

1.3.1 Grandeurs physiques

La chimie occupe une position centrale parmi les sciences. Elle a pour objet l'étude de la *matière* et de ses *transformations*. Mais qu'est-ce que la matière? Disons que c'est tout ce qui a une *masse* et qui occupe un *volume*...

La masse et le volume sont des grandeurs physiques qui nous permettent de décrire la matière et de comparer des échantillons de celle-ci à l'échelle macroscopique (celle de la vie de tous les jours).

1.3.1.1 Le volume

Le volume est l'espace occupé par la matière. Dans le système international (SI), l'unité de volume est le \mathbf{m}^3 . On utilisera aussi couramment le litre (L) qui vaut 0,001 \mathbf{m}^3 (ou 10^{-3}); inversement, on retrouve 1000 L, ou 10^3 L, dans 1 \mathbf{m}^3 .

Les mesures de volume et de capacité occupant une place très importante dans la vie courante, mais aussi dans les procédés industriels et au laboratoire. Cependant, la qualité et la signification de ces mesures sont dépendantes des conditions dans lesquelles se trouvent la matière, notamment son état physique, sa température et sa pression.

Les mesures par capacité, avec des appareils comme un cylindre gradué ou une tasse à mesurer en cuisine permettent aisément de déterminer le volume d'une matière à l'état **liquide**. Dans les conditions usuelles du laboratoire ou de l'industrie, le volume des liquides peut être considéré indépendant de la pression, on dit alors que le liquide est incompressible. Par contre, le volume du liquide dépend de la température. En règle générale, le volume d'un liquide augmentera lorsqu'il est chauffé. Cette propriété est à la base du fonctionnement d'un thermomètre. Une exception importante : l'eau entre 0°C et 4°C : le volume d'une quantité donnée d'eau diminue lorsqu'on le chauffe à partir de 0°C pour atteindre un minimum à 4°C, puis, au-delà de cette température, le volume d'eau augmente comme pour les autres substances.

La mesure du volume des solides est plus complexe. Elle dépend de la forme du solide, de son aspect, et de sa composition. Ainsi, le volume d'un bloc cubique de cuivre sera facile à déterminer si l'on peut mesurer la longueur d'une arête, ou celui d'une bille de verre sphérique

de diamètre connu. Lorsque la forme est complexe, on peut estimer le volume par d'autres méthodes, comme le déplacement de liquide.

Par exemple, on veut mesurer le volume occupé par un échantillon de sable. On peut tout d'abord verser le sable dans un cylindre gradué : on aura alors une mesure de volume apparent, c'est-à-dire incluant les interstices entre les grains. On n'a alors aucune idée de la proportion de ce volume réellement occupé par le solide. De plus, il est facile de voir que le volume apparent dépend de la compaction des grains. Une mesure par déplacement de liquide permettra d'obtenir une meilleure caractérisation du solide lui-même, en autant que les interstices soient parfaitement remplis de liquide, ce qui est d'autant plus difficile à réaliser que les grains sont petits. À la limite, lorsqu'un solide est pulvérulent, c'est-à-dire en poudre, on ne peut contrôler si les interstices sont remplis ou non, et il apparaît des interactions de surface qui rendent cette méthode de mesure inadéquate : pensons à un solide comme la farine... Les livres de recette européens indiquent les quantités de farine en utilisant des masses et non des volumes pour une meilleure exactitude. De même, certains procédés industriels font appel à des dosages gravimétriques (on pèse les réactifs) plutôt que volumétrique pour des réactifs pulvérulent lorsque la mesure doit être rigoureuse. Par exemple, l'hexafluorosilicate de sodium utilisé pour la fluoration de l'eau potable est un solide en poudre qui doit être pesé de manière à respecter strictement les limites du dosage, en raison des risques pour la santé que présenterait une trop forte concentration.

Une matière à l'état gaz, comme l'air, se répand de façon à occuper tout l'espace disponible. Un volume de gaz est la capacité de son contenant. Si le contenant change de dimensions, le volume de gaz s'ajuste aux nouvelles conditions. En fait, le volume, la température et la pression du gaz sont trois grandeurs physiques associées qui décrivent l'état du gaz. Le volume d'un gaz ne peut être interprété en termes de quantité de matière que si les deux autres grandeurs sont connues.

1.3.1.2 La masse

La masse est une grandeur proportionnelle à la quantité de matière. L'unité SI pour la masse est le kilogramme (kg). Bien que l'usage courant soit confus à cet égard, les sciences distinguent la masse du poids, ce dernier étant la force s'exerçant sur une masse placée dans un champ gravitationnel (l'unité SI de poids est le Newton, N). Ce que mesure une balance analytique est en fait un poids, que l'on convertit en masse par un étalonnage approprié.

