



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI MILANO



uniss
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SASSARI

L'elusiva mole, finalmente in trappola

Prof. Sergio Stoccoro

**Dipartimento di Chimica e Farmacia
Università degli Studi di Sassari**



11 Maggio 2021

P. G. Nelson

The elusive mole

The great challenge to teachers is to make stoichiometry as simple as possible for students, while at the same time prepare them for the correct use of the mole later on.

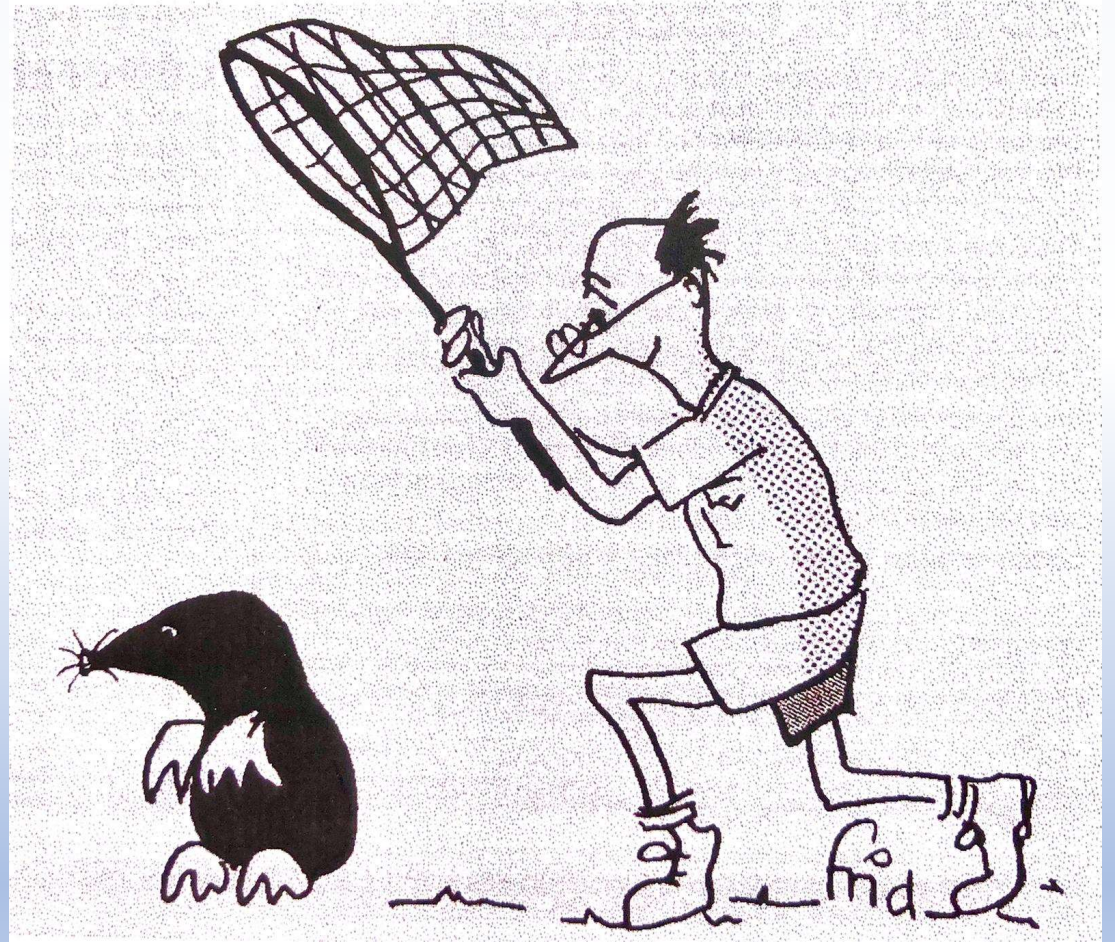
La grande sfida per gli insegnanti è quella di rendere la stechiometrica il più semplice possibile per gli studenti, mentre allo stesso tempo li preparano per un uso corretto della mole in un secondo momento.

P. G. Nelson *Education in Chemistry*, July 1991

Don Ainley

Mole catchers?

The problems in teaching and understanding the mole have resurfaced after a dormant period when the creature had been allowed to go about its business undisturbed by chemical educationalists.



mol

mole è l'**unità di misura** più recente aggiunta al set delle unità di base che formano il Sistema Internazionale delle unità di misura, SI, sebbene la sua precorritrice, "**grammomolecola**", fosse utilizzata sia da fisici che chimici da più di 120 anni.

N_A

costante Avogadro: su un valore fissato di questa è basata la nuova definizione di mole (2019).

n

quantità di sostanza o quantità chimica, grandezza fondamentale di cui la mole è l'unità di misura.

Definizione di grandezza fisica

Una **grandezza fisica** è una proprietà di un materiale (o di un sistema) che può essere quantificata mediante **misurazione**. Una grandezza fisica può essere espressa come il prodotto di un **valore numerico** e di una **unità**.

$$m = 5,0 \text{ kg}$$

Una **grandezza fisica** possiede almeno due caratteristiche in comune, una è il **valore numerico** e l'altra è **l'unità** in cui viene misurata.

Il **Sistema Internazionale** delle Unità (abbreviato **SI**, dal francese **Systeme international (d'unités)**) è la forma moderna del **sistema metrico** adottato in quasi tutti i paesi del mondo.

Comprende un sistema coerente di unità di misura fondato su sette unità di base.



Grandezza	Simbolo della sua dimensione	Unità del SI	Simbolo dell'unità SI
Lunghezza	L	metro	m
Massa	M	chilogrammo	kg
Tempo	T	secondo	s
Intensità di corrente	I	ampere	A
Temperatura Assoluta	Θ	kelvin	K
Quantità di sostanza	N	mole	<u>mol</u>
Intensità luminosa	J	candela	cd

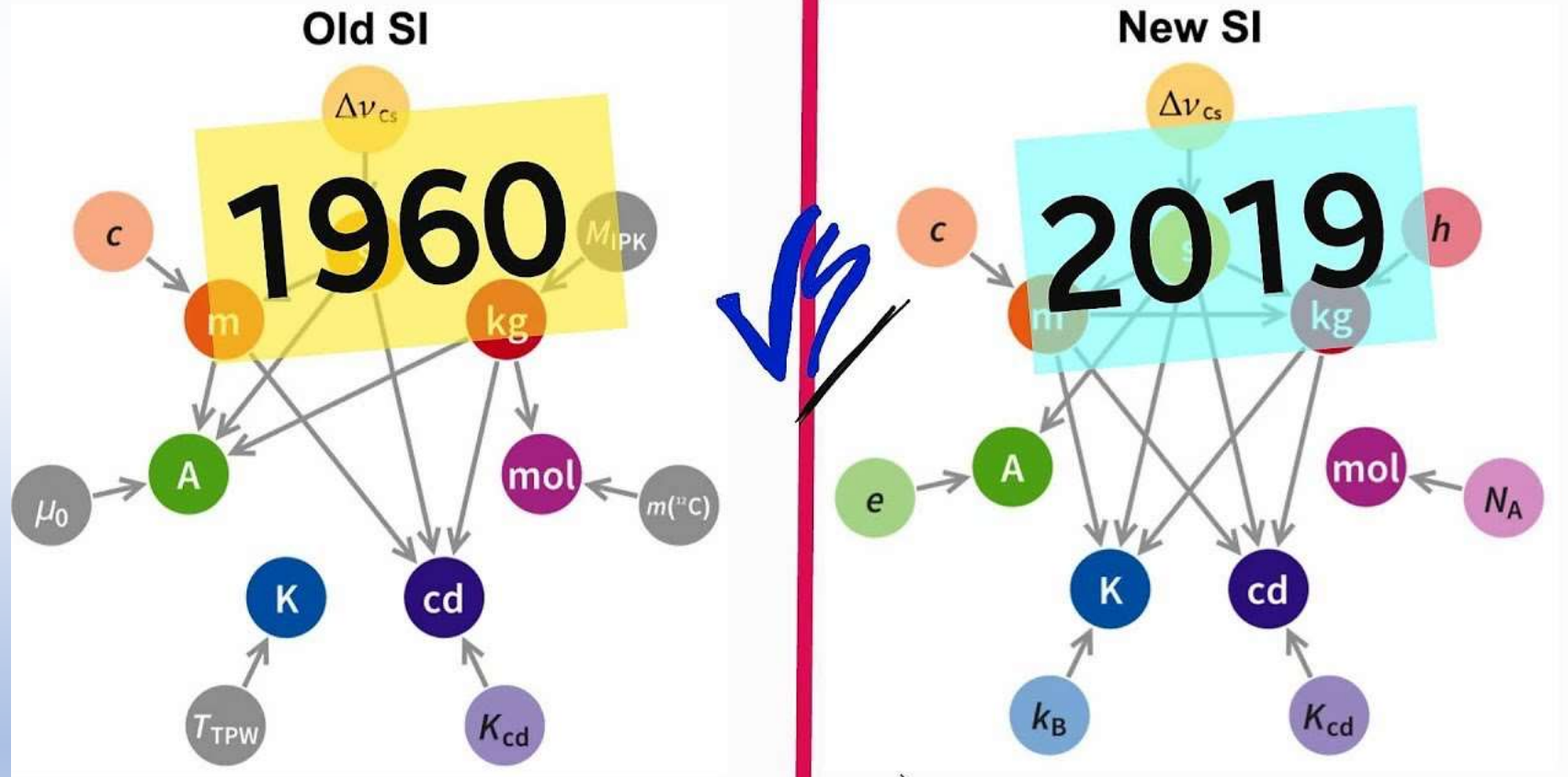
L'**analisi dimensionale** è la scomposizione in grandezze fondamentali delle grandezze fisiche nell'ambito delle formule che ne stabiliscono le relazioni.

Il SI come un **sistema in evoluzione**

Il sistema consente un numero illimitato di unità aggiuntive, chiamate **unità derivate**, che possono sempre essere rappresentate come prodotti delle potenze delle unità di base.

Il SI è da intendersi come un **sistema in evoluzione**; vengono create nuove unità e prefissi e le definizioni delle unità vengono modificate tramite accordi internazionali man mano che la tecnologia di misurazione progredisce e la precisione delle misurazioni migliora.

Change in INTERNATIONAL SYSTEM OF UNITS



Dal 2019, tutte le unità SI sono definite in un nuovo modo passando da definizioni **unità-esplicite** a definizioni **costanti-esplicite**. In realtà questo ha riguardato solo il kilogrammo, l'ampere, il kelvin e la mole in quanto secondo metro e candela erano già state definite da costanti fisiche.



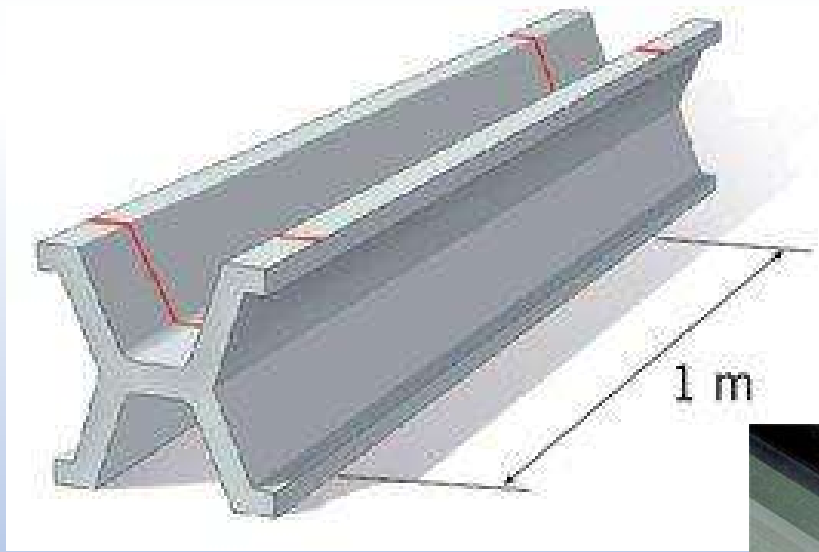
Definizione **unità-esplicita**

Il chilogrammo è l'unità di massa, simbolo kg; è uguale alla massa del Prototipo Internazionale del Chilogrammo (IPK International Prototype Kilogram)



Definizione **unità-esplicita**

Il metro è l'unità di lunghezza, simbolo m; è uguale alla distanza tra due linee incise su una barra campione di platino iridio.



