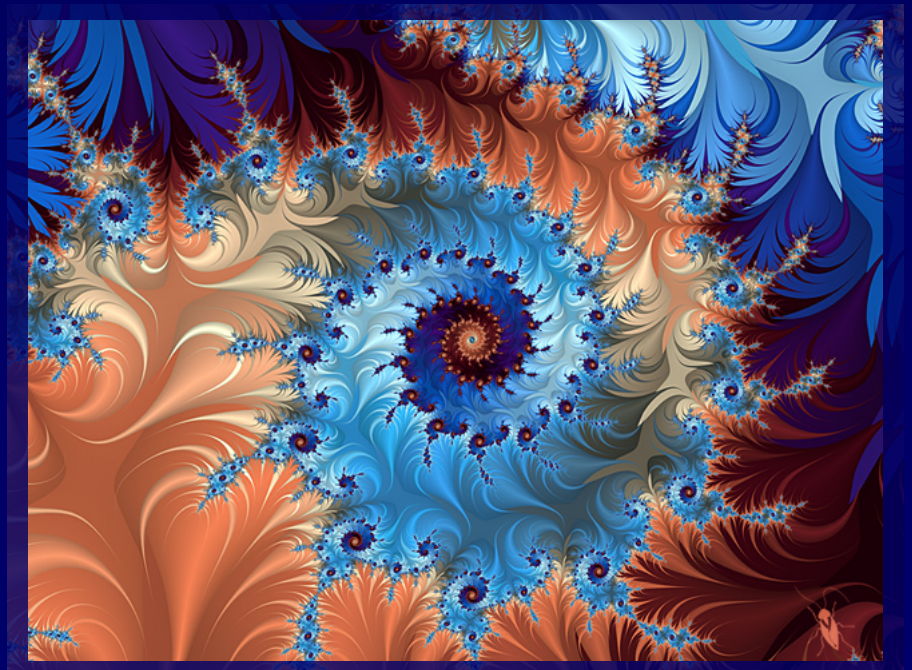


Cours de Terminale Spé

Pierre-Henry SUET

20 juillet 2021



1 Réactions acido-basiques	6
I Définition du pH	6
II Définition d'un acide et d'une base	6
III Ecriture de l'équation de réaction	6
IV Constante d'acidité K_a	7
V Autoprotolyse de l'eau	7
VI Acides forts et bases fortes	7
VII Classement des acides et des bases	8
VIII Domaine de prédominance	9
IX Les solutions tampon : contrôle du pH	11
2 Analyse spectrale	12
I Spectre UV-visible	12
II Spectre Infrarouge	14
3 Les dosages	19
I Dosages par étalonnage	19
1 Principe d'un dosage par étalonnage	19
2 Dosage par étalonnage spectrophotométrique	19
3 Dosage par étalonnage conductimétrique	21
II Dosages par titrage	22
1 Dosage par titrage conductimétrique	22
2 Dosage par titrage colorimétrique	23
3 Dosage par titrage pH-métrique	24
4 Cinétique chimique	27
I Facteurs influençant la vitesse d'une transformation chimique	27
II Introduction à la notion de vitesse	29
III Travaux pratiques : oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène	29
IV Vitesse volumique d'une espèce chimique	31
1 Définition	31
2 Loi de vitesse d'ordre 1	31
V Temps de demi-réaction	31
VI La catalyse	32
1 Définition	32
2 Dismutation de l'eau oxygénée	33
3 Principe de la catalyse	33
5 La radioactivité	35
I Qu'est-ce que la radioactivité ?	35
1 Pourquoi un noyau peut-il être radioactif ?	35
2 Cohésion du noyau, diagramme (N,Z)	35
II Différents types de radioactivité naturelle	36
1 La radioactivité α	36
2 La radioactivité β	36
a La radioactivité γ	36
III Caractéristiques de la radioactivité	37
1 Lois de conservation (lois de Soddy)	37
2 Activité d'un échantillon	37
3 Loi de décroissance radioactive	37
IV Applications de la radioactivité	38
1 Application à la datation	38
2 Application dans le domaine médical	38
3 Protection contre les rayonnements ionisants	39

6 Evolution spontanée d'un système chimique 40

I	Constante d'équilibre	40
II	Quotient réactionnel	40
III	Equilibre acido-basique	41
1	Réaction d'un acide dans l'eau	41
2	Réactions entre deux couples acide/base	41
IV	La pile électrochimique, siège de transformations spontanées	42
1	Constitution d'une pile électrochimique	42
2	Fonctionnement de la pile	42
3	Usure d'une pile électrochimique	43
4	Capacité d'une pile	43

7 Transformations chimiques forcées 44

I	Transformations spontanée et non spontanée	44
1	Réaction spontanée entre le cuivre (métal) et le dibrome en solution aqueuse	44
2	Transformation forcée	44
3	L'électrolyse	45
II	Exemples d'électrolyse	45
1	Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium	45
2	Electrolyse d'une solution d'acide sulfurique	46
III	Calcul de quantité de matière	46
IV	Quelques applications de l'électrolyse	47
1	Préparation de métaux et des non-métaux	47
2	Préparation de substances non métalliques	47
3	Protection et reproduction d'objet	47
V	Les accumulateurs	47
1	Définition	47
2	L'accumulateur au plomb	47
VI	Réactions spontanées et réactions forcées dans le monde biologique	48
1	La respiration	48
2	La synthèse chlorophyllienne	48

8 Stratégie de la synthèse organique 49

I	Les différentes étapes d'une synthèse	49
II	Optimisation d'une étape de synthèse	51
1	Contrôle de la vitesse	51
2	Optimisation du rendement	51
III	Stratégie de synthèse	51
1	Synthèse d'une espèce	51
2	Grands types de réaction	52
3	Protection / déprotection	52
4	Synthèse écoresponsable	53
IV	Sélectivité	54

9 Cinématique du point 56

1	Choix d'un référentiel	56
2	Vecteurs position, vitesse et accélération	57
a	Vecteur position	57
b	Vecteur vitesse	57
c	Vecteur accélération	58
3	Quelques mouvements particuliers	58
4	Vecteur quantité de mouvement	59

10 Champ de forces et mouvement	63
I Notion de champ	63
1 Champ de gravitation	63
2 Champ de pesanteur	64
3 Champ électrique	64
II Deuxième loi de Newton	65
III Mouvements dans un champ de pesanteur uniforme	66
IV Mouvements dans un champ électrique uniforme	68
11 Mouvements des planètes et des satellites	71
I Lois de Kepler	71
1 Première loi	71
2 Deuxième loi (loi des aires)	71
3 Troisième loi	71
II Mouvement des planètes et des satellites	72
III Applications	73
1 Les satellites géostationnaires	73
2 Impesanteur	73
3 Propulsion par réaction	73
12 Mécanique des fluides	75
I Statique des fluides	75
1 Loi de la statique des fluides incompressibles	75
2 La poussée d'Archimède	75
II Description de l'écoulement d'un fluide	75
1 Champs de vitesse, de pression et masse volumique	75
2 Débit volumique	76
III Ecoulement des fluides	76
1 Théorème de Bernoulli (1738)	76
2 Tube de Toricelli	77
3 L'effet Venturi	78
4 Le tube de Pitot	78
13 Energie interne	79
I Définition de l'énergie interne	79
II Premier principe de la thermodynamique	79
III Capacité thermique	80
14 Transferts thermiques entre systèmes macroscopiques	81
I Définition de la chaleur	81
II Ne pas confondre chaleur et température	81
III Transferts thermiques	82
1 Les différents types de transferts thermiques	82
2 Transfert thermique par conduction thermique	83
3 Transfert thermique par rayonnement	83
4 Transfert thermique conducto-convectif	83
IV Applications	84
1 Evolution temporelle de la température d'un système	84
V Bilan thermique du système Terre-atmosphère	85
15 Les ondes dans la matière	86
I Qu'est-ce qu'une onde mécanique progressive ?	86
II Caractéristiques des ondes progressives périodiques	86
III Les ondes sonores	87

16 Propriétés des ondes	90
I Diffraction	90
1 Description et observation du phénomène	90
a Phénomène	90
b Conditions d'observation	90
2 Diffraction par une fente fine	91
II Interférences	92
III Effet doppler	95
17 Lunette astronomique	97
I Principe de la lunette astronomique	97
II Grossissement	97
III Le disque oculaire	98
18 Interaction lumière matière	99
I Effet photoélectrique	99
1 Description et interprétation	99
2 Travail d'extraction	100
3 Energie cinétique de l'électron extrait	100
4 Cellule photoélectrique	101
II Absorption et émission de photons	101
1 Cellules photovoltaïques	101
2 Rendement d'une cellule photovoltaïque	102
3 Diode électroluminescente (DEL)	102
4 Spectroscopie UV-visible, spectroscopie IR	102
19 Evolutions temporelles dans un circuit capacitif	103
I Le condensateur	103
1 Constitution et symbole	103
2 Relation tension-intensité	103
3 Comportement du condensateur sous différents régimes	104
II Circuit RC	104
1 Équation différentielle	104
a Cas de notre étude	105
b Charge du condensateur	105
c Décharge du condensateur	106

Réactions acido-basiques

I Définition du pH

L'ion oxonium H_3O^+ est l'espèce chimique responsable de l'acidité d'une solution. De sa concentration dépend le pH de la solution :

$$pH = -\log \left[\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \right]$$

où $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ est la concentration standard de référence.

Dans ces expressions, la concentration est exprimée en mol.L^{-1} et le pH n'a pas d'unité.

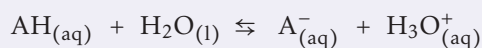
D'autre part, ces relations ne sont valables que si la concentration en ion oxonium est inférieure à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

II Définition d'un acide et d'une base

Définition

Selon Brönsted :

Un acide est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs proton(s).



Une base est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs proton(s).



Notion de couple acido-basique :

Propriété

Dès qu'un acide a perdu un proton, il devient une nouvelle espèce chimique capable d'en capter, donc une base ! qu'on appelle sa base conjuguée.

