

Bengt Nordén

Bengt Nordén disputerade 1971 vid Lunds universitet och erhöll 1979 professuren i fysikalisk kemi vid Chalmers, vilken han fortfarande innehar på deltid. Hans huvudintresse är molekylspektroskopi med polariserat ljus och metoder som han utvecklat har använts för att få strukturell information om komplicerade molekylsystem i lösning. Han är sedan 1992 ledamot av KVA och var 2000-2003 ordförande för Nobelpriskommittén för kemi.

Bengt Nordén ger oss inblick i vilken nytta begreppet mol gör och hur man räknar till Avogadros konstant. Vi får också en inblick i Einsteins arbeten med Brownsk rörelse och kopplingen till N_A .

Bilden: Till vänster Amedeo Avogadro (1776-1856) och till höger den 100 år yngre Albert Einstein (1879-1955). Mellan dem det tal som fått namn efter Avogadro (bilder från Wikimedia commons).

Molbegreppet och Albert Einstein

Vad har ”mol¹”, som de flesta av oss minns från kemilektionerna i skolan (några kanske med ett visst obehag), med Albert Einstein att göra? Att Einstein tänkte djupt på alla plan vet vi ju, men några förvånas säkert av att höra att han 2005, då fysikvärlden firade jubiléet av hans ”mirakelår” 1905, framställdes som *kemist* (fysikalisk kemist) på grund av sin doktorsavhandling och diskussion om atomers och molekylers faktiska existens baserat på den Brownska molekylrörelsen. Detta arbete låg till grund för två av hans epokgörande publikationer 1905 och ett flertal senare.

Einstein insåg att det var viktigt, inte minst för att förstå kemiska reaktioner på atomär nivå, att kunna kvantifiera antalet och storleken av mikroskopiska partiklar (atomer och molekyler) i makroskopiska system. Från de termiska rörelserna hos vattenmolekyler som manifesterade sig i uppslammade pollenkorns ryckiga rörelser (observerade av biologen Robert Brown 1828), såg Einstein också en möjlighet att noggrannare bestämma Avogadros tal N_A (eller Loschmidts tal som det också kallades). Einstein var den förste att förklara den slumpmässiga Brownska rörelsen och hans förklaring, att pollenkornen rörde sig eftersom de puffades från motsatta håll av olika antal med kornen kolliderande vattenmolekyler, var det som slutligen fick forskarvärlden att acceptera atomteorin i dess moderna tappning. Vi ska återvända till hur Einstein tänkte därför att det ger oss en direkt bild av vad som är viktigt att förstå om molbegreppet, vad som är exakt och vad som är mindre exakt men också för hur vi kan förstå bakgrunden till hur begreppet kom att utvecklas. Inom parentes klagade Einstein ofta över sin skoltid och lärarnas oförmåga att göra kunskap

1 Etymologi: 'Mole' från franskans 'molécule' (ca 1650, extremt liten partikel), diminutiv från grekiskan molos (substans) betydande ungefär den minsta del en substans kan delas i utan att förlora sin kemiska karaktär.

intressant och begriplig – brist på det vi idag kallar pedagogik! När det gäller *mol* verkar många utbildare frustrerats till att själva försöka åstadkomma ”pedagogiska” förklaringar i läromedel m.m. Jag vill inte ge några exempel på hur pedagoger lyckats komplicera ganska enkla ting, men minns från det militära hur en fanjunkare, efter att jag anmärkt att något egentligen var ganska självklart, säger: ”Ja, Nordén tycker detta är enkelt, men vänta bara tills jag har förklarat för Nordén”.

Definitioner

SI (International System of Units) definierar lite pompöst mol (så sent som 2019!):

The **mole** (symbol: **mol**) is the unit of measurement for amount of substance in the International System of Units. A mole of a substance or a mole of particles is defined as exactly $6.02214076 \times 10^{23}$ particles, which may be atoms, molecules, ions or electrons.

Denna definition som alltså säger att 1 mol är exakt 602214076000000000000001 partiklar (jag lade lite provokativt till 1 partikel) har redan kritiserats för att vara ologisk och motstridig i flera avseenden, se faktaruta. Själv är jag mest obekvämd med att definitionen är svår att praktiskt tillämpa: Hur mäter man t.ex. upp 602214076000 stycken glukosmolekyler för att lösa dem i 1 cm³ vatten för att få en lösning med sockerkoncentration 1 nM (nM = nano-mol per liter)? Vi har visserligen fått allt vassare verktyg att räkna och sortera enskilda molekyler (s.k. en-molekyl-experiment) – AFM (Atomic Force Microscopy), MS (Mass Spectrometry) och ”optisk pincett” (Optical Tweezers) är tre exempel, men kemisten använder av praktiska skäl oftast en våg för att väga upp en viss substansmängd i laboratoriet (med en typisk noggrannhet av ± 0.1 mg). Ett undantag är fotoner – här är SI’s definition adekvat eftersom vägning är opraktisk och oprecis när det gäller ljus, men av någon anledning nämner SI inte fotoner!

Vi noterar för övrigt att en ”SI-mol” är *nästan* identisk med **Avogadros tal** N_A (Avogadro’s number) som bestämts till:

$$N_A = (6,02214078 \pm 0,00000018) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad . \quad (1)$$

Faktaruta

Mol (internationell beteckning: *mol*) är enligt SI (2019) mått på substansmängd:

1 mol = $6,02214076 \times 10^{23}$ partiklar, vilka kan vara atomer, molekyler, joner eller elektroner.

Talet (=Avogadros tal, N_A) är valt så att massan av en mol av en kemisk förening uttryckt i gram är numeriskt lika med medelmassan av en molekyl uttryckt i dalton, Da. 1 Da är 1/12 av atommassan av en kolatom av isotopen ^{12}C .

