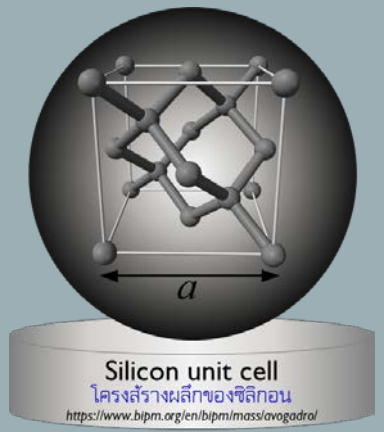
MOLE (โมล)

ฝ่ายมาตรวิทยาเคมีและชีวภาพ สถาบันมาตรวิทยาแห่งชาติ



เนื้อหา

- นิยามของโมลและข้อดีของการเปลี่ยนแปลงนิยาม
- ความสามารถทางการวัดที่เกี่ยวข้องในปัจจุบัน
- ผลกระทบที่อาจเกิดขึ้นอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงนิยาม
  - ความสามารถสอบกลับได้ทางมาตรวิทยาและบริการสอบเทียบของสถาบัน
  - การพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
  - การดำเนินชีวิตของประชาชน
  - แนวทางที่สถาบันควรปรับตัวและเตรียมการรองรับ

STOICHIOMETRY (ปริมาณสารสัมพันธ์)

ปริมาณสารสัมพันธ์ ใช้ในการหาปริมาณของสารตั้งต้นและผลผลิตที่ใช้และได้จากปฏิกิริยา โดยเป็นการอธิบายในเชิงปริมาณที่ต้องใช้ในปฏิกิริยาเคมีหนึ่งๆ

$$2H_2(g) + 1O_2(g) \rightarrow 2H_2O\ (g)$$

ก๊าซไฮโดรเจนสองโมล ทำปฏิกิริยาพอดีกับ ก๊าซออกซิเจนหนึ่งโมล ได้น้ำในสถานะก๊าซสองโมล

$$\text{โมล} = \frac{\text{มวล (g)}}{\text{มวลอะตอมหรือมวลโมเลกุล}} = \frac{\text{ปริมาตร } (dm^3) \text{ ที่ STP}}{22.4} = \frac{\text{จำนวนอนุภาค}}{6.02 * 10^{23}}$$

ธาตุใดๆ ที่มีปริมาณ 6.02×10^{23} อะตอมหรือ 1 โมล จะมีมวลเป็นกรัมเท่ากับมวลอะตอมของธาตุนั้นๆ เช่น แมกนีเซียมมีมวลอะตอมเท่ากับ 24.3

ดังนั้นแมกนีเซียม 1 โมลหรือ 6.02×10^{23} อะตอมจะมีมวล 24.3

ความเป็นมา

ความเป็นมาของหน่วยโมล

2351
- **John Dalton** จอห์น ดาลตัน
- เสนอนิยามของมวลอะตอมแต่ไม่มีหลักฐานการทดลอง

2354
- **Amedeo Avogadro** อาเมดีโอ อาโวกาโดร
- เกิดสมมุติฐานจำนวนโมเลกุลทุกก๊าซจะเท่ากันที่ปริมาตร อุณหภูมิ และความดันเดียวกัน

2401
- **Stanislao Cannizzaro**
- ตีพิมพ์เกี่ยวกับความสัมพันธ์ของสูตรเคมีกับน้ำหนักอะตอม

2436
- **Wilhelm Ostwald**
- กำหนดนิยามของ "โมล" โดยอ้างอิงไปที่น้ำหนักในหน่วยกรัม

2452
- **Perrin and Einstein**
- มีการทดลองเพื่อยืนยันและอธิบายทฤษฎีเกี่ยวกับอะตอม และมีการนิยามเลขอาโวกาโดรขึ้น

2455
- **Friedrich von Laue and Knipping**
- แนวคิดเรื่อง "โมล" ใช้เป็นหน่วยวัดทางเคมี และ/หรือ หน่วยที่เกี่ยวข้องกับจำนวนอนุภาค

2462
- **International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC**
- ก่อตั้ง IUPAC

2514
- **14th General Conference on Weights and Measures**
- SI กำหนดให้ "โมล" เป็นหน่วยพื้นฐาน

2536
- **Consultative Committee for Amount of Substance, CCQM**
- ก่อตั้ง CCQM

2562
- กำหนดนิยามใหม่ของ "โมล"

