**THỂ HIỆN THỰC TẾ ĐỊNH NGHĨA MOL TRONG HỆ ĐƠN VỊ QUỐC TẾ**

**1. Mở đầu**

Tài liệu này do Ban tư vấn về lượng chất – Đo lường trong hóa học và sinh học (CCQM) thuộc Ủy ban Cân Đo Quốc tế (CIPM) chuẩn bị. Tài liệu trình bày việc thể thể hiện trong thực tế định nghĩa của đơn vị cơ bản SI mol, ký hiệu là mol, như thế nào.

Thuật ngữ “*thể hiện đơn vị*” – “*to realize a unit*” – thường được hiểu là sự thiết lập giá trị và độ không đảm bảo kèm theo của một đại lượng cùng loại như đơn vị phù hợp với định nghĩa của đơn vị. Định nghĩa hiện hành của mol không bao hàm bất cứ một thực nghiệm riêng biệt nào để thể hiện nó trong thực tế. Mọi phương pháp có khả năng thu được một giá trị lượng chất có thể liên kết tới tập hợp bảy hằng số quy chiếu, về nguyên tắc, đều có thể sử dụng. Vì vậy, danh sách các phương pháp được đưa ra không có nghĩa là một danh sách toàn bộ tất cả các phương pháp có thể có, mà đúng hơn là danh sách các phương pháp dễ áp dụng nhất và/hoặc để cung cấp những độ không đảm bảo nhỏ nhất và những phương pháp này được Ban tư vấn công nhận là những phương pháp đầu.

*Phương pháp đầu* (*a primary method*) là phương pháp có các thuộc tính đo lường cao nhất; đối với những phương pháp này, một công bố đầy đủ về độ không đảm bảo có thể được viết ra theo các đơn vị SI và không đòi hỏi một chuẩn quy chiếu của cùng đại lượng.

**2. Định nghĩa của mol**

Định nghĩa của mol, đơn vị cơ bản SI của lượng chất, như sau :

***“Mol, ký hiệu mol, là đơn vị SI của lượng chất*. *Một mol bao gồm chính xác 6,022 141 29 x 1023 thực thể nguyên tố. Số này là trị số cố định của hằng số Avogrado, NA, khi thể hiện theo đơn vị mol-1 và được gọi là số Avogrado.***

***Lượng chất, ký hiệu n, của một hệ là thước đo của số các thực thể nguyên tố xác định. Thực thể nguyên tố có thể là nguyên tử, phân tử, ion, electron, mọi hạt khác hoặc một nhóm xác định của các hạt”.***

Như là một hệ quả của định nghĩa mol, trong SI hằng số Avogadro và số Avogadro không còn có độ không đảm bảo thực nghiệm nữa.

Định nghĩa trên được Hội nghị cân đo toàn thể lần thứ 26 (The 26th CGPM) thông qua năm 2018, có hiệu lực từ ngày 20/05/2019. Định nghĩa này thay thế định nghĩa được thông qua năm 1971, trong đó mol được định nghĩa là *“lượng chất của một hệ có chứa số thực thể nguyên tố bằng số nguyên tử có trong 0,012 kilôgam carbon 12”.*

Các đại lượng dùng để đặc trưng cho một mẫu hoá chất tinh khiết X là :

 *n* : lượng chất trong mẫu X;

 *N* : số thực thể nguyên tố của chất X trong mẫu;

 *m* : khối lượng của *N* thực thể nguyên tố;

*A*r(X) : khối lượng nguyên tử hoặc phân tử tương đối của X (tương ứng khi X là một nguyên tố hay hợp chất); (khối lượng nguyên tử tương đối *A*r là tỷ số giữa khối lượng nguyên tử trung bình của một nguyên tố và 1/12 khối lượng nguyên tử của 12C ).

*M*u : hằng số khối lượng mol. (*M*u = M(12C)/12, với M(12C) là khối lượng mol của 12C).

Hai đẳng thức được dùng rộng rãi để liên kết các đại lượng này :

*n* = *m*/(*A*r(X)*M*u) (1.1)

và

*n* = *N*/*N*A (1.2)

Các đẳng thức này có hiệu lực đối với định nghĩa mol 2019 cũng như chúng đã có hiệu lực đối với định nghĩa 1971 trước đây.

Mục 3 cho một ví dụ về việc thể hiện đơn vị lượng chất với độ không đảm bảo nhỏ nhất có thể. Ví dụ này sử dụng phương pháp đã giúp thúc đẩy phát triển định nghĩa hiện hành của mol và chứng minh việc thể hiện nó là ở trình độ đầu. Mục 4 mô tả bổ xung một số phương pháp thực tế để thể hiện mol. Mục 5 thảo luận vấn đề định lượng số lượng nhỏ của các thực thể. Cuối cùng, mục 6 giải thích sự liên tục của các kết quả đo được thể hiện theo mol tương ứng với định nghĩa 1971 và 2019.