Avogadros tal ($N_A \text{ mol}^{-1}$) är enligt SI (2019) exakt $6,02214076 \times 10^{23}$

Historia. Molbegreppet är sammanvävt med begreppen molmassa (molekylvikt), atommassa (atomvikt) och Avogadros tal. Den första tabellen över atomvikter, publicerad av John Dalton 1805, baserades på att väte (H) antogs ha den relativa atomvikten 1. Dessa relativa atomvikter fick stor betydelse för hur de stökiometriska proportionerna i en kemisk reaktion och sammansättningen av en kemisk förening (molekyl) skulle uppfattas. Jöns Jacob Berzelius föreslog syre (O), med relativa atomvikten 100, som lämpligare standard, eftersom syre i motsats till väte bildar föreningar med de flesta andra elementen. Syre fick senare atomvikten 16 men ersattes på 1960-talet av kol: kolisotopen ^{12}C med exakt 12 g relativ atommassa. Vid General Conference on Weights and Measures, med 60 länder representerade, beslöts 2019 att "one mole" of a substance is redefined as "exactly $6.02214076 \times 10^{23}$ elementary entities".

Kritik. SI-definitionerna av mol och Avogadros tal som exakta tal har fått kritik och kommer sannolikt att behöva revideras. Dels baseras de på en obsolet (inte helt atomistisk) kontinuum-beskrivning av materia. Dels innebär de exakta definitionerna att Avogadros tal också definierar massa, dvs storleken av 1 kg, i analogi med att den exakta definitionen av ljusets hastighet i vacuum definierar längden av 1 m. Annan kritik har att göra med problematiska aspekter på hur kolligativa och andra termodynamiska egenskaper ska tolkas.

Författaren har mot denna bakgrund valt en annan definition av mol och låtit Avogadros tal förbli en fundamental fysisk konstant vars värde kan komma att ändras med tillkomsten av finare mätmetoder.

Det var emellertid Loschmidts tal, N_L , uppskattat av Loschmidt med hjälp av kinetisk gasteori baserat på **Avogadros postulat att ideala gaser har samma partikeltäthet oberoende av molekylstorlek**, som fick Einstein intresserad av att noggrannare bestämma antalet molekyler gas per volymenhet. N_L är i tidig tysk litteratur identiskt med Avogadros tal, men har senare fått beteckna antalet molekyler i 1 cm^3 av en ideal gas vid standardtemperatur och -tryck. Genom den ideala gaslagen har vi med $P = 1 \text{ atm}$ och $T = 273,15 \text{ K}$ att $N_L = P N_A / RT = 2,686781 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Genom att $R/N_A = k_B$ har vi också en koppling till Boltzmanns konstant. En annan viktig konstant, Plancks konstant h , bestäms faktiskt noggrannast via Avogadros tal.

Hur ska vi då närma oss mol på ett lättbegripligt och användbart sätt? Jag tillåter mig gå tillbaka till vad vi fick lära oss i skolan. Min lärare på Katedralskolan i Lund var lektor Birger Adell, även laborator (idag ung. professor) i fysikalisk kemi vid Lunds universitet och tongivande inom svensk kemiundervisning. Han var stringent och därmed förståelig: ett pedagogiskt problem uppstår ofta när ett begrepp, ofta i ett välmenat försök att förenkla, inte uttrycks stringent – av olika skäl verkar detta problem drabba kemi oftare än fysik. Låt oss alltså från och med nu acceptera följande definitioner 1 – 5 som f.ö. också Einstein använde sig av:

- 1 En **gramatom** (eng. *gram atom*) av ett grundämne är numeriskt lika många gram av substansen som atomvikten (relativa atommassan) anger.
- 2 En **grammolekyl** (eng. *gram molecule* eller *mole*) av ett kemiskt ämne är numeriskt lika många gram av ämnet som molekylvikten (relativa molekylmassan) anger.

Exempel:

A. 1 gramatom silver (Ag med atomvikten $107,8682 \text{ u}^2$ är $107,8682 \text{ g}$.

-
- 2 Här står u för "unified atomic mass unit" vilket är den måttenhet som används för att ange atomers, molekylers och elementarpartiklars massa. Inom kemi används ofta även den alternativa benämningen dalton (**Da**). $1 \text{ u} = 1 \text{ Da} = 1/12$ av massan hos kolisotopen $^{12}\text{C} \approx 1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Av praktiska skäl är ofta tabellerade atommassor uträknade som medelvärden av atommassorna för blandningen av de förekommande isotoperna av ett grundämne i naturen. Detta måste man naturligtvis tänka på när man ska beräkna t.ex. molekylvikt för en molekyl innehållande t.ex. ren ^{13}C -isotop. I fortsättningen använder vi orden atomvikt och molekylvikt för atommassa och molekylmassa.

- B. 1 grammolekyl hexan C_6H_{14} med molekylvikten 86,14 u är 86,14 g. Molekylvikten räknar vi ut som summan av ingående elements atomvikter: $6 C + 14 H = 6 \times 12,00 u + 14 \times 1,01u = 86,14 u$.

Hädanefter kallar vi gramatom och grammolekyl för **mol** med definitionen:

- 3 **1 mol av en substans med atom- eller molekylmassan A u är exakt A gram**

Mol är direkt kopplat till Avogadros tal (N_A), se (1) ovan:

- 4 **1 mol av ett ämne innehåller N_A partiklar** (atomer eller molekyler) **av ämnet**

Från den kinetiska gasteorin har vi ytterligare en användbar relation enligt ideala gaslagen för volymen av 1 mol: $V_{\text{mol}} = V/N_A = RT/P$, vilket innebär att:

- 5 **1 mol av varje ideal gas vid NTP upptar volymen 22,414 liter.**

Vi döper denna relation till **Avogadros postulat**. NTP står för "normalt tryck och temperatur" dvs. 1 atm (1,01 bar) och 273,15 K. Notera att punkt 5 kan vara mer eller mindre exakt beroende på vilken gas det handlar om – avvikelser kan förväntas om gasmolekylerna växelverkar med varandra. Om de t.ex. dras till varandra sjunker molvolymen (till häften om alla bildar dimerer).

