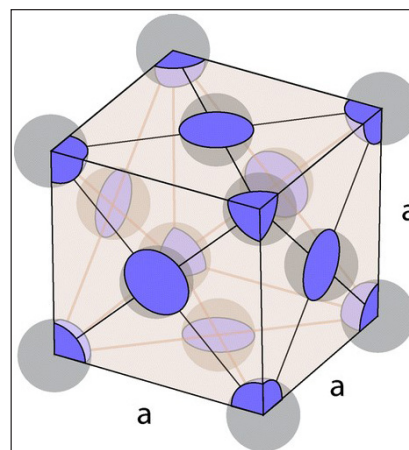


FIGURA 1. Cel·la unitària de l'alumini

Amb aquest tipus d'estructura podem calcular el nombre d'àtoms que hi ha per cel·la. Si analitzem el nombre d'àtoms, veiem que en el centre de les cares hi ha sis àtoms, però en cada cara només hi ha el 50 % a la cel·la unitària, i en els vèrtexs tenim vuit àtoms que aporten cadascun una contribució d'una vuitena part en la cel·la unitària. Per tant, si fem la suma de cada una de les parts, obtenim que en la cel·la unitària hi ha quatre àtoms d'alumini.

$$6 \cdot \frac{1}{2} + 8 \cdot \frac{1}{8} = 3 + 1 = 4 \quad (1)$$

Però en l'experiment mesurem distàncies macroscòpiques, no la cel·la unitària; així doncs, hem d'analitzar quina és la relació entre la cel·la unitària i partícules de gran volum. Fem la hipòtesi que el cub que mesurem està format per grans monocristal·lins i que cada gra conté un nombre determinat de cel·les unitàries; en la figura 2 podem distingir els grans per colors, i cada gra està compost per un nombre de cel·les unitàries.

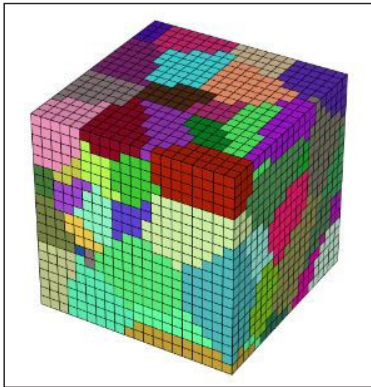


FIGURA 2. Cub compost de grans pintats de colors diferents i cel·les unitàries (els cubs estan marcats en negre).

Calculem el nombre d'àtoms que té cada gra monocristal·lí (el volum del gra és V_i) i la longitud de l'aresta de la cel·la unitària és a , i negligint la problemàtica d'àtoms en la superfície del gra:

$$N_i = 4 \cdot \left(\frac{V_i}{a^3}\right) \quad (2)$$

La suma de tots els àtoms dels grans (N_i) és igual al nombre total d'àtoms (N) en el volum del cub que mesurem. Com que és cúbic, el seu volum és la longitud de l'aresta macroscòpica (d) elevada al cub:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_f = 4 \cdot \left(\frac{\sum V_i}{a^3}\right) = 4 \cdot \left(\frac{d}{a}\right)^3 \quad (3)$$

L'expressió (3) és la mateixa que hauríem obtingut considerant, directament, que el cub mesurat és monocristal·lí. Segons els manuals, la densitat d'un cristall policristal·lí difereix (a causa de la manca d'encaix dels diferents grans monocristal·lins) en menys del 0,5 % respecte de la d'un cristall monocristal·lí, i aquesta serà una de les contribucions que hauré d'incloure en les nostres components d'incertesa.

Ja coneixem el nombre d'àtoms que hi ha al cub, únicament amb el mesurament de l'aresta del cub i el valor —consultat a la literatura científica— de l'aresta de la cel·la unitària. La massa atòmica de l'alumini (4) relaciona la massa del cub amb el nombre d'àtoms, però no ens permet relacionar-lo amb la constant d'Avogadro, ja que aquesta constant requereix també vincular la massa atòmica de l'alumini amb la massa atòmica del carboni 12 i aquesta amb la massa molar.