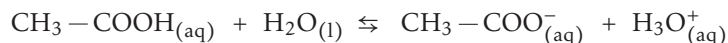
III Ecriture de l'équation de réaction

Le chimiste montre qu'une transformation est totale à l'aide d'une simple flèche : \longrightarrow

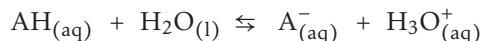
Si la transformation est partielle, on utilise une double flèche : \rightleftharpoons

Il est possible aussi d'avoir écrit une réaction dans un sens et de se rendre compte après calculs qu'elle a en fait lieu dans l'autre sens : on pourra alors utiliser une simple flèche : \longleftarrow

Ainsi, l'équation chimique est mal écrite. Il faut plutôt :



IV Constante d'acidité K_a



On associe à l'équation chimique une constante appelée constante d'acidité telle que :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

Cette constante d'acidité est particulière à chaque **couple acide-base**.

Au numérateur de ce rapport figurent les concentrations des produits de la réaction, alors que les concentrations des réactifs se trouvent au dénominateur.

Donc si l'acide est assez fort, l'équation chimique a plutôt lieu dans le sens direct et dans ce cas les concentrations des produits sont plutôt grandes et les concentrations des réactifs faibles : ainsi K_a sera élevé.

Inversement, si l'acide est plutôt faible, la constante d'acidité K_a sera plutôt faible.

Propriété

Un acide est donc d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_a est grande.

On peut aussi écrire :

$$-\log K_a = -\log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right)$$

$$\text{soit : } -\log K_a = -\log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) - \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$\text{Or } -\log K_a = pK_a \text{ et } -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = pH$$

Donc :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \quad (1.1)$$

V Autoprotolyse de l'eau

L'eau est à la fois un acide et une base selon l'équation :



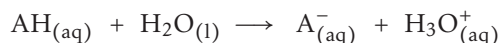
On lui associe le **produit ionique de l'eau** : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 10^{-14}$ à 25 degrés.

Ce qui explique que pour l'eau pure (autant acide que basique : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$) on ait $pH = 7$.

VI Acides forts et bases fortes

Définition

Un acide est dit fort s'il réagit totalement avec l'eau (ou totalement dissocié dans l'eau). Sa base conjuguée, tellement faible, est dite indifférente.

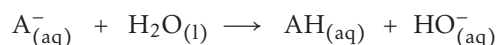


Propriété

- En solution, on aura : $pH = -\log[H_3O^+]_{eq} = -\log C$
- Pour le couple, $pK_a \leq 0$

Définition

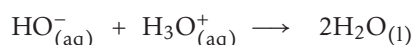
Une base est dite forte si elle réagit totalement avec l'eau (ou totalement dissociée dans l'eau). Son acide conjugué, tellement faible, est dit indifférent.



Propriété

- En solution, on aura : $[HO^-]_{eq} = C$ donc : $[H_3O^+]_{eq} = \frac{Ke}{C}$ d'où : $pH = pK_e + \log C$
- Pour le couple, $pK_a \geq 14$

Un acide fort et une base forte réagissent toujours de façon totale (on dit aussi quantitative) selon l'équation :



Une telle transformation chimique est exoénergétique (exothermique) : elle libère de l'énergie vers le milieu extérieur sous forme d'énergie d'agitation thermique. Ce qui implique des précautions d'usage :

- Porter des lunettes de protection.
- Ne pas tenir à la main un récipient où a lieu une transformation exothermique.
- Ne jamais verser de l'eau dans de l'acide : l'énergie thermique libérée par la réaction peut provoquer une ébullition locale avec des projections.
- Toujours verser l'acide dans l'eau lors de la préparation d'une solution.

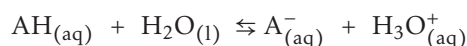
VII Classement des acides et des bases

Lorsque les concentrations $[A^-]_{eq}$ et $[AH]_{eq}$ sont égales, on pourrait s'attendre à obtenir $pH = 7$: en effet, il y a autant d'acide que de base !

Et pourtant !

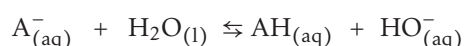
Alors, que se passe-t-il quand on mélange un acide AH et sa base conjuguée A^- ?

- L'acide réagit avec l'eau :



Il y a production d'ions oxonium H_3O^+ donc l'acidité de la solution augmente.

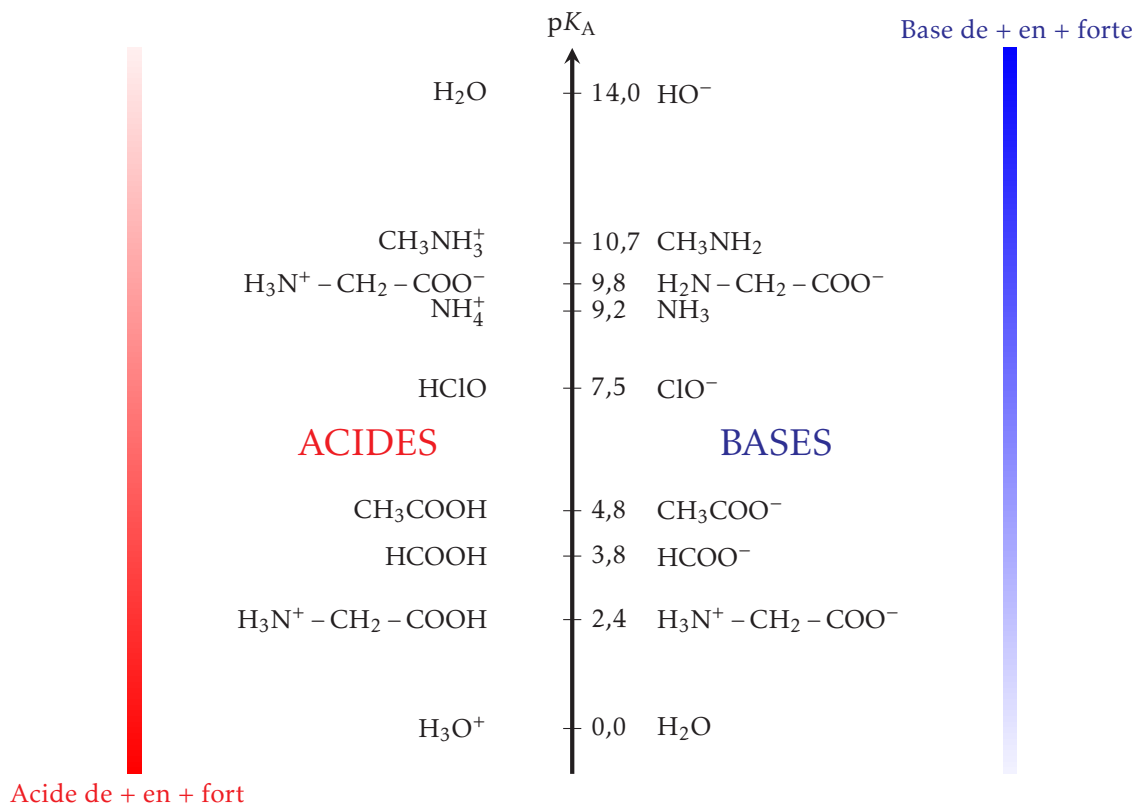
- Sa base conjuguée réagit aussi avec l'eau :



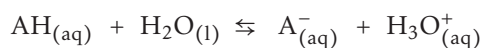
Il y a production d'ions hydroxyde HO^- donc la basicité de la solution augmente.

Propriété

Plus le pK_a d'un couple est petit, plus l'acide est fort.
Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible et vice-versa.



VIII Domaine de prédominance



Cette réaction chimique est régie par la relation :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}}\right)$$

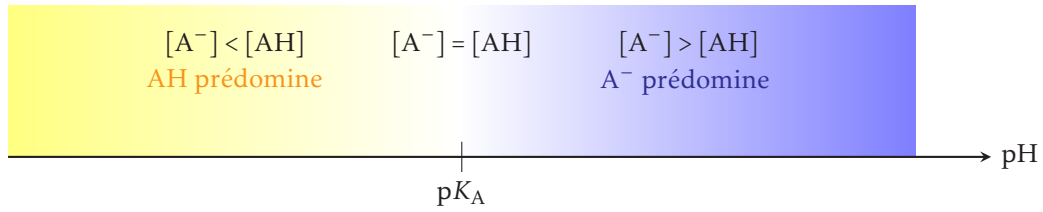
- Si $pH = pK_a$ alors : $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 1$
L'acide et sa base conjuguée sont en concentrations égales, il n'y a pas prédominance de l'un sur l'autre.
- Si $pH = pK_a - 1$ alors : $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 0,1$
Dans ce cas : $[A^-]_{eq}$ est dix fois plus petite que $[AH]_{eq}$

L'acide prédomine !

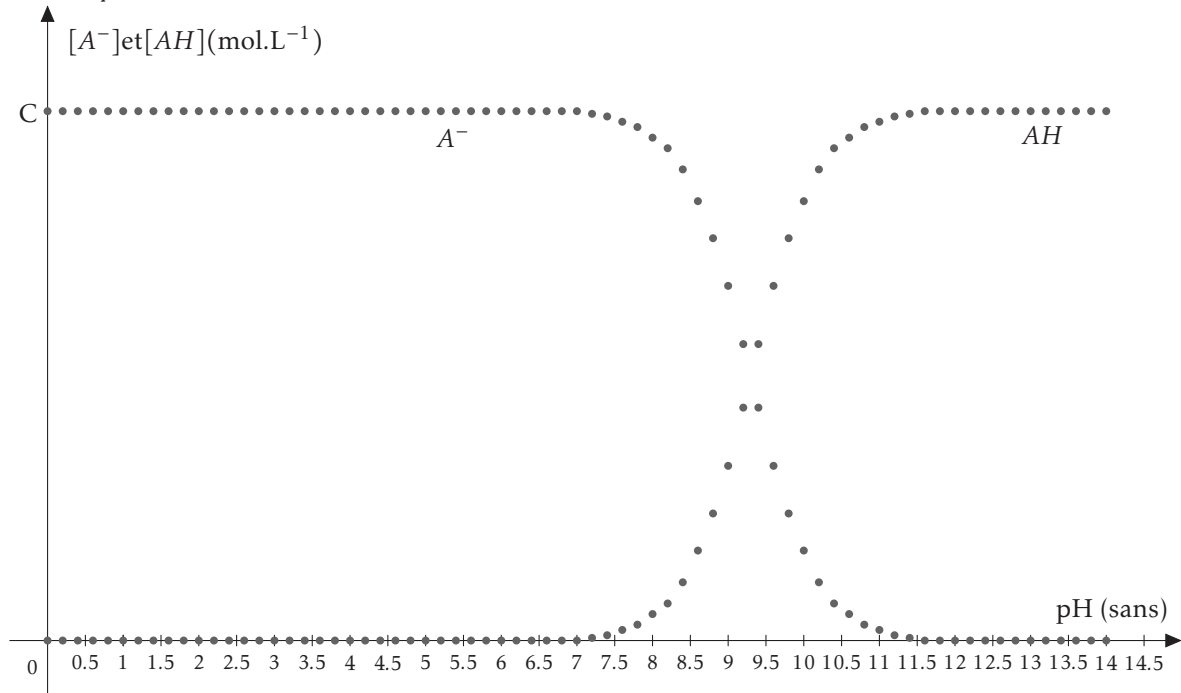
- Si $pH = pK_a + 1$ alors : $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 10$
Dans ce cas : $[A^-]_{eq}$ est dix fois plus grande que $[AH]_{eq}$

La base prédomine !