Exempel på användning av mol

Vi ska återvända till den kinetiska gasteorin och vad Einstein tänkte, men låt oss först, för att få en känsla för vad mol innebär och hur begreppet används praktiskt, fundera över hur storleken av antalet partiklar i en mol jämför sig med andra stora tal vi känner till.

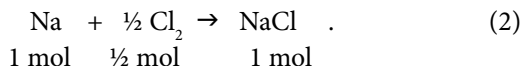
- C. I kosmisk jämförelse: Antalet 6×10^{23} är ungefär 200 miljarder gånger större än man tror det finns stjärnor i vår galax Vintergatan. Enligt en uppskattning nyligen kan det finnas 10^{24} , dvs. ungefär en mol antal stjärnor i hela universum.
- D. Antalet molekyler i en droppe vatten jämfört med droppar i havet: I jordens hav har man uppskattat att det finns 1,34 miljarder km^3 vatten. Det är ca $2,67 \times 10^{26}$ droppar om varje

droppe är 0.05 ml. En mol vatten (H_2O) är $1+1+16=18$ g. En droppe vatten om 0.05 g består alltså av $0,05/18 = 0,00277$ mol dvs innehåller $0,00277 \times 6.02 \cdot 10^{23} = 1,67 \times 10^{21}$ vattenmolekyler. En droppe vatten innehåller alltså 10^5 gånger färre vattenmolekyler än det finns droppar i haven.

- E. Varje människa har storleksordningen fyra liter blod i sitt blodomlopp vilket är ca $(4000/18) \times 6 \times 10^{23} = 10^{26}$ molekyler vatten. Om vi antar att man dricker en liter vatten per dygn betyder det att blodet späds 1:4 eller för enkelhetens skull byter ut ca 10^{26} molekyler vatten med världshaven varje dag. Varje dag kommer alltså ungefär en vattenmolekyl att ha hamnat i eller hämtats från var och en av havets 10^{26} droppar. Efter som omrörningen (konvektionen) i haven eller överföring via regn till sjöar och grundvatten inte är momentana processer är denna homogena modell naturligtvis alltför enkel.
- F. På samma sätt kan man under vissa antaganden visa hur vi i varje andetag får in många luftmolekyler som varit i Archimedes (eller varför inte Avogadros eller Einsteins) lungor. Det gäller naturligtvis i högre utsträckning kvävmolekyler (N_2) än syremolekyler (O_2), inte bara på grund av de förras dominans i atmosfären, utan även för att de inte nämnvärt deltar i vår metabolism eller är bundna via andra kemiska processer i naturen.

Efter dessa halvkvantitativa uppskattningar ger vi några handfasta exempel på hur man använder mol i kemi:

- G. **Stökiometrisk reaktion.**³ Natrium reagerar med klorgas enligt reaktionen:

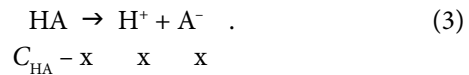


Stökiometriskt innebär att reaktionen går ”jämt upp”, om vi antänder 1 mol (=23,0 g) natrium i en flaska innehållande 1/2 mol klorgas (= 22,4/2 = 11,2 liter eller om vi föredrar att väga:

3 För ”stökiometriska” föreningar gäller lagen om definitiva proportioner, dvs. en molekyl har alltid en massa som är exakt summan av massorna av de element som ingår i bestämda proportioner. Till exempel H_2O består alltid av exakt två delar väte och en del syre. Lagen föreslogs av Priestley och Lavoisier baserad på studier av förbränning ungefär som i reaktionen (2). Bland vissa fasta ämnen förekommer undantagsvis s.k. ”icke-stökiometriska” föreningar – t ex icke-stökiometrisk is (om sådan funnes) skulle kunna skrivas H_xO_y med x och y heltal men x/y inte lika med två som i H_2O .

$2 \times 35,4/2 = 35,4$ g klorgas). I flaskan finns efteråt 1 mol NaCl (koksalt), dvs. $23+35=48$ gram. Exemplet visar hur vi kan planera kemiska reaktioner och syntes av nya ämnen. Om vi mot förmodan bara skulle få t.ex. 43 g salt kan vi dra slutsatsen att reaktionen av någon anledning inte skett fullständigt och utbytet blivit bara 90%. En anledning skulle kunna vara att en termodynamisk jämvikt reglerar utbytet såsom i följande exempel.

H. **Kemisk jämvikt.** En syra är en kemisk förening som kan avge protoner (H^+). Syran HA avger en proton i dissociationsreaktionen (3) där vi under respektive species har skrivit motsvarande koncentration. Totalkoncentrationen av syran betecknar vi C_{HA} . I 1000 ml är alltså $N_A C_{HA}$ totala antalet molekyler av HA före dissociation



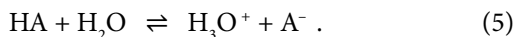
Enligt "massverkans lag", om $[A^-]$ står för koncentration av A^- osv., är:

$$[A^-][H^+]/[HA] = K \quad , \quad (4)$$

där den termodynamiska jämviktskonstanten K kallas syrans dissociationskonstant. Om syran dissocierar helt, dvs. $[A^-]=[H^+]=x=C_{HA}$ sägs syran vara *stark*. Syran sägs vara *svag* om den är ofullständigt dissocierad. Jämviktsreaktioner såsom (3) brukar skrivas med dubbelriktade pilar \rightleftharpoons . Genom att mäta koncentrationen x och veta C_{HA} på förhand från hur vi beredde lösningen, kan dissociationskonstanten bestämmas: $K = x^2/(C_{HA}-x)$. K har uppenbarligen dimensionen koncentration, vanligen molar ($M = \text{mol per liter}$). Om vi t.ex. löser upp 0,1 mol syra i en liter vatten blir $C_{HA} = 100$ mM. Om vi genom någon slags mätning finner att $x=1$ mM blir följaktligen dissociationskonstanten $K = (0,001)^2/(0,1-0,001) = 10^{-5} M$.

