

FLUORESCIENCES

Chimie

Ch

Stéphane Perrio

Béatrice Roy

Jean-Yves Winum

3^e édition

DUNOD

Des mêmes auteurs :

Chimie, coll. « Je me trompe donc j'apprends », Dunod, 2020.

Chimie organique expérimentale, coll. « L'essentiel pour l'étudiant », Dunod, 2022.

Structure des molécules organiques, coll. « L'essentiel pour l'étudiant », Dunod, 2024.

Conception graphique de la couverture : Hokus Pokus Créations

Conception graphique de la maquette intérieure : Marse

© Dunod, 2017, 2021, 2026

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-089444-4

Table des matières

Les selfies des auteurs	VII
Avant-propos	VIII

CHAPITRE

1

MESURES ET INCERTITUDES	2
1 Mesures, grandeurs et unités	4
2 Mesures, erreurs et incertitudes	10
Ce qu'il faut retenir	20
Exercices	21

CHAPITRE

2

MODÈLES DE L'ATOME ET CLASSIFICATION PÉRIODIQUE	22
1 Les modèles de l'atome	24
2 Le modèle quantique de l'atome	36
3 La classification périodique	49
Ce qu'il faut retenir	56
Exercices	57

CHAPITRE

3

LIAISONS CHIMIQUES ET ENTITÉS	58
1 La représentation des atomes selon Lewis	60
2 Règle de l'octet et électronégativité	61
3 La liaison chimique	62
4 La représentation des entités moléculaires selon Lewis	73
5 Les propriétés des entités ioniques et moléculaires	78
Ce qu'il faut retenir	80
Exercices	81

CHAPITRE

4

LA MATIÈRE DANS TOUS SES ÉTATS	82
1 La quantité de matière	84
2 Les états de la matière	85
3 La notion de phase	89
4 Les diagrammes de phase	90
5 Le modèle du gaz parfait	93
6 La cristallographie	95
Ce qu'il faut retenir	106
Exercices	107

GÉOMÉTRIE ET REPRÉSENTATION DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES 108**1** La formule brute 110**2** Les formules planes..... 111**3** Les règles de Gillespie (méthode VSEPR)..... 114**4** La théorie de l'hybridation..... 122**5** Les représentations des molécules dans l'espace 127

Ce qu'il faut retenir 135

Exercices 136

LA NOMENCLATURE 138**1** La nomenclature en chimie organique..... 141**2** Les notions de nomenclature en chimie inorganique..... 157

Ce qu'il faut retenir 163

Exercices 164

ISOMÉRIE PLANE ET STÉRÉOISOMÉRIE 166**1** L'isomérisie de constitution..... 168**2** La stéréoisomérisie..... 170**3** Les stéréodescripteurs..... 175**4** La chiralité 184**5** Les relations entre stéréoisomères de configuration 190

Ce qu'il faut retenir 195

Exercices 196

LES TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE : ÉQUATIONS ET ASPECTS THERMODYNAMIQUES 198**1** Le système physico-chimique 200**2** La notion de transformation 201**3** Stœchiométrie et avancement 206**4** La constante d'équilibre 209**5** Les transferts d'énergie 212

Ce qu'il faut retenir 224

Exercices 225

LA CHIMIE DES SOLUTIONS 226**1** Généralités 228**2** L'acido-basicité 232**3** L'oxydo-réduction 251

Ce qu'il faut retenir 267

Exercices 268

LES EFFETS ÉLECTRONIQUES 270**1** Liaison polarisée et liaison polarisable 272**2** L'effet inducteur 275**3** L'effet mésomère 277**4** Les applications des effets électroniques 286

Ce qu'il faut retenir 293

Exercices 294

VITESSES ET MÉCANISMES DES RÉACTIONS CHIMIQUES 296**1** La cinétique chimique 298**2** Les mécanismes réactionnels 305

Ce qu'il faut retenir 325

Exercices 326

LES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES 328**1** Les règles de sécurité 330**2** Matériels et méthodes 333**3** Les méthodes séparatives 339**4** Le calcul du rendement 351

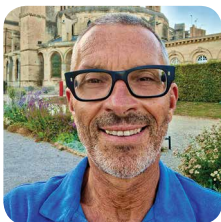
Ce qu'il faut retenir 354

Exercices 355

LES MÉTHODES D'ANALYSE	356
1 Les caractéristiques physico-chimiques	358
2 L'analyse qualitative	360
3 Les méthodes spectroscopiques	363
4 La spectrométrie de masse	378
Ce qu'il faut retenir	381
Exercices	382
 Corrigés	 384
Bibliographie	413
Lexique français/anglais	414
Index	418
Crédits iconographiques	422
Tableau périodique des éléments	423

Les selfies des auteurs

Stéphane Perrio



Je suis maître de conférences, habilité à diriger des recherches, à l'UFR des Sciences de l'Université de Caen Normandie. J'enseigne la chimie organique dans les deux premières années de Licence de Chimie, de Physique et de Sciences Pour la Santé. Je suis Président du jury de la Licence 2^e année de Chimie. J'exerce mes activités de recherche au sein de l'Institut CAR-MeN (Chimie Analytique et Réactivité Moléculaire en Normandie, UMR CNRS 6064), dans le domaine de la méthodologie de synthèse à l'aide de composés organosulfurés.