Étonnamment, c'est seulement à partir du XVI^e siècle que les « savants » vont tenter de suivre les transformations de la matière en utilisant une balance. On essaie alors d'expliquer certaines combustions. Lavoisier (1743-1794) utilise systématiquement des mesures de masse lors de ses expériences : il en conclut que la masse totale des substances impliquées se conserve lors de transformations chimiques. Ce principe est toujours à la base de nombreuses méthodes d'analyses utilisées en laboratoire, regroupées sous le nom de méthodes gravimétriques.

La masse est une grandeur indépendante des conditions dans lesquelles se trouve la matière, comme la pression ou la température. C'est donc une grandeur très utile et fiable.

1.3.1.3 La masse volumique

Une propriété importante de la matière est la *masse volumique*. La masse volumique est définie comme le rapport entre la masse de l'échantillon et le volume occupé par celui-ci :

$$\rho = \frac{masse}{volume}$$

L'unité SI de la masse volumique est le kg/m³. Les transformations suivantes permettent d'exprimer les masses volumiques dans d'autres unités métriques courantes :

$$1000 \frac{kg}{m^{3}} \times \left(\frac{10^{3} g}{kg}\right) \times \left(\frac{m^{3}}{10^{3} L}\right) = 1000 \frac{g}{L}$$

$$1000 \frac{kg}{m^{3}} \times \left(\frac{10^{3} g}{kg}\right) \times \left(\frac{m^{3}}{10^{3} L}\right) \times \left(\frac{L}{10^{3} mL}\right) = 1000 \times 10^{-3} \frac{g}{mL} = 1 \frac{g}{mL}$$

$$1000 \frac{kg}{m^{3}} \times \left(\frac{10^{3} g}{kg}\right) \times \left(\frac{m}{10^{2} cm}\right)^{3} = 1000 \times 10^{-3} \frac{g}{cm^{3}} = 1 \frac{g}{cm^{3}}$$

La masse volumique est définie en utilisant la notion de volume, cette grandeur comporte donc les mêmes restrictions de mesure et d'interprétation que le volume. La masse volumique d'un liquide varie avec la température, tel que l'on peut le constater au tableau 1.2 ci-dessous. Puisque le volume apparaît au dénominateur de l'expression, les masses volumiques des liquides diminuent lorsque la température augmente. Nous avons souligné l'exception à ce comportement : la masse volumique de l'eau augmente entre 0°C et 4°C, tel qu'illustré à la figure 1.1; à pression atmosphérique normale, l'eau à cette dernière température est plus dense que l'eau à toute autre température, y compris la glace.

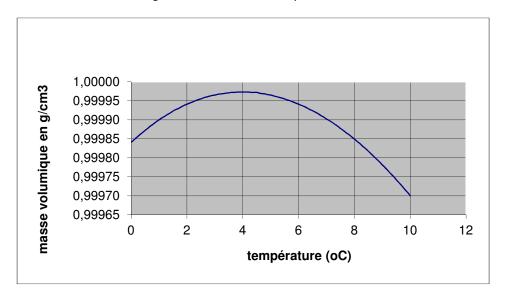
Il est important de souligner que la masse volumique est une propriété (une grandeur physique) qui ne dépend pas de la quantité de matière de l'échantillon. On qualifie alors la propriété d'intensive.

La masse volumique permet de transformer une expression de la masse au volume et vice versa. Pour les liquides, on utilisera le tableau 1.2 en interpolant linéairement si nécessaire.

TABLEAU 1.2 MASSE VOLUMIQUE DE DIVERS LIQUIDES (kg/m³)

т (^о с)	EAU	MÉTHANOL	ÉTHANOL	ÉT. GLYCOL	BENZÈNE
0	1000	810	806		900
10	1000	801	797	1110	889
20	998	792	789	1110	879
30	996	783	780	1110	868
40	992	774	772	1110	858
50	988	765	763	1100	847
60	983	756	754	1090	836
70	978	T _b = 65°C	745	1080	825
80	972		T _b = 78,3°C	1070	815
90	965			1065	
100	958			1060	

Figure 1.1 Masse volumique de l'eau



Exemple 1.3.1:

