

# Histoire du concept de mole (1869-1969) à la croisée des disciplines physique et chimie

**Christiane Buès\*** professeur de physique-chimie, docteur ès lettres et sciences humaines (spécialité philosophie),  
coordonnatrice aux innovations pédagogiques et à la valorisation des réussites (académie d'Aix-Marseille)

**Summary :** *A history of the mole concept (1869-1969), between physics and chemistry*

*This paper deals with the requirements which prompted the creation of a unit of measurement for chemists. First, it implies the classical notion of atomic weight invented by XIX<sup>th</sup> century chemists. Then the gram-molecule, abbreviated « mol », was introduced into physical chemistry in the last decades of the XIX<sup>th</sup> century. This notion allowed physical chemists to formulate general laws in terms of number of moles while in the frame of the kinetic theory of gases, physicists referred the gram-molecule to the number of molecules contained in a volume, i.e. to Avogadro's number. Thus neither chemists nor physical chemists cared to define the dimension of the quantities that they measured. Therefore the notion of mole was first and foremost an attempt to standardize the measurement in physics and chemistry which resulted in the adoption of a common system of atomic weights based on the isotope 12 of carbon and in the choice of the mole as a base unit of the international system of units (SI). Chemistry, physics and metrology, all three disciplines participated in the modern definition of mole.*

**Mots clés :** *Poids atomique, molécule-gramme, quantité de matière, grandeur, unité de base, IUPAC, chimie physique, ionistes, Ostwald, Van't Hoff, Perrin.*

**Key-words :** *Atomic weight, gramm-molecule, amount of substance, physical quantity, base unit, IUPAC, physical chemistry, ionists, Ostwald, Van't Hoff, Perrin.*

Le texte officiel qui définit la mole n'est pas réduit à une phrase, une formule simple et concise comme pour le mètre ou le kilogramme. La définition adoptée en 1971 par la 14<sup>e</sup> Conférence internationale des poids et mesures (CGPM) s'apparente plutôt à une règle comprenant trois parties qu'à une définition [1]. Cet énoncé composite serait-il l'expression de trois approches différentes, serait-il l'aboutissement de trois histoires ?

La première phrase (*La mole est la quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0,012 kilogramme de carbone 12 - les atomes de carbone doivent être au repos et dans leur état fondamental*) indique la dépendance de l'unité des chimistes à l'égard d'un élément de référence arbitrairement choisi

et impose de remonter à l'origine de ce choix. Elle nous oblige à retracer l'histoire du poids atomique, grandeur chimique, utilisée depuis sa définition du début du XIX<sup>e</sup> siècle par le chimiste anglais John Dalton, jusqu'à nos jours où la Commission des poids atomiques

et des abondances isotopiques de l'IUPAC (CAWIA) met régulièrement à jour la table des valeurs.

La seconde phrase (*Lorsqu'on emploie la mole, les entités élémentaires doivent être précisées et peuvent être des atomes, des molécules, des*

## Remarques

1. Le nom de l'unité de quantité de matière, la mole, trouve son origine dans l'abréviation du mot allemand *Molekül*, « Mol », proposé en 1893 par le chimiste allemand Wilhelm Ostwald pour noter « le poids en grammes numériquement égal au poids moléculaire d'une substance donnée ». « Mole » apparaît pour la première fois en 1902, comme équivalent anglais du terme allemand.

2. Le terme de *poids atomique* continue d'être admis au sein de l'IUPAC. Un article paru en 1992 dans *Pure and Applied Chemistry* rappelle que : « Norman Holden, président de la commission de l'IUPAC des poids atomiques (1979-1983) et un de ses prédécesseurs, Norman Greenwood (1969-1975), recommandaient constamment qu'aucun changement n'intervienne dans le nom « poids atomique » parce qu'il est clairement compris par les chimistes et sans ambiguïté. La plupart des langues européennes ont une traduction directe ou équivalente pour « poids atomique » et « masse atomique ». (De Bièvre P. et Peiser H.S., 1992, « *Atomic weight - the name, its history, definitions and units* », *Pure and Applied Chemistry*, **64**, p. 1535-1543, 1543).

\* Mission IPVR, Rectorat, place Lucien Paye,  
13621 Aix-en-Provence. Tél. : 04.42.38.64.90.  
Fax : 04.42.91.70.48.  
E-mail : christiane.bues@ac-aix-marseille.fr

ions, des électrons, d'autres particules ou des groupements spécifiés de telles particules) met en évidence la spécificité de cette unité car lorsqu'on définit le mètre ou le kilogramme, une telle phrase n'apparaît pas : un mètre de ruban de soie et égal à un mètre de fil de fer barbelé, sur les plateaux de la balance un kilogramme de sel équilibre un kilogramme de sucre. Ces entités étaient inconnues des chimistes du XIX<sup>e</sup> siècle et certains, les énergétistes, refusaient farouchement l'hypothèse atomique [2].

