85.1.8
Janvier 1985/Avril 2021

À PROPOS DE MOLES ET DE “QUANTITÉ DE MATIÈRE”

Jean-Michel Laffaille

Résumé : Certains domaines de la physique, comme la physique statistique, considèrent usuellement sans dimension les nombres de particules. Ceci n'est pas cohérent avec les définitions de la mole et de la “quantité de matière” dans le système international. Des améliorations possibles sont envisagées dans cet article, en particulier la définition d'une nouvelle unité pour compter les particules individuelles.

Abstract : Some areas of physics, such as statistical physics, generally consider particle numbers to be dimensionless. This is not consistent with the definitions of the mole and the “amount of substance” in the international system. Possible improvements are considered in this article, in particular the definition of a new unit to count individual particles.

Introduction

La notion de “quantité de matière” date d'avant l'époque où la communauté scientifique s'est convaincue de la nature corpusculaire de ladite matière. Au cours du temps, les définitions successives de la mole ont été rédigées de façon à préciser cette notion au fur et à mesure de l'amélioration des connaissances. La définition de 2019 (évoquée dans ce qui suit) met de plus en plus en évidence une incohérence dans le système d'unités, vis à vis de la “quantité de matière”.

1. La définition de 2019

De nombreux ouvrages mentionnent la définition légale de la mole (IUPAC[1], CGPM[2] et BIPM[3]) [1-4] :

> • La mole (symbole mol) est l'unité de quantité de matière du système international (SI). Une mole contient exactement $6{,}02214076.10^{23}$ entités élémentaires.
> • Ce nombre (appelé “nombre d'Avogadro”) correspond à la valeur numérique fixée $N_A = \{\mathcal{N}_A\}$ de la constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A$, lorsqu'elle est exprimée en mol^{-1}.
> • La quantité de matière (généralement symbole n) d'un système est une représentation du nombre d'entités élémentaires. Une entité élémentaire peut être un atome, une molécule, un ion, un électron, ou tout autre particule (photon...) ou groupement spécifié de particules.

◊ remarque : la notation de la constante d'Avogadro est ici personnalisée pour faciliter la discussion qui suit.

Cette définition de 2019 a l'avantage d'être en très net progrès par rapport aux précédentes, qui tentaient de “définir” en même temps de façon intuitive l'unité “mole” et la “quantité de matière” qu'elle sert à mesurer.

Il aurait en fait été préférable de définir la grandeur physique avant l'unité servant à la mesurer :

> • d'abord la “quantité de matière” (ou “quantité de substance”) d'un système est proportionnelle au nombre d'entités matérielles élémentaires spécifiques que contient ce système (le type d'entités doit

[1] International Union of Pure and Applied Chemistry (en français : Union internationale de chimie pure et appliquée).
[2] Conférence générale des poids et mesures.
[3] Bureau international des poids et mesures.

donc être spécifié, sinon on ne sait pas ce qui est compté) ;

• ensuite, la mole est la quantité de matière d'un système contenant exactement $6{,}02214076.10^{23}$ entités élémentaires (ce qui définit l'unité mole en fixant le coefficient de proportionnalité).

On peut toutefois comprendre que, s'agissant d'une liste de définitions des unités, la CGPM ait jugé préférable de commencer par indiquer l'unité, puis de préciser seulement après la notion de quantité de matière.

2. Des ambiguïtés mineures qui peuvent subsister

Des questions peuvent se poser à propos du choix de l'expression “quantité de matière”.

2.1. Concernant la “matière”

Ce mot a été choisi pour des raisons historiques, alors qu'on ne savait pas encore clairement que la matière était constituée d'atomes et de molécules.

On peut en pratique aussi bien compter des particules comme les photons, pourtant généralement considérés comme n'étant pas de la “matière”.