En primer lloc, podem obtenir la massa atòmica de l'alumini:

$$m_a(\text{Al}) = \frac{m}{N} \quad (4)$$

Per a vincular la massa atòmica de l'alumini i la del carboni 12, utilitzem la massa atòmica relativa (A_r), que és el quocient entre la massa atòmica d'un element i la dotzena part de la massa atòmica del carboni 12 (unitat de massa atòmica, m_u). Així doncs, la massa atòmica del carboni 12 respecte de la unitat de massa atòmica és (5):

$$m_a(^{12}\text{C}) = 12 m_u, \quad (5)$$

que la relacionem amb la massa atòmica relativa (A_r) a (6):

$$A_r(X) = 12 \cdot \frac{m_a(X)}{m_a(^{12}\text{C})} = \frac{m_a(X)}{m_u}. \quad (6)$$

De la relació entre (4) i (6) en podem obtenir la relació entre la massa atòmica del carboni 12 i la massa atòmica de l'alumini:

$$m_a(^{12}\text{C}) = 12 \cdot \frac{m_a(\text{Al})}{A_r(\text{Al})}. \quad (7)$$

La relació entre la constant d'Avogadro, la massa atòmica i la massa molar d'un element X és:

$$M(X) = N_A \cdot m_a(X). \quad (8)$$

La definició de la massa molar del sistema internacional d'unitats (SI) (abans del 2019) està fixada amb la massa molar del carboni 12, que té assignat el valor exacte de $12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$M(^{12}\text{C}) = 12 \text{ g/mol}. \quad (9)$$

I la constant molar M_u és determinada per

$$M_u = \frac{M(^{12}\text{C})}{12} = 1 \text{ g/mol}. \quad (10)$$

Amb això podem generar la nostra vinculació entre els mesuraments realitzats i la constant d'Avogadro:

$$N_A = 4 \cdot M_u \cdot A_r(\text{Al}) \cdot \frac{1}{m} \cdot \left(\frac{d}{a}\right)^3 = \frac{M_u}{m} = \frac{M(^{12}\text{C})}{m_a(^{12}\text{C})}, \quad (11)$$

en què m és la massa i d és la longitud de l'aresta (mesurades en el cub) i els altres paràmetres s'obtenen de la literatura científica.

Després del 2019, el que està definit al SI és la constant d'Avogadro, i el que ens permet l'experiment és trobar $M(^{12}\text{C})$ o M_u :

$$M_u = \frac{M(^{12}\text{C})}{12} = N_A \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{m}{A_r(\text{Al})} \cdot \left(\frac{d}{a}\right)^3 \quad (12)$$

La incertesa relativa, abans del 2019, de la constant d'Avogadro, passa a ser, a partir del 2019, la incertesa relativa de la constant molar.

3. Propagació de la incertesa

La propagació de la incertesa ens donarà l'interval de confiança del mesurament. Partim de l'equació (11) com a referència i fem l'equació de propagació de la variància per al cas monocristal·lí [3]:

$$u'(N_A) = \sqrt{\left(\frac{\partial(N_A)}{\partial m} \cdot u(m)\right)^2 + \left(\frac{\partial(N_A)}{\partial d} \cdot u(d)\right)^2 + \left(\frac{\partial(N_A)}{\partial a} \cdot u(a)\right)^2 + \left(\frac{\partial(N_A)}{\partial A_r} \cdot u(A_r)\right)^2}, \quad (13)$$

en què $u(m)$ és la incertesa estàndard en el mesurament de la massa, $u(d)$ és la incertesa estàndard en el mesurament de l'aresta del cub, $u(a)$ és la incertesa estàndard en la longitud de l'aresta de la cel·la unitària, i $u(A_r)$ és la incertesa estàndard de la massa atòmica relativa. Els valors de la $u(d)$ i $u(m)$ els haurem de calcular amb el nostre procés de mesura i es detallen, en el nostre cas, en els apartats 4.1 i 4.2. Els valors de la $u(a)$ i $u(A_r)$ s'obtenen a partir de la literatura científica.

$$u'(N_A) = \sqrt{\left(-1 \cdot \frac{N_A}{m} \cdot u(m)\right)^2 + \left(3 \cdot \frac{N_A}{d} \cdot u(d)\right)^2 + \left(-3 \cdot \frac{N_A}{a} \cdot u(a)\right)^2 + \left(\frac{N_A}{A_r} \cdot u(A_r)\right)^2} \quad (14)$$

Al nostre cas, policristal·lí, tal com hem comentat a l'hora de fer el càlcul del nombre d'àtoms:

$$\frac{u(N_A)}{N_A} = \sqrt{\left(\frac{u'(N_A)}{N_A}\right)^2 + (0,0025)^2}. \quad (15)$$

Considerem que el factor de cobriment és igual a 2 aplicant el teorema central del límit i, per tant, la incertesa eixamplada¹ de mesura és:

$$U(N_A) = 2 \cdot u(N_A). \quad (16)$$

4. Presa de dades

La bellesa de l'experiment és la simplicitat de la presa de dades. Per a la realització de l'experiment serà necessari un cub d'alumini natural amb una puresa del 99,999 %, un peu de rei i una bàscula de precisió.

4.1. Mesurament de l'aresta del cub

Es realitzarà el mesurament de les cares del cub en diverses direccions, tal com mostra la figura 3.