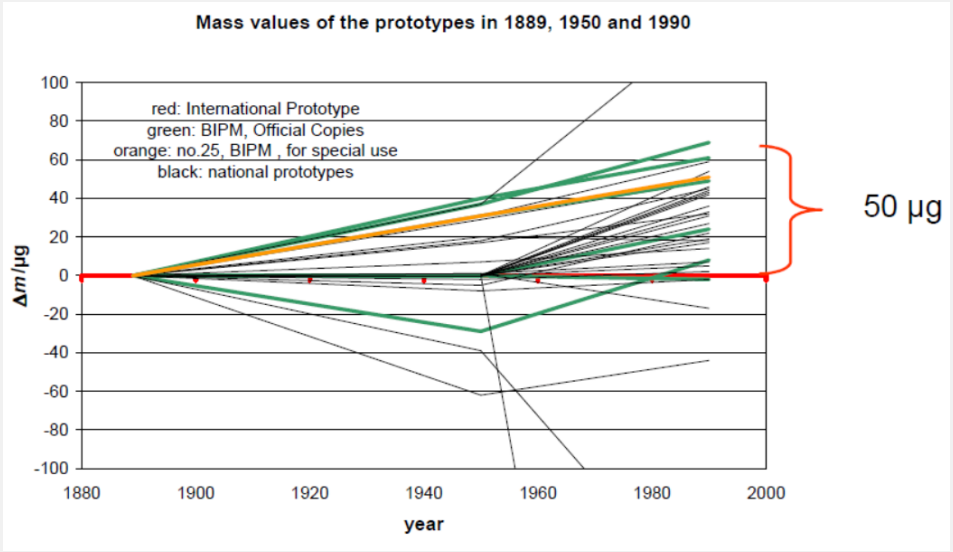
ทำไมต้องกำหนดนิยามใหม่?

นิยามเดิม

"The amount of substance of a system which contains as many elementary entities as there are atoms in 0.012 kilogram of carbon-12." ⇨ **dependent on the artefact definition of the kilogram**

.. ปัญหาจากต้นแบบกิโลกรัม ..

ต้นแบบกิโลกรัม



New SI นิยามใหม่

One mole contains exactly 6.022 140 76 × 10^{23} specified elementary entities. This number is the fixed numerical value of the Avogadro constant, N_A, when expressed in the unit mol^{-1} and is called the Avogadro number.

1 โมล เลขอาโวกาโดร

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

อะตอม โมเลกุล อนุภาค หรือไอออน

ข้อดี

- ไม่ขึ้นกับต้นแบบกิโลกรัม

การได้มาซึ่งนิยามใหม่: SILICON SPHERE

Silicon sphere

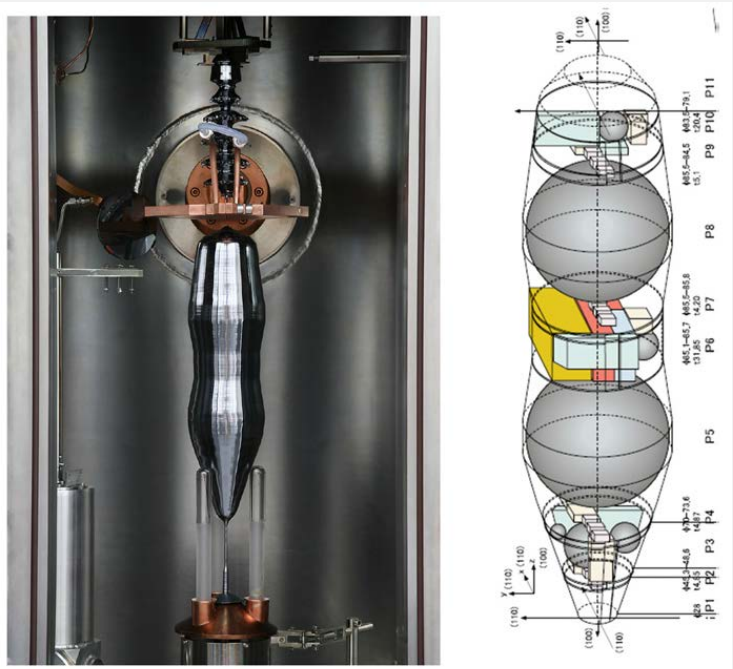


Figure 1. The float-zone ^{28}Si crystal and its cutting plan. To determine density, two spheres (AVO28-S5 and AVO28-S8) were manufactured from the two bulges. To determine the lattice parameter, an x-ray interferometer was cut from the material between the two spheres (yellow part of the cutting plan). The enrichment is higher than 0.999 95.

ทำไม Silicon (Si) sphere ?

- โครงสร้างผลึกซิลิกอนมีความสมบูรณ์แบบ (สมมาตร (อะตอมเรียงตัวในผลึกแบบลูกบาศก์), ไม่ยืดหยุ่น, ไม่ซับซ้อน, สามารถวัด/หาขนาดของผลึกได้อย่างแม่นยำ)
- ด้วยเทคโนโลยีปัจจุบันพบว่าซิลิกอนเป็นธาตุที่สามารถทำให้มีความบริสุทธิ์ได้สูง (highly enriched ^{28}Si)
- ผลึกซิลิกอนที่ผลิตขึ้นมีความใกล้เคียงกันมาก (reproducible)
- สมการหรือค่าคงที่ของอาโวกาโดรที่ได้จาก Si sphere นี้สามารถใช้แทนการอ้างอิงไปที่ต้นแบบ ผลึกซิลิกอนเป็นหลักฐานชิ้นสำคัญว่าค่าคงที่ของอาโวกาโดรนั้นถูกต้อง