Definizione **costante-esplicita**

Il **metro**, simbolo m, è l'unità SI della lunghezza. Esso è definito prendendo la velocità della luce nel vuoto c uguale a 299 792 458 quando espresso nell'unità m s^{-1} , dove il secondo è definito in termini della frequenza $\Delta\nu_{\text{Cs}}$

$$1 \text{ s} = \frac{9\,192\,631\,770}{\Delta\nu_{\text{Cs}}}$$

$$1 \text{ m} = \frac{9\,192\,631\,770}{299\,792\,458} \cdot \frac{c}{\Delta\nu_{\text{Cs}}}$$



Le costanti che definiscono

- la frequenza di transizione iperfine del cesio $\Delta\nu_{\text{Cs}}$
- la velocità della luce nel vuoto, c
- la costante di Planck h
- la carica elementare e
- la costante di Boltzmann k
- la costante Avogadro N_A
- l'efficacia luminosa K_{cd}

Table 1. The seven defining constants of the SI and the seven corresponding units they define

Defining constant	Symbol	Numerical value	Unit
hyperfine transition frequency of Cs	$\Delta\nu_{\text{Cs}}$	9 192 631 770	Hz
speed of light in vacuum	c	299 792 458	m s^{-1}
Planck constant	h	$6.626\,070\,15 \times 10^{-34}$	J s
elementary charge	e	$1.602\,176\,634 \times 10^{-19}$	C
Boltzmann constant	k	$1.380\,649 \times 10^{-23}$	J K^{-1}
Avogadro constant	N_A	$6.022\,140\,76 \times 10^{23}$	mol^{-1}
luminous efficacy	K_{cd}	683	lm W^{-1}

Committee on Data of the International Science Council (ISC), CODATA

2018 CODATA RECOMMENDED VALUES OF THE FUNDAMENTAL CONSTANTS OF PHYSICS AND CHEMISTRY NIST SP 959 (June 2019)

An extensive constants list is available at physics.nist.gov/constants.

Quantity	Symbol	Numerical value	Unit
* ¹³³ Cs hyperfine transition frequency	$\Delta\nu_{\text{Cs}}$	9 192 631 770	Hz
*speed of light in vacuum	c	299 792 458	m s ⁻¹
*Planck constant	h	$6.626\,070\,15 \times 10^{-34}$	J Hz ⁻¹
	$\hbar$	$1.054\,571\,817 \dots \times 10^{-34}$	J s
*elementary charge	e	$1.602\,176\,634 \times 10^{-19}$	C
*Avogadro constant	N_{A}	$6.022\,140\,76 \times 10^{23}$	mol ⁻¹
*Boltzmann constant	k	$1.380\,649 \times 10^{-23}$	J K ⁻¹
*luminous efficacy	K_{cd}	683	lm W ⁻¹
electron volt (e/C) J	eV	$1.602\,176\,634 \times 10^{-19}$	J
Josephson constant $2e/h$	K_{J}	$483\,597.848\,4 \dots \times 10^9$	Hz V ⁻¹
von Klitzing constant $2\pi\hbar/e^2$	R_{K}	25 812.807 45 ...	Ω
molar gas constant $N_{\text{A}}k$	R	8.314 462 618 ...	J mol ⁻¹ K ⁻¹
Stefan-Boltzmann const. $\pi^2k^4/(60\hbar^3c^2)$	σ	$5.670\,374\,419 \dots \times 10^{-8}$	W m ⁻² K ⁻⁴

*Defining constants of the International System of Units (SI).



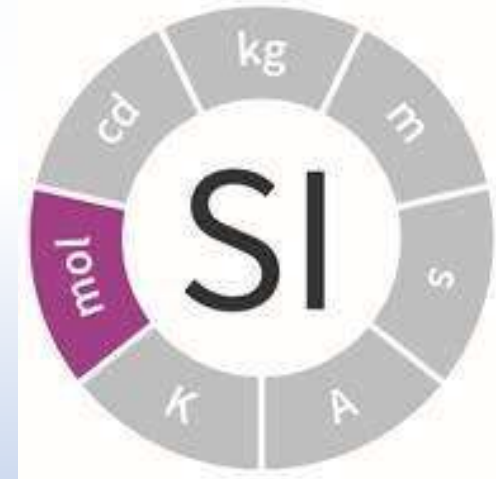
NIST Physics Laboratory Web site physics.nist.gov/constants

Quantità di sostanza e mole

La grandezza fondamentale di cui la **mole** è l'unità di misura è chiamata **quantità di sostanza** o **quantità chimica**.

$$n \propto N$$

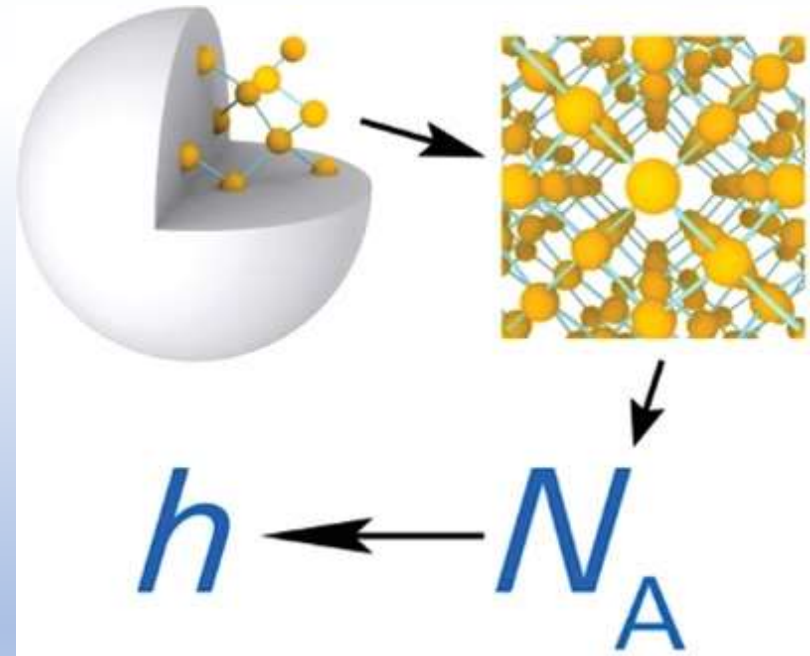
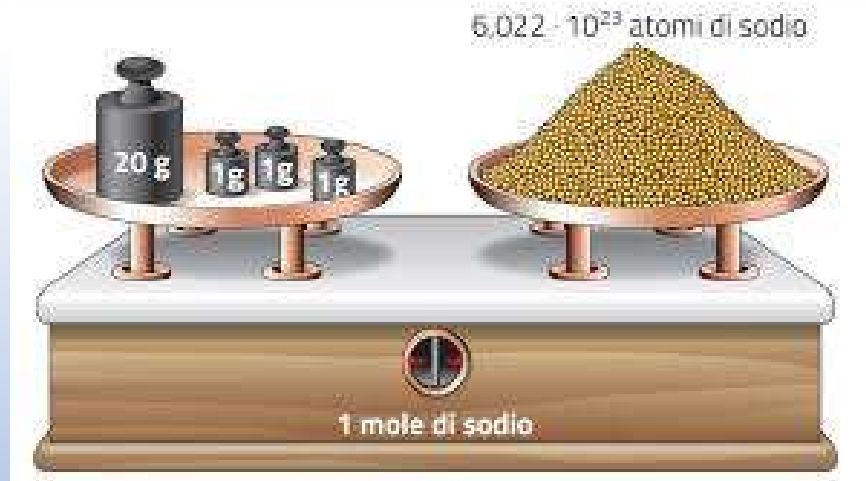
$$n(X) \propto N(X)$$



La **quantità di sostanza**, simbolo ***n***, di un sistema è una **misura del numero di entità elementari *specificate* (N)**.

Un'entità **elementare** può essere un **atomo**, una **molecola**, uno **ione**, un **elettrone**, qualsiasi **altra particella** o **gruppo specificato di particelle**.

Storia della mole



Gli atomi di Dalton

- Tutta la materia è fatta da particelle microscopiche indistruttibili e indivisibili chiamate **atomi**.
- Tutti gli atomi di uno stesso elemento sono identici e hanno **uguale massa**.
- Gli atomi di un elemento non possono essere convertiti in atomi di altri elementi.
- Gli atomi di un elemento si combinano, per formare un composto, solamente con numeri interi di atomi di altri elementi.
- In una reazione chimica gli atomi non possono essere né creati né distrutti, ma si trasferiscono interi da un composto ad un altro.



John Dalton 1766-1844

A New System of Chemical Philosophy, p. 143, Chpt. 2 “On the constitution of bodies”, R. Bickerstaff, Strand, London 1808

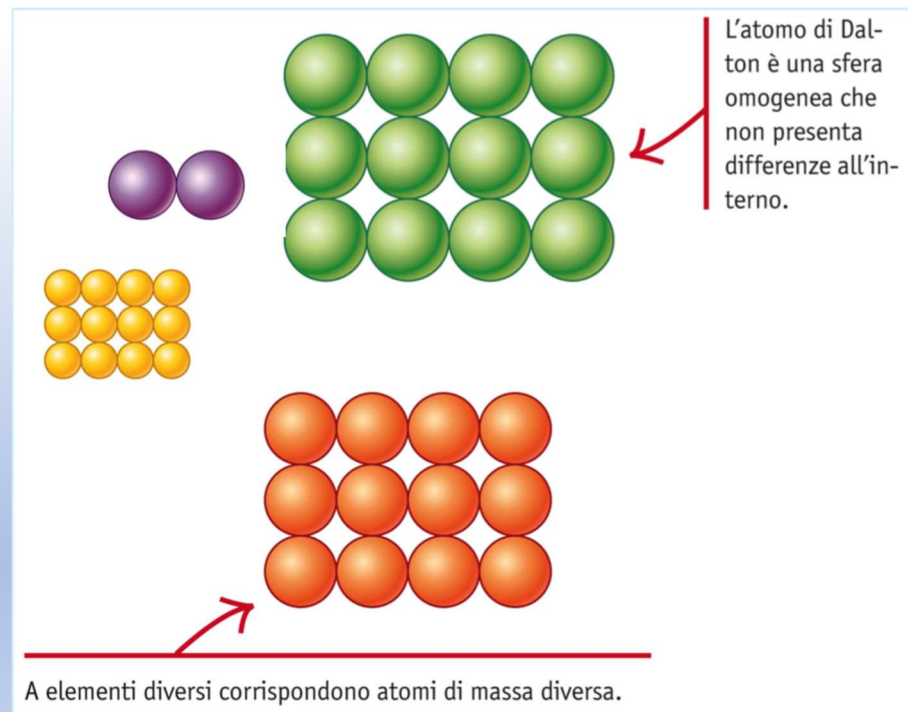
Dalton e le leggi ponderali

Dalton aveva intuito che solo **immaginando la materia costituita da atomi** piccolissimi, indivisibili, indistruttibili, si potevano spiegare le **tre leggi ponderali**:

legge di Lavoisier (della conservazione della massa)

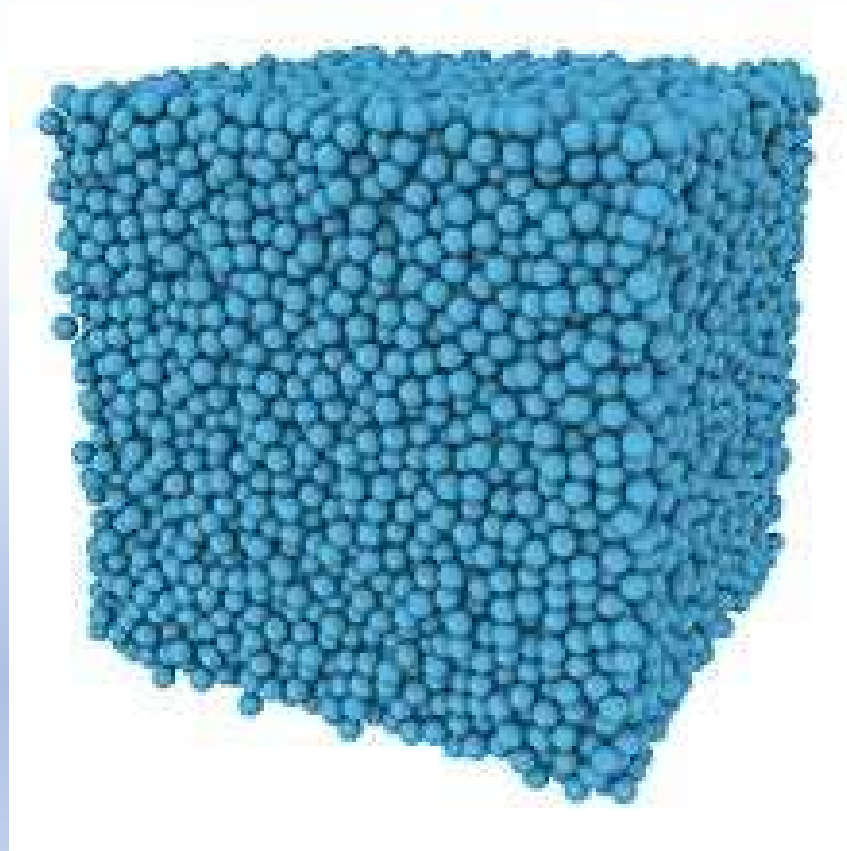
legge di Proust (della composizione costante)

legge di Dalton (delle proporzioni multiple)



Dalton e la massa degli atomi

Dalton aveva un problema: **misurare una proprietà di questi atomi**. In caso contrario la sua sarebbe stata una semplice teoria filosofica come già avevano fatto i filosofi greci.