Dès lors, des questions surviennent : comment les chimistes exprimaient-ils leurs mesures avant 1969 ? Au XIX<sup>e</sup> siècle, atomistes et antiatomistes (savants opposés à l'hypothèse atomique, équivalentistes et/ou partisans de l'énergétique) pouvaient-ils comparer leurs résultats ? A partir des années 1860, les chimistes sont-ils intéressés par les travaux des physiciens qui calculent le nombre de molécules contenues dans un volume de gaz par l'application de la théorie cinétique ? La molécule-gramme ne résout pas notre problème : que mesurent les chimistes avec cette unité qui sera qualifiée de non cohérente aux unités du système international en 1959 par les physiciens métrologues ? L'histoire de cette masse individualisée, dont l'abréviation « Mol » conduira par traduction phonétique à *mole*, occupe une place importante car elle apparaît comme une formule de consensus entre diverses approches des entités matérielles, inventée par les physico-chimistes. Elle trouve son origine dans la possibilité de définir une constante pour les gaz parfaits et elle constitue un outil de laboratoire remarquablement commode. Deux questions se posent alors : comment cette unité conduit à un ersatz de grandeur « le nombre de moles » qui permet l'expression des lois de la chimie générale ? Et pourquoi cette chimie est-elle différente de celle pratiquée avant les années 1880 ? Le nombre de moles est qualifié d'ersatz de grandeur car, contrairement au « nombre de mètres » qui exprime la mesure de la grandeur « longueur », la grandeur mesurée en nombre de moles n'est définie ni par les chimistes ni par les physico-chimistes. Le nombre de moles n'est pas cohérent avec les unités de mesure des grandeurs

physiques, il est spécifique aux mesures réalisées par les chimistes.

Enfin, la troisième partie concerne le troisième point de la définition (*La mole est une unité de base du système international d'unités*), et recherche les causes et les principes qui ont conduit à l'élaboration d'un tel système, les modalités de l'introduction tardive de la mole à ce système et celles de la définition *sui generis* de la grandeur qu'elle mesure signalée dans la première phrase.

Chacune de ces trois histoires est elle-même complexe et implique des interactions entre diverses disciplines. Un concept défini dans le cadre de l'une d'elles se trouve capturé par une autre tout en conservant sa pertinence dans son terrain d'origine. Les concepts, qui participent à la définition, ont chacun un statut, une fonction et un champ de validité propre. Il en résulte qu'une histoire téléologique est impossible car, contrairement à ce qui se produit pour le mètre ou chaque nouvelle définition rend la précédente caduque afin d'obtenir une plus grande exactitude dans les mesures, dans le cas de la mole du SI, les concepts impliqués ne s'emboîtent pas comme des poupées russes. Le poids atomique n'est pas éliminé pas la molécule-gramme qui n'est pas éliminée par la mole dont elle devient une grandeur dérivée.

La spécificité de cette unité par rapport aux autres unités de base du système international (SI) explique-t-elle que son usage rebute parfois les élèves et que la grandeur qu'elle mesure, la quantité de matière, n'est pas encore passée dans les habitudes ? L'étude historique répond aux questions suivantes :

- En quoi l'histoire de la 7<sup>e</sup> unité de base du SI est-elle différente de celle de la première introduite dans un système international, le mètre ?

- Comment les chimistes se sont-ils donnés les moyens de travailler au niveau macroscopique sur d'inaccessibles entités microscopiques ?

- A quelle condition les lois expérimentales de la chimie s'expriment-elles dans la logique du calcul des grandeurs physiques ?

- Pourquoi l'expression des quantités chimiques en moles permet-elle la traçabilité des mesures physico-chimiques au SI ?

En conjuguant les exigences métrologiques d'uniformisation et les exigences chimiques d'individualisation, le concept moderne de mole tisse l'histoire de la chimie et de la physique. Les fils de trame n'apparaissent que lorsque les acteurs des deux disciplines doivent s'entendre sur ce concept commun. Les chimistes excellent depuis un siècle dans la détermination des poids atomiques et élaborent pour les besoins de leur pratique tout un système d'unités conventionnelles sur les notions d'atome et de molécule quand les physiciens, qui ont entrepris depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle de construire un système d'unités, se sont efforcés d'intéresser les chimistes à leur entreprise. Mais ces derniers ne peuvent accepter une définition de la mole qui, à l'instar du mètre ou du kilogramme, ferait abstraction de la nature des substances.