Quelle est la masse de 150 mL d'éthanol à 13°C? On calcule la masse volumique de l'éthanol à 13°C:

$$\rho_{13^{\circ}C} = \rho_{10^{\circ}C} + \frac{\left(\rho_{20^{\circ}C} - \rho_{10^{\circ}C}\right)}{\left(20^{\circ}C - 10^{\circ}C\right)} \times \left(13^{\circ}C - 10^{\circ}C\right) = 797 + \frac{\left(789 - 797\right)}{\left(20 - 10\right)} (13 - 10) = 794, 6\frac{kg}{m^{3}}$$

$$150 \, mL = 150 \times 10^{-3} \, L = 150 \times 10^{-3} \times 10^{-3} \, m^3 = 150 \times 10^{-6} \, m^3$$

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow m = \rho V = 794, 6 \frac{kg}{m^3} \times 150 \times 10^{-6} \, m^3 = 0,119 \, kg$$

1.3.2 Substances pures et mélanges

La chimie s'est développée à partir de trois courants très anciens, originaires de l'Antiquité et même de la préhistoire : les techniques artisanales et préindustrielles, la philosophie et l'alchimie.

De nombreuses techniques artisanales sont utilisées dans l'Antiquité, certaines même remontant à la préhistoire. Le travail des métaux, comme la production de cuivre à partir de ses sulfures, l'extraction de l'argent, la composition d'alliage comme le bronze (cuivre et étain) et le laiton (cuivre et zinc), la fabrication d'objets en fer et en acier sont des activités recourant à des procédés chimiques. D'autres secteurs comme les teintures, les transformations alimentaires et la pharmacie impliquent des transformations chimiques de la matière. Cependant, ces activités ne génèrent pas, à l'époque, de réflexion scientifique sur les processus employés ou observés. Dans l'Antiquité, le savoir et le savoir-faire sont dissociés.

On fait souvent remonter les origines de la pensée scientifique aux philosophes grecs comme Platon ou Aristote. Sans nier que les écoles philosophiques ont inspiré des générations de penseurs et de scientifiques, il n'y a pas, dans ces enseignements, de véritables modèles chimiques: si on y retrouve quelques réflexions qui, d'un point de vue moderne, nous apparaissent visionnaires, elles ne sont que le pur produit de l'imagination et ne reposent sur aucune méthode d'observation et d'analyse reconnue comme scientifique.

Si, d'une part, on y retrouve la vague notion d' « élément » fondamental à partir duquel on construit toute la variété de la matière, la nature de cet élément est bizarre : l'eau pour certains, l'air pour d'autres, ou encore le feu, ou la terre, représentés par des formes géométriques triangulaires que l'on assemble à la recherche de la perfection...

Il reste que de telles conceptions, aussi irréelles soient-elles, ont orienté les recherches de ceux que l'on appelle les alchimistes.

Sous le nom d'alchimie, on regroupe les doctrines, pratiques et écoles qui ont existé pendant plus d'un millénaire, d'abord en Égypte et dans le monde arabe, puis en Europe, et dont les buts et méthodes impliquent les *transformations de la matière*.

Malgré le jargon ésotérique, des fondements astrologiques fantaisistes et une culture du secret, les alchimistes, dans leur poursuite de la transmutation des vils métaux en or, ont développé des appareillages et des méthodes de séparation et de purification qui ouvriront la voie aux observations scientifiques: décantation, filtration, distillation, fusion, cristallisation, sublimation, calcination... Il reste que l'on sait maintenant que le plomb ne sera pas transmuté en or par une réaction chimique.

1.3.2.1 Les substances pures

Ainsi, ce sont des expériences tentées sur de longues périodes de temps qui ont permis d'isoler des corps purs, que l'on appelle maintenant des *substances pures*. Celles-ci ont une composition fixe et constante, et des propriétés, comme la masse volumique ou le point d'ébullition, distinctes (c'est-à-dire que l'ensemble des propriétés d'une substance pure est différent de l'ensemble de celles de toute autre substance pure). On connaît *plus d'un million* de substances pures et ce nombre s'accroît par de nouvelles découvertes ou de nouvelles synthèses.

Le fer, l'oxygène, l'eau, le sel de table (chlorure de sodium), le monoxyde de carbone, le mercure, le méthane (dans le gaz naturel) sont des substances pures.

L'une des contributions importante de Lavoisier est d'avoir proposé un système de nomenclature des substances pures : l'idée est restée, bien que le système ait été modifié depuis pour permettre la désignation des millions de substances connues.

Une substance pure est soit un *élément* (substance élémentaire), soit un *composé*. Un composé peut être séparé en substances plus simples par des moyens chimiques. Lorsqu'une substance pure ne peut pas être décomposée, il s'agit d'un élément.