Il peso atomico: riferimento H

Dalton misura i **pesi atomici**

Dalton sa che l'acqua è costituita da H e O le cui percentuali sono

%H = 11,11

%O = 88,89

Divide quindi la massa O per la massa H

$$\frac{m(O)}{m(H)} = 8$$

Applicando il **principio della massima semplicità** ipotizza la formula della molecola di acqua come **HO** (**acqua di Dalton**)

$$\frac{N m_a(O)}{N m_a(H)} = 8$$

$$\frac{m_a(O)}{m_a(H)} = 8$$

$$m_a(H) = 1$$

$$m_a(O) = 8$$

Il peso atomico: riferimento H

Dalton misura il quindi **peso atomico** o come sarebbe oggi chiamato **massa atomica relativa (numero adimensionale)**

Correggendo l'errore di Dalton e mettendo la formula dell'acqua corretta H_2O

$$\frac{m(\text{O})}{m(\text{H})} = 8$$

$$\frac{N m_a(\text{O})}{2 N m_a(\text{H})} = 8$$

$$\frac{m_a(\text{O})}{2 m_a(\text{H})} = 8$$

$$m_a(\text{H}) = 1$$

$$m_a(\text{O}) = 16$$

Il peso atomico: riferimento O

Per determinare il **peso atomico di un elemento** occorre quindi conoscere:

- 1) le percentuali degli elementi nel composto
- 1) la formula del composto

Poiché l'idrogeno non si combinava con tanti elementi allora noti si sostituì l'idrogeno con l'ossigeno come atomo di riferimento. Quindi si pose inizialmente $m_a(\text{O})=100$ poi invece **$m_a(\text{O})=16$**

Legge di combinazione dei volumi (1808)

Gli esperimenti sulle reazioni tra gas permisero a **Gay-Lussac** di proporre la legge di combinazione dei volumi:

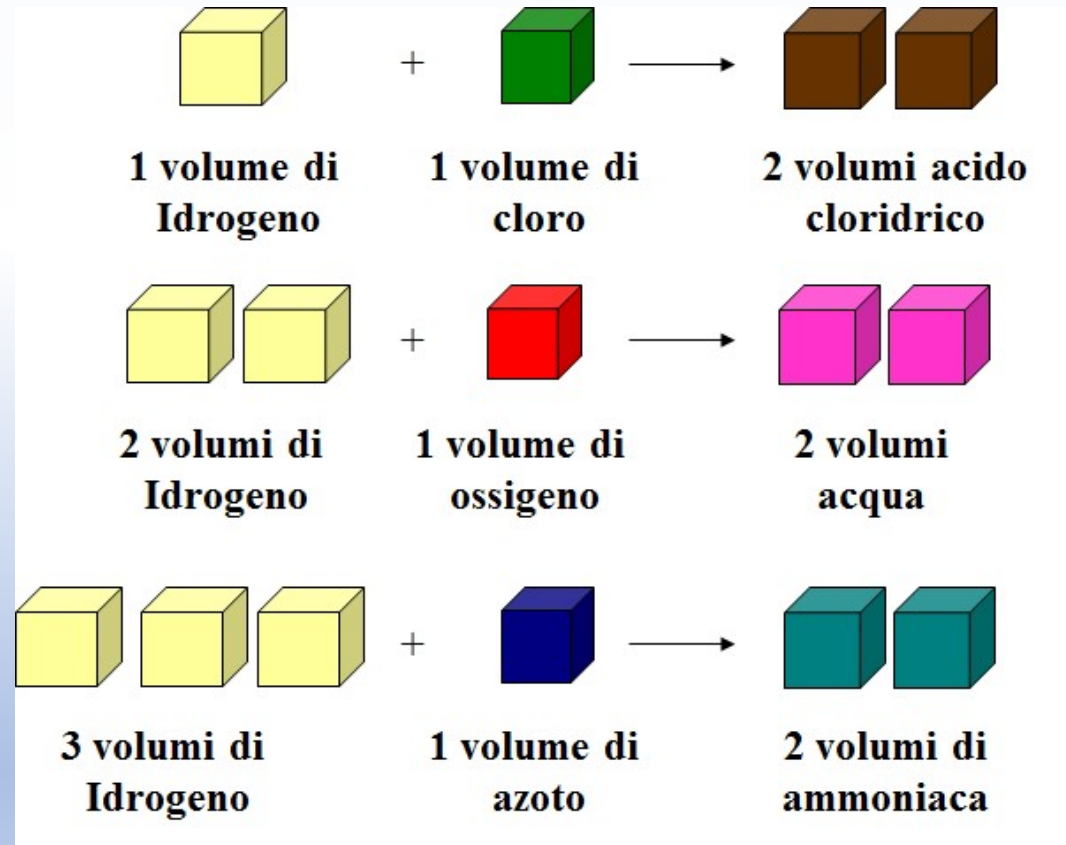
«I volumi secondo cui i gas si combinano, a temperatura e pressione costanti, stanno tra loro in rapporti espressi da numeri interi e piccoli»

NOTA BENE: I volumi dei gas si combinano con rapporti semplici, mentre per la combinazione delle masse la situazione è ben diversa.

Secondo Gay Lussac



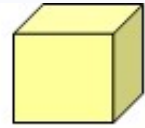
Joseph Louis Gay-Lussac
1778-1850



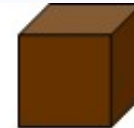
Secondo Dalton



John Dalton 1766-1844



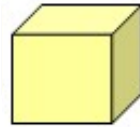
+



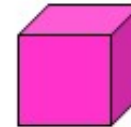
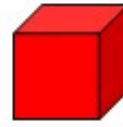
**1 volume di
Idrogeno**

**1 volume di
cloro**

**1 volumi acido
cloridrico**



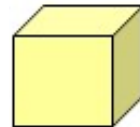
+



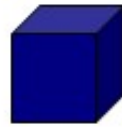
**1 volumi di
Idrogeno**

**1 volume di
ossigeno**

**1 volumi
acqua**



+



**1 volumi di
Idrogeno**

**1 volume di
azoto**

**1 volumi di
ammoniaca**

I problemi con la teoria atomica di Dalton

- I risultati sperimentali di Gay Lussac **misero in crisi la teoria atomica di Dalton.**
- Secondo Dalton le sostanze elementari erano **composte da atomi e non da molecole.**
- Quindi, due volumi uguali di gas diversi contenevano lo stesso numero di atomi.
- Pertanto, il rapporto tra 2 volumi di idrogeno e 1 volume di ossigeno avrebbe dovuto produrre 1 volume d'acqua (sarebbe avanzato un volume di Idrogeno).

Ipotesi di A. Avogadro 1811

Il problema venne risolto dal **chimico torinese Avogadro** che rigettò l'idea dei gas elementari composti da **singoli atomi dell'elemento chimico**. Secondo Avogadro i gas elementari sono formate da **molecole** costituite da **più atomi dello stesso tipo**.



Amedeo Avogadro
1776-1856

Due volumi uguali di gas differenti, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo **stesso numero di molecole**.

L'ipotesi di Avogadro forniva una spiegazione logica ai problemi di compatibilità della legge di Gay Lussac con la teoria atomica di Dalton.

La posizione di J. J. Berzelius

Un'altra comune convinzione errata era stata introdotta dallo svedese **Jöns Jacob Berzelius**, il più influente chimico di quel tempo. Berzelius aveva correttamente compreso che le forze elettrostatiche erano alla base della formazione dei composti, nei quali individuava sempre una parte positiva e una negativa (teoria dualistica).

Generalizzando questa teoria, Berzelius deduceva che le molecole diatomiche quali H_2 , O_2 , **ipotizzate da Avogadro, non potevano esistere** perché gli atomi si sarebbero respinti allo stesso modo delle cariche dello stesso segno.



Jöns Jacob Berzelius
1779-1848



Stanislao Cannizzaro
1826-1910

S. Cannizzaro

Nella metà del XIX secolo il chimico italiano **Stanislao Cannizzaro** misurò il peso dei composti puri gassosi in un medesimo volume a parità di condizioni di pressione e temperatura. Sapendo che, **secondo l'ipotesi di Avogadro**, in uno stesso volume i gas hanno lo stesso numero di molecole, dedusse che il **rapporto tra i pesi dei volumi dei gas doveva essere pari al rapporto tra i pesi molecolari delle molecole del gas**

$$\frac{\text{peso volume gas 1}}{\text{peso volume gas 2}} = \frac{\text{massa molecolare gas 1}}{\text{massa molecolare gas 2}}$$

S. Cannizzaro

Poiché era già noto il peso atomico degli elementi chimici, analizzando l'insieme dei dati **Cannizzaro dedusse che l'idrogeno era una molecola biatomica composta da due atomi di idrogeno H_2** . Allo stesso modo Cannizzaro dedusse la composizione atomica delle molecole degli altri gas (es. ossigeno, azoto, ecc.) e del **vapore acqueo (H_2O)**

Regola di Cannizzaro

Detta anche regola degli atomi, è il **metodo per calcolare la massa atomica di un elemento**.

La regola afferma che: **"le varie quantità in massa di uno stesso elemento, contenute nelle molecole di sostanze diverse, sono tutte multipli interi di una stessa quantità, la quale deve ritenersi la massa atomica dell'elemento"**. Scegliendo quindi la più piccola quantità in massa di ogni elemento contenuta nelle masse molecolari dei vari composti, era possibile ottenere le masse atomiche relative di quasi tutti gli elementi conosciuti.

Regola di Cannizzaro

Composto	Massa molecolare	Massa di ciascun elemento contenuta in una massa pari alla massa molecolare			Formula
		C	H	Cl	
Metano	16	12	4	-	CH ₄
Etano	30	24	6	-	C ₂ H ₆
Benzene	78	72	6	-	C ₆ H ₆
Cloroformio	119,5	12	1	106,5	CHCl ₃
Cloruro di etile	64,5	24	5	35,5	C ₂ H ₅ Cl
Tetracloruro di carbonio	154	12	-	142	CCl ₄
Peso atomico degli elementi		12	1	35,5	

Il congresso di chimica a Karlsruhe : quando la scienza divenne internazionale (1860)

Il 3 settembre del 1860 si tenne a Karlsruhe, in Germania, il primo congresso scientifico internazionale (di chimica).

Il congresso doveva chiarire alcune questioni principali che avevano messo in difficoltà i chimici di quel tempo.

- nomenclatura chimica
- notazioni impiegate
- pesi atomici



La molecola dell'acqua

Sebbene la maggior parte dei chimici credeva nell'esistenza di atomi e molecole, c'era un **grande disaccordo sulle formule molecolari**. Anche semplici molecole come quella dell'acqua erano animatamente dibattute. La maggior parte dei più importanti chimici del tempo sosteneva che la **formula della molecola d'acqua** fosse **OH**, una minoranza affermava che fosse **H₂O**. Molecole più complesse erano un campo di battaglia ancora più grande: erano usate almeno 19 rappresentazioni dell' **acido acetico**.

$C_4H_1O_4$	empirische Formel.
$C_3H_3O_3 + HO$	dualistische Formel.
$C_4H_3O_4 \cdot H$	Wasserstoffsäure-Theorie.
$C_4H_4 + O_4$	Kerntheorie.
$C_4H_3O_2 + HO_2$	Longchamp's Ansicht.
$C_4H + H_3O_4$	Graham's Ansicht.
$C_4H_3O_2 \cdot O + HO$	Radicaltheorie
$C_4H_3 \cdot O_3 + HO$	Radicaltheorie.
$C_4H_3O_2 \cdot O_2$	Gerhardt. Typentheorie.
$C_4H_3 \cdot O_4$	Typentheorie(Schischkoff)etc.
$C_2O_3 + C_2H_3 + H O$	Berzelius' Paarlingstheorie.
$H O \cdot (C_2H_3)C_2, O_3$	Kolbe's Ansicht.
$H O \cdot (C_2H_3)C_2, O \cdot O_2$	ditto
$C_2(C_2H_3)O_2 \cdot O_2$	Wurtz.
$C_2H_3(C_2O_2) \cdot O_2$	Mendius.
$C_2H_2 \cdot HO \cdot HO \cdot C_2O_2$	Geuther.
$C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_2H_3 \\ O \\ O \end{smallmatrix} \right\} O + HO$	Rochleder.
$(C_2 \frac{H_3}{CO} + CO_2) + HO$	Persoz.
$C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_2 \\ H \\ H \end{smallmatrix} \right\} \frac{O_2}{H}$	Buff.

