

Faut-il abandonner les poids atomiques standards ?

La question se pose à cause de l'étendue des compositions isotopiques des éléments

Étienne Roth

À la mise sous presse, nous apprenons le décès d'Étienne Roth, survenu le 19 mars. La carrière de ce formidable scientifique remonte à l'année 1946, aux origines du Commissariat à l'Énergie Atomique, dont il a été un collaborateur infatigable jusqu'aux derniers jours. L'Actualité Chimique perd un ami et nous perdons tous un chercheur particulièrement original et fécond dans le domaine de la chimie physique et de l'utilisation des isotopes stables. Étienne Roth nous a envoyé l'article qui suit – son dernier article – en octobre 2008 et en a soigné les détails depuis, avec le soin qu'on lui connaissait.

Résumé La conception d'« un » poids atomique par élément a évolué après la découverte des isotopes stables qui obligea à considérer les poids atomiques des éléments comme la moyenne des masses des isotopes, pondérée par leurs abondances. Les différences d'abondances isotopiques maintenant observées entre des spécimens d'éléments polyisotopiques différencient leurs poids atomiques. Ces différences jointes au problème du calcul des incertitudes attachées aux poids atomiques standards conduisent à proposer l'abandon de la notion de standard et une nouvelle présentation des éléments dans les tables de Mendeleïev. L'utilisation des deltas pour établir les poids atomiques d'échantillons « normaux » dont le fractionnement dépend des lois classiques est signalée.

Mots-clés **Poids atomiques standards, incertitudes, abondances isotopiques, deltas, fractionnements indépendants de la masse, applications.**

Abstract **Are standard atomic weights outlived? The spread of isotopic abundances raise the question**
It is shown that when stable isotopes were discovered the concept of "the" atomic weight of an element had to comply with the fact that atomic weights were the mean of isotopic masses averaged according to their abundances. Today observed differences between samples belonging to polyisotopic elements lead to differences in their atomic weights. These differences, together with the way uncertainties are assigned to them, lead to reconsider the concept of standard atomic weights and the way elements are presented in periodic tables. Calculations of atomic weights of "normal" samples (i.e. following a mass-dependent fractionation law) from their deltas are mentioned. Examples of data obtained from non-mass-dependent fractionations are given in an appendix.

Keywords **Standard atomic weights, uncertainties, isotopic abundances, deltas, mass-independent fractionations, consequences.**

Poids atomiques et abondances isotopiques

On pense encore trop souvent que les poids atomiques sont des constantes fondamentales et connues avec une précision croissante grâce aux progrès des mesures. Il aura fallu près d'un siècle après la découverte des isotopes stables pour que les mesures de leurs abondances montrent que ni l'une ni l'autre de ces idées n'était justifiée.

La découverte des isotopes stables ne remet pas en cause le caractère de constante fondamentale des poids atomiques, mais permet d'expliquer des anomalies de la table de Mendeleïev. L'existence des isotopes de l'oxygène créa le problème de deux échelles de mesure. On obtint ensuite une meilleure précision sur les poids atomiques en remplaçant les mesures chimiques par des mesures physiques combinant abondances isotopiques et masses

des nuclides. Ces progrès mirent en évidence des variations naturelles de ces abondances et les variations correspondantes des poids atomiques.

La Commission de l'IUPAC (CAWIA) [1] a adopté pour poids atomiques standards des éléments les médianes des valeurs extrêmes connues, assorties d'incertitudes couvrant à la fois l'étendue des variations naturelles et les incertitudes de mesure.

Les mesures de rapports de teneurs isotopiques peuvent faire apparaître de nouveaux extrêmes, donc entraîner des variations significatives, bien que souvent très petites, des poids atomiques standards. Or le nombre de ces mesures ne fait que croître car elles sont utilisées en géochimie, en environnement, en climatologie, etc., où elles ont montré leur grand intérêt. L'étude relativement récente des fractionnements isotopiques *indépendants de la masse* élargit encore leurs possibilités, dont quelques exemples sont donnés dans l'*encadré 1*.

C'est pour pallier ces difficultés que la proposition d'abandonner les poids atomiques standards et de faire figurer dans les tables les extrêmes relevés a été faite. Elle a les avantages importants exposés plus loin et vient à propos.

Les poids atomiques des éléments mononucléidiques ne seraient pas affectés.

