

Moles de moléculas

Maria Filomena Camões¹

¹ Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Mole, de símbolo **mol**, é a unidade de base do Sistema Internacional de unidades (SI), em que se exprime a grandeza quantidade de matéria, também conhecida como quantidade química.

Quantidade de matéria, ou quantidade química, é uma grandeza que mede o número de entidades elementares especificadas de um sistema.

Uma entidade elementar pode ser uma molécula, um átomo, um ião, um electrão, ou outra partícula ou grupo de partículas conforme especificado: uma mole de moléculas, uma mole de átomos, uma mole de iões, uma mole electrões, etc.



Em finais do século XVIII, a existência na Europa de diversos padrões de medição, designadamente de comprimento e de massa, revelou-se fonte de sérias dificuldades de funcionamento do comércio e da indústria, causando litígios entre comerciantes e cidadãos em geral e, em particular, na aplicação de impostos. Num esforço de melhoria, a que não foi alheia a crescente actividade científica do século XVII, o Rei Louis XVI de França decidiu pela criação de um novo sistema de medidas baseadas numa constante não arbitrária, universal, assente num fenómeno natural. Em 1790, a Assembleia Nacional Francesa aprovou a proposta. O Governo Francês fixou a abolição dos padrões anteriores para o prazo de seis meses e solicitou à Academia Real de Ciências o anteprojecto de um novo sistema de pesos e medidas em que as unidades, a definir, deveriam ter um valor próximo das unidades de medida em vigor e um novo nome diferente

de todos os nomes existentes, não seriam nacionais e visavam a aceitação global, não variariam no espaço ou no tempo, podendo dar origem a padrões de medição de fabrico e reprodução fáceis.

A Academia delegou a tarefa numa comissão científica, constituída por Jean-Charles de Borda (1733-1799), Charles Augustin de Coulomb (1736-1806), Louis Joseph Lagrange (1736 – 1813), Marie Jean Antoine Nicolas de Caritat (1743 – 1794) Marquês de Condorcet, Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794), Gaspard Monge (1746- 1818), Pierre Simon Laplace (1749- 1827), entre outros, que se organizaram em grupos de trabalho. Lavoisier foi incumbido de calcular o peso de um volume conhecido de água, para definir a unidade de massa; nos finais do século XVIII, o quilograma era a massa de um decímetro cúbico de água.

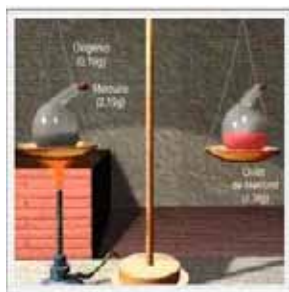
Dando início aos trabalhos, a comissão decidiu que a unidade fundamental do novo sistema, o metro, fosse tirada de uma medida do globo terrestre e recomendou a relação decimal para todas as unidades de pesos e medidas. Em 1794, Lavoisier afirmava que “jamais algo de maior e mais simples, de maior coerência em todas as suas partes, saiu da mão dos homens”.

Durante a Revolução Francesa, Lavoisier foi decapitado (8 de Maio 1794) e Laplace foi expulso da Comissão que permaneceu presidida por Lagrange.

O reconhecimento da importância de Lavoisier para o desenvolvimento de diferentes áreas da Ciência ficou imortalizado nas palavras de Lagrange, lamentando a sua decapitação na guilhotina, no meio do turbilhão político da Revolução Francesa: **Il ne leur a fallu qu'un moment pour faire tomber cette tête, et cent années peut-être ne suffiront pas pour en reproduire une semblable** (A sua decapitação foi obra de breve instante, mas cem anos não chegarão para que surja outra cabeça que se lhe assemelhe).

Lavoisier rompeu com a leitura alquimista dos fenómenos, pondo fim à teoria do flogisto e introduzindo o raciocínio científico, pelo que ficou conhecido como o Pai da Química. Particularmente marcantes

são a descoberta do oxigénio no ar atmosférico e o seu papel nas combustões, bem como a afirmação “Nada se perde, nada se ganha, tudo se transforma”, alusiva ao facto de a massa de um sistema material alvo de transformações permanecer constante, base do Princípio da Conservação da Massa e de cálculos químicos consequentes.