Under gymnasietiden framställde jag en gång 100 g av det ytterst giftiga ämnet cyanväte (HCN) hemma i det laboratorium som min mamma låtit mig bygga om matkällaren till. Jag tänkte bestämma dissociationskonstanten med hjälp av elektrisk ledningsförmåga (endast jonerna H^+ och CN^- som HCN dissocierar i leder ström). Det hann jag dock aldrig för

lektor Adell som jag berättat mina planer för ringde upp min mamma: ”Doktor Nordén, jag har nu varit sömlös två nätter för jag vet vad er son har i er källare. Snälla, håll på alkali och spola ut cyaniden i klosetten!” Klosettreaktionen $\text{HCN} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$ visar att jag för 100 g HCN behövde 100/27 moler NaOH dvs. minst ca 160 g natriumhydroxid för att neutralisera syran. Men en annan anledning till att jag aldrig skulle kunnat bestämma dissociationskonstanten var att ren vätskeformig HCN inte dissocierar såsom reaktionen (3) föreskriver – en omöjlighet av elektrostatiska skäl (t.ex. för HCN i gasfas) – om man inte har hjälp av ett starkt polärt lösningsmedel. Med andra ord reaktionen (3) är helt fel och måste skrivas:



Notera att detta gäller alltid! Även för den starka syran HCl som inte alls dissocierar om den är t.ex. i gasfas eller i ett opolärt lösningsmedel. Av en händelse upptäckte jag faktiskt ganska nyligen att detta är ett sätt för kloridjoner Cl^- att ta sig över ett cellmembran (alltså som HCl) något som kan ha biologisk betydelse, men som man bortsett från eftersom Born-energin för Cl^- i vacuum antagits utgöra en hög barriär. Jämviktsuttrycket svarande mot reaktionen (5) blir alltså i stället för (4):

$$[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}] = K' , \quad (6)$$

där vattenkoncentrationen $[\text{H}_2\text{O}]$ för utspädda lösningar är ungefär $1000/18 = 55 \text{ M}$ (rent vatten). Vi ser att med denna definition är dissociationskonstanten K' dimensionslös och numeriskt 55 gånger mindre än K .

- I. Victor Meyer (1848-1897) utvecklade en metod för att bestämma ett flyktigt ämnes molekylvikt baserad på Avogadros postulat. Vi anknyter till exemplet B ovan. En glasampull med g gram hexan släppes i en slutna apparat ner mot botten av ett rör omgivet av kokande vatten där ampullen krossas och hexanet snabbt förångas (kokpunkt $68,7 \text{ }^\circ\text{C}$). I ett upp-och-nedvänt mätglas fyllt med vatten fångar man upp den mängd luft som det avdunstade hexanet trycker undan. Enligt gaslagen har vi: $PV = nRT$ där temperatur, tryck (omgivningens luft-

tryck mätes med barometer) och gaskonstanten alla är kända, och V är den uppmätta expanderade luftvolymen i mätglasets, vilket alltså medger uträkning av antalet moleler n hexan. Molekylvikten M_v för hexan fås nu ur antalet moleler: $g/M_v = n$. Typiskt erhålls $M_v = 86 \pm 1$ Da alltså i ganska god överensstämmelse med den teoretiska molekylvikten.

Hur tänkte Albert Einstein egentligen?

Hans tidiga intresse och arbete kring den molekylära naturen hos materia har hävdats tyda på att Einstein i själen faktiskt var kemist! Hans teorier har i vilket fall haft en enorm betydelse för kemi och hjälpt till att bevisa existensen av atomer och molekyler – och senare t.ex. att inkludera relativistiska effekter i kvantkemiska beräkningar för supertunga element. Hans strävan senare i livet att utveckla en universell teori för de fundamentala krafterna kan ses som en utvidgning av hans tidigaste arbeten på vätskor och intermolekylära krafter, baserade främst på klassisk Newtonsk kinetisk teori för materia.

Einstein skriver till en vän i maj 1905 att han snart ska skicka honom fyra artiklar: *”...Mitt andra papper är bestämning av den sanna storleken hos atomer från diffusion och viskositet hos utspädda lösningar av neutrala substanser. Mitt tredje papper visar att, under antagande av den molekylära kinetiska värmeteorin, kommer partiklar av storleken 1/1000 mm, suspenderade i vätskor, att uppvisa slumpvis termisk rörelse: faktiskt har fysiologer observerat (oförklarade) rörelser som de kallar Brownsk molekylarrörelse”*.

Man bör läsa hans originalarbeten på tyska, där inte översättare tillrättalagt texten eller rättat matematiska fel, för att förstå att Einstein trots sitt geni var en ganska frustrerad ung man och gärna gav mästarna, t.ex. Boltzmann, ett tjvnypp: I en artikel (1906) om Brownsk rörelse noterar han liksom i förbigående att ett uttryck han härlett är detsamma som Boltzmann (felstavat!) så ofta använder: *”Diese Bezeichnung, welche dem von Boltzmann in seinem gastheoretischen Untersuchungen vielfach benutzen Exponentialgesetz genau entspricht, ist für die molekulare Theorie der Wärme charakteristisch.”* Einstein kritiserade i flera artiklar Boltzmanns $S = k \ln W$ som han menade saknade korrekt dynamisk grund vilket visar hur fokuserad han (Einstein) var på partiklarnas termiska rörelser. Man kan inte utesluta att Einstein faktiskt kan ha missför-

stått den statistisk-mekaniska innebörden av W !⁴ I 1906-artikeln om Brownsk rörelse ger han sig också på Planck: ”*Die von Herrn Planck gegebene Strahlungsformel geht für kleine Periodenzahlen und hohe Temperaturen in diese Formel über.*” Han avser en formel han själv härlett för utbyte mellan strålning och gas – men det är inte klart vad den skulle ha med Brownsk rörelse att göra!