Rôle de l'isotopie des éléments stables jusqu'à la découverte des isotopes de l'oxygène

La découverte des isotopes stables du néon par Thomson en 1912, puis celle de nombreux autres par Aston qui en mesura les masses avec le premier spectrographe de masse [2], permit d'expliquer des anomalies apparentes de

la classification périodique. Le meilleur exemple en fut l'attribution du poids atomique 35,5 du chlore à un mélange des isotopes 35 et 37. La *figure 1* montre une démonstration spectaculaire de l'effet produit par la substitution du deutérium à l'hydrogène dans l'eau.

À la précision des déterminations des abondances isotopiques par la mesure de l'intensité des raies du spectrographe, aucune variation n'était décelée, en dehors du cas connu et expliqué de l'isotopie entre les éléments stables et les éléments radioactifs ou leurs descendants. Aucune séparation isotopique en laboratoire ne semble avoir été tentée à cette époque malgré l'étude théorique de Lindemann et Aston [3]. *Que les poids atomiques des éléments fussent des constantes de la nature ne fut pas mis en cause.*

Encadré 1

Phénomènes naturels induisant des variations d'abondances isotopiques indépendantes de la masse

J. Savarino et E. Roth – jsavarino@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Les premiers fractionnements isotopiques naturels d'isotopes stables indépendants de la masse ont été observés par Clayton en 1973 dans des météorites. Initialement, il les crut dus à des phénomènes nucléaires. En 2001, d'autres fractionnements indépendants de la masse, sur le soufre 36, furent attribués par H. Omoto à des actions bactériennes. Mais J. Farquhar montra que le même effet se manifestait en sens inverse sur le soufre 33, et il donna l'interprétation acceptée de réactions photochimiques sélectives sur du SO₂ dans l'atmosphère primitive, peu dense, de la Terre.

Isotope	Origine des échantillons	$\Delta \cdot 10^3$	Phénomène impliqué	Réf.
³³ S ³⁶ S	Pyrites archéens Sulfates volcaniques S ₂ F ₁₀ photolysé	- 3 à + 8	Composition de l'atmosphère terrestre primitive, photooxydation du sulfure dans la stratosphère	[1]
¹⁷ O	Dans l'atmosphère et la stratosphère O ₃ , O ₂ , CO ₂ , CO, N ₂ O, H ₂ O ₂ , H ₂ O, Aérosols de sulfate et de nitrate	- 0,7 à + 50	Réactions photochimiques dans l'atmosphère et la stratosphère	[2]
¹⁷ O	Nitrates atmosphériques	25 à 44	Oxydation de l'azote par l'ozone (mécanisme de transfert)	[3]
Quelques isotopes de chacun des éléments polyisotopiques entre Zr et Lu	Minerais d'uranium issus de 17 dépôts séparés vieux de 2*10 ⁹ ans autour de la carrière Oklo au Gabon	+/- plusieurs milliers (par exemple, quelques isotopes peuvent simplement manquer)	Mécanisme d'une réaction nucléaire naturelle	[4]
Isotopes de Hg	Sol, tissu (chair), MeHg photolysé	+ 5	Spin nucléaire et effet de volume nucléaire Méthylation microbienne ?	[5]

Références

- [1] a) Baroni M., Thiemens M.H., Delmas R.J., Savarino J., Mass-independent sulfur isotopic compositions in stratospheric volcanic eruptions, *Science*, **2007**, 315, p. 84 ; b) Savarino J., Romero A., Cole-Dai J., Bekki S., Thiemens M.H., UV induced mass-independent sulfur isotope fractionation in stratospheric volcanic sulfate, *Geophys. Res. Lett.*, **2003**, 30, p. 2131, doi:10.1029/2003GL018134 ; c) Bains-Sahota S.K., Thiemens M.H., A mass-independent sulfur isotope effect in the nonthermal formation of sulfur fluoride (S₂F₁₀), *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90, p. 6099.
- [2] a) Thiemens M.H., Mass-independent isotope effects in planetary atmospheres and the early solar system, *Science*, **1999**, 283, p. 347 ; b) Brenninkmeijer C.A.M., Janssen C., Kaiser J., Röckmann T., Rhee T.S., Assonov S.S., Isotope effects in the chemistry of atmospheric trace compounds, *Chem. Reviews*, **2003**, 103, p. 5125.
- [3] a) Morin S., Savarino J., Bekki S., Gong S., Bottenheim J.W., Signature of Arctic surface ozone depletion events in the isotope anomaly (on ¹⁷O) of atmospheric nitrate, *Atmos. Chem. Phys.*, **2007**, 7, p. 1451 ; b) Michalski G., Scott Z., Kabling M., Thiemens M.H., First measurements and modeling of $\Delta^{17}\text{O}$ in atmospheric nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, **2003**, 30, p. 1870, doi:10.129/2003GL017015.
- [4] a) Ruffenach J.C., Hagemann R., Roth E., Isotopic abundances measurements a key to understanding the Oklo phenomenon, *Z. Naturforsch.*, **1980**, 35a, p. 171 ; b) Bergquist B.A., Blum J.D., Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems, *Science*, **2007**, 318, p. 417, doi:10.1126/science.1148050 ; c) Ghosh S., Xu Y.F., Humayun M., Odom L., Mass-independent fractionation of mercury isotopes in the environment, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **2008**, 9, doi:10.1029/2007GC001827.
- [5] Jackson T.A., Whittle M.D., Evans M.S., Muir D.C.G., Evidence for mass independent fractionation of the stable isotopes of mercury by natural processes in aquatic ecosystems, *Applied Geochemistry*, **2008**, 23, p. 547, doi:10.1016/j.apgeochem.2007.12.013.