Béatrice Roy



Je suis professeure des universités à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier. Ingénieure diplômée de l'École des Hautes Études des Industries Chimiques de Strasbourg (EHICS), j'ai enseigné et mené des recherches à l'interface chimie-biologie, à l'Université de Grenoble, puis à l'Université Paris-Sud (Orsay). Je dispense, entre autres, des cours magistraux de chimie générale et de chimie organique en première année de Licence. Mes travaux de recherche sont réalisés au sein de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (UMR 5247 CNRS, ENSCM, Université de Montpellier). Ils portent principalement sur le développement de méthodologies de synthèse de nucléotides et de leurs dérivés, avec un focus sur la chimie du phosphore et les procédés écoresponsables.

Jean-Yves Winum



Je suis professeur des universités à la Faculté des Sciences de l'Université de Montpellier. Directeur honoraire du département enseignement chimie, et vice-doyen de la faculté des sciences, j'enseigne notamment les cours magistraux de chimie générale et de chimie organique en première année de Licence. J'exerce mes activités de recherche au sein de l'Institut des Biomolécules Max Mousseron (UMR 5247 CNRS, ENSCM, Université de Montpellier) où je m'intéresse à la conception et la synthèse d'inhibiteurs enzymatiques à visée thérapeutique.

Avant-propos

Qu'est-ce que la chimie ?

Linus Pauling, prix Nobel de chimie en 1954, et prix Nobel de la paix en 1962, définit la chimie comme suit : « La chimie est une science expérimentale qui étudie les substances, leur structure et les réactions qui les transforment. » (*College Chemistry, An introductory Textbook of General Chemistry*, 2nd édition, WH Freeman and Company, 1957).

Une définition, plus récente, fait intervenir le concept fondamental d'énergie associé à l'étude des phénomènes de transformation. Ainsi, la chimie est « l'étude de la matière, de ses propriétés, de ses changements et de l'énergie associée à ces changements ». La matière correspond à tout ce qui a une masse et occupe un volume. Ainsi le chimiste cherche à apprendre et à comprendre les principes généraux qui régissent le comportement de la matière.

La chimie a une portée extrêmement large, en touchant tous les aspects de la vie moderne. Dans notre quotidien, tout ce que nous voyons, utilisons et consommons est le résultat de la chimie. Que ce soient la couleur de nos vêtements, les médicaments, les composants des ordinateurs et téléphones portables, ou encore les innombrables matériaux synthétiques et les avancées technologiques. Par ailleurs, la Vie est chimie. Tout organisme vivant est le reflet d'une série de processus (bio)chimiques qui gouverne la structure et la composition de la cellule et ce, jusqu'à l'organisme entier.

« La chimie est à la biologie ce que le solfège est à la musique. Il n'y a aucune exception à cela. On peut faire de la musique sans connaître le solfège, comme on peut être biologiste sans être chimiste, mais les œuvres des musiciens qui ne savaient pas écrire les partitions se sont perdues, les autres non. » Pierre Potier (1934-2006). Entretien accordé en mars 2002, Maison de la Chimie, à Suzy Mouchet, Disc-Inserm et Jean-François Picard, historien-CNRS.

Pourquoi la chimie occupe-t-elle une part importante dans votre programme d'étude ?

À l'interface de disciplines scientifiques variées, la chimie a été définie par Roald Hoffmann (prix Nobel de chimie en 1981) comme la science centrale. Elle est en effet utile pour étudier la physique, les sciences de la terre, la science des matériaux, la médecine, la biologie, la biochimie, les sciences de l'environnement, l'astronomie, la botanique, l'agronomie, etc.

Grâce à son évolution permanente, elle contribue, à répondre à de nombreux défis modernes comme le changement climatique, la révolution énergétique, le recyclage des matériaux, l'alimentation, la nutrition, et la médecine moderne.

Les domaines d'application de la chimie sont multiples et variés. On peut citer par exemple : l'agriculture (pesticides, herbicides), la pharmacie, les parfums, les cosmétiques, la pétrochimie, les polymères (plastiques, fibres synthétiques), l'énergie (stockage, batteries, piles à combustible, thermoélectriques), les détergents, les pigments, les colorants, les encres...

Jamais deux sans trois ! Après la première édition en 2017, puis une version enrichie en 2021, voici la troisième édition de ce manuel. Fidèle à sa vocation, cet ouvrage continue de fournir aux étudiants les bases indispensables pour comprendre et pratiquer la chimie, tout en faisant le lien entre les acquis du lycée et les compétences attendues en fin de première année universitaire.

Destiné aux étudiants de première année de Licence (Sciences, Sciences de la vie, Accès Santé – LAS), de Parcours Accès Santé Spécifique (PASS), de classes préparatoires, de BUT ou de BTS, ce manuel se veut un outil concret et progressif pour consolider les connaissances fondamentales et développer une approche méthodique de la chimie.

Cette troisième édition conserve la structure des précédentes, tout en introduisant de nombreuses nouveautés. Chaque chapitre commence par un exemple concret illustré par une photographie et un court texte introductif, suivi d'un cours détaillé, de méthodes de résolution d'exercices et de QCM avec des corrections explicites. La chimie expérimentale est aussi mise en avant dans les deux derniers chapitres, entièrement consacrés à la pratique en laboratoire. Des focus sur des thématiques contemporaines et de courtes biographies de scientifiques viennent enrichir la lecture et replacer la chimie dans son contexte réel. Un bonus web disponible sur le site Dunod complète l'ouvrage avec des exercices supplémentaires, des QCM et des compléments de cours. Les enseignants y trouveront également toutes les figures du manuel, téléchargeables pour illustrer leurs propres cours.