A proposta do Sistema Métrico Decimal e a deposição nos Arquivos da República em Paris, a 22 de Junho de 1799, de dois padrões de platina, representando respectivamente o metro e o quilograma, pode ser considerado como o primeiro passo no desenvolvimento do que viria a ser o actual Sistema Internacional de Unidades.

O Sistema Métrico Decimal foi adoptado em Portugal, em 13 de Dezembro de 1852, por acção do Inspector Geral dos Pesos e Medidas Joaquim Henriques Fradesso da Silveira, Oficial de Artilharia e lente substituto da cadeira de Física e Química na Escola Politécnica de Lisboa, substituindo nas faltas e impedimentos o lente proprietário da cadeira, ao tempo Júlio Máximo de Oliveira Pimentel. Foi sócio correspondente da Academia Real das Ciências de Lisboa e em 1846 publicou um *Manual do curso de Química elementar*.

O contexto político da altura levou a que tivesse decorrido quase um século até que delegados de dezasseis países assinassem em Paris, a 20 de Maio de 1875, um tratado intergovernamental conhecido como a Convenção do Metro, por cujo Artigo 1 era fundado o *Bureau International des Poids et Mesures* (BIPM), de natureza científica e permanente, com o encargo de providenciar a base para um sistema de unidades de medida simples e coerente, a ser usado em todo o mundo. O tratado criou também a Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM), conferência de delegados oficiais dos países membros e o Comité Internacional de Pesos e Medidas (CIPM), composto por cientistas e metrologistas, que prepara e executa as decisões da CGPM e é responsável pela supervisão do BIPM.

A construção de novos protótipos internacionais do metro e do quilograma (IPK), numa liga de platina iridiada, Pt-Ir, aprovados pela 1.^a CGPM foi iniciada em 1889. O BIPM distribuiu a Portugal, a 28 de Setembro 1889, os protótipos n.º 10 do quilograma e do metro padrão.

O metro como unidade de comprimento (de símbolo m) e o quilograma como unidade de massa (de símbolo kg), juntamente com o segundo astronómico como unidade de tempo (de símbolo s) constituíram o Sistema MKS.

Em 1921, a 6.^a CGPM procedeu à revisão da Convenção do Metro expandindo o âmbito do BIPM a outros domínios da Física. Assim, em 1927, a 7.^a CGPM criou o Comité Consultivo de Electricidade (CCE), actualmente Comité Consultivo de Electricidade e Magnetismo (CCEM) que, em 1939, propôs uma 4.^a unidade de base, o ampere (de símbolo A), para corrente eléctrica. Mediante aprovação pelo CIPM, em 1946, foi instituído o sistema MKSA.

Em 1948, o BIPM lançou um questionário sobre a eventual pertinência de novas unidades de base, o que levou a 10.^a CGPM, em 1954, ao alargamento para seis, com a inclusão do kelvin (de símbolo K), para a temperatura termodinâmica, e da candela (de símbolo cd), para a intensidade luminosa.

Em 1960, por aprovação pela 11.^a CGPM, foi adoptado e recomendado o sistema Sistema Internacional de Unidades (de símbolo SI), com estas seis unidades de base que, em conjunto com unidades derivadas, formam um sistema coerente.

Os desenvolvimentos científicos dos finais do século XVIII e princípios do século XIX conduziram à interpretação da composição e manifestações físicas e químicas da matéria, ligando a dimensão macroscópica com a microscópica. Amadeo Avogadro (1776-1856) enunciou, em 1811, a lei dos gases, segundo a qual volumes iguais de gases, à mesma temperatura e pressão, contêm o mesmo número de moléculas. August Wilhelm Hofmann (1818-1892) introduziu na química o termo “molar” (do latim moles, que significa “grande massa”) para indicar uma massa macroscópica, enquanto a palavra “molécula”, também derivada de moles, pela adição do sufixo “-cula”, significa “pequeno” ou “diminuto”. O uso do termo molar, significando uma massa em gramas que reflete a massa das moléculas nela contidas, é geralmente atribuído a Wilhelm Ostwald. Este uso dos termos “molar” e “molecular” foi surgindo na literatura e a resolução de problemas estequiométricos é conseguida pela interconversão entre mole e grama.