Avogadro dimenticato

Uno dei maggiori ostacoli a quel tempo era che nessuno conosceva i corretti pesi atomici degli elementi.

I chimici discutevano se il corretto peso atomico dell'ossigeno fosse 8 o 16, e del carbonio 6 o 12.

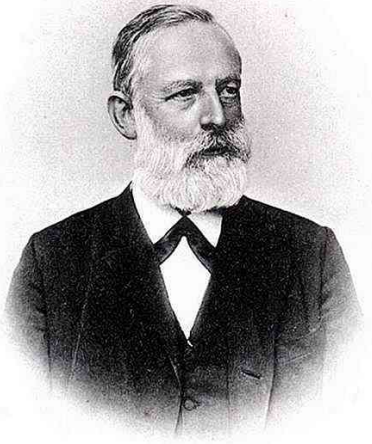
L'ipotesi di Avogadro avrebbe risolto il dibattito ma era stata solo parzialmente accettata. Se si fosse creduto nella teoria di Avogadro allora **si sarebbero ottenuti i corretti pesi molecolari così come i corretti pesi atomici**, i quali costituivano il lavoro preliminare richiesto per costruire in seguito la Tavola Periodica.

I risultati

Il Congresso di Karlsruhe si concluse **senza un accordo definitivo sul problema dei pesi atomici e molecolari**. Tuttavia l'ultimo giorno del congresso vennero distribuite le ristampe di una pubblicazione del 1858 di Stanislao Cannizzaro* sui pesi atomici, in cui lo scienziato utilizzò il lavoro precedente di Amedeo Avogadro. Gli sforzi di Cannizzaro esercitarono una forte e, in alcuni casi, alquanto immediata influenza sui delegati.

* *Sunto di un Corso di Filosofia Chimica*, S. Cannizzaro, *Nuovo Cimento*, 1858, 7, 321.

Il commento di L. Meyer



Lothar Meyer
1830- 1895

Mentre molte copie furono gettate nel cestino, alcune furono lette con attenzione. **Lothar Meyer** fu tra quelli che lo lesse e ne fu molto colpito. Così esprimeva la sua opinione sul congresso: *«Sebbene formalmente fosse senza risultato, in effetti era stato molto utile con i numerosi scambi di opinioni avuti in vista del successivo accordo generale. Al termine dell'incontro l'amico Angelo Pavesi ha distribuito per conto dell'editore di un oscuro giornale un saggio ristampato per l'occasione, "Sunto" di Cannizzaro, che era apparso alcuni anni prima ma non aveva ricevuto molta attenzione... . Rimasi stupito dalla sua chiarezza, il manoscritto copriva tutti i punti importanti della controversia. Era come se le squame mi cadessero dagli occhi, i dubbi svanissero e una sensazione di tranquilla certezza mi colse»*.

Pesi atomici dopo Karlsruhe

Un importante risultato a lungo termine del Congresso di Karlsruhe fu l'adozione degli **oramai familiari pesi atomici**. In precedenza, e andando indietro fino al lavoro di Dalton nel 1803, erano in uso diversi sistemi per esprimere i pesi atomici. In un caso, fu adottato un **valore pari a 1 per l'idrogeno** (l'unità di base), **a 6 per il carbonio** e **a 8 per l'ossigeno**.

Finché esistevano delle incertezze sui pesi atomici la composizione di molti composti chimici restò in dubbio. In seguito al Congresso di Karlsruhe furono adottati valori di **1 per l'idrogeno**, **12 per il carbonio**, **16 per l'ossigeno** e così via.

Ciò era basato sul riconoscimento del fatto che certi elementi, come **idrogeno**, **azoto**, e **ossigeno**, erano composti da **molecole biatomiche** e **non da atomi singoli**.

Scala dei fisici e scala dei chimici

Nel XX secolo, fino al 1960, **chimici e fisici usavano due diverse scale atomiche di massa**. I chimici usavano una scala di "unità di massa atomica" (uma) tale che il miscuglio naturale di isotopi di ossigeno avesse una massa atomica 16, mentre i fisici assegnarono lo stesso numero 16 solo alla massa atomica dell'isotopo più comune di ossigeno (ossigeno-16, contenente otto protoni e otto neutroni). Tuttavia, poiché l'ossigeno-17 e ossigeno-18 erano presenti anche nell'ossigeno naturale questo portò a **due diverse tabelle di massa atomica**:

CHIMICI: basata su $m(\text{O}) = 16 \text{ u}$

FISICI: basata su $m(^{16}\text{O}) = 16 \text{ u}$

unità di massa atomica **unificata**

La **scala unificata** basata sull'isotopo del carbonio più abbondante, **carbonio-12**, ^{12}C , ha soddisfatto la necessità dei fisici di basare la scala su un isotopo puro, pur essendo numericamente vicina alla scala dei chimici.

$$1\text{u} = \frac{m(^{12}\text{C})}{12} = 1\text{Da}$$

$$m(^{12}\text{C}) = 12\text{ u} = 12\text{ Da}$$

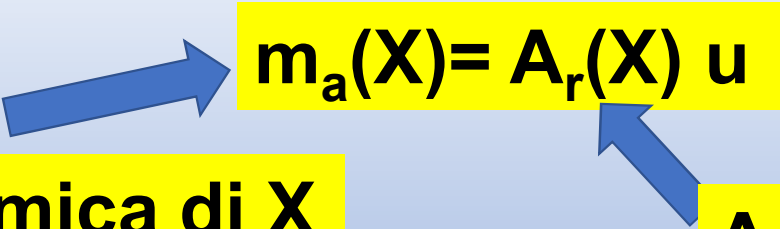
$$m_{\text{u}} = \frac{m(^{12}\text{C})}{12}$$

I protoni e i neutroni del nucleo rappresentano quasi tutta la massa totale degli atomi, con gli elettroni e l'energia di legame nucleare che apportano contributi minori. Pertanto, il valore numerico della **massa atomica, espresso in dalton**, ha quasi lo stesso valore del numero di massa (A).

peso atomico come **massa atomica relativa** $A_r(X)$

Il termine “**peso atomico**” venne sostituito dal termine “**massa atomica relativa**”, nella maggior parte dei casi. Questo cambiamento di nomenclatura risale al 1960 ed è stata la fonte di molte discussioni nella comunità scientifica innescata dall'adozione della unità di massa atomica e dal fatto che “peso” fosse in qualche modo un termine inappropriato.

Nel 1979, come compromesso, il termine “**massa atomica relativa**” è stato introdotto come sinonimo secondario per **peso atomico**. Venti anni dopo il primato di questi sinonimi si è invertita, e il termine “**massa atomica relativa**” è ora il termine più usato.


$$m_a(X) = A_r(X) u$$

m_a , massa atomica di X

$A_r(X)$ Peso atomico di X

$$m_a(\text{Fe}) = 55,845 u$$

$$A_r(\text{Fe}) = 55,845$$

Calcolo del peso atomico

$${}^i\text{E} = {}^1\text{E}, {}^2\text{E}, {}^3\text{E}, \dots, {}^n\text{E}$$

isotopi dell'elemento E

$$A_r(\text{E}) = \sum_i x({}^i\text{E}) \cdot A_r({}^i\text{E})$$

$$x({}^i\text{E})$$

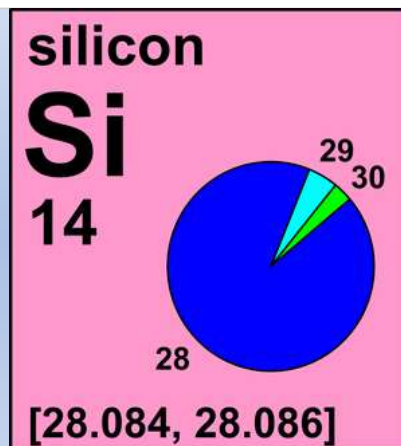
abbondanze isotopiche
naturali

$$A_r({}^i\text{E})$$

masse atomiche relative
dei singoli isotopi

Calcolo del peso atomico del silicio $A_r(\text{Si})$

Isotopo	massa atomica relativa	abbondanza isotopica
^{30}Si	29.973 7701(2)	[0.030 37, 0.031 10]
^{29}Si	28.976 494 665(4)	[0.046 45, 0.046 99]
^{28}Si	27.976 926 535(3)	[0.921 91, 0.923 18]



Come nasce la "mole"





Wilhelm Ostwald 1853-1932

W. Ostwald (1900)

Ostwald (1900) introdusse il concetto di "mole" **scettico nei confronti dell'ipotesi atomica**, sebbene la accettò più tardi nel 1908.

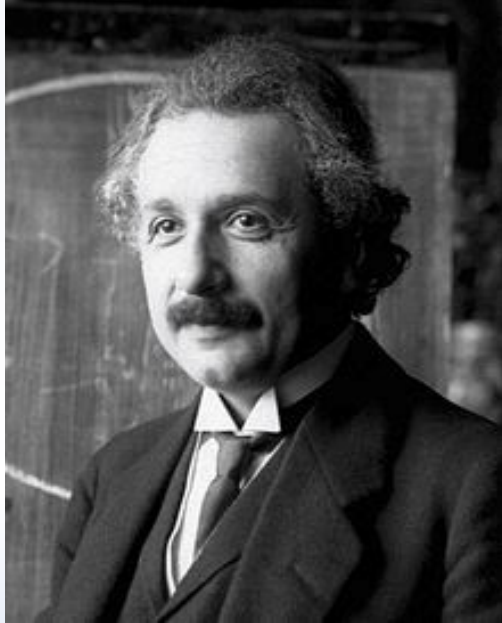
Ostwald cercava la formula chimica per l' **'acqua ossigenata'**, e voleva determinare il **'peso normale'** di questa sostanza attraverso la proporzionalità tra la diminuzione del punto di congelamento e la concentrazione di una soluzione di tale composto. Qui Ostwald usa ripetutamente il termine **"quantità di sostanza" identificata come massa**, e quindi definisce la **"mole"** come segue:

Quindi abbiamo osservato che se diluiamo una "mole" (il peso normale o molecolare di una sostanza espressa in grammi saranno chiamati "mole" d'ora in poi) di qualsiasi sostanza in 1 litro o 1000 g di acqua, la soluzione risultante si congelerà a $-1,850^{\circ}\text{C}$.

W. Ostwald (1900)

Rifiutando l'ipotesi atomico-molecolare, Ostwald (1900) introduce e definisce il concetto di "mole", come il **peso normale o molecolare espresso in grammi**, identificandolo come una **grandezza massa**. Ciò è coerente con il **paradigma equivalentista**, ma non è coerente con l'interpretazione delle reazioni chimiche basate sulle ipotesi di Dalton e di Avogadro.

La **terminologia usata da Ostwald** favoriva il suo scopo, poiché la parola "**mole**" in latino significa "**grande massa**" ("mole"), al contrario di molecola (piccola massa), quindi la "**mole**" era una massa.



Albert Einstein 1879 -1955

A. Einstein

Einstein, sostenitore dell'ipotesi atomistica, fornisce un esempio dell'uso del termine grammo-molecola **nella ricerca che pubblicò nel 1905 sul moto browniano.**

$$\Pi V = z RT$$

in cui compare la costante dei gas R e la **variabile z.**

z = numero di grammo-molecole di un non elettrolita sciolte in un volume V.
Successivamente, pose $z = n / N$ dove sono presenti **n** particelle sospese ...e ...
N indica il numero effettivo di molecole contenute in una grammo-molecola.

Questo studio ha permesso di determinare il numero effettivo di molecole contenute in una grammo-molecola (N), ottenendo un valore di $6,56 \times 10^{23}$.



J. B. Perrin

Nel **1909**, Perrin effettuò ulteriori misurazioni del **moto browniano delle particelle**, che, insieme alle formule derivate da Einstein, gli permisero di ottenere un valore per **N di $6,7 \times 10^{23}$** .

