

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII PRIVIND REDEFINIREA UNITĂȚII DE CANTITATE DE SUBSTANȚĂ – MOL

PRESENT STATE OF RESEARCH ON THE REDEFINITION OF THE MEASUREMENT UNIT OF AMOUNT OF SUBSTANCE – MOLE

Mirella BUZOIANU

INSTITUTUL NAȚIONAL DE METROLOGIE
NATIONAL INSTITUTE OF METROLOGY

Rezumat: Încă de la începutul acestui mileniu, comunitatea internațională de metrologie a lansat ample dezbateri științifice și proiecte de cercetare extrem de complexe cu scopul adoptării de noi definiții bazate pe constante fizice universale pentru toate cele șapte unități SI fundamentale. Având în vedere Rezoluțiile Conferinței Generale pentru Măsuri și Greutăți, în prezent, patru unități de măsură fundamentale - de masă (kilogram), intensitate de curent (amper), temperatură termodinamică (kelvin) și, respectiv, de cantitate de substanță (mol), sunt definite pornind de la, sau cu referire la artefacte, sau pornind de la stări definite ale substanțelor. Aspecte privind stadiul cercetărilor multidisciplinare pentru fundamentarea definițiilor kilogramului, kelvinului și amperului pe constante fizice universale (constanta lui Plank, h , constanta lui Boltzman, k , și, respectiv, sarcina elementară, e) au fost prezentate în numerele anterioare ale revistei „Metrologie”. Prezentul articol continuă tematica abordată, concentrându-se pe analiza stadiului teoretic și al experimentărilor în curs de desfășurare pentru redefinirea molului pe baza constantei lui Avogadro. Sunt descrise experimente principale care ar putea asigura punerea în practică a definiției precum și principalele avantaje și riscuri pe care le-ar aduce adoptarea unei noi definiții a unității de cantitate de substanță.

Cuvinte chei: cantitate de substanță, mol, constanta lui Avogadro

Abstract: Since the beginning of this millennium, the international metrology community launched ample debates and extremely complex research projects aiming at adopting new definitions for all seven main SI units based on universal physical constants. Taking into account the Resolutions of the General Conference for Weights and Measures, at present, four main SI units – of mass (kilogram), electric current (ampere), thermodynamic temperature (kelvin) and amount of substance (mole), are defined starting from, or derived from artifacts, or starting from define state of substances. Aspects regarding the present state of the multidisciplinary researches to support the definitions of kilogram, kelvin and ampere on universal constants (Plank constant, h , Boltzman constant, k and elementary charge, e respectively) have been presented in the previous issues of “Metrologie” revue. This paper continues the approached at topics, focusing on the revue of the theoretic aspects and experiments performed in order to re-define the mole based on Avogadro constant. The main experiments that might assure the mise en pratique of the definition are discussed. Also, main potential advantages and risks of the new definition of the unit of amount of substance are described.

Key words: amount of substance, mole, Avogadro constant

1. INTRODUCERE

Sistemele de măsurare naționale și internaționale se bazează pe etaloane și pe unități de măsură specificate. De fapt, chiar înainte de a măsura este nevoie să se aleagă unitatea de măsură în care urmează să se raportează rezultatul măsurării. De aceea, problematica unităților de măsură se plasează la temelia științei măsurării.

Actualmente, șapte unități de măsură – metru, kilogram, amper, kelvin, secunda, mol, candelă sunt adoptate ca unități fundamentale ale Sistemului Internațional de Unități (SI), aprobat în 1960, de cea de-a 10-a Conferință Generală pentru Măsuri și Greutăți (CGPM).

Astfel [1], definiția metrului a fost adoptată de prima CGPM în 1889 pe baza prototipului de platină iridiu, apoi, în 1960, cea de-a 11-a GCPM a modificat-o folosind lungimea de undă a radiației

1. INTRODUCTION

National and international measurement systems rely on measurement standards and agreed units. As a matter of fact, just before starting any measurement it is necessary to select the measurement unit used to report the measurement results. Therefore, measurement units rest at the foundation of the measurement science.

At present, seven base units – the metre, the kilogram, the ampere, the kelvin, the second, the mole, the candel are adopted as base measurement units of the International System of Units (SI), formally approved in 1960 by the 10th General Conference on Weights and Measures (CGPM).

Thus [1], the definition of the metre was initially adopted by the first CGPM in 1889, based on the platinum iridium prototype, then, in 1960, the 11th GCPM changed it based on the

kripton 86 și, ulterior, în 1983, cea de-a 17-a CGPM, prin Rezoluția 1, a înlocuit-o prin definiția în vigoare. Definiția kilogramului a fost adoptată tot prin Rezoluția primei CGPM din anul 1889, pornind de la prototipul internațional aflat și în prezent la Sèvres. Unitățile electrice pentru intensitate de curent și rezistență au fost introduse în 1893, apoi, cea de-a 9-a CGPM adopta în anul 1948 actuala definiție a amperului. Definiția unității de temperatură termodinamică a fost dată în 1954 de cea de-a 10-a CGPM, iar cea de-a 13-a Conferință Generală din 1968 adopta kelvinul ca unitate fundamentală pentru această mărime. Istoric, secunda a fost considerată a fi fracția $1/86400$ din ziua solară medie, a cărei definiție exactă a fost lăsată la latitudinea astronomilor. În 1960, cea de-a 11-a CGPM adopta o primă definiție a secunde propusă de Uniunea Internațională de Astronomie. Această definiție a fost înlocuită de cea de-a 13-a CGPM în 1968 pornind de la atomul de cesiu. Unitățile de intensitate luminoasă bazate pe lămpi etalon au fost folosite înainte de 1948, fiind înlocuite, în acel an, de „noua candelă” adoptată de cea de-a 9-a CGPM. În 1967, cea de-a 13-a Conferință Generală a adoptat o versiune amendată a definiției, urmând ca în 1979 să fie aprobată definiția în vigoare. Molul a fost adoptat cel mai târziu în rândul unităților fundamentale de către cea de-a 14 CGPM în anul 1971.

Din scurta trecere în revistă de mai sus, rezultă cu claritate faptul că știința măsurării s-a dezvoltat și evoluează în pas cu cunoșterea din ce în ce mai profundă a naturii și fenomenelor înconjurătoare. Ca urmare, comunitatea internațională de metrologie este continuu preocupată de fundamentarea științifică a acestor definiții.

O primă discuție privind re-definirea kilogramului s-a purtat în Comitetul Internațional pentru Măsură și Greutăți (CIPM) în 2004 pornind de la o notă transmisă de Terry Quinn [2]. Un an mai târziu, CIPM, prin Recomandarea sa 1 (CI-2005), invita Comitetele Consultative de Masă (CCM), Electricitate și Magnetism (CCEM), Cantitate de Substanță (CCQM) și cel de Temperatură (CCT) să analizeze implicațiile modificării definițiilor unităților fundamentale – kilogram, amper, mol și kelvin în termeni de constante fundamentale și, cel mai târziu, în anul 2007 să înainteze CIPM un raport conținând concluziile acestei analize.

În acord cu această Recomandare, cele patru Comitete Consultative au analizat aceste implicații și au adoptat rezoluții specifice. De exemplu, CCQM a adoptat în anul 2007 Rezoluția 1 [3], prin care se recomanda:

- amânarea oricărei decizii privind re-definirea kilogramului până când se rezolvă discrepanța dintre rezultatele măsurărilor obținute cu balanța

wavelength of krypton 86 radiation and, further, in 1983 the 17th CGPM, by its 1st Resolution, it was replaced with the present definition. The definition of the kilogram was also adopted by the Resolution of the first CGPM in 1889, starting from the international prototype existing even today in Sèvres. The electric units for current and resistance, were introduced in 1893, then, the 9th CGPM adopted in 1948 the present definition of the ampere. The definition of the unit of the thermodynamic temperature was given in 1954 by the 10th CGPM, and during the 13th General Conference from 1968 it was adopted the kelvin as base unit for this quantity. The second, was at one time considered to be the fraction $1/86\ 400$ of the mean solar day, the exact definition of which being left to the astronomers. In 1960, the 11th CGPM adopted a first definition of the second proposed by the International Astronomical Union. This definition was replaced by the 13th CGPM in 1968 starting from the cesium atom. The units of luminous intensity based on lamps standards were used before 1948, when they were replaced initially by the “new candle” by the 9th CGPM. In 1967, the 13th CGPM adopted an amended version of the definition and, later, in 1979 it was approved the definition in force. The mole was the latest adopted base unit in 1971 by the 14th CGPM.

From the above brief revue, it clearly results the fact that the measurement science has developed and evolves in line with the better knowledge of nature and the surrounding phenomena. Therefore, the international metrology community is continuously interested in the scientific fundament of these definitions.

A first discussion on the redefinition of kilogram took place within the International Committee for Weights and Measures (CIPM) stimulated by a note submitted by Terry Quinn [2]. One year later, the CIPM, by means of its Recommendation 1 (CI-2005), invited the Consultative Committees for Mass (CCM), Electricity and magnetism (CCEM), Amount of Substance (CCQM) and for Temperature (CCT) to consider the implications of changing the definitions of the kilogram, the ampere, the mole and the kelvin base units of the SI in terms of fundamental constants and to submit a report back to the CIPM not later than 2007.