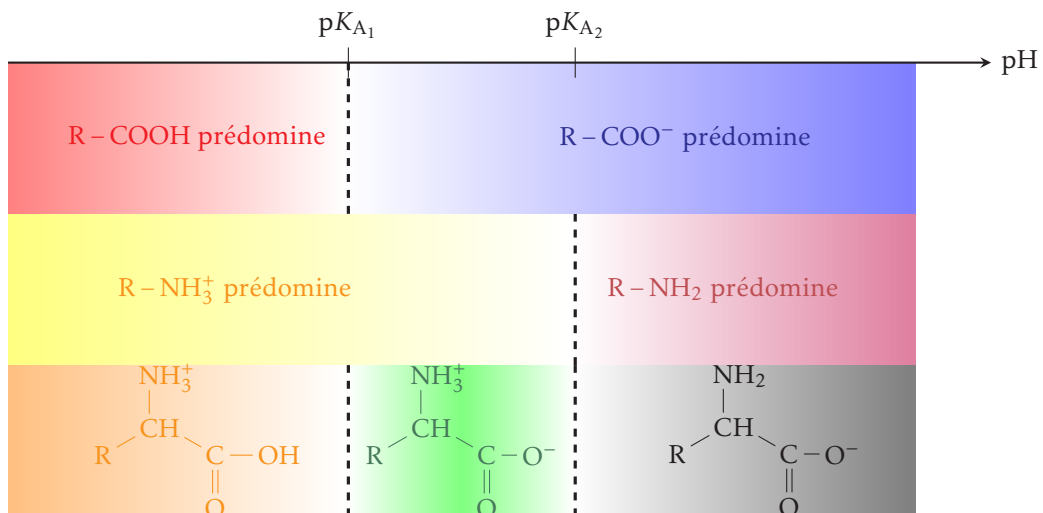
Le diagramme de prédominance prend la forme suivante :



Cette courbe représente les proportions de chaque espèce pour le couple NH_4^+/NH_3 de pK_a vaut 9,3 en fonction du pH.



Voici le diagramme de prédominance dans d'un acide aminé qui possède deux pK_a :



IX Les solutions tampon : contrôle du pH

Définition

Le pH d'une solution tampon varie peu par dilution modérée ou ajout modéré d'acide ou de base.
Une solution qui ne répond qu'à l'un des deux critères ci-dessus est dite pseudo-tampon.

Le mélange d'un acide et de sa base conjuguée constitue une solution tampon. Si les concentrations en acide et base sont égales, le pH de la solution tampon est égal au pK_a du couple.

Analyse spectrale

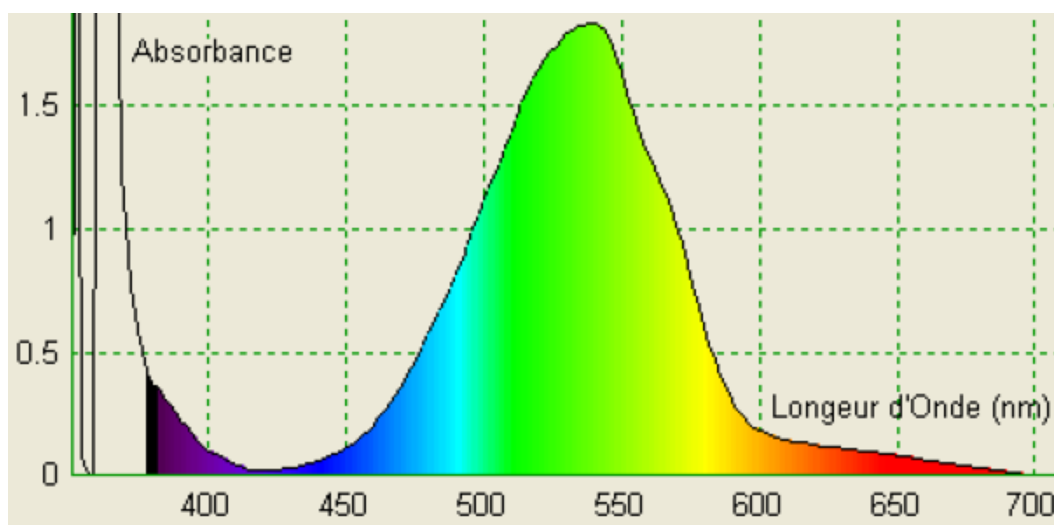
Méthodes basées sur l'absorption d'énergie par une espèce chimique et dont l'étude de la réponse permet de déterminer la structure des composés synthétiques ou naturels.

I Spectre UV-visible

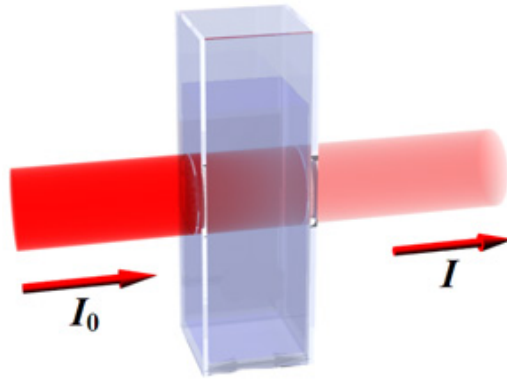
La spectroscopie UV-visible met en jeu des rayonnements des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. L'absorption des radiations UV-visible par un composé entraîne des transitions électroniques, c'est-à-dire le passage des électrons vers un niveau d'énergie plus élevée.

Un spectre UV-visible est constitué par la représentation de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. En pratique, on obtient un spectre constitué de bandes larges : chaque bande est caractérisée par la longueur d'onde λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale. Si λ_{max} appartient au domaine du visible, le composé est coloré : sa couleur est la couleur complémentaire de la radiation qu'il absorbe (couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique).

Voici la courbe d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium



L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0).



Absorbance :

$$A = 10 \cdot \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Absorbance

Intensité lumineuse à la sortie $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$

Intensité lumineuse à l'entrée $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$

La nature du solvant, le pH de la solution, la température, les hautes concentrations électrolytiques, et la présence de substances interférentes peuvent influencer les spectres d'absorption des composés. La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration et la distance parcouru par la lumière dans celle-ci.

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum_i \epsilon_i l C_i$$

où

- ϵ est le coefficient d'absorption molaire. Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une température et une pression donnée

- l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée

- C est la concentration molaire de la solution

Application en chimie : courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.

La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'absorption molaire est connu.

En pratique, on se limite à une espèce colorée de concentration C tel que

$$A = \epsilon l C = k C$$

Application en chimie : courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.

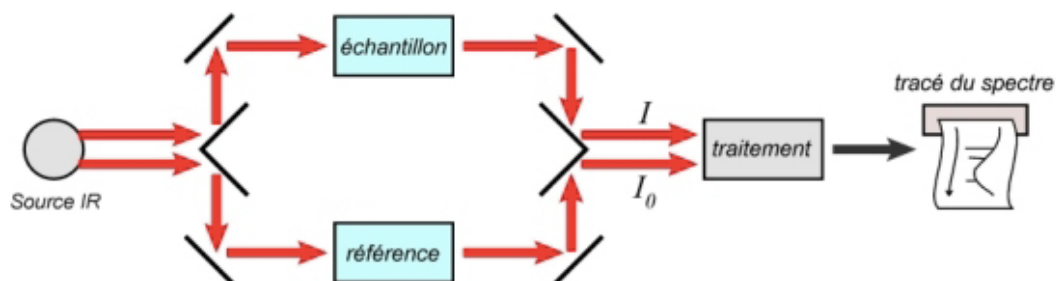
II Spectre Infrarouge

La spectroscopie infrarouge met en jeu des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 16 μm . La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). L'absorption de ces radiations correspond à des transitions vibrationnelles : élongation ou déformation. Les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liées à la force de la liaison, et aux masses atomiques de terminaison. Donc, la fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions

Les spectrophotomètres sont le plus souvent à transformée de Fourier car l'intensité lumineuse reçue est améliorée ainsi que le rapport signal/bruit de fond.

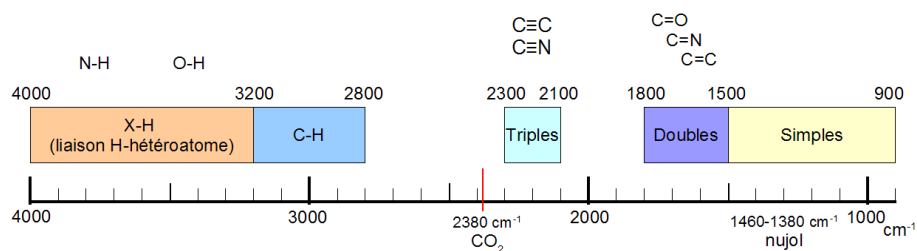
Ils comportent 5 parties :

- la source IR
- l'interféromètre
- le compartiment à échantillon
- le détecteur
- l'enregistreur



Un spectre IR est constitué par la représentation en pourcentage de la transmission en fonction du nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ exprimé en cm^{-1} (inverse de la longueur d'onde) sur un axe orienté sur la gauche. Les bandes d'absorption sont dirigées vers le bas. On distingue deux grandes régions.

