

Sciences Physiques

TABLE DES MATIERES

1. LES ONDES	4
1.1. ONDES PROGRESSIVES	4
1.2. PROPRIETES DES ONDES.....	7
2. MECANIQUE	15
2.1. CINEMATIQUE.....	15
2.2. FORCES ET MOUVEMENT	17
2.3. MOUVEMENT DANS UN CHAMP UNIFORME.....	18
3. ECOULEMENT D'UN FLUIDE	24
3.1. LA POUSSEE D'ARCHIMEDE	24
3.2. FLUIDE EN REGIME PERMANENT.....	25
4. CONVERSIONS ET TRANSFERTS D'ENERGIE	28
4.1. MODELE DU GAZ PARFAIT	28
4.2. THERMODYNAMIQUE	30
4.3. BILAN THERMIQUE SUR TERRE	37
5. LUMIERE ET IMAGES	39
5.1. RAPPELS OPTIQUE	39
5.2. LUNETTE ASTRONOMIQUE AFOCALE	42
5.3. FLUX DE PHOTONS	44
6. SYSTEME ELECTRIQUE	47
6.1. RAPPELS.....	47
6.2. LE CONDENSATEUR	48
7. ÉVOLUTION D'UN SYSTEME CHIMIQUE	53
7.1. ÉQUILIBRE CHIMIQUE	53
7.2. ÉVOLUTION SPONTANEE.....	54
7.3. LA PILE ELECTROCHIMIQUE	57
7.4. L'ELECTROLYSEUR : EVOLUTION FORCEEE.....	60
8. TRANSFERTS DE PROTONS	63
8.1. REACTION ACIDE-BASE	63
8.2. FORCE DES ACIDES ET DES BASES.....	64
8.3. PREDOMINANCE ET DISTRIBUTION.....	67
8.4. CONTROLE DU PH.....	70
9. CINETIQUE	71
9.1. EVOLUTION TEMPORELLE DE L'AVANCEMENT	71
9.2. FACTEURS CINETIQUES ET CATALYSE.....	73
9.3. VITESSE DE REACTION	74
9.4. MODELISATION MICROSCOPIQUE.....	76
9.5. LIEN ENTRE CINETIQUE ET EQUILIBRE CHIMIQUE.....	79
10. TRANSFORMATION NUCLEAIRE	80
10.1. RADIOACTIVITE NATURELLE.....	80
10.2. LOI DE DECROISSANCE RADIOACTIVE	82
10.3. APPLICATIONS.....	83
11. CHIMIE ORGANIQUE	84
11.1. STRUCTURE ET PROPRIETES	84
11.2. REACTIONS ORGANIQUES	90
11.3. OPTIMISATION D'UNE ETAPE DE SYNTHESE.....	94
11.4. STRATEGIE DE SYNTHESE	95
11.5. PRATIQUES EXPERIMENTALES.....	97
12. TECHNIQUES D'ANALYSE	102

12.1.	METHODES PHYSIQUES	102
12.2.	TITRAGES	104
12.3.	SPECTROSCOPIE	109
13.	LA MESURE	113

1. Les Ondes

VU en PREMIERE : Retard, double périodicité (T et λ), relation $c = \lambda * f$, vitesse du son, vitesse de la lumière.

1.1. Ondes progressives

1. Types d'ondes

Onde mécanique

Définition : Une *onde mécanique* (ou matérielle) *progressive* est la propagation d'une perturbation d'un milieu matériel dans un milieu matériel, sans transport de matière, avec transport d'énergie.

Propriété : Elle a besoin d'un milieu matériel pour se propager et ne peut se propager dans le vide.

Exemples : La Houle, le son, les ondes sismiques...

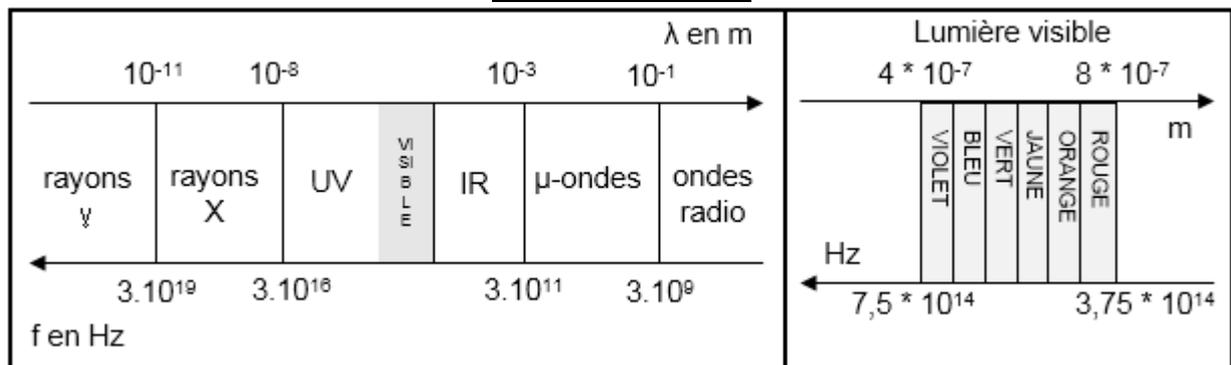
Onde électromagnétique

Définition : Une *onde électromagnétique* (EM) *progressive* est la propagation d'une perturbation des champs électriques et magnétiques du milieu qu'elle traverse.

Propriété : Elle peut se propager dans le vide.

Exemples : La lumière visible, les ondes radios, les rayons X...

Domaine ondes EM



2. Intensité et atténuation des ondes sonores

Les ondes sonores sont des ondes matérielles longitudinales. On définit :

L'intensité sonore : I (en Wm^{-2})
 Le niveau d'intensité sonore : $L = 10 * \text{Log} (I/I_0)$ (en dB : décibel)

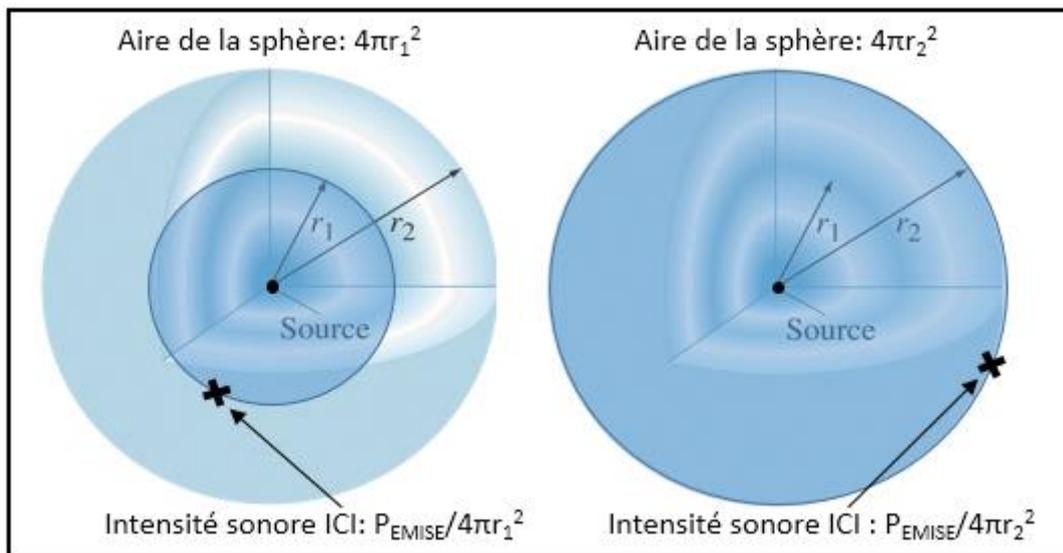
Propriétés de l'oreille humaine : Seuil d'audition : $I_0 = 10^{-12} \text{ Wm}^{-2}$
 Bande passante : 20 Hz – 20 kHz

Atténuation du son

Lorsque le son se propage, son intensité diminue. Deux causes peuvent être identifiées :

Atténuation par absorption : Les matériaux traversés (air, solides, etc...) absorbent une partie de l'énergie transportée par les ondes sonores.

Atténuation géométrique : lorsqu'une source émet dans toutes les directions de l'espace, l'intensité du son reçu en un point donné est d'autant plus faible que ce point est éloigné de la source.



3. Onde progressive sinusoïdale

Définitions : Une onde progressive est *périodique* lorsque la perturbation est entretenue dans le temps, c'est-à-dire lorsqu'elle se répète, identique à elle-même dans le temps.

Une onde périodique est *sinusoïdale* lorsque l'évolution temporelle de la perturbation peut être décrite par une fonction sinus ou cosinus.

Double périodicité

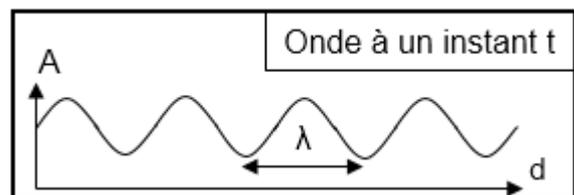
Les courbes ci-dessous montrent l'évolution de l'*amplitude* (A) d'une l'onde. Dans le cas de la propagation :

D'une houle sur un lac, A représente la hauteur de l'eau.

D'un son dans l'air, A représente la surpression de l'air.

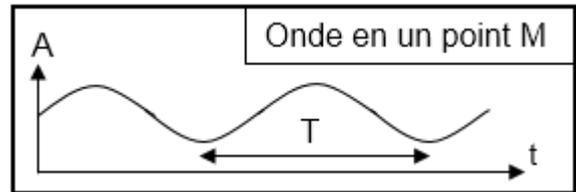
La courbe ci-contre représente une « photographie » de l'onde à un instant donné. On y voit donc comment l'onde se déploie dans l'espace (A est représentée en fonction d'une distance d).

Il existe une périodicité spatiale λ appelée *longueur d'onde*. C'est la plus courte distance de répétition de l'onde à un instant t.



La courbe ci-contre représente l'évolution temporelle de l'onde en un point précis de l'espace (A est représentée en fonction du temps t).

Il existe une périodicité temporelle T appelée *période*.



Définition : La *fréquence* de l'onde f est définie par: $f = 1/T$

Propriétés : Une onde progressive sinusoïdale possède une *double périodicité*.

La célérité de l'onde v est calculée par : $v = \lambda * f$

Unités : λ (en m) T (en s) f (en s^{-1} ou Hz : Hertz) v (en $m.s^{-1}$)

Remarque : L'expression mathématique de l'*amplitude* de la perturbation d'une onde progressive sinusoïdale en un point M quelconque :

Situé à une distance d (en m) de la source de l'onde

A un instant quelconque t (en s) est de la forme :

$$A(d, t) = A_{\max} \sin(\omega * t - k * d + \varphi_0)$$

ω : $\omega = 2\pi * f$ (en $rad.s^{-1}$)

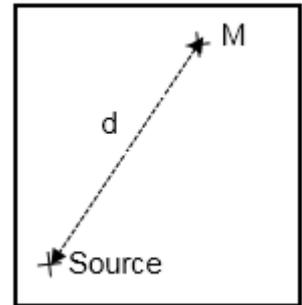
k : $k = 2\pi/\lambda$ (en $rad.m^{-1}$)

φ : la *phase* de l'onde $\varphi = \omega * t - k * x + \varphi_0$ (en

rad)

φ_0 : la *phase à l'origine* de l'onde

A_{\max} : l'*amplitude maximale* (l'unité dépend de la nature de l'onde)



Exercice 1 : Regarder l'animation « Caractéristiques Ondes » :

Réglages: « damping »: none; « slow motion »; « oscillate » et « pulse »; « no end ».

Faire varier la fréquence (voire la tension).

Retrouver le lien entre v, λ et T.

Définitions :

Deux ondes de même f et même λ sont:

En phase (ondes 1 et 2) lorsque leurs phases φ_1 et φ_2 sont telles que

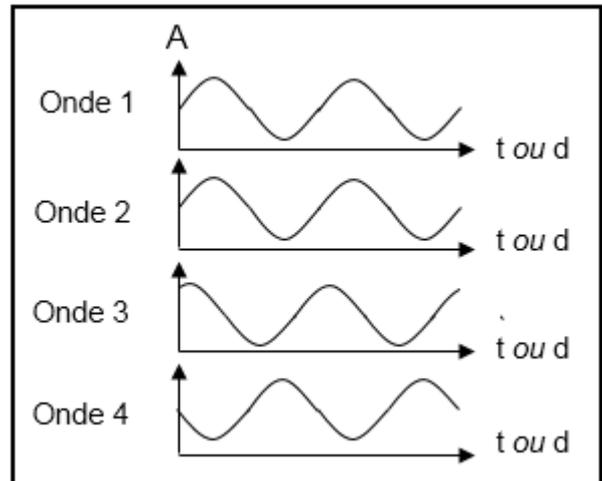
$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = 2\pi * m \quad (m \text{ entier})$$

Déphasées (ondes 1 et 3) lorsque leurs phases φ_1 et φ_2 sont telles que

$$\Delta\varphi \neq 2\pi * m$$

En opposition de phase (ondes 1 et 4) lorsque leurs phases φ_1 et φ_2 sont telles que

$$\Delta\varphi = 2\pi * (m + \frac{1}{2})$$



Exercice 2 : Montrer que $\omega = 2\pi * f$ et que $k = 2\pi/\lambda$.

1.2. Propriétés des ondes

4. Superposition de deux ondes

Exercice : Regarder l'animation « Croisement Ondes » dont le lien est sur le site scienceslycee.fr.

Étudier le comportement de deux ondes lorsqu'elles se croisent.

Deux ondes sont produites par deux sources différentes :

Amplitude de l'onde numéro 1 au point P et à l'instant t : $A_1(P, t)$

Amplitude de l'onde numéro 2 au point P et à l'instant t : $A_2(P, t)$

Principe de superposition :

Lorsque ces deux ondes se croisent, leurs amplitudes s'additionnent sans se perturber.

Ainsi, quel que soit le point de l'espace P et l'instant t, l'amplitude de la perturbation due aux deux ondes vaut:

$$A(P, t) = A_1(P, t) + A_2(P, t)$$

5. Principe et conditions d'interférences

Exercice 1 : Regarder l'animation « Différence de marche ».

S_1 et S_2 sont les deux sources émettrices.

Ces deux sources possèdent les mêmes caractéristiques (amplitude maximale, fréquence, longueur d'onde...). Elles émettent des ondes qui se propagent. On observe sur un écran (point M) situé à une distance D de S_1 et S_2 la superposition des ondes émises par S_1 et par S_2 .

Identifier les endroits où l'amplitude totale de ces oscillations est nulle ou maximale.

Modifier a et λ et étudier l'effet sur la différence de marche (δ) et sur la figure d'interférence.

Deux ondes sont produites par deux sources ponctuelles S_1 et S_2 situées à deux endroits différents. Elles se propagent dans un milieu homogène.

Ces deux ondes ont :

Les mêmes valeurs de f, λ , et donc même vitesse de propagation v.

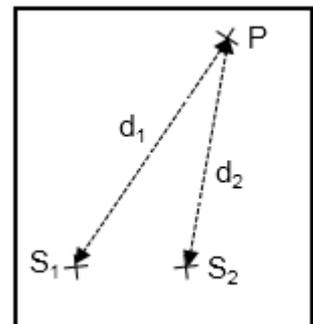
La même phase à l'origine (par commodité prenons $\varphi_0 = 0$).

Amplitude de l'onde créée par S_1 en un point P à l'instant t :

$$A_1(d_1, t) = A_{\max} \sin(\omega * t - k * d_1)$$

Amplitude de l'onde créée par S_2 au même point P à l'instant t :

$$A_2(d_2, t) = A_{\max} \sin(\omega * t - k * d_2)$$



Principe du phénomène d'interférences :

En certains points P, à chaque instant t, les deux ondes sont *en opposition de phase* :

L'amplitude résultante vaut $A(P, t) = 0$.

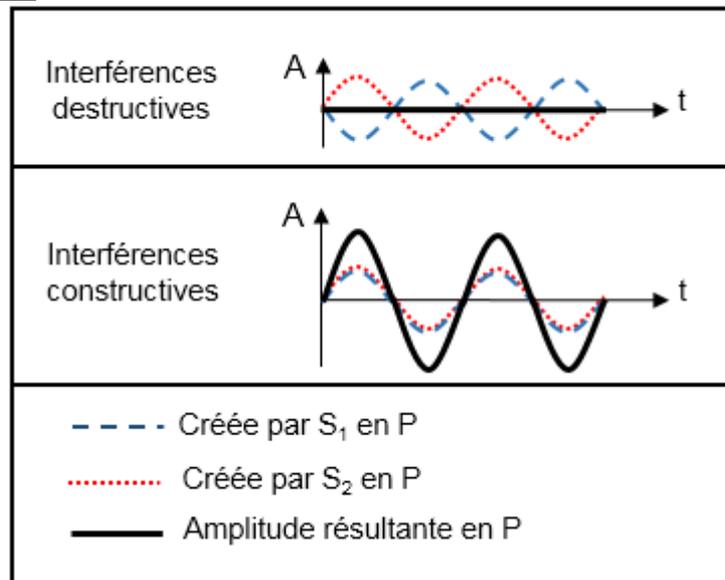
Les ondes interfèrent *destructivement*.

En certains points P, à chaque instant t, les deux ondes sont *en phase* :

L'amplitude résultante oscille alors entre

$-2 A_{\max}$ et $+2 A_{\max}$.

Les ondes interfèrent *constructivement*



Conditions d'interférences constructives :

Déphasage : $\Delta\varphi = 2\pi * m$ (m un entier).

En un point P de l'espace à l'instant t, cette condition revient à :

$$k * (d_2 - d_1) = 2\pi * m$$

Or $k = 2\pi / \lambda$

Donc $d_2 - d_1 = m * \lambda$

Les interférences entre deux ondes en un point P de l'espace sont constructives si la *différence de marche* (appelée aussi différence de chemin optique) entre les deux ondes, c'est-à-dire la différence entre les distances parcourues par chaque onde pour arriver en P vérifie les conditions suivantes :

$$d_2 - d_1 = m * \lambda \quad (m \text{ un entier})$$

Conditions d'interférences destructives :

Les interférences entre deux ondes en un point P de l'espace sont destructives si la *différence de marche* (ou différence de chemin optique) entre les deux ondes, vérifie les conditions suivantes :

$$d_2 - d_1 = (m + \frac{1}{2}) * \lambda \quad (m \text{ un entier})$$

Conséquences :

Irises à la surface des bulles de savon (Arc-en-ciel).

Utilisation d'interféromètres, appareils de mesure dont le fonctionnement repose sur la détection des interférences des ondes EM.

6. Illustration des interférences 1 : Dispositif des fentes d'Young

Exercice 1 : Regarder l'animation « Interférences Diffraction ».

Sélectionner « 2 fentes » puis choisir une distance source-écran $D = 2,0$ m et une distance entre les fentes $a_{1-2} = 500$ μm (laisser $\lambda = 650$ nm et fixer $a = 50$ μm). Interpréter la figure obtenue à la lumière du point 10).

Faire varier a_{1-2} , λ , et D et étudier les effets sur l'interfrange (définition et expression mathématique sont données plus loin dans ce point). Vérifier numériquement la formule du cours.

Une onde EM se propage perpendiculairement à un écran percé de deux fentes horizontales. Les deux fentes sont séparées par une distance b (b est appelé a_{1-2} dans l'animation « Interférences Diffraction »).

Les ondes qui ressortent des deux fentes se propagent dans différentes direction de l'espace.

Conditions d'interférences :

Les ondes EM doivent être cohérentes.

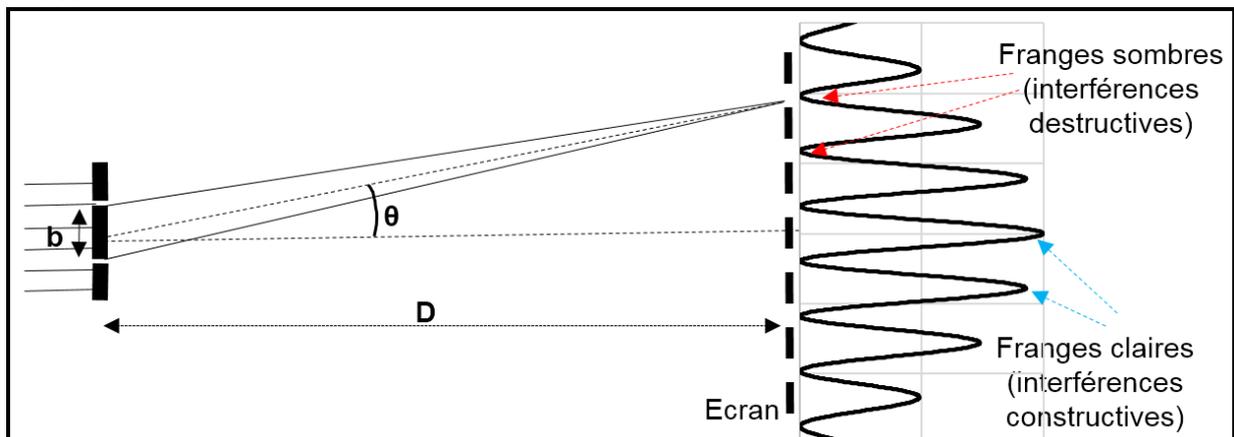
Dans la pratique on utilise deux faisceaux d'ondes EM issus d'une même source :

Une lumière bleue et une lumière jaune ne peuvent pas interférer

Deux lumières bleues issues de deux sources différentes ne peuvent pas interférer

Un écran est placé à une distance D des deux fentes.

Certains points de l'écran sont brillants car ils sont le lieu d'interférence constructive entre les deux ondes. D'autres sont sombres car ils sont le lieu d'interférence destructive entre les deux ondes.



Définitions :

Les points brillants sont appelés *franges claires*.

Les points qui ne reçoivent aucune lumière sont appelés *franges sombres*.

Dans un milieu d'indice de réfraction n , on définit la différence de chemin optique par :

$$n * (d_2 - d_1)$$

L'*interfrange* est la distance entre deux franges sombres (ou claires) successives.

Exercice 2 : Le schéma ci-dessus montre le chemin suivi par les deux faisceaux pour aboutir à la première frange claire au-dessus de la frange claire centrale.

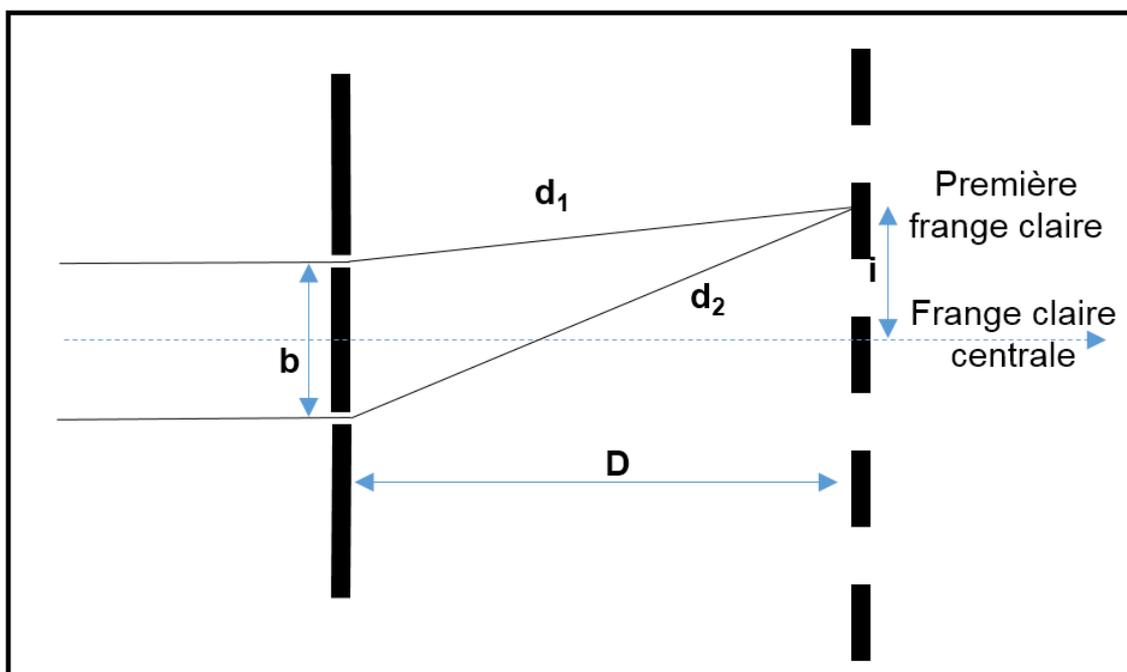
1°/ Déterminer l'expression de d_1 en fonction de D , b et i .

2°/ Faire de même pour d_2 .

3°/ En déduire l'expression littérale de la différence de marche en fonction de D , b et i .

4°/ Utiliser la condition d'interférence constructive pour déterminer l'expression littérale de i .

Aide : en mathématique, on peut montrer que $(1 + \epsilon)^C = 1 + C * \epsilon$ si ϵ est très petit par rapport à 1. Dans cet exercice, on peut considérer que b est très petit par rapport à D .



Propriété : L'interfrange vaut : $i = \lambda D/b$

TP

Remarques :

L'interfrange dépend de la longueur d'onde.

Lorsqu'on effectue des expériences d'interférences avec de la lumière blanche (qui est constitués de toutes les radiations visibles) les lieux des franges sombres et claires diffèrent selon les longueurs d'onde.

On voit apparaître sur l'écran des *couleurs interférentielles*.

Annale de BAC : Labolycée :

par exemple : 2022 Nouvelle Calédonie SI Jour 1 Exercice 3

2018 Septembre Antilles Exercice 3 question 3

7. Illustration des interférences 2 : Interférences à la surface de l'eau

L'animation « Interférences EAU » en lien sur le site scienceslycee.fr permet de se familiariser avec les interférences constructives et destructives à la surface de l'eau provoquées par deux sources ponctuelles en phase.

Exercice : Tester les différents réglages possibles (écartement, longueur d'onde, voire déphasage) et afficher les franges.

2014 Amérique Nord Exercice 1 Partie A (interférences)

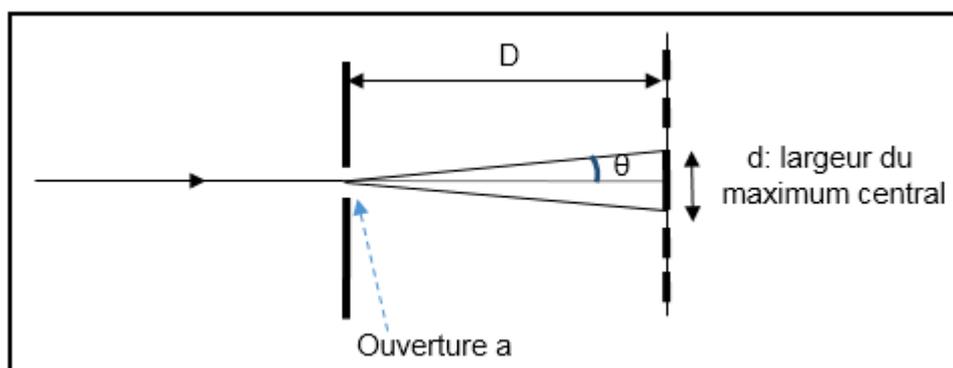
2014 Septembre Métropole Exercice 2 (interférences et intensité sonore)

8. Phénomène de diffraction

Une lumière (longueur d'onde λ) est envoyée sur un écran percé d'une fente de largeur a . Les rayons qui ressortent de la fente :

Ne poursuivent pas leur chemin uniquement le long de la direction initiale.

Se propagent principalement selon des directions contenues dans un cône central (angle θ).



Remarques :

Ce phénomène s'appelle la *diffraction*.

Il se produit lorsque l'ouverture (a) et la longueur d'onde (λ) ont le même ordre de grandeur.

θ , λ et a sont liés par la relation: $\theta = \lambda/a$

Exercice 1 : Trouver une relation entre θ , d et D . En déduire une relation entre d , D , λ , et a .

TP

Exercice 2 : Regarder l'animation « Interférences Diffraction ». Sélectionner « 1 fente » et étudier la figure de diffraction obtenue.

Illustrations: Diffraction d'une onde radio entre deux collines.
Diffraction de la houle à l'entrée d'un port.
La diffraction de la lumière blanche conduit à l'observation d'irisations.

Annale de BAC : Labolycée (par exemple : 2022 Polynésie SI Jour 2 Exercice 3)

Remarques générales

Remarque 1 :

Tous les phénomènes caractéristiques des ondes se produisent pour TOUS les types d'ondes. Ainsi, la diffraction, les interférences, mais aussi la réfraction etc... se produisent :
Pour les ondes EM (lumière ...) et pour les ondes mécaniques (son ...)

Remarque 2 :

Les différentes grandeurs associées à une onde peuvent changer:

Son amplitude (interférence...)

Sa direction de propagation (interférence, réfraction...)

Sa vitesse et sa longueur d'onde dans un milieu d'indice de réfraction n :

Car la vitesse de la lumière vaut: $v = c/n$

Car la longueur d'onde vaut : $\lambda = \lambda_0 / n$

c : vitesse de la lumière dans le vide

λ_0 : longueur d'onde de la lumière dans le vide

Remarque 3 :

Quelles que soient les circonstances, la fréquence d'une onde ne change PAS.

9. L'effet Doppler

Propriété :

Lorsque qu'un émetteur E d'onde sonore émet un son :

Il se propage dans le milieu avec une vitesse v par rapport au milieu.

La vitesse v ne dépend que des caractéristiques du milieu (densité, température...)

La vitesse v ne dépend pas de la vitesse de S par rapport au milieu.

Exemple : Vitesse du son dans l'air : 330 m.s^{-1}
Vitesse du son dans l'eau : $1,5 * 10^3 \text{ m.s}^{-1}$

Etudions la situation suivante :

Un émetteur en mouvement E émet un son qui est perçu par un récepteur R en mouvement.

Les mouvements s'effectuent selon un seul axe (une seule dimension)



Notations:

Vitesse (par rapport au milieu)	de E: u_E	du son: v	de R: u_R
Signe	> 0 : s'éloigne de R	> 0 : va de E vers R	> 0 : se rapproche de E

Propriété :

La fréquence (f') perçue par R diffère de celle (f) émise par E : $f' = f * (v + u_R)/(v + u_E)$

Relation simplifiée (valable pour les ondes sonores et les ondes EM) dans le cas où R est immobile : $f' = f * v/(v + u_E) = f/(1 + u_E/v)$

	Par rapport à E	Par rapport à R
Longueur d'onde	λ	λ'
Fréquence	f	f'
Vitesse du son	$v + u_E$	$v + u_R$

Remarques: Lorsque E se rapproche de R ($u_E < 0$) $f' > f$
Lorsque E s'éloigne de R ($u_E > 0$) $f' < f$

Démonstration :

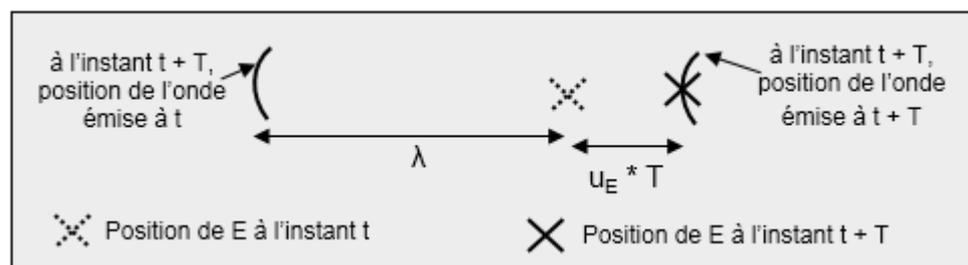
E se déplace. La distance séparant deux maxima (c'est à dire la longueur d'onde λ') vaut :

$$\lambda' = \lambda + u_E * T$$

$$\lambda' = v/f + u_E/f$$

$$\lambda' = (v + u_E)/f$$

R se déplace par rapport au milieu. La vitesse du son par rapport à R est modifiée: $v' = v + u_R$



Or, par définition $v' = \lambda' * f'$
 Donc $f' = v' / \lambda' = (v + u_R) / [(v + u_E)/f] = f * (v + u_R)/(v + u_E)$
Définition : On appelle décalage Doppler la quantité $\Delta f = f' - f$
 On déduit de ce qui précède que $\Delta f = f * (u_R - u_E)/(v + u_E)$

Remarques : Lorsque l'émetteur est fixe, $u_E = 0$
 Le décalage Doppler vaut donc $\Delta f = f * u_R/v$
 Lorsque le récepteur est fixe, $u_R = 0$
 Le décalage Doppler vaut donc $\Delta f = - f * u_E/(v + u_E)$

Illustrations et applications :

Modification de la fréquence perçue du son produit par le moteur d'une voiture de course lorsqu'elle passe devant un observateur.

Radars routiers :

- R et E sont côte à côte
- Un laser
 - est envoyé depuis un point fixe (E)
 - est réfléchi sur une voiture (qui se rapproche du radar à la vitesse u)
 - est récupéré par un récepteur (R) collé à l'émetteur

On peut montrer qu'alors la fréquence reçue par R vaut : $f' = f * (1 + 2u/c)$

Si on souhaite faire le lien entre cette formule et la formule Doppler obtenue plus haut, on peut considérer que la voiture jouant le rôle d'un miroir pour les ondes, tout se passe d'une certaine manière comme si R se déplaçait à la vitesse $2u$ par rapport à E (et vice et versa).

En *astrophysique*, on remarque que les raies reçues de certaines étoiles présentes des longueurs d'ondes (λ') toutes légèrement décalées par rapport à celles attendues (λ).

$$\text{Or } c = \lambda * f$$

Redshift: ($\lambda' > \lambda$ alors $f' < f$) :

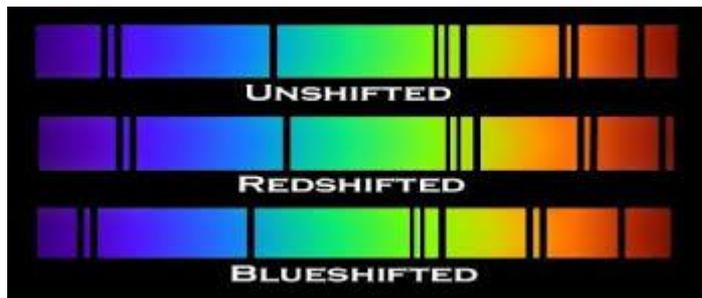
les fréquences perçues sont plus petites que celle émises.

Les étoiles émettrices s'éloignent de la Terre

Blueshift : ($\lambda' < \lambda$ alors $f' > f$)

les fréquences perçues sont plus grandes que celle émises.

Les étoiles émettrices se rapprochent de la Terre.



Dans les deux cas (Redshift et Blueshift), la modification de fréquence Δf due au déplacement à la vitesse v d'un astre émetteur peut être évaluée par la formule approchée suivante : $\Delta f/f = v/c$.

Annales de BAC :	2013 Polynésie Exercice 2
	2016 Métropole Exercice 1
	2018 Septembre Antilles Exercice 3 question 1

2. Mécanique

VU en PREMIERE : Forces, inertie, Seconde Loi de Newton approchée, forces gravitationnelle et électrique, champ gravitationnel et électrique, champ électrique uniforme.

Travail d'une force, TEC, E_{pp} , E_c , E_M , conservation de E_M et cas de forces de frottements (forces non conservatives).

2.1. Cinématique

10. Définitions

L'objet ou l'ensemble d'objets dont on étudie le mouvement est appelé *système*.

Le *référentiel* d'étude du mouvement d'un système est caractérisé par :

Un solide de référence par rapport auquel on étudie le mouvement.

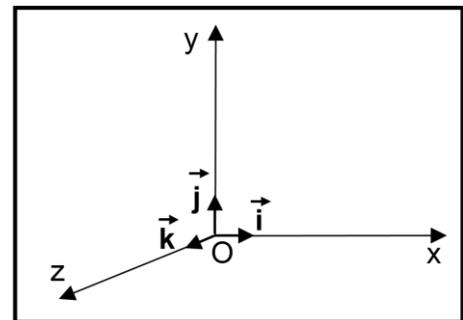
Une horloge par rapport à laquelle on repère les dates.

Un système d'axes (Ox, Oy, Oz) appelé *repère*, et une origine O.

On munit le repère d'une base de vecteurs unitaires

$$(\vec{i}, \vec{j}, \text{ et } \vec{k})$$

<u>Exemples :</u>	Référentiel	Terrestre
	Référentiel	Géocentrique
	Référentiel	Héliocentrique



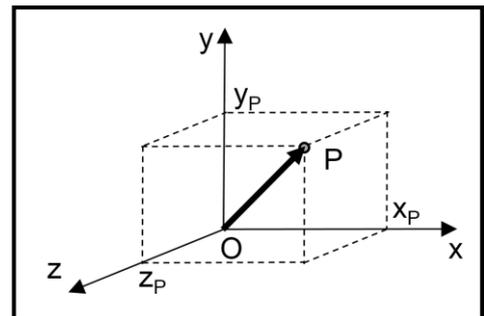
11. Caractéristiques du mouvement

Notations : La *dérivée* d'une fonction $f(t)$ par rapport au temps est notée $df/dt(t)$.

La *dérivée seconde* de $f(t)$ par rapport au temps est notée $d^2f/dt^2(t)$.

Un système ponctuel est repéré par son *vecteur position* \vec{OP} . Ses coordonnées sont $(x_P, y_P, \text{ et } z_P)$

$$\vec{OP} = x_P \vec{i} + y_P \vec{j} + z_P \vec{k} \quad \text{ou} \quad \vec{OP} = \begin{pmatrix} x_P \\ y_P \\ z_P \end{pmatrix}$$



Au cours du temps, le système se déplace dans l'espace. Sa position P dépend donc du temps : on la note P(t). Ses coordonnées, qui dépendent du temps, sont notées $(x_P(t), y_P(t), \text{ et } z_P(t))$

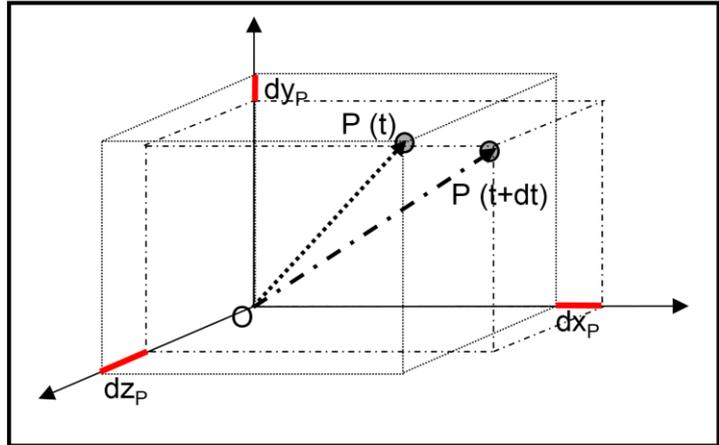
$$\vec{OP}(t) = x_P(t) \vec{i} + y_P(t) \vec{j} + z_P(t) \vec{k} \quad \text{ou} \quad \vec{OP}(t) = \begin{pmatrix} x_P(t) \\ y_P(t) \\ z_P(t) \end{pmatrix}$$

Définition : La *trajectoire* d'un système est l'ensemble des positions successives qu'il occupe dans un référentiel donné.

La vitesse du système est une mesure de la variation de sa position par rapport au temps.

Plus le déplacement est grand en une durée donnée, plus la vitesse est importante.

Le vecteur vitesse permet de rendre compte de cette variation selon les 3 axes (Ox, Oy, Oz).



Remarque : Si dt est suffisamment petit $\vec{v}(t)$ vaut $\overrightarrow{P(t)P(t+dt)}/dt$

Définition : Le *vecteur vitesse* d'un système ponctuel repéré par $\overrightarrow{OP}(t)$ est le vecteur dérivé de $\overrightarrow{OP}(t)$ par rapport au temps.

$$\vec{v}(t) = d\overrightarrow{OP}/dt(t) = dx_P/dt(t) \vec{i} + dy_P/dt(t) \vec{j} + dz_P/dt(t) \vec{k} \quad \text{ou} \quad \vec{v}(t) = \begin{pmatrix} \frac{dx_P}{dt}(t) \\ \frac{dy_P}{dt}(t) \\ \frac{dz_P}{dt}(t) \end{pmatrix}$$

$$\vec{v}(t) = v_{xP}(t) \vec{i} + v_{yP}(t) \vec{j} + v_{zP}(t) \vec{k}$$

Remarque : L'accélération du système est une mesure de la variation de sa vitesse par rapport au temps :

Plus la vitesse varie en une durée donnée, plus l'accélération est importante.

Le vecteur accélération permet de rendre compte de cette variation selon les 3 axes.

Définition : Le *vecteur accélération* d'un système ponctuel repéré par $\overrightarrow{OP}(t)$ est le vecteur dérivé de $\vec{v}(t)$ par rapport au temps. Par conséquent, il est également égal à la dérivée seconde du vecteur position $\overrightarrow{OP}(t)$ par rapport au temps.

$$\vec{a}(t) = d\vec{v}/dt(t) = dv_{xP}/dt(t) \vec{i} + dv_{yP}/dt(t) \vec{j} + dv_{zP}/dt(t) \vec{k}$$

$$\vec{a}(t) = d^2\overrightarrow{OP}/dt^2(t) = d^2x_P/dt^2(t) \vec{i} + d^2y_P/dt^2(t) \vec{j} + d^2z_P/dt^2(t) \vec{k}$$

Exercice : la position d'un système est repérée par les coordonnées suivantes :

$$x(t) = 3,5 * t$$

$$y(t) = -4,9 * t^2 + 2,3 * t + 8,0$$

$$z(t) = 6,4$$

(où t est en s et x, y, et z sont en m)

1°/ Quelle est la position initiale du système ?

2°/ Déterminer $\vec{v}(t)$

3°/ Quelles sont les coordonnées de la vitesse initiale $\vec{v}(0)$?