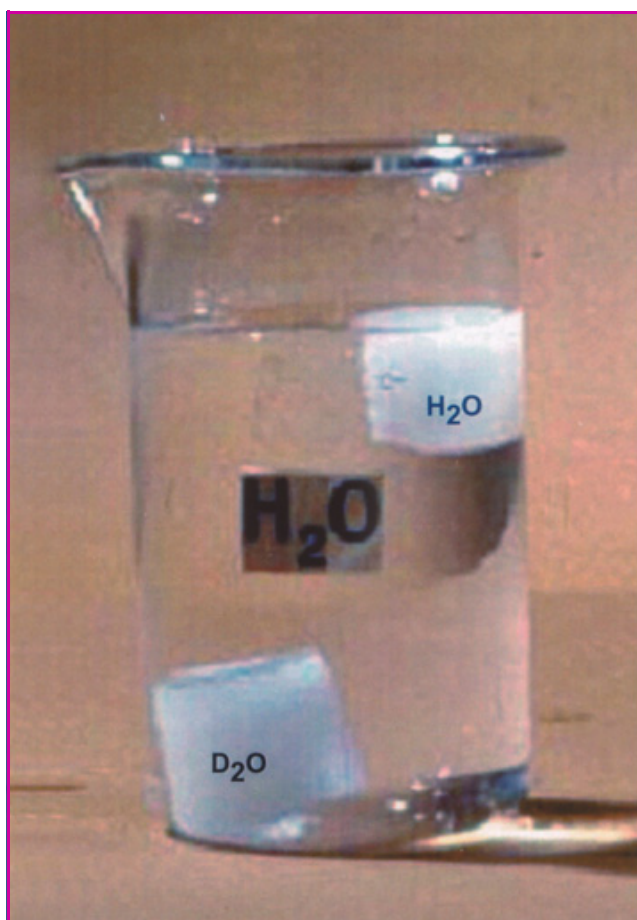


Figure 1 - Dans un bécher d'eau ordinaire, le glaçon d'eau ordinaire (densité 0,91) flotte tandis que le glaçon d'eau lourde (densité 1,01) coule (démonstration de l'auteur).

La découverte des isotopes de l'oxygène entraîne la formation de deux échelles de poids atomiques

Les poids atomiques étaient initialement calculés en déterminant chimiquement dans un composé la quantité de l'élément étudié relativement à celle de l'élément servant de base à l'échelle des poids atomiques. L'atome d'hydrogène avait été préconisé comme base parce que, selon Prout, il servait à construire tous les autres. Mais on savait depuis Thenard qu'il est plus facile de faire ces comparaisons avec l'oxygène [4], et celui-ci fut choisi comme base.

En 1929, Giauque et Johnson découvrirent par des méthodes optiques à côté de l'isotope principal ^{16}O , les isotopes ^{17}O et ^{18}O , de teneurs respectives d'environ 4×10^{-4} et 2×10^{-3} , que Aston n'avait pas détectés. Les physiciens décidèrent alors de prendre l'isotope ^{16}O comme base de l'échelle des poids atomiques au lieu du poids atomique de la molécule d'oxygène [5] qui servait de base aux mesures chimiques. C'était un progrès pour les mesures des éléments mononucléidiques.

Mais les poids atomiques des éléments polyisotopiques sont la moyenne des masses de leurs isotopes, pondérée par leurs abondances. Les mesures de celles-ci furent longtemps trop imprécises pour fournir une moyenne utilisable. Les déterminations chimiques plus précises restèrent donc longtemps utilisées. On pouvait convertir des poids atomiques « chimiques » en poids atomiques « physiques » en les multipliant par 1,000275, poids

atomique de la molécule d'oxygène dans l'échelle basée sur l'isotope 16.