Apesar de divergências, designadamente no que tocava à especificação ou não do isótopo oxigénio-16, físicos da União Internacional de Física Pura e Aplicada (IUPAP) e químicos da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), começaram por definir a grandeza “quantidade de matéria”, em termos do número de átomos existentes ($6,022 \times 10^{23}$) em 16 g de oxigénio, de massa atómica 16 u (unidade de massa atómica, ou dalton).

Após longas discussões, as duas organizações entraram em acordo e, em 1959-1960, avançaram com a definição de unidade de medida da grandeza quantidade de matéria: Mole, símbolo mol- Quantidade de matéria de um sistema que contém tantas (o número de Avogadro) entidades elementares quantos os átomos que existem em 0,012 kg de carbono-12.

A IUPAC acrescentou como adenda que, quando o termo “mole” for utilizado, as entidades elementares devem ser especificadas, podendo ser átomos, moléculas, iões, electrões,

outras partículas, ou grupos especificados de tais partículas. Em conformidade com a definição, o número de Avogadro de átomos de carbono-12 pesam exactamente 12 g, tendo como consequência a igualdade numérica entre massas molares, em gramas (de símbolo g), e massas moleculares, em unidades de massa atómica (de símbolo u).

Esta definição foi adotada pelo CIPM em 1967 e, em 1971, a 14.^a CGPM completou a actual versão do SI, com a inclusão da 7.^a unidade de base, a mole (de símbolo mol), para a grandeza quantidade de matéria, ou quantidade química, de símbolo n , vulgarmente conhecida como “a grandeza dos químicos”. Em 1980, o CIPM reconfirmou esta definição, salvaguardando que os átomos de carbono-12 não estariam ligados por ligações químicas, mas sim no seu estado fundamental.



Após a criação sucessiva de nove Comités Consultivos do CIPM, de áreas da Física, ao longo de mais um século, foi finalmente, em 1993, criada o 10.^o, o Comité Consultivo de Quantidade de Matéria, actualmente Comité Consultivo de Quantidade de Matéria: Metrologia em Química e Biologia (CCQM), responsável por desenvolver, melhorar e documentar a equivalência dos padrões nacionais (materiais de referência certificados e métodos de referência) para medições químicas e biológicas. Compete-lhe aconselhar o CIPM em assuntos relacionados com as medições químicas e biológicas, incluindo proposta do programa de actividades científicas que se vêm desenrolando em onze Grupos de Trabalho permanentes e em grupos ad hoc, constituídos de forma transitória para o estudo pontual de questões emergentes. Este foi o caso do Grupo da Mole, em que uma das missões foi a de alertar para a eventualidade de redefinição da mole, explicar as razões e preparar as opiniões para as discussões na CCQM.

Na realidade, os avanços científicos e o desenvolvimento de métodos de medição novos e melhorados, conduziram à necessidade de revisão das definições das unidades de base do SI, indo ao encontro de resultados de medições de elevada qualidade, adequadas aos fins em vista para as grandezas em estudo.



Se bem que, todas as grandezas, assim como as respectivas unidades de base, são importantes, a massa, com o quilograma, e a quantidade de matéria, com a mole, são de interesse especial para os químicos.

Unidades de base do SI para massa e quantidade de matéria:

Nome da grandeza	Símbolo da grandeza	Símbolo da dimensão	Nome da unidade do SI	Símbolo da unidade do SI
Massa	m	M	quilograma	kg
Quantidade de matéria	n	N	mole	mol

Na sua 24.^a reunião, em 2011, a CGPM aprovou a resolução de uma possível revisão do SI. No “Novo SI”, todas as sete unidades de base seriam definidas respectivamente em função de sete constantes físicas fundamentais de referência, respeitantes a sete propriedades invariantes da Natureza; como tal, viriam a ser conhecidas como “as constantes de definição do SI”.