Jean Baptiste Perrin
1870-1942

Perrin nella sua pubblicazione spiegò chiaramente come aveva usato la grammo-molecola: ***È diventata consuetudine chiamare grammo-molecola di una sostanza, la massa di sostanza che allo stato gassoso occupa lo stesso volume di 2 grammi di idrogeno misurati alla stessa temperatura e pressione. La proposizione di Avogadro è quindi equivalente a: due grammo-molecole qualsiasi contengono lo stesso numero di molecole.***

J. B. Perrin

Perrin dice ancora *'questo invariabile numero N è una costante universale, che può essere appropriatamente designata **costante di Avogadro. Se questa costante è nota, la massa di qualsiasi molecola è nota.***

Questi esempi illustrano **due approcci concettualmente diversi dell'uso della grammo-molecola.**

- ✓ **Einstein** lo usa per riferirsi a **un numero di molecole**
- ✓ **Perrin** lo usa per riferirsi a una **massa di materiale specificato in accordo al suo peso atomico o molecolare.**

L' "unità di massa chimica", "numero di moli" e quantità di sostanza.

Sebbene i miglioramenti nei metodi sperimentali della fisica durante il ventesimo secolo hanno permesso la **determinazione della costante Avogadro** con un'incertezza sempre più piccola, è **difficile trovare evidenza di un simile interesse per formalizzare il termine grammo-molecola.**



Ulrich Stille 1910-1976

U. Stille

Stille, nel suo testo sulla metrologia,* fornì una spiegazione dettagliata di come il **termine Mol** fosse in uso a quel tempo. Il termine veniva usato in due modi concettualmente differenti.

Il **primo** era come '**unità di massa chimica**' attraverso l'equazione di grandezza

$$1 \text{ mol} = \{A_r(X)\} \text{ g}$$

espressione pratica per la formulazione della mol, anche se non è strettamente un'equazione di grandezza.

*Messen und Rechnen in der Physik. **1955** Braunschweig: Vieweg.

U. Stille

Il secondo modo in cui è stato usato il termine **Mol** è stato indicato da Stille come **Molzahl** (tradotto letteralmente "**numero di moli**"), definito dall'equazione

$$I = N / L$$

dove **I** è il **numero di moli (Molzahl)**, **N** è il **numero di entità** e **L** è il **numero di Loschmidt**.*

* Stille ha utilizzato il termine "numero di Loschmidt" per riferirsi al valore numerico della costante Avogadro. L'uso moderno riserva il termine numero di Loschmidt al numero di particelle in 1 cm³ e si riferisce al numero Avogadro come al valore numerico della costante Avogadro.

U. Stille

Nel testo di Stille, **Molzahl** è una **grandezza adimensionale**. Egli sostenne la sua conservazione in questa forma piuttosto che l'introduzione di un termine tedesco alternativo **Stoffmenge** (letteralmente "**quantità di sostanza**") come **una nuova grandezza di base** con una associata definizione del termine **Mol dello 'Stoffmenge** che contiene tante entità quante ce ne sono in **$A_r(\text{O})$ g** di ossigeno atomico'.



Edward A. Guggenheim
1901-1970

E.A. Guggenheim

Uno dei sostenitori di una **solida base metrologica** per la scienza chimica in questo tempo era Guggenheim, che sosteneva che «***a volte può essere utile in termini di analisi dimensionale considerare il numero di atomi come aventi dimensioni diverse da un numero puro***».*

Egli propose di utilizzare il termine "**quantità di sostanza**" come nome della grandezza della quale la mole è l'unità, e giustificò la sua scelta con riferimento al nome tedesco **Stoffmenge**** (in inglese **Amount of substance**).

*Guggenheim, EA **1942** Units and dimensions. *Phil. Mag.* **33** , 479–496.

** Guggenheim, EA **1961** The mole and related quantities. *J. Chem. Ed.* **38**, 86–87. (doi: 10.1021 / ed038p86)

La definizione di quantità di sostanza

Nel 1970, l'Unione internazionale di Chimica Pura e Applicata (IUPAC) pubblicò una definizione per la **quantità di sostanza**:

*La **quantità di sostanza** n è proporzionale al numero di entità specificate di quella sostanza. Il fattore di proporzionalità è lo stesso per tutte le sostanze ed è uguale al reciproco della **costante Avogadro**.*

$$n(X) = K \ N(X)$$

$$K = N_A^{-1}$$

$$n(X) = \frac{N(X)}{N_A}$$

$N(X)$ numero di entità della sostanza X

N_A costante Avogadro

La definizione di mole 1971

Nel **1971**, la Conferenza Generale dei Pesi e delle Misure ha approvato la principale delle definizioni della mole come precedentemente approvate dalle Unioni Internazionali di Chimica e di Fisica (**IUPAC** e **IUPAP**).

La mole è la quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quante sono gli atomi in 0,012 chilogrammi di carbonio 12. Il suo simbolo è mol.

QUANTIFICAZIONE



$\{N_A\}$

Quando si usa la mole, le entità elementari devono essere specificate e possono essere atomi, molecole, ioni, elettroni o altre particelle o gruppi specificati di tali particelle.

QUALIFICAZIONE

Vantaggi della nuova definizione di mole (1971)

Questa definizione:

- ha risolto ogni confusione derivante dall'uso di entrambi **molecola** e **grammo-molecola** come **unità** e tra l'uso di una scala basata su ^{12}C o ^{16}O .
- ha reso obsolete una serie di unità pratiche come il grammo-atomo, grammo-equivalente, equivalente, grammo-ione e grammo-formula.
- ha anche introdotto l'analisi dimensionale nella chimica, considerata ora essenziale per un uso efficiente delle tante grandezze differenti utilizzate per esprimere composizione.

Tuttavia, la forma di definizione che fu scelta **divide la formulazione**, che era stata usata dalle Unioni internazionali, in due frasi introducendo oltre alla condizione **quantificante** la **condizione qualificante** per l'uso della mole.

La mole è diversa dalle altre unità di misura

L'opinione che la mole sia per certi versi diversa dalle altre unità base del SI è stata proposta da diversi autori. **L'argomento è centrato su due punti.**

Il primo riguarda l'interscambio tra le due visioni che la mole è, da un lato, semplicemente un numero di entità e, dall'altro, è semplicemente una massa di materiale.

Il secondo aspetto per cui la mole è diversa dalle altre unità base del SI è la presenza di una "condizione qualificante" sul suo utilizzo come seconda frase della definizione, che non compare nella definizione delle altre unità di misura.

What is the mole?

Nella definizione di mole sono riportati una **massa (0,012 kg)** e **un numero non esplicitato** (tantiquanti)

La mole non è né una massa né tantomeno un numero. Essa ha ora acquisito il **privilegio metrologico** di essere l'unità di misura della **grandezza** chiamata **quantità di sostanza**.

Peter G. Nelson, Foundations in Chemistry, 15, 3-11 (2013)

What is the mole? Peter G. Nelson, Foundations in Chemistry, 15, 3-11 (2013)

Regna una grande confusione tra i chimici riguardo la mole.

Un comune errore è che la mole sia un'unità di conteggio come la dozzina (12 pezzi) o la grossa (144 pezzi). **Nel Sistema Internazionale (SI) non lo è.**

Così uno può scrivere:

numero di uova = 2 dozzine = 24

ma non può scrivere

numero di molecole = 2 mol = $12.0 \cdot 10^{23}$

Uno può soltanto scrivere

numero di molecole = $12.0 \cdot 10^{23}$

oppure

quantità di sostanza = 2 mol

Un secondo problema è che molti chimici fanno calcoli stechiometrici in modo diverso da altri settori della scienza. Per esempio invece di scrivere

quantità di sostanza= 2 mol

scrivono

numero di moli= 2 mol

Questo va contro il modo in cui sono espresse altre grandezze fisiche.
Ancora, invece di scrivere

quantità di sostanza= massa/ massa molare

scrivono

numero di moli= massa/ M_r (M_r = massa molecolare relativa)

Questo è sbagliato dal punto di vista dimensionale (massa/ M_r è una massa).

$$n(X) = \frac{N(X)}{N_A}$$

**Quantità di sostanza di X:
X deve essere sempre specificata**

$$N_A = \frac{N(X)}{n(X)}$$

**Definizione di costante Avogadro:
numero di entità per quantità chimica**

$$N(X) = n(X) \cdot N_A$$

Calcolo del Numero di entità X

Un campione di sostanza e la sua dimensione

Per gran parte i calcoli chimici si riferiscono a campioni di sostanze. A parte casi speciali (come un foglio di alluminio, la cui dimensione può essere determinata dalla sua data lunghezza), la **dimensione di un campione** viene fissata **indicando** la sua **massa**, il suo **volume**, la sua **quantità di sostanza** o il suo **numero di particelle**. Le prime tre grandezze sembrano variare *in modo continuo* con la dimensione del campione, mentre il suo **numero di particelle** enfatizza la **natura discontinua della materia**.

Secondo IUPAC e altri, il nome "**quantità di sostanza**" per la quantità fisica rappresentata da $n(X)$ è stato fonte di confusione e dovrebbe essere sostituito da un termine più facilmente comprensibile.

Si consideri un becher da 2 litri, pieno al 90% di acqua a temperatura ambiente. Alla precisione indicata, il **volume** dell'acqua è $V(H_2O) = 1,8 \text{ L}$; la **massa** d'acqua è $m(H_2O) = 1,8 \text{ kg}$; e la **quantità di acqua** è $n(H_2O) = 100 \text{ mol}$.

Le grandezze fisiche coinvolte sono chiaramente
volume, massa e quantità di sostanza.

Il nome "quantità di sostanza" dovrebbe essere abbandonato e sostituito dal termine formale "quantità chimica".

Il termine ampiamente abusato, "numero di moli", non dovrebbe mai essere usato come sostituto di **quantità chimica**.

Calcoli da chimico

I chimici che fanno calcoli sono interessati principalmente a due cose:

- a)** Come trovare una certa grandezza di un campione, se viene fornita un'altra grandezza di quello stesso campione.
- b)** Come trovare una grandezza di un campione di una sostanza da una data grandezza di un campione di un'altra sostanza, se entrambe **le sostanze sono collegate tra loro da una reazione chimica.**

Apparentemente tali problemi possono essere risolti in modi diversi. L'unico modo logico è quello che si attua applicando l'**Analisi Dimensionale o Algebra delle Grandezze.**

GRANDEZZE ESTENSIVE E GRANDEZZE INTENSIVE

Definizione di grandezze estensive

Si definiscono grandezze estensive della materia quelle grandezze che dipendono dalle dimensioni del campione. **Es. massa, volume, quantità chimica.**

Definizione di grandezze intensive

Si definiscono grandezze intensive della materia quelle grandezze che non dipendono dalle dimensioni del campione. **Es. densità, temperatura, massa molare.**

Massa molare

Dalla definizione di mole una risulta **definita nuova grandezza**. Essa è la massa molare (**M**) ovvero **una grandezza che si ottiene dividendo la massa m per la corrispondente quantità di sostanza n** . In metrologia le **grandezze molari** sono grandezze ottenute dividendo una grandezza per la **quantità di sostanza n** .

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$

$$M(^{12}\text{C}) = \frac{m(^{12}\text{C})}{n(^{12}\text{C})} = \frac{12 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 12 \text{ g / mol}$$



massa molare (**M**)

Altre grandezze intensive

$$\delta(X) = \frac{m(X)}{V(X)}$$

massa volumica (densità)

$$V_m(X) = \frac{V(X)}{n(X)}$$

volume molare (V_m)

$$N_A(X) = \frac{N(X)}{n(X)}$$

numero di particelle molare (N_A): costante Avogadro

Analisi Dimensionale

Tornando alle grandezze molari, bisogna dire che **la massa molare non è una massa particolare, il volume molare non è un volume particolare e il numero molare di particelle non è un numero particolare di particelle.**

Le **grandezze molari** sono **grandezze nuove**, completamente diverse da quelle da cui sono state derivate. Utilizzando l'analisi dimensionale si può facilmente dimostrare che (ad esempio) **la massa molare e la massa hanno dimensioni diverse**. Pertanto, queste due grandezze non possono mai essere uguali tra loro.

Analisi Dimensionale

Dichiarazioni come

- ✓ *"la massa molare è la massa in grammi di una mole di una sostanza" ,*
- ✓ *" il volume 22,4 L è chiamato volume molare di un gas ideale a 0 ° C e 1,00 atm "*
- ✓ *" **1 mol = 6.022 · 10²³ oggetti** »*

sono tutte sbagliate.