Quelle est la valeur de v(0) (c'est-à-dire la norme de $\vec{v}(0)$) ?

4°/ Déterminer $\vec{a}(t)$.

12. Types de mouvements

Définitions :

Un mouvement rectiligne est un mouvement dont la trajectoire est une droite.

Un mouvement circulaire est un mouvement dont la trajectoire est un cercle.

Un mouvement uniforme est un mouvement pour lequel la norme de la vitesse est constante.

Un mouvement uniformément accéléré est un mouvement pour lequel le vecteur accélération est constant.

Remarques : Pour qu'un vecteur soit constant, il faut que :

Sa norme soit constante

Sa direction soit constante

Pour un mouvement circulaire uniforme, la norme de la vitesse est constante, PAS sa direction. L'accélération est donc non nulle.

2.2. Forces et mouvement

13. Rappel : les Forces

Deux systèmes interagissent l'un avec l'autre par l'intermédiaires d'actions appelées *forces*.

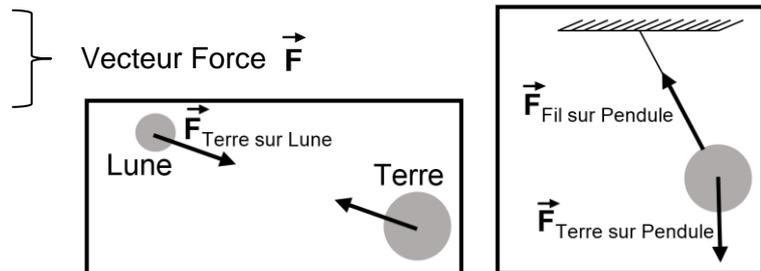
Une force est caractérisée par :

Sa valeur (exprimée en N)

Sa direction

Son sens

Son point d'application



Remarque : Avant toute étude de mouvement, il faut définir :

Le référentiel d'étude

Le système étudié

Les forces extérieures qui s'exercent sur le système.

14. Première loi de Newton

Définition : Le centre de masse (ou centre d'inertie) d'un système est le barycentre des masses.

Exercice 1 : Déterminer (en justifiant) le centre de masse des objets dont la densité est homogène : une tige, une boule, un disque, un cube.

Définition : Un objet ponctuel de masse m et de vitesse \vec{v} possède une *quantité de mouvement* \vec{p} définie par : $\vec{p} = m * \vec{v}$ unités : kg.m.s^{-1}

Première loi de Newton (principe d'inertie) :

Soit un système, étudié dans un référentiel galiléen, soumis à un ensemble de forces extérieures qui se compensent (système dit pseudo-isolé). Son centre de masse G est immobile ou animé d'un mouvement rectiligne uniforme.

Définition :

Un référentiel *galiléen* est un référentiel dans lequel la première loi de Newton s'applique.

Exercice 2 : Identifier en justifiant parmi les exemples suivants les référentiels galiléens et non galiléens : un bureau, un bus qui freine, une voiture qui monte une côte en ligne droite et à vitesse constante, une voiture qui tourne dans un virage à vitesse constante, le sol un TGV à 300 km/h en ligne droite.

15. Seconde loi de Newton

Soit un système, de masse m , de quantité de mouvement \vec{p} , de centre de masse G , soumis à un ensemble de forces extérieures, et étudié dans un référentiel galiléen. Quelle que soit la trajectoire et à chaque instant le mouvement de G est déterminé par:

$$\Sigma \vec{F}_{\text{ext}} = d\vec{p}_G/dt(t)$$

Dans le cas d'un système de masse constante, cette expression devient :

$$\Sigma \vec{F}_{\text{ext}} = m * \vec{a}_G(t)$$

16. Troisième loi de Newton

Soient A et B deux systèmes. Si A exerce une force \vec{F} sur B, alors B exerce simultanément une force $-\vec{F}$ sur A.

2.3. Mouvement dans un champ uniforme

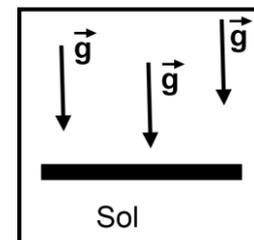
17. Champ gravitationnel uniforme

Rappel :

La Terre exerce une force gravitationnelle sur les objets qui sont à sa surface. Ainsi, sur chaque portion de sa surface, elle crée un champ gravitationnel uniforme \vec{g} . Tout objet de masse m situé dans un champ \vec{g} subit une force gravitationnelle :

$$\vec{F} = m * \vec{g}$$

Proche de la surface de la Terre, \vec{g} est vertical, dirigé vers le bas. Sa valeur est d'environ $g = 9,81 \text{ N.kg}^{-1} = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.



Exercice : Un plongeur saute du haut du tremplin d'une piscine qui est situé à une hauteur H de la surface de l'eau. Sa vitesse initiale est notée \vec{v}_0 et l'angle initial que fait \vec{v}_0 avec l'horizontale est noté α .

1°/ Etablir les équations horaires littérales de la trajectoire (c'est-à-dire les expressions de $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ appelées *équations horaires* du mouvement).

2°/ Représenter les courbes de $a_x(t)$, $a_y(t)$, $v_x(t)$, $v_y(t)$, $x(t)$ et $y(t)$. Commenter

3°/ Déterminer l'équation de la trajectoire (y en fonction de x). Quelle est la forme de cette trajectoire ?

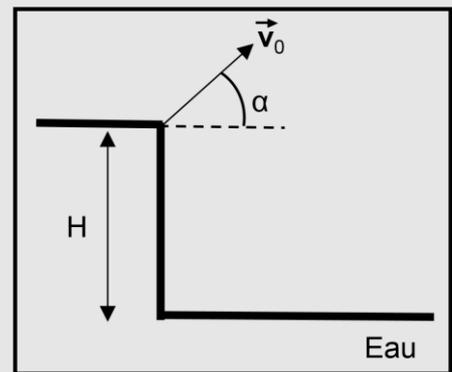
Représenter cette trajectoire.

4°/ Déterminer l'expression littérale de la hauteur maximale atteinte par le plongeur.

5°/ Faire l'application numérique dans le cas où

$H = 10,0 \text{ m}$, $v_0 = 3,9 \text{ m.s}^{-1}$, et $\alpha = 80^\circ$.

6°/ Dans le cas où $v_0 = 0 \text{ m.s}^{-1}$, déterminer l'expression littérale de la durée mise par le plongeur pour atteindre la surface de l'eau. Représenter la trajectoire du plongeur.

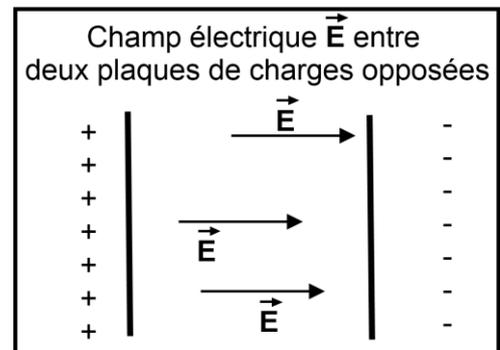


18. Champ électrique uniforme

Rappel :

Soient deux plaques métalliques planes de charges opposées, séparées par du vide, distante de d , entre lesquelles existe une tension électrique U . Il règne entre ces deux plaques un champ électrique \vec{E} uniforme perpendiculaire au plan des plaques, dirigé vers la plaque chargée négativement, de valeur $E = U/d$.

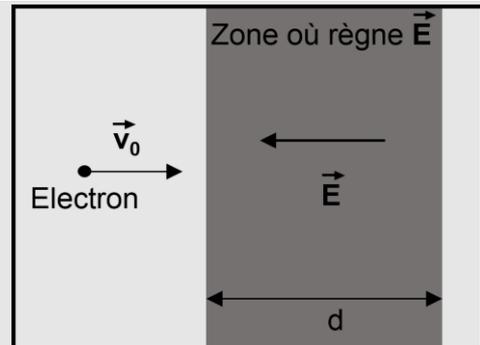
Tout objet de charge q situé dans un champ \vec{E} subit une force électrostatique : $\vec{F} = q * \vec{E}$



Exercice 1 : Comment varie le champ électrique lorsqu'on augmente U , d ou la charge électrique des plaques ?

Exercice 2 : accélérateur linéaire de particules chargées

Un électron de charge $-e$ et de masse m_e entre dans une zone de largeur d dans laquelle règne un champ électrique uniforme \vec{E} horizontal avec une vitesse horizontale \vec{v}_0



1° Représenter sur le schéma la force électrostatique subie par l'électron lorsqu'il entre dans la zone où règne \vec{E} .

2° Calculer la valeur de cette force et la comparer avec la force gravitationnelle subie par l'électron. Montrer que la force gravitationnelle peut être négligée.

3° Etablir l'expression littérale de $x(t)$.

4° Déterminer l'expression littérale de la vitesse atteinte par l'électron en sortie de zone. Calculer la valeur numérique de cette vitesse.

Données :

$g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$	$E = 0,45 \text{ V.m}^{-1}$
$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
$v_0 = 1,5 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$	$d = 5,3 \text{ mm}$

Remarque : Tout mouvement dans un champ uniforme est plan.

19. Aspects énergétiques

Exercice 1 (rappels première SPE):

1° Rappeler le TEC.

2° Rappeler l'expression du travail d'une force constante.

En déduire l'expression du travail du poids entre deux points A et B d'altitudes respectives y_A et y_B .

3° En déduire l'expression de l'énergie mécanique dans le cas d'une chute libre (on pourra reprendre le cas du plongeur de l'exercice du point 17)

Exercice 2 : Reprendre l'exercice du plongeur.

1° L'énergie mécanique se conserve-t-elle au cours du mouvement ? Pourquoi ?

2° En déduire l'expression littérale de la hauteur maximale atteinte par le plongeur.

Comparer avec la formule obtenue à l'aide de l'autre méthode.

3° Sur un même graphique, tracer l'allure de l'évolution de E_C , E_{pp} et E_M en fonction de t .

4° Représenter l'allure de la courbe $E_M(t)$ dans le cas où les frottements de l'air ne sont plus négligés.

Exercice 3 : Reprendre l'exercice de l'accélérateur linéaire de particules chargées.

1° Déterminer le travail de la force électrique dans la zone où \vec{E} règne.

2° L'énergie mécanique se conserve-t-elle au cours du mouvement ? Pourquoi ?

3° En déduire l'expression littérale de la vitesse atteinte par l'électron en sortie de zone. Comparer avec la formule obtenue à l'aide de l'autre méthode.

20. Base de Frenet

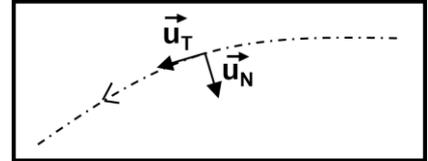
Il existe une base de vecteurs orthonormée tournante appelé base de Frénet définie par :

- \vec{u}_N Normal à la trajectoire et dirigé vers le centre de celle-ci
- \vec{u}_T Tangent à la trajectoire et dirigé suivant le sens de parcourt de celle-ci.

Dans cette base, le vecteur accélération s'exprime ainsi :

$$\vec{a}(t) = dv/dt(t) \vec{u}_T + v(t)^2/\rho \vec{u}_N$$

v désigne la norme de la vitesse,
 ρ désigne le rayon de courbure de la trajectoire



Remarque : Lorsque le mouvement est circulaire : $\rho = r$ le rayon de la trajectoire.

21. Rappel : Interaction gravitationnelle

Deux corps sphériques et homogènes de masses m_1 et m_2 , dont les centres sont distants de d , exercent l'un sur l'autre une force gravitationnelle \vec{F} qui:

Est attractive.

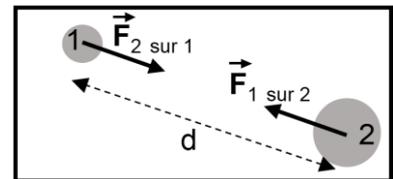
Est dirigée selon la droite joignant les deux centres des

corps.

S'applique au centre des corps sphériques.

A pour valeur : $F = G * m_1 * m_2 / d^2$

Unités : d (en m) m (en kg)
 $G = 6,67 * 10^{-11} \text{ N.kg}^{-2}.\text{m}^2$



22. Mouvement circulaire d'un satellite

La Lune est le seul satellite naturel qui tourne autour de la Terre. Etudions son mouvement.

Hypothèses :

Seule la Terre agit sur la Lune.

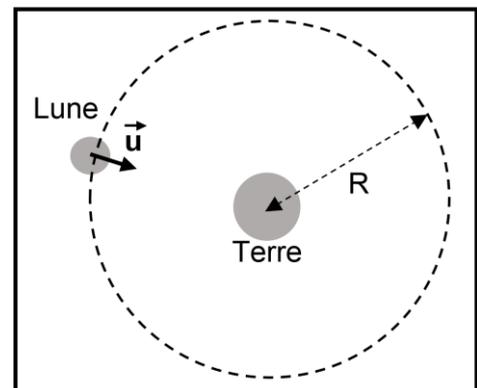
La trajectoire de la Lune autour de la Terre est circulaire.

Le référentiel Géocentrique est galiléen.

Système : la Lune.

Référentiel : Géocentrique supposé galiléen.

Forces extérieures : force gravitationnelle exercée par la Terre.



La seule force agissant sur la Lune est :

$$\vec{F} = (G * M_L * M_T / R^2) \vec{u}$$

D'après la seconde loi de Newton :

$$\vec{F} = M_L * \vec{a}$$

L'accélération dans le repère de Frénet s'écrit :

$$\vec{a}(t) = dv/dt(t) \vec{u}_T + v(t)^2/\rho \vec{u}_N$$

Ici, $\vec{u} = \vec{u}_N$ et $\rho = R$ car la trajectoire est circulaire.

Ainsi,
$$\vec{a}(t) = dv/dt(t) \vec{u}_T + v(t)^2/R \vec{u}$$

Bilan :
$$G * M_L * M_T / R^2 \vec{u} = M_L * (dv/dt(t) \vec{u}_T + v(t)^2/R \vec{u})$$

D'où
$$dv/dt(t) = 0 \quad (1)$$

L'accélération est uniquement dirigée suivant \vec{u} car sa composante suivant \vec{u}_T est nulle. Ainsi, elle est dirigée vers le centre de la trajectoire. L'accélération est dite *centripète*.

$$G * M_T / R^2 = v^2/R \quad (2)$$

Conclusion : d'après (1) $v(t)$ est constante : le mouvement est uniforme

D'après (2)
$$v = \sqrt{G \frac{M_T}{R}}$$

Remarque : La période T de révolution de la Lune autour de la Terre est telle que :

$$v = 2\pi R/T \quad \text{c'est-à-dire} \quad T = 2\pi R/v$$

D'où
$$T = 2\pi \sqrt{\frac{R^3}{G M_T}}$$

Définition : Un satellite est dit « géostationnaire » lorsqu'il reste en permanence au-dessus du même point de la surface de la Terre.

Exercice 1 : A quelle distance de la surface de la Terre doit-on positionner un satellite artificiel afin qu'il soit géostationnaire. ?

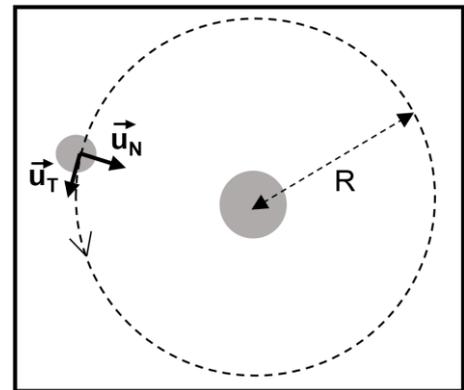
Exercice 2 :

1°/ Dans le cas où le Soleil est le corps central, et dans l'approximation d'un mouvement circulaire, montrer que $R^3/T^2 = G * M_S / (4\pi^2)$.

2°/ Sachant que la Terre se situe en moyenne à $1,5 * 10^8$ km du Soleil, déterminer la masse du Soleil.

3°/ Sachant que Jupiter a une période de révolution autour du Soleil de 11,9 ans, calculer la distance moyenne séparant Jupiter du Soleil.

4°/ montrer que la vitesse la plus grande est atteinte lorsque la Terre est la plus proche du Soleil.



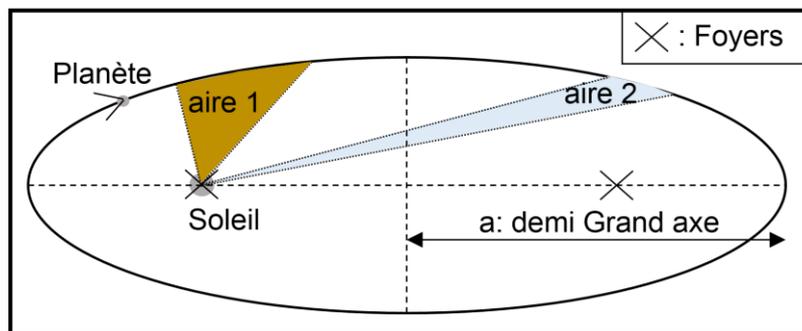
23. Lois de Kepler

Remarque : Les lois de Kepler décrivent le mouvement des planètes autour du Soleil. Elles sont également valables pour tout corps, en orbite autour d'un corps central, et ne subissant comme seule force que l'attraction gravitationnelle exercée par le corps central.

Dans le référentiel héliocentrique :
Première loi de Kepler: Chaque planète décrit une ellipse dont le soleil est un foyer.

Deuxième loi de Kepler: La vitesse aréolaire d'une planète est constante (c'est-à-dire que le segment Planète-Soleil balaie des aires égales au cours de durées égales).

Troisième loi de Kepler: si a est le demi grand axe de la trajectoire elliptique d'une planète et T sa période de révolution autour du Soleil, la valeur de a^3/T^2 est la même pour toutes les planètes.



TP

Traitement de données astronomiques des orbites des satellites de la Terre ou des planètes.

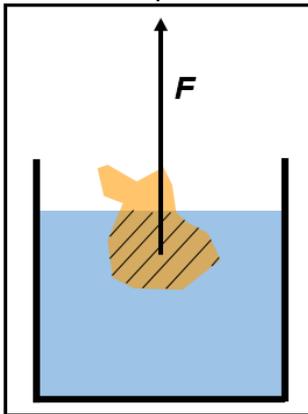
3. Ecoulement d'un fluide

VU en PREMIERE : Force pressante et pression, Loi de la statique des fluides.

3.1. La poussée d'Archimède

24. Loi

Tout corps dont une portion de volume V est immergée dans un fluide incompressible au repos de masse volumique ρ , subit une force appelée « poussée d'Archimède » dont les caractéristiques sont les suivantes :



Direction : Verticale
Sens : Vers le haut
Valeur : $\rho * V * g$ « poids du fluide déplacé »

g : valeur du champ gravitationnel ($m.s^{-2}$).
 ρ : masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$).
 V : volume de la portion immergée du corps (m^3).

Point d'application : centre de la portion immergée du corps.

Expression vectorielle : $\mathbf{F} = -\rho * V * \mathbf{g}$

Exercices du manuel : 15, 16, 19 p 330

TP

Mettre en évidence de la poussée d'Archimède et l'expression littérale de sa norme (matériel : un bécher de 50 mL, un bécher de 100 mL, une balance, une éprouvette graduée).

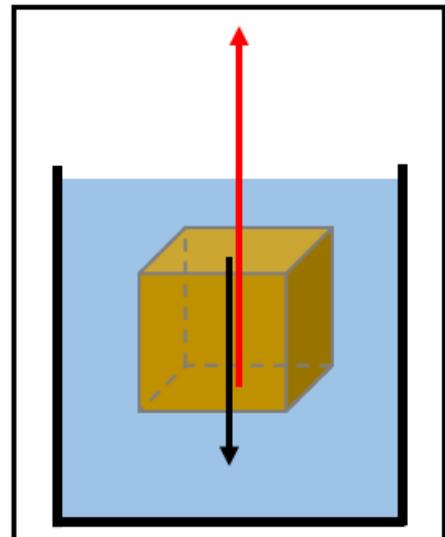
25. Explication qualitative de la loi

Un champ gravitationnel règne là où se trouve le fluide. Ainsi, plus la profondeur augmente, plus la pression au sein du fluide augmente (cf. Première SPE). Considérons pour simplifier un cube totalement immergé dans un fluide (cf. schéma ci-contre). Chaque face du cube subit une force pressante exercée par le fluide. On rappelle (cf. Première SPE) que l'expression de la force pressante exercée sur une paroi de surface S plongée dans un milieu où règne une pression P vaut $F_{PRES} = P * S$. Par conséquent :

Les 4 forces exercées sur les 4 faces verticales se compensent deux à deux.

La force exercée sur la face du bas (en rouge sur le schéma. Valeur : $F_{BAS} = P_{BAS} * S$) est supérieure à celle exercée sur la face du haut (en noir sur le schéma. Valeur : $F_{BAS} = P_{BAS} * S$) car $P_{BAS} > P_{HAUT}$.

La résultante de toutes ces forces pressantes n'est pas nulle : elle est dirigée verticalement vers le haut.



Exercice du manuel : 39 p 334 Question supplémentaire : déterminer la variation du niveau de l'eau liquide après la fonte totale du glaçon.

3.2. Fluide en régime permanent

26. Relation de Bernoulli

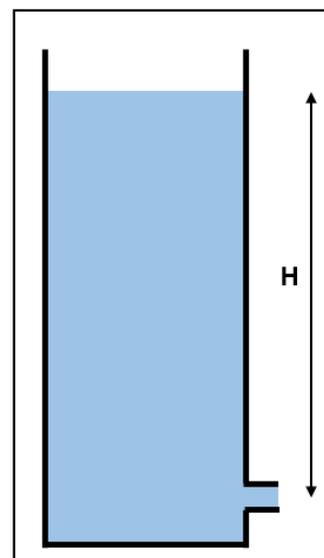
On considère l'écoulement d'un fluide parfait (i.e. sans viscosité) et incompressible (i.e. ρ est constante). En régime permanent (i.e. la vitesse d'écoulement ne varie pas au cours du temps), le long d'une ligne de courant (ligne qui traduit la direction et le sens du vecteur vitesse du fluide : en tout point appartenant à une ligne de courant, le vecteur vitesse du fluide est tangent à la ligne de courant) la relation suivante, appelée relation de Bernoulli est vérifiée en tout point du fluide :

$$v^2/2 + g * z + P/\rho = \text{constante}$$

- v : vitesse d'écoulement du fluide (m.s^{-1})
 g : valeur du champ gravitationnel (N.kg^{-1})
 z : altitude du point considéré (m)
 P : Pression au sein du fluide au point considéré (Pa)
 ρ : masse volumique du fluide (kg.m^{-3})

Illustration : On considère un grand récipient cylindrique, muni en bas d'un robinet de section cylindrique : On remplit ce récipient d'un fluide. On note H distance verticale séparant la surface supérieure du fluide et le robinet (cf. schéma ci-contre). Le récipient est placé dans une pièce où règne une pression uniforme égale à la pression atmosphérique (une salle de classe par exemple). A $t = 0$, on ouvre le robinet.

Hypothèse simplificatrice : La surface S du fluide à l'air libre en haut du récipient est très supérieure à la surface s de l'ouverture du robinet. Ainsi, le niveau du fluide dans le récipient varie très lentement et on peut supposer que lorsque le robinet s'ouvre, un régime permanent d'écoulement s'établit (et qu'il le fait très rapidement). On se place le long d'une ligne de courant partant du haut du cylindre jusqu'au robinet.



Exercice :

1°/ Représenter la ligne de courant sur le schéma, et noter A le point situé en haut de la ligne de courant, et B celui situé en bas de cette ligne, à l'endroit où l'eau est à l'extérieur du cylindre et vient de sortir du robinet.

2°/ Ecrire la relation de Bernoulli au point A et au point B.

3°/ Compte tenu de l'hypothèse simplificatrice, que peut-on dire de la valeur de v_A , la vitesse d'écoulement du fluide au point A ?

4°/ Quelle est la valeur de P_A et de P_B , la pression à l'intérieur du fluide aux points A et B ?

5°/ Dédurre des questions 2°/ et 3°/ l'expression littérale de v_B , la valeur de la vitesse d'écoulement du fluide au point B.

6°/ Application numérique :

Rayon du cylindre

$R = 52 \text{ cm}$

Hauteur du cylindre :

$H = 78 \text{ cm}$

Rayon de l'ouverture cylindrique du robinet :

$r = 4,1 \text{ mm}$

Champ gravitationnel terrestre :

$g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$

Masse volumique du fluide (eau liquide) :

$\rho = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$

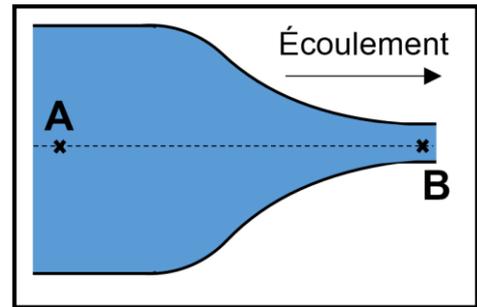
Pression atmosphérique :

$P_{\text{ATM}} = 1,0 * 10^5 \text{ Pa}$

Exercice du manuel : 40 p 334

27. Effet Venturi

Considérons un fluide incompressible s'écoulant horizontalement le long d'un cylindre (de section variable) dont la forme est montrée ci-contre. Prenons deux points A et B sur une même ligne de courant. La section du cylindre au point A est large : sa surface est notée S. La section du cylindre au point B est étroite : sa surface est notée s. En supposant le régime permanent atteint, la relation de Bernoulli permet d'écrire :

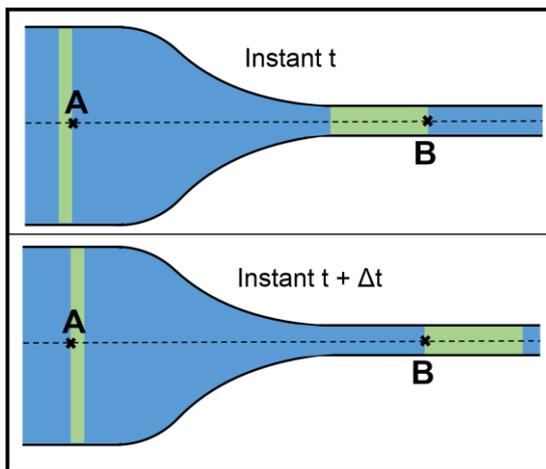


$$v_A^2/2 + g \cdot z_A + P_A/\rho = v_B^2/2 + g \cdot z_B + P_B/\rho$$

L'écoulement étant horizontal, les points A et B ont la même altitude: $z_A = z_B$.

$$\begin{aligned} \text{D'où } & v_A^2/2 + P_A/\rho = v_B^2/2 + P_B/\rho \\ \text{Et } & P_A - P_B = \rho/2 \cdot (v_B^2 - v_A^2) \end{aligned} \quad (1)$$

Le fluide est incompressible. Cela signifie que la quantité de fluide qui traverse la section S entre deux instants t et t + Δt est égale à la quantité de fluide qui traverse la section s entre les deux mêmes instants.



Considérons les tranches de fluide (représentées en vert sur le schéma ci-contre) qui vont traverser respectivement S et s entre t et t + Δt. L'épaisseur de la tranche qui traverse S vaut $v_A \cdot \Delta t$, et celle de la tranche qui va traverser s vaut $v_B \cdot \Delta t$.

Le fluide étant incompressible, le volume de ces deux tranches est identique,

$$\text{D'où : } S \cdot v_A \cdot \Delta t = s \cdot v_B \cdot \Delta t$$

Définition : On appelle débit volumique d'un fluide incompressible au point A la quantité :

$$D = S \cdot v_A$$

Propriété : Un fluide incompressible est un fluide dont le débit volumique est constant.

$$\text{On en déduit que } v_A = s/S \cdot v_B \quad (2)$$

La vitesse d'écoulement v_B au point de section la plus petite est supérieure à v_A , celle au point de section la plus large : $v_B > v_A$.

En combinant les équations (1) et (2), on obtient :

$$\begin{aligned} P_A - P_B &= \rho/2 \cdot (v_B^2 - (s/S \cdot v_B)^2) \\ P_A - P_B &= \rho/2 \cdot v_B^2 \cdot [1 - (s/S)^2] \end{aligned}$$

Propriété (effet Venturi) : Dans l'écoulement horizontal d'un fluide incompressible, plus la vitesse d'écoulement est élevée, plus la pression est faible.

Applications : Portance d'un avion : La forme d'une aile est conçue de sorte que la vitesse d'écoulement de l'air soit plus grande sur la face supérieure que sur la face inférieure de l'aile. Ainsi, la pression de l'air est plus faible au-dessus qu'en dessous de l'aile. Il en résulte une force pressante exercée verticalement vers le haut sur l'avion, appelée « portance ».

Système d'aspiration (type filtration Büchner).

Exercice :

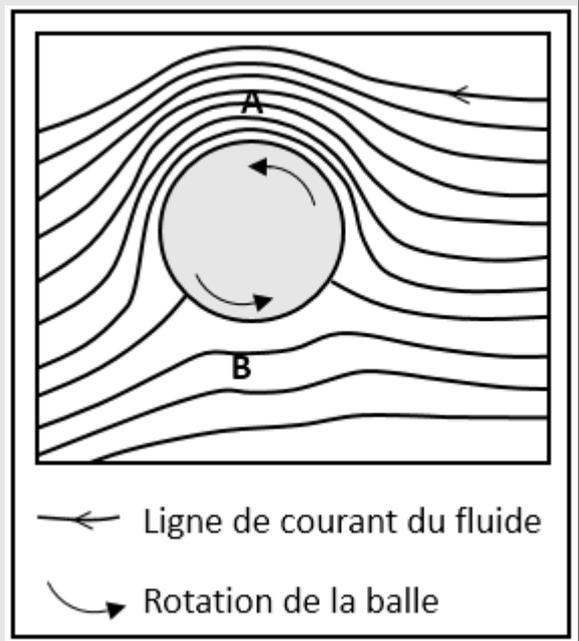
La figure ci-contre représente une balle avançant et tournant dans un fluide (l'air par exemple) dont les lignes de courant sont représentées. Le schéma représente les mouvements dans le référentiel terrestre.

1°/ comparer les vitesses d'écoulement du fluide au point A et au point B.

2°/ En déduire une comparaison entre les pressions aux points A et B du fluide.

Quelle est la conséquence sur la balle ?

Exercices du manuel : 29, 34 p 331-333



4. Conversions et transferts d'énergie

VU en PREMIERE : Loi de Mariotte, $E_{C, MOY} = 3/2 k_B * T$, énergie de combustion, pouvoir calorifique, énergie de liaison.

4.1. Modèle du gaz parfait

28. Grandeurs microscopiques et macroscopiques

Remarque : La thermodynamique, développée au XIX^{ème} siècle, consistait principalement en la définition et la mise en évidence de propriétés concernant des quantités macroscopiques (énergie, chaleur, travail, température, pression...).

Ces grandeurs macroscopiques ont pu être reliées au comportement des particules (molécules et atomes), c'est-à-dire à l'échelle microscopique.

	Solide	Liquide	Gaz
Densité	Forte Etat condensé	Forte Etat condensé	Faible Etat dispersé
Organisation des particules	Peut être régulière	Non régulière	Non régulière
Mouvement des particules	Vibration autour d'une position d'équilibre	Vibration et déplacement sur des longues distances	Mouvement libre

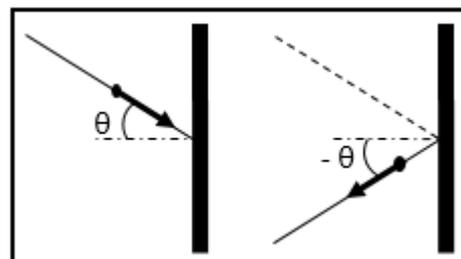
29. Pression et chocs des particules

Dans un gaz, les particules se déplacent dans tout le récipient qui les contient. Lorsqu'elles heurtent la paroi du récipient elles exercent une force sur la paroi.

La **pression** est définie comme le quotient de la force pressante F_{PRESS} exercée par toutes les particules perpendiculairement à une surface plane, par l'aire S de cette surface :

$$P = F_{PRESS}/S$$

La pression est une force « par unité de surface ».



30. Température thermodynamique et énergie cinétique des particules

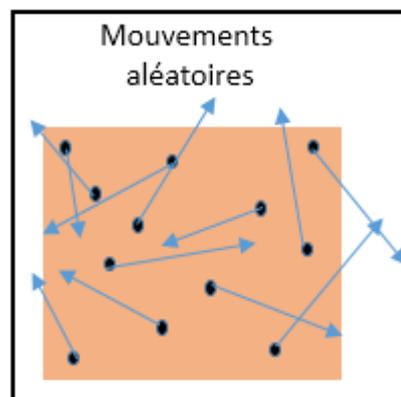
Définition : La température thermodynamique est mesurée en Kelvin (K).

$$"K" = "°C" + 273,15.$$

Les molécules constituant le gaz sont toutes animées d'un mouvement que l'on peut décrire schématiquement ainsi :

Mouvement rectiligne uniforme entre deux collisions

Changement de direction et/ou de vitesse suite à une collision (avec une autre molécule ou avec une paroi du récipient).



L'énergie cinétique moyenne E_c d'une particule du gaz est proportionnelle à la température T (en K) dans le gaz :

$$E_{c, MOY} = 3/2 R/N_A * T$$

Où $E_c = 1/2 m v_{MOY}^2$

Vitesse quadratique moyenne : $v_{MOY} = [(1/N) \sum v_i^2]^{1/2}$

Masse d'une molécule (kg) : m

31. Equation d'état du gaz parfait

Définition: Un gaz est dit parfait lorsque :

Il n'y a aucune interaction entre les particules qui le constituent.

Le volume de l'ensemble des particules peut être négligé par rapport au volume de tout le gaz.

Il n'y a pas de perte d'énergie cinétique lors des collisions entre particules.

Loi des gaz parfaits

n moles (mol) d'un gaz parfait de volume V (m^3), à la pression P (Pa) et à la température thermodynamique T (K) vérifie la loi des gaz parfaits :

$$P * V = n * R * T$$

Constante des gaz parfaits : $R = 8.31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Exercice 1 : Du dioxygène gazeux est enfermé à pression atmosphérique (1,013 bar) dans une enceinte de 2,5 L. La température à l'intérieur de l'enceinte est d'environ 20°C.

1°/ Calculer la masse volumique du gaz contenu dans cette enceinte.

2°/ Calculer le nombre de mole de gaz présent dans cette enceinte.

3°/ La température de l'enceinte est portée à 40°C. Si on admet que le volume de l'enceinte n'est pas modifié, calculer la pression qui y règne.

Données : $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 2 : Annale BAC : 2022, Amérique du Sud, Jour 2, Exercice 1, Partie 3

32. Limites du modèle

Dans un gaz réel :

Les particules ont une taille, elles n'occupent pas un volume négligeable.

Les particules exercent des interactions entre elles (exemple : liaison hydrogène entre les molécules d'eau dans la vapeur d'eau).

Conséquence : lorsqu'on augmente la pression d'un gaz, il finit par devenir liquide (particules en contact ; interactions entre les particules).

Ainsi, aucun gaz ne se comporte comme un gaz parfait. Il ne s'agit que d'un modèle qui donne de bons résultats lorsque les pressions sont basses et les températures sont relativement élevées.

4.2. Thermodynamique

33. Energie

Rappel : L'énergie est une grandeur scalaire (c'est-à-dire qu'elle n'est pas un vecteur) qui:
Existe sous de nombreuses formes (cinétique, lumineuse, thermique, nucléaire...).

Peut être transformée d'une forme à une autre.
Peut être stockée.
Se conserve.

L'unité du système international pour l'énergie est le Joule (J) : $1 \text{ J} = 1 \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}$.

Exercice 1 : 1°/ Ecrire une ou plusieurs formules faisant intervenir une forme d'énergie (cinétique, potentielle de pesanteur, formule d'Einstein d'équivalence masse-énergie.....)
2°/ A l'aide d'une de ces formules, retrouver la relation $1 \text{ J} = 1 \text{ kg.m}^2.\text{s}^{-2}$.

34. Quelques exemples

L'énergie peut être stockée sous différentes formes

Energies potentielles :

De pesanteur : plus un objet est haut, plus sa réserve en énergie est grande.
Elastique : plus un ressort est comprimé (ou plus un ressort est étiré loin de sa forme initiale), plus sa réserve en énergie est importante.
Etc...

Energie cinétique : Un objet en mouvement possède une énergie de mouvement.

Energie chimique : Du charbon possède une réserve d'énergie qui peut être libérée par combustion.

Energie nucléaire : Un noyau atomique possède une réserve d'énergie qui peut être libérée lors d'une réaction nucléaire (fusion, fission...).

Etc...

L'énergie peut être transférée de différentes manières

Rayonnement : Le Soleil transfère de l'énergie à la Terre par l'intermédiaire d'ondes EM.
Conduction : Un corps chaud en contact avec un corps froid lui transfère de l'énergie.
Travail : Les frottements transforment l'énergie de mouvement en énergie thermique.
Etc...

Rappel : La *puissance* P d'un transfert d'énergie E pendant une durée Δt vaut par définition

$$P = E / \Delta t$$

Unités : E (en J) Δt (en s) P (en W : Watt)

Exercice 2 : Calculer l'énergie produite en 1 jour par une centrale électrique (de $P = 350 \text{ MW}$).

35. Energie interne

Remarques préalables :

N'importe quel échantillon de matière possède un très grand nombre de particules (atomes, molécules, ions...). Par exemple, 18 g d'eau (ce qui correspond à 1 mole d'eau) comprend N_A molécules d'eau

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad \text{le nombre d'Avogadro}$$

Chaque particule :

Possède une énergie de mouvement (cinétique).

Interagit avec les autres particules et possède donc une énergie potentielle :

Illustration 1 : deux cations se repoussent. S'ils sont contraints à rester côte à côte, ils possèdent une réserve d'énergie qui peut être convertie ou libérée en énergie de mouvement si la contrainte disparaît.

Autres illustrations : interaction entre dipôles, liaisons hydrogène, etc...

Il est donc inconcevable d'étudier individuellement chacune de ces innombrables énergies.

Définitions : Un système d'étude est une partie de matière délimitée par rapport à l'extérieur. Un système peut être *isolé*, *fermé* ou *ouvert* :

	Isolé	Fermé	Ouvert
Transfert thermique avec l'extérieur	Non	Oui	Oui
Transfert de matière avec l'extérieur	Non	Non	Oui

L'énergie interne U d'un système est la somme des énergies cinétiques et potentielles, définies dans le référentiel lié au système, de toutes les particules qui le composent :

$$U = \sum (E_{p, \text{particule}} + E_{c, \text{particule}})$$

Remarque : l'énergie totale d'un système est donc $E = U + E_{\text{mécanique macroscopique}}$

36. Premier principe de la thermodynamique

Toute modification de l'énergie interne d'un système se fait :

Soit par transfert thermique : Q

Soit par travail : W

Premier principe de la thermodynamique

$$\Delta U = Q + W$$

Remarque 1 : ΔU représente la variation d'énergie interne du système.

Remarque 2 : Q et W peuvent être positives (le transfert d'énergie se fait de l'extérieur vers le système) ou négatives (le transfert d'énergie se fait du système vers l'extérieur).

Illustrations :

Lorsqu'un gaz pousse sur un piston, le travail que la force de poussée effectue sur le piston représente un transfert d'énergie du gaz vers l'extérieur (pour le gaz : $W < 0$).

Lorsqu'une plaque chauffante est mise en contact avec une casserole remplie d'eau liquide, le transfert thermique se fait de la plaque vers l'eau (pour l'eau, $Q > 0$).

Exercice 1 : Un gaz parfait est contenu dans une seringue de volume V . Il est à la pression P et à la température T . Le système étudié est ce gaz.

1°/ D'un point de vue microscopique, de quoi est constituée l'énergie interne U d'un gaz parfait ?

Un opérateur tire (vers la droite) très rapidement sur le piston si bien qu'aucun transfert thermique n'a le temps de se produire entre le gaz situé à l'intérieur de la seringue (le système étudié) et l'extérieur. Lors de l'opération, on suppose que le piston se déplace à vitesse constante.



2°/ Quelles sont les forces horizontales s'exerçant sur le piston ?

3°/ Quel est le signe du travail de la force exercée par le gaz situé à l'intérieur de la seringue (le système étudié) sur le piston ?

4°/ Quel est le signe de la variation de l'énergie interne du gaz situé à l'intérieur de la seringue, noté ΔU_{GAZ} ?

En déduire l'évolution de la température du gaz situé à l'intérieur de la seringue (système étudié).

En déduire l'évolution de la pression du gaz situé à l'intérieur de la seringue.

Exercice 2 : Annale BAC : 2022, Nouvelle Calédonie, SI Jour 1, Exercice 3

37. Modes de transferts thermiques

La *conduction* : lorsque deux corps (corps 1 et corps 2) portés à des températures différentes ($T_2 > T_1$) sont en contact, un transfert thermique par conduction se produit spontanément du corps le plus chaud, le corps 2 au corps le plus froid, le corps 1. La plus grande agitation des molécules du corps 2 se transmet à celles du corps 1.

Exemple : Une casserole posée sur une plaque électrique est chauffée par conduction.

La *convection* : lorsque de la matière portée à une certaine température se déplace dans un milieu fluide vers une zone de température différente, elle provoque un transfert d'énergie thermique par convection.

Exemple : l'air réchauffé par un radiateur est moins dense que l'air froid qui l'entoure. Il se déplace donc vers le haut de la pièce où se trouve de l'air froid qui récupère une partie de l'énergie thermique apportée par cet air réchauffé.

Le *rayonnement* : lorsque des ondes électromagnétiques rencontrent de la matière, elles peuvent lui transférer une partie de l'énergie qu'elles transportent sous la forme d'énergie thermique (absorption quantique de cette énergie par les molécules)

Exemple : le Soleil chauffe la Terre de cette manière

38. Etablissement de l'équilibre thermique

Propriété : Un corps parvient à l'équilibre thermique lorsqu'il reçoit autant d'énergie par transfert thermique qu'il n'en émet. Sa température est alors constante.