Accordingly, the four consultative committees have analysed these implications and adopted specific resolutions. For instance, CCQM adopted in 2007 the Resolution 1 recommending that:

- any decision on redefining the kilogram be deferred until the discrepancy between results from watt balance and x-ray crystal density/molar

watt și a celor efectuate asupra sferei de Si - densitate și masă molară;

- concentrarea întregii atenții asupra redefinirii kilogramului și molului prin fixarea valorii constantei lui Avogadro precum și asupra intereselor comunității de măsurări chimice;
- formularea unor definiții noi pentru kilogram și mol lesne de explicat comunității științifice și de înțeles de publicul larg;
- consultarea largă a comunității de către laboratoarele și organizațiile care comunică cu CCQM pentru a asigura acceptarea universală a definițiilor propuse și implementarea acestor definiții.

Pornind de la concluziile celor patru comitete consultative amintite, CIPM a propus celei de-a 23-a CGPM Rezoluția 12 despre posibila redefinire a anumitor unități de măsură fundamentale ale Sistemului Internațional de Unități (SI). Prin aceasta, se recomandă [1] Institutelor Naționale de Metrologie și BIPM:

- să continue experimentele relevante astfel încât Comitetul Internațional să poată ajunge la o concluzie în legătură cu posibilitatea redefinirii kilogramului, amperului, kelvinului și molului folosind valorile fixe ale constantelor fundamentale până la cea de-a 24-a Conferință Generală (2011);
- să conlucreze împreună cu Comitetul Internațional, Comitetele sale Consultative și cu grupele de lucru corespunzătoare, în direcția stabilirii modalităților practice de realizare a oricăror noi definiții bazate pe valorile fixe ale constantelor fundamentale, să pregătească o modalitate de punere în practică pentru fiecare dintre ele și să considere cea mai adecvată modalitate de explicare a noilor definiții utilizatorilor;
- să inițieze campanii de informare pentru a preveni comunitățile utilizatorilor privind posibilitatea redefinirilor și necesitatea discutării și acordării unei atenții sporite implicațiilor tehnice și legislative a acestor redefiniri, inclusiv realizărilor lor practice.

De asemenea, se solicită Comitetului Internațional să raporteze asupra acestor probleme la cea de-a 24-a Conferință Generală în 2011 și să întreprindă orice pregătiri ar fi considerate necesare, astfel încât, dacă rezultatele experimentelor ar fi găsite satisfăcătoare și nevoile utilizatorilor ar fi îndeplinite, la această Conferință să propună formal schimbarea definițiilor kilogramului, amperului, kelvinului și molului.

În apropierea acestui termen, care, fără îndoială, va marca un moment crucial în evoluția ulterioară a științei și tehnicii măsurării, articolul încheie suita de comunicări generale, publicate în revista „Metrologie” și dedicate problematicei. Sunt abordate stadiul actual al cercetării teoretice și a experimentelor practice efectuate în ultimele

mass measurements has been resolved;

- at that time, full consideration be given to redefining the kilogram and the mole by fixing the value of the Avogadro constant, and to the interests of the chemical measurement community,
- any new definition of the kilogram and the mole should be straightforward to explain to the scientific community and understandable by the general public,
- laboratories and organizations in communication with the CCQM, should consult widely within their communities to ensure the universal acceptance of the proposed definitions and their implementation.

Starting from the conclusions of the above four Consultative Committees, the CIPM proposed the 23rd CGPM the Resolution 12 on the possible re-definition of certain base units of the International System of Units (SI). Thus, it was recommended [1] that the National Metrology Institutes and BIPM:

- pursue the relevant experiments so that the International Committee can come to a view on whether it may be possible to redefine the kilogram, the ampere, the kelvin, and the mole using fixed values of the fundamental constants at the time of the 24th General Conference (2011);
- should, together with the International Committee, its Consultative Committees, and appropriate working groups, work on practical ways of realizing any new definitions based on fixed values of the fundamental constants, prepare a way to *mise en pratique* for each of them, and consider the most appropriate way of explaining the new definitions to users;
- initiate awareness campaigns to alert user communities to the possibility of redefinitions and that the technical and legislative implications of such redefinitions and their practical realizations be carefully discussed and considered.

Also, the International Committee was requested to report on these issues to the 24th General Conference in 2011 and to undertake whatever preparations are considered necessary so that, if the results of experiments are found to be satisfactory and the needs of users met, formal proposals for changes in the definitions of the kilogram, ampere, the kelvin and mole can be put to this General Conference.

As this deadline is fast approaching, representing, without any doubt, a crucial moment in the sub-sequent evolution of the measurement science and technique, this paper finishes the cycle of general communications published in the ‘Metrologie’ revue dedicated to this issue. It approaches the present state of the theoretical researches and practical experiments performed during the last decades in order to adopt the new

decenii în vederea adoptării noii definiții a unității de cantitate de substanță – mol.

2. MĂRIMEA FUNDAMENTALĂ DE CANTITATE DE SUBSTANȚĂ ȘI UNITATEA SA DE MĂSURĂ – MOLUL

2.1 Cantitatea de substanță

Orice eșantion macroscopic de substanță, care poate fi evaluat cu un mijloc de măsurare, are patru proprietăți fizice intrinseci fundamentale: o masă, un volum, un număr de elemente structurale identice și o cantitate de substanță, definite de o serie de mărimi fizice extensive a căror valoare depinde de dimensiunea eșantionului considerat. Proprietățile intrinseci ale eșantionului macroscopic sunt toate direct proporționale, iar relațiile de proporționalitate implică constante specifice dictate de calculul mărimilor fizice. Fiecare constantă este o proprietate intensivă a eșantionului, a cărei valoare este independentă de dimensiunea acestuia.

Cele mai utilizate relații între cele patru proprietăți extensive menționate sunt:

$$\bullet \quad m = \rho \cdot V \quad (1)$$

Masa unui eșantion macroscopic, m , este proporțională cu volumul său, V , constanta de proporționalitate fiind o altă mărime continuă – densitatea, ρ .

$$\bullet \quad m = M \cdot n \quad (2)$$

Masa unui eșantion macroscopic, m , este proporțională cu cantitatea sa de substanță, n , constanta de proporționalitate fiind masa molară, M .

$$\bullet \quad V = V_m \cdot n \quad (3)$$

Volumul unui eșantion macroscopic, V , este proporțional cu cantitatea sa de substanță, n , constanta de proporționalitate fiind – volumul molar, V_m .

$$\bullet \quad N_e = L \cdot n \quad (4)$$

Numărul de entități, N_e , dintr-un eșantion macroscopic este proporțional cu cantitatea de substanță, n , constanta de proporționalitate fiind constanta lui Avogadro. Ediția din 2006 a CODATA [4] indică valoarea constantei lui Avogadro $N_A = 6.022\,141\,79 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, având incertitudinea standard relativă de 5×10^{-8} .

Masa, volumul și densitatea sunt mărimi continue, în timp ce cantitatea de substanță este mărime discontinuă.

Mărimile utilizate de chimiști pentru a specifica cantitatea de elemente sau compuși chimici este denumită în prezent – cantitate de substanță, a cărei unitate de măsură este molul, simbolul mol.

În denumirea mărimii „cantitate de substanță”, termenul „de substanță” ar putea fi înlocuit simplu prin denumirea care specifică substanța respectivă în orice aplicație particulară, astfel încât se poate

definiția de unitate de măsură a cantității de substanță – mole.

2. BASE QUANTITY OF AMOUNT OF SUBSTANCE AND ITS MEASUREMENT UNIT – THE MOLE

2.1 Amount of substance

Any macroscopic bulk of substance, that can be evaluated with a measuring instrument, has four main intrinsic physical properties: a mass, a volume, a number of identical structural entities and an amount of substance, characterized by extensive physical quantities, the value of which depends on the considered dimension of the bulk. All intrinsic properties are directly proportional, and the proportionality relationships involve specific constants due to the calculation of physical quantities. Each constant is an intensive property of the bulk, the value of the property not being dependent of the dimension of the bulk.

The most used relationships between the four extensive properties above mentioned are:

$$m = \rho \cdot V \quad (1)$$

The mass of a sample, m , is proportional with its volume, V , the proportionality constant being another continuous quantity – density, ρ .

$$m = M \cdot n \quad (2)$$

The mass of a sample, m , is proportional with its amount of substance, n , the proportionality constant being the molar mass, M .

$$V = V_m \cdot n \quad (3)$$

The volume of a sample, V , is proportional with its amount of substance, n , the proportionality constant being the molar volume, V_m .

$$N_e = L \cdot n \quad (4)$$

The number of entities, N_e , from a sample is proportional with its amount of substance, n , the proportionality constant being the Avogadro constant. Note that the 2006 CODATA [4] recommended value of $N_A = 6.022\,141\,79 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, with the relative standard uncertainty of 5×10^{-8} .