La région 4000 - 1500 cm^{-1} contient les bandes de vibration des principaux groupes caractéristiques. Ces bandes ou ces pics sont caractérisés par leur position, leur forme et leur largeur. Des tables fournissent le nombre d'onde correspondant aux différentes fonctions et permettent leur identification. La région 1500 - 600 cm^{-1} est plus complexe et difficile à interpréter dite des "empreintes digitales". Il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis. Elle ne sera pas prise en compte par la suite avec les élèves de terminale.



Les relations entre les bandes d'absorption et la structure moléculaire font l'objet d'une importante bibliographie permettant d'indexer les spectres.

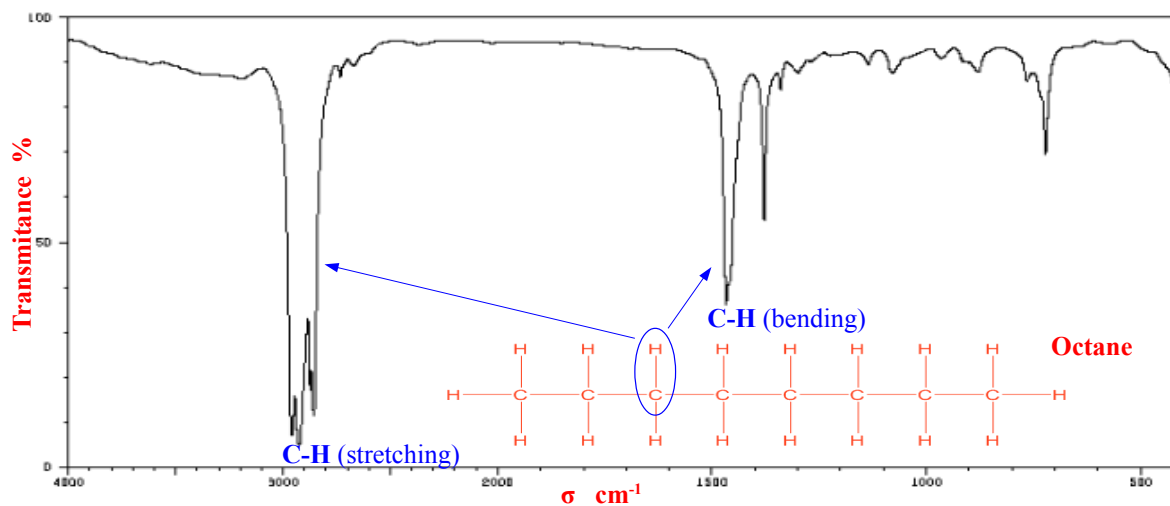
Table spectroscopique IR simplifiée :

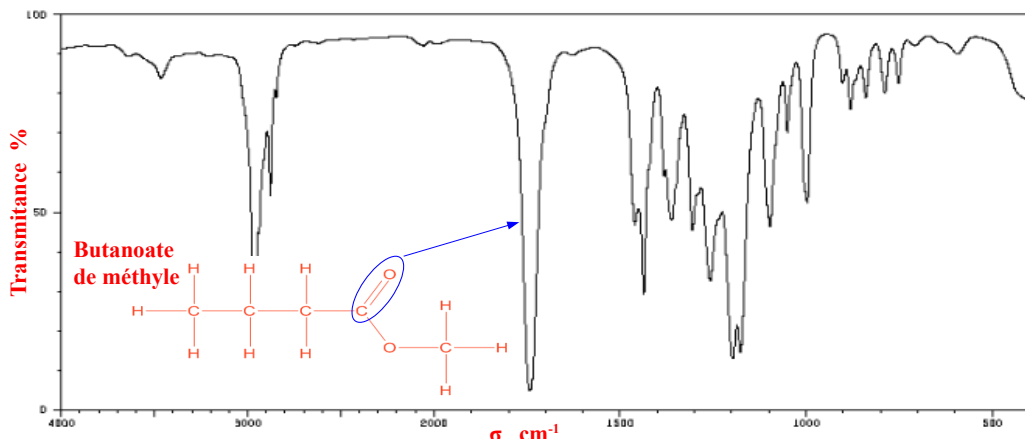
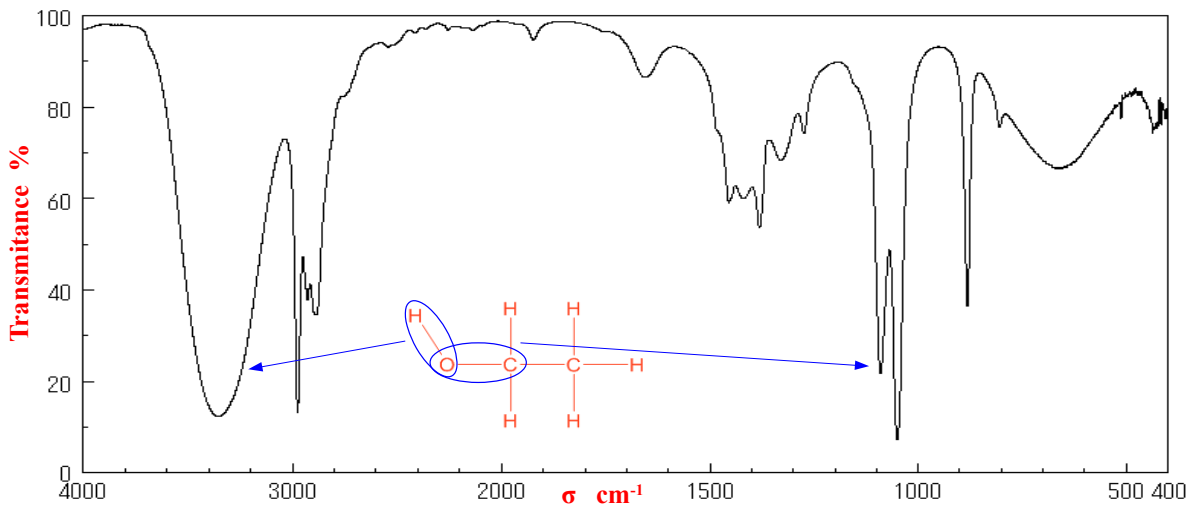
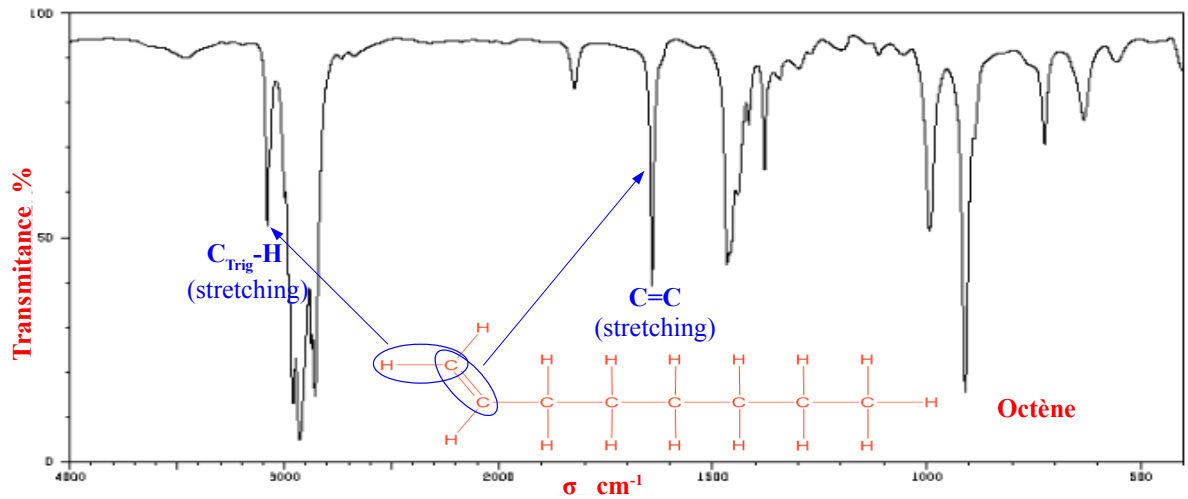
Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

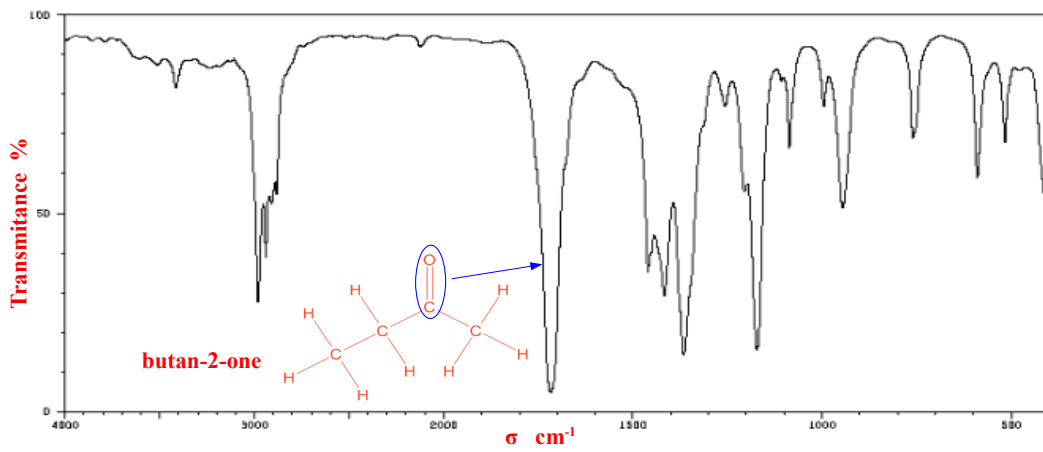
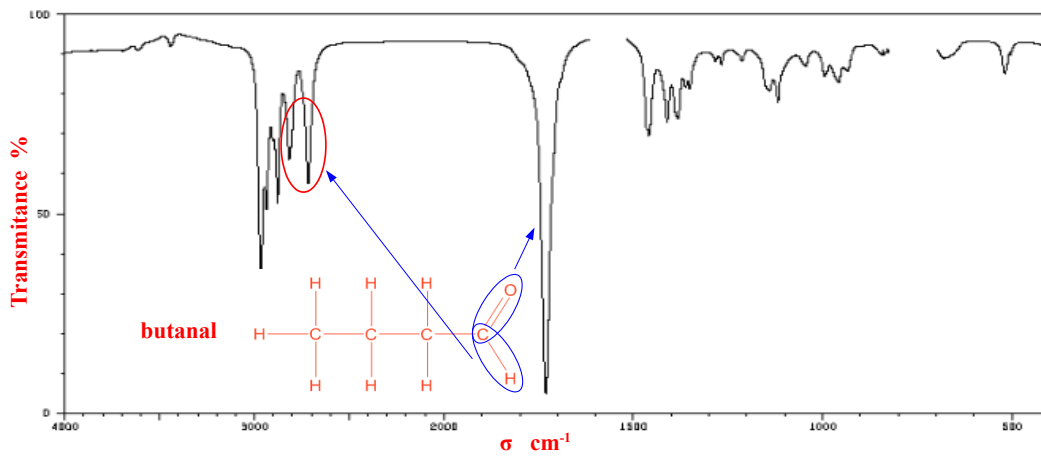
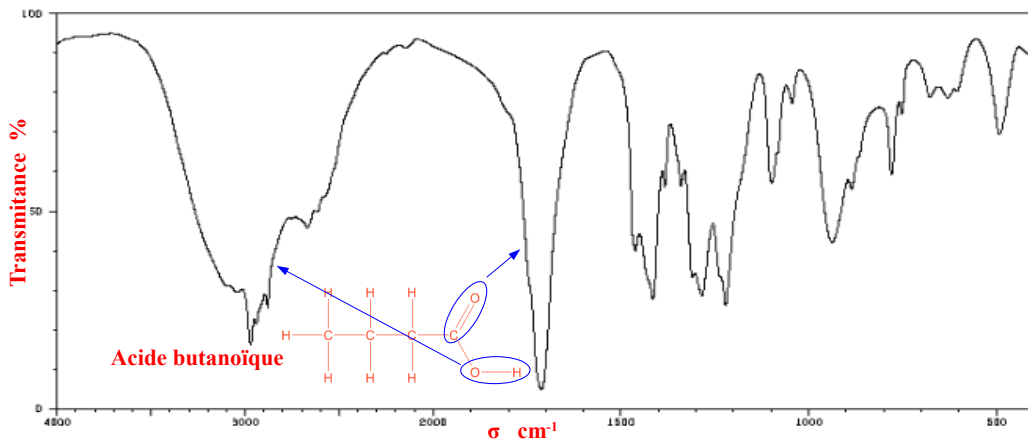
Remarque :