De la presa de dades n'obtenim un estudi estadístic. Així podem calcular la incertesa estàndard del mesurament de l'aresta del cub ($u(d)$) seguint amb els criteris de [3], en què les contribucions a la incertesa que tenim en compte són el terme de repetibilitat, la dilatació del material i la incertesa eixamplada del peu de rei. Obtenim, per tant:

1. Malgrat que la versió catalana de la tercera edició del *Vocabulari internacional de metrologia* (VIM), feta per l'Associació Catalana de Ciències de Laboratori Clínic amb l'assessorament del TERMCAT (TERMCAT, 2015), recull el terme *incertesa expandida*, els editors del BUTLLETÍ DE LA SECCIÓ CATALANA DE METROLOGIA consideren que és preferible emprar el terme *incertesa eixamplada*, com exposaran en un article del proper número del BUTLLETÍ, en què parlaran de la quarta edició del VIM (sortirà properament) i que serà preparatori de la traducció d'aquesta edició al català.

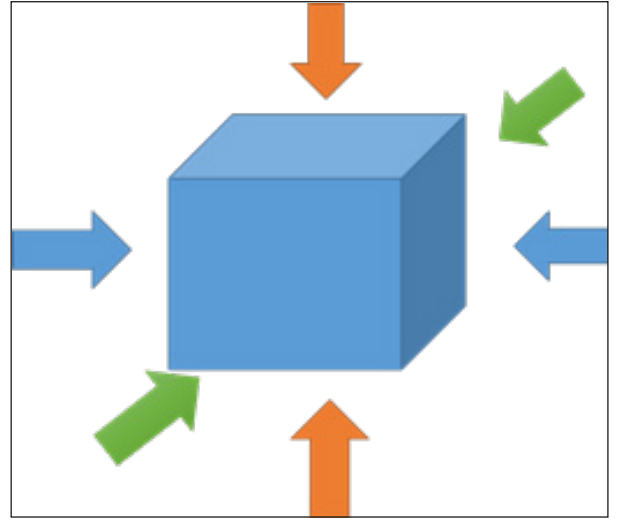


FIGURA 3. Mesurament de la longitud de les arestes del cub

$$u(d) = \sqrt{\left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{U}{2}\right)^2 + \left(d \cdot \alpha_{Al} \cdot \left(\frac{\Delta T}{\sqrt{3}}\right)\right)^2}, \quad (17)$$

en què n és el nombre de mesures, s és la desviació estàndard mostral, ΔT és la variació de la temperatura de l'actual respecte dels 20 °C i α_{Al} és el coeficient t de dilatació tèrmica de l'alumini.

4.2. Mesurament de la massa del cub

La massa del cub s'obté pesant el cub amb la bàscula. Caldrà repetir aquest mesurament, com a mínim, cinc vegades.

La pesada ens dona el valor de W i, tenint en compte l'empenyiment arquimedià, la massa (m) s'obté a partir del resultat de pesada, mitjançant l'equació

$$m = W \cdot \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_c}\right) + \rho_a \cdot V, \quad (18)$$

en què ρ_a és la densitat de l'aire de la zona on realitzem l'experiment, ρ_c és la densitat convencional de 8 000 kg/m³, i V és el volum del cub, que correspon a d^3 . De l'equació (18) i amb la propagació de la incertesa [3] seguint els passos detallats en el cas del mesurament de les arestes, n'obtenim l'equació, en què la contribució a la incertesa de la densitat de l'aire i del cub són negligibles respecte de les contribucions del mesurament del resultat de pesada i la de la longitud de l'aresta:

$$u(m) = \sqrt{\left(\left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_c}\right) \cdot u(W)\right)^2 + \left(3 \cdot \rho_a \cdot \frac{V}{d} \cdot u(d)\right)^2} \quad (19)$$

en què $u(d)$ s'ha calculat en l'apartat 4.1 i el valor de $u(W)$ es calcula amb la mateixa metodologia que la $u(d)$ tenint en compte les contribucions de la incertesa de la bàscula i la repetibilitat de la mesura.

4.3. Resultats

A continuació es detallen els valors numèrics obtinguts en la celebració del Dia Mundial de la Metrologia (DMM) del 2019, celebrat en les instal·lacions del CCCB.

Paràmetres ambientals de l'experiment:

- Temperatura: 20,18 °C
- Densitat de l'aire de Barcelona: 1,2 kg/m³

Paràmetres obtinguts de la literatura científica:

- Longitud de l'aresta de la cel·la unitària (a): $404,96 \cdot 10^{-12}$ m, amb una incertesa eixamplada associada de 10^{-14} m [4].
- Massa atòmica relativa de l'alumini ($A_r(\text{Al})$): 26,981 538 4, amb una incertesa eixamplada associada de 0,000 000 3 [5].
- Massa atòmica de carboni 12: 12 g/mol, sense incertesa associada, ja que és una definició exacta (abans del 2019).