Tali errori probabilmente non sarebbero stati commessi se fosse stata utilizzata l'**analisi delle grandezze.**

Non esiste il «molometro»

$$n(X) = \frac{N(X)}{N_A}$$

$$M(X) = \frac{m(X)}{n(X)}$$



massa molare (M)

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

Si determina la quantità di sostanza, n , attraverso una misura della massa, m , e dividendo per la massa molare M

Il problema della grandezza alla quale è associata l'unità di misura mol nasce dal fatto che mentre grandezze familiari come ad es. **massa** e **volume** si riferiscono a “oggetti” che possono essere visti o in altri modi percepiti e le rispettive unità di misura nel SI hanno una connessione diretta con l'esperienza sensoriale, **l'unità di misura mol è priva di tale connessione.**

La mole infatti misura una quantità di atomi o di particelle da essi derivate confrontandole con quelle contenute in una data **massa di uno standard**, ma le particelle non si possono vedere né **contare direttamente**. Di conseguenza è un **concetto puramente formale** che si utilizza sempre in contesti di calcolo.

VERSIONE MICROSCOPICA

$$n(X) = \frac{N(X)}{N_A}$$

$$\frac{m(X)}{M(X)} = \frac{N(X)}{N_A}$$

$$M(X) = N_A \frac{m(X)}{N(X)}$$

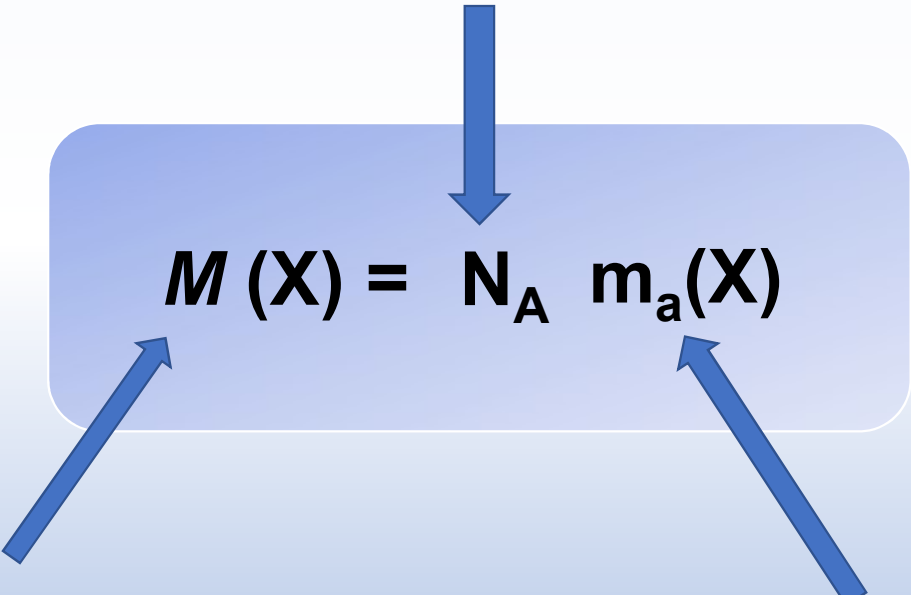
VERSIONE MACROSCOPICA

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

$$\frac{M(X)}{m(X)} = \frac{N_A}{N(X)}$$

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

costante Avogadro
un ponte tra il mondo microscopico e quello macroscopico


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

massa molare della sostanza X
(livello molare)

massa della singola entità X
(livello molecolare)

$$N_A = 6,022\,140\,76\,10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$m_a(X) = A_r(X) u = A_r(X) \text{ Da} = A_r(X) m_u$$

$$m_u = 1 \text{ u} = 1 \text{ Da} \quad \text{costante di massa atomica} = \frac{1}{12} m_a(^{12}\text{C})$$

$$M(X) = A_r(X) \frac{\text{g}}{\text{mol}} = A_r(X) M_u$$


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

costante di massa molare

$$M_u = N_A m_u \quad \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ u}$$

Relazione tra grammo e Dalton (u, unità di massa atomica)

$$\frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ u}$$

$$1 \text{ g} = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ u}$$

$$1 \text{ u} \approx 1,660538921 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

valore numerico della costante Avogadro: per esso non esiste un simbolo; dovrebbe essere indicato come $\{N_A\}$

Calcoli ponderali

Se tra le masse dei campioni di due diverse sostanze esiste lo stesso rapporto che esiste tra le masse delle relative entità elementari a livello microscopico (atomi molecole, ioni), allora i due campioni contengono lo stesso numero di entità elementari.

	C	+	O₂	→	CO₂	
	12 u		32 u		44 u	
	120 u		320 u		440 u	} LIVELLO MICROSCOPICO
						
come massa	12 g		32 g		44 g	
come quantità di sostanza	1 mol		1 mol		1 mol	} LIVELLO MACROSCOPICO

Confronti tra masse e quantità chimiche

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 180 \text{ g}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g}$$

Domanda: abbiamo più acqua o più glucosio?



Risposta: come massa sono uguali

Domanda: e come quantità di sostanza?

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 180 \text{ g}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mol}$$

$$n(X) = \frac{m(X)}{M(X)}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ g/mol}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}$$

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 1 \text{ mol}$$

Risposta: come quantità di sostanza non sono uguali

Ipotetico «MOLOMETRO»



La quantità di sostanza dell'acqua $n(\text{H}_2\text{O})$ è 10 volte superiore alla quantità di sostanza del glucosio $n(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$

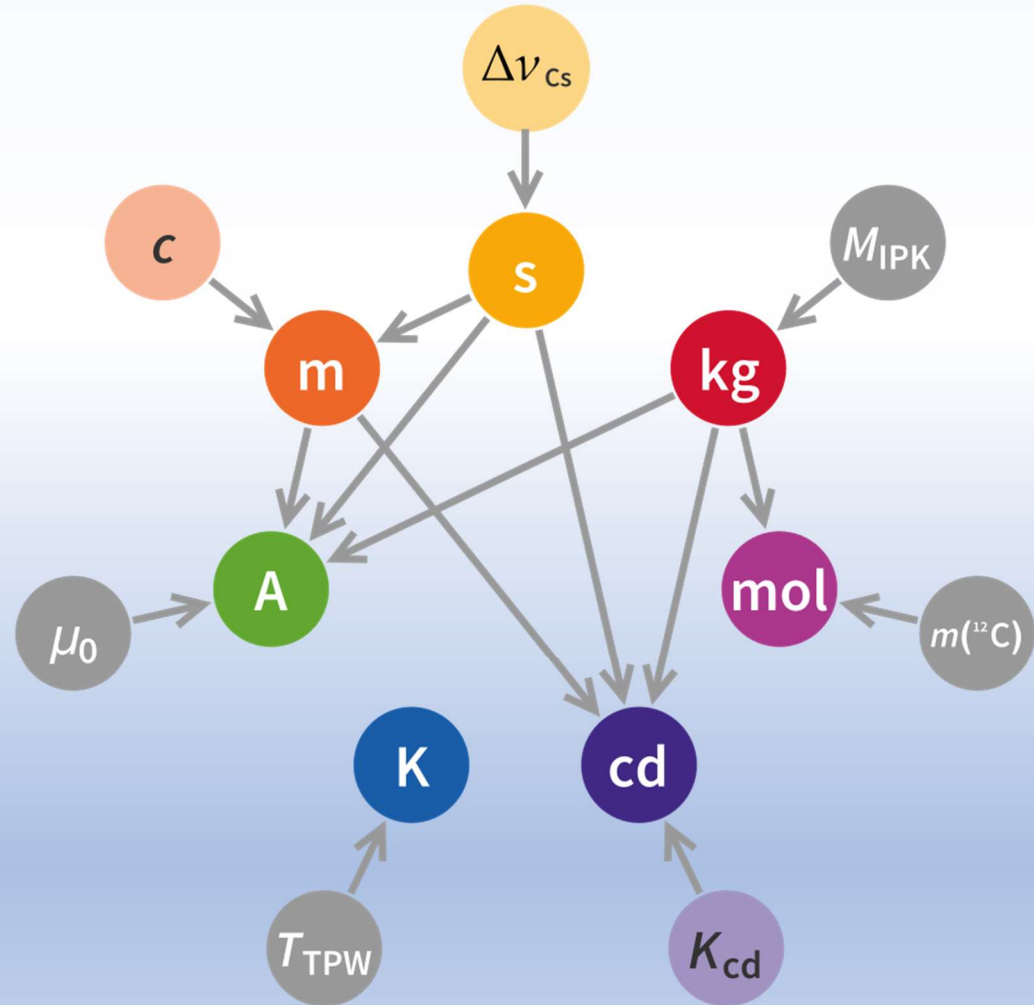
2019: revisione delle unità di base del SI

La ridefinizione del 2019 delle unità di base del SI è entrata in vigore il **20 maggio 2019**, 144° anniversario della Convenzione del metro.

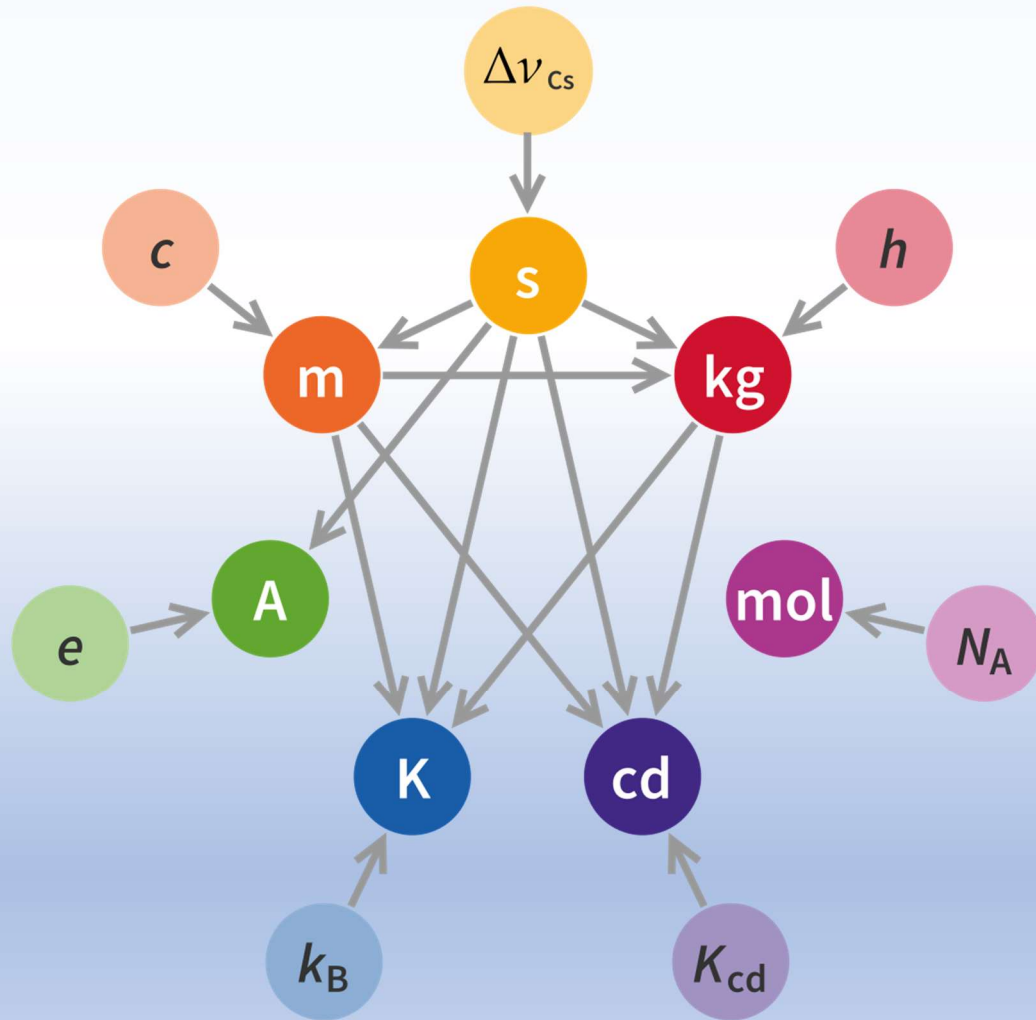
Nella revisione, quattro delle sette unità base SI - **chilogrammo**, **ampere**, **kelvin** e **mole** - sono state ridefinite fissando valori numerici esatti per la costante di Planck (**h**), la carica elettrica elementare (**e**), la costante di Boltzmann (**k**) e la costante Avogadro (**N_A**), rispettivamente.

Il **secondo**, il **metro** e la **candela** erano già definiti da costanti fisiche e sono stati soggetti solo a correzione alle loro definizioni.

