

Grandeurs liées à la mole

J'entends souvent demander ce qu'il faut dire, ne pas dire. Je n'ai pas le pouvoir de décider. Je peux seulement proposer la réponse de documents officiels.

Des articles récents (décisions de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, normes internationales ISO, normes AFNOR) fixent un certain nombre de définitions et de symboles relatifs à la physique et à la chimie.

Ces conventions doivent être respectées en particulier par les chercheurs lorsqu'ils publient des résultats au plan international. Un article qui ne respecterait pas ces conventions est renvoyé à l'auteur pour mise en conformité. On peut penser que ce processus entraînera une adoption plus rapide de ces conventions.

Il faut bien dire (et sans doute, pour ma part en particulier, regretter) que des ouvrages récents et même le programme de chimie ne respectent pas les mises au point récentes.

Les articles cités en référence [1] sur lesquels reposent les remarques qui suivent ne sont pas tous d'accès facile. On peut regretter que notre ministère ne prenne pas en charge l'information de ses professeurs en les diffusant.

QUANTITE DE MATIERE. MOLE. Voir l'article de M. Bernard [2].

La définition de la mole est maintenant largement connue. Seul, le mot entité a quelques difficultés à être appréhendé par les élèves. On peut essayer de proposer la comparaison d'une entité dans un ensemble de telles entités avec un individu dans une population.

La grandeur quantité de matière n'est pas en général définie. Le Système International d'Unités [R1] indique que la définition de la mole précise en même temps la nature de la grandeur dont la mole est l'unité. La référence [R7] précise :

« La quantité de matière est proportionnelle au nombre d'entités élémentaires spécifiées de cette matière. Le facteur de proportionnalité est le même pour toutes les substances. Son inverse est la constante d'Avogadro. »

Cette référence rappelle qu'il est aussi incorrect d'appeler n le « nombre de moles » que m le « nombre de kilogrammes » et

l le « nombre de mètres », n étant le symbole d'une quantité de matière comme m et l sont les symboles d'une masse et d'une longueur. (Le symbole d'une quantité de matière est ν lorsque n désigne le nombre volumique de particules). La quantité de matière de l'espèce X est symbolisée $n(X)$.

Exemples : $n(\text{Mg}^{2+}) = 5 \text{ mmol}$; $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 \text{ kmol}, \dots$

La valeur numérique de cette grandeur exprimée en moles est aussi appelée nombre de moles.

Cette référence [R7] donne quelques exemples d'emploi de la mole :

mole de HgCl_2 ; mole de Hg_2^{2+} ; mole de $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$; mole de $\text{Cu}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}$; mole de $\text{Fe}_{0,91}\text{S}$; mole d'un mélange contenant la fraction molaire $x(\text{N}_2) = 0,7809$, $x(\text{O}_2) = 0,2905$, $x(\text{Ar}) = 0,093$ et $x(\text{CO}_2) = 0,0003$; mole de photons.

La prise en compte d'une dimension pour la quantité de matière me semble utile, de même que la distinction entre quantité de matière et le nombre de moles (sans dimension) ; ce n'est, certes pas une question fondamentale et le B.U.P. a déjà été le reflet d'opinions opposées sur ce sujet [3]. Sans vouloir alimenter la polémique, je signale quelques conséquences de cette distinction.

CONCENTRATION DE QUANTITE DE MATIERE, ou CONCENTRATION MOLAIRE, ou CONCENTRATION (du constituant B).

■ Elle est définie comme le quotient de la quantité de matière du constituant B par le volume du mélange

Elle dépend, comme le volume du mélange, de la température. En toute rigueur, celle-ci devrait toujours être spécifiée.

Une norme AFNOR de 1973 ([R2]) indiquait l'expression de concentration de quantité de matière et celle de concentration molaire volumique. La norme de 1977 utilise l'expression de **concentration molaire** [R3]. La dernière norme (la plus récente) est à considérer. Dans cette expression, l'adjectif molaire n'a pas le sens de la règle générale suivant laquelle il signifie « divisé par la quantité de matière » (voir la conductivité molaire ci-après).

En anglais (I.U.P.A.C.), on trouve « amount-of-substance concentration ». « This quantity may be simply called 'concentration' when there is no risk of ambiguity » ([R4] ; [R7]). Cette quantité **peut être simplement appelée concentration** quand il n'y a aucun risque d'ambiguïté. Ce terme « concentration » est celui retenu en traduction française [4].

« Autrefois appelée également molarité du constituant B » ([R3]).

Pour des raisons linguistiques, le terme approuvé « molarité » peut facilement être confondu avec « molarité », terme ancien mais encore largement utilisé aujourd'hui pour désigner la concentration. **Le terme molarité est entièrement contenu dans le terme « concentration » et fait double emploi ; on recommande donc d'en abandonner l'usage** ([R4], [4]).