Pour cette troisième édition, nous avons pris en compte vos retours et suggestions. De nouveaux exercices corrigés, ainsi que des focus et des biographies supplémentaires viennent enrichir l'ouvrage, avec toujours pour objectif de rendre l'apprentissage plus clair, motivant et efficace. Nous espérons que ce manuel sera non seulement un guide pour vos études, mais aussi une source d'inspiration pour ceux qui souhaitent approfondir leurs connaissances en chimie.

Nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à la relecture des éditions précédentes et les équipes des éditions Dunod, en particulier Lætitia Jammet pour sa confiance et ses conseils, et Vanessa Beunèche pour le suivi attentif de la production de cet ouvrage.

Nous remercions tous nos lectrices et lecteurs de bien vouloir nous faire part de leurs remarques et suggestions à l'adresse : Fluo.Chimie@gmail.com

Enfin, grâce à vous, jamais deux sans trois... et qui sait peut-être qu'une quatrième édition verra le jour !

Stéphane Perrio (université de Caen Normandie)

Béatrice Roy (université de Montpellier)

Jean-Yves Winum (université de Montpellier)

Mesures et incertitudes

Pour bien démarrer

1. Les unités de longueur et de masse dans le système international (SI) sont :
 - ☐ a. le centimètre et la tonne ;
 - ☐ b. le décimètre et le gramme ;
 - ☐ c. le mètre et le kilogramme ;
 - ☐ d. le mètre et le gramme.
2. Le pascal (Pa) est une unité de mesure de :
 - ☐ a. la température ;
 - ☐ b. la pression ;
 - ☐ c. la fréquence ;
 - ☐ d. la charge électrique.
3. Un volume de 2 litres correspond à un volume de :
 - ☐ a. 200 cm^3 ;
 - ☐ b. 2 dm^3 ;
 - ☐ c. $20 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$;
 - ☐ d. 20 dm^3 .
4. L'unité de température dans le système métrique international est le degré :
 - ☐ a. Fahrenheit ;
 - ☐ b. Celsius ;
 - ☐ c. Kelvin.
5. Parmi les quatre propositions suivantes laquelle représente la plus petite quantité ?
 - ☐ a. $10 \mu\text{g}$
 - ☐ b. 10 ng
 - ☐ c. 10 mg
 - ☐ d. 10 g
6. Quel est le volume d'un cube dont la longueur des arêtes est égale à 200 pm ?
 - ☐ a. $8 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
 - ☐ b. $8 \cdot 10^{-32} \text{ m}^3$
 - ☐ c. $8 \cdot 10^{-24} \text{ m}^3$
 - ☐ d. $8 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$

Réponses page 384

Objectifs de ce chapitre

- Connaître et être capable d'utiliser les unités de base du système international et les unités dérivées.
- Comprendre l'importance de l'incertitude des mesures en chimie et savoir les évaluer.
- Découvrir de quelle manière les chiffres significatifs se notent pour indiquer la précision d'une mesure.

CHAPITRE

1



Lors des épreuves des Jeux Olympiques de Paris 2024, les performances des athlètes ont été mesurées à l'aide de technologies capables de détecter des écarts de temps aussi infimes qu'un millionième de seconde. Une telle précision impressionne, mais elle ne garantit pas l'absence d'erreur. En réalité, toute mesure est affectée par une incertitude, qu'il faut savoir identifier et estimer. Comprendre cette notion est essentiel pour interpréter correctement les résultats expérimentaux. C'est le point de départ de toute démarche scientifique rigoureuse.

1 Mesures, grandeurs et unités

Définitions

- La **mesure** est la détermination des dimensions, des capacités, de la quantité ou de l'étendue d'un objet.
- La science de la mesure est appelée **métrologie**. Elle s'intéresse à toutes les mesures, dont le niveau d'incertitude est connu, et ce dans tous les domaines d'activité humaine.

SI : système international.
BIPM : bureau international des poids et mesures.

Comprendre les mesures est indispensable à l'étude de la chimie. Sans elles, des questions, portant sur la masse, le volume, ou le temps nécessaire pour effectuer une manipulation, resteraient sans réponse. Dans notre vie quotidienne, nous faisons tous régulièrement des mesures, par exemple lorsque nous réalisons une recette de cuisine ou lorsque nous faisons le plein d'essence de notre véhicule. Dans les laboratoires de chimie, les mesures les plus courantes sont celles de la masse, du volume, de la longueur, du temps, de la température, de la pression et de la concentration.

Pour réaliser une mesure, on procède généralement en comparant, à l'aide d'un instrument adapté, une quantité physique (ou chimique) inconnue à une quantité connue du même élément, qui sert de référent. Une mesure implique donc nécessairement un cadre de référence auquel des unités sont associées.

FOCUS

La petite histoire du système métrique

Jusqu'à la fin du XVIII^e siècle, il n'existait aucun système de mesure standardisé. En 1795, on comptait en France plus de 700 unités de mesure différentes.

Le premier système cohérent, qui date de la Révolution française, est le système métrique. Il est fondé sur le mètre (égal à la dix-millionième partie du quart du méridien terrestre) et le kilogramme (égal à la masse d'un décimètre cube d'eau à une température donnée). Dès la fin du XVIII^e siècle, les premiers étalons du mètre et du kilogramme ont été fabriqués pour l'usage courant.