Entretanto, de todas elas, apenas o quilograma tinha a definição coincidente com o padrão primário, o artefacto material (com uma variação de 25 μg ao longo de cem anos) depositado no BIPM desde 1889, o que à luz do novo princípio se revelou incoerente, logo a exigir redefinição.

Em observância à regra geral de que cada unidade do SI deve ser definida de forma independente das outras, surge a evidência da necessidade de, em

simultâneo e de forma coerente, reformular as respectivas definições, designadamente a da mole, até então assente na definição do quilograma.

As novas definições visam a melhoria do SI, sem que o tamanho de cada uma das unidades seja alterado, para que haja continuidade nos resultados das medições. Por exemplo, um quilograma de farinha continuará a ter a mesma quantidade de farinha antes e depois da redefinição do quilograma.

A aplicação prática destas unidades continua a implicar a sua materialização sob a forma de artefactos que permitam a sua disseminação, assegurando rastreabilidade metrológica.

Na 25.ª reunião da CGPM, em Novembro de 2014, foram anunciados os quatro critérios a que deveria obedecer a qualidade dos valores medidos para as constantes, no Novo Projecto SI e que deveriam ser satisfeitos, nomeadamente para o quilograma, antes de a CGPM adoptar o SI revisto:

- 1- Consistência; três experiências independentes com resultados consistentes com incerteza relativa, $u_{rel} < 5 \cdot 10^{-8}$
- 2- Pelo menos um resultado com incerteza, $u_{rel} < 2 \cdot 10^{-8}$ (20 μg em 1 kg)
- 3- Rastreabilidade com calibração extraordinária IPK @ BIPM
- 4- Validação da implementação prática em conformidade com o CIPM-MRA (*Mutual Recognition Agreement*, Acordo de Reconhecimento Mútuo).

Para definir e materializar a unidade SI de massa, o quilograma, foram seleccionadas e investigadas duas abordagens possíveis:

i) Pela constante de Avogadro

A constante de Avogadro, N_A , exprime o número de partículas elementares por mole de substância, i.e. o número de Avogadro, $\{N_A\}$, e é: $N_A = \{N_A\} \text{ mol}^{-1}$. Um sistema material, com n moles de partículas elementares, tem $n N_A$ partículas (por exemplo moléculas).

O quilograma poderia ser definido como sendo a massa de $\{N_A\}$ 1000/12 átomos de carbono-12, fixando o valor numérico de N_A , o que exigiria o seu conhecimento rigoroso.

O modo como se tentou fazer a redefinição da constante de Avogadro foi através do cálculo do número de átomos de silício, Si, em esferas monocristalinas.



O Projecto Internacional de Coordenação Avogadro (IAC), entre BIPM, INRIM (Itália), IRMM (Bélgica, UE),

NIST (USA), NMIA (Austrália), NMIJ/AIST (Japão), NPL (Reino Unido) e PTB (Alemanha), decorreu entre 2004 e 2011, com o objectivo de medir a constante de Avogadro, N_A , fixá-la, e usá-la para a redefinição do quilograma. O projeto criou duas esferas quase perfeitas de um quilograma de monocristal ultrapuro (99,995 %) de **Si-28**, com o diâmetro nominal de 93,6 mm, variando no máximo 60 nm, medido com um erro menor que 0,6 nm.

Em 2011, o resultado era $N_A = 6,022\,140\,8(18) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, com uma incerteza relativa de $3,0 \cdot 10^{-8}$. A colaboração foi renovada em 2012 com a celebração de um memorando de entendimento entre BIPM, INRIM, NMIA, NMIJ e PTB. A constante de Avogadro, conforme valores de 2015, é $N_A = 6,022\,140\,76(12) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, com uma incerteza relativa de $2,0 \cdot 10^{-8}$.

ii) Pela constante de Planck

O estabelecimento de um valor fixo para a constante de Planck, h , obtido com balanças do watt, assim chamadas porque o seu princípio de funcionamento, assenta na proporcionalidade entre massa e produto de uma intensidade de corrente produzida por uma diferença de potencial (potência, em unidade watt). Através da medição da massa de um protótipo de uma liga de cobalto rastreado ao padrão de Pt-Ir, a balança do watt mede o quociente h/m_{IPK} , que relaciona a constante de Planck, h , com a massa do IKP, m_{IPK} . Em meados de 2017, o NIST (*National Institute of Standards and Technology-USA*) reportou para a constante de Planck, o valor $h = 6,626\,069\,934 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$, com uma incerteza relativa de $1,3 \times 10^{-8}$, atingindo assim os objectivos.