Domage ! Le terme « molarité » **était** concis et commode. Demander une concentration en mole par litre ou indiquer une concentration avec une unité convenable ne laisse subsister aucune imprécision.

■ Le symbole de cette grandeur est c_B , ou, en chimie [B].

(L'écriture (B) n'est reconnue ni pour une concentration molaire ni pour une activité chimique, dont le symbole est a_B).

L'unité de base SI est la mole par mètre cube, mol m^{-3} , mais l'unité pratique est mol dm^{-3} ou mol l^{-1} (*). (Il y a identité absolue entre litre et décimètre cube depuis 1964 ; auparavant, un litre était égal à $1,000028 \text{ dm}^3$).

Exemples : $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$; $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 3 \text{ mmol l}^{-1}$.

■ Remarques.

On devrait donc éviter de définir une concentration molaire comme un nombre de moles divisé par un volume (elle s'exprimerait en l^{-1} , par exemple).

Une solution de concentration molaire de $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ est souvent appelée une solution décimolaire et écrite une solution $0,1 \text{ M}$ ([R7] ; [4]).

Je pense qu'il faut éviter de noter une concentration molaire M, cela peut conduire un étudiant facétieux à $M = 0,1 \text{ M}$, d'où $1 = 0,1$ en simplifiant par M.

Il semble que la concentration molaire d'une substance présente en solution ne doive pas être exprimée avec la notation M :

$c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, éviter $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ M}$.

La notation M serait réservée à la concentration molaire d'une substance apportée.

(*) Un point entre les symboles des unités peut être préféré en France, mais peut être supprimé dans le cas où aucune confusion n'est possible avec un autre symbole d'unité (J.O. du 23-12-1975).

L'I.U.P.A.C. écrit toujours mol l^{-1} sans point ([R4], [R7], [4]).

Toute valeur numérique de concentration molaire devrait être suivie de son unité. L'écriture, souvent trouvée, $[H_3O^+] = 10^{-3}$, par exemple, est incomplète !

On doit écrire, ici, $[H_3O^+] = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

MOLALITE.

La molalité d'un soluté B est la quantité de matière du soluté B divisée par la masse du solvant.

Le symbole d'une molalité est : m_B .

L'unité est mol kg^{-1} .

Le terme « molalité » est préférable à celui de « concentration » quand des mesures quantitatives sont effectuées dans des conditions non isothermes, car la molalité (et non la concentration) est indépendante de la température.

Un avantage de la molalité est que l'unité SI est l'unité pratique. Pour une solution aqueuse diluée, un soluté de molalité $x \text{ mol kg}^{-1}$ a une concentration de $x \text{ mol l}^{-1}$. Les mesures de masses sont faites avec une précision meilleure que celle de volumes ; la molalité est plus directement accessible pour des expériences de précision.

D'autre part, un livre récent du niveau mathématiques supérieures ou premier cycle de Faculté (Physical Chemistry, P.-W. ATKINS, Oxford University Press, 1978) utilise systématiquement les molalités à la place des concentrations. La molalité tendra-t-elle à être préférée à la concentration ?

MASSES RELATIVES A LA MOLE.

Les définitions semblent maintenant nettes. L'emploi des termes « masse atomique molaire » et « masse moléculaire molaire » n'apparaissent pas dans les références I.U.P.A.C. et A.F.N.O.R. Ces termes apportent des précisions, en général non nécessaires. On trouve les définitions et symboles suivants : [R3], [R4].

MASSE MOLAIRE. Symbole : M .

La masse molaire est le quotient de la masse m par la quantité de matière n :

$$M = m/n.$$

Unité : kg mol^{-1} ; usuellement g mol^{-1} .

MASSE ATOMIQUE RELATIVE D'UN ÉLÉMENT (autrefois appelé « poids atomique »). Symbole : A_r .

La masse atomique relative est le rapport de la masse moyenne par atome pour la composition isotopique naturelle d'un élément au $1/12$ de la masse du nucléide ^{12}C .

C'est une grandeur sans dimension. *Exemple* : $A_r(\text{Cl}) = 35,453$.

MASSE MOLÉCULAIRE RELATIVE D'UN CORPS (*autrefois* appelé « poids moléculaire »). Symbole : M_r .

La masse moléculaire relative d'un corps est le rapport de la masse moyenne par molécule pour la composition isotopique naturelle au $1/12$ de la masse du nucléide ^{12}C .

Le concept de masse moléculaire relative peut être employé aussi pour une autre composition isotopique spécifiée. Mais si la composition n'est pas spécifiée, il est sous-entendu qu'il s'agit de la composition isotopique naturelle.

Exemple : $M_r(\text{KCl}) = 74,56$.

Remarque : La valeur numérique de la masse molaire est identique à celle de la masse atomique relative A_r ou à celle de la masse moléculaire relative M_r .