Andreas, B., Azuma, Y., Bartl, G., Becker, P., Bettin, H., Borys, M., … Zakel, S..Metrologia, 48(2), S1–S13, 2011 doi:10.1088/0026-1394/48/2/s01

ACQUISITION REDEFINED:
..COUNTING ATOMS IN A "PERFECT" Si-CRYSTAL

การได้มาซึ่งนิยามใหม่ คือการนับจำนวนอะตอมในผลึกสมบูรณ์ของซิลิกอน

Silicon unit cell

https://www.bipm.org/en/bipm/mass/avogadro/

$$N_{\text{จำนวนอะตอม}} = ?$$

$$N_{\text{จำนวนอะตอม}} = \frac{V_{sphere}}{V_{atom}}$$

$$n_{\text{จำนวนโมล}} = \frac{N_{\text{จำนวนอะตอม}}}{N_{A\ \text{เลขอาโวกาโดร}}} = \frac{m_{\text{มวล ของ } sphere}}{M_{\text{มวลของ } atom}}$$

$$N = \frac{m \cdot N_A}{M}$$

$$\frac{m \cdot N_A}{M} = \frac{V_{sphere}}{V_{atom}}$$

$$N_A = \frac{V_{sphere}}{\left(\frac{a^3}{8}\right)} \cdot \frac{M}{m}$$

$$N_A = \frac{8 \cdot M \cdot V_{sphere}}{m \cdot a^3}$$

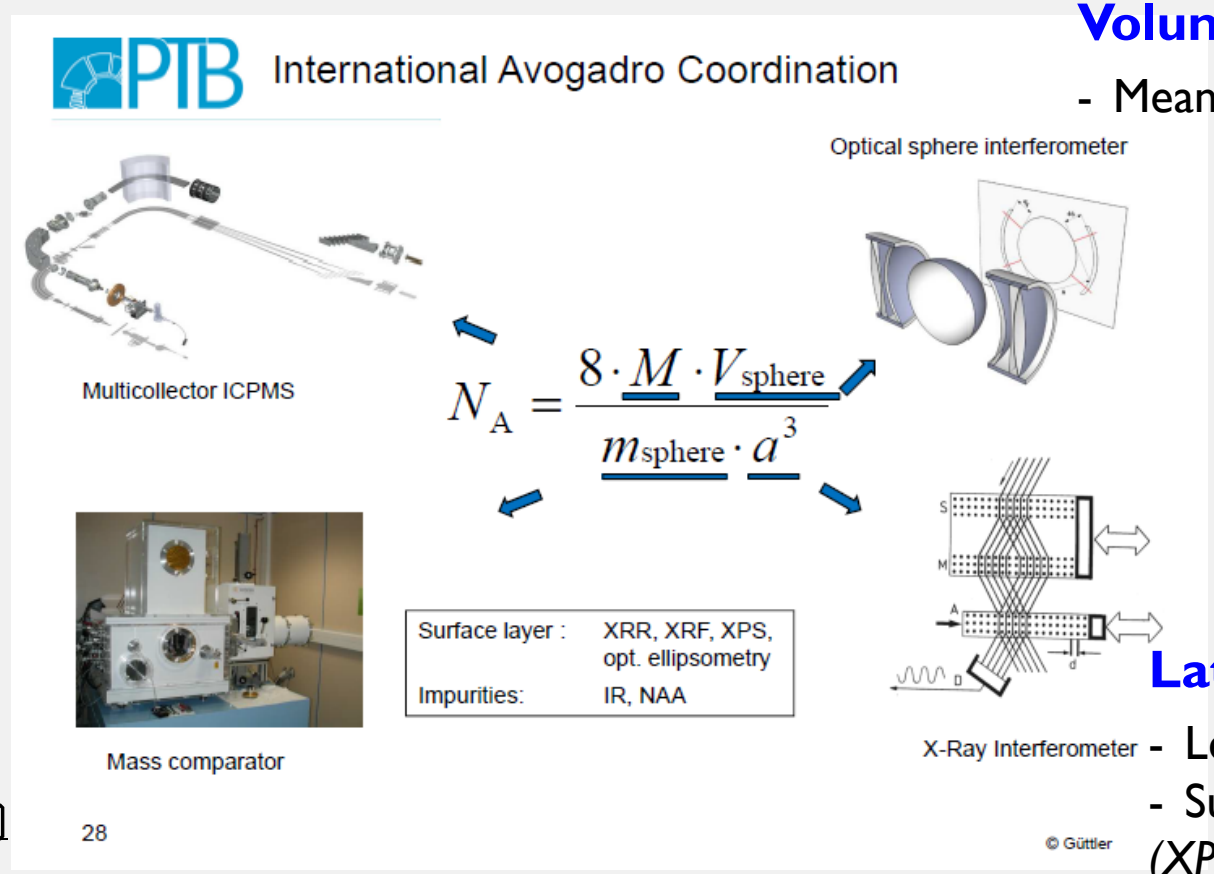
เราจะนับจำนวนอะตอมได้อย่างไร?