Old SI



New SI

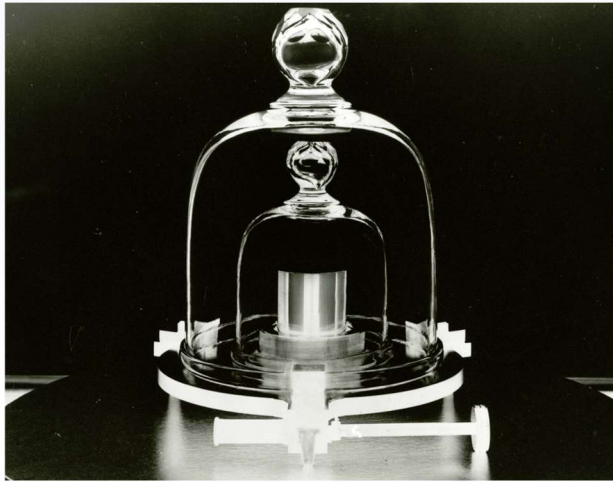


Il logo SI che mostra le sette unità di base SI e le sette costanti di definizione



La definizione del chilogrammo è cambiata radicalmente: **la definizione precedente definiva il chilogrammo come la massa del chilogrammo prototipo internazionale**, che è un artefatto piuttosto che una costante di natura. La nuova definizione lega il chilogrammo, tra l'altro, alla massa equivalente dell'energia di un fotone data la sua frequenza, attraverso la costante di Planck.

- **Definizione precedente:** il chilogrammo è l'unità di massa; è uguale alla massa del prototipo internazionale del chilogrammo (IPK).
- **Definizione del 2019:** il chilogrammo, simbolo kg, è l'unità di massa **SI**. Si definisce prendendo il valore numerico fissato della costante di Planck h pari a **$6,62607015 \times 10^{-34}$** quando espresso nell'**unità $J \cdot s$** , che è uguale a **$kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$** , dove il metro e il secondo sono definito in termini di c e $\Delta\nu_{Cs}$.



International Prototype of the Kilogram

IPK



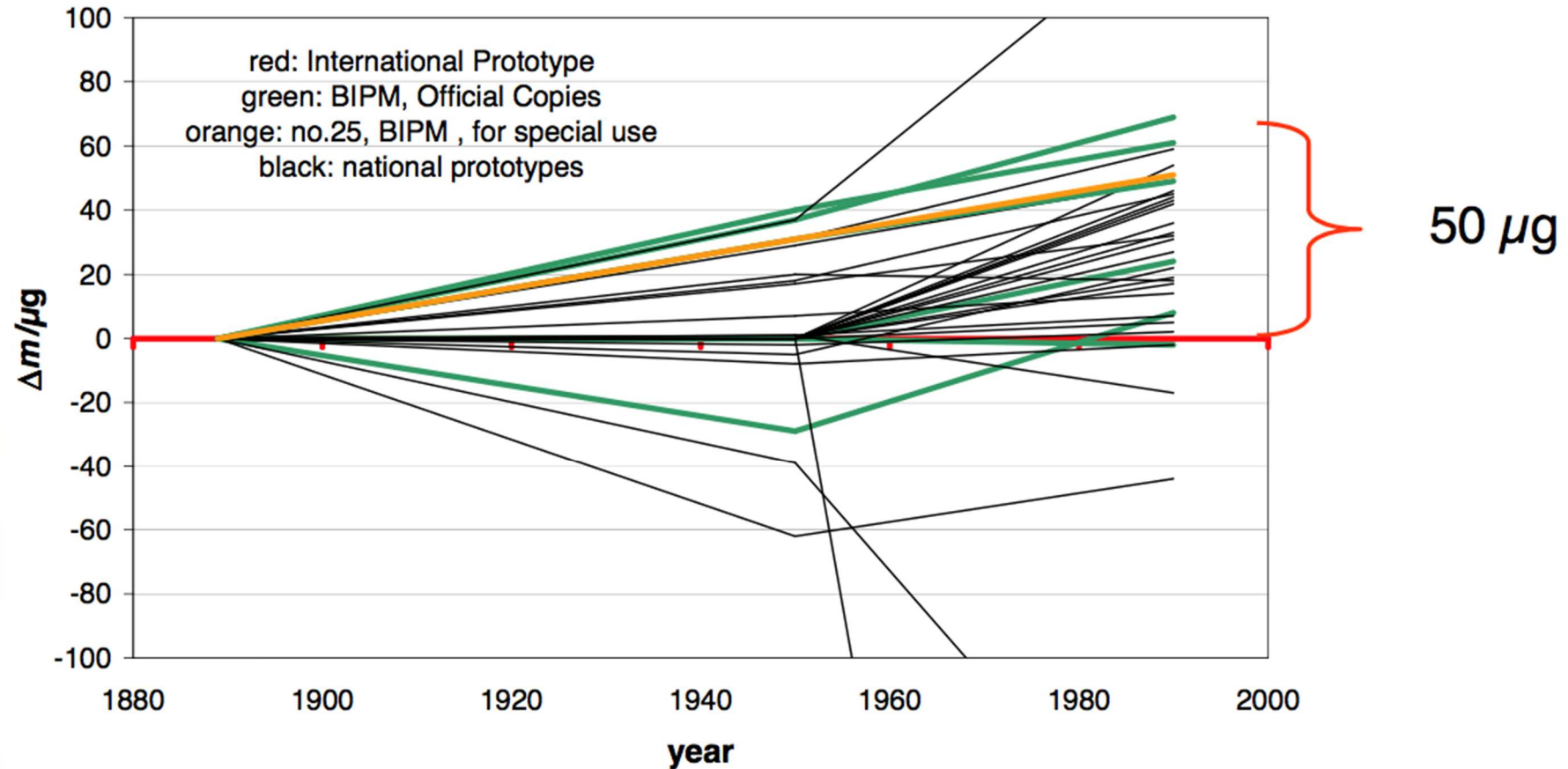
Le Grand K



Se si fosse definitivamente dimostrato che il valore dell'IPK fosse cambiato, una soluzione sarebbe stata quella di ridefinire semplicemente il chilogrammo come uguale alla massa dell'IPK più un valore di offset, analogamente a quanto precedentemente fatto con le sue repliche; ad esempio, "il chilogrammo è uguale alla massa dell'IPK + 50 parti per miliardo" (equivalente a $50 \mu\text{g}$).

La soluzione a lungo termine a questo problema, tuttavia, è stata quella di **liberare la dipendenza del sistema SI dall'IPK** sviluppando una realizzazione pratica del chilogrammo che può essere riprodotta in diversi laboratori seguendo una specifica scritta. Le unità di misura in una tale realizzazione pratica avrebbero le loro grandezze precisamente **definite ed espresse in termini di costanti fisiche fondamentali**. Mentre le parti principali del sistema SI sono ancora basate sul chilogrammo, il chilogrammo è ora a sua volta basato su costanti della natura invarianti e universali.

Valore delle masse dei prototipi 1889, 1950 and 1990



2019: nuova definizione del kilogrammo

È un fatto ben noto, che negli ultimi 100 anni le masse delle copie e degli altri prototipi erano in difetto rispetto alla massa dell'IPK: in totale di $\simeq 50 \mu\text{g}$ per 100 anni (relativamente 5×10^{-8}).

Questa era una motivazione pratica per cambiare il tipo di definizione del chilogrammo mediante esperimenti indipendenti utilizzando costanti fisiche fondamentali. Il principale motivo - probabilmente - per una revisione del SI era la preoccupazione della comunità metrologica **di standardizzare le definizioni delle unità SI utilizzando costanti fisiche stabili** e -molto probabilmente - invarianti che sono - teoricamente accessibili a tutta la comunità metrologica: **costanti fondamentali.**

Ad esempio, una ridefinizione, proposta in precedenza, equivalente a questa **definizione del 2019** è:

"Il chilogrammo è la massa di un corpo a riposo la cui energia equivalente è uguale all'energia di un insieme di fotoni le cui frequenze ammontano a $[1.356392489652 \times 10^{50}]$ Hz."

Il chilogrammo può essere espresso direttamente in termini delle costanti che lo definiscono:

$$1 \text{ kg} = \frac{(299\,792\,458)^2}{(6.626\,070\,15 \times 10^{-34})(9\,192\,631\,770)} \frac{h \Delta\nu_{\text{Cs}}}{c^2}.$$

$$E = m c^2$$

$$E = h \nu$$

$$m = \frac{h \nu}{c^2}$$

2019: ridefinizione della mole

La precedente definizione di mole **la legava al chilogrammo**. La definizione riveduta interrompe quel legame **trasformando la mole in un numero specifico di entità della sostanza in questione**.

- **Definizione precedente (1971):** la mole è la quantità di sostanza di un sistema che contiene tante entità elementari quanti sono gli atomi in **0,012 chilogrammi di carbonio-12**. Quando viene utilizzata la mole, le entità elementari devono essere specificate e possono essere atomi, molecole, ioni, elettroni, altre particelle o gruppi specifici di tali particelle.

2019: nuova definizione della mole

La mole, **simbolo mol**, è l'unità **SI** della quantità di sostanza. Una **mole** **contiene esattamente** $6.02214076 \times 10^{23}$ **entità** elementari. Questo numero è il valore numerico fissato della **costante Avogadro**, N_A , quando espressa nell'unità mol^{-1} e viene chiamato il numero Avogadro.

La **quantità di sostanza**, **simbolo n** , di un sistema è una **misura del numero di entità elementari specificate**. Un'entità elementare può essere un atomo, una molecola, uno ione, un elettrone, qualsiasi altra particella o un gruppo specificato di particelle.

Questa definizione implica la relazione esatta

$$N_A = 6.022\,140\,76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

La mole può essere espressa direttamente in termini delle costanti che la definiscono come:

$$1 \text{ mol} = \frac{6.022\,140\,76 \times 10^{23}}{N_A}$$

$$n(X) = \frac{N(X)}{N_A}$$

Una conseguenza di questo cambiamento è che l'attuale relazione definita tra la massa dell'atomo di ^{12}C , il dalton, il chilogrammo e il numero Avogadro non sarà più valida.

Uno dei seguenti deve cambiare:

- . la massa di un atomo di ^{12}C è esattamente di 12 dalton.**
- . Il numero di dalton in un grammo è esattamente il valore numerico della costante Avogadro: (cioè $1 \text{ g} / \text{u} = 1 \text{ mol} \cdot N_{\text{A}}$).**

$$1 \text{ g} = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ u}$$

La formulazione della nona brochure **SI** implica che la prima affermazione rimanga valida, il che significa **che la seconda non è più vera**.

La **costante di massa molare**, pur rimanendo con grande precisione **1 g/mol**, non è più esattamente uguale a quella:

"la massa molare del carbonio-12, $M(^{12}\text{C})$ è uguale a $0,012 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ con un'incertezza standard relativa pari a $4,5 \times 10^{-10}$. Quindi non più esattamente uguale a $0,012 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ e in futuro il suo valore sarà determinato sperimentalmente».

$$M(^{12}\text{C}) = A_r(^{12}\text{C}) M_u$$



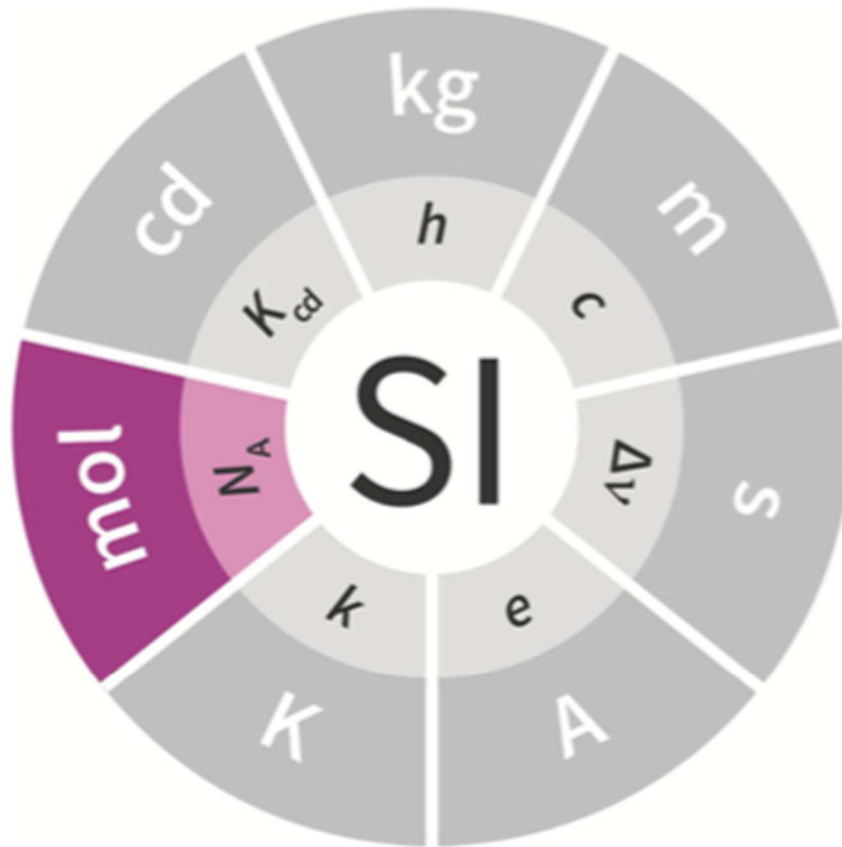
Esatta nel vecchio SI

$$M(^{12}\text{C}) = N_A m(^{12}\text{C})$$



Esatta nel nuovo SI

la mole nel Nuovo SI



In definitiva, definizioni di questo tipo consentono di realizzare unità in qualsiasi luogo e in qualsiasi momento. Pertanto, da più di 30 anni si è tentato di definire il chilogrammo tramite una **costante atomica** o una **costante fondamentale della fisica**.