On eut donc simultanément une échelle chimique et une échelle physique des poids atomiques, ce qu'entérina l'IUPAC en 1932.

Incertitudes sur les poids atomiques dues aux variations naturelles des abondances isotopiques

Au congrès de chimie Solvay de 1947, Frédéric Joliot avait dit : « Les nombreuses études de la composition isotopique des atomes des éléments chimiques contenus dans l'écorce terrestre ont montré que cette composition, à de rares exceptions près [6], est constante dans des limites très voisines pour chaque élément, quelle que soit l'origine de celui-ci et la combinaison moléculaire dont il est extrait [7]. »

La découverte d'une différence de poids atomique entre l'oxygène de l'air et celui de l'eau, par Malcom Dole en 1935, avait été sans conséquence pour les tables. La conviction que les poids atomiques étaient des constantes de la nature était si forte que, pour ne pas inciter à en douter, Wichers, président de la commission des poids atomiques en 1949, voulut que leurs valeurs fussent données dans les tables par des nombres dont l'incertitude ne porterait que sur une unité du dernier chiffre.

En 1951, un rapport de Marble fit suivre le poids atomique du soufre d'une incertitude qui incluait ce qui était dû à l'intervalle dans lequel variait sa composition isotopique.

L'unification des échelles

Avec le perfectionnement des mesures des abondances isotopiques, les poids atomiques d'environ quarante des soixante-deux éléments polyisotopiques furent établis par la méthode physique. En 1957, Nier proposa pour unifier les deux échelles d'utiliser l'isotope 12 du carbone comme base. L'idée enthousiasma Mattauch [8] qui en fut l'ardent propagateur chez les physiciens. La proposition avait deux avantages : comme les échelles basées sur l'oxygène, l'échelle basée sur ^{12}C donnait à tous les éléments des poids atomiques proches de leur nombre de masse [9], et les comparaisons de poids atomiques étaient faciles, à cause du grand nombre de composés carbonés.

En 1960, l'IUPAC et l'IUPAP [10] décidèrent d'exprimer les poids atomiques dans l'échelle où l'isotope du carbone de nombre de masse 12 recevait exactement le poids atomique 12. Les changements d'échelle furent acceptés d'autant plus facilement qu'ils ne favorisaient ni les physiciens qui devaient multiplier leurs valeurs par 1,000 042, ni les chimistes qui durent multiplier les leurs par 1,000 318.

Un rapport exprimant dans cette échelle les poids atomiques des éléments naturels, d'origine terrestre et ne présentant pas de fractionnement anormal [11] fut demandé à Wichers et Cameron en 1961. Ils révisèrent toutes les valeurs antérieures, utilisèrent largement les déterminations physiques et attachèrent des incertitudes à six éléments dans une « Table of Relative Atomic Weights ». En 1979, la table devint la TSAW (« Table of Standard Atomic Weights » [12]), table des poids atomiques standards, dont on voit la disposition dans le tableau I [13].

À partir de 1975, la CAWIA a publié, en même temps que les TSAW, les compositions isotopiques des éléments dans

Tableau I - Disposition de la « Table of Standard Atomic Weights » (TSAW).

Les incertitudes portent sur la dernière décimale. Le béryllium est connu avec précision parce qu'il est mononuclidique. g signale l'existence d'anormaux dus à des événements géologiquement exceptionnels ; m l'existence d'échantillons de composition isotopique modifiée artificiellement ; r indique qu'il existe un domaine de variation des poids atomiques naturels.

Número atomique	Nom	Symbole	Poids atomique	Incertainité	Annotations
1	hydrogène	H	1,00794	7	g m r
2	hélium	He	4,002602	2	g m r
3	lithium	Li	6,941	2	g m r
4	béryllium	Be	9,012182	3	
5	bore	B	10,811	7	g m r

les TICE (« Table of Isotopic Composition of the Elements »). La commission prit le sigle CIAAW [14]. Dans le format du tableau II (voir p. 35), les TICE donnent les intervalles de variation des abondances isotopiques de chaque isotope, leurs meilleures valeurs pour un échantillon unique et les valeurs correspondant aux poids atomiques standards.

On trouve l'étude des plages de variation des abondances isotopiques et des poids atomiques suivant l'origine des échantillons dans un rapport de la CIAAW [15] dit SNIF (*Selected Natural Isotopic Fractionations*). Selon la loi des fractionnements physico-chimiques [16], les éléments normaux [17] légers subissent les plus fortes variations d'abondances isotopiques, parce que les différences relatives de masse entre leurs isotopes sont les plus fortes.