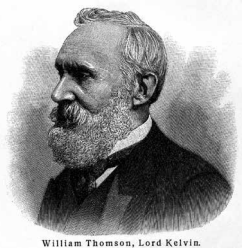
Le **système métrique (convention du mètre)** a été ratifié par dix-sept États en mai 1875 avec la création du **Bureau international des poids et mesures (BIPM)** lors de la Convention du Mètre. Cette organisation intergouvernementale permanente permet aux États membres (64 actuellement) et associés (37 actuellement) de disposer d'une base commune sur toutes les questions se rapportant aux unités de mesure (<http://www.bipm.org>). La version moderne du système métrique – le **système international d'unités (SI)** – a été établie en 1960, lors de la onzième Conférence générale des poids et mesures (CGPM). Ce système évolutif comprend deux catégories d'unités :

1. les sept unités de bases (le mètre, le kilogramme, la seconde, l'Ampère, le Kelvin, la mole et le candela) ;
2. les unités dérivées (le hertz, le degré Celsius, le watt, etc.).

Depuis le 20 mai 2019, suite à la 26^e CGPM qui a eu lieu en 2018, toutes les unités du SI sont définies à partir d'un ensemble des **sept constantes de la physique**. La valeur numérique de chacune de ces constantes n'a pas d'incertitude.

Les sept constantes de la physique

Vitesse de la lumière dans le vide c	$299\,792\,458\,\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante de Planck h	$6,626\,070\,15 \times 10^{-34}\,\text{J} \cdot \text{s}$
Charge élémentaire e	$1,602\,176\,634 \times 10^{-19}\,\text{C}$
Constante de Boltzmann k	$1,380\,649 \times 10^{-23}\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante d'Avogadro N_A	$6,022\,140\,76 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}$
Efficacité lumineuse K_{cd}	$683\,\text{lm} \cdot \text{W}^{-1}$
Fréquence de la transition hyperfine du césium $\Delta\nu_{\text{Cs}}$	$9\,192\,631\,770\,\text{Hz}$



■ *William Thomson (1824-1907), ou Lord Kelvin, est un physicien britannique. Reconnu pour ses travaux en thermodynamique, il a établi la notion de zéro absolu, température correspondant à l'absence d'agitation thermique et de pression d'un gaz. Il a laissé son nom à l'échelle de température thermodynamique.*

1.1 Le système international d'unités

1.1.1 Grandeurs et unités de base

Définitions

- La **grandeur** est une caractéristique d'un phénomène, d'un objet ou d'une substance que l'on peut mesurer ou calculer et exprimer à l'aide d'un nombre suivi d'une unité de mesure. Ce terme peut se rapporter à une grandeur dans un sens général (la longueur, le temps, la masse, etc.) ou à une grandeur particulière (la masse d'un échantillon de composé donné, par exemple). Les grandeurs qui peuvent être classées les unes par rapport aux autres en ordre croissant (ou décroissant) sont appelées **grandeurs de même nature** (par exemple diamètre et longueur d'onde sont tous deux des longueurs).
- La **dimension** d'une grandeur renseigne sur sa nature. C'est une caractéristique plus générale que son unité, dont le choix est adapté à l'échelle du phénomène étudié. Deux grandeurs de même nature ont une même dimension mais peuvent avoir des unités différentes.
- L'**unité de mesure** est une grandeur particulière, définie et adoptée par convention, à laquelle on peut comparer toute autre grandeur de même nature pour les exprimer quantitativement par rapport à cette grandeur.

Tableau 1.1 Description des sept unités de base du SI

Grandeur	Dimension	Unité de mesure
Longueur (<i>l</i>)	L	Le mètre (m) est la longueur du trajet parcouru dans le vide par la lumière pendant une durée de $1/299\,792\,458$ s. La valeur conventionnellement fixée pour la célérité (vitesse) de la lumière dans le vide est de $299\,792\,458\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.
Masse (<i>m</i>)	M	Le kilogramme (kg) est défini en considérant la valeur de la constante de Planck <i>h</i> , lorsqu'elle est exprimée en $\text{J}\cdot\text{s}$, unité égale au $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, le mètre et la seconde étant définis en fonction de <i>c</i> et $\Delta\nu_{\text{Cs}}$.
Temps (<i>t</i>)	T	La seconde (s) est définie en considérant la valeur numérique de la fréquence du césium $\Delta\nu_{\text{Cs}}$, égale à la durée de $9\,192\,631\,770$ périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133 (^{133}Cs).
Courant électrique (<i>I</i>)	I	L' ampère (A) est défini en considérant la valeur numérique fixée de la charge élémentaire <i>e</i> lorsqu'elle est exprimée en coulombs (C), unité égale à l'A.s. Un ampère est le courant électrique correspondant au flux de $1/(1,602\,176\,634 \times 10^{-19})$ charges élémentaires par seconde.
Température (<i>T</i>)	Θ	Le kelvin (K) est défini en considérant la valeur numérique fixée de la constante de Boltzmann <i>k</i> lorsqu'elle est exprimée en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$, unité égale au $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Il est égal à la variation de la température thermodynamique résultant d'un changement de l'énergie thermique <i>kT</i> de $1,380\,649 \times 10^{-23}\text{ J}$.

Le stéradian (sr) est une unité dérivée sans dimension du SI qui mesure l'angle solide.



■ Anders Celsius (1701-1744) est un astronome et physicien suédois surtout connu pour avoir créé l'échelle qui porte son nom et qui est encore largement utilisée aujourd'hui en science et dans la vie quotidienne.