Exemples :

$$M(\text{Ca}^{2+}) = 40,08 \text{ g mol}^{-1} ; \quad A_r(\text{Ca}^{2+}) = 40,08,$$

$$M(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 74,124 \text{ g mol}^{-1} ; \quad M_r(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 74,124.$$

NORMALITE.

Lors de réunions organisées pour les collègues du secondaire pour la présentation des nouveaux programmes, il a été dit de ne plus utiliser le mot normalité. Dans les livres de la classe de première, seul celui de M. CROS n'en parle pas pour l'oxydoréduction.

Une publication récente de l'U.I.C.P.A. [R4] examine et définit les concepts et termes « équivalent » et « normal », compte tenu de l'utilisation de la mole comme unité de quantité de matière. L'article se limite aux réactions acide-base et d'oxydoréduction en solution aqueuse. Il est précisé que cet article n'implique pas que les termes « équivalent » et « normal » doivent continuer à être employés ! On trouvera en appendice quelques précisions trouvées dans l'article cité. Il me semble que cela complique plutôt ces notions.

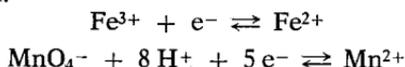
Par ailleurs, il est demandé aux auteurs du journal of electro-analytical chemistry, donc au niveau des publications internationales, de ne pas utiliser les termes « équivalent » et « normal ».

Que conclure ?

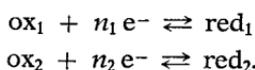
La normalité est une notion commode pour ceux qui y sont habitués. Peut-on aller dans le sens (commun) des conseils pour l'enseignement secondaire et de l'U.I.C.P.A. ?

Oui, à mon avis.

Soit l'exemple du dosage d'oxydoréduction des ions fer(II) par l'ion permanganate en milieu acide. Il met en jeu les couples : l'oxydoréduction.



correspondant aux écritures schématiques :



L'équivalence est obtenue lorsque les réactifs ont été mis en présence dans les proportions indiquées par les coefficients stoechiométriques de l'équation bilan traduisant la réaction.

Soit c_1 la concentration molaire de la solution de fer(II), V_1 le volume pris, c_2 la concentration molaire de la solution de permanganate et V_2 le volume versé à l'équivalence. A l'équivalence, la **quantité de matière d'électrons** prise par la solution de permanganate est $n_1 c_1 V_1$; elle est égale à celle donnée par la solution de fer(II), soit $n_2 c_2 V_2$. Donc :

$$n_1 c_1 V_1 = n_2 c_2 V_2$$

Une relation de ce type, générale, remplace celle que l'on peut écrire avec les normalités. Les demi-équations étant écrites, les nombres n_1 et n_2 sont connus sans ambiguïté pour la réaction de dosage considérée.

Sans aucune complication, on peut ainsi se passer de la notion de normalité. C'est toujours une définition de moins à enseigner. Cela n'ajoute rien en plus (sinon de changer ses habitudes).

CONDUCTIVITE MOLAIRE.

La conductivité molaire d'un électrolyte (symbole Λ) ou d'un ion (symbole λ) est le quotient de la conductivité (symbole κ ou σ) par la concentration molaire (c) : $\Lambda = \kappa/c$ pour un électrolyte.

L'unité du SI est $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ($\Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$).

L'unité de formule dont la concentration est c doit être spécifiée et donnée entre parenthèses. Par exemple :

$$\Lambda(\text{KCl}), \Lambda(\text{MgCl}_2), \Lambda\left(\frac{1}{2}\text{MgCl}_2\right), \Lambda\left(\frac{2}{3}\text{AlCl}_3 + \frac{1}{3}\text{KCl}\right)$$

$$\lambda(\text{Mg}^{2+}) = 2\lambda\left(\frac{1}{2}\text{Mg}^{2+}\right).$$

Le terme « molaire » est contraire à la règle générale selon laquelle il signifie « divisé par la quantité de matière », puisque, ici, il implique « divisé par la concentration molaire ». (De même « spécifique » signifie divisé par la masse).

La conductivité a pour unité SI : S m^{-1} (ou $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$).

La conductivité molaire d'un ion B est reliée à la mobilité u_B (unité SI : $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) à la constante de Faraday F et au nombre de charge z_B de l'ion, par la relation :

$$\lambda_B = |z_B| F u_B.$$

Le symbole Λ a été aussi utilisé pour la quantité κ/ν_+z_+c (appelée conductivité équivalente), où ν_+ est le nombre de cations de nombre de charge z_+ produit dans la dissociation d'une « molécule » de « sel » d'un type donné. Il est recommandé d'abandonner l'emploi de la conductivité équivalente [R8]. Ce terme n'est pas indiqué par l'U.I.C.P.A. [R7].