L'étude historique du concept d'élément montre la filiation entre le poids atomique, qui permet aux chimistes du XIX<sup>e</sup> siècle l'accès à un bon nombre de poids moléculaires et la mole qui est directement reliée à cette grandeur. Nous avons retracé l'histoire de 1869, date de la publication du tableau de Mendeleïev, dans lequel l'élément chimique est identifié par son poids atomique, à 1969, date de la proposition d'une définition de la mole au Comité international des poids et mesures (CIPM) par les unions internationales de chimie pure et appliquée (IUPAC), de physique pure et appliquée (IUPAP) et de normalisation (ISO).

## Le poids atomique : grandeur chimique

Le poids atomique est un nombre proportionnel. Sa valeur est relative à une référence conventionnelle qui constitue une caractéristique strictement individuelle définissant l'identité de chaque élément. La nécessité d'un accord sur le choix de l'élément de référence fait que les chimistes sont parmi les premiers scientifiques à se constituer en union internationale à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, la découverte de la structure de l'atome change le statut du poids atomique. Le numéro atomique se substitue au poids atomique comme grandeur,

au sens de variable, caractéristique de l'élément. Au sortir de la grande guerre, la détermination des poids atomiques devient une affaire internationale qui mobilise l'IUPAC [3]. La commission des poids atomiques créée en 1921 adopte le poids atomique de l'oxygène comme référence. Mais la découverte des isotopes de l'oxygène suscite un clivage entre les communautés de physiciens et de chimistes. L'utilisation de deux échelles, celle des chimistes fondée sur le poids atomique de l'oxygène naturel (constitué d'un ensemble d'isotopes) et celle des physiciens fondée sur le poids atomique de son isotope 16, empêche toute unification entre les résultats obtenus en physique et en chimie, par exemple dans le domaine de l'électrochimie. L'adoption d'une échelle unique est l'œuvre des physiciens, elle aboutit en 1960 au choix de l'isotope 12 du carbone [4]. Elle constitue la première tentative de normalisation en chimie.

## Grandeurs et unités en physique

La construction du système international (SI) met en jeu d'autres types d'exigence et nous oblige à un détour par l'histoire de l'électricité parce que c'est dans ce domaine qu'a été posé et discuté le problème des limites à fixer au nombre et à la nature des unités de base. Le système à trois unités (cgs) élaboré à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle par Gauss, Weber et Maxwell a été contesté au début du XX<sup>e</sup> siècle par un jeune ingénieur italien, Giovanni Giorgi, qui propose un système à quatre unités de base. L'introduction d'une quatrième unité permet de relier les grandeurs électromagnétiques et électrostatiques aux grandeurs de la mécanique. De fait, les concepts de grandeur physique, de grandeur fondamentale, de dimension d'une grandeur, de calcul à l'aide des grandeurs, d'analyse dimensionnelle n'ont rien d'évident et ne seront introduits en physique que lorsqu'ils auront été bien définis en mathématiques. D'où la nécessité d'un nouveau détour par cette discipline pour suivre l'histoire de la mole. Il est difficilement admis que les règles de l'arithmétique s'appliquent à d'autres objets mathématiques que les nombres. Le concept de

grandeur absolue développé par Bertrand Russel suppose un effort d'abstraction auquel ne sont pas préparés ceux qui réalisent les mesures et préfèrent définir un système d'unités pratiques ayant pour référence des étalons matériels. L'idée d'un système à quatre unités de base (MKSX) est adopté lorsque la Seconde Guerre mondiale éclate. Le MKSA (mètre, kilogramme, seconde, ampère), et le SI dans la foulée, voient le jour en 1960. Satisfaits de l'utilisation d'un ersatz de grandeur « le nombre de moles », les chimistes ignorent ces considérations métrologiques. Que mesure-t-on avec cette mole (mol) alias molécule-gramme à laquelle les physiciens refusent l'intégration au SI ?