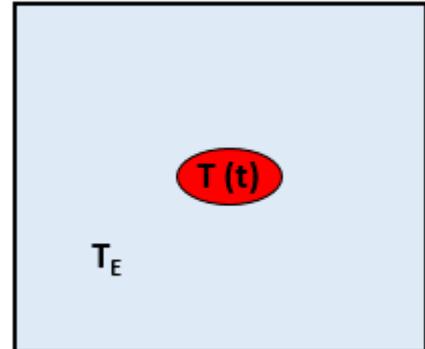
Remarque : L'équilibre thermique entre deux corps ne se fait pas instantanément. Il met un certain temps.

Corps plongé dans un environnement maintenu à température constante T_E

Un corps, initialement à la température T_0 est plongé dans un environnement maintenu à la température T_E . Un transfert thermique a lieu entre l'environnement et le corps :

Si $T_0 < T_E$, le transfert s'effectue de l'environnement vers le corps et la température du corps $T(t)$ augmente progressivement au cours du temps.

Si $T_0 > T_E$, le transfert s'effectue du corps vers l'environnement et la température du corps $T(t)$ diminue progressivement au cours du temps.



Loi de Newton :

La vitesse de réchauffement (ou de refroidissement) d'un corps est proportionnelle à la différence entre la température de l'environnement extérieur dans lequel le corps est plongé et la température du corps. Par conséquent, entre deux instants très proches t et $t + dt$, la variation de température du corps s'écrit :

$$dT/dt = a * [T_E - T(t)]$$

dT/dt : vitesse de réchauffement/refroidissement (selon le signe) du corps ($K.s^{-1}$).

$T(t)$: température du corps à l'instant t (K).

a : constante de proportionnalité (s^{-1}).

On aboutit donc à l'équation suivante : $dT/dt + a * T = a * T_E$

Remarque 1 : Cette équation est qualifiée d'équation différentielle car « l'inconnue » de cette équation n'est pas un nombre réel, mais une fonction, $T(t)$.

Remarque 2 : Au cours du processus, l'environnement extérieur reçoit (ou cède) de l'énergie thermique ce qui pourrait contribuer à faire varier T_E sa température. Afin de maintenir T_E constante on peut :

Compenser l'apport (ou la perte) d'énergie thermique au cours du processus.

Considérer que l'environnement possède une masse tellement plus grande que celle du corps que la variation sa température T_E est négligeable devant $T(t)$ la température du corps.

Résolution de l'équation différentielle : $dT/dt + a * T = a * T_E$

Etape 1 : Résolution de l'équation $dT/dt + a * T = 0$ (dite équation sans second membre)

Méthode 1	Méthode 2
$dT/dt + a * T = 0$ $dT/dt = - a * T$ « séparation des variables » $dT/T = - a * dt$ « intégration » $\ln (T) = - a * t + K$ K : une constante quelconque $T = B * \exp (-a * t)$ Où $B = \exp (K)$	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; background-color: #f0f0f0;"><p>Exercice : Montrer que les fonctions $f (t) = B * \exp (-a * t)$ vérifie cette équation différentielle (où B est une constante quelconque).</p></div>

Remarque : Il n'existe pas d'autre fonction qui vérifie cette équation différentielle. Les solutions de la forme $f (t) = B * \exp (-a * t)$ sont les seules qui conviennent.

Etape 2 : Recherche d'une solution particulière de l'équation complète :
 $dT/dt + a * T = a * T_E$

Exercice 1 : montrer que la fonction $g (t) = T_E$ vérifie l'équation différentielle.

Propriété : On peut montrer mathématiquement que l'ensemble des solutions de l'équation différentielle est constitué des fonctions $F(t) = f (t) + g (t)$
 $F (t) = B * \exp (-a * t) + T_E$

Etape 3 : Détermination de l'expression de la constante B en tenant compte des conditions initiales du système.

$$\begin{aligned} \text{A } t = 0, T &= T_0 \\ \text{Ainsi, } T_0 &= B * \exp (-a * 0) + T_E = B + T_E \\ \text{Donc } B &= T_0 - T_E \end{aligned}$$

Bilan : $T (t) = (T_0 - T_E) * \exp (-a * t) + T_E$

Exercice 2 : Tracer sur Excel l'allure de cette courbe
On prendra : $a = 2,5 \text{ s}^{-1}$, $T_0 = 293 \text{ K}$ et $T_E = 345 \text{ K}$
Manipuler l'animation « Echanges Thermiques » dont le lien est sur scienceslycee.fr

TP

Suivi de la température d'un corps en fonction du temps

39. Capacité thermique

L'énergie interne d'un système (solide ou liquide) peut être modifiée par transfert thermique.

Capacité thermique

Lorsqu'un système incompressible n'étant le siège d'aucun changement d'état subit une modification de température ΔT , la modification de son énergie interne ΔU vaut :

$$\Delta U = Q = m * c * \Delta T$$

m : masse du système (kg)

c : *capacité thermique massique* du système incompressible ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

$\Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{initial}}$: variation de température du système (K)

	Eau liquide	Eau solide	Fer solide
Capacité thermique massique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	$4,19 * 10^3$	$2,06 * 10^3$	$4,44 * 10^2$

Remarque :

On définit également la *capacité thermique* C d'un système de masse m par :

$$C = m * c$$

Unités : J.K^{-1}

Contrairement à c , C dépend de la masse du système.

Exercice 1 : Un bloc de Fer solide de 150,0 g à la température de 70,0°C est plongé dans 100,0 mL d'eau liquide à 20,0°C. En supposant qu'il n'y a pas de changement d'état de l'eau et que les seuls échanges thermiques se font entre le Fer et l'eau, déterminer la température finale de l'eau et du Fer.

Exercice 2 : Tracer sur Excel l'allure de cette courbe
On prendra : $a = 2,5 \text{ s}^{-1}$, $T_0 = 293 \text{ K}$ et $T_E = 345 \text{ K}$
Manipuler l'animation « Echanges Thermiques » dont le lien est sur scienceslycee.fr

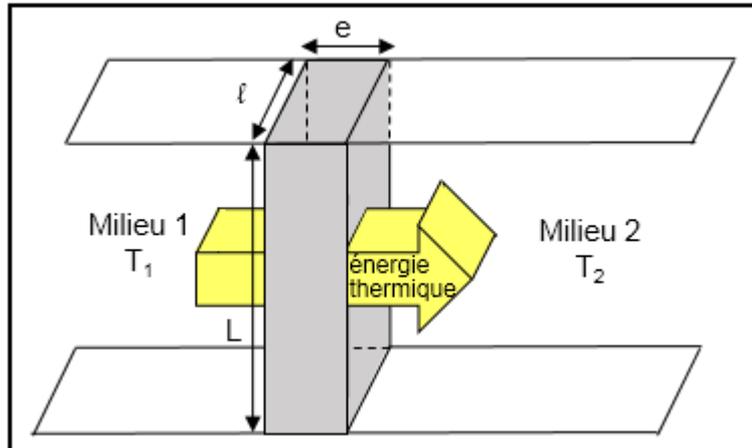
Exercice 3 : Annale BAC : 2022, Polynésie, SI, Jour 2, Exercice 2
2015, Pondichéry, Exercice 2

40. Flux thermique à travers une paroi plane

Soient deux milieux de température T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$) séparés par une paroi plane de surface S ($L \times \ell$) et d'épaisseur e .

Propriété : L'énergie thermique se transfère toujours spontanément du milieu le plus chaud (milieu 1) vers le milieu le plus froid (un tel transfert est dit irréversible)

L'énergie transmise du milieu 1 au milieu 2 pendant une durée Δt s'écrit :



$$E = \Phi \cdot \Delta t$$

Où Φ est le *flux thermique* (en W),
 E l'énergie transmise (en J),
 Δt la durée du transfert (en s).

Φ dépend de la différence de température $\Delta T = (T_1 - T_2)$ entre les 2 milieux:

$$\Phi = \Delta T \cdot 1/R$$

Où R est la *résistance thermique* de la paroi ($K \cdot W^{-1}$).

Enfin, R dépend du matériau de la paroi, ainsi que de sa géométrie :

$$R = e / (S \cdot \lambda)$$

Où λ est conductivité thermique du matériau de la paroi ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)

	Bois (pin)	Laine de verre	Béton	Verre
Conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	0,36	0,04	0,92	1,2

Bilan : $E = S \cdot \lambda \cdot \Delta T \cdot \Delta t / e$

Exercices 1 : 1°/ Une pièce (largeur = 3,5 m ; longueur = 6,0m ; hauteur = 2,8 m) possède des murs en béton d'épaisseur $e = 40$ cm. En supposant qu'aucune énergie thermique n'est transférée par le sol ni par le plafond, calculer l'énergie qu'il faut apporter à cette pièce pour la maintenir à une température de $20^\circ C$ (on supposera que la température extérieure à la pièce est constant et vaut $5^\circ C$) pendant 1h.

2°/ Si les parois étaient faites en bois de pin, quelle serait l'épaisseur qui permettrait d'avoir la même performance énergétique que la pièce aux parois en béton?

3°/ Déterminer la formule permettant de calculer la résistance équivalente :
 Lorsque deux parois différentes sont mises l'une derrière l'autre
 Lorsque deux parois différentes sont mises

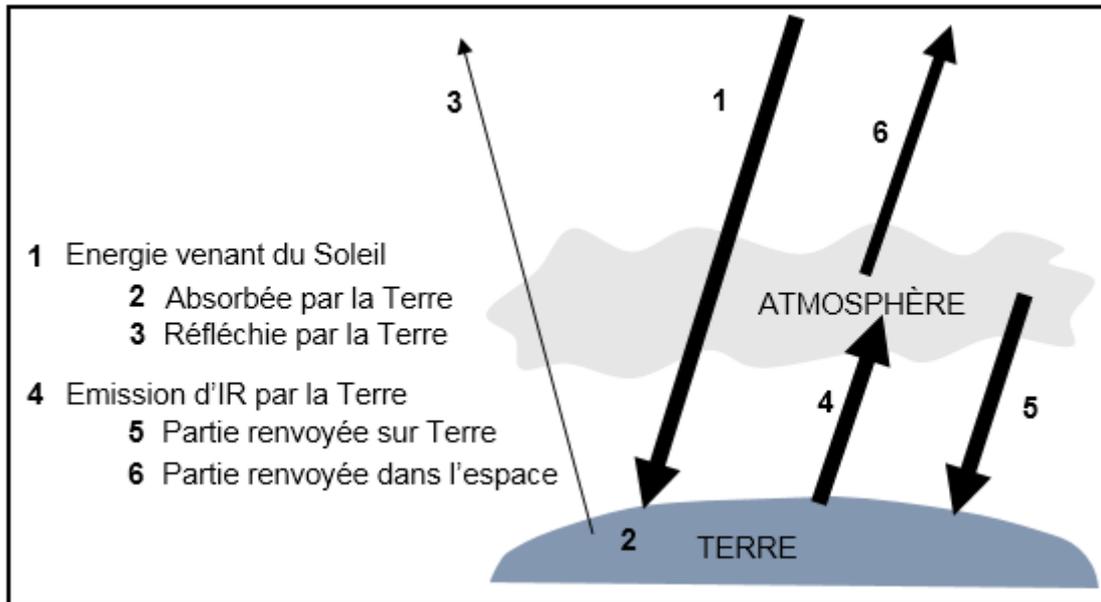
l'une à côté de l'autre.

Exercices 2 : Annale BAC : 2021, Métropole, Septembre, SI, Exercice B

Conséquences :

Les ondes électromagnétiques provenant du Soleil sont, compte tenu de sa température de surface (environ 6000 K), principalement des ondes visibles et UV. Elles sont peu absorbées par l'atmosphère.

Une partie des ondes IR émises par la Terre sont absorbées par ces gaz atmosphériques, puis réémis vers la Terre. Ce phénomène, appelé effet de serre contribue à augmenter la température moyenne de la Terre.



44. Bilan thermique

Exercice 1 : Faire le bilan énergétique de ce que la Terre émet et reçoit.

En faisant l'hypothèse que toute l'énergie émise par la Terre se fait sous forme d'IR, et que 37% de cette énergie est renvoyée sur Terre par l'effet de serre, déterminer la température d'équilibre de la Terre.

Montrer qu'en prenant ainsi en compte le rôle de l'atmosphère, la quantité d'énergie absorbée par la Terre est supérieure de 60% à celle à laquelle aboutit une modélisation qui ne tiendrait pas compte de l'effet de serre (i.e. celle de l'exercice du pont 43).

Exercice 2 : Décrire l'effet d'une variation de l'albédo ou de la quantité de gaz à effet de serre sur la température moyenne terrestre.

5. Lumière et images

VU en PREMIERE : Lentilles convergentes, image réelle et image virtuelle, formule de conjugaison, grandissement.

Onde électromagnétique, photon, niveaux d'énergie, absorption et émission de photons, spectres.

Lumière et couleur.

5.1. Rappels optique

45. Lentille mince convergente

Caractéristiques d'une lentille mince convergente

Centre optique O : Les rayons y passant ne sont pas déviés.

Axe optique Δ : L'axe qui passe par O et est perpendiculaire au plan de la lentille.
Cet axe est orienté, en général vers la droite (cf. schéma)

Foyer objet F : Sur Δ , les rayons qui en sont issus ressortent parallèles à Δ .

Plan focal image : Plan perpendiculaire à Δ passant par F'.

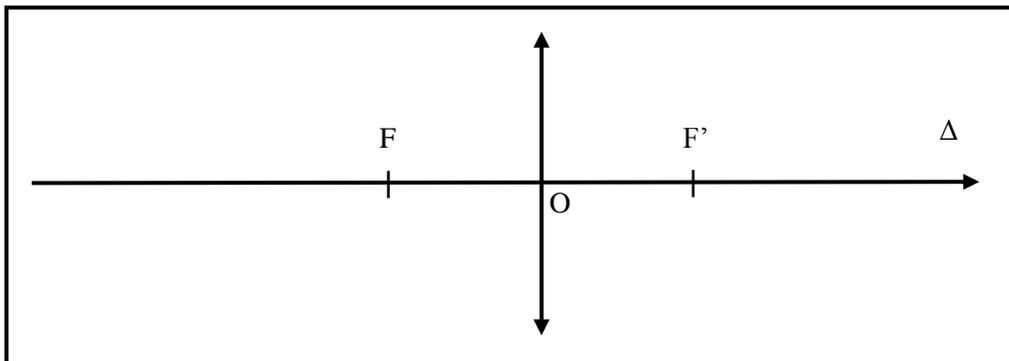
Des rayons parallèles entre eux convergent en un point situé sur le plan focal image.

Foyer image F' : Les rayons parallèles à Δ y convergent.

F et F' sont symétriques par rapport à O.

Distance focale : $f = OF' > 0$ (unités : m)

Vergence : $c = 1/f$ (unités : m^{-1} appelé aussi « dioptrie » noté δ)



Propriété :

On considère un objet plan AB perpendiculaire à Δ .

A est le point d'intersection entre l'objet et Δ .

Quelle que soit la position de l'objet, on a $1/OA' - 1/OA = 1/f$

Exercice : Un objet plan de hauteur $AB = 4,0$ cm est placé à gauche de F à une distance $OA = -10$ cm. La distance focale de la lentille vaut 3,0 cm. Le point A appartient à Δ .

1°/ Construire sur un schéma (à l'échelle) la position de l'image A'B' de cet objet par la lentille (on fera apparaître le tracé des rayons).

Mesurer OA' et A'B' (valeurs algébriques : A'B' est positif si l'image est orientée vers le haut, sinon, A'B' est négatif). Calculer le grandissement $A'B'/AB$

2°/ Utiliser la formule de conjugaison pour déterminer la valeur théorique de OA' ainsi que celle du grandissement.

Comparer les valeurs théoriques et celles obtenues grâce au schéma.

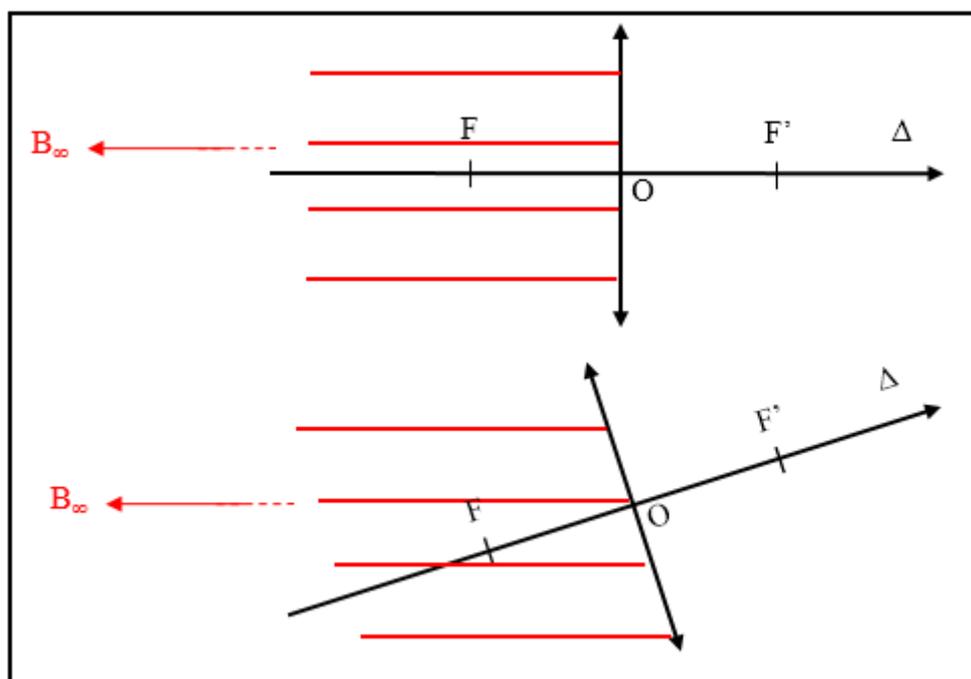
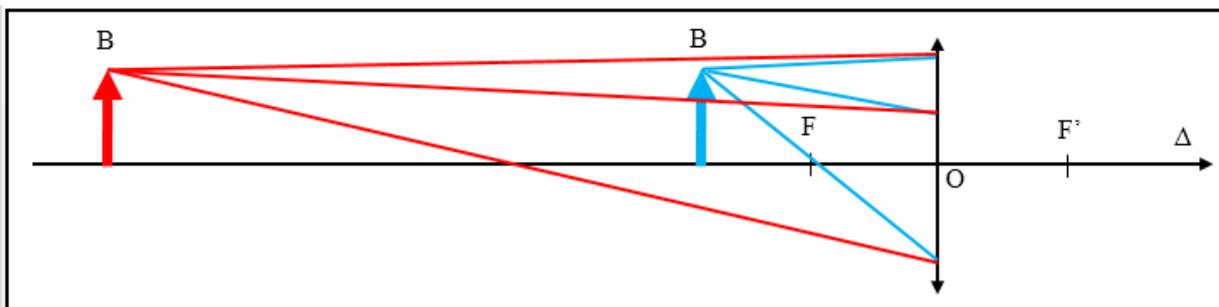
Propriété : L'image d'un objet placé à gauche du foyer objet F d'une lentille mince convergente est, réelle, à droite de F' , et inversée. L'image d'un objet placé entre F et O d'une lentille mince convergente est virtuelle, située à gauche de F , droite.

Images formées par une lentille mince convergente

Regarder la vidéo « LENTILLES CONVERGENTES » sur le site scienceslycee.fr.

46. « Objet à l'infini »

Vocabulaire : Lorsqu'un objet est situé suffisamment loin d'un système optique (œil, lentille, lunette astronomique, etc...) on dit qu'il est situé « à l'infini ». Cela veut dire qu'on considère que les rayons issus d'un point situé « à l'infini » arrivent parallèles entre eux sur le système optique.



On voit sur le schéma ci-dessus que plus l'objet est éloigné du système optique (ici, une simple lentille mince convergente), plus les rayons issus du point B qui atteignent le système optique ont des directions proches. Lorsque l'objet est suffisamment éloigné, on fait l'approximation que tous les rayons issus d'un seul point sont parallèles entre eux.

Sur le schéma ci-contre, on voit que :

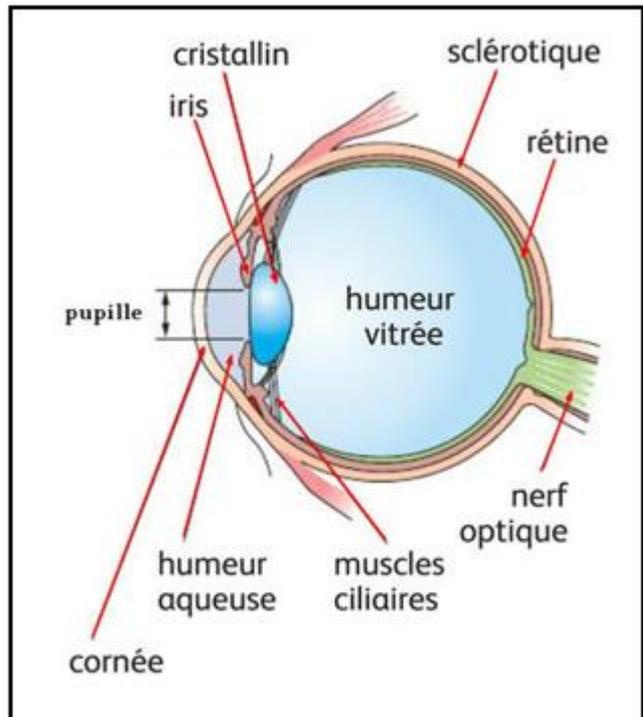
Si le point B est au voisinage de l'axe optique Δ , ces rayons sont parallèles à Δ .

Si le point B est plus loin de l'axe optique, ces rayons forment un angle avec Δ .

47. La vision

Remarques : L'œil est l'outil qui nous permet de voir, c'est-à-dire de former des images à partir des objets lumineux réels. En classe de seconde, nous avons vu le fonctionnement de l'œil. Il est constitué de deux lentilles minces convergentes (Iris et cristallin) et forme les images sur la rétine située au fond de l'œil. Le nerf optique se charge ensuite d'envoyer au cerveau les informations collectées sur la rétine.

L'œil « normal », on dit aussi emmétrope, n'a pas besoin de fournir d'effort pour former sur sa rétine des images d'objets situés loin de lui (c'est-à-dire « à l'infini »). Lorsque les objets se rapprochent, l'œil contracte automatiquement le cristallin afin d'augmenter sa vergence, et permet ainsi aux images de continuer à se former sur la rétine. Cette contraction demande un effort qui a tendance à fatiguer les yeux sur le long terme et qu'il est donc plus confortable de ne pas avoir à fournir.



5.2. Lunette astronomique afocale

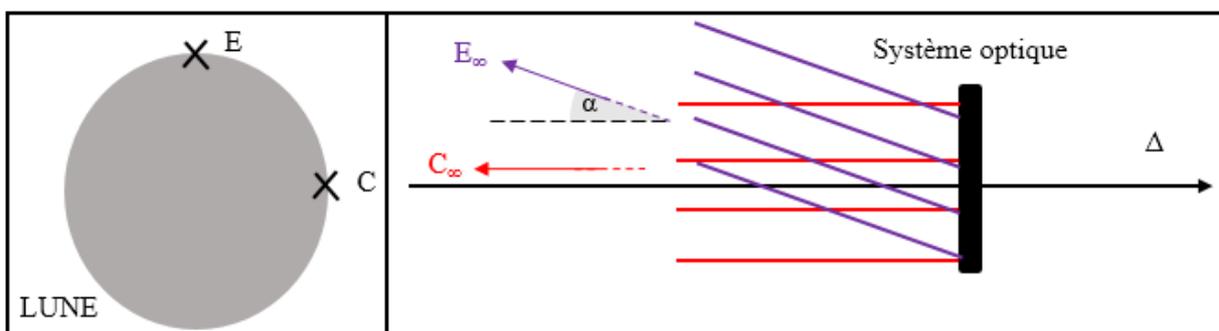
48. Objets célestes

Remarque : Les corps célestes (planètes, satellites, astéroïdes, comètes, étoiles, etc...) sont situés très loin de la Terre. D'un point de vue optique, on peut considérer qu'ils sont situés « à l'infini ».

Pointons un système optique (un œil, une lentille, etc...) en direction de la Lune. La zone centrale de la Lune (point C) envoie des rayons parallèles entre eux (la Lune est située « à l'infini »), dans la direction de l'axe optique.

En revanche, la Lune est tellement grande qu'une zone située au bord de sa partie visible (point E) envoie des rayons parallèles entre eux (la Lune est située « à l'infini »), dans une direction qui n'est pas celle de l'axe optique mais qui fait un angle α avec lui.

L'angle total sous lequel elle est vue s'appelle le diamètre apparent de la Lune (mesuré en degré, minutes ou seconde d'angle). Dans l'exemple ci-dessus, le diamètre apparent vaut 2α .



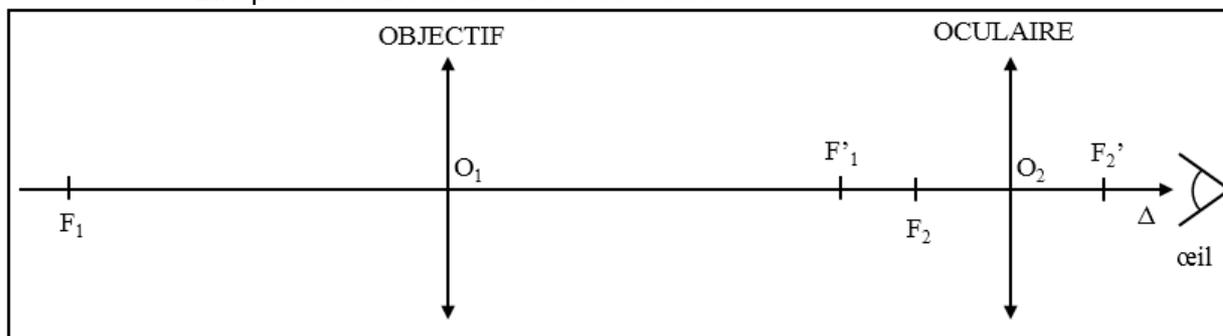
Lorsqu'on pointe une lunette astronomique vers la Lune, on souhaite que l'image formée soit :
Agrandie.
Formée devant soi.
Située à l'infini (pour reposer les yeux).

49. Schéma

Une lunette astronomique est constituée de deux lentilles minces convergentes qui partagent le même axe optique Δ :

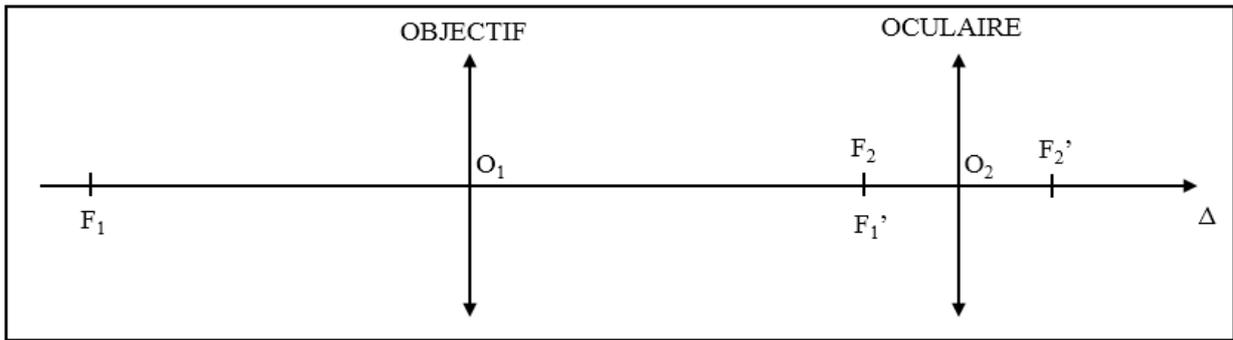
La lentille que l'on pointe vers l'objet céleste observé s'appelle l'objectif.
Elle possède une grande distance focale.

La lentille à travers laquelle on regarde s'appelle l'oculaire.
Elle possède une courte distance focale.



Définition : Un système optique est dit afocal si plusieurs rayons parallèles incidents ressortent également parallèles du système.

Propriété : la lunette astronomique est afocale lorsque F_2 et F_1' sont confondus.



Exercice :

1°/ Montrer par un schéma que deux rayons parallèles à Δ incidents sur l'objectif d'une lunette astronomique afocale, ressortent de l'oculaire parallèles à Δ .

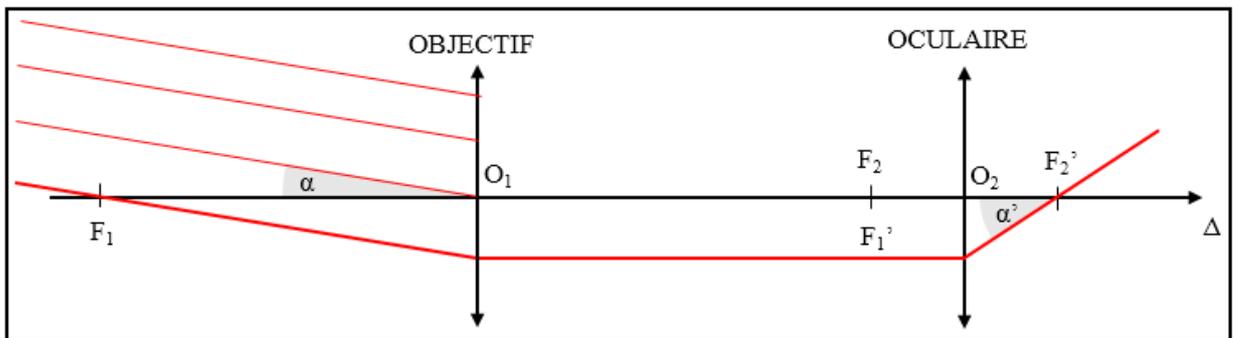
2°/ Montrer par un schéma que deux rayons parallèles entre eux formant un angle α non nul avec Δ incidents sur l'objectif d'une lunette astronomique afocale, ressortent de l'oculaire parallèles entre eux formant un angle α' avec Δ .

La lunette est-elle bien afocale ?

Comparer α et α' .

50. Grandissement

Pointons la lunette astronomique afocale vers la Lune et étudions le trajet des rayons issus d'un point situé au bord de sa partie visible (point E). Pour plus de clarté, on représente sur le schéma ci-dessous le trajet complet d'un rayon uniquement pour celui qui passe par F_1 .



Définition : On appelle grandissement de la lunette astronomique afocale la grandeur $G = \alpha'/\alpha$.

Propriété : Une lunette astronomique afocale dont f_1 est la distance focale de l'objectif et f_2 la distance focale de l'oculaire a pour grandissement $G = f_1/f_2$.

Exercice 1 :

1°/ Justifier le trajet suivi par le rayon sur le schéma ci-dessus.

2°/ Démontrer la formule du grandissement de la lunette astronomique afocale.

3°/ Déterminer la valeur numérique du grandissement d'une lunette astronomique afocale dont les caractéristiques sont les suivantes :

Vergence de l'oculaire : $c_2 = 4,0 \text{ δ}$

Vergence de l'objectif : $c_1 = 0,80 \text{ δ}$

Exercices du manuel : 17, 22, 24, 29, 39, 42 p 450

Annale de BAC : Labolycée (par exemple : 2023 Métropole Jour 1 Exercice 1 : Q1 à Q9)

5.3. Flux de photons

51. L'effet photoélectrique : expérience et observations

Dispositif expérimental

Une cathode (C), appelée parfois « photocathode », et une anode (A) sont reliées à un générateur de tension électrique qui applique une tension U_{AC} entre les deux électrodes. Ces deux électrodes sont plongées dans le vide. L'expérimentateur peut choisir et modifier la tension U_{AC} .

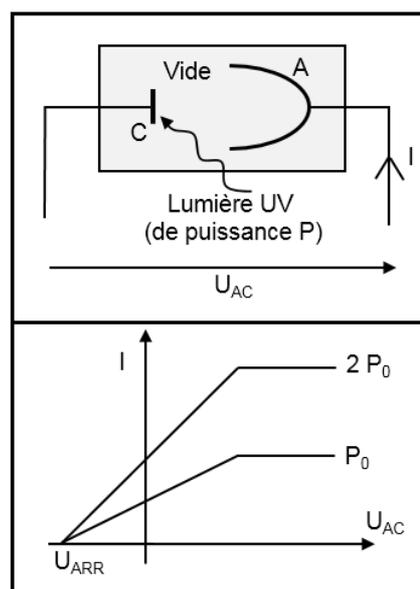
L'expérimentateur peut envoyer de la lumière (souvent UV ou visible) sur la cathode (C) et choisir précisément la fréquence de ces ondes. L'expérimentateur peut également choisir et modifier la valeur de puissance P du signal lumineux envoyé sur C.

Expérience 1

La fréquence de la lumière est fixée pour toute l'expérience. P peut être modifiée ainsi que U_{AC} .

Observations :

- 1- Lorsque U_{AC} est supérieure à une certaine valeur U_{ARR} (appelé « potentiel d'arrêt »), on constate qu'un courant électrique (d'intensité I) circule à travers le circuit électrique.
- 2- Lorsque U_{AC} est inférieure à U_{ARR} , aucun courant électrique ne circule plus, quelle que soit la valeur de P .
- 3- Lorsque U_{AC} augmente, I augmente également.
- 4- Au-delà d'une certaine valeur de U_{AC} , la valeur de I plafonne (« sature ») à une valeur notée I_{MAX} .
- 5- I_{MAX} est proportionnelle à P .

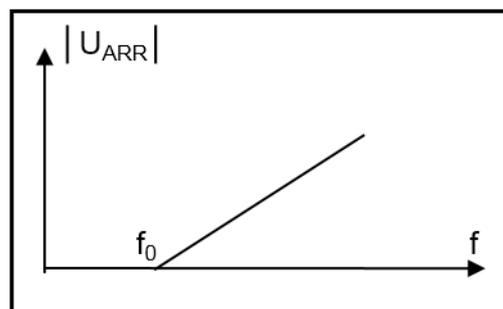


Expérience 2

La fréquence f de la lumière envoyée peut désormais être modifiée ainsi que P et U_{AC} .

Observations :

- 1- U_{ARR} dépend de la f .
- 2- Plus f est grande, plus U_{ARR} est grand.
- 3- En dessous d'une certaine fréquence (appelée fréquence de seuil) f_0 , aucun courant électrique ne circule, quelle que soit la valeur de P .



Interprétation : L'apparition d'un courant électrique signifie que des électrons circulent dans le circuit. L'énergie nécessaire à leur mise en mouvement provient nécessairement de la lumière.

Remarques :

- 1- Quelle que soit la valeur de P , aucun électron ne circule ($I = 0$) si $f < f_0$.
- 2- Lorsque les conditions sont telles que le courant électrique circule, il apparaît dès que C est éclairée par la lumière, quelles que soient les valeurs de P et de f .

Ces deux observations sont en contradiction avec la description ondulatoire de la lumière. Si P est très forte, l'énergie reçue par C est très grande et devrait suffire à lui arracher des électrons (remarque 1). Et si P est très faible, alors il faut un certain temps pour que suffisamment d'énergie s'accumule en C pour lui arracher des électrons (remarque 2).

52. L'effet photoélectrique : interprétation

Postulat d'Einstein :

- 1- L'énergie transportée par une onde EM de fréquence f est constituée d'un nombre entier de petites quantités d'énergie (appelées photons) de valeur $E = h * f$.
- 2- UN (et un seul) photon transfère son énergie à UN (et un seul) électron à la fois.

La lumière est constituée de PARTICULES de lumière appelées PHOTONS. Un PHOTON n'a pas de masse. Il se propage à la vitesse de la lumière. Son énergie vaut $E = h * f$.

Définition : $W_0 = h * f_0$ W_0 est appelé « travail d'extraction ».
Où f_0 est la fréquence de seuil.

Remarques générales sur les expériences

- a) C est un matériau conducteur. Il contient des électrons dits libres, c'est-à-dire qu'ils sont susceptibles de circuler si une impulsion suffisante (c'est-à-dire un apport suffisant d'énergie) leur est donnée, et produire ainsi un courant électrique (rappels de Seconde et de Première SPE).
- b) Sans apport d'énergie, les électrons restent sur C.
- c) Dans ces expériences, l'énergie est fournie aux électrons par la lumière. UN électron reçoit l'énergie d'UN photon.
- d) W_0 est l'énergie qu'il faut fournir à UN électron pour l'arracher au matériau dont C est constitué.
- e) $E = h * f$ est l'énergie contenue dans (et donc fournie par) UN photon.

Dispositif expérimental utilisé avec $U_{AC} = 0$ V

Si $E < W_0$, l'électron ne peut pas être arraché à C. Le photon d'énergie E n'est donc pas absorbé par l'électron, et aucun courant ne circule.

Si $E > W_0$:

UN électron est arraché à C lorsqu'il absorbe UN photon.

Il part alors de C (en direction de A) avec une énergie cinétique maximale (cf. exercice 20 p 473): $E_{c,MAX} = E - W_0$.

Puis il atteint A et circule alors dans le circuit. Plus $E_{c,MAX}$ est importante, plus l'intensité du courant électrique I est grande.

Dispositif expérimental utilisé avec $U_{AC} \neq 0$ V

Lorsque $U_{AC} > 0$, les électrons arrachés à C sont attirés par A. L'énergie cinétique maximale de l'électron arraché est alors augmentée d'une énergie appelée énergie potentielle électrique si bien que $E_{c,MAX} = E - W_0 + e * U_{AC}$.

Lorsque $U_{AC} < 0$, les électrons arrachés à C sont repoussés par A. L'énergie cinétique maximale de l'électron arraché est alors diminuée d'une énergie appelée énergie potentielle électrique si bien que $E_{c,MAX} = E - W_0 + e * U_{AC}$. Si U_{AC} est suffisamment négative, $E_{c,MAX}$ reste nul. Cela signifie qu'aucun électron n'est alors arraché. Cette valeur de U_{AC} est le potentiel d'arrêt U_{ARR} . Si $U_{AC} \leq U_{ARR}$, aucun électron n'est arraché. Aucun courant électrique ne circule plus.

Si $E_{c,MAX} = 0$ Alors $E - W_0 + e * U_{AC} = 0$

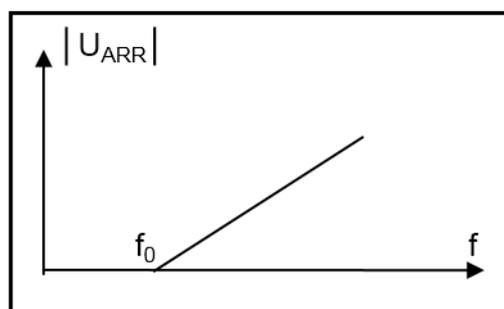
Et donc $U_{ARR} = (W_0 - h * f) / (e)$

D'où $|U_{ARR}| = (h * f - W_0) / (e)$.

La courbe suivante permet de déterminer graphiquement:

f_0 et donc W_0 car la courbe coupe l'axe des abscisses en f_0 . W_0 dépend du matériau ($W_{0, Fer} \neq W_{0, Cuivre}$).

h/e car la pente de cette courbe vaut h/e .



Exercice 1 : Le dispositif expérimental est utilisé avec une valeur $U_{AC} = 0 \text{ V}$.
 Lorsqu'une lumière UV (longueur d'onde dans le vide $\lambda = 253,7 \text{ nm}$) est envoyée sur une Cathode en potassium (K), l'énergie cinétique maximale des électrons arrachés vaut $3,14 \text{ eV}$.

Lorsqu'une lumière visible (longueur d'onde dans le vide $\lambda = 589,0 \text{ nm}$) est envoyée sur une Cathode en potassium (K), l'énergie cinétique des électrons arrachés vaut $0,36 \text{ eV}$.

- 1°/ Utiliser les données ci-dessus pour déterminer la valeur de la constante de Planck h .
- 2°/ En déduire la valeur du travail d'extraction du potassium.

Données : $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Exercice 2 : Des lumières de diverses fréquences sont envoyées sur une cathode C. Le potentiel d'arrêt est mesuré pour chaque fréquence.

f (10^{14} Hz)	5.09	5.20	5.49	6.10	6.88	7.41
$ U_{ARR} \text{ (V)}$	0.20	0.25	0.37	0.62	0.94	1.16

- 1°/ Tracer $|U_{ARR}|$ en fonction de f.
- 2°/ En déduire la valeur de h et de W_0 .
- 3°/ Peut-on observer un photocourant lorsque la radiation envoyée a une longueur d'onde $\lambda = 680 \text{ nm}$?

Données : $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

53. Interaction photon/matière : applications

La modélisation de la lumière par un flux de photon permet d'expliquer l'interaction lumière-matière, c'est-à-dire la manière dont la matière absorbe ou émet de la lumière (cf. Cours de Première SPE). Voici pêle-mêle quelques applications de cet effet :

Cellule photovoltaïque : appareil qui transforme l'énergie lumineuse provenant du Soleil en énergie électrique. Son rendement est défini par :

$$\eta = P_{\text{électrique}}/P_{\text{lumineuse}}$$

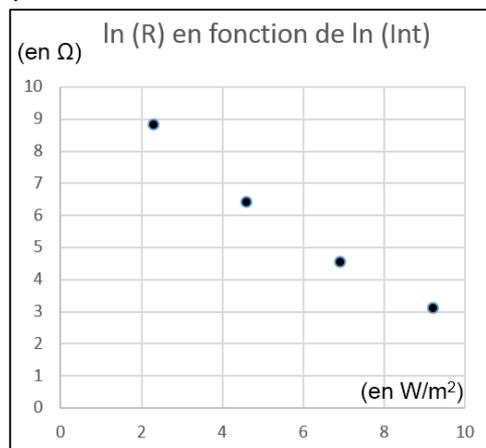
Cellule photoélectrique : capteur dont une propriété varie avec l'intensité lumineuse qu'il reçoit.