Molar Mass [มวลต่อโมล]

- Isotope composition *(IDMS, NAA)* (^{28}Si, ^{29}Si, ^{30}Si)

Mass [มวลของ sphere]

- Mass *(vacuum mass comparator)*



Volume of Sphere [ปริมาตรของ sphere]

- Mean diameter *(Optical interferometers)*

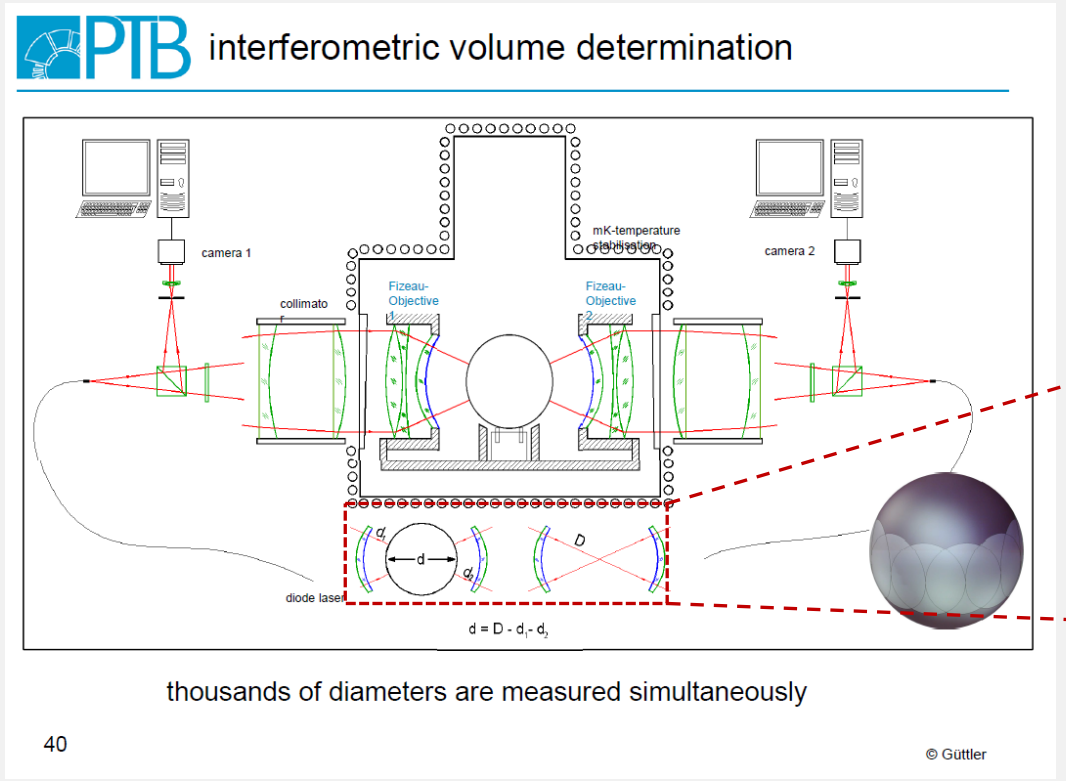
Lattice parameter [แลตติซพารามิเตอร์]

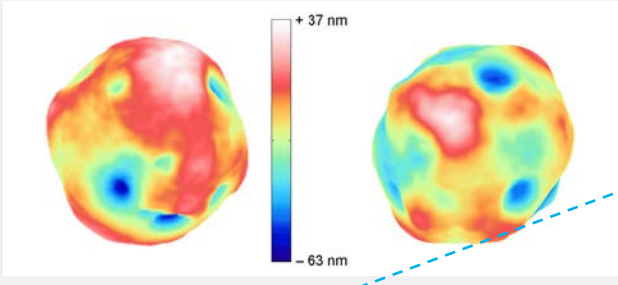
- Length of a unit cell *(XRCD)*
- Surface layers and point defects *(XPS, XRF, XRR, SE)*
- Impurity on the surface (O, C, H) *(FTIR)*

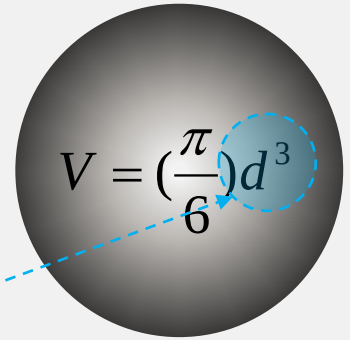
1ST FACTOR: VOLUME OF SPHERE

$$N_A = \frac{V_{sphere}}{(\frac{a^3}{8})} \cdot \frac{M}{m_{sphere}}$$

X-Ray Interferometer was used to determine the diameter of silicon sphere.