Men låt oss se hur Einstein kommer fram till sina diffusionsformler för Brownsk rörelse. Han börjar med att skapa en modell för den termiska molekylrörelsen i en vätska genom en ansats utgående från osmotiskt tryck som en (empiriskt baserad) naturlag för vars upptäckt vant’t Hoff Nobelprisbelönats 1901:

$$p V^* = R T z \quad . \quad (7)$$

Här antar han att V^* är en delvolym innehållande z gram-molekyler (moler) av en icke-elektrolyt (oladdad molekyl). Delvolymen kan vara en bubbla med ett semipermeabelt membran genom vilket lösningsmedel men inte det upplösta ämnet kan passera. p är det osmotiska trycket som termodynamiskt ges som:

$$p = -\frac{dF}{dV^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N_A} = \frac{RT}{N_A} \nu \quad . \quad (8)$$

F är fri energi och n antal upplösta partiklar per volym V^* . Efter en flera sidor lång och i vissa delar inte helt klar (inte för mig i alla fall) termodynamisk övning, kommer Einstein än en gång fram till uttrycket (8) och säger triumferande: ”*Durch diese Betrachtung ist gezeigt, dass die Existenz des osmotischen Druckes eine Konsequenz des molekular-kinetischen Theorie der Wärme ist.*” Han hävdar sig alltså ha visat att det osmotiska trycket är en konsekvens av den molekylarkinetiska värmeteorin! Sedan låter han n vara antal uppslammade kulformade partiklar per volymenhet och påpekar att vid termisk jämvikt är förändringen i fri energi vid en virtuell förflyttning δx av en kula, försvinnande liten. Man har också:

$$\delta F = \delta E - T \delta S = 0 \quad (9)$$

$$\delta E = \int_0^1 K \nu \delta x \, dx \quad , \quad (10)$$

4 W står för antalet tillgängliga tillstånd, men man kan diskutera vad ”tillgängliga” egentligen betyder? När det gäller hur ofta ett tillstånd kommer att besökas (populeras) kommer på något sätt systemets dynamik in, man talar om ergodisk analys. Kan detta manne vara en koppling Einstein förutsåg?

där K är kraften över tvärsnittet på kulan mellan $x=0$ och $x= l$ vilket ger

$$-Kv + \frac{RT}{N_A} \frac{dv}{dx} = 0 \quad \text{dvs.} \quad Kv - \frac{dp}{dx} = 0 \quad . \quad (11)$$

Ekvationen betyder att kraften K är balanserad av det osmotiska trycket p .

Einstein härleder sedan diffusionskoefficienten D (ytterligare några sidor) genom att se hur kraften K påverkar kulornas rörelse i en vätska med viskositeten η om vid dynamisk jämvikt diffusiva förflyttningen och viskösa kraften precis balanserar varandra:

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta a} \quad , \quad (12)$$

där η är viskositeten hos vätskan och a radien på partiklarna. Efter ytterligare några sidor kommer Einstein fram till $(df/dt) = D(d^2f/dx^2)$ och säger ”*Dies ist die bekannte Differentialgleichung der Diffusion, und man erkennt das D der Diffusionskoeffizient ist*”. Slutet på artikeln landar i uttrycken (13) och (14): Den genomsnittliga sträckan λ_x som en partikel med diffusionskoefficienten D flyttar sig på tiden t ges av uttrycket:

$$\langle \lambda_x \rangle^2 = 2 D t \quad . \quad (13)$$

Formeln för ”sannolikhetstätheten” i en dimension (x)

$$P = \frac{e^{-x^2/4Dt}}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad . \quad (14)$$

har den välkända klocklika Gaussprofilen för en slumpfördelning.

Denna felfunktion inspirerade den franske fysikern Jean-Baptiste Perrin att med det nyligen uppfunna ultramikroskopet studera sedimentationshastighet hos partiklar uppslammade i vatten. Han kunde verifiera Einsteins förklaring till den Brownska molekylarrörelsen och även göra en uppskattning av vattenmolekylernas storlek (arbeten som skulle rendera honom ett Nobelpris i fysik 1926), se figur 1.

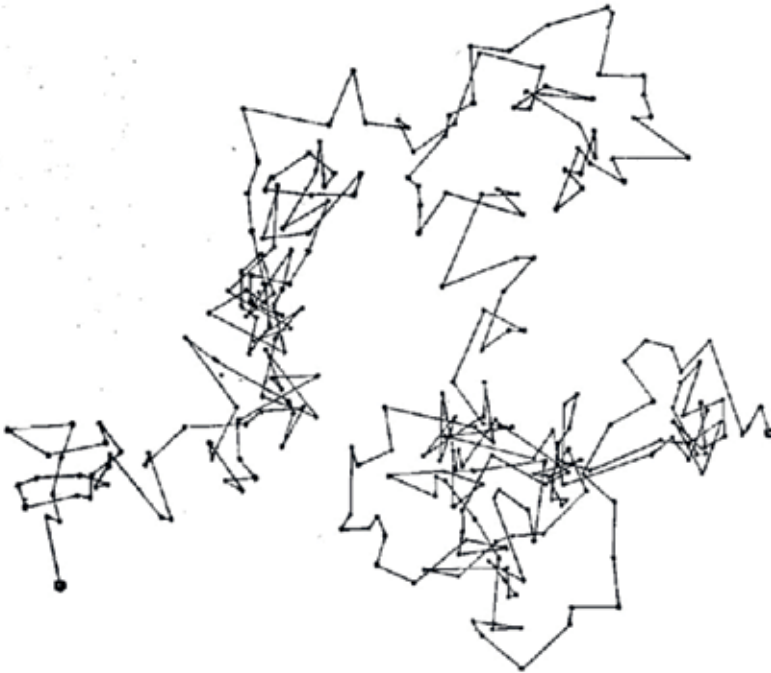
Allra sist i sin artikel gör Einstein en reflexion som avslöjar hur fixerad han är vid att vilja bestämma Avogadros tal. Han säger: Omvänt låter sig det funna uttrycket användas för att bestämma N . ”*Umgekehrt lässt sich die gefundene Beziehung zur Bestimmung von N benutzen. Man erhält:*