Exemple : La courbe ci-contre représente la variation de la résistance R d'un photorésistor en fonction de l'intensité lumineuse Int qu'il reçoit. On constate que R dépend de Int.

DEL (Diode ElectroLuminescente).

Spectromètres UV-Visible, IR, etc...

Exercices (Manuel scolaire) : 15, 20, 22, 26 p 472



6. Système électrique

VU en PREMIERE : Tension électrique U , courant électrique I , Puissance consommée ou produite $P = U \cdot I$, générateur et récepteur, caractéristique d'un dipôle, transfert d'énergie dans un circuit électrique, schéma d'une chaîne énergétique.

6.1. Rappels

54. Tension électrique

Plongée dans un champ électrique E , une charge électrique q est soumise à une force F .

Définitions : Lorsque cette charge q se déplace d'un point A à un point B, la force F effectue un travail W . On appelle *différence de potentiel électrique* ΔV entre les points A et B la quantité $\Delta V = W/q$.

Dans un circuit électrique, la différence de potentiel électrique entre les points A et B s'appelle *tension électrique* et se note U_{AB}

55. Courant électrique

Le courant électrique I mesure la circulation de charge électrique à travers le circuit. Les porteurs de charge sont les entités chargées électriquement qui, en se déplaçant le long du circuit, créent le courant électrique :

Dans un fil électrique, les porteurs de charge sont les électrons.

Dans une solution aqueuse, les porteurs de charge sont les ions.

Définition : L'intensité du courant électrique $I(t)$ dans un circuit électrique est le débit de charge électrique $q(t)$ à travers une section du fil :

$$I(t) = dq/dt(t) \quad I \text{ (en A)} \quad q \text{ (en C)} \quad t \text{ (en s)}$$

Définition : Un courant est dit « continu » lorsqu'il ne varie pas dans le temps. On dit alors que le circuit électrique fonctionne en régime stationnaire ou permanent.

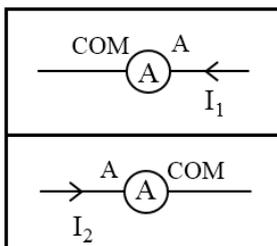
Un courant électrique est dit « variable » s'il varie au cours du temps. On dit alors que le circuit électrique fonctionne en régime variable.

56. Signes de la tension électrique et de l'intensité du courant électrique.

Dans un circuit électrique, la tension électrique que l'on mesure aux bornes d'un dipôle peut être positive ou négative. Cela dépend du sens de branchement des deux bornes V et COM du voltmètre.

$$\text{Ici, } U_1 = -U_2.$$

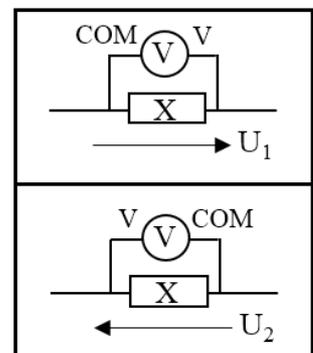
Par conséquent si $U_1 > 0$ alors $U_2 < 0$, mais si $U_1 < 0$ alors $U_2 > 0$



De même l'intensité du courant électrique qui circule à travers le circuit peut être positive ou négative. Cela dépend du sens de branchement des deux bornes A et COM de l'ampèremètre.

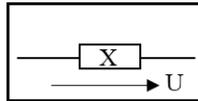
$$\text{Ici, } I_1 = -I_2.$$

Par conséquent si $I_1 > 0$ alors $I_2 < 0$, mais si $I_1 < 0$ alors $I_2 > 0$.

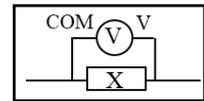


Les notations relatives aux flèches du courant électrique et des tensions électriques qu'on trouve sur un schéma de circuit électrique indiquent donc le sens du branchement des appareils de mesure :

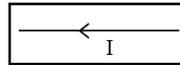
Pour la tension :



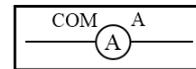
indique le branchement



Pour l'intensité :



indique le branchement

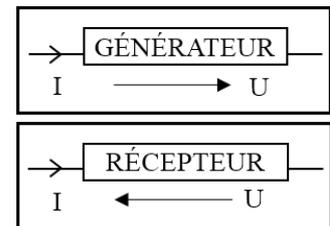


57. Convention récepteur et convention générateur

Définition : Dans un circuit électrique, on appelle générateur un dipôle qui fournit de l'énergie électrique et un récepteur, un dipôle qui la consomme (et la transforme en une autre forme d'énergie).

Propriété : Lorsque la flèche du courant électrique I traversant un générateur et la flèche de la tension U aux bornes de ce générateur ont même sens, U et I ont le même signe.

Lorsque la flèche du courant électrique I traversant un récepteur et la flèche de la tension U aux bornes de ce récepteur sont de sens opposé, U et I ont le même signe.



6.2. Le condensateur

58. Accumulation de charges électriques

La matière est électriquement neutre. Cependant, nous avons vu en première diverses situations dans lesquelles des accumulations de charges pouvaient se produire :

Un bâton en ébonite frotté par une peau de chat se charge négativement. Lors du frottement, des électrons sont transférés de la peau de chat vers le bâton. Le bâton est donc légèrement chargé négativement.

Répulsion de deux plaques métalliques chargées négativement (électroscope).

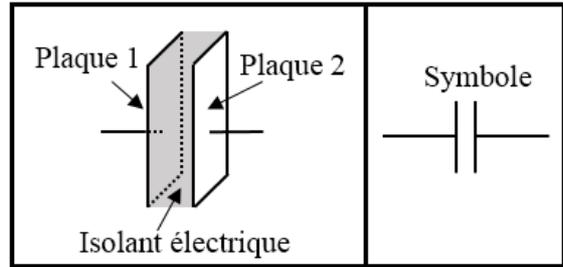
Phénomènes dits « d'électricité statique ».

Nuages avant la foudre.

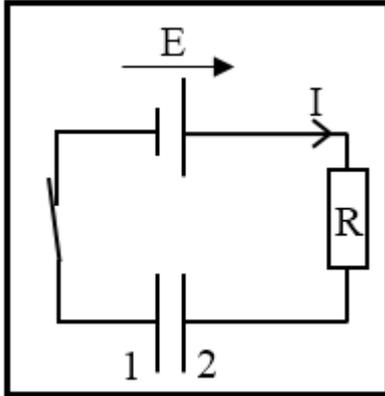
Etc...

59. Le condensateur plan

Un condensateur plan est constitué de deux plaques conductrices (souvent métalliques) parallèles au milieu desquelles se trouve un isolant électrique.



On associe en série une source idéale de tension de fem E , un condensateur plan, un



résistor et un

interrupteur. Lorsqu'on ferme le circuit, un courant électrique se met à circuler de la borne positive vers la borne négative de la pile car les électrons se déplacent dans le sens opposé.

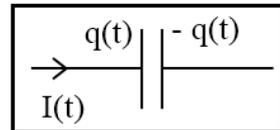
L'isolant du condensateur plan empêche le passage des électrons d'une plaque à l'autre. Ainsi, une certaine quantité d'électrons s'accumule sur la plaque 1 qui se charge négativement et symétriquement la plaque 2 perd la même quantité d'électrons et se charge positivement. Au bout d'un certain temps, faute de pouvoir passer à travers l'isolant, les électrons cessent de circuler. Le condensateur est alors « chargé » et le courant électrique est nul.

60. Capacité du condensateur plan

A mesure que les charges électriques s'accumulent aux deux plaques, un champ électrique se crée entre les deux plaques. Par conséquent, une tension électrique U_c apparaît aux bornes du condensateur.

Propriété et définition :

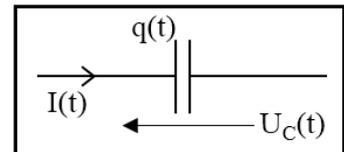
Dans un schéma, la charge électrique de la plaque du condensateur vers laquelle arrive la flèche de l'intensité du courant $I(t)$ est notée $q(t)$. La charge de l'autre plaque vaut donc $-q(t)$.



La charge électrique qui s'accumule aux bornes du condensateur et la tension électrique aux bornes du condensateur sont proportionnelles.

En convention récepteur, $U_c(t) = q(t)/C$

C est une grandeur positive appelée *capacité* du condensateur. Elle est indépendante de la tension appliquée, et ne dépend que des caractéristiques du condensateur. Son unité est le Farad noté F .



Exercice : Utiliser l'ensemble des formules que vous connaissez impliquant les grandeurs U , I , q , et C , etc... pour déterminer l'expression de l'unité :

F en fonction des unités C et V .

A en fonction des unités C et s .

V en fonction J et C , puis en fonction de kg , m , s et C .

Ω en fonction de V et A puis en fonction de kg , m , s , et C .

Remarques :

Dans le circuit précédent, lorsque le condensateur est « chargé » le courant électrique est nul. D'après la loi des mailles, la tension électrique aux bornes du condensateur U_C vaut E . On a alors :

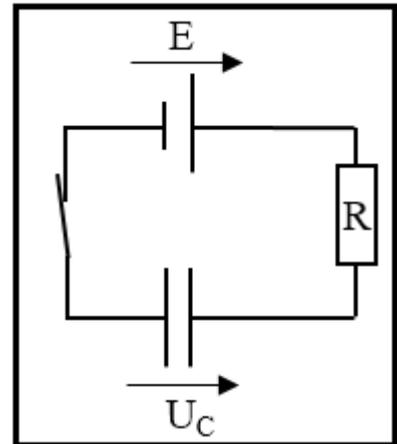
$$q_{\text{CHARGÉ}} = C * E$$

Une fois chargé, le condensateur peut être retiré du circuit et stocké. Cela permet de stocker une certaine quantité d'énergie électrique qui peut être mobilisée quand cela est nécessaire.

Plus la fem de la pile est élevée, plus la charge stockée est grande.

La formule précédente s'écrit aussi : $C = q_{\text{CHARGÉ}}/E$

La capacité C d'un condensateur correspond à la quantité charge qu'il peut stocker pour chaque Volt qui lui est appliqué.



Ordres de grandeurs :

Condensateurs utilisés lycée : μF à mF

Condensateurs dans une batterie de voiture : 10^2 F

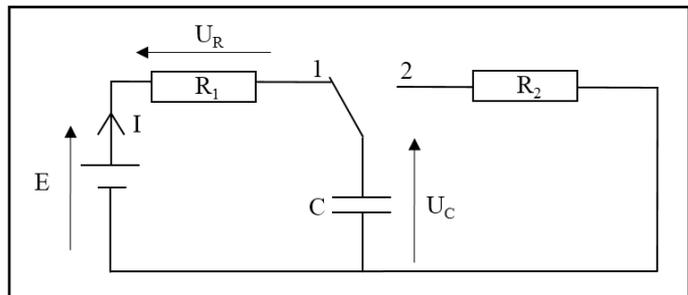
Propriétés géométriques : Plus la surface A des plaques est grande et plus la distance d séparant les plaques est petite, plus la capacité C du condensateur est élevée.

TP

61. Etude du circuit RC

Etudions à présent le circuit suivant. Le condensateur a une capacité C , les deux résistors des résistances R_1 et R_2 et le générateur est idéal de fem E .

Initialement, le condensateur est déchargé ($q_{\text{CHARGÉ}} = 0$) et le commutateur est en position 2. A $t = 0$ s, on bascule le commutateur en position 1. Un courant $I(t)$ se met alors à circuler dans la partie 1 du circuit.



Loi des mailles :

$$E = U_R(t) + U_C(t) \quad (1)$$

Tension aux bornes de du résistor 1 :

$$U_R(t) = R_1 * I(t) \quad (2)$$

Tension aux bornes du condensateur :

$$U_C(t) = q(t) / C \quad (3)$$

Relation entre $I(t)$ et $q(t)$:

$$I(t) = dq/dt(t) \quad (4)$$

D'après (1), (2) et (3) :

$$E = R_1 * I(t) + q(t) / C$$

En utilisant (4):

$$E = R_1 * dq/dt(t) + q(t) / C$$

Ce qui se réécrit :

$$dq/dt(t) + q(t) / (R_1 C) = E/R_1 \quad (5)$$

(5) est une équation différentielle qui a exactement la même forme que celle étudiée en 4.2. Les solutions ont donc exactement la même forme :

$$q(t) = B * \exp(-t/(R_1 * C)) + C * E$$

La détermination de la constante B se fait grâce aux conditions initiales. A $t = 0$, le condensateur est déchargé, ce qui signifie que $q(0) = 0$. On a donc :

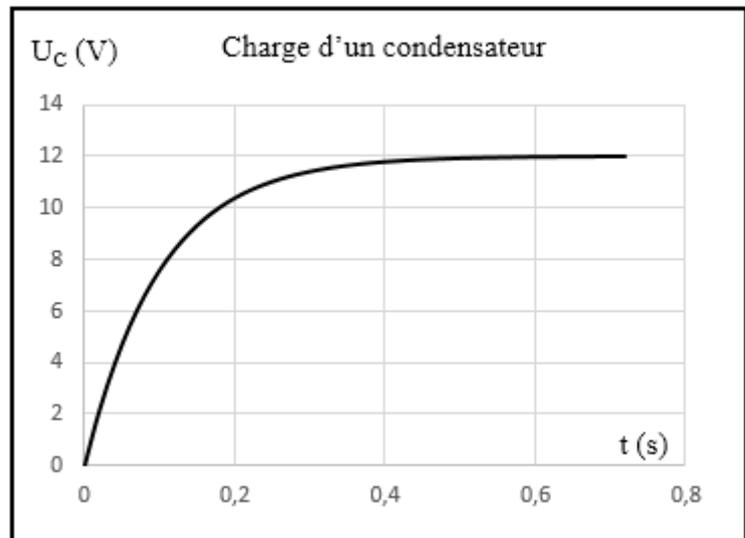
$$0 = B + C * E \text{ d'où } B = - C * E$$

Bilan:

$$q(t) = C * E * [1 - \exp(-t/(R_1 * C))]$$

$$U_C = E * [1 - \exp(-t/(R_1 * C))]$$

On appelle $\tau = R_1 * C$ le temps caractéristique du circuit.



Remarque: Le temps caractéristique peut être déterminé graphiquement à l'aide de la courbe $U_C(t)$ (ou de $q(t)$, ou encore de $I(t)$, etc...).

Exercice :

- 1°/ Montrer que lors de la charge d'un condensateur à $t = \tau$, $U_C(\tau) = 0,63 * E$.
Utiliser ce résultat pour déterminer τ à l'aide du graphe précédent.
- 2°/ Montrer que lors de la charge d'un condensateur, la pente de la tangente à l'origine à la courbe représentant $U_C(t)$ a pour coefficient E/τ .
Utiliser ce résultat pour déterminer τ à l'aide du graphe précédent.
- 3°/ On mesure les valeurs suivantes lors de la charge d'un condensateur

t (μs)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28
U (V)	0	0,68	2,27	3,17	3,86	4,45	4,86	5,31	5,58	5,88	6,01	6,21	6,39	6,51	6,61
t (μs)	30	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58
U (V)	6,65	6,72	6,73	6,81	6,83	6,86	6,89	6,91	6,92	6,94	6,95	6,96	6,96	6,97	6,98

Tracer cette courbe sur Excel

Linéariser le graphique. En déduire la valeur de τ .

Exercice 2 : On considère le circuit présenté en début de point 61. Le commutateur est en position 1. Le condensateur est chargé. On bascule le commutateur en position 2.

- 1°/ Reproduire le circuit électrique en indiquant les flèches de tension et celle du courant électrique.
- 2°/ Calculer la nouvelle valeur de τ .
- 3°/ Etablir l'équation différentielle de ce circuit en $U_C(t)$.
- 4°/ Résoudre cette équation différentielle.
- 5°/ Montrer que lors de la décharge, à $t = \tau$, $U_C(\tau) = 0,37 * E$.
- 6°/ Tracer l'allure de la courbe représentative de $U_C(t)$ et utiliser deux méthodes pour déterminer la valeur de τ .

Données : $E = 12 \text{ V}$ $R_1 = 2,0 * 10^3 \text{ } \Omega$ $R_2 = 1,0 * 10^4 \text{ } \Omega$ $C = 100 \text{ } \mu\text{F}$

Remarque : On considère que la charge ou la décharge d'un condensateur sont terminées au-delà de $t = 5\tau$.

TP

Charge et décharge d'un condensateur

62. Capteurs capacitifs

Ecran tactile : Lorsque l'extrémité du doigt touche un écran tactile, il capte quelques électrons de la surface du téléphone. Cette modification est détectée grâce à plusieurs capteurs capacitifs (qui fonctionnent à l'aide de circuits comportant des condensateurs) ce qui permet de localiser précisément le lieu du transfert.

Remarque : Nous avons vu que la capacité d'un condensateur dépend de la géométrie du condensateur. On peut montrer qu'un condensateur plan dont les plaques ont une surface A et sont distantes de d a une capacité :

$$C = \varepsilon * A/d.$$

Où ε est une constante (constante diélectrique) qui dépend de la nature de l'isolant.

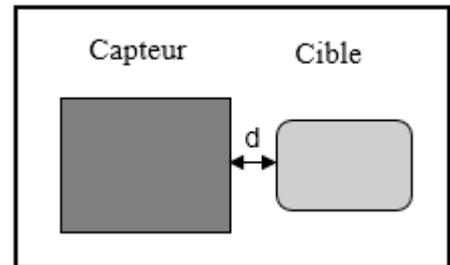
Exercice 1 : Déterminer l'unité de ε .

Application : Un capteur capacitif de déplacement est un dispositif électrique qui permet de déterminer de faibles distances d entre le capteur et un objet-cible. Un circuit électrique détermine la capacité C du condensateur dont :

La plaque 1 est à l'extrémité du capteur

La plaque 2 est la surface de la cible

L'isolant est le milieu séparant le capteur de la cible



Un circuit électrique (dont l'étude est hors programme) permet de déterminer la capacité du condensateur. Puis on déduit la distance recherchée en appliquant la formule $d = \varepsilon * A/C$.

Illustration : Accéléromètre
Capteur de pression

Exercice 2 : Chercher le principe de fonctionnement d'un accéléromètre à détection capacitive.

7. Évolution d'un système chimique

VU en PREMIERE : Tableau d'avancement, réactions rédox, énergie de liaison.

7.1. Équilibre chimique

63. Mise en évidence de la notion d'équilibre

On dispose d'une solution aqueuse de volume V contenant de l'acide acétique (CH_3COOH) à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On mesure son pH à l'aide d'un pH mètre :

$$\text{pH} = 3,4 \quad \text{ce qui signifie que: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,4} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Les ions H_3O^+ présents dans la solution proviennent de la réaction acide-base entre CH_3COOH et l'eau (H_2O), car l'eau possède des propriétés acide-base. Voici le bilan de cette réaction :

	CH_3COOH	+	H_2O	=	CH_3COO^-	+	H_3O^+
Etat initial	$C_0 V$		excès		0		0
Etat intermédiaire	$C_0 V - x$		excès		$0 + x$		$0 + x$

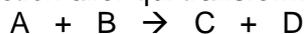
Exercice : Exprimer x_{max} en fonction de C_0 et V .
En déduire la valeur attendue de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ à l'état final.
Comparer cette valeur avec la valeur calculée à l'aide du pH. Conclure.

Propriété : Certaines réactions sont dites « équilibrées ». Les concentrations des réactifs et des produits cessent d'évoluer alors qu'aucun réactif n'a disparu. Dans l'état final, appelé « état d'équilibre » tous les réactifs et tous les produits sont donc présents.

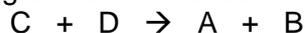
64. Equilibre dynamique

Une réaction chimique équilibrée ($A + B = C + D$) doit être considérée comme l'association de deux réactions opposées :

La *réaction aller* qui transforme les réactifs en produits :



Mais également la *réaction retour* qui retransforme les produits en réactifs :



Au début d'une réaction, il y a très peu de produits si bien que la réaction aller est largement prépondérante. Les concentrations des réactifs diminuent et celles des produits augmentent. Mais, à mesure que la quantité de produits augmente, la réaction retour ne peut plus être négligée. L'état d'équilibre est atteint lorsque la réaction retour se déroule au même rythme que la réaction aller.

Remarque : Les aspects microscopiques et les vitesses des réactions chimiques seront étudiées dans un chapitre ultérieur.

7.2. Evolution spontanée

65. Quotient de réaction

Soit une réaction $aA + bB = cC + dD$
A, B : les réactifs
C, D : les produits
a, b, c, d : les coefficients stœchiométriques

Définition : Le quotient de réaction est défini par :

$$Q_r = \frac{([C]/C^0)^c ([D]/C^0)^d}{([A]/C^0)^a ([B]/C^0)^b}$$

(C^0 : concentration standard de référence dont la valeur vaut exactement 1 mol.L^{-1})

Remarque : Si une espèce X est un solide ou le solvant, il faut remplacer $([X]/C^0)^x$ par 1 dans la formule.

Exercice : On dispose d'une solution aqueuse de volume V contenant de l'acide acétique (CH_3COOH) à la concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Une réaction se produit entre l'eau et l'acide acétique (cf. exercice précédent).

1°/ Déterminer la valeur de Q_r en début de réaction.

2°/ Utiliser les résultats de l'exercice précédent afin de calculer la valeur de l'avancement à l'état d'équilibre, x_{EQ} .

En déduire les concentrations des réactifs et des produits à l'état d'équilibre. En déduire la valeur de Q_r à l'état d'équilibre

66. Constante d'équilibre

Lorsque la réaction $aA + bB = cC + dD$ a atteint son état d'équilibre, les concentrations des réactifs et des produits cessent d'évoluer. On les note $[A]_{\text{EQ}}$, $[B]_{\text{EQ}}$, $[C]_{\text{EQ}}$, et $[D]_{\text{EQ}}$.

La valeur atteinte par Q_r se note K et s'appelle la *constante d'équilibre* de la réaction.

$$K = \frac{([C]_{\text{EQ}}/C^0)^c ([D]_{\text{EQ}}/C^0)^d}{([A]_{\text{EQ}}/C^0)^a ([B]_{\text{EQ}}/C^0)^b}$$

Propriétés : K est indépendante des concentrations initiales des réactifs et des produits.
K dépend de la température : elle est donc souvent notée $K(T)$.

Remarque : Une transformation chimique équilibrée étant l'association de deux réactions opposées, elle peut également s'écrire $cC + dD = aA + bB$

Dans ce cas : Le quotient de réaction devient $Q_r' = 1/Q_r$.

La constante d'équilibre vaut $K' = 1/K$.

Exercice 1 : Montrer que $Q_r' = 1/Q_r$ et $K' = 1/K$

Exercice du manuel : 43 p 151 (connaissance de la loi de Kohlrausch nécessaire : cf. 12.1)

67. Critère d'évolution spontanée

Considérons un système chimique siège de la transformation chimique équilibrée :
Représentée par l'équation : $aA + bB = cC + dD$
Dont la constante d'équilibre vaut K

Si $Q_r \neq K$, le système est hors de son état d'équilibre. La réaction chimique qui déroule alors est celle qui permet de modifier Q_r afin qu'il devienne égal à K :

Si $Q_r < K$ la réaction chimique se déroule dans son sens aller : $aA + bB = cC + dD$

Si $Q_r > K$ la réaction chimique se déroule dans son sens retour : $cC + dD = aA + bB$

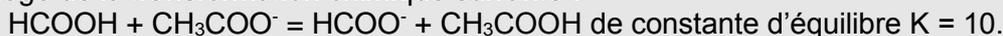
Exercice 1 : Reprendre l'exercice précédent (solution aqueuse d'acide acétique) et justifier le sens d'évolution suivi par le système chimique.

Exercice 2 : On prélève :

15,0 mL d'une solution aqueuse d'acide formique (HCOOH) de concentration
 $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

25,0 mL d'une solution aqueuse d'ion éthanoate (CH_3COO^-) de concentration
 $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

On verse ces deux solutions dans un même bécher. Le système chimique ainsi formé est le siège de la transformation chimique suivante :



Remarque : On considère qu'aucune réaction chimique n'a eu lieu dans la solution 1 entre l'acide formique et l'eau et dans la solution 2 entre les ions éthanoate et l'eau.

1°/ Calculer les quantités de matière puis les concentrations initiales.

2°/ Calculer la valeur initiale de Q_r . En déduire le sens spontané d'évolution du système chimique.

3°/ BONUS Déterminer la valeur des concentrations de toutes les espèces chimiques à l'état d'équilibre.

Exercice 3 : On prélève :

15,0 mL d'une solution aqueuse d'acide formique (HCOOH) de concentration
 $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

25,0 mL d'une solution aqueuse d'ion éthanoate (CH_3COO^-) de concentration
 $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

10,0 mL d'une solution aqueuse d'ion formiate (HCOO^-) de concentration
 $C_3 = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

20,0 mL d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque (CH_3COOH) de concentration
 $C_4 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On verse ces quatre solutions dans un même bécher. Le système chimique ainsi formé est le siège de la transformation chimique suivante :



Remarque : On considère qu'aucune réaction chimique n'a eu lieu dans la solution 1 entre l'acide formique et l'eau, dans la solution 2 entre les ions éthanoate et l'eau, dans la solution 3 entre le formiate et l'eau et dans la solution 4 entre l'acide éthanoïque et l'eau.

1°/ Calculer les quantités de matière puis les concentrations initiales.

2°/ Calculer la valeur initiale de Q_r . En déduire le sens spontané d'évolution du système chimique.

3°/ BONUS Déterminer la valeur des concentrations de toutes les espèces chimiques à l'état d'équilibre.

Exercices BAC (cinétique et équilibre) : Antilles Septembre 2006 (1.1, et parties 3 et 4)

68. Taux d'avancement final

Définitions :

Le taux d'avancement d'une réaction chimique est défini par $\tau = x/x_{\max}$.

x : avancement à un instant quelconque.

x_{\max} : avancement qui serait atteint si la réaction était totale.

Le taux d'avancement final s'écrit donc : $\tau_{\text{FINAL}} = x_{\text{EQ}}/x_{\max}$.

x_{EQ} : avancement à lorsque l'état d'équilibre est atteint

Une réaction est dite totale lorsque $\tau_{\text{FINAL}} = 1$.

Une réaction est dite équilibrée (non totale) lorsque $\tau_{\text{FINAL}} < 1$.

Exercice : Reprendre l'exercice 2 du point précédent et calculer le taux d'avancement final de la réaction

Remarque : Contrairement à la constante d'équilibre K , le taux d'avancement final dépend des conditions initiales de la réaction

69. Réaction d'oxydo-réduction spontanée

On verse de la poudre de Zinc (Zn : métal gris) dans une solution aqueuse (de couleur bleue) de sulfate de cuivre ($\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$, $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$).

Observations :

La température de la solution augmente.

La coloration bleue de la solution disparaît progressivement.

Un solide orangé apparaît au fond du récipient.

Remarque : A 20 °C, la réaction qui s'est produite a une constante d'équilibre $K = 1,9 \cdot 10^{37}$.

Exercice :
 1°/ Ecrire l'équation bilan de la réaction qui s'est produite.
 2°/ Ecrire l'expression littérale K .
 3°/ La réaction est-elle exothermique, endothermique ou athermique ?
 4°/ Lorsqu'on verse de la poudre de Cuivre dans une solution de sulfate de Zinc, rien ne se passe. Expliquer cette observation.

Données Couples rédox : Cu^{2+}/Cu Zn^{2+}/Zn

Propriété : Soient deux couples rédox Ox_1/Red_1 et Ox_2/Red_2 . Deux réactions rédox sont théoriquement possibles à partir de ces deux couples :



Une seule de ces deux réactions peut se faire spontanément.

Exemples :

Couple 1	Couple 2	Réaction spontanée	K
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + \text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})} = \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})} + \text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})}$	$2,2 \cdot 10^{11}$
Fe^{2+}/Fe	Ag^+/Ag	$\text{Fe}_{(\text{s})} + 2 \text{Ag}^+_{(\text{aq})} = \text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{Ag}_{(\text{s})}$	
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cr}^{2+}_{(\text{aq})} = 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})} + 2 \text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$	$4,0 \cdot 10^{22}$

7.3. La pile électrochimique

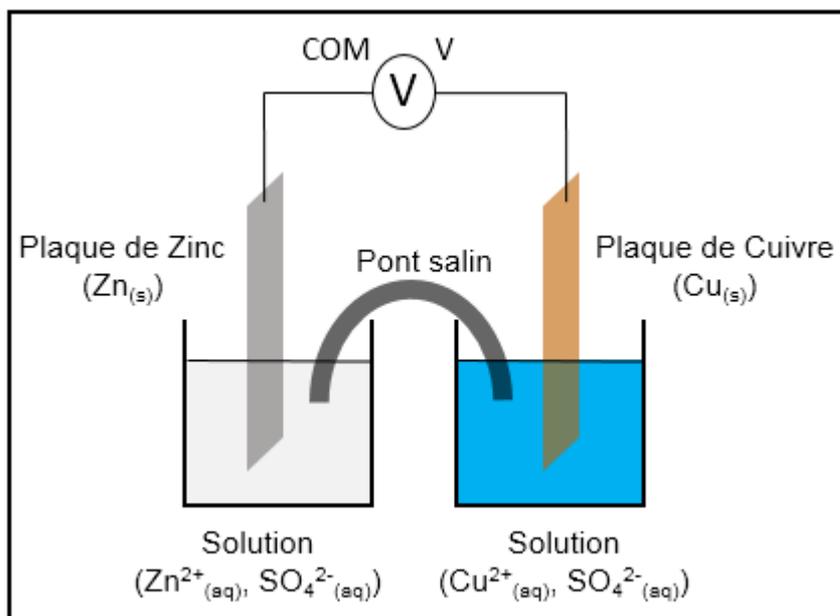
70. Dispositif expérimental : la pile Daniell

Dispositif de la pile Daniell

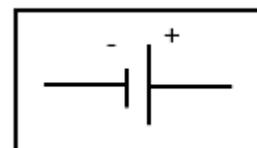
Le dispositif représenté ci-contre est une pile électrochimique connectée à un voltmètre :

Le voltmètre affiche une tension électrique non nulle appelée tension à vide. Ici, $U_{\text{vide}} = + 1,1 \text{ V}$.

Lorsqu'on remplace le voltmètre (cf. schéma) par une lampe, elle brille. Ce dispositif fournit donc de l'énergie électrique à la lampe.



Compte tenu du signe de la tension à vide on peut schématiser cette pile de la manière suivante :



71. Éléments d'une pile électrochimique

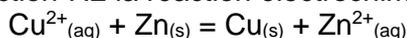
Une pile électrochimique est constituée de **deux** cellules appelées « demi-piles ». Une **demi-pile** est constituée d'une électrode conductrice du courant électrique plongée dans une solution aqueuse.

Les deux demi-piles sont reliées par un **pont salin**, système imbibé d'une solution aqueuse contenant beaucoup d'ions. Ces ions sont choisis de telle sorte qu'ils ne réagissent pas avec les espèces constituant les demi-piles.

L'association de deux demi-piles par un pont salin constitue une pile électrochimique.

72. Principe de fonctionnement de la pile Daniell

Nous avons étudié en fin de section 7.2 la réaction électrochimique suivante :



Comme toute réaction électrochimique, elle est une réaction de transfert d'électrons :

Le métal $\text{Zn}_{(\text{s})}$ donne 2 électrons et devient $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$.

L'ion $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ prend ces 2 électrons et devient $\text{Cu}_{(\text{s})}$.

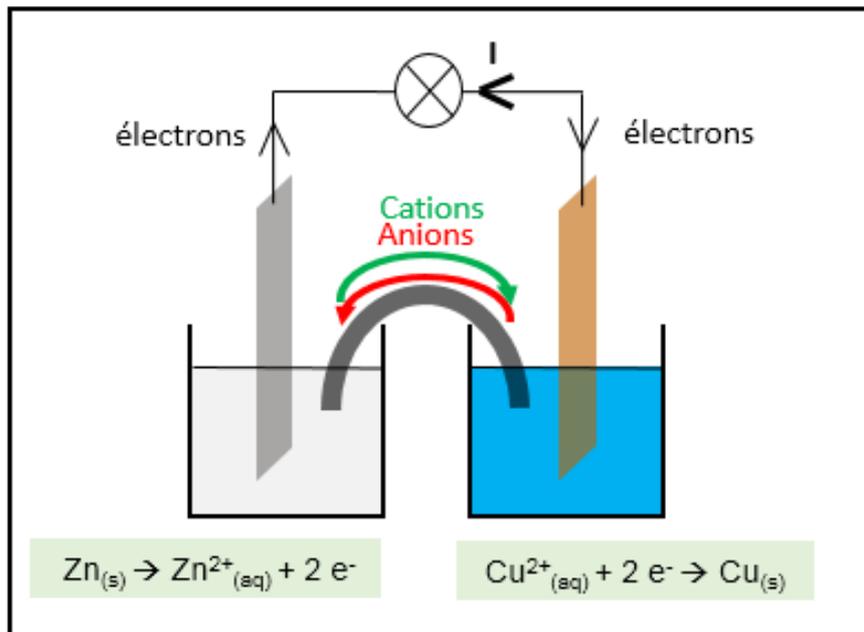
L'échange d'électrons se fait à l'interface entre le solide (Zn) et la solution aqueuse où se trouvent des ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$.

La pile électrochimique met en œuvre cette réaction électrochimique mais en séparant les réactifs en deux compartiments (les deux demi-piles) afin que les électrons libérés par l'oxydation de $\text{Zn}_{(\text{s})}$ soient contraints de circuler à travers le circuit avant d'aller réduire les ions $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$. Ce faisant, les électrons transfèrent leur énergie au dipôle (lampe, moteur, résistor, etc...) connecté aux bornes de la pile.

Vocabulaire : La demi-pile où se produit la réaction de réduction est appelée compartiment cathodique. L'électrode est appelée cathode.

La demi-pile où se produit la réaction d'oxydation est appelée compartiment anodique. L'électrode est appelée anode.

73. Description du fonctionnement



A l'anode

Zn se sépare de 2 électrons et devient $Zn^{2+}_{(aq)}$ qui part dans la solution. Les 2 électrons partent à travers le fil.

A travers le circuit électrique

Les électrons passent à travers la lampe et lui transfèrent leur énergie potentielle électrique.

A la cathode

Les électrons arrivent au bout de l'autre électrode où ils se lient avec un ion $Cu^{2+}_{(aq)}$. $Cu_{(s)}$ se dépose sur l'électrode.

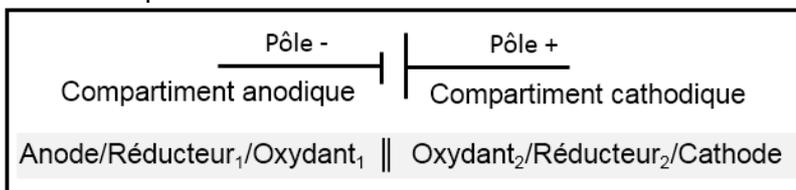
A travers le pont salin

La solution du compartiment anodique s'enrichit en cations $Zn^{2+}_{(aq)}$.

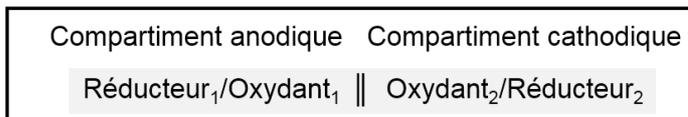
La solution du compartiment cathodique s'appauvrit en cations $Cu^{2+}_{(aq)}$.

Afin de maintenir l'électroneutralité de ces deux solutions, le pont salin assure la circulation des ions vers les deux compartiments comme indiqué sur le schéma. Le courant électrique est assuré par les ions dans les solutions et le pont salin.

Écriture symbolique d'une pile électrochimique



Et lorsque l'électrode est également le réducteur du couple, on ne l'écrit qu'une fois.

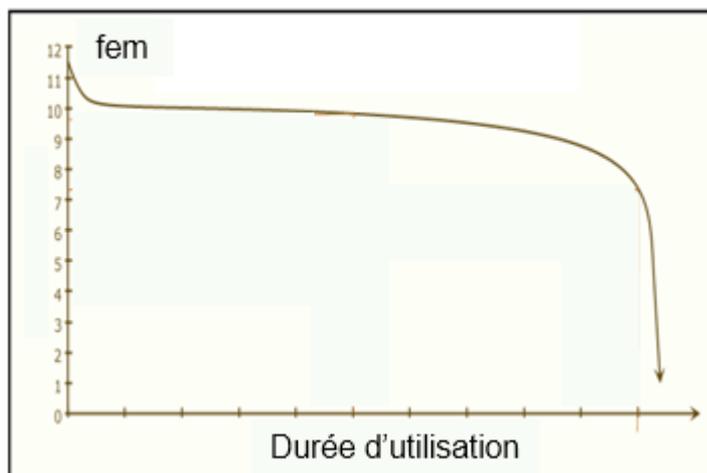


Exercice : 1°/ Écrire l'écriture symbolique de la pile Daniell. Identifier la cathode et l'anode. Laquelle des deux électrodes pourrait-on remplacer par une électrode de graphite ?
2°/ Représenter les deux demi-piles de la pile $Pt/Fe^{2+}/Fe^{3+} || Cu^{2+}/Cu$.

74. Usure et capacité électrique d'une pile

Une pile idéale délivre une fem constante au cours du temps. Cependant, elle ne contient qu'une quantité finie d'énergie si bien qu'au bout d'un certain temps d'utilisation, elle ne contient plus d'énergie : sa fem chute alors brutalement à zéro.

On donne ici une idée de l'allure de la fem d'une pile en fonction de sa durée d'utilisation.



Définition : La capacité d'une pile est la quantité de charge électrique qu'elle peut fournir au circuit. Elle est souvent exprimée en A.h et non en C car cette unité permet de calculer facilement la durée de fonctionnement d'une pile, sachant l'intensité du courant électrique qu'elle délivre.

Exercice 1 : 1°/ Montrer que l'unité A.h est homogène à une charge.
Exprimer 1A.h en C.
2°/ Une pile de montre a une capacité égale à 120 mA.h. Sachant qu'elle dure en moyenne 1 an lorsqu'elle alimente une montre, estimer l'intensité du courant électrique qui circule dans le circuit électrique d'alimentation de la montre.

Exercice 2 : Une pile Daniell est constituée de :

Compartiment anodique:
Une plaque zinc de 50 g
Un bécher contenant 100 mL d'une solution de sulfate de zinc de concentration $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Compartiment cathodique :
Une plaque cuivre de 75 g
Un bécher contenant 150 mL d'une solution de sulfate de cuivre de concentration $5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

En supposant que la pile s'arrête lorsqu'un des réactifs est épuisé, déterminer la capacité de cette pile.

Données : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{\text{Zn}} = 65,4 \text{ g.mol}^{-1}$ $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

75. Oxydant et réducteurs usuels

Oxydants :	Eau de javel	$\text{ClO}^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$		
	Dioxygène	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$		
	Dichlore	Cl_2/Cl^-		
Réducteurs :	Acide ascorbique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$		
	Dihydrogène	H^+/H_2		
	Métaux	Fe^{2+}/Fe	Cr^{3+}/Cr	Ag^+/Ag

Remarque : les métaux du bloc s (Na, Mg, Li, etc...) perdent facilement l'électron ou les 2 électrons de leur couche s pour devenir des cations car cela leur permet d'acquérir la configuration électronique du gaz rare le plus proche. Ce sont donc de bons réducteurs.

Illustration : Na^+/Na Li^+/Li Mg^{2+}/Mg

Exercices du manuel : 15, 20, 26, 30, 31, 35, 49 p 146.

7.4.L'électrolyseur : évolution forcée

76. Evolution spontanée

Exercice : Le cuivre métallique ($\text{Cu}_{(s)}$) réagit avec le dibrome (Br_2) contenu dans une solution aqueuse (appelée « eau de Brome »). La constante d'équilibre de la réaction vaut $K = 1,2 \cdot 10^{25}$.

- 1°/ Ecrire l'équation bilan de la réaction.
- 2°/ En déduire l'expression de la constante d'équilibre de la réaction en fonction des concentrations des diverses espèces en solution.
- 3°/ Ecrire l'équation bilan de la réaction inverse. En déduire la valeur K' de la constante d'équilibre de cette réaction inverse. Si on verse une solution aqueuse contenant des ions bromures ($\text{Br}^-_{(aq)}$) dans une solution aqueuse contenant des ions cuivriques ($\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$), observe-t-on une réaction chimique ?

Données : couples rédox : $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}/\text{Cu}_{(s)}$ $\text{Br}_{2(aq)}/\text{Br}^-_{(aq)}$

Bilan : Certaines réactions électrochimiques ne se font pas de manière spontanée, parce que leur constante d'équilibre est trop faible.

77. Evolution forcée

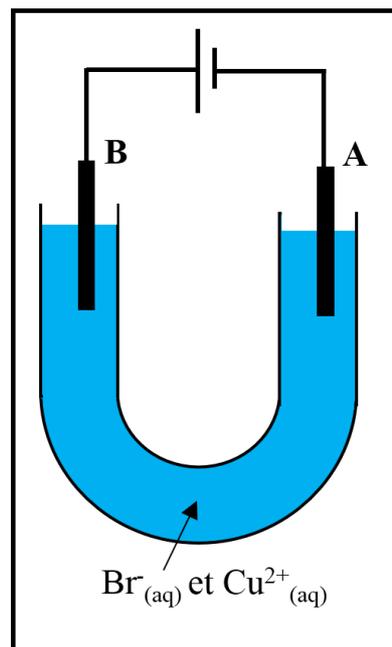
Un tube en U est rempli d'une solution aqueuse contenant des ions $\text{Cu}^{2+}_{(aq)}$ et $\text{Br}^-_{(aq)}$. D'après les résultats de l'exercice précédent, nous savons qu'aucune réaction chimique ne va se produire (car la seule réaction possible $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Br}^-_{(aq)} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Br}_{2(aq)}$ a une constante d'équilibre très faible).