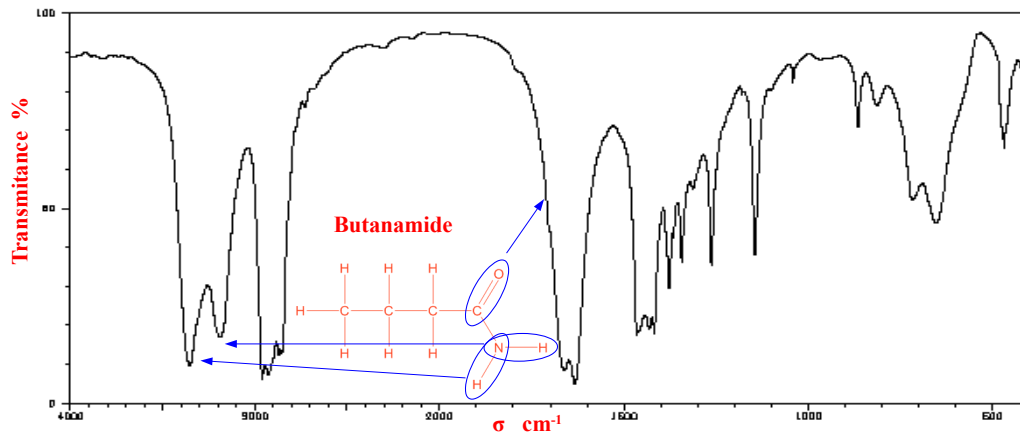
C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

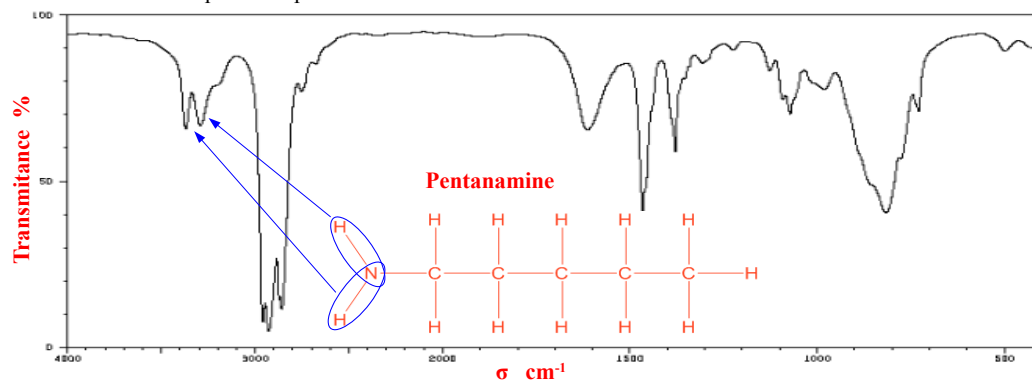








Voici ci-dessous le spectre de pentanamine.



Les dosages

Dans le monde contemporain, les contrôles de qualité sont indispensables pour vérifier la qualité/conformité des objets/produits que nous consommons/utilisons. Il peut s'agir de contrôles mécaniques, chimiques, microbiologiques etc. Nous nous intéresserons dans cette partie aux contrôles chimiques.

Exemples de domaines où interviennent les contrôles de qualité chimique : industrie agro-alimentaire, pharmaceutique, cosmétique, contrôles sanitaires (qualité de l'eau potable, de l'eau piscine, de l'environnement)...

En pratique, réaliser un contrôle de qualité chimique consiste à réaliser un dosage.

Un dosage consiste à déterminer la concentration (molaire ou massique) d'une espèce chimique en solution.

- Il existe 2 types de dosages :
- Dosage par étalonnage
 - Dosage par titrage

I Dosages par étalonnage

1 Principe d'un dosage par étalonnage

Pour doser une espèce chimique E dans une solution S_x par étalonnage, on mesure une grandeur physique G pour différentes solutions de concentrations en E connues, appelées solutions étalons.

Ces mesures permettent de tracer une courbe d'étalonnage. Si les points d'étalonnage semblent alignés, on trace la droite moyenne. Ensuite, il suffit de mesurer la valeur de G pour la solution S , soit G_x . L'abscisse du point correspondant sur la courbe d'étalonnage donne la concentration C_x de solution inconnue. On peut aussi se servir du coefficient directeur de la droite.

2 Dosage par étalonnage spectrophotométrique

Utilisation de la spectrophotométrie : la courbe d'étalonnage est la représentation graphique de $A = f(C)$ où A est l'absorbance des différentes solutions. Connaissant l'absorbance A de la solution S , on en déduit grâce à la courbe d'étalonnage la concentration molaire C de la solution S .

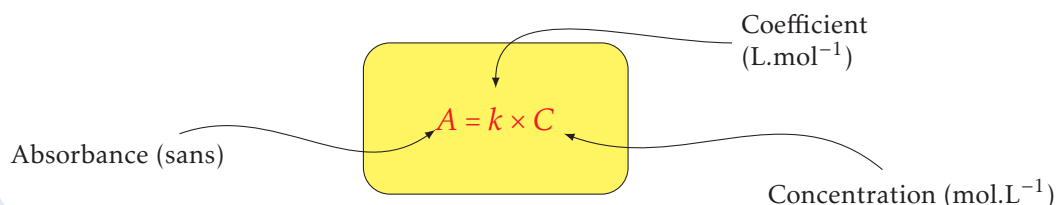
L'absorbance A d'une solution peu concentrée contenant une espèce chimique colorée est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce.

De manière générale, d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum_i \epsilon_i l [X_i]$$

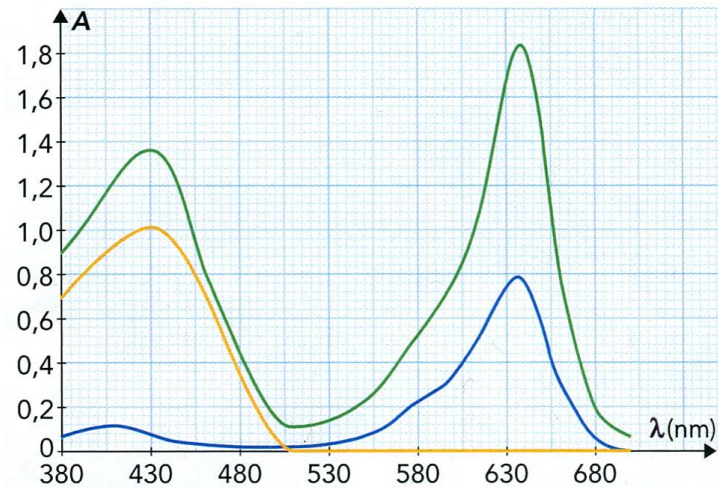
où ϵ_i est le coefficient d'absorption molaire et X_i des espèces colorées.

En pratique, on se limite à une espèce colorée pour réaliser le dosage, d'où la relation linéaire :



Il faut bien sûr que la solution étudiée soit colorée et que la longueur d'onde choisie pour l'absorbance soit proche d'un pic d'absorption.