$$N = \frac{t RT}{\lambda_x^2 3\pi \eta a} \quad , \quad (15)$$

och han efterlyser någon forskare som snart ska lyckas avgöra denna för värmeteorin viktiga fråga som han själv kastat fram. ”Möge es bald einem Forscher gelingen, die hier aufgeworfene, für die Theorie der Wärme wichtige Frage zu entscheiden!”

Avogadros tal – exaktare bestämningar

Perrin bestämde **Avogadros tal**, som han föreslog att det skulle kallas för att ära Avogadro och hans användbara postulat om ett fixt antal gasmolekyler per volymsenhet. Hans exaktaste värde $6,85 \times 10^{23}$ är emellertid avsevärt större än dagens värde enligt (1). Samtida forskare som använde diffusionsresultat för guldsolpartiklar, fick värden som $5,8 \times 10^{23}$ (T. Svedberg), $6,55 \times 10^{23}$ (A.



Figur 1. Illustration av Brownsk rörelse, rapporterad av Perrin, i ultramikroskop för mastixpartiklar (ca $0,5 \mu\text{m}$) uppslammade i vatten. Tidsmellanrummet mellan två mätningar är $1/3$ sekund. Avstånd mellan punkterna för resans början till slut är $0,035 \mu\text{m}$. Med tätare mätintervall visar det sig att rörelserna mellan två mätpunkter är lika komplicerade som hela figuren.

Från Jean Baptiste Perrin, *Les Atoms*, Libraire Félix, Paris 1927 – sid 166.

Westgren). Millikan angav efter omfattande coulometriska experiment (se *mol elektroner*, nedan) vad han hävdade då (1917) var det exaktaste värdet: $N_A = (6,62 \pm 0,06) \times 10^{23}$. Men när hans uträkning korrigerades för skillnaden mellan ”internationell” coulomb (=0,99995 ”absolut” C) och ”internationell” volt (=1,00046 ”absolut” V) erhöles i stället $N_A = (6,064 \pm 0,06) \times 10^{23}$. Millikan bestämde i sitt klassiska oljedroppsexperiment den minsta laddningen (dvs. elektronens) till $1,5924(17) \times 10^{-19}$ alltså bara ca 0.6% från det idag accepterade värdet $e=1,602176634 \times 10^{-19}$ C. Detta relaterar i sin tur till Faradays konstant enligt: $F = N_A e$ (se nedan).

En annan metod att bestämma Avogadros (Loschmidts) tal utvecklad av du Nouy, utnyttjar ett mono-molekylärt adsorberat skikt av natriumoleat. När ytspänningsmätning visar att hela ytan är täckt fås $N_A = (A^3 M \rho^2) / (V^3 c_1 c_2 c_3)$ där A är adsorptionsytan, M molekylvikten för den adsorberade substansen, och r dess täthet. c_1 är koncentrationen motsvarande ett första minimum i ytspänningskurvan (ger tjockleken på molekylskiktet $L = V c_1 / A \rho$) och c_2 och c_3 svarar mot två ytterligare minima och två ytterligare dimensioner. Nouy finner $N_A = (6,004 + 0.009) \times 10^{23}$, men anmärker att värdet antagligen kan vara för lågt om inte alla oleatmolekylerna i lösningen absorberas (det är faktiskt bara 0,3% för lågt!).

Loschmidt hade gjort det första framgångsrika försöket (1865) att beräkna antalet atomer eller molekyler i en mol. Från kinetisk gasteori hade Maxwell härlett en relation mellan viskositet η , täthet ρ , medelmolekylhastighet v , och medelfria avståndet x mellan två molekyllollisioner:

$$\eta = \frac{\rho v x}{3} \quad (16)$$

Med molekylerna avbildade som hårda elastiska sfärer med diametern d fann Loschmidt ett samband som medgav bestämning av $N_L = V / (d^3 \sqrt{2} \pi x)$, med V volymen av en mol gas. Han kunde dock bara visa en nedre gräns för värdet på $N_L = N_A \geq 4,4 \times 10^{23}$.

Den noggrannaste bestämningen av Avogadros tal görs idag genom att först mäta tätheten hos ett ultrarent kristallint prov på makroskopisk skala och sedan med röntgendiffraction bestämma antalet atomer per enhetscell samt de geometriska avstånden som definierar enhetscellen. Den röntgenkristallografiska metoden att bestämma Avogadros tal N_A , medger också ett noggrant sätt att bestämma Plancks konstant, h , som anses vara en av de svårast be-

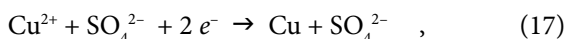
stämbara fundamentalkonstanterna (se Karin Cedergrens artikel i denna upplaga).

Mol elektroner

Elektrokemi och redoxkemi handlar om kemiska reaktioner som drivs av elektrisk ström. I själva verket handlar nästan all viktig kemi omkring oss, såsom fotosyntes och flertalet reaktioner i livsprocesserna, liksom många andra kemiska reaktioner, om redox-reaktioner där elektronöverföringar leder till ändrad valens hos ingående atomslag.