Deux électrodes de graphite sont introduites des deux côtés du tube en U et reliées à un générateur de courant électrique (cf. schéma ci-contre) qui impose une tension électrique.

On observe un dépôt de cuivre métallique ($\text{Cu}_{(s)}$) sur l'électrode A et une coloration rouge sombre au voisinage de l'électrode B due à la formation de dibrome ($\text{Br}_{2(aq)}$).

Exercice 1 :

- 1°/ Quel est le sens du courant électrique délivré par la pile ?
En déduire le sens de circulation des électrons dans le circuit électrique.
- 2°/ En déduire les réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes A et B. Votre réponse est-elle cohérente avec les observations ?
- 3°/ Au cours de cette expérience, identifier les porteurs de charge dans les fils électriques et au sein de la solution ?



Bilan : L'apport d'énergie électrique par un générateur de courant a permis de FORCER la réaction $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{Br}^-_{(aq)} = \text{Cu}_{(s)} + \text{Br}_{2(aq)}$ à se produire.

Définition : L'ELECTROLYSEUR est un dispositif expérimental permettant de forcer des réactions électrochimique de faible constante d'équilibre à se faire.

L'électrode où se déroule la réduction est appelée la CATHODE.

L'électrode où se déroule l'oxydation est appelée l'ANODE.

Exercice 2 : L'électrolyse présentée au-dessus dure en tout 25 h. L'intensité du courant électrique a été maintenue constante pendant toute la durée de l'électrolyse à une valeur $I = 40 \text{ mA}$.

- 1°/ Déterminer la charge totale ayant circulé pendant l'électrolyse.
- 2°/ En déduire les quantités de matière de $\text{Cu}_{(s)}$ et de $\text{Br}_{2(aq)}$ formées pendant l'électrolyse.
- 3°/ Quelle est la masse de Cuivre métallique déposée sur l'électrode A ?

Données : $M_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$ $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

78. Exemples

L'électrolyse est utilisée pour de nombreuses applications :

- Dépôt de couches métalliques (Or, Argent, Chrome, etc...) fines à la surface de divers objets : exercice 30 p 194
- Préparation de divers gaz (dihydrogène, dichlore, etc...) : exercice 21 p 193
- Préparation ou purification de métaux.

79. Energie chimique

Rappel (1-SPE) :

Lors d'une réaction chimique des liaisons chimiques sont rompues et d'autres sont formées.

La rupture d'une liaison covalente nécessite un apport extérieur d'énergie.

A l'inverse, la formation d'une liaison covalente libère de l'énergie vers l'extérieur.

Ainsi, certaines réactions chimiques libèrent de l'énergie (la combustion par exemple libère de l'énergie thermique et lumineuse) et d'autres nécessitent un apport extérieur d'énergie.

Définition : On appelle énergie chimique la quantité d'énergie stockée dans des espèces chimiques qui est susceptible d'être libérée lors d'une réaction chimique entre ces espèces. Lorsque la réaction chimique se déroule, cette énergie chimique est convertie en d'autres formes d'énergie : thermique, électrique, lumineuse, etc...

80. Stockage et conversion d'énergie chimique

Définition :

Un accumulateur électrique est un dispositif dans lequel une réaction électrochimique réversible peut se dérouler :

Lorsque la réaction se déroule dans son sens spontané, l'accumulateur se comporte comme une pile : l'énergie chimique stockée dans l'accumulateur est convertie en énergie électrique.

Lorsque la réaction se déroule dans le sens opposé, le dispositif se comporte comme un électrolyseur (récepteur). Il est connecté à un générateur de courant électrique afin de pouvoir forcer l'évolution de la réaction chimique dans le sens opposé (non spontané). De l'énergie électrique (délivrée par le générateur) est transformée en énergie chimique. Lorsque cette opération est terminée, l'accumulateur est dit « chargé ». Il stocke de l'énergie chimique.

Exercice 1 : Donner un autre exemple de stockage d'énergie (non chimique) susceptible d'être convertie en énergie électrique.
Entraînement : 38 p 197

Exercice 2 : La photosynthèse est un processus biologique permettant de transformer le dioxyde de carbone de l'atmosphère en matière organique. Ainsi, des organismes chlorophylliens convertissent du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O) en glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) et dioxygène (O_2).

1°/ Déterminer l'équation bilan de la réaction de photosynthèse.

2°/ La réaction inverse (dont vous écrirez l'équation bilan) peut décrire la combustion du glucose dans l'air. Cette réaction chimique dégage-t-elle de l'énergie ? Si oui, décrire le type de conversion d'énergie qui se produit lors de cette combustion.

3°/ En déduire le type de conversion d'énergie qui se produit lors de la photosynthèse.

Couples rédox : $\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{aq})}$ $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

81. Enjeux sociétaux du stockage de l'énergie chimique

Des enjeux sociétaux sont associés au stockage et à la conversion d'énergie chimique.

Illustration :

Les « biocarburants » sont des espèces chimiques (éthanol, etc...) dont la formation a pour point de départ la photosynthèse. Le dioxyde de carbone qu'ils libèrent lors de leur utilisation en tant que carburant peut être « recyclé » lors de processus photosynthétiques ultérieurs. Le processus de formation des plantes (la culture de ces plantes) dont on extrait le biocarburant consomme le CO_2 que leur combustion future va libérer. Ainsi, leur utilisation n'augmente pas (contrairement aux carburants fossiles) la quantité globale de CO_2 dans l'atmosphère. Cependant, leur fabrication mobilise des terres agricoles qui ne peuvent dès lors plus être utilisées pour produire des denrées destinées à l'alimentation des êtres humains.

8. Transferts de protons

8.1. Réaction acide-base

82. Définitions

Un *acide de Brønsted* est une espèce capable de céder un ion H^+ . On le note souvent AH. Une *base de Brønsted* est une espèce capable de capter un ion H^+ . On la note souvent A^-

Lorsqu'un acide (AH) perd son ion H^+ , il se transforme en A^- , qui est une base :

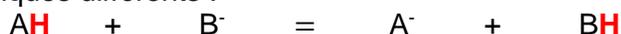
AH et A^- forment un *couple acide-base*.

AH est l'*acide conjugué* de A^-

A^- est la *base conjuguée* de AH.

Un couple acide-base s'écrit toujours dans cet ordre : Acide/Base (c'est-à-dire AH/ A^-)

Une *réaction acide-base* est l'échange d'un ion H^+ (proton) entre un acide et une base provenant de 2 couples acido-basiques différents :



Les couples mis en jeu sont: AH/ A^- et BH/ B^-

Le *pH* d'une solution aqueuse diluée (concentration en H_3O^+ est inférieure à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) est défini par :

$$pH = - \text{Log} ([H_3O^+]/C^0)$$

(C^0 : concentration standard de référence dont la valeur vaut exactement 1 mol.L^{-1})

Remarques : H_3O^+ est appelé ion *oxonium*. Il est la forme dans laquelle se trouve H^+ lorsqu'il est dissout dans de l'eau.

On mesure le pH d'une solution à l'aide d'un pH mètre.

TP

Mesure du pH de solutions diluées

83. Quelques couples acide-base

Couples de l'eau

Les solutions acides ou basiques qui sont étudiées dans ce cours sont des solutions aqueuses. Cela signifie que le solvant de ces solutions est l'eau (H_2O). Or, l'eau possède la caractéristique d'être un *amphotère* (ou *ampholyte*), c'est-à-dire une espèce qui est à la fois un acide et une base.

En effet, H_2O est la base conjuguée de H_3O^+ : couple H_3O^+/H_2O
 H_2O est l'acide conjugué de HO^- : couple H_2O/HO^-

Exercice 1 : L'ion HSO_4^- est une espèce amphotère. Déterminer les deux couples acide-base dans lesquels elle intervient.

Couple de l'acide carbonique

Le dioxyde de carbone (CO_2) se dissout très bien dans l'eau. Associé à une molécule d'eau il forme un acide (H_2CO_3) appelé acide carbonique. Le couple acide-base de ce couple s'écrit :



Couple d'un acide carboxylique

Exercice 2 :

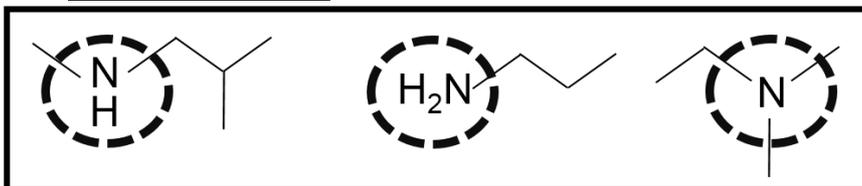
1°/ Donner la formule topologique, la formule semi développée et la formule de Lewis de l'acide propanoïque.

2°/ En déduire celles de sa base conjuguée (l'ion propanoate).

Vocabulaire : La base conjuguée d'un acide carboxylique est un ion carboxylate.

Couple d'une amine

Une amine est une molécule dont le type sera étudié plus tard (dans le cours de chimie organique). Elle est constituée d'une chaîne carbonée sur laquelle se greffe un groupement dont l'atome central est N.



Exercice 3 : 1°/ Représenter la formule de Lewis de la molécule centrale (ci-dessus).

2°/ Sachant que cette molécule est une base de Brønsted, représenter son acide conjugué.

84. Exemples

Exercice 1 : On verse de l'acide éthanoïque sur un solide ionique blanc appelé hydrogencarbonate de sodium dont la formule chimique est NaHCO_3 . On observe une forte effervescence à l'issue de laquelle le solide « a disparu ». Le gaz produit a comme propriété de troubler l'eau de chaux.

1°/ Identifier les ions présent dans l'hydrogencarbonate de sodium.

2°/ Identifier le gaz produit lors de cette réaction chimique.

3°/ En déduire l'équation bilan de la réaction acide-base qui a eu lieu.

Exercice 2 : Etablir les équations des réactions acide base suivantes :

Eau sur acide éthanoïque

Eau sur l'ion ammonium de l'exercice précédent.

Acide carbonique sur ion propanoate.

8.2. Force des acides et des bases

85. Autoprotolyse de l'eau

L'eau est un amphotère : acide dans un couple ($\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$), et base dans un autre ($\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$). Ainsi, l'eau est le siège d'une réaction acide-base dans laquelle l'acide H_2O réagit avec la base H_2O . Cette réaction est appelée réaction d'*autoprotolyse de l'eau* :



La constante d'équilibre de cette réaction s'appelle le *produit ionique de l'eau* et se note K_e .

Son expression est la suivante : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{EQ}} * [\text{HO}^-]_{\text{EQ}}$
à 25°C, $K_e = 1,0 * 10^{-14}$

Définition : On définit la grandeur $\text{p}K_e$ par : $\text{p}K_e = -\text{Log}(K_e)$

Exercice 1 : Calculer la valeur de $\text{p}K_e$ à 25 °C

Conséquence : quelles que soient les espèces dissoutes en solution aqueuse, les concentrations en ions H_3O^+ et HO^- sont toujours liées par $[H_3O^+]_{EQ} * [HO^-]_{EQ} = K_e$.

Exercice 2 : Montrer que le pH d'une eau pure vaut 7,0.

86. Acide fort et base forte

Définitions :

Un *acide fort* est un acide dont la réaction avec l'eau est quasi-totale (Exemple HCl...).

Une *base forte* est une base dont la réaction avec l'eau est quasi-totale (Exemple NaOH...).

Réaction d'un acide fort avec l'eau

HCl, un acide fort, est en solution dans l'eau à la concentration C_0 en acide apporté. La solution aqueuse possède un volume V . Sa réaction avec l'eau est totale et peut être décrite ainsi :

	HCl	+	H ₂ O	=	Cl ⁻	+	H ₃ O ⁺
Etat initial	$C_0 * V$		excès		0		0
Etat final	0		excès		$C_0 * V$		$C_0 * V$

Remarques : Dans la solution, HCl est totalement dissocié.

Ainsi, $n_{H_3O^+} = C_0 * V$, et donc $[H_3O^+] = C_0$.

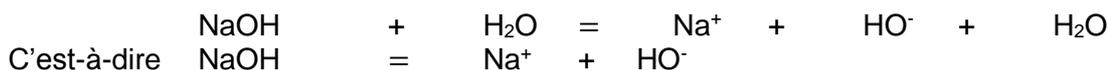
Or $pH = - \text{Log} ([H_3O^+])$

Propriété : Le pH d'une solution aqueuse contenant un acide fort à la concentration C_0 en acide apporté vaut : $pH = - \text{Log} (C_0)$.

Une solution d'acide fort de concentration C_0 en acide apporté a une concentration en $[H_3O^+] = C_0$.

Réaction d'une base forte avec l'eau

NaOH, une base forte, est en solution dans l'eau à la concentration C_0 en base apportée. La solution aqueuse possède un volume V . Sa réaction avec l'eau est totale et peut être décrite ainsi :



	NaOH	=	Na ⁺	+	HO ⁻
Etat initial	$C_0 * V$		0		0
Etat final	0		$C_0 * V$		$C_0 * V$

Remarques : Dans la solution, NaOH est totalement dissociée.

Ainsi, $n_{HO^-} = C_0 * V$, donc $[HO^-] = C_0$ d'où $[H_3O^+] = K_e / C_0$

Or $pH = - \text{Log} ([H_3O^+])$

Propriété : Le pH d'une solution aqueuse contenant une base forte à la concentration C_0 en base apportée vaut : $pH = pK_e + \text{Log} (C_0)$

Une solution de base forte de concentration C_0 en base apporté a une concentration en $[HO^-] = C_0$.

TP

Force d'un acide ou d'une base

87. Acide faible et base faible

Définitions : Un acide (ou une base) est dit *faible* lorsque sa réaction avec l'eau n'est pas totale.



Constante d'acidité

Soit une solution aqueuse d'un acide faible AH de concentration initiale C_0

	AH	+	H ₂ O	=	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
Etat initial	$C_0 * V$		excès		0		0
Etat d'équilibre	$C_0 * V - x_{\text{EQ}}$		excès		x_{EQ}		x_{EQ}

Définitions :

La constante d'équilibre de la réaction d'un acide faible avec l'eau est appelée *constante d'acidité* (K_a).

Son expression est la suivante : $K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{EQ}} * [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{EQ}}}{[\text{AH}]_{\text{EQ}}}$

On définit la grandeur $\text{p}K_a$ par : $\text{p}K_a = -\text{Log}(K_a)$

Remarques :

K_a et $\text{p}K_a$ sont des grandeurs caractéristiques du couple AH/A⁻.

Les valeurs des K_a sont très inférieures à 1 car ces équilibres sont très peu déplacés vers la formation des produits.

Comme toutes les constantes d'équilibres, K_a ne dépend que de la température.

Plus K_a est grand (plus $\text{p}K_a$ est faible), plus l'acide produit d'ions H₃O⁺ lorsqu'il est mis dans l'eau, et par conséquent moins l'acide est faible.

Exemples :

HCOOH/HCOO ⁻	$K_a = 10^{-3,8}$	$\text{p}K_a = 3,8$
CH ₃ COOH/CH ₃ COO ⁻	$K_a = 10^{-4,8}$	$\text{p}K_a = 4,8$
NH ₄ ⁺ /NH ₃	$K_a = 10^{-9,2}$	$\text{p}K_a = 9,2$
H ₂ CO ₃ /HCO ₃ ⁻	$K_a = 10^{-6,4}$	$\text{p}K_a = 6,4$
HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	$K_a = 10^{-10,3}$	$\text{p}K_a = 10,3$

	Acides courants (fort , faible)		Bases courantes (forte , faible)		
	Pur	Dans l'eau		Pure	Dans l'eau
Acide chlorhydrique	HCl	H ₃ O ⁺ _(aq) , Cl ⁻ _(aq)	Soude (hydroxyde de sodium)	NaOH	Na ⁺ _(aq) , HO ⁻ _(aq)
Acide nitrique	HNO ₃	H ₃ O ⁺ _(aq) , NO ₃ ⁻ _(aq)	Ammoniac	NH ₃	NH _{3(aq)}
Acide éthanoïque	CH ₃ COOH	CH ₃ COOH _(aq)			

Vocabulaire : l'acide conjugué de l'ammoniac (NH₃) est l'ion ammonium (NH₄⁺)

Composition d'une solution aqueuse d'acide faible

Exercice 1 :

Exprimer la concentration de AH et de A⁻ à l'équilibre en fonction de C_0 , x_{EQ} , et V.

Propriété : Lorsqu'on prépare une solution aqueuse d'acide faible, de concentration C_0 en soluté apporté, une partie de cet acide réagit avec l'eau. La concentration en acide faible est donc inférieure à C_0 .

Exercice 2 : On prépare une solution aqueuse d'acide formique (HCOOH) de concentration en soluté apporté $C_0 = 2,5 * 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{p}K_a$ du couple HCOOH/HCOO⁻ = 3,8)

- 1°/ Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau.
- 2°/ Déterminer les concentrations finales de toutes les espèces présentes en solution.
- 3°/ En déduire la valeur du pH de la solution.

TP
Détermination du pKa d'un couple

Exercice 3 :

1°/ Exprimer la constante d'équilibre d'une base faible A^- réagissant avec l'eau en fonction de K_e et du K_a du couple AH/A^- .

2°/ En utilisant les résultats de l'exercice donné en section 7.1, montrer que la valeur de K_a du couple CH_3COOH/CH_3COO^- vaut $1,6 \cdot 10^{-5}$. En déduire le pK_a de ce couple.

3°/ Montrer que plus pK_a est élevé, moins la base est faible.

TD Excel

Etat final dans une solution d'acide faible

8.3. Prédominance et distribution

88. Diagramme de prédominance

Dans une solution aqueuse contenant un acide faible AH ou une base faible A^- , la réaction suivante se produit :

$$AH + H_2O = A^- + H_3O^+$$

Par conséquent, les concentrations de AH , A^- et H_3O^+ ne sont pas indépendantes et sont liées par :

$$K_a = \frac{[A^-]_{EQ} \cdot [H_3O^+]_{EQ}}{[AH]_{EQ}}$$

On en déduit que

$$\begin{aligned} \text{Log}(K_a) &= \text{Log} \left(\frac{[A^-]_{EQ} \cdot [H_3O^+]_{EQ}}{[AH]_{EQ}} \right) \\ \text{Log}(K_a) &= \text{Log} \left(\frac{[A^-]_{EQ}}{[AH]_{EQ}} \right) + \text{Log} \left([H_3O^+]_{EQ} \right) \\ -pK_a &= \text{Log} \left(\frac{[A^-]_{EQ}}{[AH]_{EQ}} \right) - \text{pH} \end{aligned}$$

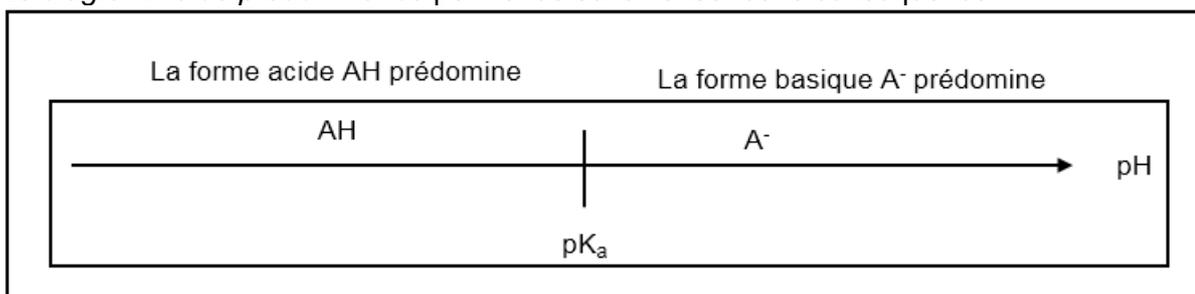
$$\text{pH} = pK_a + \text{Log} \left(\frac{[A^-]_{EQ}}{[AH]_{EQ}} \right)$$

Conséquences:

Lorsque $[A^-]_{EQ} > [AH]_{EQ}$, alors $\text{pH} > pK_a$

Lorsque $[A^-]_{EQ} < [AH]_{EQ}$, alors $\text{pH} < pK_a$

Le *diagramme de prédominance* permet de schématiser cette conséquence :



Exemple d'utilisation du diagramme de prédominance :

$HCOOH/HCOO^-$ est un couple acide base dont le pK_a vaut $pK_a = 3,8$.

On verse de nombreuses espèces dans une solution aqueuse qui contient $HCOOH$ et $HCOO^-$:

Des ions H_3O^+

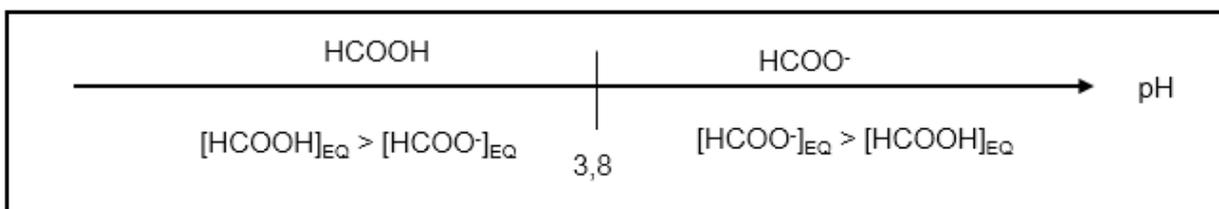
Des ions OH^-

Des acides faibles et des bases faibles

Des espèces rédox

D'autres espèces encore...

On mesure le pH de cette solution à l'aide d'un pH-mètre.



Si $\text{pH} > 3,8$, on sait que dans cette solution, $[\text{HCOO}^-]_{\text{Eq}}$ prédomine par rapport à $[\text{HCOOH}]_{\text{Eq}}$.
 Si $\text{pH} < 3,8$, on sait que dans cette solution, $[\text{HCOOH}]_{\text{Eq}}$ prédomine par rapport à $[\text{HCOO}^-]_{\text{Eq}}$.

89. Diagramme de distribution

Considérons une solution aqueuse dans laquelle on a versé une certaine quantité de AH et de A^- . Faisons varier le pH de cette solution en ajoutant des ions H_3O^+ (diminution du pH) ou des ions HO^- (augmentation du pH).

Lors de l'ajout d'ions H_3O^+ , la réaction suivante se produit : $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{AH} + \text{H}_2\text{O}$

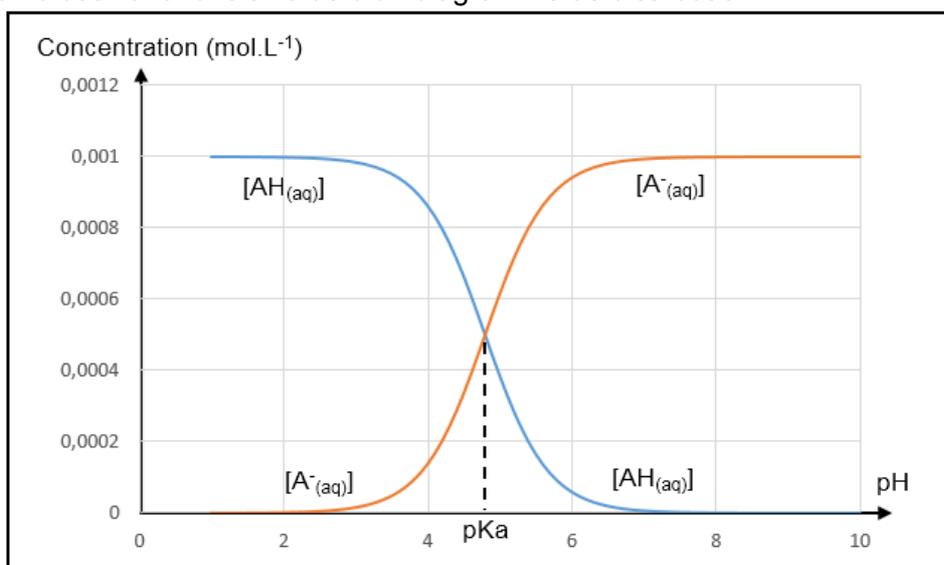
Lors de l'ajout d'ions HO^- , la réaction suivante se produit : $\text{AH} + \text{HO}^- = \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Remarque : Dans les deux cas, les concentrations en AH et en A^- changent, mais la quantité $[\text{AH}]_{\text{Eq}} + [\text{A}^-]_{\text{Eq}}$ reste constante.

Le rapport entre les concentrations $[\text{AH}]_{\text{Eq}}$ et $[\text{A}^-]_{\text{Eq}}$ ne dépend que du pH :

$$[\text{A}^-]_{\text{Eq}} / [\text{AH}]_{\text{Eq}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$$

On représente ces variations à l'aide d'un diagramme de distribution :



Exercice 1 : Identifier le couple acide base représenté sur le diagramme de distribution ci-dessus.

TD Excel

Tracé du diagramme de distribution d'un couple acide-base

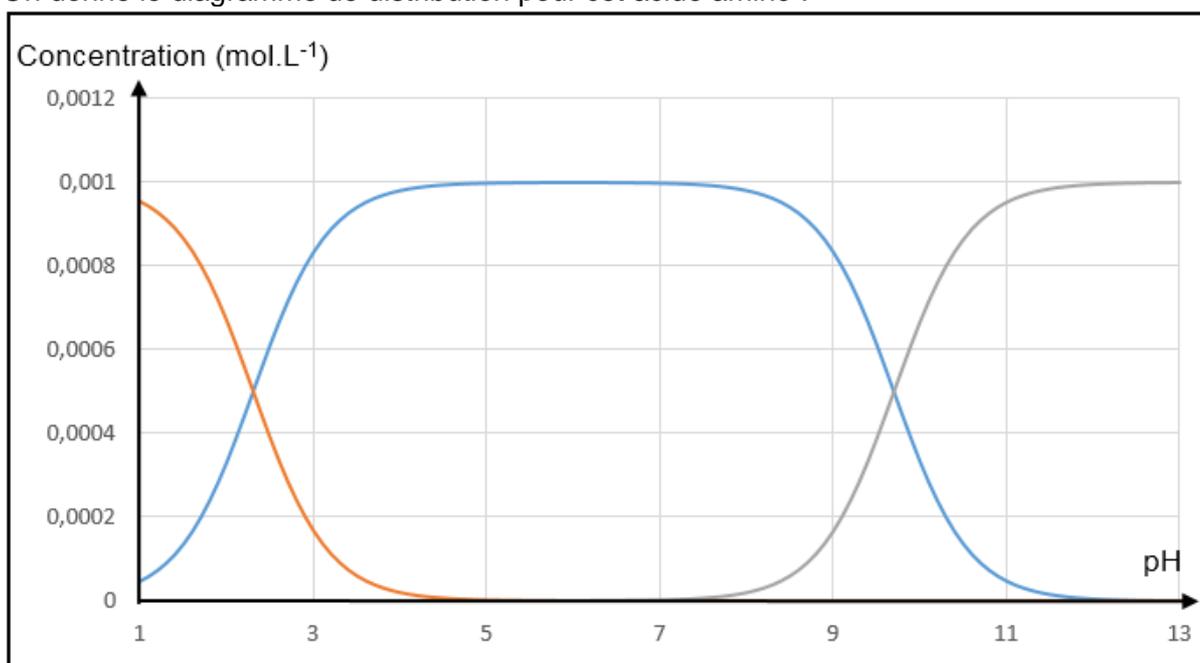
Cas d'un acide aminé

Un acide aminé est une molécule qui possède deux groupements acido-basiques :

Une amine : couple acide-base : $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$
Un acide carboxylique : couple acide-base : $\text{R}'\text{COOH}/\text{R}'\text{COO}^-$

Exemple : Alanine $\text{CH}_3\text{CH NH}_2 \text{COOH}$
 pK_a des deux couples acide-base de l'Alanine
Couple acide-base : $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$ $\text{pK}_{a1} = 9,7$
Couple acide-base : $\text{R}'\text{COOH}/\text{R}'\text{COO}^-$ $\text{pK}_{a2} = 2,3$

On donne le diagramme de distribution pour cet acide aminé :



Exercice 2 :

- 1°/ Tracer le diagramme de prédominance de l'Alanine (les deux pK_a doivent y figurer).
- 2°/ Ecrire dans chaque partie du diagramme la forme sous laquelle se trouve l'Alanine.
- 3°/ Attribuer à chaque courbe du diagramme de distribution l'espèce dont la concentration est représentée.

Définition : Un *zwitterion* est une espèce neutre dont une partie est chargée +1 et l'autre est chargée -1

8.4. Contrôle du pH

90. Définition

Une *solution tampon* est une solution dont le pH varie peu lorsque l'on ajoute des quantités raisonnables d'acides et de bases (des ions H_3O^+ ou des ions OH^-)

91. Fabrication d'une solution tampon

Lorsqu'on mélange un acide faible AH et sa base conjuguée A^- dans une solution aqueuse, on crée une solution tampon. En effet, le pH d'une telle solution vaut :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \text{Log} \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{EQ}}}{[\text{AH}]_{\text{EQ}}} \right)$$

Si on rajoute des OH^- dans la solution:

$[\text{AH}]_{\text{EQ}}$ diminue et $[\text{A}^-]_{\text{EQ}}$ augmente donc $\frac{[\text{A}^-]_{\text{EQ}}}{[\text{AH}]_{\text{EQ}}}$ augmente.

Ainsi, $\text{Log} \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{EQ}}}{[\text{AH}]_{\text{EQ}}} \right)$ augmente très peu car la fonction Log est très faiblement croissante. Le pH augmente donc, mais très peu.

De même si on rajoute des H_3O^+ dans la solution:

$[\text{AH}]_{\text{EQ}}$ augmente et $[\text{A}^-]_{\text{EQ}}$ diminue donc $\frac{[\text{A}^-]_{\text{EQ}}}{[\text{AH}]_{\text{EQ}}}$ diminue.

Ainsi, le pH diminue, mais très peu.

Le pH de la solution varie donc très peu lors de l'ajout de quantités raisonnables d'ions H_3O^+ ou OH^-

Remarques :

Il est vital que le pH du sang soit maintenu à une valeur très proche de $\text{pH} = 7,4$.

Deux tampons (tampons biologiques) se chargent de contrôler le pH du sang en agissant sur les formes acides et basiques des couples $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$:

Le tampon rénal (qui contrôle l'expulsion de CO_3^{2-} et de HCO_3^-)

Le tampon respiratoire (qui contrôle l'expulsion de CO_2)

9. Cinétique

9.1. Evolution temporelle de l'avancement

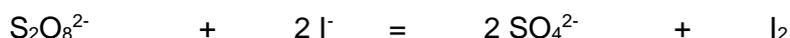
92. Réaction étudiée

Dans un bécher de 100 mL, on mélange :

Un volume $V_0 = 20,0$ mL de $S_2O_8^{2-}$ à la concentration $[S_2O_8^{2-}] = 2,50 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹

Avec un Volume $V_1 = 40,0$ mL de I^- à la concentration $[I^-] = 1,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹

Une réaction chimique lente se produit dont l'équation bilan est la suivante :



Cette réaction chimique met en jeu 4 espèces chimiques dont :

Trois sont parfaitement incolores (elles n'absorbent aucune radiation visible)

Une, I_2 , est une espèce colorée (brun-rouge) qui possède une valeur de $\lambda_{MAX} \approx 470$ nm.

Ainsi, la mesure au cours du temps de l'absorbance (à une valeur de λ proche de λ_{MAX}) de la solution au sein de laquelle se déroule cette réaction ($A_\lambda(t)$) permet de déterminer la concentration en I_2 car :

$$A_\lambda(t) = k_\lambda \cdot [I_2](t).$$

93. Etude quantitative de la réaction

Remarque : Cette réaction chimique est lente mais totale. Ainsi, elle ne s'arrête que lorsque le réactif limitant est totalement consommé.

Etat Initial :

	$S_2O_8^{2-}$	I^-	SO_4^{2-}	I_2
Nombre de mole (mol)	$2,50 \cdot 10^{-2} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3}$ $= 5,00 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-1} \cdot 40,0 \cdot 10^{-3}$ $= 4,00 \cdot 10^{-3}$	0	0

Tableau d'avancement (dans le cas où la réaction est supposée totale) :

	$S_2O_8^{2-}$	+	$2 I^-$	=	$2 SO_4^{2-}$	+	I_2
Etat initial	$5,00 \cdot 10^{-4}$		$4,00 \cdot 10^{-3}$		0		0
Etat intermédiaire	$5,00 \cdot 10^{-4} - x$		$4,00 \cdot 10^{-3} - 2x$		$0 + 2x$		$0 + x$
Etat final	0		$4,00 \cdot 10^{-3} - 2x_{MAX}$		$2 \cdot x_{MAX}$		x_{MAX}

Détermination de x_{MAX} :

Soit $5,00 \cdot 10^{-4} - x_{MAX} = 0$ et alors $x_{MAX} = 5,00 \cdot 10^{-4}$ mol

Soit $4,00 \cdot 10^{-3} - 2x_{MAX} = 0$ et alors $x_{MAX} = 2,00 \cdot 10^{-3}$ mol

Par conséquent $x_{MAX} = 5,00 \cdot 10^{-4}$ mol

94. Détermination de $x(t)$

A tout instant de la réaction, le nombre de mole de I_2 , $n(I_2) = x$.

$$\text{Or, } n(I_2) = [I_2] \cdot V$$

où $[I_2]$ est la concentration en I_2 à un instant donné

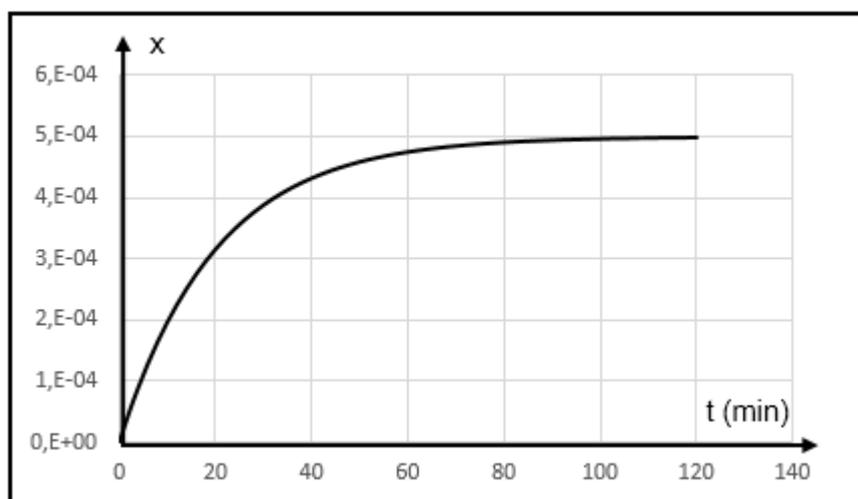
V est le volume total du milieu réactionnel ($V = V_0 + V_1 = 60 \text{ mL}$)

$$\text{De plus, } [I_2] = A_\lambda / k_\lambda$$

Donc à tout instant t , l'avancement de la réaction est donné par :

$$x(t) = A_\lambda(t) \cdot V / k_\lambda$$

Des mesures d'absorbance au cours du temps ont permis de tracer la courbe suivante :



Observations :

$x(t)$ n'évolue plus lorsque $x = x_{\text{MAX}}$: la réaction est bien totale.

$x(t)$ évolue lentement au cours du temps.

Plus la pente de la courbe est importante, plus $x(t)$ évolue rapidement.

Définition : Le *temps de demi-réaction* $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel $x = x_{\text{FINAL}}/2$.

Une réaction est considérée comme *instantanée* lorsque son évolution est trop rapide pour être suivie à l'œil nu.

Une réaction n'est *pas instantanée* lorsqu'elle est suffisamment lente pour être suivie à l'œil nu.

Exercice : Déterminer graphiquement (à l'aide du graphique ci-dessus) le temps de demi-réaction de la réaction chimique.

TP

Suivi cinétique d'une transformation chimique.

Méthodes expérimentales de mesure de $x(t)$

Lorsque la réaction est suffisamment lente ($t_{1/2}$ est grand), on peut prélever de petites quantités de mélange à intervalles de temps réguliers, et effectuer un titrage. C'est une méthode dite *destructive* dans la mesure où elle consomme une partie du mélange réactionnel dont on suit l'évolution temporelle.

Si la transformation est trop rapide ($t_{1/2}$ est court), on doit utiliser d'autres méthodes d'analyse, telles la spectrophotométrie, des mesures de pression ou de volume de gaz, ou des mesures de conductivité. Ces méthodes sont *non destructives*.

9.2. Facteurs cinétiques et catalyse

95. Facteurs cinétiques

Influence de la température

La réaction présentée en 9.1 ($S_2O_8^{2-} + 2 I^- = 2 SO_4^{2-} + I_2$) est réalisée à deux températures différentes. Les conditions initiales sont les mêmes :

$$n(S_2O_8^{2-}) = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(I^-) = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

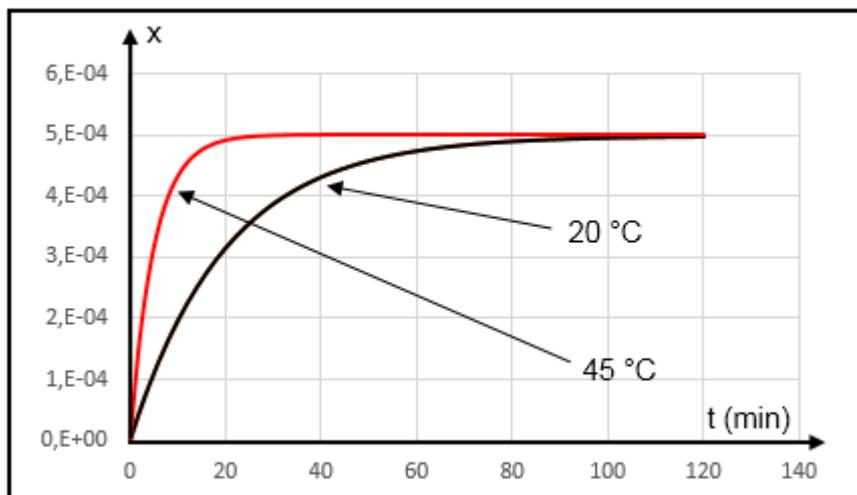
Si bien que $S_2O_8^{2-}$ est le réactif limitant.

L'évolution de $x(t)$ est présentée ci-contre pour ces deux expériences :

Observation : Plus la température est élevée, plus la réaction est rapide.

Exercice 1 :

Déterminer le temps de demi-réaction pour les deux réactions dont le suivi cinétique est présenté ci-dessus.



Influence de la concentration des réactifs

On reprend la même réaction qu'on réalise avec deux conditions initiales différentes et à même température de 20°C :

$$\text{Etat initial 1 : } n(S_2O_8^{2-}) = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(I^-) = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Etat initial 2 : } n(S_2O_8^{2-}) = 5,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n(I^-) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

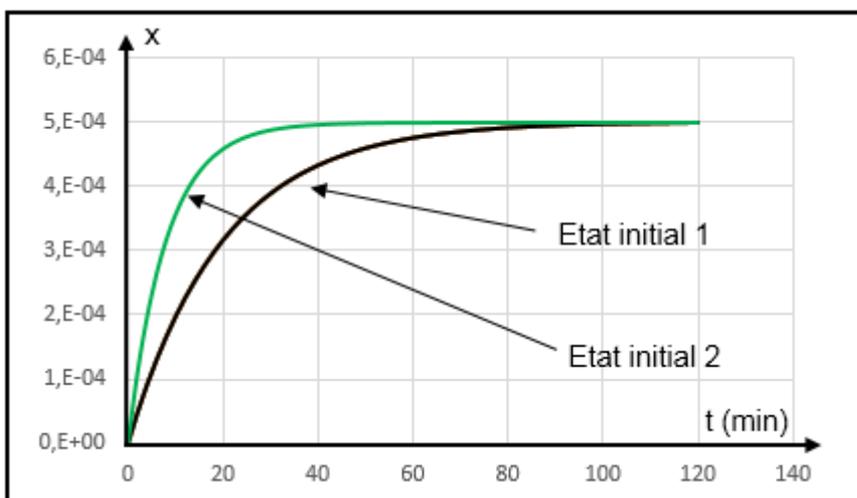
$S_2O_8^{2-}$ reste le réactif limitant dans les deux cas.

L'évolution de $x(t)$ est présentée ci-contre pour ces deux expériences :

Observation : Plus la concentration des réactifs est élevée, plus la réaction est rapide.

Exercice 2 :

Déterminer le temps de demi-réaction pour les deux réactions dont le suivi cinétique est présenté ci-dessus.



Définition : La concentration des réactifs et la température sont des *facteurs cinétiques*, c'est-à-dire des grandeurs physiques qui influencent la durée des réactions chimiques.

TP

Facteurs cinétique

96. Catalyse

Définition : Un *catalyseur* est une substance chimique que l'on introduit dans le milieu réactionnel afin d'accélérer une réaction (c'est-à-dire diminuer la durée de la réaction chimique) sans en modifier l'équilibre, c'est-à-dire sans modifier les proportions des réactifs et des produits à l'équilibre.

Propriété : Il suffit d'introduire de très petites quantités de catalyseur dans un milieu réactionnel car la quantité de catalyseur n'évolue pas au cours de la réaction chimique (explication plus loin dans ce chapitre).

Types de catalyse :

Catalyse *homogène* (réactifs et catalyseurs sont dans la même phase)

Catalyse *hétérogène* (réactifs et catalyseurs ne sont pas dans la même phase)

Exemple : Pot d'échappement catalytique
Réactifs en phase gaz
Catalyseur solide

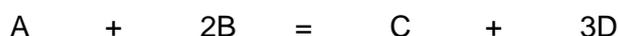
Catalyse *enzymatique* (le catalyseur est une enzyme)

Exercice : annale BAC Métropole 2013 Exercice 1 partie 1.