La figure 2 tirée du SNIF montre dans le cas de l'oxygène les différences de poids atomiques entre échantillons de provenances diverses. Elles résultent des différences d'abondances isotopiques, données en deltas (voir encadré 2).

Un élément « anormal », dit indépendant de la masse, est caractérisé par les différences Δ [18] entre les deltas mesurés et les deltas dépendant de la masse [19]. Les nombreux cas d'indépendance de la masse trouvés depuis plus de dix ans [20] en sciences de la Terre fournissent des informations non seulement sur des processus archéens, comme lors de leur découverte, mais sur des phénomènes actuels, dont certains sont signalés dans l'encadré 1.

Utilisations des poids atomiques et des mesures de masses

Les poids atomiques sont le plus couramment utilisés pour convertir les moles en masses ou réciproquement, notamment en analyse d'impuretés. Ainsi, d'après les concentrations molaires obtenues par la dilution isotopique et l'utilisation des poids atomiques, des teneurs en cuivre de $0,449 \pm 0,00062$ microgrammes par kilo, qui sont en accord à 0,45 % avec des déterminations gravimétriques directes, ont été établies [21].

Pour certains éléments, la précision de la conversion en masse du nombre d'atomes ou de molécules fournie par l'analyse par dilution isotopique est limitée par les précisions sur leurs poids atomiques. En 2002, sur huit éléments, celles-ci étaient encore moins bonnes que le dix millièmes, et pour environ six étaient à peine meilleures ; d'où l'intérêt d'améliorer la précision sur les poids atomiques pour pouvoir atteindre, dans les analyses, celles des mesures gravimétriques qui restent les meilleures, quand elles sont possibles.

POIDS ATOMIQUE DE L'OXYGÈNE DE VSMOW : $A_r(O) = 15,9994(3)$

Valeurs utilisées pour le calcul

Isotope	Masse atomique	Abondance dans VSMOW
^{16}O	15,994 914 6223(25) u	99,762 06(5) %
^{17}O	16,999 131 50(22) u	0,037 90(9) %
^{18}O	17,999 1604(9) u	0,200 04(5) %

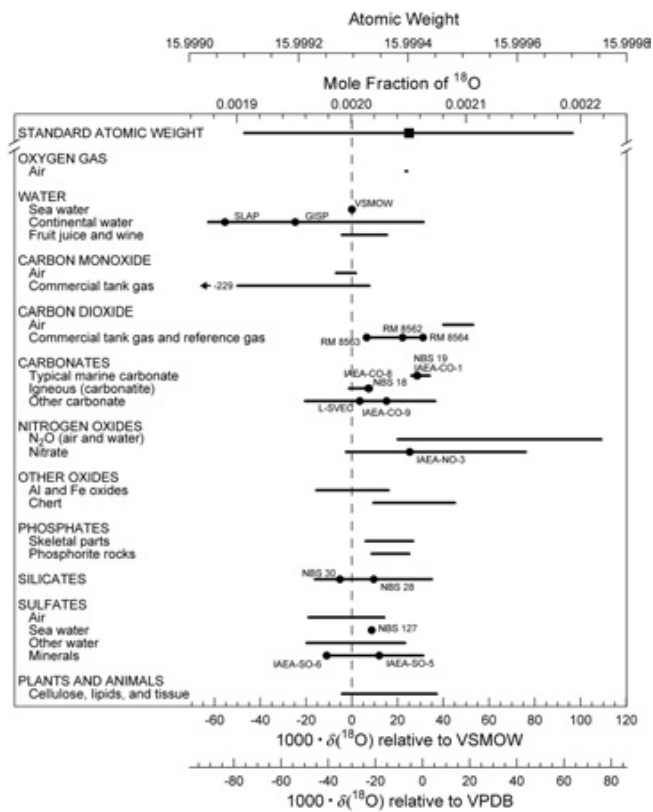


Figure 2 - Différences de poids atomiques dans le cas de l'oxygène.

Poids atomique standard, deltas δ dans les échelles basées sur l'oxygène de VSMOW et sur l'oxygène de VPDB, teneurs molaires d'oxygène 18, poids atomiques d'oxygènes de diverses provenances.

Les échantillons VSMOW et VPDB distribués par le laboratoire de l'AIEA à Vienne servent d'origine aux échelles actuelles et reproduisent aussi fidèlement que possible les échantillons de SMOW* (Standard Mean Ocean Water) et PDB (Belemnite de Peedee) qui étaient à l'origine des échelles initiales mais dont les stocks sont épuisés.