## La molécule-gramme unité consensuelle

En 1883, dans l'article « molécule » de l'*Encyclopaedia Britannica*, Alexander Crum Brown définit la molécule comme l'unité de substance chimique [5]. Il précise cependant qu'au laboratoire les chimistes utilisent la molécule-gramme c'est-à-dire le poids moléculaire exprimé en grammes. Les publications de cette époque montrent que l'étude des solutions et l'expression de la constante d'équilibre n'ont de sens que lorsque les quantités de substances sont exprimées avec cette « quantité moléculaire ». Et, comme le souligne A.F. Hortsmann, le seul moyen pour que la loi des gaz parfaits soit une loi générale est de considérer un volume de gaz parfait correspondant au poids moléculaire exprimé en grammes. Cette quantité fonctionne comme une « jauge chimique ». Et son utilisation est étendue aux solutions par van't Hoff à la faveur d'une analogie entre gaz parfaits solutions idéales (la pression osmotique est substituée à la pression du gaz et le volume de la solution au volume du gaz) [6]. La jauge chimique, jusque là réservée aux substances à l'état gazeux, peut être utilisée pour les substances en solution, donc à toutes les substances, sous réserve de trouver un solvant approprié. Une interprétation de la conductivité apparemment anormale des solutions salines étudiée par Arrhenius et de la

variation de l'acidité des solutions avec la dilution par Ostwald est possible si les quantités mises en solution sont mesurées avec cette unité. En 1893, Ostwald, champion de l'énergétisme, propose dans un manuel de mesures physico-chimiques, une abréviation pour cette unité usuelle. Son utilisation systématique permet aux « ionistes » d'énoncer les lois « numériques » convoitées par les tenants de la chimie expérimentale (Sainte-Claire Deville, Le Chatelier, Berthelot) dont ils ne renient pas les travaux. Gibbs applique le second principe de la thermodynamique, énoncé par Clausius, à un système chimique. Il définit le potentiel chimique d'une substance, l'utilisation de « l'unité des substances » pour exprimer cette grandeur conduit au potentiel thermodynamique d'un système chimique et à la prévision de son évolution. La molécule-gramme, outil de laboratoire pour préparer les solutions, se trouve ainsi capturée ou réappropriée par les thermodynamiciens en quête d'une variable pour exprimer la composition d'un système. Elle devient l'unité de corps pur. La chimie physique engendre la chimie générale avec les travaux de Lewis, De Donder et Prigogine qui systématisent l'utilisation du nombre de moles. Crum Brown signalait la dualité de la molécule-gramme, masse individualisée à l'échelle macroscopique et ensemble d'entités discrètes à l'échelle atomique.

Depuis l'énoncé de la loi d'Avogadro-Ampère, les chimistes savent que des volumes égaux de gaz, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules mais la connaissance de la valeur du nombre de molécules contenu dans la « jauge » ne leur est pas nécessaire. Au début du XX<sup>e</sup> siècle, avec « une élégance gauloise », comme le signale Arrhenius, Jean Perrin réalise la jointure entre les mondes atomique et microscopique en déterminant expérimentalement la valeur de ce nombre [7]. Cette valeur dépend d'une grandeur macroscopique, le poids atomique de l'élément de référence et nous ramène à notre première histoire. La molécule-gramme demeure une unité inscrite dans une logique propre à la chimie mais le nombre d'entités qu'elle contient est, lui, une grandeur universelle.

## La mole : septième unité de base du SI

La molécule-gramme, masse individualisée, ne permet pas l'expression des lois de la chimie dans le cadre du calcul des grandeurs qui donne une expression universelle aux lois de la nature. La nature de la grandeur mesurée en nombre de moles n'est pas définie. Est-ce une masse, un nombre ou une autre grandeur dont la dimension reste à définir ? Cette question est abordée pendant la Seconde Guerre mondiale, notamment en Allemagne au sein de l'organisation pour les unités et l'uniformisation des formules (AEF). Aboutir à un résultat suppose d'oublier le caractère « utilitaire » de la molécule-gramme et de concevoir le nombre de moles comme la mesure d'une nouvelle grandeur ayant la dimension d'une quantité de matière. A l'instar du nombre de mètres qui exprime la mesure de la grandeur longueur, l'explicitation de la dimension de la grandeur mesurée en nombre de moles transforme « l'ersatz de grandeur » en mesure d'une grandeur, la quantité de matière. La proposition faite en 1961 par le métrologue allemand Ulrich Stille, défendue par les présidents Max MacGlashan et Jan De Boer est adoptée en 1969 [8]. Les quantités chimiques doivent être reliées non plus au kilogramme étalon mais à un « paquet » d'entités associé à une constante universelle, la constante d'Avogadro. Certes, l'introduction de la mole au SI ne constitue pas une solution triomphale comme a pu l'être celle du mètre. Elle répond aux questions posées en préambule puisqu'elle permet la mesure de quantités chimiques en terme de paquets d'entités  $n$ , exprimées avec la même unité, la mole, proportionnelle au nombre d'entités  $N$ . Cette