Mass, volume and density are continuous quantities, while the amount of substance is a discontinuous quantity.

The quantity used by the chemists to specify the amount of chemical elements or compounds is now called ‘amount of substance’, the unit of which being the mole, symbol mol.

In the name ‘amount of substance’, the words ‘of substance’ could for simplicity be replaced by words to specify the substance concerned in any particular application, so that one may, for example, talk about ‘amount of hydrogen

vorbi de „cantitate de acid clorhidric, HCl”, sau „cantitate de benzen, C₆H₆”.

Deși termenul „cantitate” are o definiție mai generală în dicționar, această abreviere poate fi folosită pentru concizie. Aceasta se aplică și în cazul mărimilor derivate, cum ar fi „concentrație în cantitate de substanță”, care poate fi simplu denumită „concentrație în cantitate”. În chimia clinică, denumirea „concentrație în cantitate de substanță” este abreviată în general drept „concentrație de substanță”.

De-a lungul timpului s-au propus diferiți termeni alternativi cum ar fi „entity”, „cardinality”, „numerity”, „chemon” [5].

Exemple tipice de domenii în care utilizarea mărimii cantitate de substanță este esențială includ termodinamica, chimia fizică, chimia analitică, etc. Într-un recent articol publicat în [6] este realizată a extrem de utilă sinteză a acestor domenii, inclusiv analiza caracterului acestei mărimi și a relației sale cu molul și cu diferite constante de material.

2.2 Repere istorice

Termenul „quantitas materiae” a fost utilizat pentru prima dată în teologie.

Până la apariția teoriei relativității, conceptul „cantitate de materie” a fost identificat cu cel de masă, având în vedere definiția dată de Isac Newton (1642–1727) masei corpului [7] („cantitatea de materie este mărimea care se naște din propria sa densitate și volum. Un corp de două ori mai dens în spațiu dublu este de patru ori în mărime. Această mărime eu o consider sub denumirea de corp sau masă”).

În anul 1758, Mikhail Lomonosov, o dată cu dezvoltarea propriei teorii privind gravitația [8], a pus la îndoială ideea că masa este singura măsură a cantității de materie.

Schimbările aduse conceptului de masă de teoriile ulterioare mecanicii lui Newton (principiul inerției și conceptul punctului material) au determinat diferențierea celor două mărimi: masa și cantitatea de substanță.

Dezvoltarea conceptului de cantitate de substanță a coincis cu nașterea chimiei moderne și a fost vitală pentru aceasta.

Într-o perioadă intensă de dezvoltare a cunoașterii, J. Dalton a propus în 1803 [9], în același timp legea proporțiilor multiple – extrem de importantă pentru stoichiometrie și o nouă temelie pentru teoria atomică a materiei. În 1806, el schița primul tabel cunoscut de mase atomice și-și punea problema relației dintre densitatea gazelor și „cele mai elementare particule ale acestora”[10].

Ideile lui Dalton au devenit cunoscute comunității științifice internaționale prin interme-

chloride, HCl’, or ,amount of benzene, C₆H₆’.

Although the word ,amount’ has a more general dictionary definition, the abbreviation may be used for bravery. This also applies to derived quantities such as ,amount of substance concentration’, which may simply be called ,amount concentration’. In clinical chemistry field, the name ,amount of substance concentration’ is generally abbreviated to ,substance concentration’.

During time alternative terms were proposed, such as ‘entity’, ,cardinality’, ,numerity’, ,chemon’ [5].

Typical examples of fields where the use of the quantity of amount of substance is crucial include the thermodynamics, physical-chemistry, analytical chemistry etc. In a recent paper published in [6] it is presented an extremely useful synthesis of these fields, including the analysis of the nature of this quantity and its relationships with the mole and with different constants.

2.2 Historical milestones

The expression ‘quantitas materiae’ was used for the first time in theology.

Until the admission of the relativity theory, the concept of ‘quantity of matter’ was identified with those of mass, taking into account the definition given by Isac Newton (1642–1727) to the mass [7] (‘The quantity of matter is that which arises conjointly from its density and magnitude. A body twice as dense in double the space is quadruple in quantity. This quantity I designate by the name of body or mass’)

In 1758, Mikhail Lomonosov, in relation to his theories on gravitation [8], he questioned the idea that mass was the only measure of the quantity of matter.

The changes brought to the mass concept by the subsequent Newton mechanical theories (inertia principle and the concept of the material point) determined the difference of the two quantities: mass and amount of substance.

The development of the concept of amount of substance was coincidental with, and vital to, the birth of modern chemistry.

In an intense period of knowledge development, J. Dalton proposed in 1803 [9], at one and the same time the law of multiple proportions – extremely important for stoichiometry and a new foundation for the atomic theory of matter. During 1803, he drafted the earliest known table of atomic weights and he posed himself the problem of the relationship between the densities of gases and ‘that of their ultimate particles’ [10].

Dalton’s ideas became known to the international scientific community through the

diul scrierilor lui Thomas Thomson, un prieten de-al său, care a publicat o scurtă trecere în revistă a teoriei lui Dalton în cea de-a treia ediție a lucrării sale „*Sistem al chimiei*”, tradusă și în limba franceză doi ani mai târziu. Între timp, Dalton a publicat primul volum al lucrării „Un nou sistem de filozofie chimică” (1808) în care a reiterat și subliniat convingerile sale conform cărora „gaze diferite nu au particulele lor de aceeași dimensiune”.

În același an, 1808, Gay-Lussac a descoperit legea fundamentală a gezelor afirmând că [9] „compuși de substanțe gazoase sunt întotdeauna formați în rapoarte foarte simple”, afirmație rejectată de Dalton în cel de-al doilea volum al său „*New System*”.

În 1811, în *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle*, Amadeo Avogadro publica lucrarea sa „Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons”, care pornea de la legea Gay-Lussac și, pentru a o explica, propunea ipoteza conform căreia „numărul de molecule integrale în oricare gaz este întotdeauna același pentru volume egale”. În plus, pentru o argumentare mai solidă, el a introdus o a doua ipoteză, conform căreia „moleculele constituente ale oricărui gaz simplu ... nu sunt formate dintr-o singură moleculă elementară, ci dintr-un anumit număr de aceste molecule, unite prin atracție, pentru a forma un singur tot”. În opinia lui Avogadro, moleculele de reactivi (molécules constituantes) se unesc în timpul reacției pentru a forma noi molecule care se pot divide în molecule simple (stabile) de produși (molécules intégrantes), prin urmare, el deducea că moleculele de elemente (molécules élémentaires) sunt complexe și divizibile”. Pornind de la această opinie, Avogadro a concluzionat că „molecula integrală de apă este compusă din jumătate de moleculă de oxigen cu una, sau, urmând același raționament, două jumătăți de molecule de hidrogen”, ceea ce s-a dovedit a fi un obstacol epistemologic în calea acceptării generale a legii sale. De exemplu, această lege nu a fost niciodată acceptată de Swede Berzelius, un influent chimist al secolului trecut. Pe de o parte, Berzelius a acceptat teoria atomică a lui Dalton și legea lui Gay-Lussac și, pe de altă parte, și-a fundamentat teoria sa chimică pe concepția electrică a materiei, conform căreia doi atomi se unesc pentru că ei au o polaritate electrică diferită.

Propunerea de lege a lui Avogadro a fost amintită și de Ampère în sensul „erorii retorice a lui Avogadro”. Tot el l-a determinat pe J.B.Dumas să determine densitatea de vapori a elementelor și compuşilor pentru a deduce masele atomice a elementelor. Din nefericire, Dumas a presupus că

writings of a friend of his, Thomas Thomson, who published a short revue of Dalton's theory in the third edition of his *System of Chemistry* (1807), translated into French as well, two years later. Meanwhile, Dalton had published the first volume of 'A New System of Chemical Philosophy' (1808), in which he reiterated and underlined his conviction: 'different gases have **not** their particles of the same size'.

In the same year, 1808, Gay-Lussac, discovered the fundamental law of gases, stating that [9], the compounds of gaseous substances with each other are always formed in very simple ratios', statement rejected by Dalton in his second volume of 'New System'.

In 1811, in the *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle*, Amadeo Avogadro published his paper „Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons”, starting from the Gay-Lussac and, in order to explain it he proposed the hypothesis „number of integral molecules in any gas is always the same for equal volumes’. In addition, to better argue, he introduced a second hypothesis, in accordance with which „the constituent molecules of any simple gas whatever ... are not formed of a single elementary molecule, but are made up of a certain number of these molecules united by attraction to form a single one”. In Avogadro's opinion, ‘the molecules of the reagents (**molécules constituantes**) unite during the reaction to form new molecules that may split into the (stable) molecules of the products (**molécules intégrantes**), hence he has to deduce that the molecules of the elements (**molécules élémentaires**) are complex and divisible’. Starting from this opinion, Avogadro concluded that ‘the integral molecule of water will be composed of a half-molecule of oxygen with one molecule or, what is the same thing, two half-molecules of hydrogen’, that turn to be an epistemological obstacle in the way of the general acceptance of his law. For instance, this law was never accepted by Swede Berzelius, a most influential chemist of the past century. On one hand, he accepted the Dalton's and Gay-Lussac's law, and on the other, he founded his chemical theory on an electrical conception of matter, according to which two atoms unite because they have a different electrical polarity.