**3. Thể hiện thực tế định nghĩa của mol với độ không đảm bảo nhỏ nhất**

Hiện nay việc thể hiện chính xác nhất định nghĩa của mol xuất phát từ một thực nghiệm cho phép xác định hằng số Avogrado. Thực nghiệm này đã được tiến hành trong khuôn khổ dự án ***Phối hợp quốc tế về Avogadro*** và là cơ sở để xác định các giá trị tốt nhất của cả hai hằng số Avogadro và Plank trước khi cố định các giá trị hiện hành của chúng. Thực nghiệm này bao gồm việc xác định số lượng nguyên tử 28Si, *N,* có trong một tinh thể đơn Si được làm giàu về 28Si bằng cách sử dụng các phép đo thể tích và các phép đo giao thoa kế tia–X :

 *N* = 8*V*s /*a*(28Si)3 (3.1)

Trong đó : *V*s là thể tích tinh thể, 8 là số nguyên tử trên một ô đơn vị tinh thể silicon và *a*(28Si) là tham số mạng của ô đơn vị lập phương. Phương trình (3.1) chỉ có hiệu lực hoàn toàn đối với trường hợp giả định tinh thể 28Si tinh khiết – do đó nhận biết được tất cả các thực thể nguyên tố trong tinh thể. Điều này đạt được bằng việc xác định và hiệu chính đối với phần lượng chất của tất cả các tạp chất (tạp chất nguyên tố và đồng vị, tức là 29Si, 30Si) với một độ chính xác phù hợp.

Sử dụng giá trị cố định của hằng số Avogrado và công thức (1.2), có lượng chất *n* của 28Si trong tinh thể vĩ mô là :

 *n* = 8*V*s /[*a*(28Si)*3NA*] (3.2)

Điều này cho phép thể hiện định nghĩa của cả mol và kilôgam với độ không đảm bảo chuẩn tương đối 2.10-8 bằng một tinh thể đơn Si được làm giàu thành 28Si.

Phương pháp đầu thể hiện mol có độ không đảm bảo nhỏ nhất này khác với các phương pháp thường được dùng để thể hiện mol trong thực tế. Các phương pháp thực tế được trình bày ở đây là “hiện đại nhất” trong việc xác định số thực thể trong một mẫu vĩ mô, và đó chính là lượng chất của mẫu đó. Dưới đây là một số phương pháp thực tế thể hiện mol.

**4. Các thể hiện thực tế và thông thường định nghĩa của mol và các đơn vị dẫn xuất, việc sao truyền mol**

Trong thực tế, các phép đo hoá học yêu cầu việc thể hiện đơn vị lượng chất đối với tất cả các loại thực thể hoá học và đối với các đơn vị dẫn xuất như nồng độ lượng chất (mol/m3), hàm lượng lượng chất (mol/kg) hoặc tỷ lệ lượng chất (mol/mol). Điều này có thể được thực hiện nhờ sự đa dạng của của các phương pháp đo đầu. Định nghĩa hiện hành của mol cho phép xác định số lượng thực thể *N* trong một mẫu với cùng độ chính xác như lượng chất *n* trong mẫu vì, từ (2.2), *N = nNA* và *N*A có một trị số chính xác .

Tương tự, khối lượng nguyên tử hoặc phân tử *m*a(X) và khối lượng mol *M*(X) của một thực thể bất kỳ X được biết với cùng độ không đảm bảo tương đối vì :

 *m*a(X) = *M*(X)/*N*A (4.1)

Hằng số khối lượng nguyên tử *m*u là 1/12 khối lượng nguyên tử 12C tự do ở trạng thái nghỉ và cơ bản của nó. Giá trị được xác định bằng thực nghiệm hiện tại của *m*u là 1,660 539 067(1) x 10-27 kg với độ không đảm bảo tương đối nhỏ hơn 1.10-9 và giống hệt độ không đảm bảo tương đối của *M*u. Lưu ý *N*A*m*u = *M*u là trường hợp đặc biệt của (4.1). Nhóm công tác về các hằng số cơ bản của CODATA thường xuyên cập nhật khuyến nghị về các giá trị và độ không đảm bảo mới nhất của *m*u và *M*u .

Dưới đây trình bày ba ví dụ về phương pháp thể hiện mol (và số lượng các thực thể).