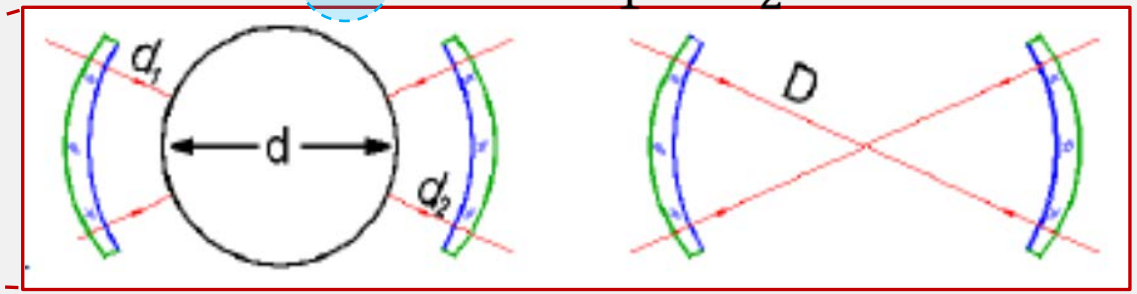




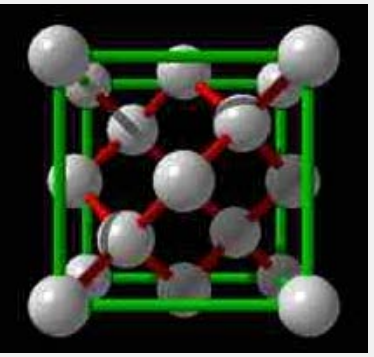


The sphere diameter

$$d = D - d_1 - d_2$$



Sphere no.	d (μm)	V_{sphere}(cm³)
AVO28-S5	93 722.9720(9)	431.059 061(13)
AVO28-S8	93 722.2509(7)	431.049 111(10)



2ND FACTOR: LATTICE PARAMETER

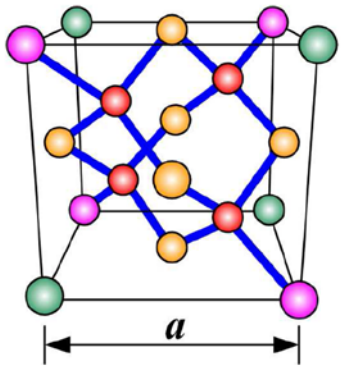
$$N_A = \frac{V_{sphere}}{(\frac{a^3}{8})} \cdot \frac{M}{m_{sphere}}$$

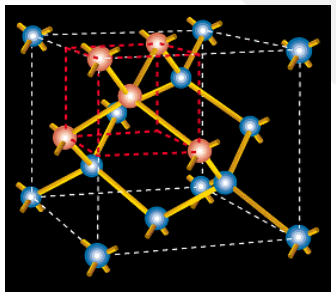
•X-Ray Interferometer was used to determine the lattice-plane spacing of silicon crystals.

•จำนวนอะตอมใน unit cell:

- 4 atoms completely inside cell
- Each of the 8 atoms on corners are shared among cells → count as 1 atom inside cell
- Each of the 6 atoms on the faces are shared among 2 cells → count as 3 atoms inside cell

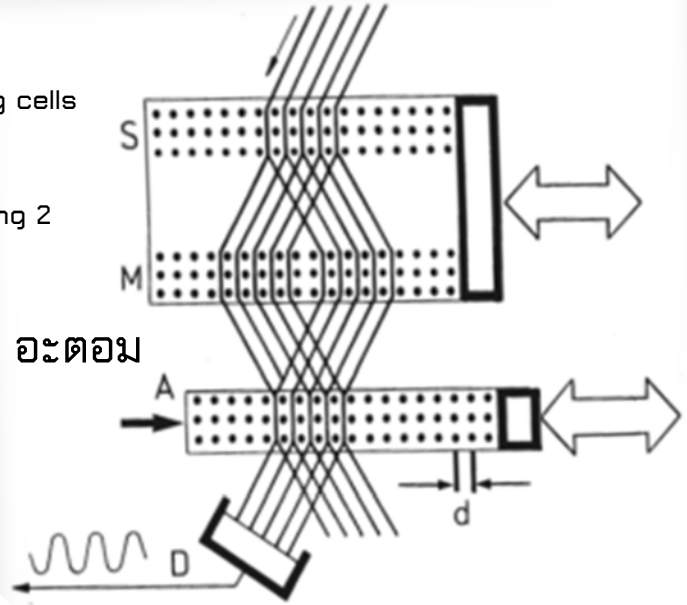
⇒ 1 หน่วยเซลล์ มีอะตอม = 4+1+3 = 8 อะตอม

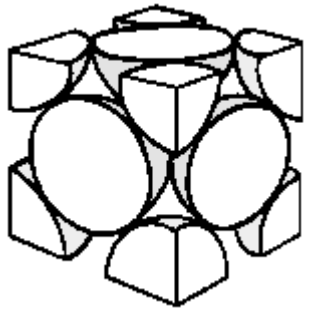




L. Shi-Song, Z. Zhong-Hua, Z.Wei, L. Zheng-Kun, H. Song-Ling,Chinese Physics B · September 2014

The lattice structure of the ^{28}Si crystal. 18 ^{28}Si atoms are shown in the structure: 4 atoms (red) are inside the cube; 6 atoms (yellow) are at the centres of 6 surfaces; the other 8 atoms (pink and green) are at vertices of the cube. The average number of atoms in each lattice $N = 4 + 6/2 + 8/8 = 8$.





