

La Nueva Definición de Cantidad de Sustancia en el SI

(a través de la constante de Avogadro N_A)

I. INTRODUCCIÓN

En octubre de 1971, durante la XIV reunión de la Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM) se decidió adoptar una unidad de medida relacionada con las mediciones químicas (el mol). Esta decisión se basó en la recomendación conjunta de IUPAP (Unión Internacional de Física Pura y Aplicada), IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) y de ISO (Organización Internacional de Estandarización). De esta manera se completó el grupo de siete unidades que sirven de base para establecer el SI, Sistema Internacional de Unidades.

Pero la historia de esta unidad empezó muchos años atrás e involucra a muchos científicos que establecieron los cimientos que permitieron desarrollar el concepto de mol que se enseña a los estudiantes actualmente. Y fueron tan importantes los aportes sobre teoría de gases dados por Amedeo Avogadro, que su nombre sirve actualmente para identificar al número que nos ayudará a entender el concepto de mol, el número de Avogadro (que tiene un valor aproximado de $6,022 \times 10^{23}$).

I. LA UNIDAD DE CANTIDAD DE SUSTANCIA EN LA ACTUALIDAD

A. *Definición de la unidad de cantidad de sustancia en la actualidad*

La definición actual del mol es la siguiente:

“El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como hay átomos en 0,012 kg de carbono 12. Su símbolo es mol” [1] Cuando se utiliza el mol, las unidades elementales deben ser especificadas y pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas, o grupos específicos de tales partículas. [1]

Siendo esta la definición actual del mol ¿dónde aparece el número de Avogadro? Pues precisamente el número de Avogadro es la cantidad de átomos que hay en 0,012 kg de carbono 12. Este “número especial” para la química se ha calculado a través de los años de distintas maneras y cada vez con menor incertidumbre.

El número de Avogadro es un valor adimensional. Cuando se le acompaña de unidades se le conoce como la constante de Avogadro (con un valor aproximado de $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$). Pero notamos que esta constante tan importante no se menciona explícitamente en la definición actual de mol. ¿Es injusto verdad? Pues esto cambiará el año 2018 con la redefinición de las unidades del SI que será aprobada en la XXVI reunión de la Conferencia General de Pesas y Medidas (CGPM) y entrará en vigencia a partir del 20 de mayo de 2019 (Día Mundial de la Metrología).

B. Diferencia de la definición actual de mol con la nueva definición

En el año 2018 se espera la aprobación de un nuevo sistema de unidades basado totalmente en constantes fundamentales. Todo el sistema estará basado en 7 constantes, cuya combinación permitirá definir cada una de las unidades que conocemos actualmente. Y es aquí donde “se hará justicia” a la constante de Avogadro. Como veremos más adelante, esta constante se mencionará explícitamente en la nueva definición de mol. Y ese es justo el cambio principal en la redefinición de unidades, es decir, pasaremos de un sistema con definición explícita de las unidades a un sistema con definición explícita de las constantes.

Este cambio tan trascendental ha seguido un largo camino. Antes de aceptar la aprobación del nuevo sistema de unidades (basado en constantes fundamentales) se establecieron requisitos de incertidumbre para los valores que debían obtenerse para tales constantes. En el caso de la constante de Avogadro, el requisito fue alcanzar una incertidumbre estándar relativa menor a 2×10^{-8} . El desarrollo de un nuevo método de cálculo de la constante de Avogadro, utilizando una esfera de silicio enriquecido en ^{28}Si , ha permitido satisfacer este requisito y ahora el camino está libre para la futura aprobación de la nueva definición.

La definición actual de mol fija el valor de la masa molar de carbono 12, $M(^{12}\text{C})$, a un valor exacto de 0,012 kg/mol, sin embargo en la nueva definición $M(^{12}\text{C})$ no es conocido exactamente y debe ser determinado experimentalmente. El valor escogido para N_A es tal que en el momento de aceptar la nueva definición, $M(^{12}\text{C})$ será igual a 0,012 kg/mol con una incertidumbre estándar relativa de menos de 1×10^{-9} .