O BIPM decidiu pela redefinição do quilograma em função da **constante de Planck**, com a balança do watt. Com base nas equações da relatividade ($E=mc^2$) e de Planck ($E=h\nu$), **definiu o quilograma fixando o valor numérico da constante de Planck, a $h = 6,626\,070040 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$.**

O projeto Avogadro é complementar do projeto que utiliza a balança do watt. Uma alternativa ao projeto que utiliza a balança do watt poderia ter sido exprimir o quilograma em termos da constante de Avogadro, N_A , e da massa de um átomo de carbono-12. A determinação de N_A fornece um método alternativo para determinar h através da constante molar de Planck, $N_A h$, que é conhecida com uma incerteza relativa, u_{rel} , muito baixa (CODATA, 2014), $u_{rel} = u(N_A \cdot h) / (N_A \cdot h) = 4,5 \times 10^{-10}$.

No contexto da campanha para medir o valor da constante de Avogadro com a maior exactidão possível, a mole também foi alvo de redefinição no Novo SI.

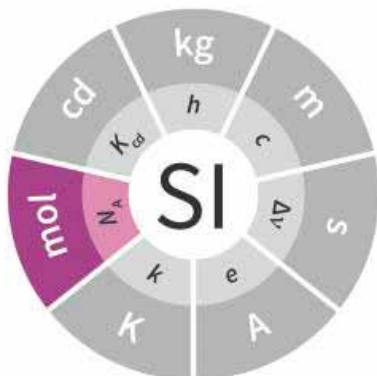
Após profunda análise crítica das opiniões expressas na literatura e em acesos debates, a IUPAC propôs uma nova definição de mole baseada num número específico de entidades elementares, que foi submetida para consideração pela CCQM e aceite no Novo SI, na sua essência, ou seja fixando a parte numérica da constante de Avogadro, N_A , isto é o número de Avogadro, $\{N_A\}$:

Uma mole, símbolo mol, passa a ser a quantidade de matéria, com exactamente $6,022140\,76 \times 10^{23}$ entidades elementares.

Uma entidade elementar, pode ser um átomo, uma mo-

lécua, um ião, um electrão, ou outra partícula ou grupo de partículas conforme especificado.

Embora esta alteração não traga benefícios práticos imediatos, tem a vantagem de realinhar a definição de mole com a forma conceptual como os químicos a compreendem.



Neste novo SI, a mole abandona a definição associada ao carbono-12, logo cessa o corolário de que a massa molar do carbono-12 é exactamente 12 g/mol. Como consequência, as massas molares, de unidade g/mol, deixam de ser numericamente idênticas às massas atómicas ou moleculares. A diferença entre ambos os valores é da ordem de 1 em 10⁹, o que não é significativo, podendo ainda introduzir-se um factor de correcção, κ :

Em vez de $M(X) = A_r(X) \cdot M_u$, é $M(X) = (1 + \kappa) A_r(X) \cdot M_u$, com $M_u = 1$ g/mol.

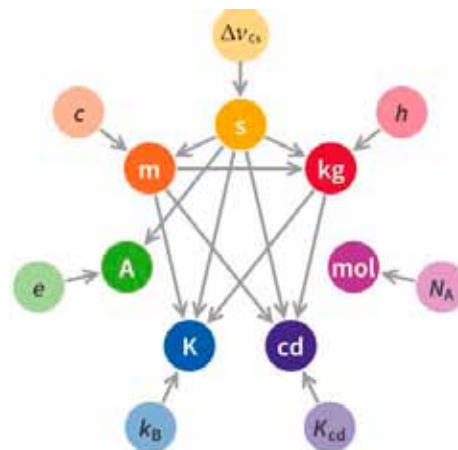
Não há portanto, razões para preocupações quanto a eventual incompatibilidade entre massa molar, $M(X)$, e massa molecular, A_r .