On pourrait d'ailleurs aussi bien compter des étoiles dans une étude à l'échelle galactique, mais la mole serait dans ce cas de peu d'intérêt puisque c'est (par construction historique) une unité spécialement adaptée à la chimie, ou aux phénomènes physiques où l'atomisme intervient de façon comparable. Voire même, on pourrait généraliser en comptant des étalons de longueur pour mesurer des distances. Ceci ne serait d'aucun intérêt puisqu'il existe d'autres unités mieux adaptées.

2.2. Concernant la “quantité”

Y a-t-il la même quantité de matière dans une mole d'atomes de fer et dans une mole d'atomes de cuivre ?

• oui si on définit la “matière” comme étant “des atomes” car il y a autant d'atomes de fer dans une mole d'atomes de fer que d'atomes de cuivre dans une mole d'atomes de cuivre ;

• non si on définit la “matière” comme étant “des particules élémentaires” (protons, neutrons, électrons...) car il n'y a pas la même quantité de ces particules dans les deux cas.

La mention de l'élément chimique est de même insuffisante : il faut éviter d'utiliser des expressions comme “quantité de soufre” sans préciser s'il s'agit de la quantité d'atomes de soufre ou de la quantité de molécules octasoufre. Dans un échantillon donné, la “quantité” dépend de la “matière” considérée. Dans une expression “une mole de molécules H_2”, “une mole” indique la “quantité” et “molécules H_2” désigne la “matière”.

Un avantage de la définition de 2019 est de clairement indiquer qu'il s'agit de compter le nombre d'entités élémentaires d'un type spécifié. En réalité l'expression “quantité de matière” est volontairement généraliste, dans la mesure où elle est prévue pour compter des entités “élémentaires” qui peuvent être a priori quelconques, mais qui doivent donc être clairement spécifiées.

3. Comparaison avec la charge électrique

La situation est différente dans le cas de la charge électrique, pour laquelle on compte des particules ayant des propriétés particulières : certaines particules ne sont pas comptées car elles n'ont pas de charge, d'autres ont des charges qui se compensent... Dans un échantillon donné, on ne peut pas trouver deux “quantités de charge” différentes selon la façon dont on choisirait de les compter (sauf à changer d'unité).

D'un autre point de vue, dans la mesure où la charge électrique est quantifiée, il serait possible de choisir l'unité de façon telle à définir la charge comme un nombre entier relatif, lequel pourrait être considéré comme sans dimension physique.

◊ remarque : le choix de la dimension physique des unités électriques comporte un arbitraire, d'ailleurs utilisé par les systèmes CGS (centimètre-gramme-seconde) pour les ramener aux unités déjà définies en mécanique.

La situation de la mole est d'une certaine façon analogue à l'unité faraday, charge d'une mole de protons (ou mole de charges élémentaires) : $1\ \mathcal{F} = N_A\ q_p \approx 96500$ C, en notant q_p la charge du proton.

◊ remarques :

- on note souvent e la charge élémentaire, lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté avec l'exponentielle, de sorte que $q_p = +e$;
- cela correspond à une constante de Faraday $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A\ e \approx 96500$ C.mol^{-1}.

Le choix a été fait d'attribuer une dimension physique spécifique aux quantités de charge électrique, dont l'unité est fixée par la charge élémentaire $e = 1{,}602176634.10^{-19}$ C (exactement).

4. Dimension physique de la "quantité de matière"

4.1. Validité de la dimension proposée

Dans ces conditions, il n'y a pas de différence entre les concepts de "quantité d'atomes de fer" (en moles) et de "nombre d'atomes de fer" (en "unités"). Il s'agit seulement d'une façon différente de les compter. Ainsi, la mole ne serait qu'une "unité de comptage" d'entités élémentaires, c'est à dire un nombre cardinal : "une mole" est à $N_A = 6{,}02(...).10^{23}$ ce que "une paire" est à 2, ou "un million" à 10^6.

Cet aspect peut causer des ambiguïtés. Considérant que : 1 mole d'atomes H = N_A atomes H (comme une douzaine d'atomes = 12 atomes), on obtiendrait en simplifiant : 1 mole = N_A (sans unité). Cela donnerait en outre $\mathcal{N}_A = 6{,}02(...).10^{23}$ mol^{-1} = 1, ce qui est particulièrement anormal !