The distance of lattice planes

$$a(sphere) = a(XINT)(1 + \sum \beta_i C_i)$$

Atomic distance

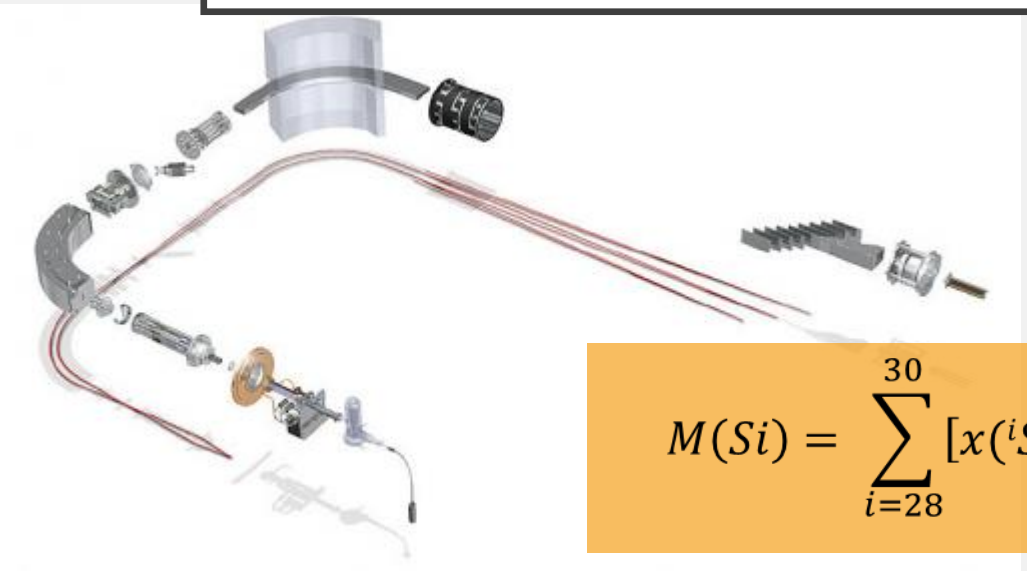
- contaminants and vacancies
- accuracy in picometer
- rotational in nano radian resolution
- temperature and pressure (20 ◦C in the International Temperature scale of 1990 (ITS-90) and 0 Pa)

Surface layers and point defects *(XPS, XRF, XRR, SE)*

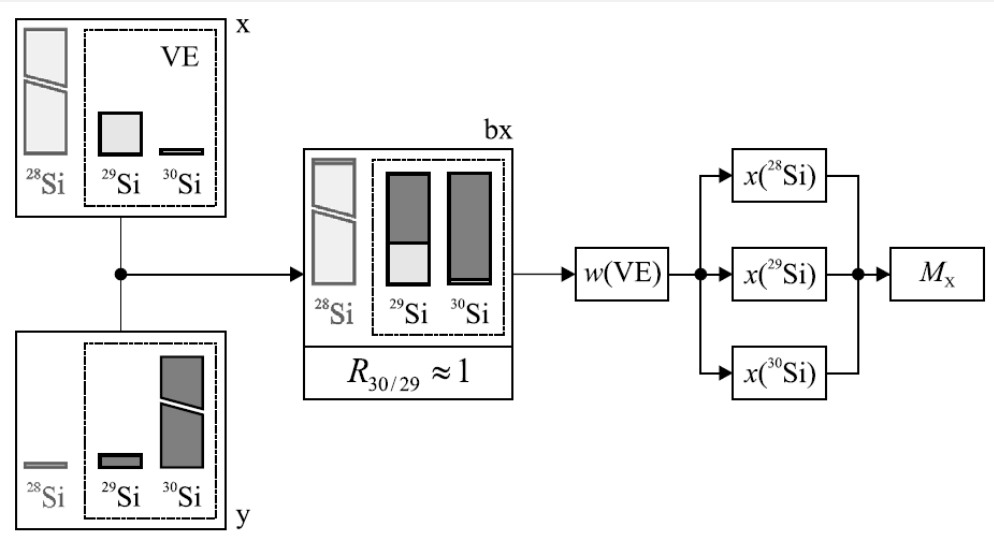
Impurity on the surface (O, C, H) *(FTIR)*

3RD FACTOR: MOLAR MASS

$$N_A = \frac{V_{sphere}}{(\frac{a^3}{8})} \cdot \frac{M}{m_{sphere}}$$



$$M(Si) = \sum_{i=28}^{30} [x(^iSi) \cdot M(^iSi)]$$



- Novel concept
- Isotope Dilution Mass Spectrometry (IDMS) technique was modified and applied to determine the isotopic composition and finally the molar mass.
- Highly enriched of the ^{30}Si was used as spike. It was enrich in the highly enriched ^{28}Si as "Avogadro silicon".
- Ratio $^{30}Si/^{29}Si$ was measured.
- MC-ICP-MS was employed