invention d'une nouvelle grandeur transforme l'identité de la chimie qui, de science de l'individu, devient science universelle. La quantité de matière (symbole  $n$ ) apparaît dans l'expression des grandeurs physico-chimiques au même titre que les autres grandeurs de base du SI. Par exemple, pour une réaction déterminée, la vitesse de réaction s'exprime par la dérivée par rapport au temps de l'avancement de la réaction  $\xi$ . L'avancement  $\xi$  ( $\Delta\xi = \Delta n_B / \nu_B$  où  $\nu_B$  est le coefficient stœchiométrique du constituant B dans l'équation de réaction utilisée) a la dimension d'une quantité de matière. La vitesse de réaction a la dimension d'une quantité de matière divisée par un temps et elle est mesurée en moles par seconde ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Comme la géométrie, la cinématique, la mécanique, la thermodynamique et l'électricité, la chimie possède une unité cohérente avec celles du SI, dont la définition permet la mesure de l'ensemble des grandeurs physiques. Le choix de la mole comme unité fondamentale renverse la relation masse-quantité de matière dans la mesure où les métrologues travaillent à la définition d'un kilogramme du XXI<sup>e</sup> siècle, défini comme la masse d'un nombre d'atomes de carbone 12 [9]. Elle oblige à penser les mesures de quantités de matière en nombres d'entités. Chaque entité étant représentée par une formule traduisant sa stœchiométrie, elle permet la mesure de la diversité des substances chimiques.

## Conclusion

L'histoire de ce concept de base révèle sa complexité qui tresse trois logiques distinctes. D'où l'originalité de l'histoire de l'unité de mesure chi-

mique dont l'acte fondateur ne constitue pas une solution triomphale qui périmeraient les concepts antérieurs.

Cette étude historique montre à la fois l'impact épistémologique de l'invention des grandeurs métrologiques et l'hétérogénéité des regards sur la matière, soulignant ainsi l'impossibilité de les réduire au discours d'une seule science qui pourrait se dire fondamentale par rapport aux autres.

## Références :

- [1] BIPM, *Le système international d'unités (SI)*, Sèvres, **1991**, p. 39.
- [2] Ostwald W., La déroute de l'atomisme contemporain et Lettre sur l'énergétique, *Revue générale des sciences*, **1895**, p. 953-958 et 1069-1071.
- [3] IUPAC, *Bulletin*, **1971**, n° 41, p. 69.
- [4] IUPAC, Comptes rendus de la 21<sup>e</sup> Conférence, Montréal, 2-5 août 1961, **1961**, 327 pages, London Butherworth Scientific publications, p. 252.
- [5] Brown A.C., Molecule, *Encyclopaedia Britannica*, 9<sup>th</sup> Ed. 16, **1883**, p. 610-623.
- [6] Van't Hoff H.J., *Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous*, Kongliga Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar, Stockholm, **1886**, Bandet 21 n° 17.
- [7] Perrin J., *Les Atomes*, Champs Flammarion, Paris, **1991**.
- [8] Stille U., *Messen und Rechnen in der Physik*, Braunschweig, Vieweg, **1961**.
- [9] De Bièvre P., Ultra high accuracy isotopic measurements : Avogadro's constant is up !, *Journal of Western Australia*, **1996**, 79, p. 11-19.

Voir aussi :

- Les atomes, une guerre de 100 ans, *Les Cahiers de Science et Vie*, Hors Série, **1997**, n° 42.
- IUPAC, *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, Prepared for publication by Mills I., Cvitas T., Homann K., Kallay N., Kuchitsu K., Oxford, 2<sup>nd</sup> Edition, Blackwell Scientific Publications, **1993**.
- Buès C., *Histoire du concept de mole (1869-1969), à la croisée des disciplines physique et chimie*, Thèse, Université de Paris X-Nanterre, **1999**.

## Rectificatif

La dernière référence de l'article : « **Ernest Fourneau (1872-1949), créateur de la chimie thérapeutique en France** », par Claude Viel, paru dans la rubrique « Histoire de la chimie » (juin 2000, p. 43-53), est incomplète.

Nous redonnons la référence telle que l'auteur l'avait notée :

- Tréfoüel J., Ernest Fourneau (1872-1949), *Bull. Acad. Nat. Méd.*, **1949**, [3], 133, p. 589-595.

La rédaction vous prie de bien vouloir accepter ses excuses.