Exemple : Dosage par étalonnage spectrophotométrique d'un colorant alimentaire

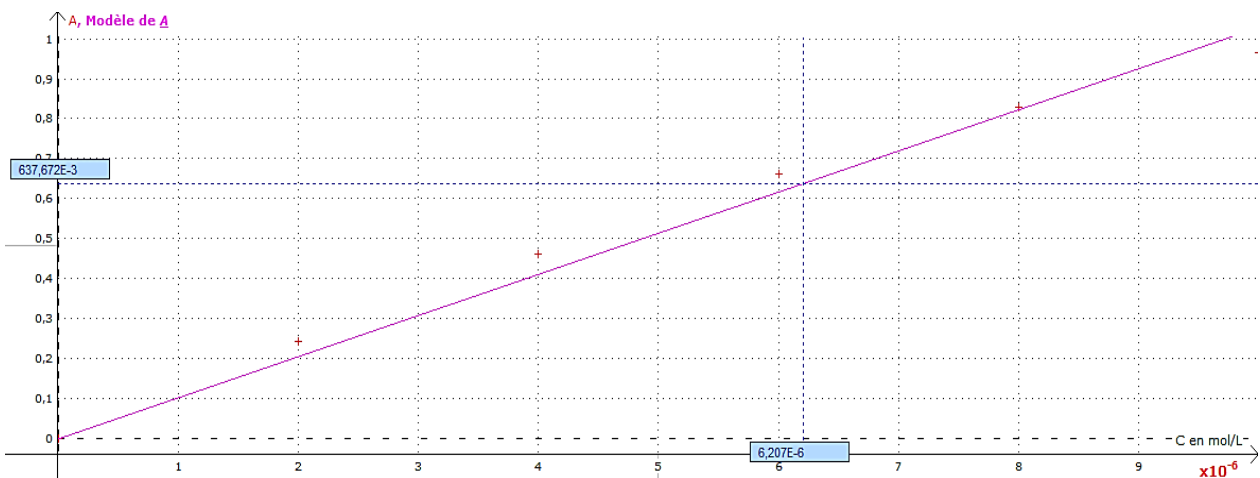


Le spectrophotomètre doit être réglé sur la longueur d'onde $\lambda_{max} = 635 \text{ nm}$, car, à cette longueur d'onde, l'absorbance du bleu patenté est maximale et celle du colorant jaune tartrazine, également présent dans le sirop de menthe, est nulle.

Protocole :

Préparer une échelle de teinte en bleu patenté par dilution de la solution mère S_0 en utilisant des tubes à essais et une burette graduée. Chaque solution fille a un volume $V_{total} = 10,0 \text{ mL}$. Sélectionner la longueur d'onde $\lambda = 635 \text{ nm}$ sur le colorimètre. Faire le blanc avec de l'eau distillée. Mesurer l'absorbance des 5 solutions de l'échelle de teinte puis tracer la courbe d'étalonnage $A = f(C)$. Mesurer l'absorbance de la solution inconnue et en déduire sa concentration en utilisant la courbe d'étalonnage.

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
F	1,00	1,25	1,67	2,50	5,00
V_0 (mL)	10,0	8,00	6,00	4,00	2,00
V_{eau} (mL)	0,00	2,00	4,00	6,00	8,00
C_F (mol.L^{-1})	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$6,00 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$
A	0,966	0,829	0,663	0,463	0,244



Absorbance du sirop dilué 10 fois : $A = 0,637$

d'où graphiquement : $C_{sirop.dil} = 6,21 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

Le sirop de menthe a été dilué 10 fois, donc $C_{sirop} = 6,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

3 Dosage par étalonnage conductimétrique

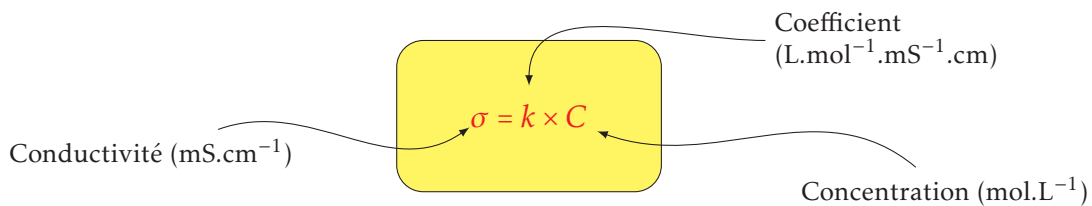
La courbe d'étalonnage est la représentation graphique de $\sigma = f(C)$. Connaissant la conductivité de la solution S, on en déduit grâce à la courbe d'étalonnage la concentration molaire C de la solution S.

La conductivité d'une solution peu concentrée contenant uniquement l'espèce chimique ionique en solution, est proportionnelle à la concentration molaire C de cette espèce soit $\sigma = k \times C$. Cette proportionnalité met en évidence la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

avec λ_i désigne la conductivité molaire ionique de l'ion.

En pratique, après discussion sur les contributions de grandeurs des conductivités molaires ioniques de chaque espèce, on essaie de se ramener à une relation linéaire du type,

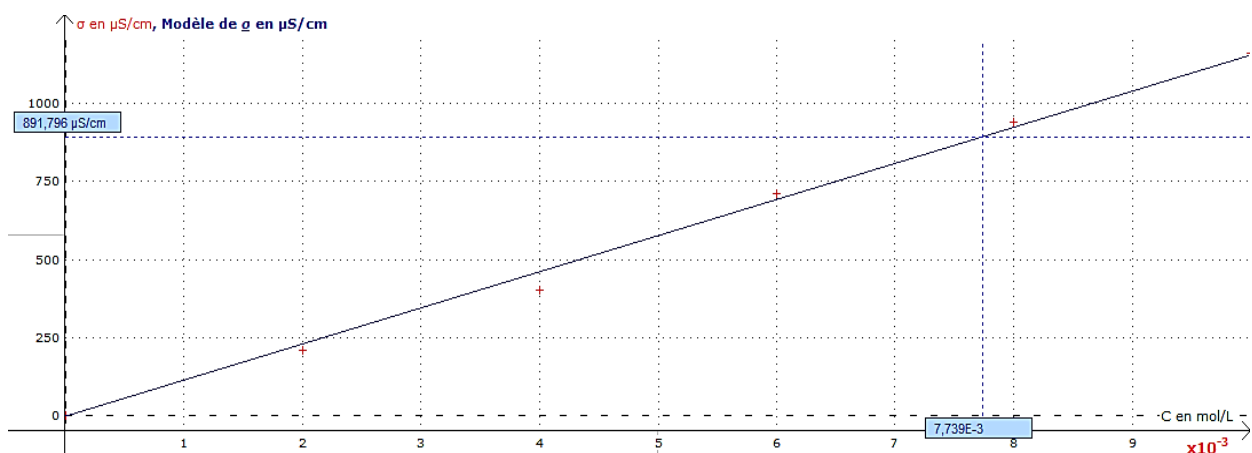


Exemple : dosage par étalonnage conductimétrique du serum physiologique

On doit réaliser des dilutions tel que $F = \frac{C_m}{C_f} = \frac{V_f}{V_m}$.

Soit ici pour la solution S₁ : $F = \frac{V_{total}}{V_0} = \frac{10}{8} = 1,25$ et $C_F = \frac{C_0}{F} = \frac{10}{1,25} = 8,00 \text{ mmol.L}^{-1}$

Solution	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
F	1,00	1,25	1,67	2,50	5,00
V ₀ (mL)	10,0	8,00	6,00	4,00	2,00
V _{eau} (mL)	0,0	2,00	4,00	6,00	8,00
C _F (mmol.L ⁻¹)	10,0	8,00	6,00	4,00	2,00
σ (μS.cm ⁻¹)	1159	939	711	401	211



La courbe est une droite passant par l'origine. La modélisation par une fonction linéaire donne : $\sigma = 0,115 \times C$. Le coefficient de corrélation $r^2 = 0,998 > 0,99$: le modèle est valide.

Graphiquement on trouve pour $\sigma = 892 \mu\text{S.cm}^{-1}$ la concentration du serum dilué : $C_{se.di} = 7,74 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Comme la solution a été diluée 20 fois, on trouve finalement $C_{serum} = 0,115 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le titre massique est donc $t_{serum} = M(\text{NaCl}) \times C_{serum} = 9,05 \text{ g.L}^{-1}$.

II Dosages par titrage

On peut réaliser les titrages acido-basiques, des titrages rédox, des titrages par précipitation, par complexation. Le suivi du dosage peut se faire par pH-métrie, par colorimétrie, par conductimétrie etc.

Un dosage par titrage met en œuvre une transformation chimique entre l'espèce à doser et un réactif titrant.

Caractéristique d'une réaction de titrage

Pour qu'une réaction soit utilisable pour un titrage, elle doit être :

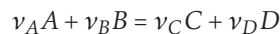
- 1 totale, pour que l'équivalence puisse être observée ;
- 2 rapide, pour après chaque volume versé de solution titrante, que l'expérimentateur n'ait pas à attendre pour faire une mesure de pH ou pour observer un changement de coloration
- 3 univoque, la réaction ne doit pas être perturbée par une autre réaction faisant intervenir l'un des réactifs, titrant ou titré.

Définition de l'équivalence :

L'équivalence est atteinte lorsque les réactifs (espèce titrée et espèce titrante) ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. C'est à dire quand on a introduit la quantité exacte d'espèce titrante pour que la quasi-totalité de l'espèce titrée ait réagi (attention aux coefficients stœchiométriques).

La détermination de l'équivalence permet de calculer la quantité de matière (et donc la concentration) de l'espèce chimique dosée, initialement présente dans la prise d'essai (= solution contenue béccher placé sous la burette graduée).

Pour une réaction du type :



On peut donc écrire à l'équivalence :

$$\frac{C_A \cdot V_{A,eq}}{\nu_A} = \frac{C_B \cdot V_{B,eq}}{\nu_B}$$

1 Dosage par titrage conductimétrique

Loi de Kohlrausch : la conductivité d'une solution ionique contenant des ions X_i s'écrit :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$$

avec λ_i désigne la conductivité molaire ionique de l'ion.

On utilise le fait que la conductance ou conductivité évolue d'une certaine façon avant l'équivalence et d'une autre façon après. L'intersection des deux droites obtenues permet de connaître le volume versé à l'équivalence et d'en déduire grâce au tableau d'avancement la concentration inconnue.

Exemple : dosage par titrage conductimétrique du vinaigre

Un vinaigre est une solution d'acide éthanöique (CH_3COOH).

L'étiquette porte l'indication de son degré (indiqué en pourcentage) c'est à dire la masse d'acide éthanöique contenue dans 100 g de vinaigre.

Le vinaigre utilisé aujourd'hui est une solution à 8° (on lit aussi 8 %)

Masse volumique : $\rho = 1020 \text{ g.L}^{-1}$ Ce produit commercial étant trop concentré, il est nécessaire de le diluer.