^{28}Si

^{29}Si

^{30}Si

M(Si) = 27.976 970 22 (23) g/mol

A shard of silicon looks like metal but is actually metalloid.
Credit: J. Stoughton/NIST

4TH FACTOR: MASS OF SPHERE

$$N_A = \frac{V_{sphere}}{(\frac{a^3}{8})} \cdot \frac{M}{m_{sphere}}$$

Mass of the spheres were determined by BIPM, PTB and NMIJ and traceable to IPK through NPK of each country.

$$m_{core} = m_{tot} - m_{oxide} - m_{def} - m_{sorpt}$$

m_{core} = *mass of the core of the sphere*
m_{tot} = *total mass of sphere*
m_{oxide} = *mass of silicon oxide* ⇨ *determined via density of the* SiO_2
m_{def} = *mass of point defects* ⇨ *calculated on the basis of the contaminant and vacancy concentrations*
m_{sorpt} = *mass of other contaminants and water sorption* ⇨ characterized the thickness and chemical composition of the surface layer

VALUES AND UNCERTAINTY OF THE N_A DETERMINATION

Uncertainty of the N_a determination for AVO28-S5 sphere

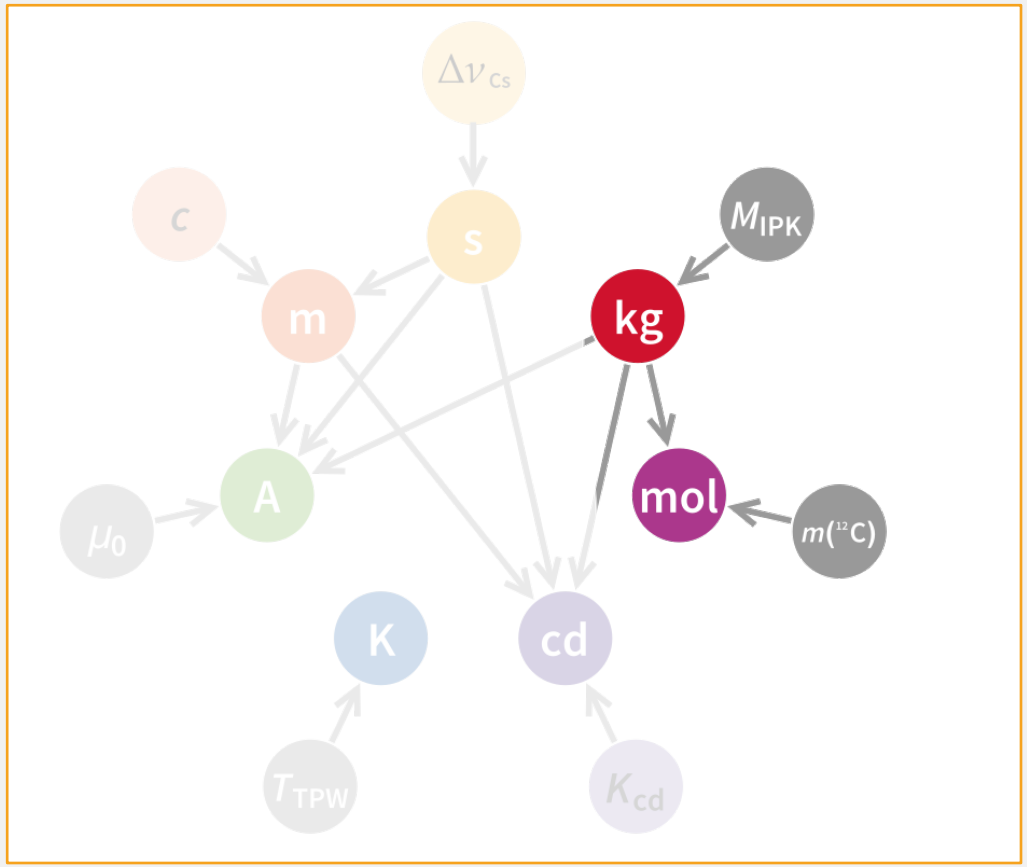
Quantity	**$u_r/10^{-9}$**	**%**
Molar mass	5	6
Lattice parameter	5	6
Surface characterization	10	23
Sphere volume	16	59
Sphere mass	4	4
Point defects	3	2
Total	21	100