La recherche, l'identification et la séparation des éléments se sont poursuivies pendant une longue période de temps, ponctuée d'avancées formidables, comme l'établissement de la classification périodique des éléments, attribuée à Mendeleïev.

On « connaît » aujourd'hui plus de cent éléments, mais seulement environ quatre-vingt sont suffisamment stables pour exister à l'état naturel. Comparez cette valeur aux millions de substances pures : c'est la combinaison des éléments dans des *composés* qui permettent cette immense variété dans la matière.

Les éléments sont les substances décrites dans le tableau périodique. Ils sont constitués d'un seul type d'atomes, l'objet extrêmement petit dont est construit toute matière. Le composé est une substance pure formée d'au moins deux éléments dans une proportion fixe et constante.

L'eau, le sel de table (chlorure de sodium), le monoxyde de carbone et le méthane sont des composés, alors que le fer, l'oxygène et le mercure sont des éléments.

1.3.2.2 Les mélanges

Un *mélange* est constitué d'au moins deux substances pures : **les proportions d'un mélange sont arbitraires** et chaque substance conserve son identité (sa structure, sa composition, ses propriétés). Les constituants d'un mélange sont séparables par des procédés physiques tels que la décantation gravitaire ou la distillation.

Le mélange est la forme de la matière que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel. L'eau de rivière ou de mer, un caillou, l'air sont des mélanges.

On distingue le mélange homogène et le mélange hétérogène. Le mélange homogène ne présente qu'une seule phase: de l'eau faiblement salée, une vodka, l'acier (un alliage de fer et de carbone) et l'air « pur » (exempt de poussières) sont des exemples de mélanges homogènes. Le mélange hétérogène présente plusieurs phases distinctes: un mélange d'eau et d'huile (un liquide « flotte » sur l'autre), une eau naturelle contenant des grains de sable, un béton (ciment, sable et gravier) sont des mélanges hétérogènes.

Une caractéristique fondamentale du mélange, par opposition au composé, est que les proportions des constituants sont variables. Il devient alors essentiel de préciser ces proportions. Pour ce faire, on dispose d'expressions utilisant les grandeurs physiques associées aux quantités: la masse, le volume et la mole; cette dernière sera utilisée dans une section subséquente.

Les pourcentages (%) ou fractions

La fraction massique

La fraction (ou le pourcentage) massique s'exprime par :

masse d'un constituant masse totale du mélange (sans dimension mentionnée)

La fraction massique est une expression valable pour tous les types de mélanges, solides, liquides ou gazeux sans restriction. Elle ne dépend pas des conditions comme la pression ou la température.

La fraction volumique

La fraction (ou le pourcentage) volumique s'exprime par :

L'utilisation du volume pour représenter la quantité d'une substance a des limites : le volume va dépendre de la pression (surtout pour les gaz) et de la température (faiblement pour les solides, moyennement pour les liquides, de manière importante pour les gaz), il sera peu représentatif pour les solides en grains ou en poudre, etc. On n'utilisera donc la fraction volumique pour exprimer la teneur d'un mélange que dans le cas de <u>mélanges de substances liquides</u> seulement. Un exemple de cette expression se lit sur les étiquettes de vins et spiritueux.

Les concentrations

Concentration massique volumique

La concentration massique volumique s'utilise couramment pour les mélanges liquides (dont la phase principale est liquide et les autres substances peuvent être des solides, des liquides ou des gaz). Elle s'exprime par :

La transformation des expressions

Si on connaît certaines grandeurs caractéristiques, comme la masse volumique du mélange, on peut convertir les fractions massique ou volumique et les concentrations. Puisqu'il s'agit toujours de **rapports**, on utilise généralement une base arbitraire, soit une quantité totale de matière (comme 100 g ou 100 L).

Exemple 1.3.2:

Prenons une eau de mer, dont la teneur est 3,5% mas en sels et la masse volumique 1030 kg/m³. On peut calculer la concentration massique volumique :

1. choisir une base:

Puisque la grandeur connue est un pourcentage massique, on prend une **masse** de 100 g de mélange — eau de mer - (la grandeur physique correspond au dénominateur de la définition de la fraction massique).