Due vie molto avanzate sperimentali hanno dominato la ricerca di una versione riveduta definizione del chilogrammo:

- **esperimento watt-balance** (oggi riferito come **Kibble-balance**) usando una bobina mobile per la determinazione della **costante di Planck h** ;
- **metodo XRCD** (indicato anche come la **via del silicio** o **esperimento Avogadro**) contando gli atomi in un cristallo di silicio, ottenendo la **costante Avogadro N_A** .

Avogadro-Project

L'Avogadro-Project mette a punto esperimenti per contare gli atomi nel silicio con una composizione isotopica naturale.

Con il metodo XRCD **X-ray Crystal Density**, sono misurati

- ✓ il parametro reticolare **a** del silicio monocristallino
- ✓ il volume della sfera di silicio utilizzata con una massa di $\simeq 1$ kg
- ✓ massa molare del silicio,
- ✓ densità e massa della sfera,
- ✓ proprietà di superficie
- ✓ impurezze del cristallo (impurezze chimiche e vacanze).

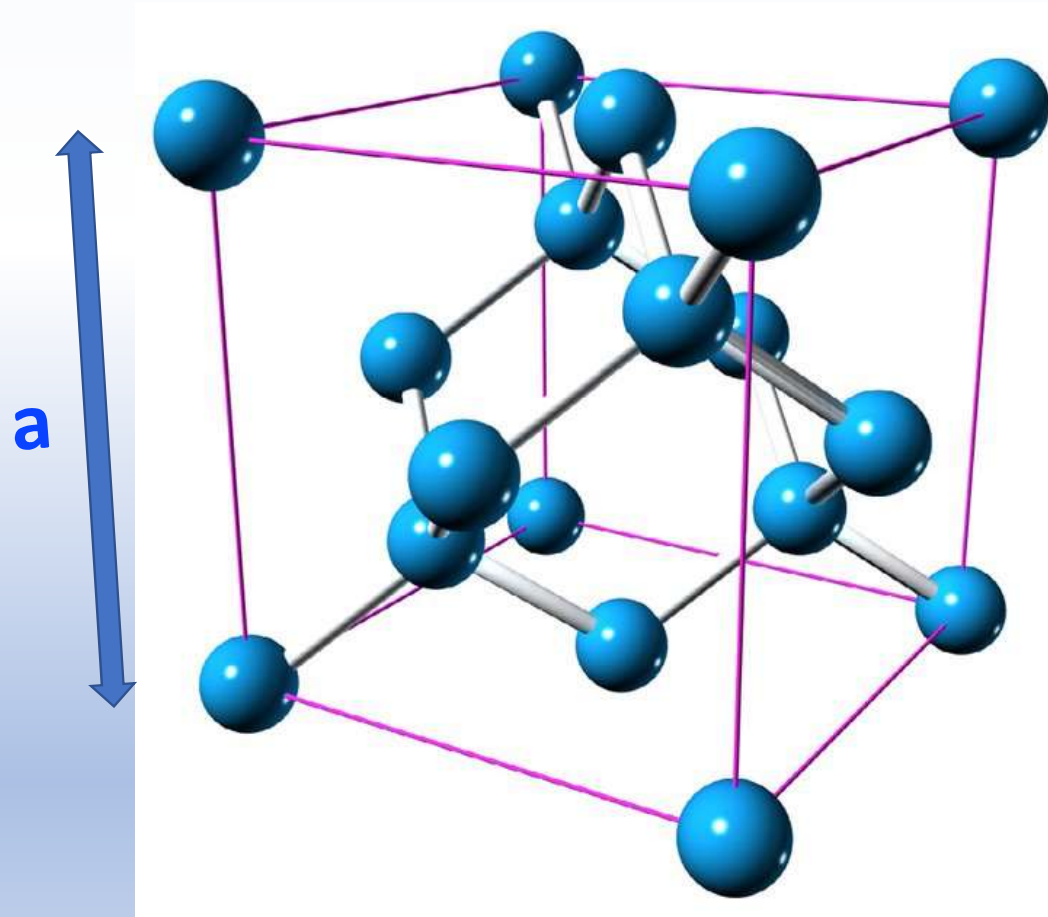
Sfere di silicio



Silicio e suoi isotopi



Cella unitaria del cristallo cubico (a facce centrate) di silicio, con lunghezze degli spigoli pari al **parametro reticolare a.**



metodo XRCD

$$n(X) = \frac{N(X)}{N_A}$$

$$n(X) = \frac{m(X)}{A_r(X) M_u} = \frac{m(X)}{M(X)}$$

$$N(X) = \frac{8 V}{a^3} = n(X) \cdot N_A$$

V indica il volume della sfera macroscopica, **8** il numero di atomi nella cella unitaria del silicio, **a** la lunghezza dello spigolo, noto anche come parametro reticolare.

$$N_A = \frac{8 V}{a^3} \frac{M(X)}{m(X)} = \frac{8}{a^3} \frac{M(X)}{\rho} = \frac{N(X)}{n(X)}$$

Nell'equazione sono riassunte le **principali grandezze da determinare col metodo XRCD**: il volume **V** della sfera macroscopica (determinato tramite un **interferometro a sfera ottica**), il parametro reticolare **a** della cella unitaria (**determinato con un interferometro a raggi X**), la massa molare **M** (determinata con la **spettrometria di massa**), la massa **m** della sfera macroscopica di silicio (**misurata con una bilancia**), o al posto di **m** e **V**, la densità **ρ** della sfera.

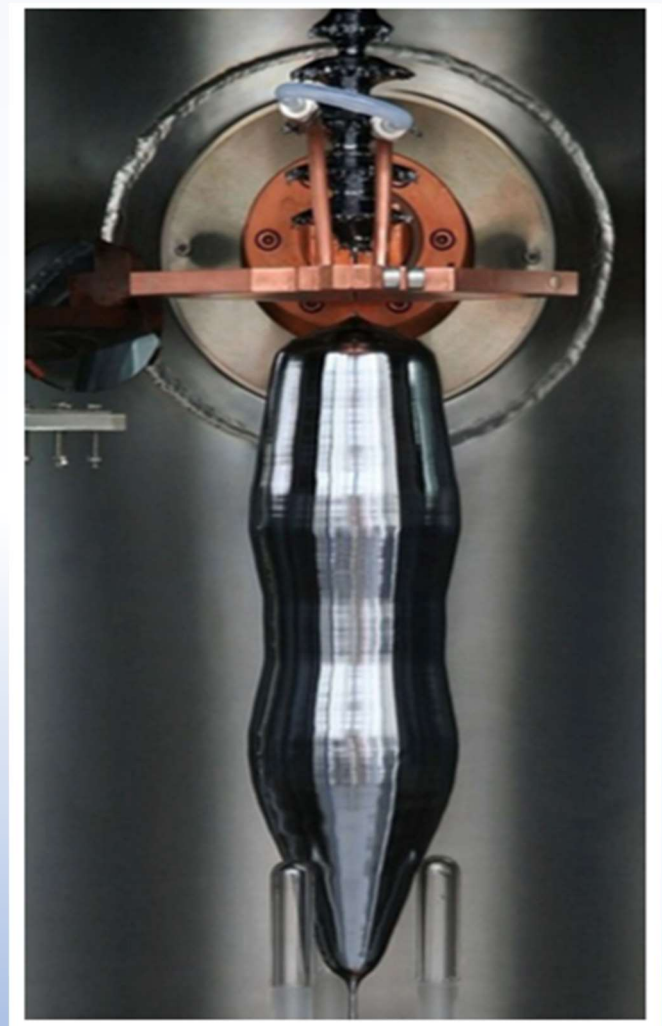
Nel 2003, N_A è stata determinata con un'incertezza associata di $u_{\text{rel}}(N_A) = 3,4 \times 10^{-7}$ che è circa un ordine di grandezza troppo grande per essere applicabile a una definizione riveduta del chilogrammo e della mole.

A quel tempo, la grandezza che limitava un'ulteriore riduzione dell'incertezza e fungeva da "collo di bottiglia" di quel progetto era la **massa molare M** - o la **composizione isotopica del materiale di silicio naturale** con $u_{\text{rel}}(M) = 2,6 \times 10^{-7}$.

Il contributo di $u_{\text{rel}}(M)$ all'incertezza associata a N_A era intorno al 60% rispetto alle altre grandezze.

Per superare questo problema, nacque l'idea di produrre cristalli di silicio con una frazione di quantità di sostanza dell'isotopo ^{28}Si , $x(^{28}\text{Si})$ pari a quasi il 100% **mediante arricchimento isotopico**. Negli anni seguenti, fu stabilito l'**International Avogadro Coordination (IAC)**, che mirava alla riduzione dell'incertezza associata con N_A **con la produzione di un cristallo singolo di silicio altamente arricchito in ^{28}Si** . Questo cristallo dovrebbe essere di dimensioni e massa sufficienti per produrre sfere con una massa di 1 kg, adeguate a essere utilizzate per **l'esperimento XRCD**.

Nel **2008**, iniziarono le prime misurazioni con un nuovo cristallo di silicio chiamato "**AVO28**" altamente arricchito in ^{28}Si con $x(^{28}\text{Si}) > 0,999957 \text{ mol mol}^{-1}$. Allo stesso tempo, un nuovo metodo per la determinazione della massa molare di questo materiale con incertezza ridotta era stata sviluppata da Rienitz et al. Questo ha spianato la strada alla IAC per **determinare finalmente N_A con $u_{\text{rel}}(N_A) < 2 \times 10^{-8}$** , un prerequisito per la revisione programmata di SI. Allo stato attuale, l'incertezza associata alla massa molare del silicio arricchito contribuisce per meno del 6% alla incertezza globale di N_A .



Primo cristallo singolo ("**AVO28**") consistente di silicio altamente arricchito in ^{28}Si con una massa di $\approx 5 \text{ kg}$

Realizzazione della mole

$$n(^{28}\text{Si}) = \frac{8 V}{a^3} \cdot \frac{1}{N_A}$$

Rispondendo all'annuncio della nuova definizione di mole, il professor **Peter W. Atkins**, presidente fondatore della commissione IUPAC per la didattica chimica, ha commentato: ***"Sono sempre stato perplesso dall'opinione diffusa che la mole sia un argomento difficile: a me è sempre sembrato che molti docenti dicano ai loro studenti che si tratti di un concetto sofisticato, e gli studenti poi si chiedano di cosa si tratti, sospettando di averlo frainteso o di non aver apprezzato la sua sottigliezza. La nuova definizione va al nocciolo del significato di 1 mole, ed è quindi da accogliere con favore. Sebbene ci siano sottigliezze nella sua determinazione, non ci possono più essere scuse per fraintendere la sua definizione"***.



Grazie per l'attenzione

Bibliografia

- 1) ***A new definition for the mole based on the Avogadro constant: a journey from physics to chemistry;***
Martin J.T. Milton *Phil Trans. R. Soc. (A)* **2011**, 369, 3993-4003
- 2) **The Avogadro Constant for the Definition and Realization of the Mole;**
B. Güttler, O. Rienitz and A. Pramann, *Ann. Phys. (Berlin)* **2019**, 531, 1800292
- 3) **Quantity Calculus for Chemist**
Martin J. ten Hoor, *Chemistry in Action* n. 57, **1999**.
- 4) **What is a Kilogram in the revised Internationale System of Units (SI) ?**
Richard S. Davies, *J. Chem. Educ.* 2015, 92, 1604-1609.