Låt oss ta ett enkelt elektrokemiskt experiment i laboratoriet: utfällningen av en metall från dess metallsaltlösning i en elektrolyscell. Man talar om coulometri, vilket betyder en elektrokemisk analytisk metod där man genom kvantitativ reduktion eller oxidation av ett ämne bestämmer mängden av detta.

Om vi lägger på en spänning mellan två platinaelektroder som doppar ner i en vattenlösning av kopparsulfat (CuSO_4) och spänningen är tillräckligt hög för att kunna driva reaktionen:⁵



kommer metallisk koppar att fällas ut på katoden. Om vi väger elektroden före och efter experimentet kan vi bestämma hur stor mängd koppar som fallit ut. Från reaktionsformeln ser vi att varje mol koppar motsvarar 2 mol elektroner. Med strömmen I (A) och tiden t (s) har vi att laddningen $I t$ (1As = 1C) bör leda till att g gram Cu (atomvikt M) fälls ut vilket uppenbarligen ger oss en ekvation mellan elektrisk laddning (ström som gått igenom lösningen) och antalet moler koppar (g/M) som fällts ut:

$$I t = 2 (g/M) F \quad , \quad (18)$$

5 Ett vackert samband som kopplar samman kemi (molekyler) och fysik (elektricitet) är Nernsts ekvation som ger gränsspänningen för att driva en elektrokemisk reaktion, dvs. spänningen E (elektromotorisk kraft) vid jämvikt. Energin ($E Q$), där laddningen Q svarar mot $2 e^-$ i reaktion (17), är ändringen i fri energi vid reaktionen: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Vid jämvikt är $\Delta G=0$ och följaktligen $\Delta H = T\Delta S$, där entropiförändringen är relaterad till koncentrationer av i redoxjämvikten ingående species. Typiskt kan Nernsts ekvation skrivas:

$$E = E^\circ - (RT/zF) \ln\{\text{[red]}/\text{[ox]}\}$$

där z är antal laddningar i reaktionen, alltså 2 i reaktion (17), och $\text{[red]}/\text{[ox]}$ förhållandet mellan koncentrationer (egentligen aktiviteter) hos reducerat och oxiderat species i lösningen – alltså Cu och Cu^{2+} i (17).

där F som är antalet coulomb per mol elektroner kallas **Faradays konstant**

$$F = 96485,33212... \text{ C mol}^{-1} \quad . \quad (19)$$

Om vi dividerar med antalet partiklar i en mol får vi elektronens laddning:

$$e = 96485,33212 / (6,02214078 \times 10^{23}) = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19} \text{ C.} \quad (20)$$

Detta är numera den fixerade definitionen av elektronladdningen enligt SI 2019.

En mol stjärnor och livets ursprung

Avslutningsvis, för att återvända till jämförelsen mellan mol och antalet stjärnor i universum, med uppskattningen 10 biljoner galaxer landar man efter multiplikation med uppskattningsvis 100 miljarder stjärnor per galax, på storleksordningen Avogadros tal antal stjärnor i universum, 10^{24} . Vid ett Alfred Nobel-symposium kring "*Energy in Cosmos, Molecules and Life*" anordnat av Nobelstiftelsen i juni 2005 i Sånge Säby utanför Stockholm, alltså 100 år efter att Einstein lämnade in sin doktorsavhandling, dristade jag mig att kasta fram en heuristisk spekulation kring livets eventuella uppkomst före jordens avsvanande, genom att använda Einsteins ekvation (14). Panspermiahypotesen, att livet uppstått utanför jorden, hade Svante Arrhenius diskuterat i början av 1900-talet, men den hade aldrig ansetts plausibel eller ens möjlig eftersom den kosmiska strålningen i rymden snabbt borde förstöra allt organiskt material. Senare har man dock funnit att vissa bakterier (t.ex. *Deinococcus Radiodurans*) har en unik förmåga att reparera både enkel- och dubbelsträngat DNA efter strålskador. Med andra ord är det inte omöjligt att tillräckligt många DNA eller RNA-fragment, skulle kunna överleva en längre rymdresa för att en hel organism sedan skulle kunna pussla ihop sig själv. Strålskyddet skulle också kunna öka betydligt för en spor om den vore inkapslad i en meteorit eller i is och grus i en komet. Flytande vatten är en förutsättning för allt liv vi känner till och en möjlighet vore faktiskt att de första organismerna uppkommit i smältvattnet på "solsidan" av en komet. Frågan är hur och när detta skulle kunna ha skett? Om livet uppstått på någon större planet behövs ett "utträdesarbete" (som Einstein skulle kallat det) för att föra ut sporer i rymden, t.ex. tillfört genom en nedplumsande meteor.

I figur 2 visas det scenario jag föreslog vid symposiet. Under det rimliga antagandet att livet uppstått först *efter* Big Bang kan det allra tidigast ha skett när de första planeterna bildats – låt oss lite provocativt anta redan för 10^{10} år sedan. Om vi vidare antar att de första pollenkornen genom ungefär samma typ av slumpvist irrande som Robert Brown observerade för pollenkornen i sitt mikroskop, fast nu med steglängder svarande mot avståndet mellan grann-solsystem och med en medelhastighet svarande mot att rida på en komet eller drivas av fotontryck eller solvind, fås varierande resultat som skulle kunna tyda på att de levande partiklarna faktiskt kunde ha transporterats från många miljarder solsystem (vid beräkningen gör man naturligtvis det omvända och undersöker hur många solsystem en partikel från jorden skulle kunna nå). Även om avståndet är stort och många solsystem skulle kunna ha emitterat de första organismerna, verkar vi kunna dra den viktiga slutsatsen att detta inte gärna kan ha skett från någonstans utanför vår galax! Om vår extremt tilltagna diffusionstid minskas några tiopotenser blir också antalet möjliga solsystem lite färre, men fortfarande oerhört många.

Vad nyttar då molbegreppet till?