9.3. Vitesse de réaction

97. Vitesse volumique

Considérons la réaction chimique suivante se déroulant dans une solution de volume V :



Dressons son tableau d'avancement :

	A	+	2B	=	C	+	3D
Etat initial ($t = 0$)	n_0		n_1		n_2		n_3
Etat intermédiaire (t)	$n_0 - x$		$n_1 - 2x$		$n_2 + x$		$n_3 + 3x$

A l'instant t :

$$n_A(t) = n_0 - x(t) \quad n_B(t) = n_1 - 2x(t)$$
$$n_C(t) = n_2 + x(t) \quad n_D(t) = n_3 - 3x(t)$$

En supposant que A, B, C et D sont toutes des solutés (c'est-à-dire qu'elles sont dissoutes dans la solution), on a :

$$[A](t) = 1/V * (n_0 - x(t)) \quad [B](t) = 1/V * (n_1 - 2x(t))$$
$$[C](t) = 1/V * (n_2 + x(t)) \quad [D](t) = 1/V * (n_3 + 3x(t))$$

Si V est constant, on a :

$$d[A]/dt = - 1/V * dx/dt \quad d[B]/dt = - 2 * 1/V * dx/dt$$
$$d[C]/dt = 1/V * dx/dt \quad d[D]/dt = 3 * 1/V * dx/dt$$

Bilan : $1/V * dx/dt = d[C]/dt = 1/3 d[D]/dt = - d[A]/dt = -1/2 d[B]/dt$

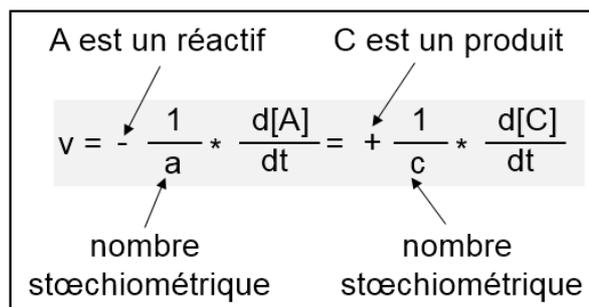
Définition : Soit un système chimique de volume constant V , siège de la réaction chimique $aA + bB = cC + dD$. La vitesse volumique v de la réaction est définie par :

$$v = 1/V * dx/dt$$

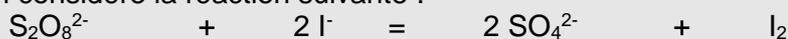
Pour toutes les espèces dissoutes en solution, cela se traduit par la formule ci-contre.

$$\text{Unités de } v : \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

La vitesse volumique de disparition d'un réactif X est définie par : $- d[X]/dt$.
La vitesse volumique d'apparition d'un produit Y est définie par : $d[Y]/dt$.



Exercice : On considère la réaction suivante :



Toutes les espèces sont dissoutes en solution et le volume de la solution reste constant au cours du temps.

1°/ Déterminer l'expression de la vitesse volumique de réaction en fonction de chaque réactif et produit.

2°/ En déduire l'expression de la vitesse d'apparition du produit SO_4^{2-} et la celle de la vitesse de disparition du réactif $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Comparer ces deux vitesses.

Remarques : La vitesse volumique d'une réaction dépend de nombreux paramètres :

- Température
- Concentration des réactifs et des produits
- Solvant
- Mécanisme de réaction
- Etc...

Ainsi, il est impossible de donner une expression générale de la vitesse d'une réaction chimique quelconque. Néanmoins, certaines réactions suivent des lois de vitesses régulières dont nous allons étudier un exemple ci-dessous.

98. Loi de vitesse d'ordre 1

Définition : Une réaction chimique suit une loi de vitesse d'ordre 1 en réactif A si la vitesse de disparition de A est proportionnelle à la concentration en A:

$$- d[A]/dt = k * [A]$$

k est la constante de vitesse de la réaction (Unités : s^{-1})

Conséquence (cf. section 4.2 pour la résolution mathématique) :

$$[A](t) = [A]_0 * \exp(-k * t)$$

$$\text{C'est-à-dire } \ln([A]) = \ln([A]_0) - k * t$$

Illustration : La réaction étudiée en section 9.1 et 9.2 est une réaction d'ordre 1.

TD

Ordre de réaction

Remarques :

Plus $t_{1/2}$ est petit, plus la réaction est rapide.

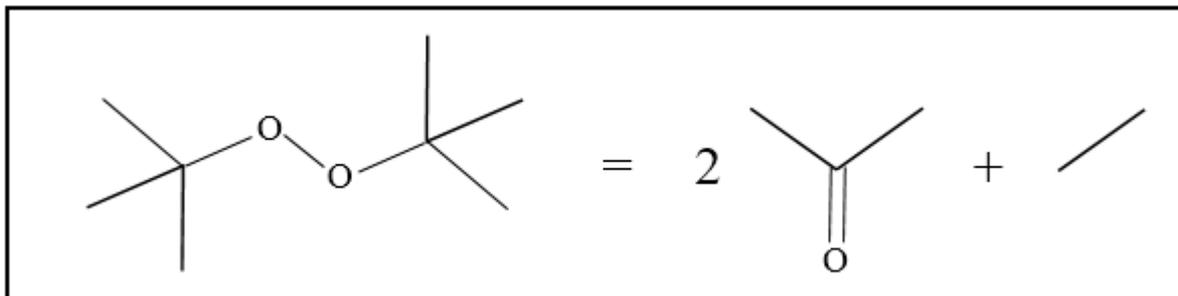
Au bout d'une durée égale à $5t_{1/2}$, on peut considérer que la réaction n'évolue (presque) plus (plus de 99% de la réaction a eu lieu).

9.4. Modélisation microscopique

99. Mécanisme réactionnel

Equation bilan

Considérons la réaction chimique dont l'équation bilan est la suivante :

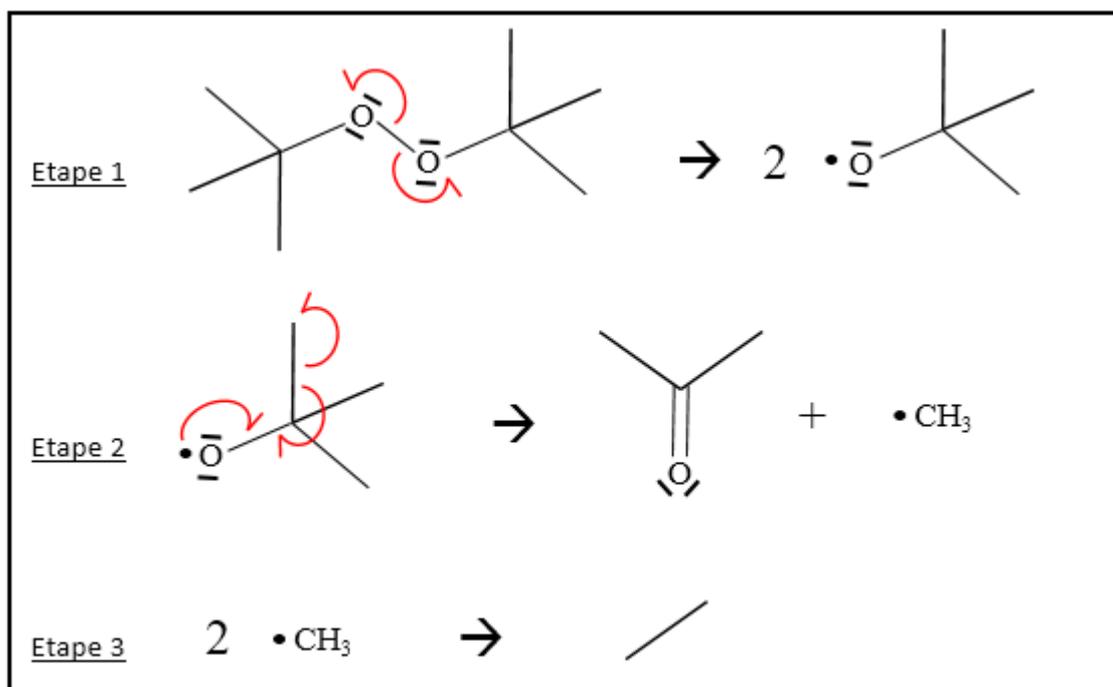


Cette équation est un bilan MACROSCOPIQUE qui exprime des proportions selon lesquelles les réactifs sont consommés et les produits sont formés. Ici, 1 mole de réactif se transforme en 2 moles d'un premier produit et 1 mole d'un second produit.

Cette équation ne dit rien de ce qui se passe au niveau moléculaire en terme de rupture et de formation des liaisons qui se sont produites pour que ce réactif se transforme en ces produits.

Acte élémentaire

La réaction chimique ci-dessus peut être décomposée au niveau MICROSCOPIQUE en trois étapes. Chaque étape, appelée acte élémentaire représente ce qui se passe au niveau moléculaire.



Bilan : Chaque acte élémentaire représente un évènement au niveau microscopique.

On appelle mécanique de la réaction l'ensemble des actes élémentaires.

Certaines espèces sont produites qui n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction. On les qualifie d'intermédiaires réactionnels.

La combinaison de l'ensemble des actes élémentaires permet d'établir l'équation bilan de la réaction.

Exercice : Déterminer la combinaison des actes élémentaires ci-dessus qui permettent d'établir l'équation bilan de la réaction.

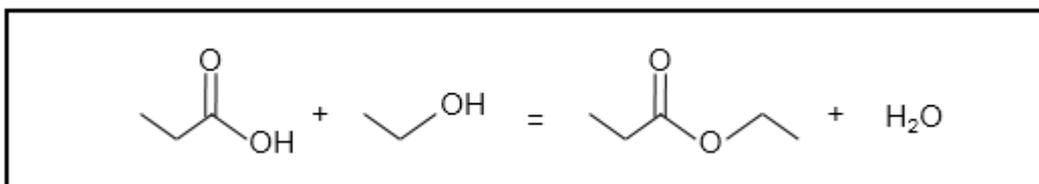
100. Action d'un catalyseur

Propriétés d'un catalyseur :

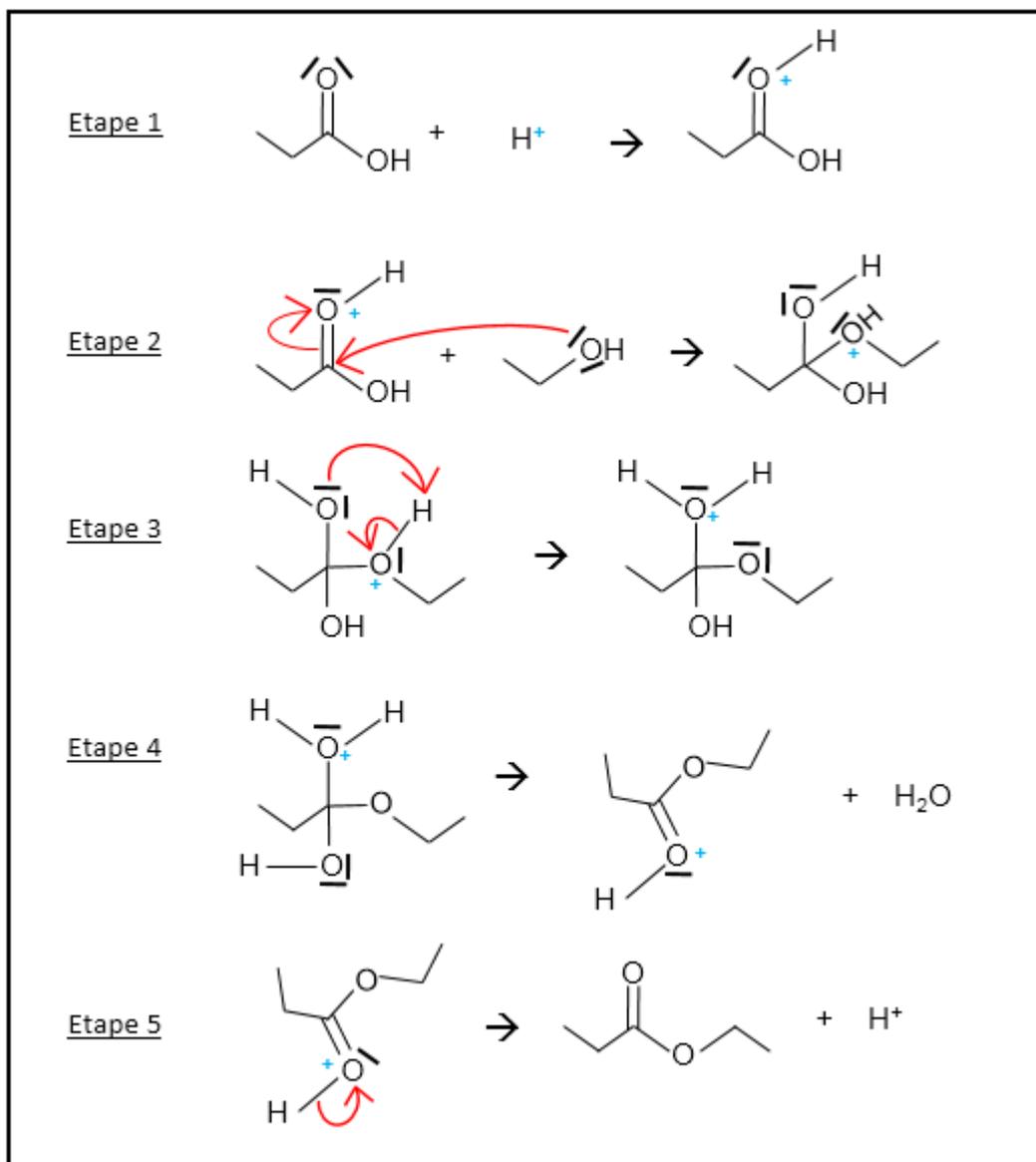
Un catalyseur modifie le mécanisme d'une réaction chimique.

Il est consommé lors d'une étape du mécanisme puis régénéré lors d'une étape ultérieure (il n'est donc pas consommé par la réaction).

La réaction suivante entre un acide carboxylique et un alcool s'appelle une estérification



Afin d'accélérer cette réaction, on ajoute une toute petite quantité d'acide fort (des ions H⁺) qui joue le rôle de catalyseur. En présence des ions H⁺, le mécanisme de la réaction se déroule en 5 étapes :



Exercice : 1°/ Déterminer la combinaison des actes élémentaires ci-dessus qui permettent d'établir l'équation bilan de la réaction.
 2°/ Identifier les intermédiaires réactionnels.
 3°/ Montrer que H⁺ joue bien un rôle de catalyseur.
 4°/ Compléter les étapes 1 et 4 à l'aide de flèches courbes (qui représentent le déplacement des doublets d'électrons).

101. Interprétation microscopique des facteurs cinétiques

Considérons un acte élémentaire d'une réaction chimique au cours duquel une entité (molécule, atome ou ion) A rencontre une autre entité (molécule, atome ou ion) B pour former une l'espèce A-B :



Voici quelques considérations sommaires à propos de ce qu'il peut se produire au niveau microscopique entre A et B lors de la réaction :

A doit entrer en collision avec B afin de pouvoir former A-B.

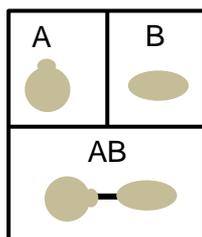
La collision entre A et B n'est pas toujours nécessairement efficace.

Son efficacité dépend de :

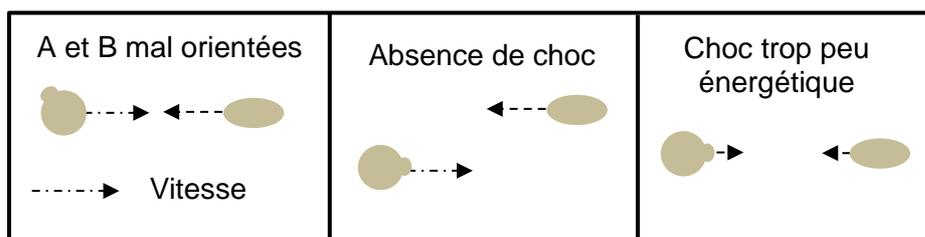
- 1- L'énergie mise en jeu lors de la collision.
- 2- L'orientation relative entre A et B au moment du choc.

Structure schématique

Des entités :



Illustrations de chocs non efficaces :



Interprétation microscopique des facteurs cinétiques :

La température étant une mesure de l'agitation moléculaire, plus la température est élevée :

Plus la fréquence des chocs est élevée

Plus l'énergie mise en jeu dans chaque choc est importante

Plus la densité en réactif (et donc la concentration en réactif) est importante, plus la fréquence des chocs est importante.

9.5. Lien entre cinétique et équilibre chimique

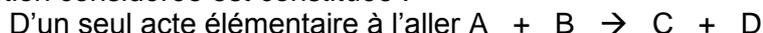
102. Simplification

Considérons la réaction chimique équilibrée suivante : $A + B = C + D$. Nous avons vu en section 7.1 que cette réaction devait être considérée comme l'association de deux réactions opposées :

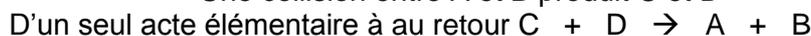


Remarque : Une équation bilan cache souvent un mécanisme réactionnel complexe, fait de nombreux actes élémentaires.

Simplification : Néanmoins, nous allons simplifier l'étude de la réaction en supposant que la réaction considérée est constituée :



Une collision entre A et B produit C et D



Une collision entre C et D produit A et B

103. Equilibre et vitesse des actes élémentaires

Dans ce cas, on peut montrer que la vitesse de ces actes élémentaires s'écrit de la manière suivante :

$$v_{\text{aller}} = k_{\text{aller}} * [A] * [B]$$

$$v_{\text{retour}} = k_{\text{retour}} * [C] * [D]$$

On sait que cette réaction ne se termine pas lors de la disparition d'un des réactif, mais lorsque qu'un *état d'équilibre* est atteint. D'un point de vue de la cinétique des actes élémentaires, cela signifie que :

Les réactifs (A et B) disparaissent aussi vite (aller) qu'ils réapparaissent (retour).

C'est-à-dire que

$$v_{\text{aller}} = v_{\text{retour}}$$

$$\text{D'où } k_{\text{aller}} * [A]_{\text{EQ}} * [B]_{\text{EQ}} = k_{\text{retour}} * [C]_{\text{EQ}} * [D]_{\text{EQ}}$$

$$\text{Et donc } \frac{([C]_{\text{EQ}} * [D]_{\text{EQ}})}{([A]_{\text{EQ}} * [B]_{\text{EQ}})} = k_{\text{aller}}/k_{\text{retour}}$$

Bilan : L'existence des réactions équilibrées peut s'interpréter à l'aide de la cinétique chimique.

La valeur de la constante d'équilibre de la réaction K (grandeur macroscopique) est liée aux constantes de vitesse des actes élémentaires (grandeurs microscopiques) qui font la réaction. Dans ce cas (extrêmement) simplifié, on a : $K = k_{\text{aller}}/k_{\text{retour}}$

10. Transformation nucléaire

VU en SECONDE : Des exemples de transformations nucléaires.

10.1. Radioactivité naturelle

104. Composition et stabilité d'un noyau atomique

Rappels : Un noyau atomique est constitué de protons (de charge électrique + e) et de neutrons (charge électrique nulle).

La notation ${}^A_Z\text{C}$ désigne un noyau contenant A nucléons (protons ET neutrons) dont Z protons. Il contient donc A - Z neutrons. A est appelé « nombre de masse » et Z est appelé « nombre de charge » ou « numéro atomique ».

Un élément est défini par la valeur de Z. Par exemple, Z = 6 correspond à l'élément Carbone, et Z = 17 à l'élément Chlore.

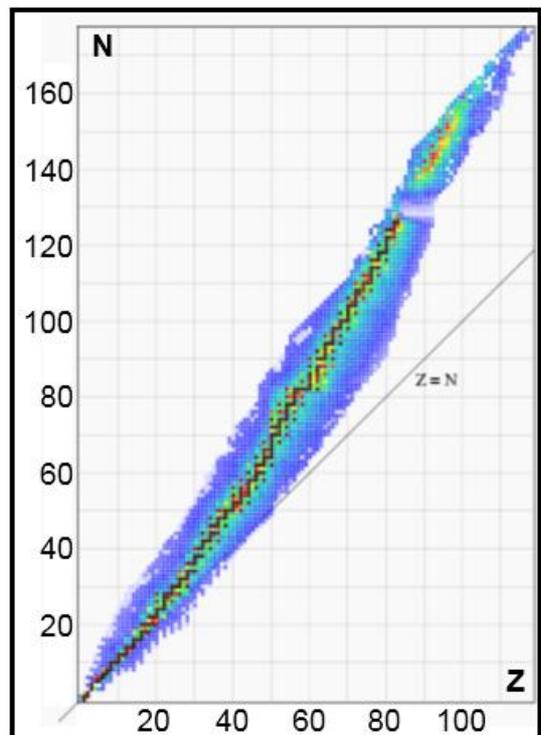
${}^{12}_6\text{C}$ et ${}^{14}_6\text{C}$ sont deux isotopes : ils appartiennent au même élément mais n'ont pas le même nombre de neutrons.

Stabilité

La cohésion d'un noyau atomique est assurée par l'interaction forte qui relie les nucléons entre eux. Elle compense la force électrostatique répulsive qui s'exerce entre les protons.

Le diagramme (N, Z : où N est le nombre de neutrons) ci-contre montre l'ensemble des isotopes connus. Les cases noires (voire les rouges sombres) représentent les isotopes stables. Les autres représentent les isotopes instables qui subissent des transformations appelées réactions nucléaires. Il existe trois types de réactions nucléaires dites « naturelles » car elles se produisent spontanément :

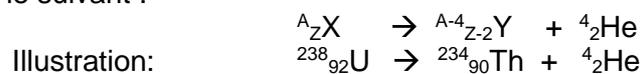
- La radioactivité « alpha » (α).
- Les radioactivités « bêta » (β).
- La radioactivité « gamma » (γ).



Ordre décroissant de stabilité
Noir - Rouge - Jaune - Vert - Bleu

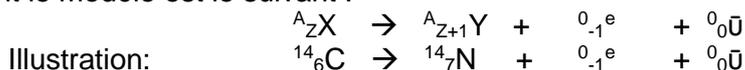
105. Types de réactions

Dans un noyau très gros, il arrive que la portée de l'interaction forte ne suffise plus pour maintenir sa cohésion. Le noyau subit une (ou plusieurs successives) **réaction de type α** dont le modèle est le suivant :



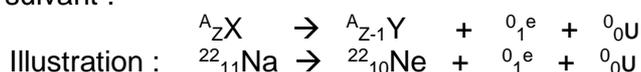
${}^4_2\text{He}$ est un noyau d'Hélium (appelé également « particule α »)

Un noyau contenant trop de neutrons. Il subit une (ou plusieurs successives) **réaction de type β^-** dont le modèle est le suivant :



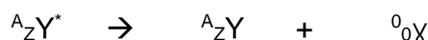
${}^0_{-1}e$ est un électron (appelé également « particule β^- »).
 ${}^0_0\bar{u}$ est un antineutrino.

Un noyau contenant trop de protons n'est pas stable car la répulsion électrostatique entre les protons y est trop forte. Il subit une (ou plusieurs successives) **réaction de type β^+** dont le modèle est le suivant :



0_1e est un positron (appelé également « particule β^+ »).
 0_0u est un neutrino

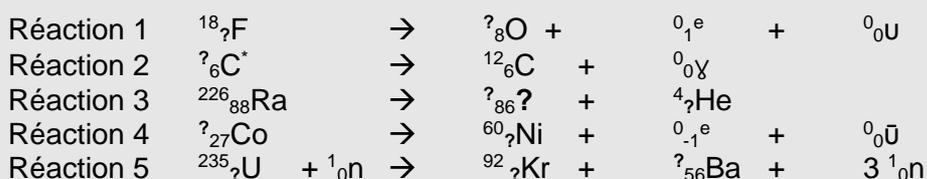
De même que les atomes, les noyaux atomiques possèdent également des niveaux d'énergie. Lorsqu'un noyau se trouve dans un état excité, il retourne vers un état plus stable (plus bas en énergie) en émettant un photon. L'écart entre les niveaux d'énergie nucléaires est tellement important que les photons émis sont très énergétiques. Cette émission d'un photon « gamma » est donc qualifiée de **réaction de type γ** . En voici le modèle :



Loi de SODDY : Toutes les réactions nucléaires vérifient deux lois de conservation :
 Conservation de la charge.
 Conservation du nombre de nucléons.

Exercices : 1°/ Dans tous les exemples donnés ci-dessus, montrer que les lois de SODDY sont respectées.

Dans les réactions nucléaires représentées ci-dessous, certaines données n'ont pas été indiquées, et ont été remplacées par des « ? ».



2°/ Remplacer ces « ? » par la donnée qui convient. Pour chaque réaction, dire s'il s'agit d'une réaction de type α , β^- , β^+ , γ , ou d'un autre type.

3°/ Selon vous, quelle particule est représentée par 1_0n ?

4°/ Pensez-vous que le noyau atomique de Baryum formé par la réaction 5 soit stable (justifier) ? Si non, quelle réaction nucléaire serait-il, selon vous, susceptible de subir (justifier) ?

Données:

Élément	Co	Ni	Ba	Rn	Ra	He	U	Kr
Nom	Cobalt	Nickel	Baryum	Radon	Radium	Hélium	Uranium	Krypton
Z				86			92	

Isotopes stables du Baryum: ${}^{134}_{56}\text{Ba}$, ${}^{135}_{56}\text{Ba}$, ${}^{136}_{56}\text{Ba}$, ${}^{137}_{56}\text{Ba}$, ${}^{138}_{56}\text{Ba}$.

10.2. Loi de décroissance radioactive

106. Propriétés d'une réaction nucléaire naturelle

Une réaction nucléaire naturelle :

Se fait de manière aléatoire : il est impossible de prédire quand UN noyau en particulier va subir la réaction de transformation.

Ne dépend pas des conditions dans lesquelles elle se déroule (température, pression, temps, nombre de noyaux encore radioactifs, etc...).

Notations : Soit un échantillon contenant $N(t)$ noyaux radioactifs à un instant t .

$\Delta N(t) = N(t) - N(t + \Delta t)$: Cette quantité est le nombre noyaux radioactifs ayant subi une réaction nucléaire entre les instants t et $t + \Delta t$.

107. Conséquence de ces propriétés

$\Delta N(t)$ est simplement proportionnelle à $N(t)$ et à Δt .

Ainsi la quantité $1/\Delta t * [\Delta N(t) / N(t)]$ est une constante, appelée constante radioactive notée λ .

$$\text{Bilan : } 1/\Delta t * [\Delta N(t) / N(t)] = \lambda$$

$$\text{D'où } \Delta N(t) / \Delta t = \lambda * N(t)$$

$$\text{Et donc } [N(t + \Delta t) - N(t)] / \Delta t = -\lambda * N(t)$$

En faisant tendre Δt vers 0 on obtient :

$$dN/dt(t) = -\lambda * N(t)$$

Résolution de l'équation différentielle (cf. section 4.2) :

$$N(t) = N_0 * \exp(-\lambda * t)$$

Où N_0 est le nombre de noyaux radioactifs à $t = 0$.

La courbe ci-contre représente l'évolution de $N(t)$ en fonction du temps.

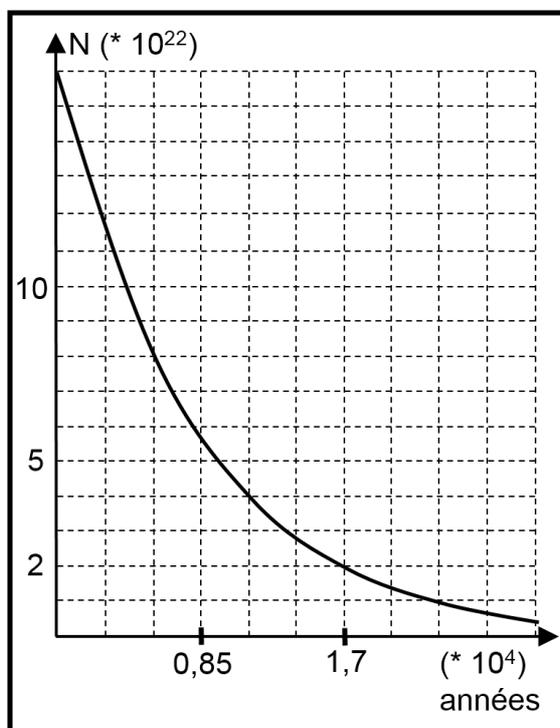
Définition : On appelle « temps de demi-vie » (noté $t_{1/2}$) la durée au bout de laquelle la moitié des noyaux radioactifs d'un échantillon de taille quelconque a subi la réaction nucléaire.

Conséquence : $N(t_{1/2}) = N_0 / 2$

D'où $N_0 * \exp(-\lambda * t_{1/2}) = N_0 / 2$

Et $\exp(\lambda * t_{1/2}) = 2$

Et enfin $t_{1/2} = \ln(2) / \lambda$



Exercices 1°/ Déterminer l'unité de la constante radioactive.
2°/ Utiliser le graphe ci-dessus pour déterminer le temps de demi-vie du « Carbone 14 ». En déduire la valeur de la constante radioactive correspondant à la réaction de type β^+ que subit le « Carbone 14 ».

Considérons l'échantillon dont la courbe est représentée ci-dessus).

3°/ Déterminer N_0 le nombre de noyaux radioactifs à $t = 0$.

4°/ Déterminer N_1 le nombre de noyaux radioactifs à $t_1 = 0,85 * 10^4$ années.

5°/ A quelle date N est-il égal à $N_1/2$?

A quelle date N était-il égal :

à $2 N_1$?

à $8 N_1$?

Exercice du manuel : 30 p 127

Définition : On appelle activité (notée $A(t)$) d'un échantillon radioactif le nombre de noyaux radioactifs subissant une réaction par unité de temps : $A(t) = -dN/dt(t) = \lambda * N(t)$

Unité : L'activité s'exprime en Becquerel (Bq).
1 Bq vaut 1 désintégration par seconde.

Conséquence : $A(t)$ et $N(t)$ étant proportionnels, toutes les informations extraites de la courbe $N(t)$ en fonction de t peuvent l'être de la courbe représentant $A(t)$ en fonction de t .

10.3. Applications

108. Datation à l'aide de noyaux radioactifs

Le principe de la datation à l'aide de noyaux radioactifs repose sur la relation entre l'activité radioactive d'un échantillon et son « âge ».

Illustration : Les organismes vivants sont constitués (entre autre) de carbone. Les principaux isotopes sont le $^{12}_6\text{C}$ (98,9%) et le $^{13}_6\text{C}$ (1,1%). Ces isotopes sont stables. Cependant, les organismes vivants contiennent tous une certaine quantité d'un isotope instable : le $^{14}_6\text{C}$.

Une propriété remarquable de ces organismes est de posséder TOUS la même proportion de $^{14}_6\text{C}$ tant qu'ils demeurent en vie. En revanche, lorsqu'un organisme vivant meurt, la proportion de $^{14}_6\text{C}$ se met à décroître au cours du temps ($^{14}_6\text{C}$ subit une réaction de type β^+).

Par conséquent, la mesure de l'activité A de l'échantillon d'un organisme mort permet de déterminer la date à laquelle il est mort.

Exercices du manuel : 23 p 125, et 35 p 128

109. Application médicales

Scintigraphie : Injection d'un isotope émetteur de rayonnement γ (par exemple $^{123}_{53}\text{I}$) dans un organe (ou un tissu), puis, grâce à l'émission des rayons γ , suivi de la localisation de cet isotope dans l'organe (ou tissu). Cette technique permet de fournir des images de l'organe (ou du tissu) ainsi que d'étudier son fonctionnement.

Exercice du manuel 33 p 128

Radiothérapie : Destruction de cellules cancéreuses par bombardement ciblé de particules issues de réactions nucléaires (α , β^- , β^+ , γ).

110. Protection contre les rayonnements ionisants

Les particules émises par les réactions nucléaires sont hautement énergétiques et interagissent donc fortement avec la matière. Lorsqu'une particule pénètre dans un échantillon de matière, elle coupe les liaisons entre les atomes créant ainsi des paires d'ions. Ce phénomène peut-être très dangereux pour les tissus vivants (destruction d'ADN, etc...). Le pouvoir ionisant, la capacité de pénétration, et les modes de protection contre ces rayonnements ionisants sont synthétisés dans le tableau ci-dessous.

	α	β^+ (ou β^-)	γ
Pouvoir ionisant	Fort (10^4 paires/mm)	Modéré (100 paires/mm)	Faible (1 paire/mm)
Capacité de pénétration	Faible	Modérée	Forte
Protection	Une couche de quelques cm d'air (ou une feuille de papier)	Une couche de quelques mm de métal	Une couche de plusieurs cm de Plomb ou plusieurs m de béton.

Exercices du manuel : 25, 26 p 125

11. Chimie organique

VU en PREMIERE : Liaison covalente, liaison ionique, formules de Lewis et de CRAM.

Dipôles, polarité des liaisons et des molécules, solides ioniques et moléculaires, dissolution, liaison hydrogène, micelles.

Nomenclature, quelques fonctions organiques, formule topologique, spectroscopie IR, calculs de rendement.

11.1. Structure et propriétés

111. Formules

Une *molécule organique* est constituée :

Principalement d'atomes de Carbone et d'Hydrogène (C et H). L'enchaînement des atomes de Carbone constitue le *squelette carboné* de la molécule.

D'éventuellement quelques hétéroatomes (O, N, Cl, P....) qui sont organisés en groupes caractéristiques.

Il existe plusieurs façons de représenter les molécules organiques

Formule brute :	Seuls les éléments et leur nombre apparaissent.
Formule développée :	Tous les atomes et toutes les liaisons apparaissent.
Formule semi-développée :	Montre seulement quelques liaisons, et regroupe certains atomes.
Formule de Lewis :	On ajoute les doublets non liants à la formule développée.
Formule topologique :	Seuls les hétéroatomes (O, Cl, N...), les H liés à un hétéroatome et les liaisons apparaissent.
CRAM :	Permet de représenter la structure 3D des molécules.

Brute	Développée	Lewis
C_2H_6O		
 Topologique	 Semi-développée	 CRAM.

Remarques : Il existe d'autres représentations (Newman, Fischer....)

Il arrive fréquemment qu'une molécule soit représentée en utilisant des combinaisons des représentations décrites ci-dessus.

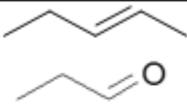
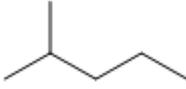
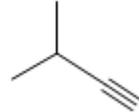
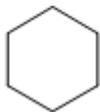
112. Structure

Une molécule organique peut être

Saturée (constituée uniquement de liaisons simples).

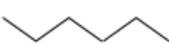
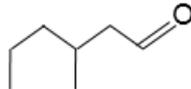
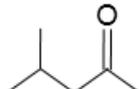
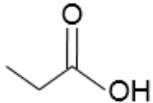
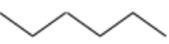
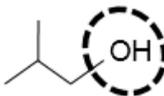
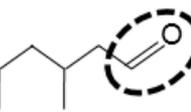
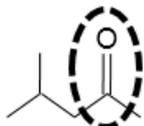
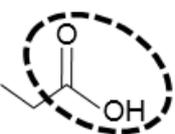
Insaturée (comporte des liaisons doubles ou triples).

Linéaire, ramifiée ou cyclique.

	Saturé	Insaturé
Linéaire		
Ramifié		
Cyclique		

113. Familles fonctionnelles

Rappels des fonctions vues en première

Exemples					
Famille fonctionnelle	Alcane	Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique
Groupe (caractéristique ou fonctionnel)	Alkyle	Hydroxyle	Carbonyle	Carbonyle	Carboxyle
					
Préfixe (substituant)	Alkyl (Ici hexyl)	Hydroxy	Aldo ou Oxo	Céto ou Oxo	<i>Jamais</i>
Suffixe (fonction principale)	<i>Jamais</i>	... ol	... al	... one	Acide ... oïque

Nouvelles fonctions

Exemples							
Famille fonctionnelle	Amine	Halogénoalcane				Ester	Amide
Groupe (caractéristique ou fonctionnel)	Amino	Fluoro	Chloro	Bromo	Iodo	Ester	Amide
Préfixe (substituant)	Amino	Fluoro	Chloro	Bromo	Iodo	<i>Hors Prog</i>	<i>Hors Prog</i>
Suffixe (fonction principale)	... amine	<i>Jamais</i>				...oate... de... yle amide

Pour les fonctions amine et amide, l'atome d'azote peut être lié à 1, 2, ou 3 atomes de carbone. Dans le cas des amines, on parle alors d'amines primaire, secondaire et tertiaire.

AMINE			AMIDE		
Primaire	Secondaire	Tertiaire			

Remarque 1 : Au BAC, l'intitulé des questions peut être :
 Identifier/nommer les familles fonctionnelles (ou fonctions).
 Identifier/Nommer les groupes caractéristiques.
 Entourer les groupes caractéristiques.

Remarque 2 : Dans un acide carboxylique on rencontre le « motif » C=O, et le « motif » OH. Dans certains manuels de chimie organique on trouve même des phrases du type « un groupe hydroxyle attaché au carbone d'un groupe carbonyle forme un autre groupe caractéristique appelé carboxyle ». Ce type d'énoncé, s'il n'est pas faux, prête à confusion car les propriétés chimiques d'un acide carboxylique ne consistent pas en la réunion de celles des alcools et des aldéhydes ou cétones. Au bac, on se gardera donc d'écrire ce genre de chose !!! Par conséquent, pour un acide carboxylique :

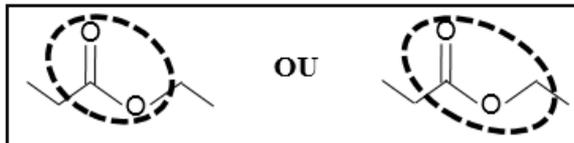
On n'entoure jamais séparément C=O et OH.
 On ne les désigne jamais comme groupe carbonyle ou groupe hydroxyle.

Remarque 3 : Dans un amide, on rencontre le « motif » NH ou NH₂. Cependant :
 On ne l'entoure jamais séparément.
 On ne le désigne jamais comme groupe amino.

Remarque 4 : Pour qu'une fonction soit considérée comme un alcool, le groupe hydroxyle doit être attaché à un atome de carbone (et celui-ci ne doit pas être engagé dans une autre fonction, comme par exemple une fonction acide carboxylique). Cependant, si on demande d'entourer le groupe caractéristique, seul OH (le groupe hydroxyle) doit être entouré.

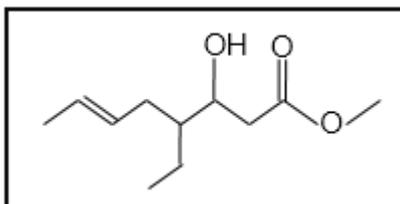
Remarque 5 : De même, seul N, NH ou NH₂, selon que l'amine est tertiaire, secondaire, ou primaire doivent être entourés dans le cas du groupe amino.

Remarque 6 : L'étude des sujets de BAC (et des corrigés) montre que pour le groupe ester, il y a deux réponses possibles à la question « entourer les groupes caractéristiques ».



114. Nomenclature

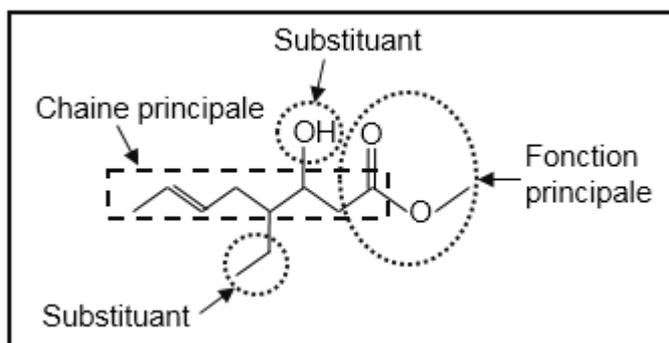
La nomenclature a été vue en classe de première. Illustrons ses règles à travers un exemple.



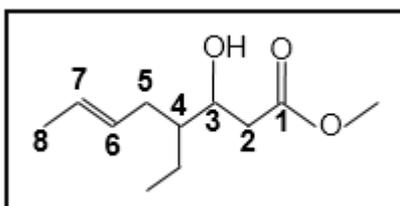
Fonction principale : Ester

Substituants : Hydroxy
Ethyl

Chaîne principale :
8 Carbones
Une double liaison
Fonction principale
OCT
oct ENE
octènoATE de METHYL



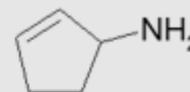
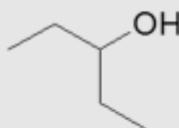
Numérotation :



Nom complet : 4 Ethyl 3 Hydroxy oct 6 énoate de méthyle

Exercice :

1°/ Déterminer le nom des molécules ci-contre :



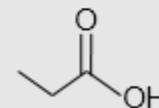
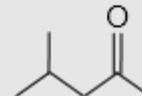
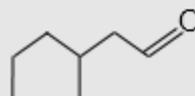
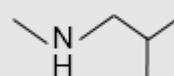
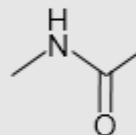
2°/ Représenter la notation topologique des molécules suivantes :

Propanoate d'éthyle

N isopropyle Butanamide

3 bromo pentane

1, 3 dichloro hexane 2 amine



115. Isomérisie de constitution

Définition : Deux molécules sont *isomères de constitution* lorsqu'elles ont même formule brute mais pas même formule développée.

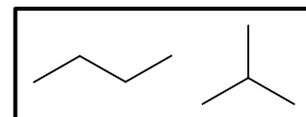
Isomérisie de chaîne :

Butane :

température d'ébullition $T_{eb} = - 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ à $P_{ambiante}$.

Méthyl propane :

$T_{eb} = - 11,7 \text{ }^\circ\text{C}$ à $P_{ambiante}$.