Ar(E) est l'écriture recommandée par l'IUPAC pour le poids atomique de l'élément E. u est le symbole de l'unité de masse atomique.

*H. Craig introduisit les δ dans le cas de l'oxygène. Il prit pour base un échantillon d'eau de mer qu'il estima représentatif et appela SMOW.

Encadré 2

Définition des deltas

Les deltas (δ) sont définis par $\delta = (R_e/R_r - 1)$ où R_e est le rapport des teneurs de deux isotopes de l'échantillon e, et R_r le rapport des teneurs des mêmes isotopes dans un échantillon qui sert de référence. Les δ étant de l'ordre du pour mille, on utilise en général, comme dans la figure 1, la quantité :

$$1000 \delta = 1000 (R_e/R_r - 1).$$

Leur premier intérêt est de permettre la comparaison d'échantillons par des mesures de rapports de rapports qui éliminent pratiquement les erreurs systématiques. De plus, si le poids atomique d'un échantillon de référence et son delta sont connus simultanément, il est possible de calculer le poids atomique de tout autre échantillon « normal » de l'élément à partir de son delta et de sa composition isotopique. L'échantillon de delta et d'abondance isotopique connus sera de préférence celui qui sert d'origine aux δ .

Enfin, des mesures de masse d'une précision de l'ordre du ppm, obtenues grâce à une spectrométrie de masse particulière, conjuguées avec des éluions chromatographiques, contribuent à l'identification de protides de poids moléculaires de milliers de daltons [22].

La connaissance des poids atomiques avait servi à établir la place d'éléments dans la classification périodique ; elle pourrait contribuer à le faire encore dans le cas de certains transuraniens en complément des informations déduites des filiations radioactives.

La mesure extrêmement précise du poids atomique d'un échantillon de silicium est utilisée dans le cadre ambitieux d'un projet en cours pour améliorer la précision de la constante d'Avogadro à mieux que 10^{-7} près [23]. Si une telle précision était obtenue, le kilogramme, actuellement matérialisé par un artefact, pourrait être redéfini comme étalon par la masse d'un nombre d'atomes spécifiés.

Incertitudes

Les incertitudes limitent le nombre de chiffres significatifs avec lesquels les poids atomiques standards sont établis, mais surtout font adopter une valeur standard qui n'est pas la meilleure pour des échantillons bien connus.

En effet, depuis 1969, la CAWIA a attaché aux poids atomiques des tables une incertitude unique combinant les variations des compositions isotopiques et les incertitudes de mesure bien qu'elles soient de nature et d'ampleur différentes. La médiane des valeurs extrêmes mesurées devint le poids atomique de l'élément. Cette médiane n'a pas toujours la valeur la plus fréquemment rencontrée ; elle peut même ne correspondre à celle d'aucun échantillon réel : ce fut le cas pour l'hydrogène.

De plus, les variations des compositions isotopiques n'obéissant à aucune répartition statistique, toutes les valeurs comprises à l'intérieur des incertitudes sont également plausibles sous réserve de renseignements particuliers sur l'échantillon étudié.

L'apparition asymétrique de nouvelles valeurs extrêmes de compositions isotopiques modifie leur valeur médiane, donc le poids atomique standard et son incertitude, souvent de façon peu significative. Ainsi, l'incertitude sur le poids atomique standard du nickel (58,6934) était évaluée à 2 sur le dernier chiffre en 2002 et à 4 en 2007. De telles modifications ont été critiquées comme non significatives.

De nombreux essais furent faits pour pallier les difficultés de la règle actuelle, en jouant sur le nombre de chiffres significatifs à retenir, tant pour la valeur médiane que pour les incertitudes ; ils n'ont pas apporté de réponse unanimement approuvée.

La *figure 2* montre que l'incertitude sur le poids atomique standard de l'oxygène est très supérieure à celles sur les poids atomiques d'échantillons d'origine ou de nature chimique connues qui sont d'un ou plusieurs ordres de grandeur plus faibles. En général, sans atteindre la précision ou l'exactitude ultime, de meilleurs poids atomiques même de très faibles échantillons deviennent accessibles par des mesures de deltas, s'ils sont normaux, sinon en mesurant aussi les Δ . Connaître l'origine d'un échantillon et/ou son delta permet un choix du poids atomique plus utile et précis que le poids atomique standard [24].

Rien n'est évidemment à modifier pour les poids atomiques de la vingtaine d'éléments mononuclidiques qui sont identiques aux masses atomiques de leurs nuclides [25].

