

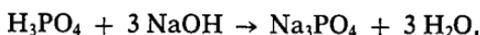
Normalité des solutions : concept utile ou superflu ?

L'utilité du concept de la normalité des solutions, notamment dans un enseignement élémentaire de la chimie, a été souvent contestée.

Cette notion est introduite essentiellement pour la commodité des dosages volumétriques. Pour des solutions de même normalité en effet, le point d'équivalence est obtenu par le mélange de volumes égaux d'agents titrant et titré.

Les critiques sont essentiellement liées d'une part à ce que le concept de normalité s'ajoute aux indispensables définitions de la concentration, d'où un risque de confusion, et qu'il est d'autre part ambigu dans son emploi et peut donc provoquer des erreurs.

Parler par exemple d'une solution décimolaire d'acide orthophosphorique n'a de sens que si l'on précise la réaction de dosage où intervient cet acide. Si c'est :



la solution décimolaire d'acide H_3PO_4 N/10 correspond à une concentration en quantité de matière, $c(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. C'est-à-dire, par litre, une quantité de matière de 0,1 mole de $1/3 \text{H}_3\text{PO}_4$, $n(1/3 \text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1 \text{ mol}$, « l'entité élémentaire spécifiée » étant $1/3 \text{H}_3\text{PO}_4$. Il revient au même, bien sûr, d'écrire : $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/30 \text{ mol.l}^{-1}$. Mais pour la réaction :

$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, une solution H_3PO_4 N/10 correspond à $C(1/2 \text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et pour la réaction $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, une solution H_3PO_4 N/10 correspond à $C(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Les nombres $1/3$, $1/2$ et 1 sont les « facteurs d'équivalence » de H_3PO_4 (1), $f_{eq}(\text{H}_3\text{PO}_4)$, pour chacune des réactions envisagées [2]. Dans les trois cas, le facteur d'équivalence de NaOH est égal à un.

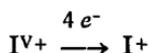
La normalité d'une solution se trouve donc associée à la concentration du réactif et à la réaction de dosage où celui-ci intervient.

(1) Facteurs liés à l'acidité « potentielle » de H_3PO_4 (pour la réaction envisagée), source fréquente de confusion avec l'acidité réelle (pH) de la solution, pour les débutants.

Autre exemple concernant l'oxydo-réduction :



La demi-réaction de réduction de l'iodate :



conduit à $f_{eq}(\text{KIO}_3) = 1/4$.

Par suite, une solution normale d'iodate de potassium KIO_3 correspond, pour cette réaction, à :

$$c(1/4 \text{KIO}_3) = 1 \text{ mol l}^{-1}$$

soit : $(\text{KIO}_3) = 0,25 \text{ mol l}^{-1}$.

Mais pour la réaction :



le point d'équivalence étant détecté par la variation de concen-

tration de l'iode, $f_{eq}(\text{KIO}_3) = 1/5$ d'après $\text{IV}^+ \xrightarrow{5e^-} \text{I}^0$.

Si l'iode formé est dosé par l'ion thiosulfate, le bilan global

correspond à $\text{IV}^+ \xrightarrow{6e^-} \text{I}^-$. On juge alors en général préférable de prendre $f_{eq}(\text{KIO}_3) = 1/6$. De même, le cation Cu^{2+aq} dosé électrogravimétriquement conduit à $f_{eq}(\text{Cu}^{2+}) = 1/2$. Mais s'il est dosé par la réaction : $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$, on a $f_{eq}(\text{Cu}^{2+}) = 1$.

Pour la réaction $\text{AgNO}_3 + 2\text{KCN} \rightarrow \text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{KNO}_3$,

$$f_{eq}(\text{AgNO}_3) = 1/2.$$

Mais pour $\text{AgNO}_3 + \text{KCN} \rightarrow \text{AgCN} + \text{KNO}_3$,

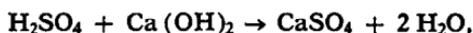
$$f_{eq}(\text{AgNO}_3) = 1.$$

Dans les 2 cas, $f_{eq}(\text{KCN}) = 1$.