II. LA NUEVA DEFINICIÓN DE MOL A PARTIR DE LA CONSTANTE DE AVOGADRO (N_A)

A. Experimento de Avogadro

Desde 1971 el PTB inició un proyecto para determinar de forma más exacta la constante de Avogadro partiendo de monocristales de silicio. Para determinar la cantidad de átomos en la esfera de silicio, sólo debía determinarse el diámetro de la esfera y la distancia elemental entre los átomos en el cristal. A partir del volumen de la esfera y el volumen de la celda elemental (estructura tipo diamante para la red del silicio, ocho átomos), es posible determinar directamente la cantidad de átomos en el cristal completo. Luego se pesa la esfera una vez (o sea se la compara con el patrón primario del kilogramo), con lo cual se determina la masa de un átomo de silicio. [3]

La relación del experimento con la constante de Avogadro es muy directa: adicionalmente a la masa de un átomo de silicio, en el experimento de Avogadro los químicos determinan también la masa molar del silicio utilizado. Y el cociente de ambos es la constante de Avogadro. [3]

En 2004 se reunieron científicos de institutos metrologicos de Estados Unidos de América, Gran Bretaña, Australia, Italia, Japón y de la Comisión Europea, nuevamente bajo la conducción del PTB para determinar la constante de Avogadro con una exactitud hasta ahora nunca lograda, es entonces que en el 2011 se logra alcanzar una incertidumbre relativa de 3×10^{-8} , aquí usaron un monocristal de silicio casi perfecto (la esfericidad no fue lo suficientemente perfecta para lograr un mejor resultado). Solo perfeccionando la esfericidad y la superficie de esfera de silicio ^{28}Si se obtuvo una incertidumbre relativa de 2×10^{-8} para la constante de Avogadro, en el año 2015. [3]

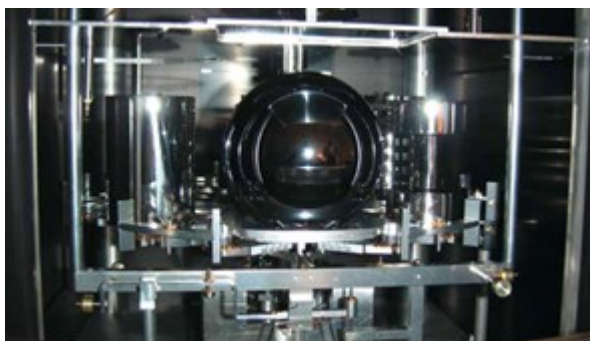


Fig. 1 Esfera de Silicio ^{28}Si , en la sala de pesaje. Fuente: PTB
<https://public.ptb.de/files/download/59e08f5d4c91849c2260b8f2>

B. Cálculo de la constante de Avogadro (N_A)

En el marco del proyecto IAC (International Avogadro Coordination) se logró determinar los mejores valores experimentales de la constante de Avogadro. El proyecto consistió en la determinación del número de átomos (N) de ^{28}Si en una esfera de silicio enriquecido en ^{28}Si (ver figuras 1 y 2) utilizando mediciones volumétricas y de interferometría de rayos X de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$N = 8V_s / a(^{28}\text{Si})^3 \quad \dots (1)$$

donde V_s es el volumen de la esfera, 8 es el número de átomos por celda unitaria de silicio cristalino y $a(^{28}\text{Si})$ es el parámetro de red de la celda cúbica unitaria. Para usar la ecuación (1) es necesario realizar correcciones debido a las impurezas presentes de ^{29}Si y ^{30}Si .

También se realizan correcciones debido a la contaminación que se forma inevitablemente en la superficie de la esfera (capas de óxido, carbono y agua adsorbida). Una vez determinado el número de átomos, se puede calcular la constante de Avogadro de acuerdo a $N_A = N / n$.

El número de moles, n , que aparece en la esta última ecuación, se puede calcular a partir de la masa de la esfera y de la masa molar del silicio. La masa de la esfera se ha determinado con ayuda de los patrones internacionales de masa (aún vigentes). La masa molar fue determinada con espectrometría de masa con colector múltiple de acuerdo a un procedimiento desarrollado por el Physikalisch-Technische Bundesanstalt, PTB (Instituto Nacional de Metrología de Alemania).

El valor más actual calculado para la constante de Avogadro es $6,022\ 140\ 76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

C. Nueva definición de mol [2]

La nueva definición del mol será la siguiente:

“El mol, cuyo símbolo es mol, es la unidad de cantidad de sustancia del SI de una entidad elemental especificada, que puede ser un átomo, molécula, ión, electrón, cualquier otra partícula o un grupo especificado de tales partículas. Se define asignando el valor numérico fijo de $6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ a la constante de Avogadro N_A cuando ésta se expresa en la unidad mol^{-1} .”

Esta definición implica la relación exacta $N_A = 6,022\ 140\ 857 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Por lo tanto la constante de Avogadro y el número de Avogadro no tienen incertidumbre.

Invirtiendo esta relación se obtiene una expresión exacta para el mol en términos de la constante de definición N_A

$$\text{mol} = (6,022\ 140\ 857 \times 10^{23} / N_A)$$

El efecto de esta definición es que el mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene $6,022\ 140\ 857 \times 10^{23}$ entidades elementales especificadas.