The proposal of Avogadro's law was reiterated by Ampère in the sense of ‘rhetorical error of Avogadro’. He also induced J.B.Dumas to measure the vapor densities of elements and compounds in order to deduce the atomic weights of the elements. Unfortunately, Dumas assumed

toate elementele aveau aceeași structură moleculară și pornind de la densitatea vaporilor de mercur, care au moleculă monoatomică, a dedus o masă atomică de două ori mai mică decât cea actuală. De atunci, o lungă perioadă de timp, valorile determinate ale densității de vapori a mării majorității a elementelor chimice nu concordau cu structura chimică prezumată.

În 1857, Stanislao Cannizzaro rezolva problema densităților „anormale” ale compușilor disociați în stare de vapori și, un an mai târziu, afirma în lucrarea sa „*Sunto di un corso di Filosofia chimica*” (adică Schița unui curs de filozofie chimică), că „volume egale din aceste substanțe, indiferent dacă sunt simple sau compuse, conțin un număr egal de molecule și, totuși nu același număr de atomi, deoarece moleculele pot conține un număr diferit de atomi indiferent dacă sunt sau nu de aceeași natură”. Legea lui Cannizzaro stipula că „mărimi diferite din același element conținut în molecule diferite din același element sunt toate multiplii ai uneia și aceleiași mărimi, care, fiind întotdeauna indivizibilă, are dreptul să fie denumită atom”. Cu viteze diferite în diverse țări, masele atomice ale lui Cannizzaro au devenit din ce în ce mai folosite, consecința directă fiind posibilitatea conceperii sistemului periodic al elementelor – o încununare a epistemologiei chimice.

Pe fundamentul solid al unui sistem de mase atomice și moleculare, s-a bazat conceptul de mol, care a fost prezent și pe toată perioada de dezvoltare a conceptului de echivalență, începând cu Cavendish, care utiliza acest termen în 1767, până la apariția tabelului de echivalență al lui Fisher (1802).

În 1881, August Horstmann [11], a publicat lucrarea „Despre aplicarea celei de-a doua legi a teoriei căldurii asupra fenomenelor chimice” în *Raportul Societății Germane de Chimie*, în care aplică ecuația Clausius-Clapeyron pentru a studia presiunile de disociere a câtorva substanțe. În contextul interpretării rezultatelor obținute, a afirmat că: „în acord cu legea Gay-Lussac și Marriot, $\nu \cdot p = R \cdot T$, în care R este constanta pentru toate gazele, dacă ν se referă la masa unei molecule”. Aici trebuie observat faptul că, în limba germană, această ultimă parte a afirmației este „auf ein Molekulargewicht”. Propunerea lui Horstmann a fost acceptată de comunitatea științifică. Van't Hoff, în lucrarea sa despre presiunea osmotică, publicată în 1887 în *Zeitschrift für physikalische Chemie*, regăsea în ecuația gazelor, $p \cdot V = R \cdot T$, legile lui Boyle, Gay-Lussac și Avogadro și adopta ca unitate „kilogrammolekül”. În 1893, Walter Nernst a publicat manualul „*Chimia teoretică din punctul de vedere al regulii lui Avogadro și a*

that all the elements had the same molecular structure, so from the density of mercury vapor, which has a mono-atomic molecule, he deduced an atomic weight half the actual one. Since then, a long period of time, the determined values of vapor densities of most of the chemical elements were not in agreement with the assumed chemical structure.

In 1857, Stanislao Cannizzaro solved the problem of ‘anomalus’ densities of the compounds dissociated in the vapor phase and, one year later, he stated in his ‘*Sunto di un corso di Filosofia chimica*’ (or *Sketch of a course of chemical philosophy*) that ‘equal volumes of these substances, whether simple or compound, contain an equal number of molecules’ and, ‘not however an equal number of atoms, since the molecules [...] may contain a different number of atoms, whether of the same or of diverse nature’. Cannizzaro’s Law stated that: ‘the different quantities of the same element contained in different molecules are all whole multiples of one and the same quantity, which, always being entire, has the right to be called an atom’. With different speeds in different countries, Cannizzaro’s atomic weights became more and more usual - and useful, the direct outcome being the possibility of conceiving the periodic system of elements - a crown of chemical epistemology.

On the ground of a stable system of atomic and molecular weights, the formal concept of the mole was founded, being present during the development period of the concept of equivalence, starting with Cavendish, who used this term in 1767, until the issue of the Fisher’s equivalence table (1802).

In 1881, August Horstmann [11] published the paper “On the application of the second law of heat theory on chemical phenomena in the *Berichte of the German Chemical Society*, where he applies the Clausius-Clapeyron equation to the study of the dissociation pressures of several substances. In the frame of results interpreting he state that ‘According to the law of Gay-Lussac and Mariotte it is $\nu \cdot p = R \cdot T$, where R is a constant equal for all gases, if ν is referred to the weight of a molecule’. It should be noted here that, in German language this last part of the statement is translated as ‘auf ein Molekulargewicht’. Horstmann’s proposal was accepted by van’t Hoff, who, in his paper on osmotic pressure, published in 1887 in *Zeitschrift für physikalische Chemie*, sees in the gas equation $p \cdot V = R \cdot T$ the laws of Boyle, Gay-Lussac and Avogadro and adopted as unit the ‘kilogrammolekül’. In 1893, Walter Nernst published the textbook, entitled ‘*Theoretical chemistry from the point of view of Avogadro’s*

termodinamicii”, în care face referire la lucrarea deja amintită a lui Horstmann și a accentuat faptul că „*R* depinde doar de unitatea de măsură aleasă”. În cea de-a doua ediție a acestui manual (1898), el afirma utilizarea standard în ecuația gazelor a volumului care corespunde unei „molecule gram sau a unui mol („*ein g-Molekel oder ein Mol*”).

Majoritatea autorilor atribuie termenul mol lui Ostwald, care l-a utilizat în limba engleză prima dată în traducerea lui a „*Principiilor Chimiei Anorganice*”, publicată în 1902, în care termenul era asociat cu un număr standard de molecule. Astfel, denumirea pe care o utilizăm în prezent a intrat în circulație fără nici o dezbateră semnificativă despre natura mărimii la care se referă [9].

2.3 Molul

Ca rezultat [11] a descoperirii legilor chimiei, unitățile denumite „atom-gram” sau „molecule-gram” au fost folosite pentru a specifica cantități de elemente chimice sau compuși. Aceste unități aveau o legătură directă cu „mase-atomice” și „mase-moleculare”, care, în realitate sunt mase relative.

De observat faptul că „masele atomice” s-au referit inițial la masa atomului de oxigen, considerat prin convenție general acceptată a fi egală cu 16. Dar, în timp ce fizicienii separau izotopii cu spectrometrul de masă și atribuiau valoare 16 unuia din izotopii oxigenului, chimiștii atribuiau aceeași valoare unui amestec (ușor variabil) de izotopi 16, 17 și 18, care, pentru ei, reprezentau elementul oxigen prezent în natură.

În cele din urmă, această dualitate s-a eliminat în 1959/1960 printr-un acord dintre Uniunea Internațională de Fizică Pură (IUPAP) și Aplicată și Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC).

De atunci, fizicienii și chimiștii au căzut de acord să atribuie valoarea 12 așa-numitei mase atomice a izotopului carbonului cu numărul de masă 12 (carbon 12, ^{12}C), care, în mod corect, este masa atomică relativă $A_r(^{12}\text{C})$. Scara unificată, astfel obținută, oferă masele moleculare și atomice relative cunoscute, de asemenea, și ca mase atomice și moleculare.

Ca urmare a propunerilor înaintate de IUPAP, IUPAC și ISO, CIPM a formulat o definiție a molului în 1967, pe care a confirmat-o doi ani mai târziu. A 14-a CGPM a adoptat definiția molului în 1971 prin Rezoluția 3:

1. Molul este cantitatea de substanță a unui sistem care conține atâtea entități elementare câți atomi se găsesc în 0.012 kilograme de carbon 12; simbolul lui este „mol”.
2. Atunci când se utilizează molul, entitățile elementare trebuie specificate și pot fi atomi,

rule and of thermodynamics’ where he refers to the fact that ‘the factor *R* depends only on the chosen unit of measure’. In the second edition of this book (1898), he stated the standard use in the equation of gases of the volume corresponding to “a gram-molecule or a mol (*eine g-Molekel oder ein Mol*).

Most of the authors attribute the mole wording to Ostwald, who used it in English for the first time in the translation of ‘*Principles of Inorganic Chemistry*’, published in 1902, in which the term was associated with a standard number of molecules. Thus, the name we use now emerged without any significant discussion of the nature of the quantity it refers to [9].