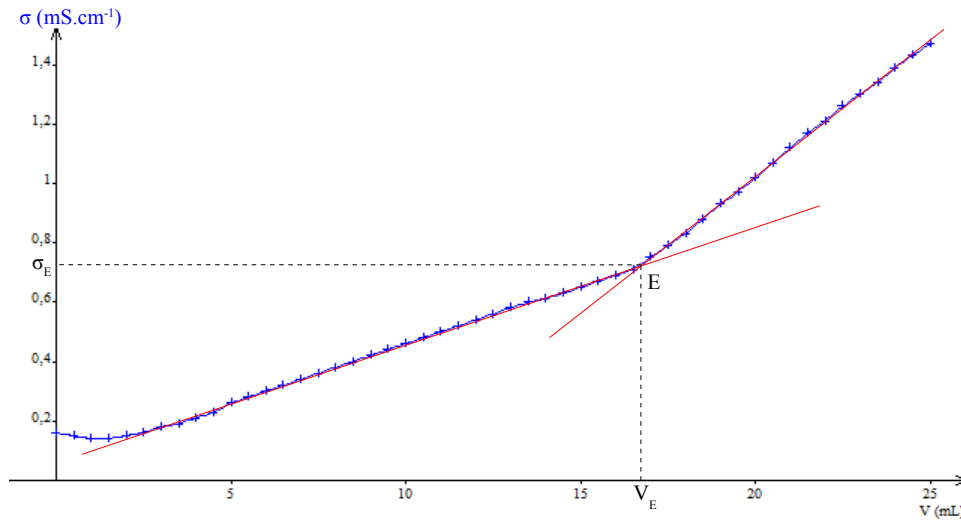
La solution S de vinaigre commercial a été dilué par 20, ce qui donne la solution S'.

Pour obtenir le volume à l'équivalence, on trace des portions de droite (voir graphique). L'intersection de ces droites se réalise au volume équivalent.

On a $V_E = 16,8 \text{ mL}$.

A l'équivalence ; les réactifs ont été introduit dans les proportions stœchiométriques de l'équation support du dosage :

$C_{S'}$ est la concentration du vinaigre dilué 20 fois et $V_{S'}$ le volume prélevé (10 mL). On note C_B la concentration de la soude.



Donc nous avons : $C_{S'} \times V_{S'} = C_B \times V_E$ ce qui s'écrit aussi

$$C_{S'} = \frac{C_B \times V_E}{V_{S'}} = 0,084 \text{ mol.L}^{-1}$$

Le vinaigre a été dilué 20 fois donc sa concentration est $C_S = 20 \times C_{S'} = 20 \times 0,084 = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$

Nous avons $m_{\text{NaOH}} = C_S \times V \times M_{\text{NaOH}} = 10 \text{ g}$.

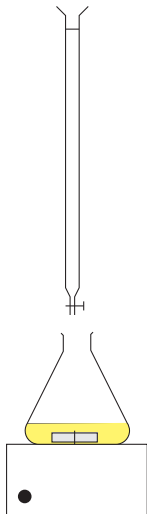
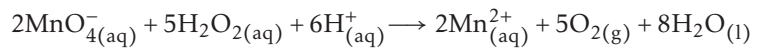
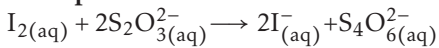
D'après la définition, la masse d'acide éthanoïque comprise dans le volume précédent donne la valeur du degré de ce vinaigre. Donc le vinaigre dosé ici a degré de de 10 °. L'étiquette affiche 8 °.

L'erreur relative est de 25 %.

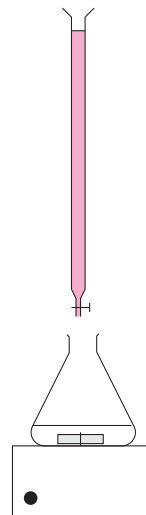
2 Dosage par titrage colorimétrique

Lors d'un titrage colorimétrique, l'équivalence se repère par un changement brusque de couleur. Ce changement peut être dû à la disparition d'un des réactifs titrés ou à la persistance de la couleur du réactif titrant.

Exemples :



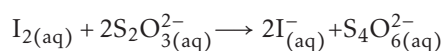
Disparition de la coloration jaune due au diiode.



Persistance de la coloration violette.

Exemple : Dosage du diiode.

On fait réagir le diiode I_2 (**oxydant**) avec les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (**réducteur**).



On verse **peu à peu** le réducteur : le diiode est donc consommé **peu à peu** d'après l'équation, donc, la coloration jaune disparaît.

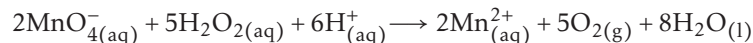
L'équivalence est atteinte lorsque :

- La coloration jaune vient tout juste de disparaître.
- La quantité d'ions thiosulfate versée est deux fois plus grande que la quantité de diiode initiale.

$$\begin{aligned}n(S_2O_3^{2-})_{\text{versé}} &= 2 \times n(I_2)_i \\ \text{Donc : } C_{\text{red}} \times V_{\text{red}E} &= 2C_{\text{ox}} \times V_{\text{ox}} \\ \text{Ainsi : } C_{\text{ox}} &= \frac{C_{\text{red}} \times V_{\text{red}E}}{2 \times V_{\text{ox}}}\end{aligned}$$

Exemple : Dosage de l'eau oxygénée

L'équation de la réaction est :



L'équivalence est atteinte lorsque :

- La coloration violette vient tout juste de persister.
- La quantité d'eau oxygénée initiale est deux fois et demi plus grande que la quantité d'ions permanganate versée.

$$\begin{aligned}n(H_2O_2)_i &= \frac{5}{2} \times n(MnO_4^-)_{\text{versé}} \\ \text{Donc : } C_{\text{red}} \times V_{\text{red}} &= \frac{5}{2} C_{\text{ox}} \times V_{\text{ox}E} \\ \text{Ainsi : } C_{\text{red}} &= \frac{5 \times C_{\text{ox}} \times V_{\text{ox}E}}{2 \times V_{\text{red}}}\end{aligned}$$

3 Dosage par titrage pH-métrique

Principe d'un titrage acido-basique

Réaliser un titrage acido-basique, c'est déterminer la concentration de l'acide ou de la base contenu(e) dans une solution, en utilisant une réaction acido-basique appelée réaction de titrage. Si la solution titrée est une solution acide, on y verse progressivement une solution titrante de base, de concentration connue.

Point d'équivalence sur une courbe de titrage

Lors d'un titrage d'une solution acide par une solution basique, le pH augmente lentement puis on observe un saut de pH de plusieurs unités, la courbe change de concavité, elle possède un point d'inflexion E . Ce point d'équivalence est caractérisé par ses coordonnées pH_E et V_E .

Remarque : La dilution de l'acide ou de la base dans les mêmes proportions ne change pas le volume de base versée à l'équivalence. La dilution influe sur le saut de pH, l'amplitude du saut diminue lorsqu'on dilue.

Détermination de l'équivalence par une méthode graphique :

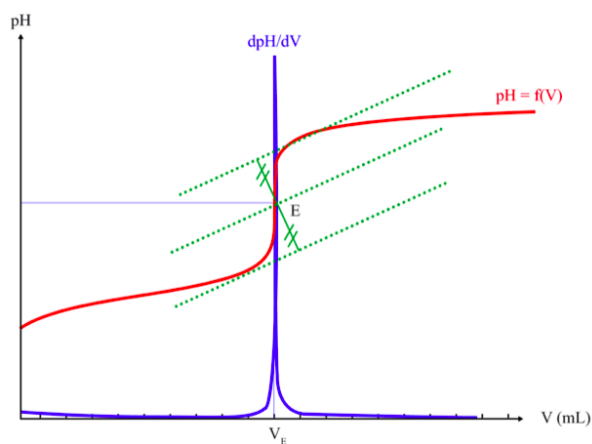
On trace deux tangentes à la courbe $pH = f(V)$, parallèles et placées de part et d'autre du point d'inflexion. Puis on trace la parallèle à ces deux tangentes, équidistantes de celles-ci. titrage au point d'équivalence E , d'abscisse V_E . (Pour ce volume le coefficient directeur de la tangente passe par un maximum)

Détermination de l'équivalence par la méthode de la fonction dérivée :

On trace la courbe représentant,

$$\frac{dpH}{dV}$$

L'extremum de la courbe correspond au volume versé à l'équivalence.



Suivi colorimétrique d'un titrage acido-basique

Dans un titrage colorimétrique, l'équivalence est repérée par le changement de couleur d'un indicateur coloré ajouté dans la solution titrée. Sa zone de virage doit contenir le pH du point d'équivalence. Un indicateur coloré est un couple acido basique, la zone de virage étant comprise en $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$.

Hélianthine	Rouge	3,1	Orange	4,4	Jaune
BBT	Jaune	6,0	Vert	7,6	Bleu
Pnénolphtaléine	Incolore	8,2	Rose pâle	10	Rose fuschia

Exemples :

-Titrage de l'acide chlorhydrique par la soude : BBT

-Titrage de l'acide éthanoïque par la soude : phénolphtaléine.

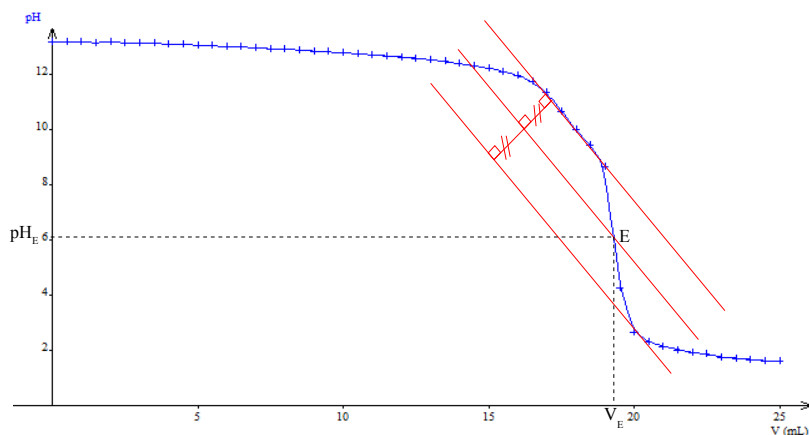
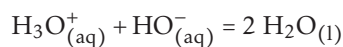
Exemple : dosage par titrage pH-métrique du Destop

Un déboucheur de canalisations (Destop) est une solution concentrée d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ contenant aussi un peu d'ammoniac NH_3 . L'étiquette porte l'indication de son titre massique en pourcentage, c'est à dire la masse d'hydroxyde de sodium contenue dans 100 g de produit.