Pour ces réactions, du type $\nu_A \text{A} + \nu_B \text{B} \rightarrow \dots$, qui ne mettent pas en jeu des protons ou des électrons, on a par définition :

$$f_{eq}(\text{A}) = 1 \quad \text{et} \quad f_{eq}(\text{B}) = \frac{\nu_A}{\nu_B} \quad \text{si} \quad \nu_A \leq \nu_B [2].$$

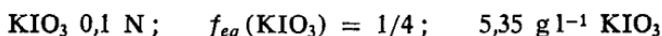
Toutefois, pour la réaction :



cette règle générale conduirait à $f_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, alors que, par souci de cohérence, on garde :

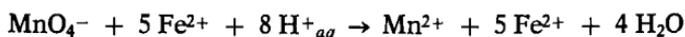
$$f_{eq}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \quad \text{et} \quad f[\text{Ca}(\text{OH}_2)] = 1/2.$$

Il est donc prudent dans les cas ambigus, comme le préconise la référence 2, d'indiquer sur les flacons contenant les réactifs de titrage, tous les renseignements permettant d'éviter une erreur de calcul, par exemple :



voire éventuellement, la réaction de titrage (2).

Compte tenu de ces difficultés, il me semble peu souhaitable d'introduire explicitement dans l'enseignement du second cycle la notion de normalité. Il serait peut-être possible lorsqu'une réaction de dosage acido-basique ou d'oxydo-réduction donnée se présente, par exemple :



de faire remarquer que les coefficients affectés à MnO_4^- et Fe^{2+} , soit 1 et 5 (reflets du nombre d'électrons mis en jeu), font qu'à concentration égale, un volume de la solution de permanganate réagit sur un volume quintuple de la solution de fer II puisque les quantités de matière contenues dans ces 2 volumes sont alors dans le rapport stoechiométrique (1 à 5). Il est donc commode, dans ce cas, d'utiliser, pour doser une solution de sel de fer II de concentration voisine de une mole par litre, une solution de permanganate de concentration 5 fois plus faible, soit $1/5$ mole l^{-1} , solution qu'il est inutile d'appeler « normale ». Ces 2 solutions réagissent alors sensiblement volume à volume.

Remarque.

L'expression concentration en quantité de matière officialisée par l'U.I.C.P.A. [3], expression que l'on pourrait peut-être abrégée en « concentration » [4], est souvent remplacée dans les manuels par molarité ou par concentration molaire volumique. Ces expressions sont critiquables à divers titres [4] : confusion possible de molarité avec molalité, impropriété du terme molaire (dans concentration molaire), qui doit être associé à la division d'une grandeur extensive par une quantité de matière (cf. masse molaire, volume molaire), utilisation abusive du nom d'une unité de grandeur (mole) pour désigner une quantité physique (quantité de matière) (3).

(2) Une solution d'ions hydrogénoxalate $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = 1 \text{ mol l}^{-1}$ est normale pour une réaction avec une base, normale pour la synthèse de $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, mais 2 fois normale pour une réaction avec un oxydant.

(3) L'étude de la vitesse n'est pas celle du km h^{-1} .

REFERENCES

-
- [1] M. BERNARD. — *Quantité de matière et notions connexes*, B.U.P. n° 600 (janv. 1978), p. 497.
- [2] *Compendium of analytical nomenclature*. Règles définitives 1977, Pergamon Presse.
Appendice : recommandations sur l'usage des termes équivalent et normal.
- [3] I.U.P.A.C. — *Manual of symbols and terminology for physico-chemical quantities and units*. Ed. 1979. Pergamon Press.
- [4] *Physico-chemical quantities and units*. M.-L. Mc GLASHAN. The Royal Institute of chemistry. Monograph for teachers n° 15, 1971.

Maurice BERNARD,
(Université de Caen).