2.3 The mole

As a result [11] of the discovery of the fundamental laws of chemistry, units calls, for example, ‘gram-atoms’ and ‘gram-molecule’, were used to specify amounts of chemical elements or compounds. These units had a direct connection with ‘atomic weights’ and ‘molecular weights’, which are in fact relative masses.

Note that the ‘atomic weights’ were originally referred to the atomic weight of oxygen, by general agreement taken as 16. But whereas physicists separated the isotopes in a mass spectrometer and attributed the value 16 to one of the isotopes of oxygen, chemists attributed the same value to the (slightly variable) mixture of isotopes 16, 17 and 18, which was for them the naturally occurring element oxygen.

Finally, an agreement between the International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) and the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) brought this duality to an end 1959/60.

Physics and chemists have ever since agreed to assign the value 12, exactly, to the so-called atomic weights of the isotope of carbon with mass number 12 (carbon 12, ^{12}C), correctly called the relative atomic mass $A_r(^{12}\text{C})$. The unified scale thus obtained gives the relative atomic and molecular masses, also known as the atomic and molecular weights, respectively.

Following proposals forwarded by the IUPAP, the IUPAC and the ISO, the CIPM gave the definition of the mole in 1967 and confirmed it two years later. The 14th CGPM adopted the definition of the mole in 1971 by the Resolution 3:

1. The mole is the amount of substance of a system which contains as many elementary entities as there are atoms in 0.012 kilogram of carbon 12; its symbol is ‘mol’.
2. When the mole is used, the elementary entities must be specified and may be atoms, molecules,

molecule, ioni, electroni, alte particule specificate de asemenea particule.

În 1980, CIPM aproba raportul CCU din același an, care specifica faptul că: *în această definiție, se înțelege că atomii de carbon 12 sunt ne-legați, în repaus și în stare fundamentală.*

O consecință importantă a definiției molului este aceea că un mol de orice entitate specificată X conține exact același număr de entități. Constanta care leagă numărul de entități de cantitatea de substanță a oricărui eșantion este constanta lui Avogadro, simbol N_A sau L , care are unitatea SI coerentă mol^{-1} . Constanta lui Avogadro se calculează din relația:

$$N_A = \frac{c_0 \cdot A_r(e) \cdot M_u \cdot \alpha^2}{2 \cdot R_\infty \cdot h} \quad (5)$$

unde:

c_0 este viteza luminii în vid;

$A_r(e)$ – masa atomică relativă a unui electron;

M_u – constanta de masă moleculară;

α – constanta structurii fine;

R_∞ – constanta lui Rydberg;

h – constanta lui Plank.

O altă consecință a definiției molului îl reprezintă sistemul de ecuații:

$$M(X) = N_A \cdot m(X) \quad (6)$$

unde:

M_X este masa molară a unei entități specificate X , $[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$;

N_A – constanta lui Avogadro, $[\text{mol}^{-1}]$;

$m(X)$ – masa unui mol de entități specificate X $[\text{kg}]$.

$$M(X) = A_r(X) \frac{M(^{12}\text{C})}{12} = A_r(X) \cdot M_u \quad (7)$$

unde:

$M(^{12}\text{C})$ este masa molară a izotopului ^{12}C .

$$m(X) = \frac{A_r(X)}{N_A} \cdot \frac{M(^{12}\text{C})}{12} = \frac{A_r(X) \cdot M_u}{N_A} \quad (8)$$

$$1u = 1\text{Da} = m_u = \frac{M_u}{N_A} \quad (9)$$

Molul și unitatea atomică de masă atomică, simbol u , sunt strâns legate, ultima fiind extrem de importantă în spectrometria de masă, valorile recomandate pentru masele atomice ale nuclizilor fiind toate exprimate în aceeași unitate. Unitatea de masă atomică unificată este una din unitățile aprobate de CGPM pentru a fi utilizate alături de SI, dar nu are o definiție agreată formal de aceasta. În Broșura BIPM este definită această unitate doar în subsolul unui tabel [11].

Aspecte privind unitățile mărimilor derivate molare au fost discutate în [12, 13].

ions, electrons, other particles, or specified groups of such particles.

In 1980, the CIPM approved the report of the CCU from the same year which specified that: *In this definition, it is understood that unbound atoms of carbon 12, at rest and in their ground state, are referred to.*

An important consequence of the definition of the mole is the fact that one mole of any specified entity X contains the exact number of entities. The constant that relates the number of entities to the amount of substance for any sample is the Avogadro constant, symbol N_A or L , having the coherent SI mol^{-1} . The Avogadro constant is determined from the equation:

$$N_A = \frac{c_0 \cdot A_r(e) \cdot M_u \cdot \alpha^2}{2 \cdot R_\infty \cdot h} \quad (5)$$

where:

c_0 is the speed of light in vacuum;

$A_r(e)$ – relative atomic mass of an electron;

M_u – molar mass constant;

α – constant of the fine structure;

R_∞ – Rydberg constant;

h – Plank constant.

Another consequence of the definition of the mole is the system of equation:

$$M(X) = N_A \cdot m(X) \quad (6)$$

where:

M_X is the molar mass of a specified entity X , $[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$;

N_A – Avogadro constant, $[\text{mol}^{-1}]$;

$m(X)$ – the mass of a mole of specified entities X $[\text{kg}]$.

$$M(X) = A_r(X) \frac{M(^{12}\text{C})}{12} = A_r(X) \cdot M_u \quad (7)$$

where:

$M(^{12}\text{C})$ is the molar mass of the isotope ^{12}C .

$$m(X) = \frac{A_r(X)}{N_A} \cdot \frac{M(^{12}\text{C})}{12} = \frac{A_r(X) \cdot M_u}{N_A} \quad (8)$$

$$1u = 1\text{Da} = m_u = \frac{M_u}{N_A} \quad (9)$$

The mole and the unified atomic mass unit, symbol u , are closely related, the later being extremely important in mass spectrometry, the recommended values of atomic masses of nuclides being all expressed in the same unit. The unified atomic mass unit is one of the units approved by the CGPM for use alongside the SI, but it does not have a definition formally agreed by CGPM. In the BIPM brochure it is defined thie unit only in the footnote of a table [11].

Aspects regarding the units of the molar derived quantities were discussed in [12, 13].

3. STADIUL ACTUAL

3.1 Argumente în favoarea redefinirii molului

Într-o anumită măsură, discuțiile privind noua formulare a molului sunt o consecință a propunerii de re-definire a kilogramului [6], deoarece actuala definiție a molului face referire directă la kilogram. Un argument major pentru această schimbare îl constituie nevoia definirii lui în termenii unei constante fundamentale. Adoptarea unei valori fixe pentru constanta lui Avogadro ar schimba mărimile care sunt exacte și variabile în sistemul de ecuații care implică molul (5) ... (9). Astfel, o valoare fixă a constantei lui Avogadro trebuie să introducă o incertitudine în constanta masei molare M_u , având în vedere relația (8). Cu toate acestea, deoarece relațiile (6) ... (9) sunt utilizate pe scară foarte largă în chimie, este dezirabil să se evite schimbarea lor.

Încă de la adoptarea sa, au fost accentuate [14] dificultățile întâmpinate de studenți în ceea ce privește înțelegerea conceptului de mol. De asemenea, este deseori invocată greutatea înțelegerii rolului molului în rândul celorlalte unități de măsură fundamentale. Din această perspectivă, racordarea molului direct la constanta lui Avogadro ar ușura mult procesul didactic.

3.2 Propuneri alternative de definiție a molului

De la lansarea dezbatelor privind re-definirea molului au fost analizate cel puțin două modalități de abordare: o definiție explicită a unității și o definiție care explicitează constanta de care se leagă unitatea de măsură [2].

Astfel, o definiție explicită a unității propusă pentru dezbateri [2] este după cum urmează:

Molul este cantitatea de substanță a unui sistem care conține exact $6.022\,141\,5 \times 10^{23}$ de entități elementare specificate, care pot fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupuri specificate de astfel de particule.

De asemenea, în [2] este descrisă o definiție care include explicitarea constantei, propusă de asemenea pentru dezbateri:

Molul, unitatea de cantitate de substanță a unei entități elementare specificate, care poate fi un atom, moleculă, ion, electron, oricare altă particulă sau grup specificat de asemenea particule, este astfel încât constanta lui Avogadro este exact $6.022\,141\,5 \times 10^{23}$ per mol.

Ambele propuneri dezbătute rețin definiția constantei lui Avogadro (ca număr de entități per mol) și leagă molul de valoarea exactă a constantei, fără să impună vreo restricție kilogramului. De asemenea, ele păstrează relația de bază dintre masa molară a unei entități și masa entității (relația (6)) și sunt mai ușor de înțeles.

3. PRESENT STATUS

3.1 Arguments in favor of redefining the mole

Partly, the discussions on the new definition of the mole are a consequence of the proposal to redefine the kilogram [6], since the present definition of the mole refers directly to kilogram. A major argument for this change is the need to redefine the mole in the terms of a fundamental constant. By adopting a fix value for the Avogadro constant it would change the exact and variable quantities in the equation system that implies the mole (5) ... (9). Thus, a fix value of the Avogadro constant need to introduce an uncertainty in the molar mass constant, M_u , taking into consideration the equation (8). However, since the equations (6) ... (9) are widely used in chemistry, it is desirable to avoid their change.