**4.1 Phương pháp điều chế trọng lượng – Gravimetric preparation**

Trên cơ sở (2.1) : *n* = *m*/(*A*r(X)*M*u) và (2.2) : *n* = *N*/*N*A , số thực thể *N* của chất X hoặc lượng chất *n* trong mẫu của nó có thể đo bằng cách xác định tích của tỷ phần khối lượng của X trong mẫu, *w*(X), và khối lượng m của mẫu từ các phương trình :

 *N* **=** $\frac{w\left(X\right)m}{m\_{a}(X)}$ **=** $\frac{w\left(X\right)m}{A\_{r}(X)m\_{u}}$(4.2)

 *n* = $\frac{N}{N\_{A}}=\frac{w\left(X\right)m}{A\_{r}(X)N\_{A}m\_{u}}=\frac{w\left(X\right)m}{A\_{r}(X)M\_{u}} $ (4.3)

trong 4.2 và 4.3, *A*r(X) là khối lượng nguyên tử hoặc phân tử tương đối của X như được tính từ công thức hóa học của chất tinh khiết và bảng khối lượng nguyên tử tương đối *A*r của các nguyên tố. Khối lượng nguyên tử tương đối của các nguyên tố được lập thành bảng [4.3] với độ không đảm bảo, ngoại trừ các nguyên tố đơn nuclid (mononuclidic), bị chi phối bởi độ không đảm bảo về độ trải rộng của các đồng vị đã được biết trong các nguyên tố tự nhiên xuất hiện từ các môi trường khác nhau. Vì giá trị báo cáo của *A*r là các tỷ lệ khối lượng, nên chúng không bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi của SI.

 Phương pháp thể hiện mol này được dùng rộng rãi do việc đo khối lượng của một mẫu là tương đối đơn giản và chính xác. Sự hiểu biết về tỷ phần khối lượng là điều kiện tiên quyết để sử dụng chúng. Khi các chất với độ tinh khiết rất cao có sẵn, độ không đảm bảo của việc xác định khối lượng *m* thường là một yếu tố hạn chế và mol có thể được thể hiện với độ không đảm bảo tương đối nhỏ hơn 1.10-6. Điều quan trọng cần nhấn mạnh là có tương đối ít các chất (ví dụ các khí tinh khiết hoặc kim loại tinh khiết) mà tỷ phần khối lượng (mass fraction) của chất (cách gọi truyền thống là *“độ tinh khiết (purity)”*) có thể được ấn định với độ không đảm bảo đủ nhỏ cho phép thể hiện mol với độ không đảm bảo tương đối ở mức 1.10-6. Cũng phải thực hiện việc xác minh bằng thực nghiệm rằng thành phần đồng vị của chất là tương đương với thành phần đồng vị của chất được sử dụng để tính toán khối lượng mol nếu độ không đảm bảo ở mức này là phải đạt được.

 Việc thể hiện mol đối với chất hữu cơ hoặc vô cơ tinh khiết thường bị giới hạn bởi độ không đảm bảo của việc ấn định tỷ phần khối lượng của chất hơn là bởi độ không đảm bảo của việc xác định khối lượng. Vì có rất ít chất hữu cơ mà tỷ phần khối lượng (độ tinh khiết) của nó được ấn định với độ không đảm bảo tương đối thấp hơn 1x10-4, nên việc đạt được độ không đảm bảo tương đối 1x10-4 đối với việc thể hiện mole dựa vào các chất hữu cơ hoặc vô cơ tinh khiết là có giới hạn trong hầu hết các trường hợp.

 Phương pháp thể hiện này được dùng cho hầu hết các thực thể hóa học. Tuy nhiên, có các phương pháp khác có thể sử dụng được cho một số loại giới hạn các chất nhất định, như trình bày dưới đây.

 **4.2 Phương trình trạng thái của chất khí**

 Lượng chất *n* của một mẫu chất khí tinh khiết có thể được xác định bằng cách giải phương trình trạng thái của chất khí :

 $pV=nRT[1+B\left(T\right)\left(\frac{n}{V}\right)+…]$ (4.4) ,

trong đó *p* là áp suất, *V* là thể tích, *T* là nhiệt độ, và *R* là hằng số khí mol. Giá trị *R* được biết chính xác (*R* = *N*A *k*, *k* là hằng số Boltzmann và trị số của nó là cố định). Đơn vị nhất quán SI của hằng số khí mol là Pa m3 mol-1 K-1 hoặc J mol-1 K-1, nghĩa là kg m2 s-2 mol-1 K-1 khi diễn đạt theo các đơn vị cơ bản. Số hạng liên quan đến hệ số virian thứ hai B(T) và các số hạng bậc cao hơn có thể có thường là những hệ số nhỏ. Các hệ số virian diễn đạt theo đơn vị SI được lập thành bảng cho một số khí đơn giản. Độ không đảm bảo trong phép đo *n* thực hiện theo phương pháp này phụ thuộc vào độ không đảm bảo của phép đo *p, V* và *T* và của các giá trị được lập thành bảng của *B*(T). Phương pháp này thể hiện mol cho chất khí dựa vào việc sử dụng một mẫu khí tinh khiết. Số lượng các phân tử trong chất khí là *nN*A , nó có cùng độ không đảm bảo tương đối như của việc xác định *n*.