Reagindo ao anúncio da nova definição, Peter W. Atkins, afamado professor de química, autor de dezenas de livros recomendados na generalidade das universidades, e 1.º Presidente do Comité de Ensino da Química da IUPAC (CCE), teceu o seguinte comentário:

“Sempre me intriguei com o facto de a mole ser considerada como um assunto difícil: sempre me pareceu que muitos docentes dizem aos seus alunos que se trata de um conceito sofisticado, o que leva os estudantes a duvidarem que tenham compreendido, questionando-se sobre eventuais detalhes de que não se tenham apercebido. A nova definição, indo directa ao significado do que é uma mole, é portanto bem vinda. Apesar de algumas subtilezas na sua determinação, deixa de haver desculpas para o argumento de que a definição é incompreensível”.



O metro e a candela, já antes definidos em termos de constantes físicas, veem a sua definição revista apenas no que respeita à sua formulação. O quilograma, o ampere, o kelvin e a mole passam a ser definidas respectivamente pelos valores numéricos exactos da constante de Planck (h), da carga eléctrica elementar (e), da constante de Boltzmann (k), e da constante de Avogadro (N_A).



A decisão significa que todas as unidades de base do SI estão agora definidas em termos de constantes da Natureza, o que garante a estabilidade do SI e abre oportunidade à utilização de novas tecnologias, incluindo tecnologias quânticas para implementar as correspondentes definições.

Aprovada pela 26.ª CGPM, em Novembro de 2018, com a participação de mais de 50 delegados para entrar em vigor a partir de 20 de Maio de 2019, Dia Mundial da Metrologia, esta é talvez a revisão mais significativa do SI desde a sua criação, geralmente associada ao sistema métrico decimal e deposição de dois padrões de platina representando respectivamente o metro e o quilograma, nos Arquivos da República em Paris, em 22 de Junho de 1799.



A ocasião merece ser assinalada de forma festiva, com a ampla divulgação e explicação das decisões, o que irá acontecer em múltiplos eventos que ocorrem em 2019. Salienta-se em Paris, em Abril, a 25.ª reunião da CCQM, no BIPM, e em Julho, a Assembleia Geral e Congresso Mundial da IUPAC que celebra, no Palácio de Congressos-Porta de Maillot, o seu 1.º centenário.



Referências

- M.F. Camões, G.D. Christian, D.B. Hibbert, *Pure Appl. Chem.* **90** (2018) 563-60
- R. Masquardt, J. Meija, Z. Mester, M. Towns, R. Weir, R. Davis, J. Stohner, *Pure Appl. Chem.* **89** (2017) 951-981
- R. Masquardt, J. Meija, Z. Mester, M. Towns, R. Weir, R. Davis, J. Stohner, *Pure Appl. Chem.* **90** (2018) 175-180
- M.F. Camões. *Sociedade Portuguesa de Química*, vol. 42, nº 148 (2018) 45-46
- <https://www.bipm.org/en/about-us/>
- <https://iupac.org/>



Maria Filomena Camões. Licenciada em Ciências Físico-Químicas pela Universidade de Lisboa e Doutorada em Química-Física pela Universidade de Newcastle-Upon-Tyne, UK. Foi Coordenadora do Grupo de Investigação em Química Analítica e Ambiental do Centro de Ciências Materiais e Moleculares, atualmente CQE do Departamento de Química e Bioquímica da FCUL. Foi também Presidente da Divisão de Química Analítica da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), em 2012-2013, Vice-Presidente, em 2010-2011, Presidente do sub-comité em pH (SpH) e membro Titular, Associado e Fellow da IUPAC. Foi ainda presidente da rede europeia - EURACHEM. É membro do Joint Committee on the Properties of Seawater da International Association for the Properties of Water and Steam, SCOR e International Association for the Physical Sciences of the Ocean.