Grandeur	Dimension	Unité de mesure
Quantité de matière (<i>n</i>)	N	La mole (mol) est la quantité de matière d'un système qui contient $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ entités élémentaires spécifiées. Ce nombre, appelé « nombre d'Avogadro », correspond à la valeur numérique de la constante d'Avogadro N_A , lorsqu'elle est exprimée en mol^{-1} .
Intensité lumineuse (<i>I_v</i>)	J	Le candela (cd) est défini en considérant la valeur numérique fixée de l'efficacité lumineuse d'un rayonnement monochromatique de fréquence 540×10^{12} Hz, K_{Cd} , égale à 683 lorsqu'elle est exprimée en $\text{cd} \cdot \text{sr} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^3$.

Les sept **grandeurs de base**, correspondant aux sept **unités de base**, sont la longueur, la masse, le temps, le courant électrique, la température, la quantité de matière et l'intensité lumineuse. Elles constituent le fondement permettant de définir toutes les unités de mesure du système international. Chacune des sept grandeurs de base du SI possède sa propre dimension. Les symboles des grandeurs sont toujours écrits en italique, alors que les symboles des dimensions sont écrits en majuscules.

Vous êtes déjà familiarisés avec le système international pour les grandeurs du quotidien comme la longueur (mètre), la masse (kilogramme) ou encore le temps (seconde).

Pour la température, l'unité utilisée dans le système international n'est pas le degré Celsius, mais le kelvin. Dans l'échelle de température Kelvin, le point zéro (aussi appelé zéro absolu) correspond à la température la plus basse possible, soit $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cependant, en chimie, pour des raisons pratiques, la température est plus communément mesurée en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$). Pour convertir des kelvins en degrés Celsius, il faut soustraire 273,15.

1.1.2 Grandeurs et unités dérivées

Les unités dérivées sont formées à partir de produits de puissances des unités de base. Il en existe de nombreuses et, même si elles ont des noms qui leur sont propres (hertz, pascal, newton, etc.), elles peuvent toujours être exprimées en unités de base.

Tableau 1.2 Les unités dérivées du système international communément utilisées en chimie

Grandeur	Unité dérivée	Symbole	Unités SI
Fréquence (<i>f</i>)	hertz	Hz	s^{-1}
Force (<i>F</i>)	newton	N	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
Pression (<i>p</i>)	pascal	Pa	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
Énergie (<i>E</i>)	joule	J	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
Quantité électrique (<i>Q</i>)	coulomb	C	$\text{A} \cdot \text{s}$
Potentiel électrique (<i>U</i>)	volt	V	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$
Concentration molaire (<i>c</i>)	mole par mètre cube	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Masse volumique (<i>ρ</i>)	kilogramme par mètre cube	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Quelques autres unités, qui ne font pas partie du système international, sont très utilisées en chimie. Elles sont compilées dans le tableau ci-après.

Température (*T*) en K = température (*θ*) en $^{\circ}\text{C} + 273,15$



■ *Blaise Pascal (1623-1662) est un scientifique et philosophe français. Outre ses travaux en mathématiques, il est reconnu en physique pour ses travaux sur le concept de pression et de vide. Il est à l'origine de l'invention du principe de la presse hydraulique et de la seringue. Il a laissé son nom à l'unité de pression dérivée du SI.*

Attention, ne pas confondre la masse volumique et la densité.

Tableau 1.3 Autres unités de mesure

Grandeur	Unité	Symbole	Valeur en unité SI
Temps (<i>t</i>)	minute heure	min h	1 min = 60 s 1 h = 3 600 s
Volume (<i>V</i>)	litre	L	1 L = $1 \cdot 10^{-3}$ m ³
Énergie (<i>E</i>)	électronvolt	eV	1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J
Pression (<i>p</i>)	bar	bar	1 bar = $1 \cdot 10^5$ Pa
Longueur (<i>l</i>)	angström	Å	1 Å = $1 \cdot 10^{-10}$ m

Dans le système international, l'unité de longueur étant le mètre, celle du volume est donc le mètre cube (m³). Cependant, pour l'usage courant, le litre et le millilitre (mL) sont des unités de volume standard. Pour ce même usage, 1 litre est généralement défini comme 1 décimètre cube (1 kg) d'eau à 4 °C (de même 1 mL est défini comme 1 centimètre cube, soit 1 g d'eau à 4 °C).

Pour la masse volumique et la concentration molaire, les unités SI sont le kg · m⁻³ et le mol · m⁻³. Dans les opérations courantes en laboratoire de chimie, on préfère utiliser les unités usuelles g · mL⁻¹ (ou g · cm⁻³) pour la masse volumique, et mol · L⁻¹ pour la concentration molaire.

Attention à ne pas confondre la masse volumique et la densité : la **densité** (*d*) est une grandeur sans dimension et correspond au rapport de la masse volumique d'un corps à la masse volumique d'un corps pris comme référence. Avec une masse volumique de 1 000 kg · m⁻³ (ou 1 g · cm⁻³, ou 1 g · mL⁻¹ à 4 °C et à pression atmosphérique), l'eau est généralement prise comme standard par les chimistes.

Les symboles des unités commencent par une majuscule si le nom de l'unité est le dérivé d'un nom propre (par exemple, ampère, A ; kelvin, K ; hertz, Hz ; coulomb, C ; etc.). Dans le cas contraire, ils commencent par une minuscule (par exemple, mètre, m ; seconde, s ; mole, mol ; etc.). Le symbole du litre constitue une exception : il est possible d'utiliser un L majuscule afin d'éviter la confusion entre le chiffre 1 (un) et le *ℓ* minuscule.