 **4.3 Sự điện phân**

 Trong thực nghiệm điện phân hóa học số *N* thực thể tụ lại ở điện cực bằng điện tích *Q* đi qua hệ chia cho *ze*, trong đó *z* là số điện tích của các ion đã phản ứng và e là điện tích nghuyên tố. Do đó :

 *N =* $\frac{Q}{ze}$(4.5)

 *n* = $\frac{Q}{zN\_{A}e}= \frac{Q}{zF}$ (4.6)

Hằng số Faraday có đơn vị là C/mol và được biết chính xác (*F* = *N*A*e*). Độ không đảm bảo của phương pháp thể hiện mol này phụ thuộc vào hiệu quả phản ứng của ion quan tâm và không có các ion gây nhiễu hiện diện.

 **5. Số lượng nhỏ các thực thể**

Trong trường hợp số lượng các thực thể tồn tại được xem là nhỏ, thường các đại lượng được thể hiện bằng số các thực thể thay vì lượng chất. Hằng số Avogadro là một hằng số tỉ lệ liên hệ lượng chất với số lượng các thực thể. Tuy nhiên, số lượng các thực thể và lượng chất chỉ có thể được đánh đồng theo cách này nếu các thực thể được xem xét trong cả hai đại lượng là các thực thể cơ bản của cùng một loại. Đơn vị của số lượng các thực thể là một, ký hiệu là 1, mặc dù đơn vị này hiếm khi được nêu rõ ràng. Một ví dụ về việc sử dụng đơn vị này là nồng độ số (the number concentration) của phân tử ozone trong không khí có đơn vị 1/m3.

 **6. Sự liên tục với định nghĩa trước đây**

Lưuý là định nghĩa mol 1971 đã tạo ra mối liên hệ trực tiếp giữa mol và khối lượng của một nuclide cụ thể. Điều này cho phép liên kết chuẩn đo lường của mol được thiết lập thông qua phép đo khối lượng và thiết lập mối quan hệ đơn giản giữa các phép đo vĩ mô và số lượng thực thể vi mô như nguyên tử hoặc phân tử qua hằng số khối lượng mol. Khối lượng của một mol 12C được cố định chính xác là 12 g. Điều này có nghĩa là *M*(12C) chính xác là 12 g/mol và *M*u chính xác là 1 g/mol.

 Tuy nhiên, định nghĩa hiện nay của mol đã cố định trị số của *N*A . Vì vậy, từ :

*M*u = *m*u*N*A (6.1)

nên giờ *M*u và *m*u có cùng độ không đảm bảo tương đối.

 Trong (6.1) *m*u là hằng số khối lượng nguyên tử. Đơn vị khối lượng nguyên tử u (cũng được biết là dalton, một đơn vị ngoài SI, ký hiệu là Da) và hằng số khối lượng nguyên tử *m*u được xác định theo khối lượng của đồng vị 12C. Đơn vị u liên hệ với hằng số *m*u bằng :

 1u = *m*u = *m*(12C)/12 (6.2)

 Hằng số khối lượng mol *M*u và hằng số khối lượng nguyên tử *m*u được xác định với cùng độ không đảm bảo tương đối ví dụ từ biểu thức :

 *M*u = *N*A*m*u = $\frac{2N\_{A}h}{c}\frac{R\_{\infty }}{α^{2}A\_{r}(e)}$ (6.3)

Trong đó hằng số Rydberg (*R*ꝏ), hằng số cấu trúc tinh (*α)* và khối lượng nguyên tử tương đối của electron (*A*r(e)) được xác định bằng thực nghiệm. Vận tốc của ánh sáng (*c*) , hằng số Plank (*h)* và hằng số Avogadro (*N*A) có các trị số được cố định.

 Điều kiện liên tục đặt ra đối với việc định nghĩa lại các đơn vị cơ bản SI đã đảm bảo để *M*u, giờ đây được xác định bằng thực nghiệm, vẫn sẽ là 1 x 10-3 kg/mol trong phạm vị độ không đảm bảo tương đối 4,5 x 10-10 trên cơ sở (6.3) và các phương pháp thực nghiệm độc lập bổ xung. Độ không đảm bảo hiện tại này là quá đủ đối với nhu cầu của các phép đo hóa học, nó có độ lớn nhỏ hơn một bậc so với độ không đảm bảo tương đối có thể đạt được của việc thể hiện mol chính xác nhất và có độ lớn nhỏ hơn một vài bậc so với độ không đảm bảo trong các ví dụ về việc thể hiện mol phổ biến hơn mô tả ở trên./.

 *20/05/2019*

 *Consultative Committee for Amount of Substance –*

 *Metrology in Chemistry and Biology (CCQM)*