Isomérisie de fonction :

Ethanol :

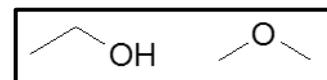
Alcool des boissons alcoolisées

Liquide (à T, P ordinaires)

Ether diméthylque :

Gaz (à T, P ordinaires)

Peut être utilisé comme carburant.



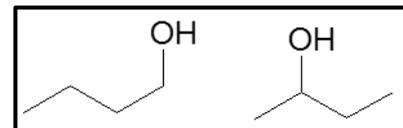
Isomérisie de position :

Butan 1 ol

$T_{eb} = 118^\circ\text{C}$ à $P_{ambiante}$.

Butan 2 ol

$T_{eb} = 100^\circ\text{C}$ à $P_{ambiante}$.



Exercice : Représenter en formule topologique l'ensemble des isomères de constitution :

De formule brute C_5H_{12}

De formule brute C_4H_8

De formule brute $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

De formule brute $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$

116. Polymères

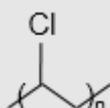
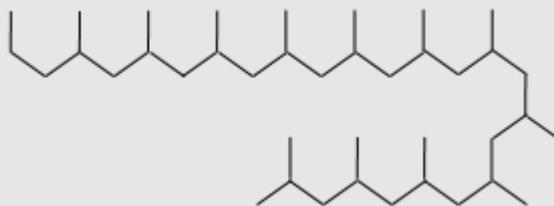
Définition : Un polymère est une grande (souvent très grande) molécule constituée d'un ou de plusieurs motifs identiques appelés monomères, liés entre eux par des liaisons covalentes.

Exercice :

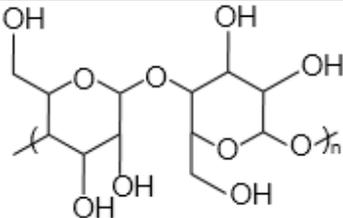
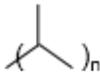
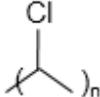
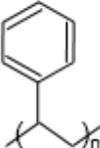
1°/ Identifier le monomère qui est l'unité de base du polymère ci-contre.

Combien d'atomes de C et de H possède-t-il ?

2°/ Identifier le motif du polymère dont la formule est donnée ci-dessous (n un entier)



Quelques exemples

Polymères synthétiques	Polymères naturels
Polyéthylène (PE) 	
Polypropylène (PP) 	
Polychlorure de vinyle (PVC) 	
Polystyrène (PS) 	
	Amidon
	Protéine
	ADN et ARN

Utilisations courantes

PVC, polyesters :

PVC :

Cellulose (transformée en éthanol) :

PS :

Vêtements

Tuyau canalisation

Biocarburant

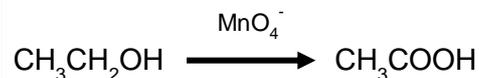
Isolation thermique, emballage

11.2. Réactions organiques

117. Types de modification

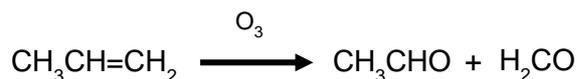
Certaines réactions ne font que *modifier les groupes caractéristiques* d'une molécule.

Exemple : Oxydation d'un alcool en acide carboxylique par MnO_4^- .



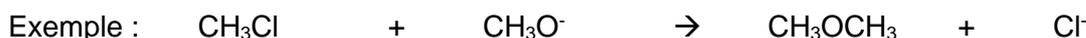
Certaines réactions *modifient la chaîne carbonée* elle-même.

Exemple : Ozonolyse d'un alcène.

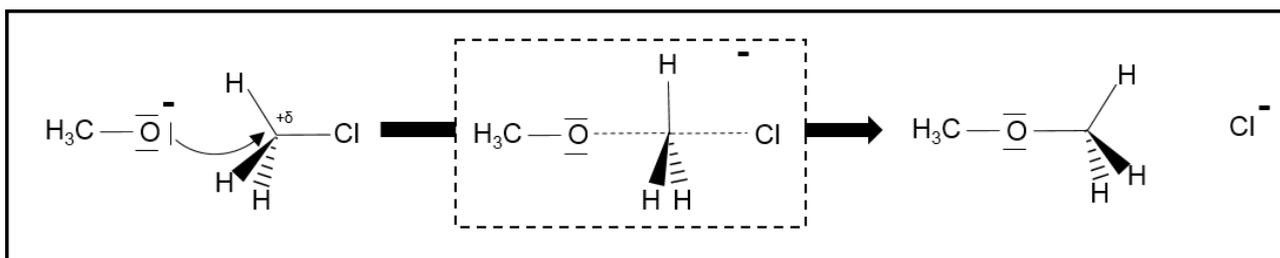


118. Réaction de substitution

Sur une molécule, un groupe caractéristique (qualifié de nucléophile) vient en remplacer un autre (qualifié de nucléofuge).



Mécanisme :



Dans cet exemple, le mécanisme se fait en une seule étape. CH_3O^- s'est substitué à Cl^- .

Exercice : Identifier le nucléophile et le nucléofuge de la réaction étudiée ci-dessus.

Remarque : Il existe d'autres nucléophiles : HO^- , F^- , etc...
Il existe d'autres nucléofuges : HO^- , I^- , etc...

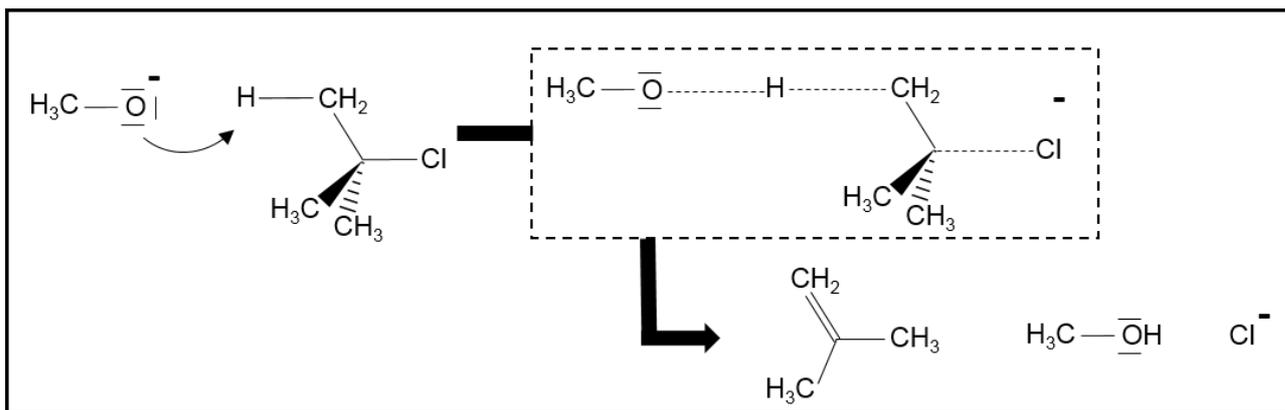
Aide vidéo : regarder les vidéos « SN_2 » et « SN_1 »

119. Réaction d'élimination

Un (ou plusieurs) groupe(s) caractéristique(s) est (sont) retiré(s) d'une molécule sans être remplacé(s) par d'autre(s).



Mécanisme :



H et Cl ont été retirés de la molécule $\text{CCl}(\text{CH}_3)_3$, faisant apparaître une double liaison.

Aide vidéo : regarder la vidéo « E₂ »

120. Réaction d'addition

Un (ou plusieurs) groupe(s) caractéristique(s) est (sont) ajouté(s) sur une molécule sans qu'il(s) soi(en)t venu(s) en remplacer d'autre(s).

Exemple : $\text{HBr} + \text{propène} \rightarrow 1\text{bromo propane} + 2\text{ bromo propane}$

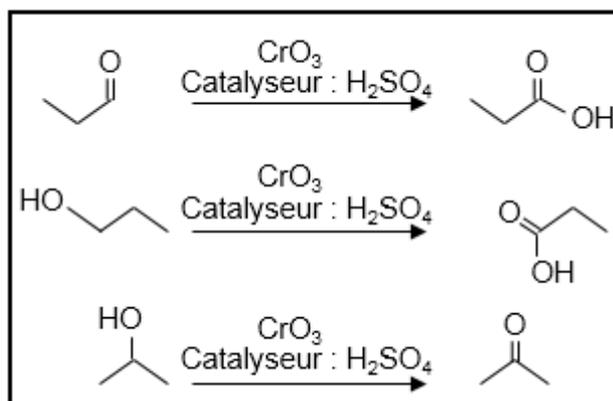
Exercice :	1°/ Réécrire la réaction en utilisant la notation topologique.
	2°/ Représenter la première étape du mécanisme à l'aide de flèches courbes.

Un H et un Br ont été ajoutés, respectivement sur chaque atome C de la double liaison de la molécule de propène.

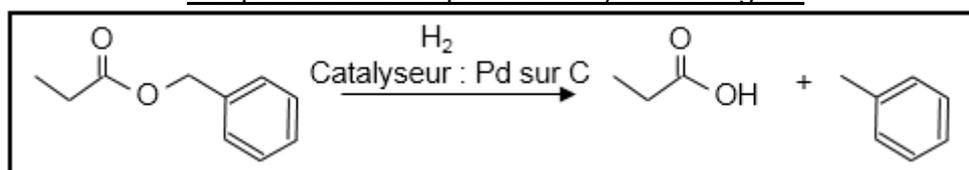
121. Banque de réactions

On présente ici quelques autres types de réactions fréquemment utilisées en chimie organique

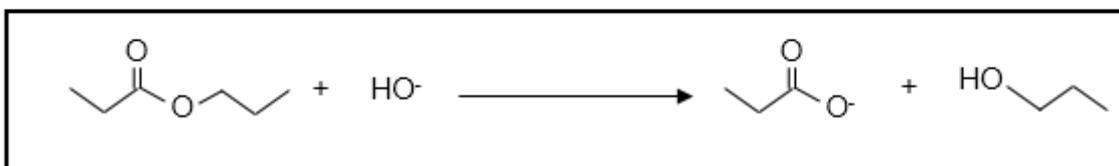
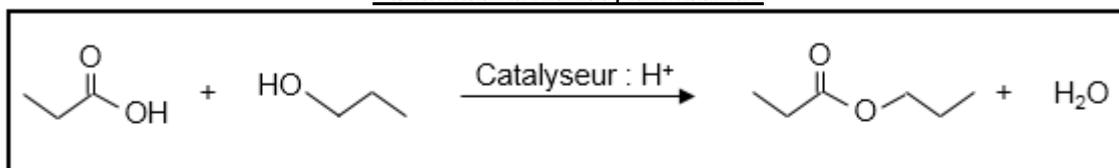
Réactions d'oxydation



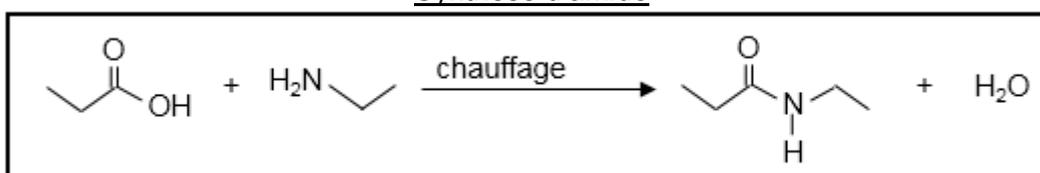
Coupage de chaîne par de catalyse hétérogène



Estérification et saponification



Synthèse d'amide



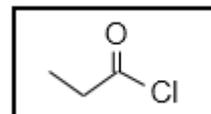
- Exercice :
- 1° Identifier les fonctions mises en jeu dans les molécules ci-dessus.
 - 2° Connaissant le couple $\text{CrO}_3/\text{Cr}^{3+}$, écrire l'équation bilan de la première réaction d'oxydation.
 - 3° Identifier l'estérification et la saponification. Dans le cas de la saponification, comment procéder pour récupérer la forme acide carboxylique du produit formé ?
 - 4° Proposer une suite de réaction permettant transformer la molécule de 1 Chloro pentane en pentanamide. Pour chaque étape, dites s'il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition ou d'élimination.

TP Synthèse

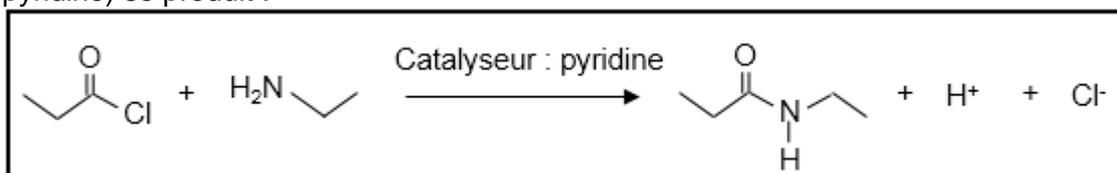
122. Réaction de polymérisation

Etudions le principe de la polymérisation à travers l'exemple de la synthèse du nylon (appelé nylon 6,6).

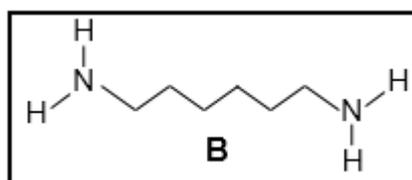
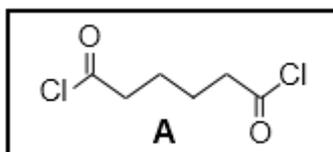
Remarque : L'équation bilan de la réaction de synthèse d'un amide est donnée dans le point précédent. Cependant, il existe une réaction beaucoup plus rapide et d'un bien meilleure rendement utilisant une fonction que nous n'avons pas encore rencontrée, le chlorure d'acyle (ci-contre).



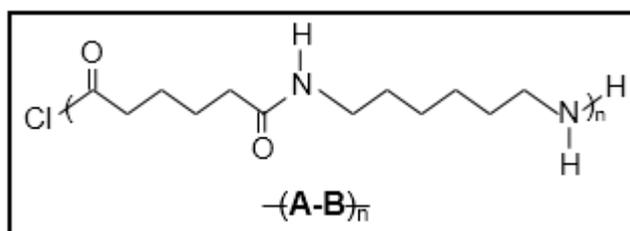
En présence d'une amine une réaction de synthèse d'amide (catalysée par la pyridine) se produit :



La synthèse du nylon 6,6 utilise cette réaction. Elle met en présence les deux composés A et B suivants.



Les deux extrémités du composé A peuvent réagir avec les deux extrémités du composé B. Ainsi, de nombreuses réactions se succèdent où un premier A se lie à un B qui se lie à un autre A et ainsi de suite dans ce qu'on appelle une réaction en chaîne. De nombreuses chaînes de polymères, de longueurs n variables, se forment. C'est le nylon 6,6.



Exercice : 1°/ Ecrire l'équation bilan équilibrée de la synthèse du nylon 6,6.
2°/ Représenter le nylon 6,6 en représentation semi développée.
La synthèse du nylon peut également se faire à partir d'un diacide carbonyle plutôt qu'à partir de la molécule A.
3°/ Donner la formule topologique de ce diacide.
Reprendre les questions 1°/ et 2°/ en remplaçant A par ce diacide.

Manipulation

Faire la synthèse du nylon 6,6

11.3. Optimisation d'une étape de synthèse

123. Optimisation de la vitesse

Nous avons déjà étudié cette année différentes méthodes pour augmenter la vitesse d'une réaction chimique. Ces méthodes sont très utilisées en chimie organique car chaque synthèse comporte en général de nombreuses étapes. Pour rappel, il est possible de :

- Augmenter la température ou la concentration d'un réactif (facteur cinétique)
- Introduire un catalyseur

Exercice du manuel : 32 p 214, et 34 p 216

124. Optimisation du rendement

Rappel : Le rendement d'une réaction chimique est défini, pour n'importe quel réactif ou produit de la réaction, par :

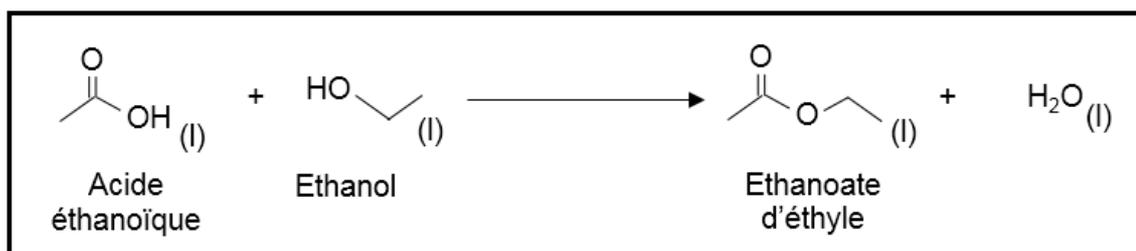
$$\rho = n_{\text{REACTIF consommé}} / n_{\text{REACTIF consommé MAX}}$$

ou

$$\rho = n_{\text{PRODUIT formé}} / n_{\text{PRODUIT formé MAX}}$$

$n_{\text{REACTIF consommé}}$ et $n_{\text{PRODUIT formé}}$ sont les quantités de matières déterminées expérimentalement. $n_{\text{REACTIF consommé MAX}}$, $n_{\text{PRODUIT formé MAX}}$ sont des quantités de matières que l'on obtiendrait SANS perte d'aucune sorte, ET en considérant la réaction comme TOTALE.

Etudions la réaction d'estérification suivante :



Supposons que l'éthanol soit le réactif limitant. Le rendement de la réaction s'écrit donc :

$$\rho = [\text{Ethanol}]_{\text{EQ}} / [\text{Ethanol}]_{\text{MAX}}$$

C'est une réaction équilibrée dont la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{\text{EQ}} * [\text{H}_2\text{O}]_{\text{EQ}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{EQ}} * [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{EQ}}}$$

Dispositif expérimental 1 : La réaction se déroule dans un dispositif classique de chauffage à reflux (cf. 11.5). Les concentrations des réactifs et des produits finissent par se stabiliser, en accord avec la valeur de la constante d'équilibre de la réaction.

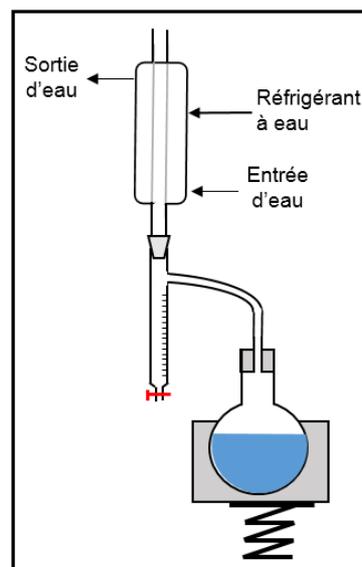
Il en résulte une valeur du rendement égale à $\rho = [\text{Ethanol}]_{\text{EQ}} / [\text{Ethanol}]_{\text{MAX}}$.

Dispositif expérimental 2 : La même réaction, avec les mêmes quantités de réactifs à l'état initial, se déroule à présent dans un dispositif de « Dean-Stark » (schéma ci-contre). Au fur et à mesure que les produits sont formés, l'eau est éliminée du milieu réactionnel. Ainsi, $[H_2O]$ est maintenue à une faible valeur dans le milieu réactionnel. Par conséquent, l'équilibre de la réaction ne pourra être atteint que si :

$[CH_3COOCH_2CH_3]_{EQ}$ est plus grande que celle obtenue avec le dispositif 1.

$[CH_3COOH]_{EQ}$ et $[HOCH_2CH_3]_{EQ}$ sont plus petites que celles obtenues avec le dispositif 1.

Bilan : Le dispositif 2 (« Dean-Stark ») permet d'augmenter le rendement de cette réaction d'estérification.



Exercice 1 : Expliquer comment le dispositif de Dean-Stark permet d'éliminer l'eau du milieu réactionnel et pas l'éthanoate d'éthyle.

Données :

Masses	Eau	Ethanoate d'éthyle	Ethanol	Acide éthanoïque
Masse volumique (kg.L ⁻¹)	1,00	0,92	0,79	1,05
Solubilité avec l'eau	/	Assez bonne	Très bonne	Très bonne
Température d'ébullition (°C)	100	77	79	118

Remarque :

Il existe d'autres procédés pour augmenter le rendement d'une réaction.

Elimination d'un produit du milieu réactionnel en le faisant réagir chimiquement.

Introduction d'un réactif en très grand excès.

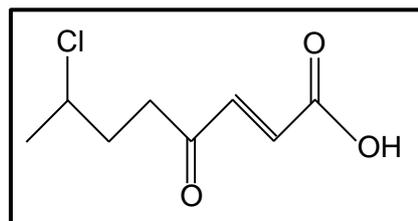
Etc...

Exercices du manuel : 23 p 211 et 35 p 216

11.4. Stratégie de synthèse

125. Principe

Lorsqu'une molécule possède plusieurs groupes (la molécule est dite polyfonctionnelle) sur lesquels un réactif peut agir, il est nécessaire de mettre au point des stratégies chimiosélectives afin de favoriser la réaction sur un groupe plutôt que sur un autre.



Stratégies possibles :

Choix d'un *solvant* qui favorise la réaction d'un groupe, ou freine celle d'un autre.

Choix d'un réactif *chimiosélectif* qui ne réagit qu'avec un seul des groupes caractéristiques de la molécule polyfonctionnelle.

Protection/déprotection d'un groupe caractéristique (cf. paragraphe suivant).

Lors d'une synthèse organique, de nombreux facteurs entrent en compte dans le choix du mode opératoire. Exemples :

Le rendement (nombre d'étapes, rendement de chaque étape, pertes entre chaque étape en raison de l'extraction, de la purification des produits intermédiaires...).

Le coût (chauffage, coût des réactifs...).

La durée.

La dangerosité des produits ou des réactions.

Remarque : Une démarche écoresponsable permettrait de réduire l'impact environnemental de l'industrie chimique. Plusieurs stratégies pourraient être mises en œuvre :

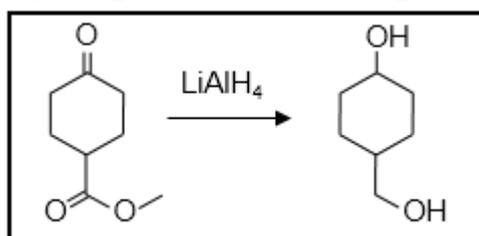
Choix du protocole le moins gourmand en énergie.

Traitement ou valorisation des sous-produits formés au cours de la synthèse.

Etc...

126. Protection/déprotection d'un groupe caractéristique.

Dans la molécule ci-contre, il y a deux fonctions organiques qui peuvent subir une réaction de réduction grâce à un réducteur très puissant, LiAlH_4 .



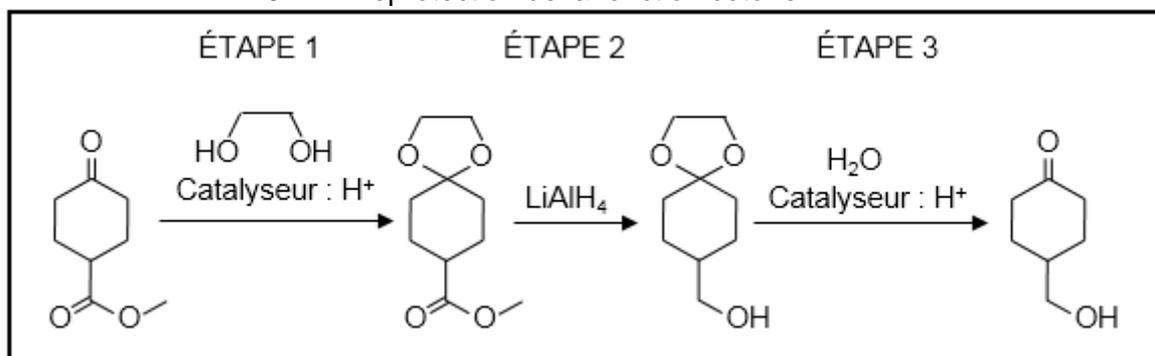
Le bilan de cette réaction est présenté ci-contre.

Si nous souhaitons réduire la fonction ester, mais conserver la fonction cétone, il faut mettre en œuvre une stratégie de protection/déprotection de la fonction cétone :

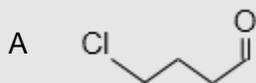
ÉTAPE 1 : Protection de la fonction cétone.

ÉTAPE 2 : Réduction de la fonction ester.

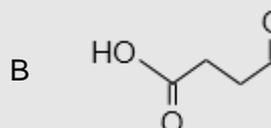
ÉTAPE 3 : Déprotection de la fonction cétone.



Exercice : Proposer une suite de réaction permettant transformer la molécule



en la molécule



11.5. Pratiques expérimentales

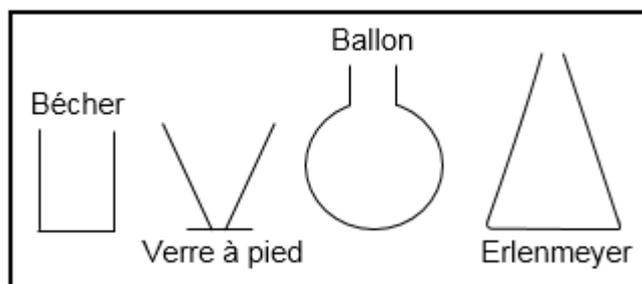
127. Pictogrammes de sécurité

Corrosif  ronge métaux, peau, yeux <i>HCl, NaOH, javel...</i>	Nocif ou irritant  contact cutané, ingestion, inhalation <i>Acétone, KMnO₄ ...</i>	Toxique  contact cutané, ingestion, inhalation <i>NO₂, SO₂...</i>
Danger pour la santé  cancérogène, mutagène ou reprotoxique <i>Benzène, cyclohexane</i>	Inflammable  <i>H₂, CH₄ ...</i>	Comburant  Provoque ou aggrave un incendie <i>O₂, H₂O₂ ...</i>
Gaz sous pression  ou gaz réfrigéré: peut exploser <i>O₂, H₂ ...</i>	Explosif  <i>TNT...</i>	Dangereux pour l'environnement  <i>KMnO₄, I₂ ...</i>

128. Verrerie

Les outils de verrerie utilisés en laboratoire sont multiples.

Les récipients les plus courants sont les béchers, les erlenmeyers, les ballons ou les verres à pied. Certains de ces contenants sont gradués, mais les indications de volume sont très peu précises.



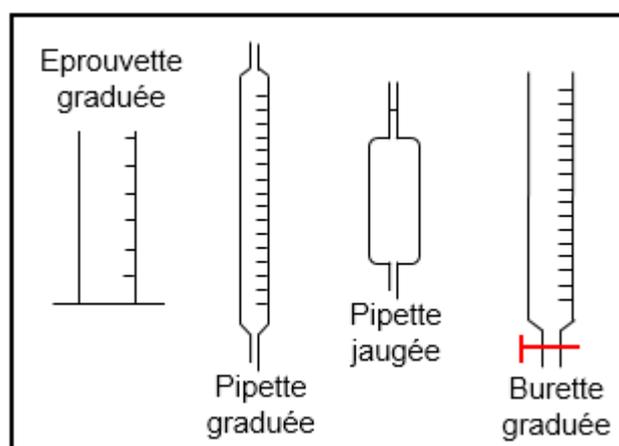
Les instruments de mesures ou de prélèvement les plus courants sont :

Les éprouvettes graduées (précision maximale de 1 mL)

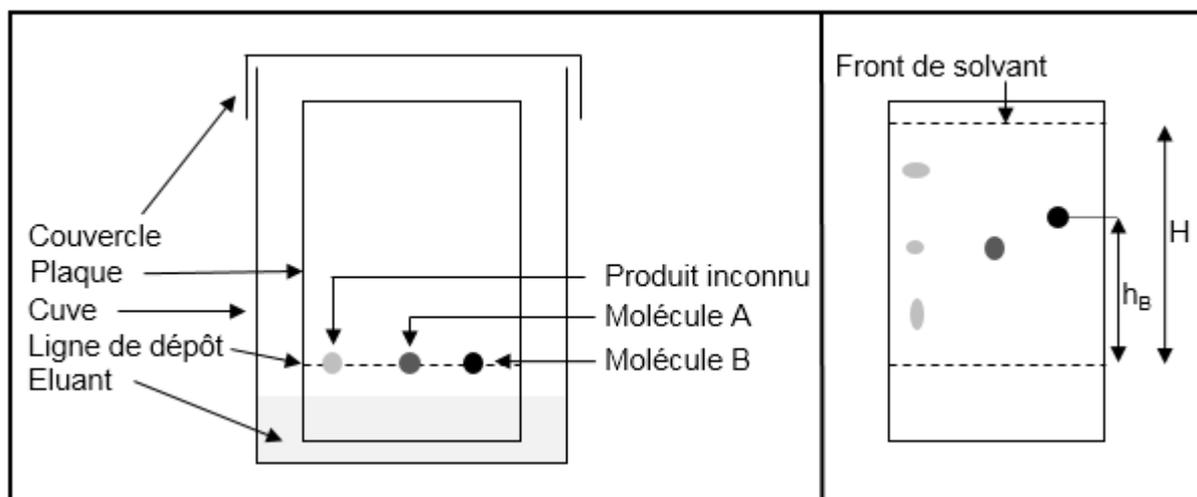
Les pipettes graduées (précision entre 0,1 et 1 mL)

Les pipettes jaugées (elles ne peuvent mesurer qu'un seul volume mais avec une très grande précision, bien souvent inférieure à 0,1 mL).

Enfin, les burettes graduées servent à verser des quantités précisément contrôlées de liquide. La précision de lecture est généralement de l'ordre de 0,1 mL, mais on peut contrôler le versement du liquide à la goutte près.



129. Chromatographie



Définition : Le *rapport frontal* pour la molécule B est défini par $R_F = h_B/H$

Interprétation du chromatogramme :

L'échantillon à analyser contient trois espèces différentes, dont deux espèces inconnues et de l'espèce A. En revanche, il ne contient pas de B.

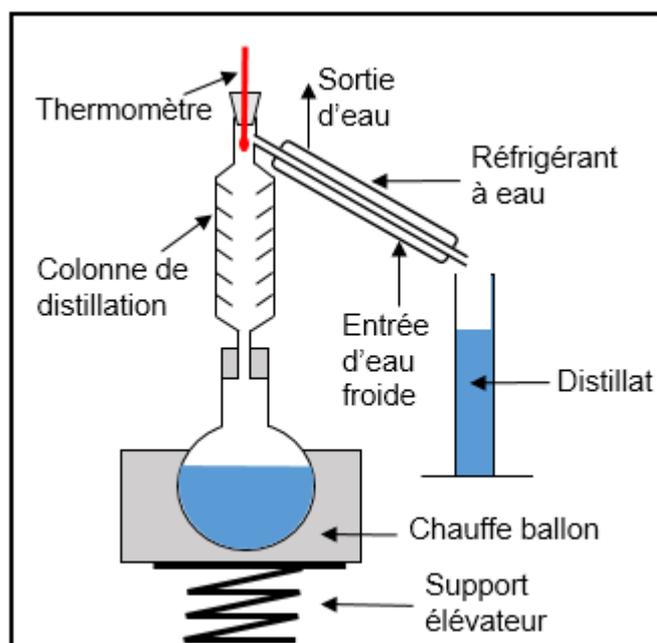
Remarques : La chromatographie est une technique d'analyse et de séparation.

Lorsque les produits déposés sur la plaque de chromatographie ne sont pas directement visibles, il est nécessaire de procéder à la *révélation* de la plaque avant de l'analyser. Ce procédé a pour but de rendre visibles les tâches du chromatogramme.

130. Distillation fractionnée

La distillation est une technique de séparation de liquides miscibles. Pour les séparer, elle utilise le fait que les deux liquides ne possèdent pas la même température d'ébullition.

Exemple : séparation d'un mélange d'eau et d'éthanol, deux liquides totalement miscibles.

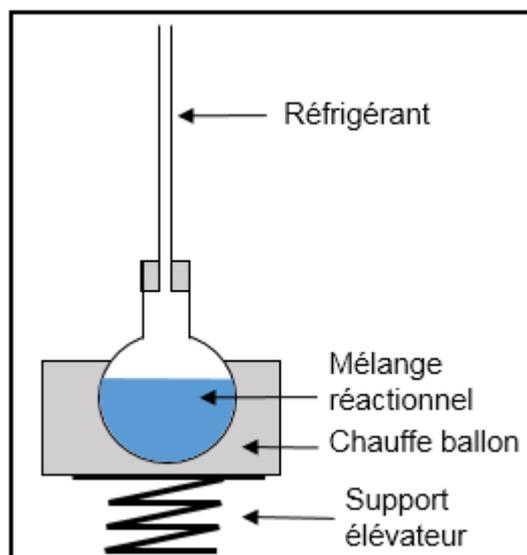


131. Chauffage à reflux

Dans certaines circonstances, il peut être intéressant de chauffer le mélange réactionnel afin d'accélérer la réaction qui s'y déroule.

La technique du chauffage à reflux permet de chauffer un mélange réactionnel dans lequel se trouvent des liquides volatiles (réactifs ou produits de la réaction) sans qu'ils ne s'évaporent hors du récipient où se déroule la réaction. Un réfrigérant (à eau, à air...) est placé en sortie du ballon. Il permet de condenser les vapeurs qui se forment lors du chauffage et qui retombent alors dans le mélange réactionnel.

Afin de limiter la taille des bulles formées lors de l'ébullition, on introduit parfois quelques grains de pierre ponce, un solide poreux, dans le mélange réactionnel.



132. Récupération et purification d'une phase solide

Formation de la phase solide

Une fois la réaction terminée, l'espèce solide X que l'on souhaite récupérer est (plus ou moins) partiellement dissoute dans la phase liquide du mélange réactionnel. En effet :

X peut avoir été obtenue sous une forme ionique (par exemple, la base conjuguée d'un acide carboxylique ne possédant pas de charge électrique lorsqu'il est sous sa forme acide), particulièrement soluble dans un solvant aqueux. Dans ce cas, il convient d'ajouter un réactif à l'issue de la réaction (un acide fort dans le cas de la formation de la base conjuguée) qui fera précipiter X.

Le mélange réactionnel est chaud à la fin de la réaction. Or la plupart des solides sont d'autant plus solubles que la température du solvant est élevée. Il convient donc de refroidir le mélange réactionnel afin de récupérer un maximum de X sous forme solide.

Relargage

Cette technique sert à récupérer de petites quantités d'un solide (ou d'un liquide) peu soluble dans un solvant. Elle consiste à saturer le solvant d'une espèce très soluble afin d'en expulser l'espèce que l'on souhaite récupérer.

Exemple : une huile essentielle est peu soluble dans l'eau

Afin de récupérer la faible quantité d'huile essentielle dissoute dans l'eau, on sature l'eau d'espèces ioniques (des sels). Ainsi, la faible quantité d'huile essentielle se trouve expulsée de l'eau et peut-être récupérée.

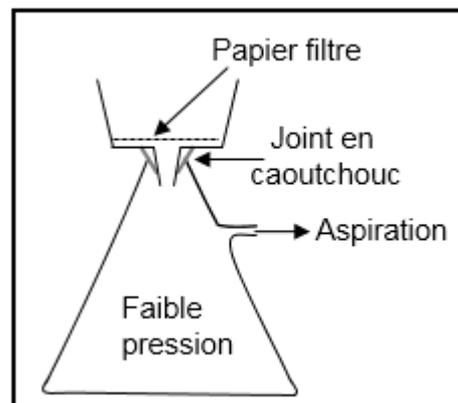
Filtration sous vide à l'aide d'un Büchner

La filtration sous vide à l'aide d'un Büchner maintient la fiole de récupération du liquide à une pression inférieure à la pression du laboratoire afin d'accélérer l'écoulement du liquide, et d'obtenir un solide contenant un très faible résidu de liquide.

Une filtration peut servir à récupérer :

Un solide (sur le papier filtre)

Un liquide appelée filtrat (dans la fiole de récupération)



Recristallisation

Le solide obtenu lors des étapes précédentes contient souvent des impuretés solides, c'est-à-dire des traces d'autres solides (réactif initial, autres produit de la réaction...) dont il faut se débarrasser. La méthode de recristallisation consiste à dissoudre le solide obtenu dans un solvant dans lequel :

Les impuretés sont très solubles à chaud et à froid

Le solide X que l'on souhaite récupérer est très soluble à chaud et très peu soluble à froid.

Ainsi, la totalité du solide (X et les impuretés) sera dissout dans le solvant à chaud, mais en refroidissant le solvant, seul X se formera (processus de recristallisation), les impuretés étant fortement solubles dans le solvant froid. Une filtration permet alors de récupérer le solide X pur.

133. Séchage d'une phase organique

Les solides obtenus à l'issue de l'ensemble des étapes précédentes sont souvent légèrement imbibés de liquide. On les place alors dans une étuve afin de les sécher par évaporation lente du liquide. On récupère alors un solide pur et sec dont la pesée permet de calculer le rendement global de la réaction.

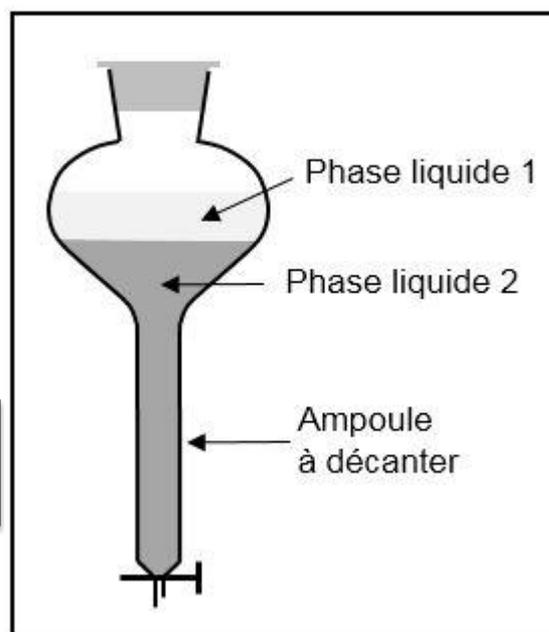
Lorsque le produit organique formé par la réaction est un liquide, il est bien souvent peu miscible avec l'eau. Néanmoins, des traces d'eau peuvent s'y trouver, donnant ainsi à la phase organique un aspect trouble. Afin de le purifier en éliminant toute trace d'eau, on ajoute à la phase organique de petites quantités d'un solide très hydrophile ($\text{MgSO}_{4(s)}$ anhydre...), qui en se gonflant d'eau permet de l'ôter de la phase organique et de la rendre limpide.

134. Extraction liquide-liquide

Cette technique sert à transférer un soluté d'un solvant d'où il est difficile de l'extraire vers un autre solvant d'où son extraction sera plus aisée.

Exemple : Du diiode (I_2) est dissout dans de l'eau. L'eau ayant une température d'ébullition élevée, il est difficile d'en extraire le diiode. Son transfert dans du cyclohexane (dans lequel il est beaucoup plus soluble) qui possède une température d'ébullition plus basse que celle de l'eau permet ensuite de l'en extraire plus facilement.

Exercices : Bac 2015 Polynésie Exercice 3 partie 1
Bac 2015 Asie Exercice 2 partie 3
Bac 2015 Métropole Exercice 2 partie 2



12. Techniques d'analyse

VU en PREMIERE : Dosage par étalonnage (Beer Lambert), titrage par repérage de l'équivalence (titrage colorimétrique).

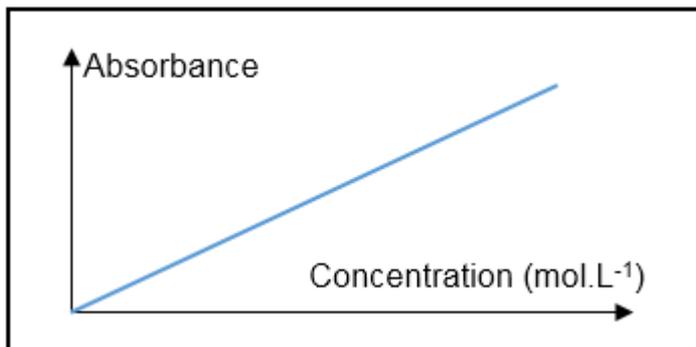
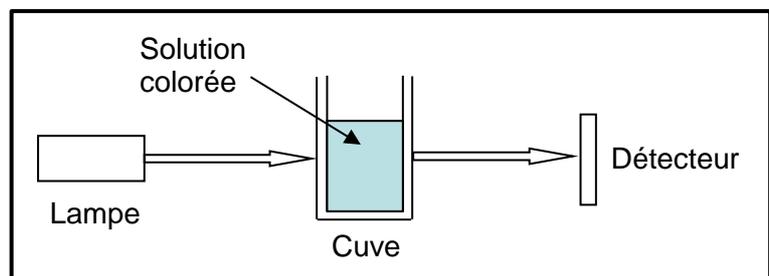
12.1. Méthodes physiques

135. Absorbance : loi de Beer Lambert

Propriété : Une solution contient un soluté i à la concentration C_i . Lorsque C_i n'est pas trop importante (en gros, pour des concentrations inférieures à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), A_λ , l'absorbance de la solution due au soluté i et pour la longueur d'onde λ , est proportionnelle à C_i .

$$A_\lambda = k_\lambda * C_i$$

Le dispositif expérimental permettant d'établir cette propriété est schématisé ci-dessous:



Remarques :

k_λ est le coefficient directeur de la droite ci-contre.

k_λ dépend de la nature du soluté ainsi que de la quantité de solution traversée par la lumière.

Lorsque l'absorbance (ou la concentration) est trop élevée, la relation entre A_λ et C_i cesse d'être linéaire.

Propriété : Si une solution

contient plusieurs solutés absorbant la radiation de longueur d'onde λ , alors l'absorbance totale de la solution (A_λ) est la somme de l'absorbance de chacun des solutés ($A_{1,\lambda} \dots$).

$$A_\lambda = A_{1,\lambda} + A_{2,\lambda} + A_{3,\lambda} + \dots$$

Titration spectrophotométrique

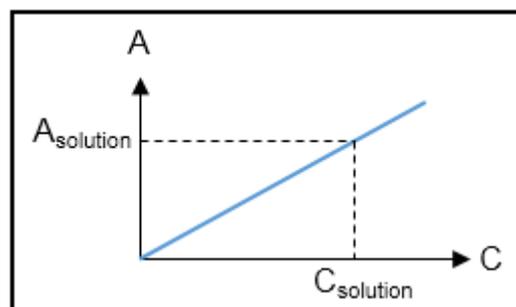
On fabrique plusieurs solutions de concentrations connues en X.
On sélectionne une longueur d'onde λ à laquelle ces solutions ont une absorbance non négligeable.