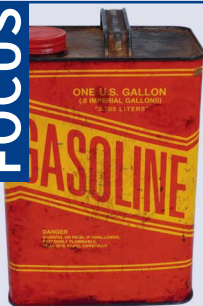
L'importance d'utiliser un même système de mesure !

En 1998, la NASA a lancé la sonde **Mars Climate Orbiter** pour étudier la météo de la planète Mars. Le 23 septembre 1999, lors des manœuvres d'insertion sur une orbite martienne, la sonde a été détruite par la chaleur, en pénétrant dans l'atmosphère de la planète. Cet échec est le résultat d'un oubli de conversion des valeurs de poussée du moteur de freinage. Ces dernières, communiquées par la firme Lockheed, étaient exprimées dans des unités anglo-saxonnes. Cependant, les ingénieurs de la NASA étaient persuadés d'avoir des données exprimées dans le système international, comme spécifié dans le contrat de sous-traitance. Cet incident a sonné l'arrêt de la mission.



L'utilisation des symboles des unités du SI – et des unités en général – est obligatoire. Le SI n'est pas statique : c'est un système évolutif qui reflète les besoins croissants des utilisateurs en matière de mesures. Ceci est illustré par de nombreux exemples dans la brochure sur le SI que l'on peut trouver sur le site internet du BIPM (<http://www.bipm.org/fr/about-us/>).

FOCUS



Mesures impériales et unités anglo-saxonnes

Des systèmes de mesure, autres que le système international d'unités, sont encore utilisés dans les pays anglo-saxons. Le *United States customary units* est un système de mesure utilisé aux États-Unis tandis que l'*imperial system of units* a été mis en œuvre au Royaume-Uni et ses anciennes colonies. Les unités et leurs relations sont généralement identiques dans les deux systèmes, mais la valeur des unités peut varier. Pour la température les Américains utilisent usuellement le degré Fahrenheit (°F). La relation la reliant à la température en degré Celsius est la suivante :

$$T(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} \times \theta(^{\circ}\text{C}) + 32$$

Les points de fusion et d'ébullition de l'eau sous pression atmosphérique sont ainsi respectivement de 32 °F et 212 °F.

Les unités américaines

Longueur	1 inch (in) = 2,54 cm	1 foot (ft) = 30,4 cm	1 yard (yd) = 91,4 cm	1 mile (mi) = 1 609 m
Volume	1 liquid ounce (fl oz) = 0,0296 L	1 pint (pt) = 0,473 L	1 quart (qt) = 0,946 L	1 gallon (gal) = 3,785 L
Masse	1 solid ounce (oz) = 28,35 g	1 pound (lb) = 0,45 kg	1 short ton (t) = 907,2 kg.	1 long ton (t) = 1 016 kg.

1.2 Multiples et sous-multiples décimaux des unités du système international

1.2.1 La notation scientifique

Les scientifiques utilisent régulièrement des chiffres très grands ou très petits dans les mesures. Souvent, ces chiffres sont encombrants, aussi, afin de les rendre plus compacts, ils utilisent des puissances de 10. En **notation scientifique**, on utilise un chiffre compris entre 1 et 10 multiplié par 10 élevé à une certaine puissance.

Exemple

Écrivez les quantités suivantes en notation scientifique :

a. 12 740 g ; **b.** 535 400 L ; **c.** 0,0000182 m ; **d.** 0,0962 g.

Solutions :

a. $1,274 \cdot 10^4$ g ; **b.** $5,354 \cdot 10^5$ L ; **c.** $1,82 \cdot 10^{-5}$ m ; **d.** $9,62 \cdot 10^{-2}$ g.

Il existe une variante de la notation scientifique, appelée **notation ingénieur**. Dans cette notation, on garde un à trois chiffres significatifs devant la virgule afin que la puissance de 10 soit toujours un multiple de 3. Ceci a l'avantage de simplifier l'utilisation des préfixes multiplicateurs.

Exemple

Écrivez les nombres suivants en notation scientifique et en notation ingénieur :

54 750,9 ; 0,0001237 ; 499,3.

Solutions :

Nombre	Notation scientifique	Notation ingénieur
54 750,9	$5,47509 \cdot 10^4$	$54,7509 \cdot 10^3$
0,0001237	$1,237 \cdot 10^{-4}$	$123,7 \cdot 10^{-6}$
499,3	$4,993 \cdot 10^2$	499,3

1.2.2 Les préfixes multiplicateurs dans le système international

Les unités et unités dérivées du système international peuvent être modifiées par l'adjonction de préfixes multiplicateurs permettant de qualifier les grandes et les petites quantités, évitant ainsi d'utiliser des puissances de 10. Par exemple, le préfixe milli- signifie 1 sur 1 000, donc 1 millimètre correspond à 1/1 000 de 1 mètre. De la même manière, le préfixe kilo- signifie 1 000, donc 1 kilomètre correspond à 1 000 fois 1 mètre, soit 1 000 mètres.

Il est à noter que l'unité de masse dans le système international – le kilogramme – contient déjà le préfixe kilo-, et ce pour des raisons historiques. Les multiples et sous-multiples du kilogramme sont formés par l'ajout de préfixes au mot gramme : on parle ainsi de milligramme (mg) et non de micro-kilogramme (μ kg).

Le Système international d'unités (SI), instauré en 1960 a établi des règles précises pour l'utilisation des préfixes décimaux, officialisant ceux allant de pico- à téra-. De nouveaux préfixes ont été ensuite progressivement ajoutés : femto- et atto- en 1964, péta- et exa- en 1975, puis yocto-, zepto-, zetta- et yotta- en 1991. Enfin, les plus récents – quecto-, ronto-, ronna- et quetta- – ont été adoptés en 2022 pour répondre aux besoins des domaines traitant des ordres de grandeur extrêmes.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des préfixes à connaître pour désigner les multiples et sous-multiples décimaux des unités du SI.