Une solution aux difficultés : abandonner les valeurs standards des poids atomiques

Plusieurs membres de la CIAAW proposent de ne plus publier pour les éléments de valeur standard affectée d'incertitude, et de donner à la place les valeurs extrêmes connues des poids atomiques [26]. Cette proposition peut être combinée comme sur la *figure 3* avec celle de Holden [27] qui définit une valeur représentative qui ne serait qu'un exemple puisque la distribution des compositions isotopiques dans la nature n'étant ni uniforme ni centrée sur un maximum, toutes les valeurs comprises entre les extrêmes sont supposées également probables.

3
OXYGÈNE
15.999 376
15. 9991 – 15.9997

Figure 3 - L'oxygène dans la table « isotopique » de Mendeleïev envisagée.

Le chiffre 3 est le nombre d'isotopes stables de l'oxygène, 15.999 376 le poids atomique représentatif, 159.9991 et 15.9997 les valeurs extrêmes de ce poids relevées sur la *figure 2*. La valeur représentative est ici la valeur calculée à partir des abondances isotopiques de la meilleure mesure de composition isotopique de l'oxygène d'un échantillon normal [29].

On utiliserait donc de meilleures valeurs que celles des poids atomiques standards, en précisant le domaine de composition isotopique des échantillons par des mesures de delta, l'expérience, ou la consultation de la littérature du SNIF lorsque l'élément y figure.

Si on ne pouvait apporter ces précisions, pour des échantillons provenant de collections par exemple, on calculerait leur poids atomique comme actuellement.

Enfin, la disparition du poids atomique standard entraînerait celle des très petites variations discutables, car un changement des valeurs des poids atomiques extrêmes n'aurait d'influence ni sur le poids atomique, ni sur l'incertitude retenus pour un échantillon.

Les TICE se simplifieraient puisque la dernière colonne du *tableau II* disparaîtrait.

Conclusion

Abandonner les poids atomiques standards amène à utiliser pour les échantillons de provenance géographique ou de nature chimique connues des valeurs plus probables en utilisant les données de publications comme celles de la CIAAW, ou des calculs à partir de mesures de deltas.

La nouvelle présentation des tables périodiques des éléments proposée en *figure 3* pallierait la difficulté qu'il y a à interpréter les incertitudes affectant les poids atomiques standards.

De plus, la mise en évidence des valeurs extrêmes trouvées pour les poids atomiques d'éléments polyisotopiques devrait avoir l'intérêt pédagogique d'introduire tôt la notion

Tableau II - Compositions isotopiques déterminées par spectrométrie de masse (d'après [13]).

Les parenthèses sont les incertitudes sur le dernier chiffre du nombre qu'elles suivent. Les abondances isotopiques naturelles et les poids atomiques sont spécifiques de la provenance ou de la nature des échantillons.

*VSMOW : Vienna Standard Mean Ocean Water ; IAEA : International Atomic Energy Agency ; NIST : National Institute for Standard and Technology (ex. NBS : National Bureau of Standards).

Élément	Isotope	Étendue des abondances isotopiques dans des matériaux naturels	Composition la plus précise de matériaux naturels	Distributeurs des échantillons de référence*	Composition isotopique du poids atomique standard
Oxygène	16	0,997 384 à 0,997 756	0,997 6206 (5)	VSMOW	0,997 57 (16)
	17	0,000 367 à 0,000 399	0,000 3790 (9)	(par IAEA)	0,000 38 (1)
	18	0,001 877 à 0,002 217	0,002 0004 (5)	NIST	0,002 05 (14)

d'isotopie et de mettre fin à l'idée, vivace, que tous les spécimens d'un élément ont le même poids atomique à l'intérieur des incertitudes de mesure.

Comme certaines compositions isotopiques « anormales » induisent des poids atomiques anormaux, nous avons signalé dans l'*encadré 1* (p. 31) des phénomènes qu'elles permettent d'interpréter.

Remerciements

Cet article dérive de discussions avec les membres de la CIAAW et de leurs nombreuses publications. Ils ont inspiré la *figure 3* et fourni la *figure 2* et les données des *tableaux I et II*. Le texte a bénéficié des suggestions de Paul Rigny, des remarques de René Botter, de l'apport de Joël Savarino pour l'*encadré 1*, d'informations apportées par Pascal Bochet et par plusieurs membres de la Société Française des Isotopes Stables (SFIS) [28], et d'une relecture soignée d'Edgar Soulié.