La definición anterior del mol fijaba el valor de la masa molar de carbono 12, $M(^{12}\text{C})$, en $0,012 \text{ kg/mol}$ exactamente, mientras que ahora $M(^{12}\text{C})$ ya no se conoce exactamente y debe determinarse experimentalmente. El valor elegido para N_A es tal que en el momento de adoptar la presente definición de mol, $M(^{12}\text{C})$ es igual a $0,012 \text{ kg/mol}$ con una incertidumbre estándar relativa de menos de 1×10^{-9} .

La masa molar de cualquier átomo o molécula X aún puede obtenerse a partir de su masa atómica relativa a partir de la ecuación:

$$M(X) = A_r(X) [M(^{12}\text{C}) / 12] = A_r(X) M_u$$

y la masa molar de cualquier átomo o molécula X también está relacionada con la masa de la entidad elemental $m(X)$ por la relación:

$$M(X) = N_A m(X) = N_A A_r(X) m_u$$

En estas ecuaciones, M_u es la constante de masa molar, igual a $M(^{12}\text{C}) / 12$, y m_u es la constante de masa atómica unificada, igual a $m(^{12}\text{C}) / 12$. Ellas están relacionados por la constante de Avogadro a través de la relación:

$$M_u = N_A m_u$$

En el nombre "cantidad de sustancia", las palabras "de sustancia" serán típicamente reemplazadas por palabras que especifique la sustancia de que se trate en una aplicación particular, de modo que se pueda hablar por ejemplo de "cantidad de cloruro de hidrógeno, HCl" o "cantidad de benceno, C_6H_6 ". Es importante dar siempre una especificación precisa de la entidad involucrada (como se enfatiza en la definición del mol); esto preferiblemente debe hacerse dando la fórmula química molecular del material involucrado. Aunque la palabra "cantidad" tiene una definición según el diccionario más general, la abreviatura del nombre completo "cantidad de sustancia" a "cantidad" puede utilizarse por brevedad. Esto también se aplica a magnitudes derivadas tales como "concentración de cantidad de sustancia", que simplemente se puede llamar "concentración de cantidad". En el campo de la química clínica, el nombre "concentración de cantidad de sustancia" se abrevia generalmente como "concentración de sustancia".

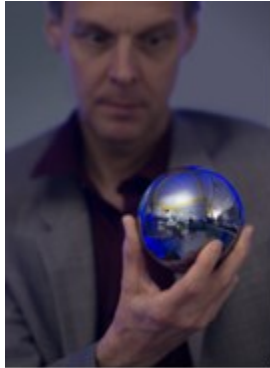


Fig.2 Esfera de ^{28}Si altamente enriquecido.

Fuente: www.nist.gov

III.- IMPACTOS POSITIVOS DE LA NUEVA DEFINICIÓN DE CANTIDAD DE SUSTANCIA

El número de entidades en un mol es igual al valor numérico de la constante de Avogadro que es conocido como el número de Avogadro. Como consecuencia de esta nueva definición, la constante de Avogadro y el número de Avogadro no tienen incertidumbre.

La nueva definición de mol permite determinar el número de entidades elementales N con la misma exactitud que la cantidad de sustancia n en una muestra utilizando la ecuación $N = n N_A$ donde N_A tiene un valor exacto. Similarmente, la masa atómica (o molecular) $m_a(X)$ y la masa molar $M(X)$ de cualquier entidad X son conocidas con la misma incertidumbre relativa debido a la siguiente relación:

$$m_a(X) = M(X)/N_A$$

El experimento de la constante de Avogadro tiene previsto contar para el año 2017 con 4 esferas de silicio (^{28}Si) de mejores características físicas que la actual y para el año 2020 con 6 esferas más (pureza isotópica > 99,998 % ^{28}Si).

IV.- REFERENCIAS

- [1] The International System of Units (SI) 8va edición. Bureau International des Poids et Mesures – BIPM. Sèvres Cedex France
- [2] Draft of the Ninth SI Brochure, 10 November 2016. Bureau International des Poids et Mesures – BIPM. Sèvres Cedex France
- [3] PTB mitteilungen. Edición especial – Experimentos para el Nuevo SI, el Sistema Internacional de Unidades, Berlin, E2016. 126, pp. 63–85, Junio 2016.
- [4] Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry and Biology (CCQM) Ad hoc Working Group on the mole (CCQM). Mise en pratique of the definition of the mole. Mole m en p draft v1.85_HB_BG_clean.docx