Tableau 1.4 Préfixes des multiples et sous-multiples décimaux des unités du SI

Préfixe	Symbole	Facteur multiplicateur
quetta	Q	10^{30}
ronna	R	10^{27}
yotta	Y	10^{24}
zetta	Z	10^{21}
exa	E	10^{18}
péta	P	10^{15}
téra	T	10^{12}
giga	G	10^9
méga	M	10^6
kilo	k	10^3
hecto	h	10^2

Préfixe	Symbole	Facteur multiplicateur
déca	da	10^1
déci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
milli	m	10^{-3}
micro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
pico	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}
atto	a	10^{-18}
zepto	z	10^{-21}
yocto	y	10^{-24}
ronto	r	10^{-27}
quecto	q	10^{-30}

Il est important de noter qu'en chimie ces préfixes sont couramment utilisés que ce soit pour la mesure des masses, des volumes, des longueurs, et de la quantité de matière.

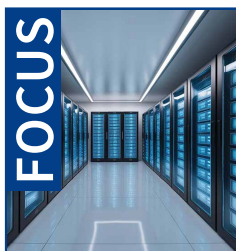
Exemple

Convertissez les unités suivantes :

a. 4,5 cm en Å ; **b.** 12 nm en cm ; **c.** 8 km en mm ; **d.** 164 mg en g.

Solutions :

a. $4,5 \cdot 10^8$ Å ; **b.** $12 \cdot 10^{-7}$ cm ; **c.** $8 \cdot 10^6$ mm ; **d.** $164 \cdot 10^{-3}$ g.



Stockage numérique et data centers

Dans le monde moderne, la gestion des données repose sur des infrastructures colossales appelées data centers, capables de stocker d'immenses volumes d'informations. Ces capacités sont exprimées en téraoctets (To), pétaoctets (Po) voire exaoctets (Eo), où chaque préfixe correspond à une puissance de 10 : téra = 10^{12} octets, péta = 10^{15} octets et exa = 10^{18} octets. Comprendre ces multiples décimaux permet de saisir l'ampleur des données traitées quotidiennement, qu'il s'agisse des réseaux sociaux, des services cloud ou de l'intelligence artificielle (IA).

2 Mesures, erreurs et incertitudes

L'ensemble des définitions officielles des différents termes présentés dans cette partie est compilé dans le livre *Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)* disponible en français sur le site du BIPM.

Définitions

- Le **mesurage (ou la mesure)** est le processus permettant de déterminer expérimentalement une ou plusieurs **valeurs (x) d'une grandeur**.
- Le **mesurande** correspond à la grandeur que l'on veut mesurer. La valeur exacte du mesurande est la valeur que l'on obtiendrait si la mesure était parfaite. Elle est aussi appelée **valeur vraie (X)**.

La mesure d'une grandeur peut être :

- directe (ex. : comme une simple pesée) ;
- ou indirecte (ex. : la détermination d'une concentration à partir d'une courbe de dosage).

Cependant, en sciences expérimentales, il n'existe pas de mesures exactes. Les mesures comportent des erreurs plus ou moins importantes en fonction de la qualité des instruments et de l'habileté du manipulateur. La valeur vraie est toujours inconnue (on parle également de valeur théorique).

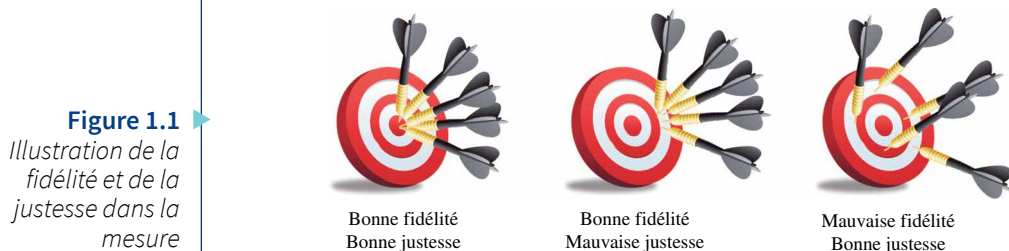
L'objectif de l'expérimentateur est de réduire l'erreur lors d'une mesure. Aussi il doit être capable de l'identifier et de l'estimer.

Le **résultat du mesurage (M)** – ou résultat de mesure – va donc correspondre à un ensemble de valeurs attribuées à un mesurande, complété des informations sur l'incertitude de mesure qui permet d'indiquer l'intervalle des valeurs probables du mesurande : $M = x \pm \delta x$.

2.1 Fidélité et justesse dans la mesure

Les termes de fidélité et de justesse sont illustrés dans la figure 1.1. Ils sont souvent utilisés dans l'examen des incertitudes des valeurs de mesure.

Notez bien la différence entre fidélité et justesse.



Définitions

- La **fidélité d'une mesure** traduit la reproductibilité des mesures, c'est-à-dire la proximité de valeurs mesurées obtenues par mesurages répétés exactement de la même manière.
- La **justesse d'une mesure** mesure la proximité entre la moyenne d'un nombre de valeurs mesurées et la valeur réelle ou supposée réelle.

La justesse s'exprime par l'erreur et ne peut jamais être déterminée exactement, parce que la valeur vraie d'une grandeur reste toujours inconnue. La justesse d'une mesure s'exprime en termes d'erreur absolue et d'erreur relative.