Paràmetres dels patrons:

- El peu de rei té una resolució de 0,01 mm i una incertesa eixamplada de 0,01 mm.
- La bàscula té una resolució de 0,001 g i una incertesa eixamplada de 0,001 g.

Les mesures obtingudes del mesurament de l'aresta i de la pesada del cub són les que es recullen en les taules 1 i 2, respectivament.

TAULA 1. Mesures de l'aresta del cub

Mesures	Joc de cares		
	Orientació 1 (mm)	Orientació 2 (mm)	Orientació 3 (mm)
1	19,69	19,56	19,57
2	19,61	19,56	19,58
3	19,65	19,56	19,57
4	19,60	19,59	19,57
5	19,61	19,55	19,57
6	19,58	19,56	19,58

TAULA 2. Mesures de la massa del cub

Mesures	W (g)
1	20,192
2	20,192
3	20,192
4	20,192
5	20,192

A partir de les dades obtingues, calculem el valor de cadascuna de les variables que ens són d'interès:

Paràmetre	Valor	Incertesa eixamplada
d	19,59 mm	0,02 mm
m	20,189 g	0,002 g
N	$4,528 \cdot 10^{23}$	$0,014 \cdot 10^{23}$
$m_a(\text{Al})$	$4,458 \cdot 10^{-23}$ g	$0,014 \cdot 10^{-23}$ g
$m_a(^{12}\text{C})$	$1,983 \cdot 10^{-23}$ g	$0,006 \cdot 10^{-23}$ g
m_u	$1,652 \cdot 10^{-24}$ g	$0,005 \cdot 10^{-24}$ g
N_A	$6,052 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹	$0,035 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
M_u	0,999 8 g mol ⁻¹	0,006 6 g mol ⁻¹

El valor veritable de la constant d'Avogadro és de $6,022 140 76 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹. I comprovem que el nostre interval inclou el valor veritable (figura 4).

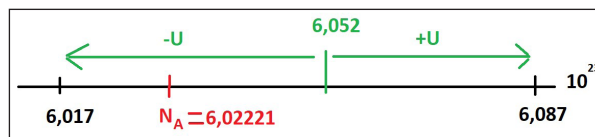


FIGURA 4. Valoració visual del valor reconegut de N_A (de color vermell) respecte del valor mesurat amb la incertesa eixamplada (de color verd)

Després del 2019, amb aquestes dades i el valor de la constant d'Avogadro, ara fixat, de $6,022 140 76 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹, obtenim per a la constant molar un valor de 0,999 8 g mol⁻¹ amb una incertesa eixamplada de 0,006 6 g mol⁻¹, que també té el valor nominal d'1 dins de l'interval d'incertesa eixamplada.

5. Conclusions

Hem estat capaços de trobar el valor de la constant d'Avogadro dins un interval de confiança del 95 % determinat per la incertesa eixamplada. L'interval de confiança és gran, però es pot millorar si, en comptes d'un peu de rei, s'empra un altre equip amb una repetibilitat i incertesa més petita. La seqüència detallada en l'article és aplicable a qualsevol material monoisotòpic d'alta puresa.

El valor de la constant d'Avogadro es va determinar com a constant en la revisió del sistema internacional d'unitats, acció adoptada per la Conferència General de Pesos i Mesures (CGPM) el passat 2019. Ara, l'experiment determina la constant molar i continua mostrant i quantificant la vinculació del món macroscòpic amb el microscòpic.

Recordem que, en el butlletí número 5 de la Secció Catalana de Metrologia, es detallarà la segona part de l'experiment, centrada en el càlcul de la constant de Planck, a partir de les dades trobades en aquesta primera part i d'altres valors de referència.

Els materials i les fitxes explicatives es posaran a disposició dels centres educatius.

Referències

- [1] DAVIS, R. S. «What Is a Kilogram in the Revised International System of Units (SI)?». *Journal of Chemical Education*, vol. 92, núm. 10 (2015), 1604-1609. DOI: 10.1021/acs.jchemed.5b00285.
- [2] LORENZELLI, V. «Basic solid state chemistry». *Materials Chemistry and Physics*, vol. 21, núm. 3 (1989), p. 320. DOI: 10.1016/0254-0584(89)90128-4.
- [3] JOINT COMMITTEE FOR GUIDES IN METROLOGY. *Evaluation of measurement data: Guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM 100:2008* [en línia]. JCGM, 2008. www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf
- [4] SMAKULA, A.; KALNAJS, J. «Precision determination of lattice constants with a Geiger-counter x-ray diffractometer». *Physical Review*, núm. 99 (1955). DOI: 10.1103/PhysRev.99.1737
- [5] Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights (CIAAW). «Atomic weights of the elements» [en línia]. A: CIAAW. <www.ciaaw.org> [Consulta: 2019].