Ce genre de problème vient du fait qu'on a considéré égaux une quantité de matière et un nombre d'atomes sans dimension physique. L'unité de la constante d'Avogadro vient d'ailleurs du fait qu'on calcule usuellement le nombre de constituants à l'aide de la relation $N = \mathcal{N}_A\ n$. Avec N sans unité et n en moles, il faut $\mathcal{N}_A$ en mol^{-1}. Pour améliorer la cohérence, il faudrait donner la même dimension à tous les nombres d'atomes du même type, qu'ils soient ou non comptés en moles : changer l'unité de comptage doit ne pas changer la dimension physique [4].

Or il existe un certain nombre de domaines de la physique, comme la physique statistique, où on considère usuellement sans dimension les nombres de particules [5], par exemple l'étude des phénomènes de diffusion et la loi de Fick. Les calculs sont alors fait avec une "concentration particulaire" ou "densité de particules" $n^* = N/V$ (généralement notée n, mais il faut éviter l'ambiguïté avec un nombre de moles), donc l'unité est du type m^{-3}. Comment concilier les deux approches ?

Une démarche possible consisterait à considérer la quantité de matière comme sans dimension, la mole étant simple "unité de comptage" comme "douzaine" ou "millier", avec possibilité d'utiliser le préfixe "mol" de façon analogue à "kilo" ou "yotta" (pour 10^{24}). Ce serait une sorte de "yochi" jouant pour la chimie un rôle analogue à "kibi" pour le pseudo-millier binaire ($2^{10} = 1024$).

Cela nécessiterait quelques rectifications des conventions de notations actuelles, comme le signale la remarque précédente concernant $\mathcal{N}_A$, mais ces détails ne seront pas précisés ici puisque ce n'est pas le sens des propositions de la CGPM.

4.2. Généralisation d'une dimension

Une autre démarche possible, fortement suggérée par la nouvelle définition de 2019, consisterait à définir une “quantité de matière” élémentaire correspondant chacun des corpuscules parmi un grand nombre N, comme on définit une charge électrique élémentaire. C'est en effet à cette notion “entité corpusculaire parmi un ensemble N” qu'est associée la dimension physique en question. Ainsi, si on adopte le principe consistant à attribuer une dimension physique aux nombres d'atomes comptés en moles (ce qui découle de la définition de la mole et de la quantité de matière), il faudrait donner la même dimension à tous les nombres d'atomes du même type, même s'ils ne sont pas comptés en moles. En hommage à Jean Perrin, qui a beaucoup fait pour l'atomisme, on pourrait définir le perrin (symbole Pn) comme unité “élémentaire” de quantité de matière.

◊ remarque : attention, une telle unité ainsi suggérée n'a (au moins pour l'instant) rien d'officiel...

Il en découlerait plusieurs conséquences :

♦ Ainsi, les concentrations particulaires en $Pn.m^{-3}$ auraient même dimension que les concentrations molaires en $mol.L^{-1}$ (seulement une unité différente).

♦ La “constante d'Avogadro” actuelle serait $\mathcal{N}_A = 6{,}02(...).10^{23}\ mol^{-1} = 1\ Pn^{-1}$, mais deviendrait inutile, car :

- le nombre N étant mesuré en perrins, la relation $N = \underline{\mathcal{N}_A}\ n$ correspondrait à $\underline{\mathcal{N}_A}$ en $Pn.mol^{-1}$ donc sans dimension (symbole ici souligné pour éviter l'ambiguïté) ; en pratique $\underline{\mathcal{N}_A} = 6{,}02(...).10^{23}\ Pn.mol^{-1} = 1$;
- et donc on pourrait directement écrire $n = 0{,}1\ mol = 6{,}02(...).10^{22}\ Pn = N$ (simple changement d'unité de quantité de matière), de même qu'on écrit pour une longueur $L = 1\ km = 1000\ m$;
- le nombre d'Avogadro (sans unité) n'interviendrait que pour définir la mole : $1\ mol = N_A\ Pn$.