Remarque :

Contrairement à ce qui est parfois indiqué, la constante de cellule d'une cellule de conductivité (unité SI m^{-1}) est $K_{\text{cell}} = \kappa R$, où R est la résistance mesurée de la cellule.

Appendice

RECOMMANDATION DE L'U.I.C.P.A. SUR L'EMPLOI DES TERMES « EQUIVALENT » ET « NORMAL » (*)

1) FACTEUR D'ÉQUIVALENCE (équivalence factor).

- Pour la réaction $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow$ produits, avec $\nu_A > \nu_B$, par définition, le facteur d'équivalence de A est 1, celui de B

$$\text{est } \frac{\nu_B}{\nu_A} = f_{\text{eq}}(B).$$

- Dans le cas de réactions acide-base, le facteur d'équivalence de chaque réactif est relatif à une entité d'ion hydrogène titrable ; dans le cas d'une réaction d'oxydoréduction, le facteur d'équivalence de chaque réactif (**) est relatif à une entité d'électron échangeable.

2) L'ÉQUIVALENT d'une espèce X est l'entité de cette espèce qui se combine avec :

- une entité d'ion hydrogène H^+_{aq} , dans le cas d'une réaction acide-base,
- une entité d'électron e^- dans le cas d'une réaction d'oxydo-réduction.

L'équivalent peut être déterminé à partir du facteur d'équivalence et de la formule chimique de l'espèce X, et il vaut $f_{\text{eq}}(X) X$.

3) SOLUTION NORMALE.

Une solution dont la concentration molaire de l'équivalent du réactif est $x \text{ mol l}^{-1}$ peut être appelée une solution x fois normale, et notée xN .

Il est conseillé d'accompagner l'indication d'une normalité du facteur d'équivalence (celui-ci tient compte de la réaction envisagée). Exemple :

$$0,1 \text{ N KIO}_3 ; \left(f_{\text{eq}}(\text{KIO}_3) = \frac{1}{6} \right),$$

$$0,05 \text{ N KIO}_3 ; \left(f_{\text{eq}}(\text{KIO}_3) = \frac{1}{4} \right).$$

(*) Voir [4] pour plus de détails.

(**) Plus généralement, de tout constituant de la réaction.

[1] Références :

- [R1] Le système International d'Unités (SI). 2^{me} édition (1973).
- [R2] Norme A.F.N.O.R. X 02-020 juillet 1973 (certains termes sont modifiés depuis, seule la dernière norme est à retenir!).
- [R3] Norme A.F.N.O.R. X 02-208 mars 1977.
- [R4] International union of pure and applied chemistry. Analytical chemistry division. Recommendations on the usage of the terms « equivalent » and « normal » (1978).
- [R5] Journal of electroanalytical chemistry ; guide for authors.
- [R6] Norme internationale ISO 31. En français, en vente auprès de l'A.F.N.O.R.
- [R7] Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units published for I.U.P.A.C. by Butterworths Scientific Publications, London 1979.
- [R8] Même référence que ci-dessus, mais APPENDIX III. Electrochemical Nomenclature. Recommendations approved 1973.
- [2] M. BERNARD. — Quantité de matière et notions connexes. B.U.P. N° 600, janv. 1978, p. 497.
- [3] P. DELORME. — A propos de l'article de M. Bernard. B.U.P. N° 606, juin 1978, p. 1368.
M. BERNARD. — A propos de la notion de quantité de matière. B.U.P. N° 611, févr. 1979, p. 675.
- [4] La Société Chimique de France doit publier en fin d'année 1980 « le compendium de la nomenclature en chimie analytique », adaptation française du « Compendium of analytical nomenclature » (règles définitives 1977), publié en 1978 par la division de chimie analytique de l'I.U.P.A.C.
« Amount-of-substance concentration » y est traduit simplement par « concentration ». On trouvera dans cette publication de nombreux renseignements.

DEFINITION D'UN NUCLEIDE.**Définition I.U.P.A.C. (1).**

Un nucléide est une espèce d'atomes telle que chacun de ces atomes a le même nombre atomique (nombre de protons) et le même nombre de masse (nombre de nucléons).

(1) Traduction du « Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units » de l'I.U.P.A.C. 1979.

Différents nucléides ayant la même valeur du nombre atomique sont appelés des isotopes.

Différents nucléides ayant le même nombre de masse sont appelés isobares.

Définition A.F.N.O.R. (NF X 02-208 ; 1977).

Un nucléide est un atome avec un nombre spécifié de protons et de neutrons.

Les nucléides ayant la même valeur de Z (nombre de protons, ou nombre de charge, c'est-à-dire le nombre de protons d'un noyau et le nombre d'électrons d'un atome neutre) sont appelés isotopes.

Le numéro atomique, égal au nombre de protons, correspond au numéro d'ordre dans la classification de Mendeleïev.

Claude MESNIL (*Rambouillet*).