2. interpréter la grandeur connue :

3,5% mas signifie qu'il y a

- 3,5 g de sel dans
- 100 g de mélange
- 3. réaliser les transformations appropriées :

Pour obtenir une concentration massique volumique, il faut connaître la masse de sel (3,5 g, déjà connue) et le **volume total du mélange**. Ce dernier sera calculé en appliquant la définition de la masse volumique :

$$\rho = \frac{m}{V} \Longrightarrow V = \frac{m}{\rho}$$

En ajustant les unités (1030 kg/m³ valent 1030 g/L), on obtient :

$$V = \frac{100 \text{ g}}{1030 \text{ g/L}} = 0,097087 \text{ L}$$

4. appliquer la définition de la grandeur cherchée :

concentration massique volumique:

masse de sels volume total de mélange

concentration massique volumique = $\frac{3.5 \text{ g}}{0.097087 \text{ L}} = 36 \text{ g/L}$

Remarquer que l'on n'arrondit que le résultat final.

Dans le cas particulier de mélanges de liquides (tous les constituants sont liquides), on peut estimer par calcul le volume total du mélange en faisant la somme (addition) des volumes de chacun des constituants. Il s'agit bien d'une approximation, car, en se combinant, les particules des liquides formant une solution interagissent entre elles et on observe souvent que le volume du mélange est un peu plus faible ou un peu plus élevé que la somme des volumes des constituants séparés.

Exemple 1.3.3:

Une solution contient 20,0% vol en méthanol, le reste est de l'eau. La température du mélange est 20°C.

La fraction massique est estimée à l'aide de la démarche suivante :

- 1. base de 100 L de mélange (le dénominateur de la grandeur connue, 20,0% vol, est le **volume total** de mélange)
- 20,0 L de méthanol
 100 L total de mélange
- 3. pour effectuer les transformations, on aura recours à l'approximation qui permet d'additionner les volumes de liquides (ici, le méthanol et l'eau sont tous deux liquides à 20°C). Puisqu'il y a 20,0 L de méthanol dans 100 L de mélange, le reste, 80,0 L, est de l'eau.

En utilisant le tableau 1.2 des masses volumiques de liquides, on trouve, à 20°C :

$$\rho_{eau} = 998 \text{ g/L et } \rho_{m\acute{e}thanol} = 792 \text{ g/L}$$

Les masses de chacun des constituants seront donc :

$$\begin{split} m_{m\acute{e}thanol} &= \rho_{m\acute{e}thanol} \times V_{m\acute{e}thanol} = 792 \text{ g/L} \times 20 \text{ L} = 15 \text{ 840 g} \\ m_{eau} &= \rho_{eau} \times V_{eau} = 998 \text{ g/L} \times 80 \text{ L} = 79 \text{ 840 g} \end{split}$$

4. Il s'agit maintenant d'appliquer la définition de la fraction massique :

fraction massique : $\frac{\text{masse de méthanol}}{\text{masse totale du mélange}} = \frac{\text{masse de méthanol}}{\text{masse de méthanol} + \text{masse d'eau}}$

fraction massique =
$$\frac{15\ 840\ g}{15\ 840\ g + 79\ 840} = 0,166$$

On peut également estimer la masse volumique du mélange :

Les étapes 1 à 3 sont les mêmes que ci-dessus. Pour la dernière étape (4) :

$$\rho = \frac{\text{masse totale du mélange}}{\text{volume total du mélange}} = \frac{15 840 \text{ g} + 79 840 \text{ g}}{100 \text{ L}} = 957 \text{ g/L}$$

Il faut se rappeler qu'il n'est possible de faire la somme des volumes que dans le cas où tous les constituants du mélange sont liquides. Pour des mélanges de solides, de gaz, de solides ou de gaz dans des liquides, il n'est pas correct de faire ainsi.

1.3.3 Exercices préparatoires

- 1. Quelle est la température du méthanol si sa masse volumique est 780 kg/m³?
- 2. Une solution d'eau et de sel a une concentration de 10,0 g/L de sel. La masse volumique de la solution est 1 006 g/L.
 - a. Quel est le % mas de sel dans la solution?
 - b. Quelle est la masse totale de 20,0 L de cette solution?
- 3. Un mélange d'eau et d'éthanol a une fraction massique de 0,225 en éthanol.
 - a. Calculez la fraction volumique de l'éthanol dans le mélange à 10°C.
 - calculez la concentration massique volumique de l'éthanol dans le mélange à 10°C.
 - c. Calculez la masse volumique du mélange à 10°C.
- 4. On mélange 5,00 L d'eau et 2,00 kg d'éthanol à 20°C.
 - a. Quelle est la fraction massique en eau du mélange?
 - b. Quelle est la fraction volumique en éthanol du mélange?
 - c. Quelle est la masse volumique du mélange?

Réponses:

- 1. 33,3°C
- 2. a. 0,994% b. 20,1 kg
- 3. a. 0,267 b. 213 g/L c. 946 g/L
- 4. a. 0,714 b. 0,336 c. 928 g/L