♦ Les masses molaires (quantité de masse par quantité de matière) auraient alors une interprétation un peu différente. Par exemple $M(^{12}C) = 12\ g.mol^{-1} = \dfrac{12}{6{,}02(...).10^{23}}\ g.Pn^{-1}$ serait à la fois la masse par mole d'atomes et la masse par atome.

◊ remarque : avec les définitions de 2019, la valeur $M(^{12}C) \approx 12\ g.mol^{-1}$ n'est plus une valeur exacte.

♦ Dans un autre domaine, pour compter les désintégrations radioactives, on utilise de becquerel (symbole Bq), homogène au hertz tant qu'on considère sans dimension le nombre de désintégrations. Avec ce nombre mesuré en perrins, on obtiendrait $1\ Bq = 1\ Pn.s^{-1}$.

♦ En thermodynamique, la constante R des gaz parfaits correspondrait aussi à la valeur numérique de la constante de Boltzmann $k_B = 1{,}380649.10^{-23}\ J.K^{-1}$ (valeur exacte depuis 2019), sachant qu'actuellement cette constante est telle que $R = \mathcal{N}_A\ k_B$, mais avec une unité différente :

$$R = 8{,}31(...)\ J.mol^{-1}.K^{-1} = \frac{8{,}31(...)}{6{,}02(...).10^{23}}\ J.Pn^{-1}.K^{-1} = \underline{k}_B.$$

◊ remarques :

- au titre de comparaison tout en évitant l'ambiguïté avec k_B, on fait usage ici de la notation $\underline{k}_B$, mais ce symbole serait inutile avec les notations proposées puisque cela correspondrait à R ;
- de nombreuses expressions existent dans lesquelles actuellement R joue un rôle macroscopique et k_B (dans son usage “classique”) un rôle analogue microscopique, selon $n\ R = N\ \underline{k}_B$; avec $n = N$ il est normal que $R = \underline{k}_B$ (avec les nouvelles notations).

Par contre la constante intervenant dans l'expression de l'entropie $S = k_B\ \ln(\Omega)$ devrait être inchangée (la multiplicité intervient dans le nombre de configurations Ω). Mais d'un autre point de vue, d'après la remarque précédente, est-il tout à fait normal qu'une constante de “nature microscopique” intervienne ainsi dans

l'expression de l'entropie d'un système macroscopique ? Remarquant que R deviendrait une constante “par quantité de matière”, valable aussi bien à l'échelle macroscopique que particulaire, k_B apparaîtrait alors simplement comme une constante “brute” non liée à la quantité de matière.

Conclusion

Avec la nouvelle définition en 2019, la notion de “mole” a nettement progressé. Constatant qu'il peut subsister quelques imperfections dans la cohérence, on peut proposer de nouvelles améliorations. Plusieurs choix sont possibles. Ces dernières n'ont toutefois rien d'obligatoire : les pièges dans l'utilisation de la mole, dus à un manque de cohérence dans les définitions, sont faciles à contourner ; on s'en sert actuellement de façon très pratique et très efficace.

Références

[1] https://www.bipm.org/fr/measurement-units/
https://www.lne.fr/fr/comprendre/systeme-international-unites/mole

[2] M. Melzani, “Systèmes de grandeurs, Partie 1.1 - Définir, utiliser et redéfinir les unités”, *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 113, n° 1017, p. 1037-1071, octobre 2019.

[3] M. Melzani, “Systèmes de grandeurs, Partie 1.2 - Autour du système international d'unités”, *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 113, n° 1019, p. 1319-1356, décembre 2019.

[4] M. Melzani, “Systèmes de grandeurs, Partie 2 - Structure des théories et des systèmes d’unités”, *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 114, n° 1020, p. 27-69, janvier 2020.

[5] L. Landau et E. Lifchitz, “Physique statistique”, Mir, 1967.