Ever since its adoption, the difficulties faced by the students in understanding the mole concept have been emphasized [14]. Also, it is often advocated the difficulty of understanding the role of the mole among the other units of measurements. From this perspective, linking the mole direct to the Avogadro's constant would make much easier the teaching process.

3.2 Alternative definitions proposed for the mole

Since the launching the debates regarding the redefinition of the mole, at least two ways to approach it have been reviewed: an explicit-unit definition and a definition that explicit the constant that links to the unit [2].

Thus, an explicit-unit definition proposed for debate [2] is as following:

The mole is the amount of substance of a system that contains exactly $6.022\,141\,5 \times 10^{23}$ specified elementary entities, which may be atoms, molecules, ions, electrons, other particles or specified groups of such particles.

Also, in [2] is described an explicit-constant definition, also proposed for debate:

The mole, unit of amount of substance of a specified elementary entity which may be an atom, molecule, ion, electron, any other particle or specified group of such particles, is such that the Avogadro constant is exactly $6.022\,141\,5 \times 10^{23}$ per mole.

Both proposed definitions under debate retain the definition of the Avogadro constant (as the number of entities per mole) and link the mole to the exact value of the constant, without placing any restriction on the kilogram. Also, they retain the basic relationship between the molar mass of an entity and the mass of the entity (equation (6)) and they are easier to be understood.

În orice caz, cea mai recentă rezoluție a CCQM din 2009 se reafirma preferința acestui comitet pentru re-definirea molului pe baza unei valori fixate a constantei lui Avogadro.

3.3 Impactul redefinirii molului

Unul din beneficiile re-definirii molului pornind de la constanta lui Avogadro îl reprezintă faptul că o serie de constante extrem importante în anumite domenii ale chimiei și fizicii, cum ar fi constanta lui Faraday, F , constanta molară a gazelor, R , constanta Stefan-Boltzman, σ și volumul molar al gazului ideal, V_m , devin cunoscute cu exactitate.

Noua definiție a molului nu alterează relația dintre masa molară a unei entități X , constanta lui Avogadro și masa entității, dar ar putea afecta relația de definiție a masei molare, unitatea de masă atomică unificată, constanta masei atomice și mărimea masei atomice relative.

De asemenea, noua definiție a molului nu implică nici o modificare în practica curentă metrologică.

4. EXPERIMENTE ACTUALE

Așa cum este el definit și spre deosebire de toate celelalte mărimi fundamentale SI, molul nu poate fi măsurat prin nici o metodă sau aparat exact conform definiției sale. De asemenea, nu este posibilă nici materializarea lui sub forma unui etalon primar.

Definiția molului nu implică apriori cunoașterea numărului de entități specificate care-l conțin, dar nu o exclude. Ca urmare, sunt două direcții principale de abordare a dezvoltării metodelor și etaloanelor de măsurare din domeniu și anume una legată de constanta lui Avogadro și alta fără legătură cu acesta.

4.1 Punerea în practică a definiției unității

Toate rezultatele cantitative ale analizelor chimice pot fi exprimate în unități de cantitate de substanță de entități elementare.

Considerând [11] cazul cel mai simplu al unui eșantion de substanță pură, format din atomi și notând cu X simbolul chimic al acestor atomi, prin definiție, un mol de atomi X conține atâtea atomi câți atomi de izotop ^{12}C se regăsesc în 0.012 kg de carbon 12. Deorece, nu se poate măsura cu exactitate nici masa $m(^{12}\text{C})$ unui atom de carbon 12 și nici masa $m(X)$ unui atom X , se utilizează raportul acestor două mase și anume $m(X)/m(^{12}\text{C})$, care se poate determina cu precizie (de exemplu cu ajutorul capcanei Penning). Rezultă că masa corespunzătoare unui mol de X este:

$$[m(X)/m(^{12}\text{C})] \times 0.012, [\text{kg}],$$

Anyhow, in the latest resolution of the CCQM from 2009 it was stated its preference for a redefinition of the mole based on a fixed value of the Avogadro constant

3.3 The impact of re-defining of the mole

One of the benefits of re-defining the mole is that some extremely important constants in certain fields of chemistry and physics, such as the Faraday constant, F , molar gas constant, R , Stefan-Boltzman constant, σ and the molar volume of an ideal gas, V_m , will become exactly known.

The new definition does not alter the relationship between the molar mass of an entity X , the Avogadro constant and the mass of the entity, but it could affect the definition equation of the molar mass, unified atomic mass unit, atomic mass constant and the quantity relative atomic mass.

Also, the new definition of the mole will not imply any change in current metrological practice.

4. PRESENT EXPERIMENTS

In accordance with its definition and unlike all the other base SI units, the mole can not be measured against any measurement method or instrument exactly as defined. Also it is not possible to materialize the mole via a primary measurement standard.

The definition of the mole does not imply the prior knowledge of the number of specified entities contained, however it does not exclude it. Therefore, there are two main ways to approach the development of the measurement methods and standards in this field, namely one linked to the Avogadro constant and the other without any connection to the constant.

4.1 Practical realization of unit definition

All quantitative results of chemical analysis can be expressed in units of amount of substance of the elementary entities.

Assuming [11] the simplest case of a sample of a pure substance, that is considered to be formed of atoms and calling X the chemical symbol of these atoms, by definition, a mole of atoms X contains as many atoms as there are ^{12}C atoms in 0.012 kg of carbon 12. As neither the mass $m(^{12}\text{C})$ of an atom of carbon 12 nor the mass $m(X)$ of an atom X can be measured accurately, one uses the ratio of these masses, i.e. $m(X)/m(^{12}\text{C})$, which can be determined accurately (for instance by means of Penning trap). It results that the mass corresponding to 1 mole of X is:

$$[m(X)/m(^{12}\text{C})] \times 0.012, [\text{kg}],$$

ceea ce poate fi exprimat cu ajutorul masei molare $M(X)$ a elementului chimic X:

$$M(X) = [m(X)/m(^{12}\text{C})] \times 0.012, \text{ kg/mol} \quad (10)$$

De exemplu, atomii de fluor ^{19}F și de atomi de carbon ^{12}C au mase care sunt în raport de aproximativ 18.9984/12.

Masa molară a gazului molecular F_2 este:

$$\begin{aligned} M(\text{F}_2) &= \frac{2 \times 18.9984}{12} \times 0.012 \text{ [kg/mol]} \\ &= 0.0379968 \text{ [kg/mol]} \end{aligned}$$

și cantitatea de substanță corespunzătoare unei mase date, ca de exemplu 0.0500 kg F_2 de este:

$$\frac{0.0500 \text{ [kg]}}{0.0379968 \text{ [kg} \cdot \text{mol}^{-1}]} = 1.316 \text{ [mol]}$$

Considerând cazul unei substanțe pure formată din molecule B, care sunt combinații de atomi X, Y, ... în acord cu formula chimică $\text{B} = \text{X}_\alpha \text{Y}_\beta \dots$, masa unei molecule este $m(\text{B}) = \alpha m(\text{X}) + \beta m(\text{Y}) + \dots$. Această masă nu poate fi cunoscută cu exactitate, dar raportul $m(\text{B})/m(^{12}\text{C})$ poate fi determinat cu exactitate. Prin urmare, masa molară a unei substanțe moleculare B este:

$$\begin{aligned} M(\text{B}) &= \frac{m(\text{B})}{m(^{12}\text{C})} \times 0.012, \text{ [kg/mol]} \\ &= \left(\alpha \cdot \frac{m(\text{X})}{m(^{12}\text{C})} + \beta \cdot \frac{m(\text{Y})}{m(^{12}\text{C})} + \dots \right) \times 0.012, \text{ [kg/mol]} \quad (11) \end{aligned}$$

Aceeași procedură este utilizată în cel mai general caz atunci când este specificată compoziția substanței drept $\text{X}_\alpha \text{Y}_\beta$, chiar dacă α și β nu sunt numere întregi. Dacă se notează rapoartele de mase $m(\text{X})/m(^{12}\text{C})$, $m(\text{Y})/m(^{12}\text{C})$, ... prin $r(\text{X})$, $r(\text{Y})$, ... atunci masa de substanță B este dată de relația (12)

$$M(\text{B}) = [\alpha \cdot r(\text{X}) + \beta \cdot r(\text{Y}) + \dots] \times 0.012, \text{ [kg/mol]}$$

Masele molare ale tuturor nuclizilor sunt cunoscute și tabelate cu o incertitudine standard relativă de 10^{-7} sau mai mică, iar pentru multe elemente chiar mai puțin de 10^{-8} . În general, pentru un eșantion natural al unui element trebuie să se calculeze o medie ponderată a izotopilor săi folosind tabelele de abundență relativă. Valorile tabelate a maselor atomice sunt obținute pe această cale. Această metodă este în general, cea mai precisă metodă deoarece este o procedură relativ simplă și exactă să se măsoare masa unui eșantion. Molul poate fi realizat simplu cu o incertitudine standard relativă mai mică de $1 \cdot 10^{-6}$ prin această metodă. Cu toate acestea, este important de observat că această procedură depinde de posibilitatea de a avea un eșantion pur de material, ceea ce implică o analiză chimică exactă a acestuia și, în

which is expressed by means of molar mass $M(X)$ of the chemical element X:

$$M(X) = [m(X)/m(^{12}\text{C})] \times 0.012, \text{ kg/mol} \quad (10)$$

For example, the atom of fluorine ^{19}F and the atom of carbon ^{12}C have masses which are in the approximate ratio 18.9984/12.