Values of the Avogadro constant based upon the enriched SI sphere

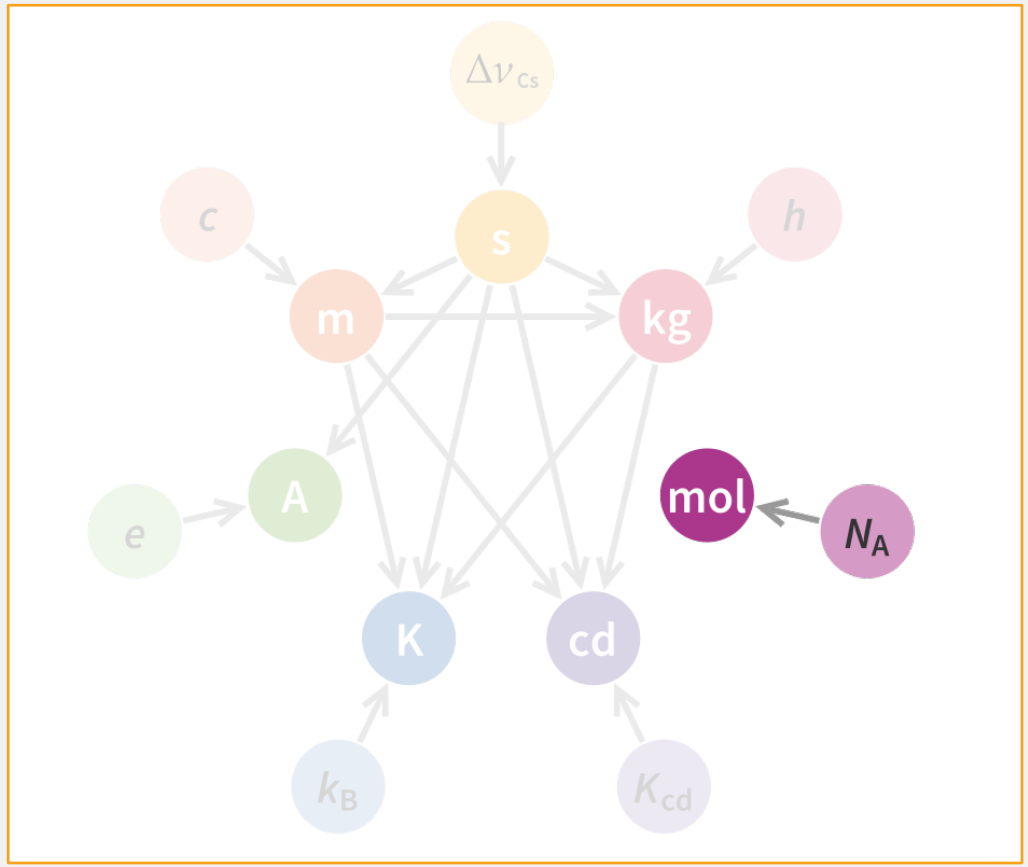
Sphere	**$N_A/10^{23}$ mol^{-1}**	**$u_r/10^{-9}$**
AVO28-S5	6.022 140 72(13)	21
AVO28-S8	6.022 140 80(14)	23
Mean value	6.022 140 76(12)	20

MOLE: DEFINITIONS

Old SI



New SI



CONCLUSION

- ✓ Measurement capability and testing
- Impact of the re-definition
  - Metrological traceability
  - Science and technology development
  - Conducting of life

insignificant impact

- การรายงานผลการวัดทางเคมีจะอยู่ในรูปของสัดส่วนโดยมวล (mg/kg), ความเข้มข้น (mg/l) จะใช้เลขอาโวกาโดรเพื่อแปลงปริมาณสารให้อยู่ในหน่วยของโมลเท่านั้น
- เลขอาโวกาโดรเปลี่ยนไปจากเดิมเพียงเล็กน้อย ทำให้แทบไม่ส่งผลต่อการรายงานผลการวัดของห้องปฏิบัติการวิเคราะห์ทดสอบ

แนวทางที่สถาบันควรปรับตัวและเตรียมการรองรับ

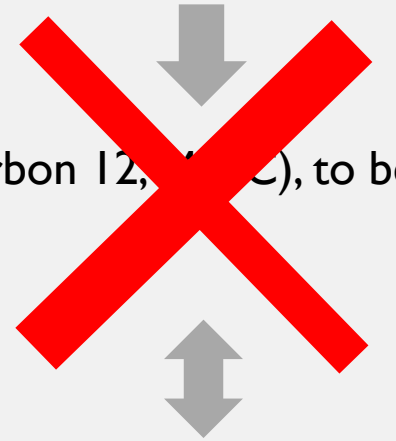
➢ **ทำความเข้าใจกับประชาชน**

→การสอนและงานเชิงทฤษฎีต้องปรับเปลี่ยนให้มีความเป็นปัจจุบัน

MOLE: METROLOGICAL TRACEABILITY

Old SI

Amount of substance



molar mass of carbon 12, $M(^{12}C)$, to be exactly 0.012 kg/mol

Avogadro constant, N_A ($6.022\ 140\ 857 \times 10^{23}$)

New SI

Amount of substance

Avogadro constant, N_A ($6.022\ 140\ 76 \times 10^{23}$)

THANK YOU FOR YOUR ATTENTION

ฝ่ายมาตรวิทยาเคมีและชีวภาพ

2019