Pour chaque solution, on mesure l'absorbance de la solution à cette longueur d'onde λ .

On trace un graphique, appelé courbe d'étalonnage (ci-contre), portant :

En ordonnée : L'absorbance

En abscisse : La concentration de la solution en X



On mesure l'absorbance (A_{solution}) de la solution dont on désire connaître la concentration en X et on utilise la courbe d'étalonnage pour déterminer sa concentration en X (C_{solution}).

136. Conductivité : loi de Kohlrausch

Rappel : La conduction du courant électrique est assurée :

Par les électrons de conduction au sein des matériaux conducteurs (métaux...).

Par les ions dans les solutions.

Une cellule de conductimétrie est constituée de deux plaques métalliques de surface S, distantes de L. Lorsqu'on applique une tension électrique alternative U aux bornes d'une cellule de conductimétrie plongée dans une solution aqueuse, un courant électrique alternatif I apparaît. On constate que la loi d'Ohm se vérifie :

$$U = R \cdot I$$

R : Résistance électrique de la solution aqueuse.

Définitions : On appelle constante de cellule la grandeur $k_{\text{CELL}} = S/L$

On appelle conductance la grandeur G définie par $G = 1/R$

Unités de G : Ω^{-1} , appelés Siemens, notés S.

On appelle conductivité de la solution la grandeur $\sigma = G/k_{\text{CELL}}$

Unités : $S \cdot m^{-1}$

Propriété : La loi de Kohlrausch exprime la conductivité d'une solution en fonction de la concentration des ions présents en solution :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot C_i$$

λ_i Est la conductivité molaire ionique de l'ion i ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ ou $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$)
Caractérise l'aptitude de chaque ion à conduire le courant électrique.
Dépend de T

C_i : Concentration en l'ion i dans la solution (mol. m^{-3} ou mol.L $^{-1}$)

Conductivités molaires ioniques de quelques ions (en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) en solution aqueuse :

H_3O^+	HO^-	Cl^-	NH_4^+	K^+	NO_3^-	Na^+	HCO_3^-	Ag^+
35,0	19,8	7,6	7,4	7,4	7,1	5,0	4,4	6,2

Remarques : La loi de Kohlrausch n'est valable que pour des solutions diluées (en gros les concentrations des ions doivent être inférieures à 0,1 mol.L $^{-1}$)

Les conductivités molaires ioniques des ions $H_3O^+_{(aq)}$ et $HO^-_{(aq)}$ sont bien supérieures à celles de n'importe quel autre ion en solution aqueuse.

Dosage par mesure de conductance/conductivité

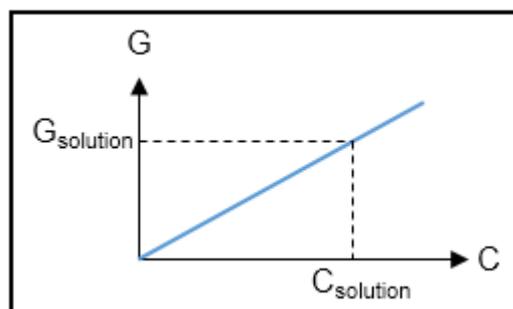
Cette technique n'est valable que pour une solution aqueuse ne contenant qu'un seul électrolyte.

On fabrique des solutions de concentrations connues dont on mesure la conductance (ou conductivité).

On trace la courbe $G = f(C)$ ou $\sigma = f(C)$.

On mesure la valeur de G_{solution} ou de σ_{solution} de la solution dont on cherche la concentration.

On en déduit graphiquement la valeur de C_{solution} .



TP

Mesure de conductance

Exercice : Montrer qu'une mesure de pression permet de déterminer la quantité de matière d'un gaz dans le cadre de l'approximation des gaz parfaits.

12.2. Titrages

137. Quelques définitions

Considérons une solution aqueuse contenant un soluté à la concentration molaire C.

<u>Notations</u> :	Masse de soluté dissout :	$m_{\text{soluté}}$	(g)
	Nombre de mole de soluté dissout :	$n_{\text{soluté}}$	(mol)
	Masse molaire du soluté :	$M_{\text{soluté}}$	(g.mol ⁻¹)
	Volume de la solution :	V_{solution}	(L)
	Masse volumique de la solution :	ρ_{solution}	(g.L ⁻¹)

Définitions : La densité de la solution est définie par

$$d_{\text{solution}} = \rho_{\text{solution}} / \rho_{\text{eau liquide}} \quad (\text{sans dimension})$$

$$\text{Où } \rho_{\text{eau liquide}} = 1,00 \cdot 10^3 \text{ g.L}^{-1}$$

La concentration massique de la solution en soluté est définie par

$$\gamma = m_{\text{soluté}} / V_{\text{solution}} \quad (\text{g.L}^{-1})$$

Le titre massique de la solution en soluté est défini par

$$t = m_{\text{soluté}} / m_{\text{solution}} \quad (\text{sans dimension})$$

Exercice : On considère 120 mL d'une eau salée dont le titre massique en NaCl vaut $t = 0,048$. Elle possède une densité $d = 1,04$.

Déterminer la valeur de la concentration massique et de la concentration molaire de cette solution.

138. Méthode par détermination de l'équivalence

On utilise une réaction chimique qui transforme X, au cours de laquelle des réactifs sont ajoutés très progressivement à la solution contenant l'espèce X, jusqu'à sa transformation totale.

Définition : La solution contenant X et dont on veut connaître la concentration en X s'appelle la *solution titrée*.

La solution que l'on ajoute progressivement à la solution contenant X, et qui permet à la réaction chimique de se produire, s'appelle la *solution titrante*.

L'*équivalence du titrage* est la situation dans laquelle les réactifs de la solution titrée et ceux de la solution titrante ont été ajoutés en proportions stœchiométriques.

Remarques :

Cette méthode repose sur deux conditions :

La réaction chimique doit être rapide et totale.

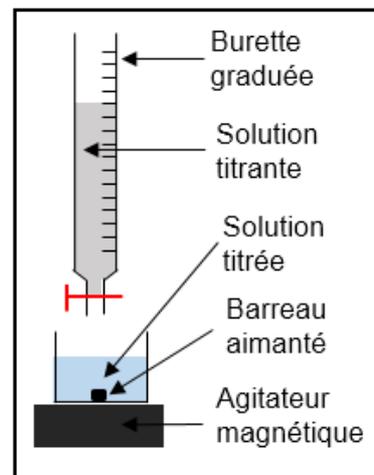
L'équivalence doit être repérable.

Il existe plusieurs façons de repérer l'équivalence :

Changement de couleur de la solution

Modification particulière d'une grandeur mesurable (pH, conductivité...)

...



Relation à l'équivalence :

Equation support du titrage : $a A + b B = \dots$

où A est l'espèce titrée et B l'espèce titrante

A l'équivalence, n_A le nombre de mole de A présent initialement, et n_B le nombre de mole de B versé vérifient :

$$n_A/a = n_B/b$$

139. Titrage pH métrique

Lorsque l'espèce X est un acide ou une base, on peut effectuer un titrage pH métrique.

Si X est un acide, la solution titrante est une base forte (soude NaOH, potasse KOH...)

Si X est une base, la solution titrante est un acide fort (acide chlorhydrique HCl...)

Titration d'une solution d'acide AH

Réaction chimique support du titrage : $AH + OH^- = A^- + H_2O$

Mode opératoire :

On place dans la burette graduée la solution titrante de concentration connue en OH^- notée C_0 .

On prélève un volume précis de solution titrée à l'aide d'une pipette jaugée :

Volume prélevé : V_1

Concentration inconnue de la solution titrée en AH : C_1

On verse la solution titrée dans un bécher que l'on place sous la burette en maintenant une agitation raisonnable.

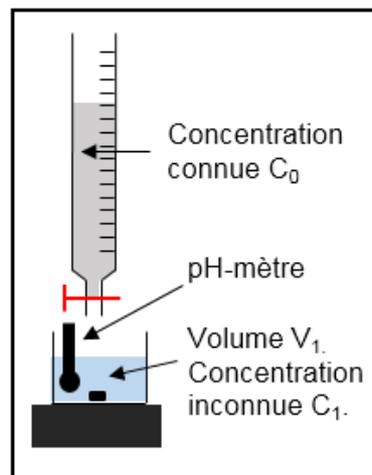
On place un pH-mètre dans le bécher.

On ajoute progressivement la solution titrante dans le bécher, et à chaque ajout, on mesure la valeur du pH.

On trace un graphique portant :

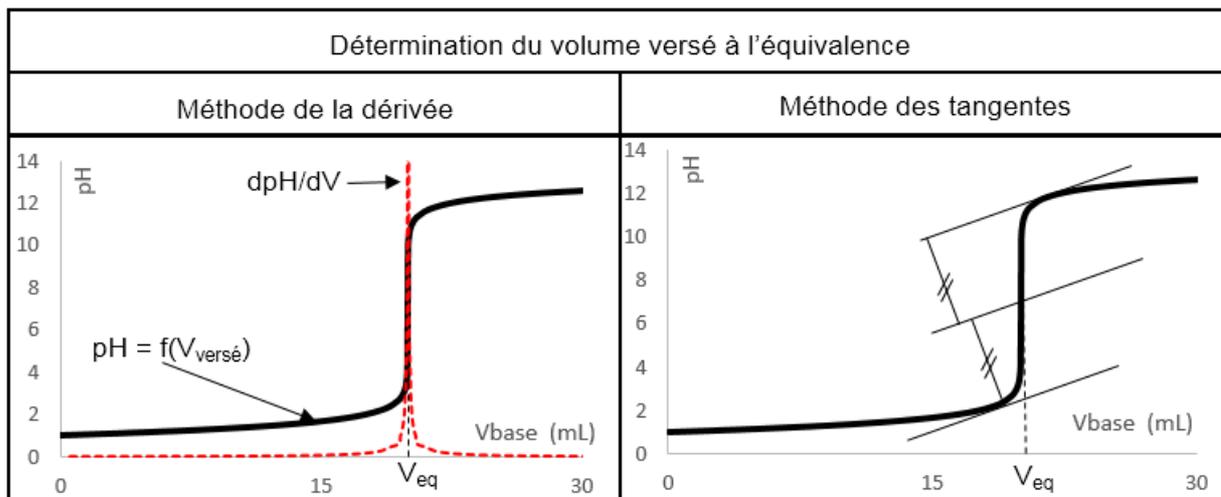
En ordonnée : le pH de la solution

En abscisse : le volume versé de la solution titrante.



Détermination de l'équivalence :

La courbe permet de déterminer le volume de solution titrante versé à l'équivalence (V_{eq}).



Détermination de la concentration inconnue :

A l'équivalence, OH^- et AH ont été ajoutée en proportions stœchiométriques. Ainsi, compte tenu des coefficients stœchiométriques de la réaction, on a la relation :

$$C_0 \cdot V_{eq} = C_1 \cdot V_1$$

La concentration inconnue C_1 en est donc déduite :

$$C_1 = C_0 \cdot V_{eq} / V_1$$

Exercice :

1°/ Quelle est la grandeur qui a permis de repérer l'équivalence, et comment a-t-elle été modifiée ?

2°/ Déterminer le volume versé à l'équivalence sur la courbe précédente.

Déterminer la concentration inconnue en acide ($V_1 = 10,0$ mL, et

$C_0 = 3,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹).

3°/ Expliquer l'allure de la courbe de titrage.

Si l'acide AH titré est un acide faible, déterminer l'expression (en fonction du pK_a du couple AH/A⁻) du pH mesuré lorsque $V_{\text{base forte versée}} = V_{\text{eq}}/2$.

4°/ Déterminer l'équation bilan de la réaction chimique support du titrage d'une base par un acide fort.

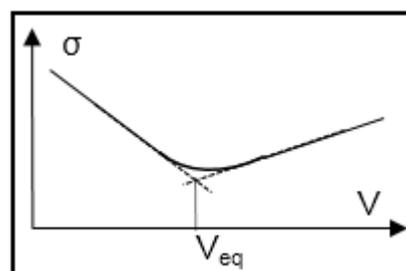
Représenter l'allure de la courbe $pH = f(V_{\text{acide fort versé}})$.

TP

140. Titration conductimétrique

Comme pour un titrage pH métrique, une solution titrante réagit avec la solution titrée contenant l'espèce X dont on veut déterminer la concentration. Le dispositif expérimental est le même (le pH-mètre étant remplacé par un conductimètre).

On trace la courbe $\sigma = f(V_{\text{solution titrante versée}})$. Elle présente en général deux parties affines de pente différentes.



L'équivalence du titrage est repérée par l'intersection de ces deux parties affines.

Exercice :

La courbe de titrage conductimétrique présentée à la page précédente est obtenue par le titrage d'un acide fort par une base forte. Justifier l'allure de cette courbe.

TP

141. Titration colorimétrique

Un titrage colorimétrique consiste à repérer l'équivalence grâce à un changement de couleur de la solution qui peut être dû :

A la disparition ou à l'apparition d'une espèce colorée à l'équivalence.

Au changement de couleur d'une espèce colorée à l'équivalence.

Exemple 1 :

On veut déterminer la concentration d'une solution aqueuse en I_2

La réaction support de ce titrage est : $I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-(aq)} = S_4O_6^{2-(aq)} + 2 I^-(aq)$

La solution titrée est la solution contenant I_2 .

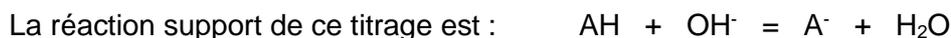
La solution titrante est une solution contenant des ions thiosulfate ($S_2O_3^{2-(aq)}$).

I_2 est la seule espèce colorée (brun, et même noire en présence d'empois d'amidon).

L'équivalence de ce titrage est repérée par la disparition de la coloration brune de la solution.

Exemple 2 :

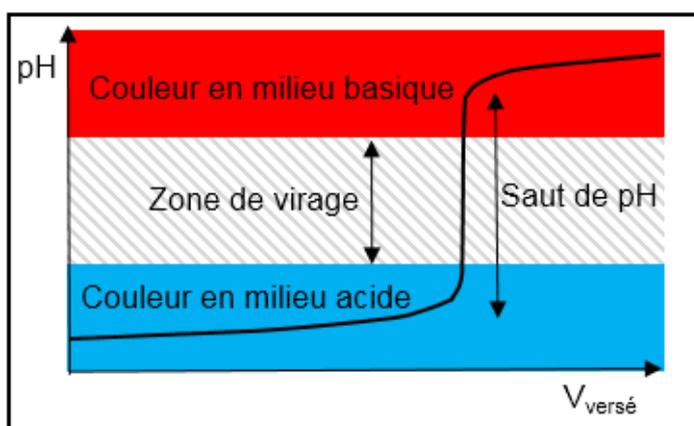
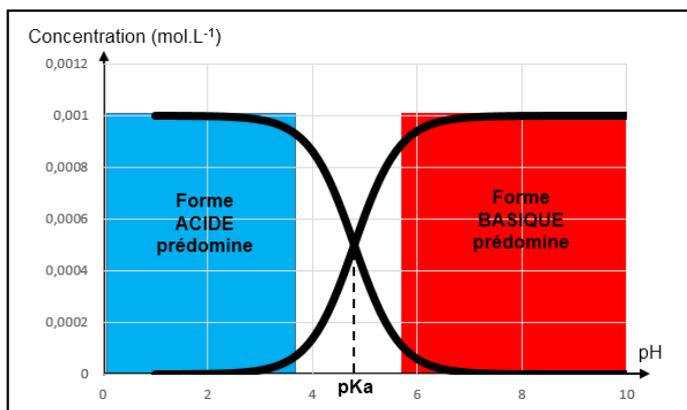
On veut déterminer la concentration d'une solution acide AH. On utilise une base forte pour effectuer ce titrage.



Un indicateur coloré est un acide faible (parfois un polyacide). Sa forme acide AH n'a pas la même couleur que sa forme basique A⁻. Ainsi, lorsque le pH d'une solution contenant cette espèce varie, la couleur de la solution change :

Pour un pH bien inférieur au pKa du couple, la couleur est celle de la forme acide.

Pour un pH bien supérieur au pKa du couple, la couleur est celle de la forme basique.



On verse dans le bécher contenant la solution titrée quelques gouttes d'un *indicateur coloré* acido-basique.

L'équivalence de ce titrage étant caractérisée par un saut de pH, elle est repérée par le changement de couleur de l'indicateur coloré (l'intervalle de pH où l'indicateur coloré change de couleur, appelée *zone de virage*, doit être inclus dans le saut de pH).

12.3. Spectroscopie

Remarque préalable :

Les techniques spectroscopiques ont pour but de déterminer la composition et la structure d'une espèce chimique. Elles sont complémentaires entre elles car chacune apporte des informations partielles qu'il est nécessaire de combiner afin de parvenir à identifier totalement la molécule étudiée.

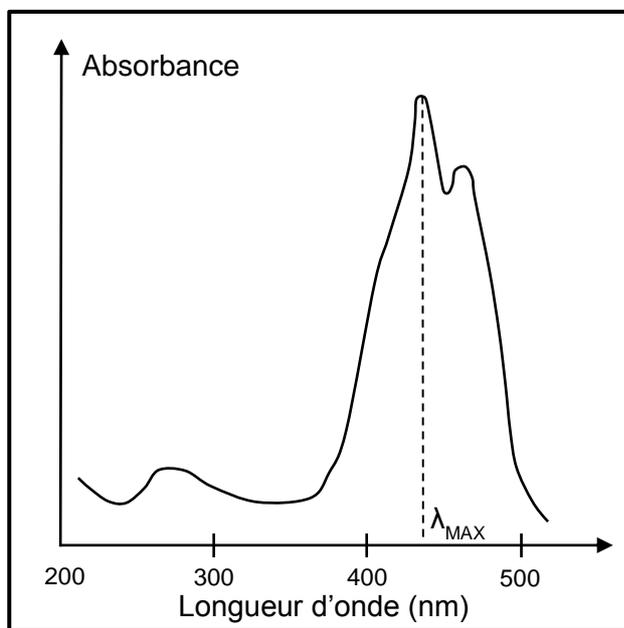
142. Spectroscopie UV-visible

Une espèce chimique B est présente dans une solution. On obtient le spectre d'absorption de B en envoyant sur la solution l'ensemble des radiations visibles et UV (Ultraviolet) afin de déterminer celles qui sont préférentiellement absorbées par B.

L'*absorbance* d'une solution A_λ , mesure sa capacité à absorber la lumière de longueur d'onde λ . Plus A_λ est grande, plus la solution absorbe cette lumière.

λ_{MAX} est la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance de la solution est maximale.

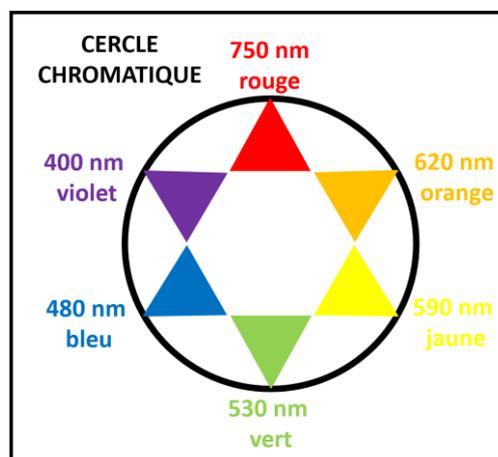
Aide : animation « Absorption »



Quelques exemples

	Ethène	$\lambda_{MAX} = 171 \text{ nm}$
	Buta - 1, 3 - diène	$\lambda_{MAX} = 220 \text{ nm}$
	Hexa - 1, 3, 5 - triène	$\lambda_{MAX} = 257 \text{ nm}$
	β -carotène	$\lambda_{MAX} = 470 \text{ nm}$

Pour une solution colorée, le cercle chromatique ci-contre permet de déterminer dans les grandes lignes la gamme de radiations qu'elle absorbe principalement. Par exemple, lorsqu'une solution éclairée avec de la lumière blanche apparaît orange, elle absorbe principalement dans le bleu. Lorsqu'une solution éclairée avec de la lumière blanche apparaît rouge, elle absorbe principalement dans le vert.



143. Spectroscopie Infra-Rouge

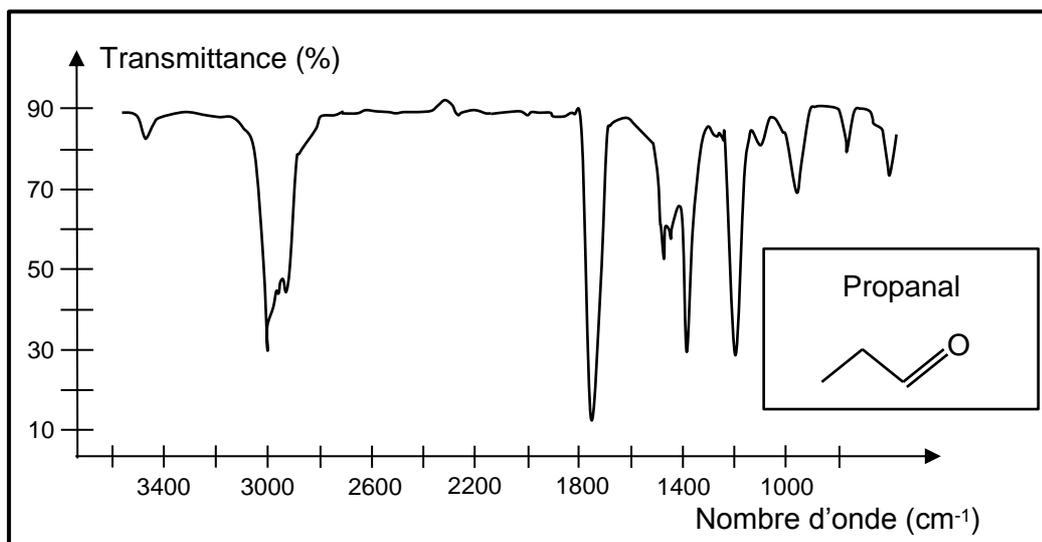
Principe

La spectroscopie Infra-Rouge (IR) consiste à envoyer des ondes électromagnétiques qui correspondent aux transitions de vibrations d'une molécule (voir paragraphe 4.2). Une onde est absorbée par la molécule lorsqu'elle fournit précisément l'énergie permettant de faire vibrer une liaison particulière de la molécule.

Exemple du Propanal

Une onde électromagnétique de fréquence f_0 précisément égale à $5,34 \cdot 10^{13}$ Hz (ou de longueur d'onde dans le vide $\lambda = 5,62 \cdot 10^{-6}$ m) est requise pour faire entrer en résonance (vibration) la double liaison C=O au sein de la molécule de propanal. Toute onde de fréquence plus petite ou plus grande que f_0 ne permet pas de faire vibrer cette liaison et ne sera donc pas absorbée par cette partie du propanal.

L'analyse du spectre IR permet donc de déduire la nature des liaisons qui composent la molécule.



Remarques : Chaque pic est dû à l'absorption d'une radiation de longueur d'onde λ par une liaison.

L'axe des abscisses des spectres IR repère traditionnellement les nombres d'ondes σ des ondes absorbées.

Par définition, $\sigma = 1/\lambda$. L'unité la plus utilisée pour σ est le cm⁻¹.

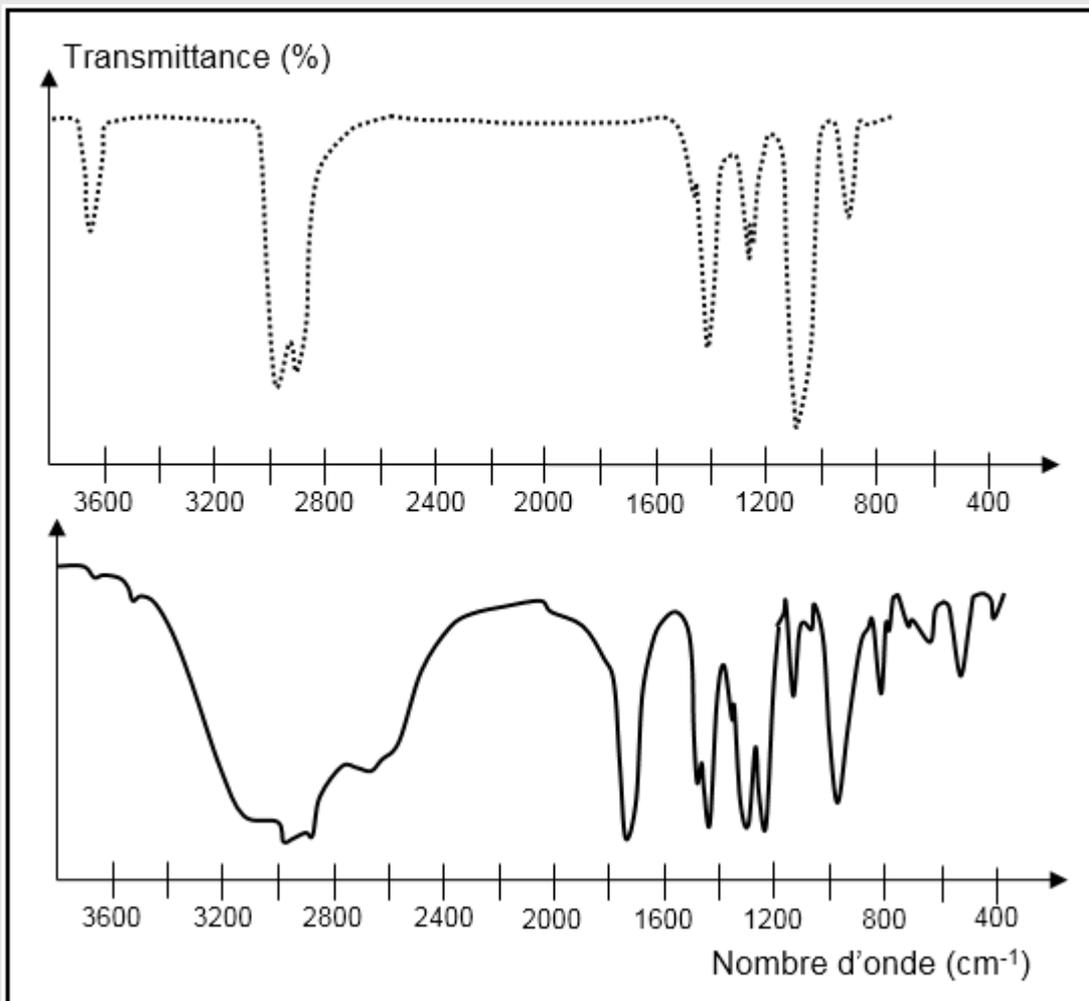
Table

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaisons	Commentaires	Types de molécules
3300	O — H N — H	Pic souvent large à cause des liaisons Hydrogène	Alcool Amine ...
3000	O — H	Pic large à cause des liaisons Hydrogène	Acide carboxylique
	C — H	Pic fin (juste inférieur à 3000 cm ⁻¹)	Alcane
	C — H	Pic fin (juste supérieur à 3000 cm ⁻¹)	Alcène
1750	C = O	Pic assez fin. Des légères différences selon les groupes caractéristiques	Acide carboxylique Aldéhyde Cétone ...
1660	C = C		Alcène

Exercice :

1°/ Les spectres IR de l'éthanol liquide et de l'acide butanoïque sont présentés ci-dessous. Identifier chaque spectre.

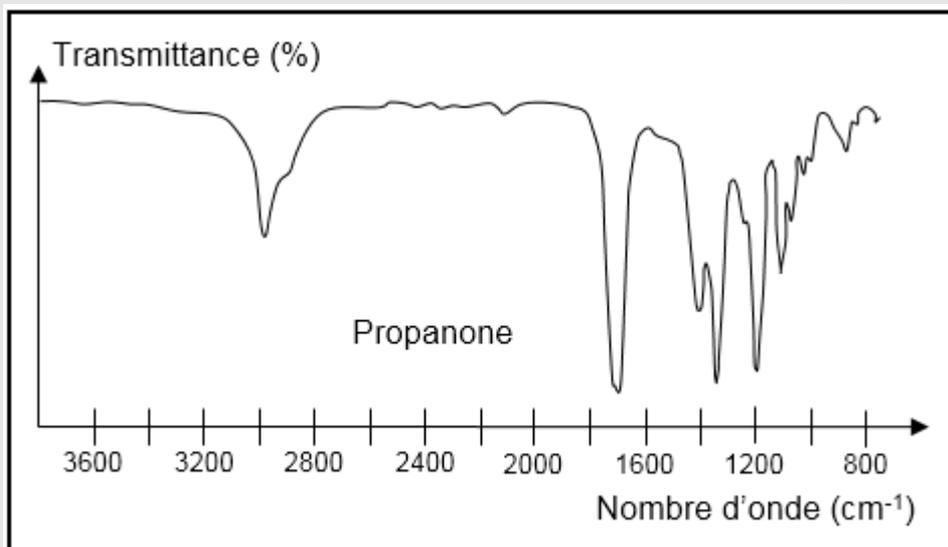
Identifier les liaisons correspondant aux pics apparaissant sur ces spectres.



2°/ Le spectre IR de la propanone est présenté ci-dessous.

Identifier les liaisons correspondant aux pics apparaissant sur ce spectre.

Comparer avec le spectre du propanal (cf. notes de cours). Peut-on les distinguer ? Discuter de l'intérêt et des limites de la technique de l'analyse IR.



13. LA MESURE

144. Incertitude et erreur

Aucune mesure expérimentale d'une grandeur physique x (une masse, une tension électrique, une force, une durée, une concentration molaire...) n'est une valeur exacte. En effet, lorsque l'on effectue plusieurs mesures de la même grandeur, on tombe rarement sur la même valeur. Les causes de ces variations sont diverses et complexes mais on peut les regrouper selon les trois catégories suivantes :

Fluctuation de la mesure due à la complexité du phénomène étudié, ou à la difficulté d'effectuer la mesure (difficulté de contrôler certains paramètres comme la Température, la Pression, etc...)

Erreurs de manipulation de l'expérimentateur.

Imprécision des appareils de mesure utilisés.

Il résulte de ces variations que toute mesure est entachée d'une **incertitude**.

Lors des mesures, deux types d'**erreurs** peuvent être commises :

Les erreurs systématiques : Lors de chaque mesure, la même erreur est commise.

Exemples :

Une balance est mal calibrée et enlève toujours 3 g à chaque valeur mesurée.

Le volume d'un liquide est mesuré à partir du haut du ménisque alors qu'il faudrait repérer le bas du ménisque.

Les erreurs aléatoires : Lors de chaque mesure une erreur aléatoire est commise.

Exemples :

Due à l'imprécision de l'*appareil de mesure* :

Une règle graduée a une précision de 1 mm

Un pied à coulisse a une précision de 0,1 mm

Due à l'imprécision liée à la *difficulté d'effectuer la mesure* :

Les extrémités d'une tâche centrale de diffraction sont difficiles à cerner.

Imprécision liée à la reproductibilité d'une mesure (plusieurs mesures d'une même grandeur ne tombent pas sur le même résultat)

145. Multiples mesures d'un phénomène

Illustrations et définitions : On effectue de nombreuses mesures (x_i , $i = 1$ à ... n) d'une grandeur physique x (masse, température, etc...)

Valeur moyenne

$$x_{MOY} = (1/n) \sum x_i$$

Ecart type

$$\sigma = [(1/n) \sum (x_i - x_{MOY})^2]^{1/2}$$

Incertainitude absolue :

$$U(x) = 2\sigma/n^{1/2} \text{ (souvent notée } \Delta x)$$

Intervalle de confiance

$$[x_{MOY} - U(x) ; x_{MOY} + U(x)] \quad \text{où } U(x) = 2\sigma/n^{1/2}$$

Incertainitude relative :

$$U(x)/x_{MOY}$$

Lorsqu'on dispose d'une valeur de référence x_{REF} de la grandeur que l'on a mesurée x_{MES} , on définit un pourcentage d'écart à la valeur de référence:

% d'erreur

$$\% = 100 * |x_{MOY} - x_{REF}|/x_{REF}$$

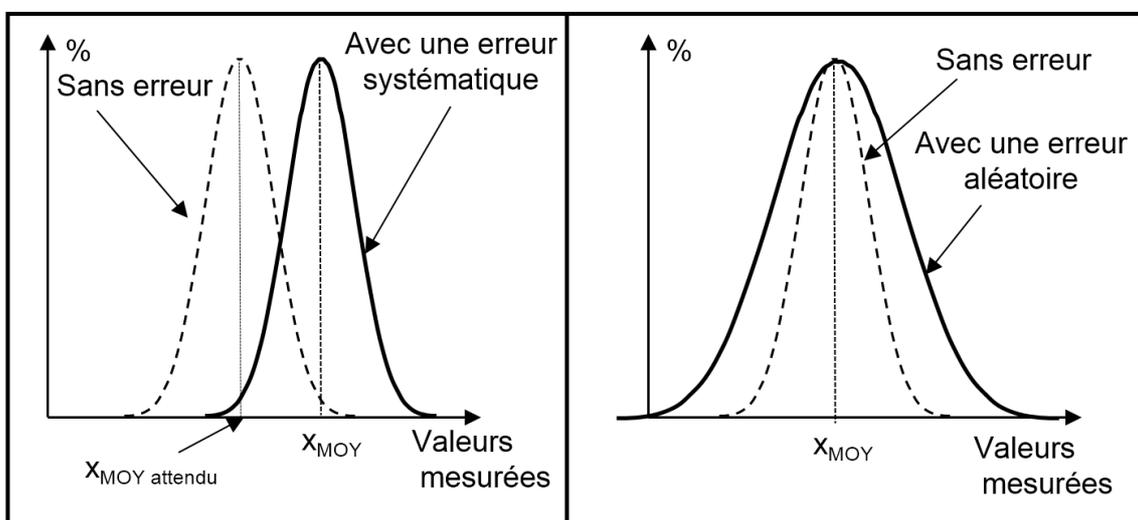
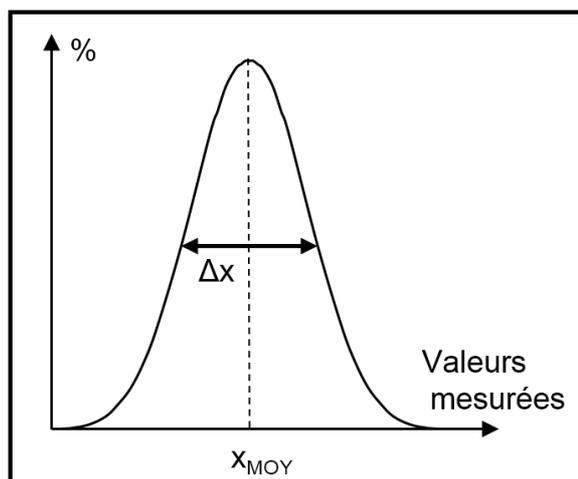
La courbe représentant la distribution des valeurs mesurées possède alors l'allure suivante. On la présente souvent sous la forme d'un histogramme.

Exercice feuille Excel : EXMesure

Vocabulaire : cette façon statistique de déterminer l'incertitude à partir de nombreuses mesures donne lieu à une incertitude qualifiée « d'incertitude de Type A ».

Remarques : L'incertitude absolue n'en est pas modifiée par les erreurs systématiques mais la valeur moyenne x_{MOY} est décalée par rapport à la valeur attendue (celle qui aurait été obtenue sans cette erreur systématique).

La valeur moyenne n'est pas modifiée par les erreurs aléatoires, mais l'incertitude absolue s'en trouve augmentée.



Remarques : La notion d'incertitude absolue doit toujours être présente lorsqu'un résultat expérimental est publié. Même l'appareillage le plus pointu et une manipulation méticuleuse ne la suppriment pas.

Plus l'incertitude relative $(U(x)/x_{MOY})$ est faible, plus la mesure est **précise**.

Plus le % d'erreur $(100 * |x_{MOY} - x_{REF}|/x_{REF})$ est faible, plus la mesure est **juste**.

Exercice :
 1° La longueur d'une feuille A4 mesurée à l'aide d'une règle graduée peut s'écrire $L = 29,7 \text{ cm} \pm 0,1 \text{ cm}$. Déterminer l'incertitude absolue et relative associée à L.
 2° La longueur d'un post-it s'écrit $L = 7,5 \text{ cm} \pm 0,05 \text{ cm}$. Déterminer l'incertitude absolue et relative associée à L.
 3° Laquelle des deux mesures est la plus précise ? Que peut-on dire de la justesse de ces mesures ?

146. Mesure unique d'un phénomène périodique

Remarque : Parfois, il est difficile de mesurer un même phénomène de nombreuses fois. Dans ce cas, l'estimation de l'incertitude se fait de façon différente, non statistique.

Exemple : Un pendule oscille de manière régulière (périodique) dans le temps. On veut mesurer la durée T (période) d'une oscillation (aller-retour). Chaque mesure de durée est entachée d'une incertitude $\Delta t = 0,2$ s (temps de réaction, chronomètre...).

Méthode 1 : On mesure un aller-retour, on obtient $T = 0,5$ s \pm 0,2 s

Méthode 2 : On mesure 20 allers-retours, on mesure 20 T = 9,8 s \pm 0,2 s
Ce qui permet d'obtenir $T = 0,49$ s \pm 0,01 s

La seconde méthode permet d'obtenir une valeur plus précise

Vocabulaire : Toutes les valeurs d'incertitudes (celle indiquée sur la notice d'un appareil de mesure, celle du temps de réaction d'un expérimentateur, etc...) qui n'ont pas été déterminées grâce à de multiples mesures d'un même phénomène (cf. 2°) sont qualifiées « d'incertitude de Type B ».

147. Comparaison avec une référence

Lorsqu'on dispose d'une valeur de référence x_{REF} de la grandeur que l'on a mesurée x_{MES} , on peut également effectuer la comparaison suivante :

$$\left| \frac{x_{MES} - x_{REF}}{U(x)} \right|$$

Où U(x) est l'incertitude type

Exercice : En TP, un élève mesure 80 fois la masse de 50,0 mL d'eau liquide. Il présente ses résultats de la manière suivante :

$$m_{MOY} = 50,7 \text{ g.}$$

$$U(m) = 0,2 \text{ g.}$$

- 1°/ Quelle est la valeur attendue m_{REF} pour cette mesure ?
- 2°/ Calculer l'incertitude relative pour cette série de mesure.
- 3°/ Effectuer le calcul suivant $\left| \frac{m_{MES} - m_{REF}}{U(m)} \right|$.
- 4°/ Conclure quant à la précision et la justesse des mesures. Une erreur systématique a-t-elle été commise ?

Donnée : Masse volumique de l'eau liquide : $\rho = 1,00 \text{ kg.L}^{-1}$

148. Propagation de l'incertitude

Multiplication et division

On effectue des mesures expérimentales des grandeurs x et y afin de déterminer la valeur d'une grandeur z définie par $z = x / y$ (par exemple, si x est une distance et y est une durée, la grandeur z est une vitesse (distance/durée)).

Les résultats obtenus sont notés : $x = x_{MOY} \pm \Delta x$
 $y = y_{MOY} \pm \Delta y$

Propriété :

Si $z = x/y$ ou si $z = x * y$
Alors $z_{MOY} = x_{MOY}/y_{MOY}$ ou $z_{MOY} = x_{MOY} * y_{MOY}$

y_{MOY} et dans les deux cas $\Delta z = z_{MOY} * [(\Delta x / x_{MOY})^2 + (\Delta y / y_{MOY})^2]^{1/2}$

Remarque : il existe également une formule plus simple parfois rencontrée dans certains exercices selon laquelle $\Delta z = z_{MOY} * [(\Delta x / x_{MOY}) + (\Delta y / y_{MOY})]$

Addition et soustraction

On effectue des mesures expérimentales des grandeurs x et y afin de déterminer la valeur d'une grandeur z définie par $z = x + y$ (par exemple, si x et y sont les côtés d'un rectangle, la grandeur z correspond à la moitié du périmètre du rectangle).

Propriété :

Si $z = x + y$ ou si $z = x - y$
 Alors $Z_{MOY} = X_{MOY} + Y_{MOY}$ ou $Z_{MOY} = X_{MOY} - Y_{MOY}$
 Et dans les deux cas $\Delta z = \Delta x + \Delta y$

Exercice : Une feuille A4 possède Une longueur $L = 29,7 \text{ cm} \pm 0,1 \text{ cm}$
 Une largeur $l = 21,0 \text{ cm} \pm 0,1 \text{ cm}$
 Déterminer les incertitudes absolues et relatives :
 Du périmètre de la feuille A4
 De l'aire de la feuille A4

149. Chiffres significatifs et incertitude

Définition : Le nombre de chiffres significatifs (CS) avec lequel on exprime une valeur reflète son degré de précision. La notation scientifique permet de n'écrire que les CS d'une valeur, c'est-à-dire les chiffres qui traduisent ce degré de précision.

Exercice : Pour chaque grandeur, déterminer son nombre de CS et exprimer la en notation scientifique
 4,95 J 0,030 g 958,2 m 0,0008 C

150. Ordres de grandeur

Définition : L'ordre de grandeur d'une mesure correspond à puissance de 10 la plus proche.

Comparaison d'ordres de grandeur :

- 1- Exprimer les deux grandeurs avec la même unité et en notation scientifique
- 2- Diviser la plus grande grandeur par la plus petite et exprimer le résultat en écriture scientifique (OU simplement comparer les ordres de grandeurs)
- 3- Conclure : les deux grandeurs diffèrent de X ordres de grandeur

Exercices: Comparer le diamètre d'un petit pois à celui de la Géode.
 Comparer la masse d'un chat et celle d'un moustique.