The molar mass of the molecular gas F_2 is:

$$\begin{aligned} M(\text{F}_2) &= \frac{2 \times 18.9984}{12} \times 0.012 \text{ [kg/mol]} \\ &= 0.0379968 \text{ [kg/mol]} \end{aligned}$$

and the amount of substance corresponding to a given mass, for example 0.0500 kg F_2 of is:

$$\frac{0.0500 \text{ [kg]}}{0.0379968 \text{ [kg} \cdot \text{mol}^{-1}]} = 1.316 \text{ [mol]}$$

Let us consider the case of a pure substance that is supposed made of molecules B, which are combinations of atoms X, Y, ... according to the chemical formula $\text{B} = \text{X}_\alpha \text{Y}_\beta \dots$, the mass of one molecule is $m(\text{B}) = \alpha m(\text{X}) + \beta m(\text{Y}) + \dots$. This mass is not known precisely but the ratio $m(\text{B})/m(^{12}\text{C})$ can be determined accurately. Consequently, the molar mass of a molecular substance B is:

$$\begin{aligned} M(\text{B}) &= \frac{m(\text{B})}{m(^{12}\text{C})} \times 0.012, \text{ [kg/mol]} \\ &= \left(\alpha \cdot \frac{m(\text{X})}{m(^{12}\text{C})} + \beta \cdot \frac{m(\text{Y})}{m(^{12}\text{C})} + \dots \right) \times 0.012, \text{ [kg/mol]} \quad (11) \end{aligned}$$

The same procedure is used in the more general case when the composition of substance is specified as $\text{X}_\alpha \text{Y}_\beta$, even if α and β are not integers. If we denote the mass ratios $m(\text{X})/m(^{12}\text{C})$, $m(\text{Y})/m(^{12}\text{C})$, ... by $r(\text{X})$, $r(\text{Y})$, ... then the molar mass of substance B is given by the formula (12):

$$M(\text{B}) = [\alpha \cdot r(\text{X}) + \beta \cdot r(\text{Y}) + \dots] \times 0.012, \text{ [kg/mol]}$$

The molar masses of all the nuclides are known and tabulated with a relative standard uncertainty of 10^{-7} or less, and for many elements less than 10^{-8} . For a naturally occurring sample of an element it is generally necessary to calculate a weighted average over the isotopes using tables of relative abundance. Tabulated values of atomic weights are obtained in this way. This method of realising the mole is generally the most precise method available, because measuring the mass of a sample is a relatively simple and accurate procedure. The mole may easily be realised with a relative standard uncertainty of less than $1 \cdot 10^{-6}$ by this method. However it is important to note that this procedure depends on having a pure sample of the material, which implies having a precise chemical analysis of the sample, and this will

multe situații, acest fapt este un factor limitativ într-o evaluare de incertitudine.

Alte metode pentru măsurarea cantității de substanță se bazează pe legi ale fizicii și chimiei fizice. Trei astfel de exemple sunt:

1. În cazul gazelor perfecte, 1 mol de particule de orice gaz ocupă același volum la o anumită temperatură T și presiune p (aproximativ 0.0224 m^3 la $T = 273.15 \text{ K}$ și $p = 101325 \text{ Pa}$):

$$pV = nRT \left[1 + B(T) \left(\frac{n}{V} \right) + \dots \right] \quad (11)$$

unde:

R este constanta molară a gazelor;

$B(T)$ – coeficient de corecție determinat pentru mai multe gaze simple.

Incetitudinea relativă standard cu care este cunoscută constanta R este de $1.7 \cdot 10^{-6}$ [4], iar incetitudinea de măsurare a lui n depinde de incetitudinea de măsurare a presiunii, volumului, temperaturii și de corecțiile pentru imperfecțiunile gazului. Metoda aceasta de realizare a molului pentru un gaz depinde de utilizarea unui eșantion de gaz pur.

Această lege oferă o metodă de măsurare a raportului de cantități de substanță pentru oricare două gaze, iar dacă acestea nu sunt perfect cunoscute, trebuie să se aplice corecții.

2. Pentru reacții electrolitice cantitative, raportul de cantități de substanță poate fi obținut prin măsurarea cantităților de electricitate. Cantitatea de substanță pusă în libertate la un electrod este proporțională cu sarcina Q care trece prin sistem și, astfel, cu produsul dintre intensitate de curent I multiplicată cu timpul t cât este aplicată. Constanta de proporționalitate este sarcina z a ionului pus în libertate multiplicat cu inversul constantei Faraday, F , în acord cu relația:

$$n = \frac{zQ}{F} = \frac{zIt}{F} \quad (12)$$

Constanta lui Faraday F este cunoscută cu o incetitudine standard relativă de aproximativ $2.5 \cdot 10^{-8}$ C/mol [4], astfel permițând determinarea lui n în moli.

3. Aplicațiile legilor soluțiilor extrem de diluate reprezintă altă metodă pentru determinarea de rapoarte de cantități de substanță.

Criteriile folosite pentru a determina dacă o metodă are potențialul de a fi primară sunt discutate în [15].

4.2 Proiectul lui Avogadro

Măsurarea constantei lui Avogadro, N_A , a reprezentat obiectivul unui proiect internațional care se bazează pe utilizarea unui cristal singular, aproape perfect de ^{28}Si .

often be the limiting factor in an uncertainty evaluation.

Other methods for measurement of amount of substance are based on the laws of physical chemistry. Three such examples are:

1. With perfect gases, 1 mol of particles of any gas occupies the same volume at a temperature T and a pressure p (approximately 0.0224 m^3 at $T = 273.15 \text{ K}$ and $p = 101325 \text{ Pa}$):

$$pV = nRT \left[1 + B(T) \left(\frac{n}{V} \right) + \dots \right] \quad (11)$$

where:

R is the molar gas constant;

$B(T)$ – correction coefficient tabulated for a number of simple gases.

The relative standard uncertainty associated with the constant R is de $1.7 \cdot 10^{-6}$ [4], and the uncertainty in measurements of n depends on the uncertainty in measuring p , V and T , and in correcting for gas imperfections. This method of realising the mole for a gas is also dependent on the use of a pure sample of the gas.

This law provides a method of measuring the ratio of amounts of substance for any two gases, and in the cases the gases are not perfect well known corrections should be applied.

2. For quantitative electrolytic reactions the ratio of amounts of substance can be obtained by measuring quantities of electricity. The amount of substance liberated at an electrode is proportional to the charge Q passed through the system, and, thus, to the product of the electric current I multiplied by the time t for which it flows. The proportionality constant is the charge number z of the ion that is liberated multiplied by the reciprocal of the faraday constant F , according to the formula:

$$n = \frac{zQ}{F} = \frac{zIt}{F} \quad (12)$$

The Faraday constant F is known with a relative standard uncertainty of approximately $2.5 \cdot 10^{-8}$ C/mol [4], thus giving n in mol.

3. Application of the laws of extremely dilute solutions is another method to determine ratios of amounts of substances.

The criteria used to determine whether a method has the potential to be primary are discussed in detail in [15].

4.2 Avogadro's Project

The measurement of the Avogadro constant, N_A , was the objective of an international project which relies on the use of a pure near-perfect single crystal of ^{28}Si .

Plecând de la ecuația (6), proiectul Avogadro a avut drept scop determinarea cu exactitate a constantei [16], pe baza relației:

$$N_A = \frac{\frac{M_{Si}}{\frac{\rho}{V_0}}}{n} = \frac{n \cdot M_{Si}}{\rho \cdot a^3} \quad (13)$$

unde:

$n=8$ și reprezintă numărul de atomi de siliciu din celula de bază;

M_{Si} este masa molară a siliciului;

ρ este densitatea cristalului de Si;

a parametrul rețelei cristaline.

În anii 70, cercetători germani au dovedit că este posibil să determine, constanta spațierii într-o rețea cristalină a unui cristal de siliciu, fără a fi necesar să se cunoască lungimile de undă ale razelor X folosite în interferometria cu raze X, aplicată atunci pentru acest tip de studiu.