Notes et références

- [1] CAWIA : Commission des poids atomiques et des isotopes stables. IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.
- [2] Spectrographe de masse : appareil où les atomes ionisés, accélérés et séparés en masse par des combinaisons de champs électriques et magnétiques, produisaient des raies séparées sur des plaques photographiques. Les spectromètres de masse qui servent à mesurer les abondances isotopiques mesurent les intensités des courants d'ions par électrométrie.
- [3] Lindemann F.A., Aston J.C., The possibility of separating isotope, *Philosoph. Mag.*, **1919**, vol. 37, p. 33 et vol. 38, p. 173. Pendant la 2^e Guerre mondiale, le « Manhattan Project » expérimenta les méthodes envisagées et utilisa la diffusion gazeuse pour séparer les isotopes de l'uranium.
- [4] Thenard L.J., *Traité de Chimie élémentaire théorique et pratique*, **1827**, vol. 5, p. 273.
- [5] Au début du XIX^e siècle, ne pas différencier les atomes des molécules causa des difficultés hors de notre propos.
- [6] Une note mentionne les exceptions du plomb, du strontium, dues à leurs isotopes radiogéniques.
- [7] Dès 1947, Thode, chez qui je travaillais, étudiait les variations de composition isotopique du soufre en fonction de l'origine des échantillons. Urey et Nier avaient déjà étudié le carbone, l'hydrogène, etc.
- [8] Physicien de grand renom qui avait perfectionné les spectrographes de masse.

- [9] En prenant l'hydrogène égal à 1, le nombre de masse des éléments les plus lourds, partie entière du poids atomique, ne serait plus égal à leur nombre de nucléons, car la masse de l'uranium 238 deviendrait 239,8, etc.
- [10] Union internationale de physique pure et appliquée.
- [11] Un échantillon est dit *normal* s'il obéit à la loi des fractionnements isotopiques en fonction de la masse et n'appartient pas aux catégories g ou m du *tableau I*, *anormal* dans un cas contraire.
- [12] Le terme « relative » fut abandonné, comme étant implicite dans la définition des poids atomiques. Le poids atomique « standard » s'applique à tout échantillon non exceptionnel et non mesuré pour plus de précision.
- [13] Voir par exemple : de Laeter J.R. *et al.*, Atomic weights of the elements, *Pure Appl. Chem.*, **2003**, 75(6), p. 683. Nota : *Pure Appl. Chem.* (PAC) est la publication officielle de l'IUPAC.
- [14] Commission of isotopic abundances and atomic weights.
- [15] Coplen T.B. *et al.*, Isotope-abundance variations of selected elements, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74(10), p. 1987.
- [16] Bigeleisen J., Mayer M.G., *J. Chem. Phys.*, **1947**, 15, p. 261.
- [17] Un échantillon est normal s'il obéit à la loi de fractionnement isotopique de Bigeleisen et Meyer et n'est pas caractérisé par un g ou un m du *tableau I*.
- [18] Les Δ s'expriment en pour mille de deltas et sont appelés megas.
- [19] Weston Jr R.E., Anomalous or mass-independent isotope effects, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 2115.
- [20] Roth E., Mass independent isotopic separation, *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Physica*, **2001**, n° spécial, p. 39.
- [21] Stumpf C., Labarraque G., *Canadian J. of Anal. Sci. and Spectros.*, **2003**, 48(6), p. 343.
- [22] Pour une description détaillée de la méthode, voir : Johnson R.S., Davis M.T., Taylor J.A., Patterson S.D., *Methods*, **2005**, 35, p. 223.
- [23] Fujii K., Tanaka M., Nezu Y., Nakayama K., Fujimoto H., De Bièvre P., Valkiers S., *Metrologia*, **1999**, 36, p. 455.
- [24] Les différences entre les valeurs des *tableaux I et II* et de la *figure 3* sont dues à des mesures plus ou moins récentes.
- [25] Les mesures des masses atomiques ont été perfectionnées jusqu'en 2003, principalement par Wapstra.
- [26] Coplen T.B., Holden N.E., Roth E., Wieser M.E., *What is the Standard Atomic Weight of an Element?*, à paraître.
- [27] Holden N., Development of an isotopic periodic table for the educational community, *Chemistry Int.*, juillet-août **2008**, p. 24.
- [28] La SFIS peut fournir des renseignements bibliographiques sur les isotopes stables ainsi que sur les travaux et les laboratoires les utilisant (<http://sfis.snv.jussieu.fr>). Ndlr : en collaboration avec la SFIS, un numéro thématique « Les isotopes stables » a été publié en août-sept. 2003.
- [29] Nier A.O., *Phys. Rev.*, **1950**, 77, p. 789.



Étienne Roth

Ancien directeur au Commissariat à l'Énergie Atomique et professeur honoraire au Conservatoire National des Arts et Métiers.