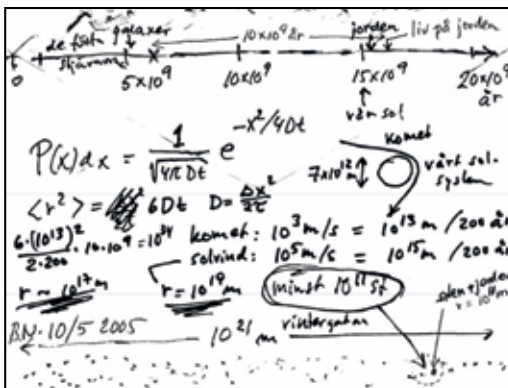
Vi har visat hur man genom att räkna med mol enkelt kan hantera substansmängder i kemiska reaktioner. Detta bygger på lagen om de definitiva proportionerna dvs. att en kemisk förenings stökiometrisk sammansättning exakt reglerar de ingående elementens massor. Men molbegreppet utgör också en brygga mellan de makroskopiska och mikroskopiska världarna genom Avogrados tal som visar hur oerhört många, och därmed oerhört små, de mikroskopiska konstituenterna i materien är. Kemiprofessorn Christian Wilhelm Blomstrand vid Lunds Universitet (under en tid dess rektor) sägs en gång ha påträffats av en kollega, gråtande i kemiinstitutionens korridorer. När kollegan frågar hur det är fatt säger Blomstrand: ”*jag gråter för att atomerna är så små!*” Blomstrand levde 1826-1897 och man kan anta att han alltså redan innan Einsteins och andras arbeten kommit till en insikt som brutalt förändrade hans bild av materien och hans världsbild!

Slutanmärkningar

I syfte att här fokusera på mol och Einstein, har jag avsiktligt utlämnat en rad pionjärer och deras insatser, fundamentala för ut-



Figur 2. Vid ett Alfred Nobel Symposium: "Energy in Cosmos, Molecules and Life" i Sångå Säby 2005, framför författaren här en inspirerad (notera vinglasen!) spekulation kring möjligheten att livet skulle ha uppstått någon annanstans i universum än på jorden. En beräkning gjord bokstavligen "on the back of an envelope" (se kuvertet till höger, daterat 100 år efter att Einstein färdigställde sin doktorsavhandling) utnyttjar hans ekvation (14) för att uppskatta hur långt en bakteriespor skulle kunna ha migrerat i rymden driven av t.ex. solvinden som kan antas slumpvis byta riktning mellan solsystemen (steglängden). "Restiden" antas vara maximalt 10^{10} år dvs. från att de första planeterna kallnat och till dess liv på jorden först daterats. Bakterien *Deinococcus Radiodurans* som visat sig



tåla strålning plus möjligt skydd genom inkapsling av sporer är grund för antagandet att något nukleinsyrafragment skall ha överlevt den kosmiska strålningen under färdan. De 10 miljarderna solar i jordens "närområde" minskar naturligtvis om man antar en senare tidpunkt för livets födelse och därmed motsvarande kortare restid. Det antas att det i varje solsystem funnits minst en plats ("exoplanet" eller komet) med tillgång på flytande vatten, en förutsättning för allt liv vi känner till. Foto: Anja Verena Mudring.

vecklingen av molbegreppet, såsom Dalton, Berzelius m.fl. Jag har också avhållit mig från att definiera begrepp som *molalitet* och *normalitet*. Medan *molaritet* alltså står för koncentration uttryckt som antal mol per liter lösning (M), står *molalitet* för antal mol per kg lösningsmedel. *Normalitet* är ett mått på koncentration i mol relaterat till reaktiva kapaciteten hos en substans: t.ex. säges 1 M svavelsyra (H_2SO_4) ha en normalitet på 2 mol per liter då det gäller protonreaktioner eftersom varje svavelsyramolekyl kan leverera två protoner. Ytterligare ett begrepp som förekommer, framför allt inom fysikalisk kemi, är *molbråk*: molbråket n_A av ett ämne i en blandning är förhållandet mellan antal moler av detta ämne och andras i blandningen ingående ämnen; summan av alla molbråk är lika med ett.

När det gäller Einsteins diffusionsformler, härleddes dessa också av polske fysikern Smoluchowski 1906. En elegant alternativ härledning, mycket enklare än både Einsteins och Smoluchowskis, gjordes av Langevin 1908. Han beskriver rörelsen av en partikel i x -riktningen, i frånvaro av yttre kraft, med två krafttermer: ett visköst motstånd enligt Stokes lag plus en fluktuerande kraft $F(t)$, oberoende av hastighet, orsakad av lösningsmedelskollisioner, med ett försvinnande tidsmedelvärde: $\langle F(t) \rangle = 0$ och

$$m \frac{dv}{dt} = 6\pi \eta a v + F(t) . \quad (21)$$

Efter integrering och tidsmedelvärdering erhålls Einsteins uttryck: $\langle x(t) \rangle = (RT/N)(1/3 \pi \eta a) t$.

$$\langle x(t) \rangle = \frac{RT}{N_A} \frac{3\pi \eta a}{3} t . \quad (21)$$



För vidare läsning

- P. Ball, *Claiming Einstein for Chemistry*: Chemistry World August 26, 2005
- A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*: Annalen der Physik **17** (1905) 549;
A. Einstein, *Zur Theorie der Brownschen Bewegung* Doktorsavhandling juli 1905
- J. B. Perrin, *Mouvement brownien et réalité moléculaire*: Annales de chimie et de physique ser. 8, **18** (1909) 5
- K. Fujii, M. Tanaka, Y. Nezu, K. Nakayama, H. Fujimoto, P. De Bièvre and S. Valkiers, *Determination of the Avogadro constant by accurate measurement of the molar volume of a silicon crystal*: Metrologia **36** (1999) 455
- M.M. Smoluchowski, *Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion*: Bulletin International de l'Académie des Sciences Cracovie (106), 202