Tot în direcția obținerii unor incertitudini foarte mici este necesar să se determine exact masa molară. De aceea, compoziția izotopică și puritatea cristalului de siliciu devin surse de incertitudine critice. Deoarece siliciul natural are trei izotopi cu abundențe diferite (92.2 % ^{28}Si , 4.7 % ^{29}Si , 3.1 % ^{30}Si) în cadrul Proiectului Internațional Avogadro au fost produse două sfere de cristale de ^{28}Si îmbogățit (99.9949 % ^{28}Si , 0.0046 % ^{29}Si , 0.0005 % ^{30}Si) pentru a determina constanta N_A conform relației (13). Masa molară a celor două cristale a fost determinată de PTB și IRMM prin spectrometrie de masă cu diluție izotopică, aplicând două proceduri diferite de preparare a probelor. Rezultatele obținute până în prezent prezintă o ușoară deplasare și au incertitudini adecvate [17]. Pentru a obține incertitudini foarte scăzute a fost necesar să se determine suplimentar și masa stratului de oxid SiO_2 format la suprafața sferei. Aspecte privind proiectul Avogadro au fost prezentate în [18, 19].

5. CONCLUZII

Articolul a sintetizat aspectele semnificative ale evoluției conceptului de mol. De asemenea, a trecut în revistă stadiul actual al problematicei. Indiferent de data și forma în care se va adopta, noua definiție a molului va îmbunătăți substanțial înțelegerea sensului și rolului acestei unități fundamentale a SI.

BIBLIOGRAFIE

- [1] www.bipm.org;
[2] Ian.M.Mills, Peter J.Mohr, Terry Quinn, Barry N.Taylor, Edwin R.Williams, Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed

Starting the equation (6), the Avogadro Project aimed at accurate determination of the constant [16], based on:

$$N_A = \frac{\frac{M_{Si}}{\frac{\rho}{V_0}}}{n} = \frac{n \cdot M_{Si}}{\rho \cdot a^3} \quad (13)$$

where:

$n = 8$ is the number of the Si atoms in the unit cell;

M_{Si} is the molar mass of the silicon;

ρ is the density of the crystal of Si;

a is the lattice parameter.

During the 70' the German researchers proved that it is possible to determine the lattice parameter in a crystal of silicon without being necessary to know the wavelengths of the X rays used in the X ray interferometer, applied by then for this type of research.

To reach very small uncertainties, it is also necessary to accurately determine the molar mass. Therefore, the isotopic composition and the purity of the crystal become critical uncertainty sources. Since the natural silicon has three isotopes in different proportions (92.2 % ^{28}Si , 4.7 % ^{29}Si , 3.1 % ^{30}Si), within the International Avogadro Project, two spheres of highly enriched ^{28}Si crystals (99.9949 % ^{28}Si , 0.0046 % ^{29}Si , 0.0005 % ^{30}Si) have been produced to determine the constant N_A in accordance with (13). The molar mass of the two crystals was determined by the PTB and the IRMM by isotope dilution mass spectrometry, applying two different sample preparation procedures. The results obtained so far are slightly biased and an adequate uncertainty [17]. To also obtain very small uncertainties it was needed to additionally determine the mass of the oxide layer of the spheres existing at the surface of the sphere. Aspects regarding the Avogadro Project have been presented in [18, 19].

5. CONCLUSION

Significant aspects in the evolution of the mole concept have been reviewed in the paper. The present state of the problematic was also presented. No matter when or how it will be adopted, the new definition of the mole will greatly improve the understanding of the mean and the role of this base unit.

REFERENCES

- [1] www.bipm.org;
[2] Ian.M.Mills, Peter J.Mohr, Terry Quinn, Barry N.Taylor, Edwin R.Williams, Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed

approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005), Metrologia 43 (2006) 227-246;
 [3] Report of the 13th meeting of CCQM;
 [4] CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006;
 [5] R.Dybkaer, The term 'chemon' instead of 'amount of substance' allows a succinct systematic terminology and harmonized equivalents in translation, Metrologia, 37 (2000), 301 – 304;
 [6] M.J.T.Milton, Amount of substance and the proposed re-definition of the mole, Metrologia, 46 (2009) 3, 332-339;
 [7] Isac Newton, Philosophiae Naturalis Principia Mathematica;
 [8] S.E.Friş, V.Timoteva, Curs de Fizică Generală-Editura Tehnică;
 [9] J.Dalton, A new System of Chemical Philosophy, Vol I, 1808;
 [10] L.Cerrutti, The Mole, Amadeo Avogadro and Others, Metrologia, 31 (1994), 159-166;
 [11] The International System of Units (the SI Brochure), 8th ed., International Bureau of Weights and Measures, 2006. ISBN 92-822-2213-6;
 [12] McGlashan M.L., Entitic quantities, molar quantities, and relations between them, Metrologia 34 (1997), 1. 7-11;
 [13] McGlashan M.L., Amount of Substance and the Mole, Metrologia 31 (1995), 6. 447-455;
 [14] P.Becker, P. De Bièvre, K.Fujii, M.Glaeser, B.Inglis, H.Luebbig, G.Mana, Consideration on future redefinitions of the kilogram, the mole and the other units, Metrologia 44 (2007), 1, 1-14;
 [15] Milton and Quinn, Primary methods for the measurement of amount of substance, Metrologia, 38 (2001), 289-296;
 [16] Becker P., Bettin H., Danzebrink H.-U., Gläser M., Kuetgens U., Nicolaus A., Schiel D., De Bièvre P., Valkiers S., Taylor P., Determination of the Avogadro constant via the silicon route, Metrologia 40, (2003), 5, 271-287;
 [17] Olaf Rienitz, Axel Pramann and Detlef Schiel, Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part 1 – theoretical derivation and feasibility study International Journal of Mass Spectrometry Volume 289, Issue 1, 2010, 47-53.
 [18] G.F. Popa, Preocupări actuale privind redefinirea unității de masă – „kilogram” (partea a II-a), Metrologie, nr.4/2009;
 [19] De Bièvre P., Valkiers S., Molar Mass Determinations for N_A (Avogadro) Projects: Present Status and Potential for the Future, Metrologia, 31 (1994), 3, 245-249.

Revizia științifică:

Dragoș BOICIUC, Cercetător Științific I, doctor inginer, Director al Institutului Național de Metrologie, e-mail dragoș.boiciuc@inm.ro

Despre autor:

Mirella BUZOIANU, cercetător științific I, Director Științific al INM, e-mail: mirela.buzoianun@inm.ro.

approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005), Metrologia 43 (2006) 227-246;
 [3] Report of the 13th meeting of CCQM;
 [4] CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2006;
 [5] R.Dybkaer, The term 'chemon' instead of 'amount of substance' allows a succinct systematic terminology and harmonized equivalents in translation, Metrologia, 37 (2000), 301 – 304;
 [6] M.J.T.Milton, Amount of substance and the proposed re-definition of the mole, Metrologia, 46 (2009) 3, 332-339;
 [7] Isac Newton, Philosophiae Naturalis Principia Mathematica;
 [8] S.E.Friş, V.Timoteva, Curs de Fizică Generală-Editura Tehnică;
 [9] J.Dalton, A new System of Chemical Philosophy, Vol I, 1808;
 [10] L.Cerrutti, The Mole, Amadeo Avogadro and Others, Metrologia, 31 (1994), 159-166;
 [11] The International System of Units (the SI Brochure), 8th ed., International Bureau of Weights and Measures, 2006. ISBN 92-822-2213-6;
 [12] McGlashan M.L., Entitic quantities, molar quantities, and relations between them, Metrologia 34 (1997), 1. 7-11;
 [13] McGlashan M.L., Amount of Substance and the Mole, Metrologia 31 (1995), 6. 447-455;
 [14] P.Becker, P. De Bièvre, K.Fujii, M.Glaeser, B.Inglis, H.Luebbig, G.Mana, Consideration on future redefinitions of the kilogram, the mole and the other units, Metrologia 44 (2007), 1, 1-14;
 [15] Milton and Quinn, Primary methods for the measurement of amount of substance, Metrologia, 38 (2001), 289-296;
 [16] Becker P., Bettin H., Danzebrink H.-U., Gläser M., Kuetgens U., Nicolaus A., Schiel D., De Bièvre P., Valkiers S., Taylor P., Determination of the Avogadro constant via the silicon route, Metrologia 40, (2003), 5, 271-287;
 [17] Olaf Rienitz, Axel Pramann and Detlef Schiel, Novel concept for the mass spectrometric determination of absolute isotopic abundances with improved measurement uncertainty: Part 1 – theoretical derivation and feasibility study International Journal of Mass Spectrometry Volume 289, Issue 1, 2010, 47-53.
 [18] G.F. Popa, Preocupări actuale privind redefinirea unității de masă – „kilogram” (partea a II-a), Metrologie, nr.4/2009;
 [19] De Bièvre P., Valkiers S., Molar Mass Determinations for N_A (Avogadro) Projects: Present Status and Potential for the Future, Metrologia, 31 (1994), 3, 245-249.

Scientific revue:

Dragoș BOICIUC, Scientific Researcher I, doctor engineer, Director of the National Institute of Metrology, e-mail dragoș.boiciuc@inm.ro

About the author:

Mirella BUZOIANU, Scientific Director of INM, e-mail: mirela.buzoianun@inm.ro.