Attention, ne pas confondre calcul d'erreurs et calcul d'incertitudes.

Il est important de ne pas employer le terme **exactitude de mesure** en remplacement des termes fidélité ou justesse d'une mesure. L'exactitude est la réunion de la justesse et de la fidélité et traduit la proximité entre une valeur mesurée et une valeur vraie d'un mesurande. Lorsque l'on parle de **précision**, il s'agit en réalité d'**exactitude**. Elle se détermine facilement par simple répétition des mesures.

2.2 Erreurs et incertitudes

Malgré les recommandations très précises du Bureau international des poids et mesures, une confusion est souvent faite par les scientifiques qui parlent de calculs d'erreurs au lieu de calculs d'incertitudes, alors que ces deux notions sont complètement indépendantes.

2.2.1 L'erreur

Définitions

- L'**erreur absolue** (E) est la différence entre la valeur mesurée et la valeur vraie.
- L'**erreur relative** (E_r), plus souvent utilisée que l'erreur absolue, correspond à l'erreur absolue divisée par la valeur vraie.

La mesure ne pouvant être absolument précise, il existe un écart entre la valeur mesurée (x) et la valeur vraie (X) que l'on appelle **erreur absolue** (E). L'erreur absolue s'exprime dans les unités de la grandeur mesurée.

$$E = x - X$$

L'**erreur relative** n'a pas d'unité et s'exprime en général en %.

$$E_r = \frac{x - X}{X} \times 100 \%$$

Deux catégories d'erreurs peuvent être rencontrées :

- Les **erreurs aléatoires** (Δ) ou erreurs de répétabilité qui apparaissent de façon fortuite lorsque le système de mesure est poussé à son maximum de sensibilité. Ces erreurs étant difficilement corrigeables, elles nécessitent de prendre en compte une valeur moyenne sur plusieurs mesures. Elles peuvent cependant être réduites en augmentant le nombre de mesures. Les erreurs aléatoires affectent la précision des mesures et représentent la différence entre le résultat d'un mesurage x_i et cette moyenne $\bar{x}$ lorsque le nombre de mesure n tend vers l'infini et que les mesures sont obtenues dans des conditions de répétabilité. $\Delta = x_i - \bar{x}$
- Les **erreurs systématiques** (ϵ) qui dépendent généralement de l'appareil de mesure (mais qui peuvent aussi dépendre de la méthode de mesure ou d'erreurs du manipulateur) et qui se reproduisent à l'identique d'une mesure à l'autre. Si elles sont identifiées, les erreurs systématiques peuvent être éliminées en effectuant une correction adaptée.

Les erreurs systématiques affectent l'exactitude des résultats. Elles correspondent ainsi au décalage entre la valeur vraie du mesurande (X) et la moyenne de toutes les mesures pouvant être réalisées ($\bar{x}$) : $\epsilon = \bar{x} - X$.

Une erreur de mesure a donc en général deux composantes : une erreur aléatoire et une erreur systématique.

Erreur de mesure = erreurs aléatoires + erreurs systématiques.

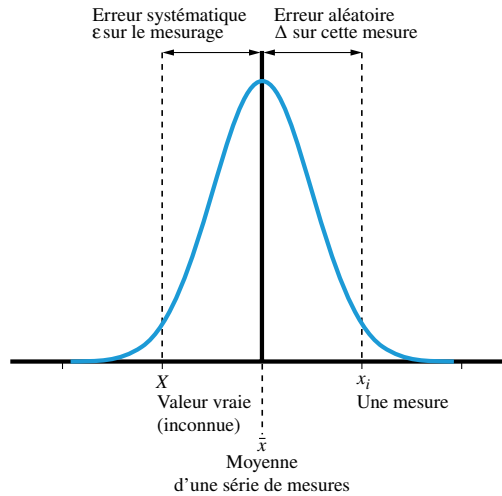


Figure 1.2
La notion
d'erreur

2.2.2 L'incertitude

Définitions

- L'**incertitude** (δx) correspond à l'estimation de l'importance de l'erreur aléatoire commise.
- L'**intervalle de confiance** (%) correspond à l'intervalle de valeurs dans lequel on a un pourcentage de chance de trouver la vraie valeur du paramètre estimé.

En l'absence d'erreur systématique, l'incertitude (appelée également **incertitude absolue**) définit un intervalle autour de la valeur mesurée qui inclut la valeur vraie (X) avec un niveau (ou intervalle) de confiance déterminée.

Avec moins de rigueur, si on choisit un intervalle de confiance de 95 %, on peut dire qu'il représente la fourchette de valeurs à l'intérieur de laquelle nous sommes certains à 95 % de trouver la vraie valeur recherchée.

Deux cas de figures peuvent être rencontrés pour la détermination de l'incertitude.

1. Premier cas : l'incertitude est évaluée statistiquement, il s'agit d'une **évaluation de l'incertitude de type A**.

On cherche dans ce cas à caractériser la distribution de probabilité des valeurs x_i , en évaluant le mieux possible :

- la **valeur moyenne** : $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$;
- l'**écart-type expérimental** : $\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$.

En l'absence d'erreur systématique, **l'estimation de la valeur moyenne est la meilleure estimation de la valeur vraie X** . L'incertitude type δx est directement reliée à l'estimation de l'écart-type de la distribution. Elle va permettre de définir un intervalle dans lequel la valeur vraie X se trouve avec un niveau de confiance connu.