Le Destop utilisé aujourd'hui est une solution à 10 %. Masse volumique : $\rho = 1200 \text{ g.L}^{-1}$. Ce produit commercial étant trop concentré, il est nécessaire de le diluer.

On réalise un dosage par titrage pH-métrique avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

Nous avons la réaction :



Le volume versé à l'équivalence est $V_E = 19,3$ mL. Le pH à l'équivalence est $\text{pH}_E = 6$.

A l'équivalence ; les réactifs ont été introduit dans les proportions stœchiométriques de l'équation support du dosage.

$C_{S'}$ est la concentration de Destop dilué 25 fois et $V_{S'}$ le volume prélevé (10 mL). On note C_a la concentration de l'acide chlorhydrique. Donc nous avons : $C_{S'} \times V_{S'} = C_a \times V_E$ ce qui s'écrit aussi $C_{S'} = \frac{C_a \times V_E}{V_{S'}} = \frac{0,1 \times 19,3}{10} \approx 0,19$ mol.L⁻¹.

Le destop a été dilué 25 fois donc sa concentration est $C_S = 25 \times C_{S'} = 25 \times 0,19 \approx 4,8$ mol.L⁻¹

Nous avons $\rho = \frac{m}{V}$ et donc $V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1200} \approx 0,0833$ L.

Nous avons $n_{\text{NaOH}} = C_S \times V$ et donc $m_{\text{NaOH}} = C_S \times V \times M_{\text{NaOH}} = 4,8 \times 0,0833 \times 40,0 \approx 16$ g

D'après la définition du titre massique, la masse d'hydroxyde de sodium comprise dans le volume précédent donne la valeur du titre du Destop.

Donc le Destop dosé ici a un titre de 16 %. L'étiquette affiche un titre de 10 %.

Il y a un certain écart non négligeable. Cette différence s'explique par la présence d'ammoniac NH_3 dans le produit. Or, l'ammoniac fait partie d'un couple acido-basique et donc on le dose également, ainsi on verse plus d'acide car l'on dose la soude puis l'ammoniac.

D'ailleurs, cela se voit sur la courbe, on décèle une anomalie.

Cinétique chimique

À l'instar des explosions, certaines transformations sont très rapides, et d'autres très lentes, comme la formation de la rouille par exemple.

Alors, qu'est-ce qu'une transformation lente pour le chimiste ?

Propriété

L'œil étant l'instrument de mesure de la vitesse pour le chimiste, une transformation chimique est considérée comme rapide pour une durée inférieure à une seconde.

I Facteurs influençant la vitesse d'une transformation chimique

1 Les concentrations

Définition

L'augmentation de la concentration de l'un des réactifs (au moins) augmente la vitesse de la transformation.

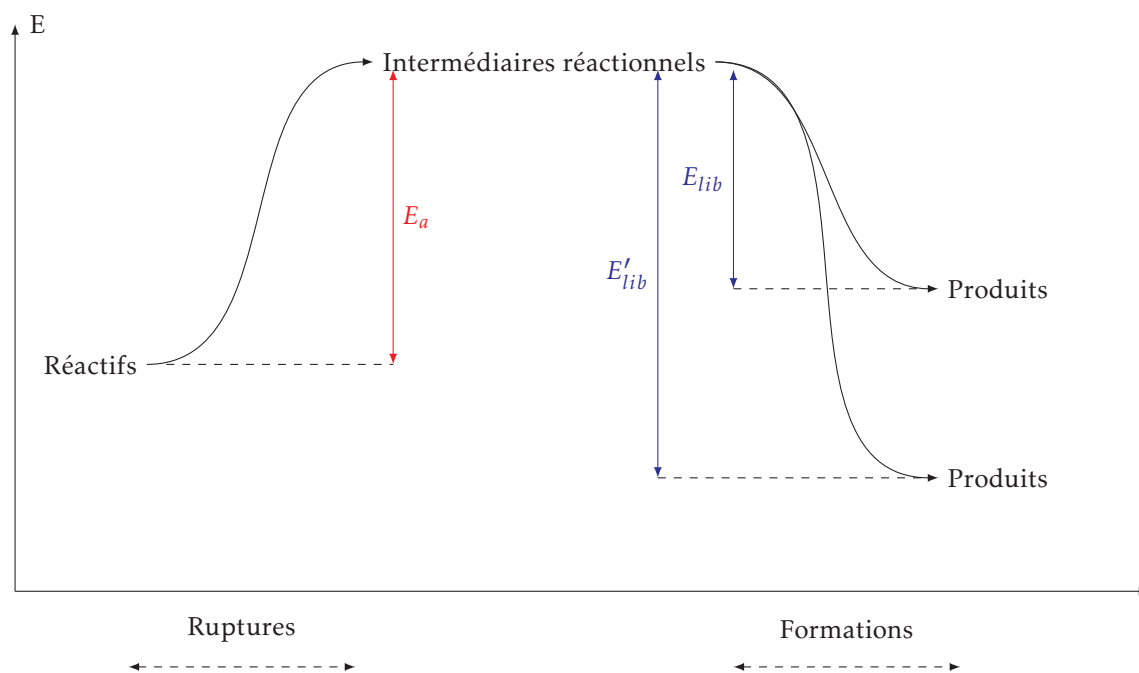
En effet, plus concentrés, les réactifs sont plus proches les uns des autres et ont davantage de probabilité de rencontres efficaces.

2 La température.

Sous l'action de l'agitation thermique, les réactifs se heurtent. Si l'énergie cinétique est suffisante, des liaisons chimiques peuvent être rompues, et d'autres liaisons peuvent alors apparaître.

Définition

Plus la température augmente, plus l'énergie microscopique des réactifs augmente et donc la probabilité de chocs efficaces aussi : la transformation est donc plus rapide.



Le diagramme énergétique ci-dessus montre que les réactifs doivent posséder une énergie minimale dite énergie d'activation (E_a) pour rompre des liaisons.

La formation des nouvelles liaisons libère de l'énergie (E_{lib}).

- Si $E_{lib} < E_a$ la transformation est dite endoénergétique (ou endothermique).
- Si $E'_{lib} > E_a$ la transformation est dite exénergétique (ou exothermique).

3 Le solvant

Propriété

Tout soluté dissous dans un solvant est solvaté par ce dernier : c'est-à-dire que les molécules du soluté (réactif) sont entourées par les molécules du solvant (très souvent par des liaisons hydrogène).

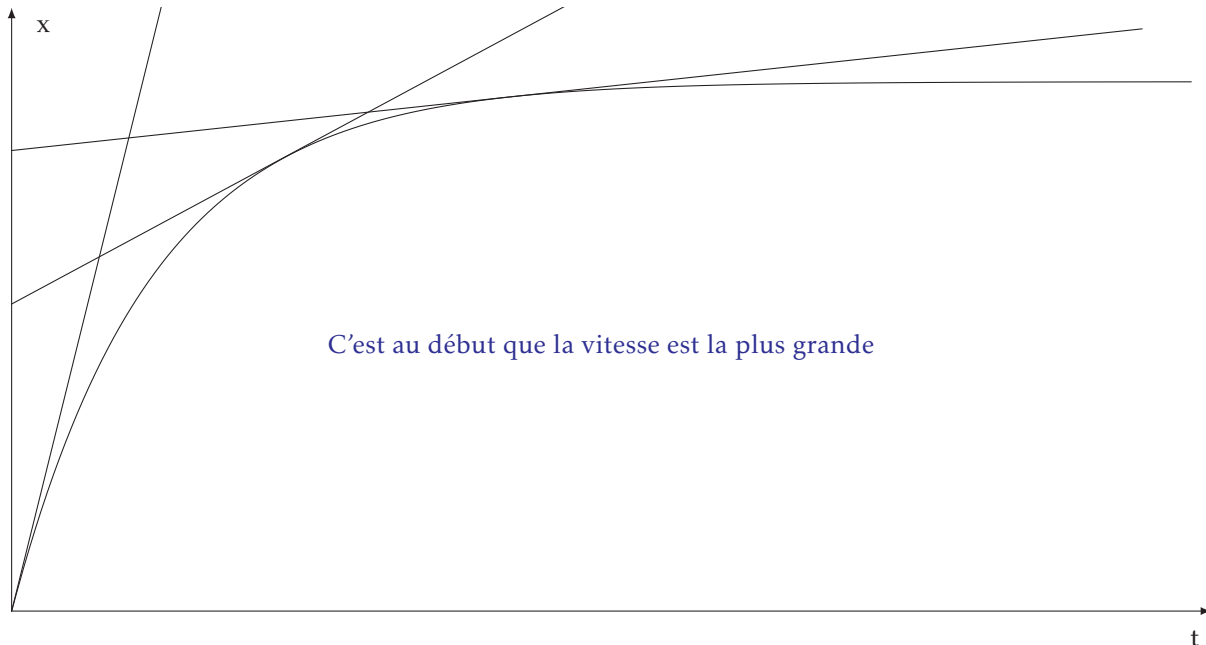
Cette solvation ne facilite pas les rencontres entre réactifs.

Plus la solvation est importante, plus les rencontres efficaces se font rares et la vitesse de la transformation diminue. Le choix du solvant a donc une grande importance.

II Introduction à la notion de vitesse

Lors d'une transformation chimique totale, l'avancement évolue de $x_0 = 0$ à x_M .

En général, la vitesse de la transformation diminue au cours du temps : en effet, les concentrations des réactifs diminuent au fur et à mesure de l'évolution du système... jusqu'à ne plus évoluer du tout (donc vitesse nulle). L'évolution de l'avancement a souvent l'allure suivante :



La pente de la tangente à la courbe à une date donnée représente la vitesse de la transformation. Et elle diminue au cours du temps, puisque les concentrations des réactifs diminuent...

III Travaux pratiques : oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène

L'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène est une transformation lente. À part le diiode, toutes les espèces chimiques sont incolores. Cette transformation peut donc être suivie par spectrophotométrie.

On mesure donc l'absorbance en fonction du temps.

L'équation de la réaction (lente mais totale) est :

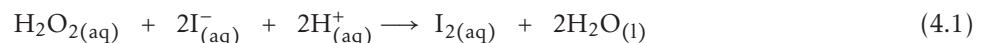


Tableau d'avancement :

n (mol)	H_2O_2	I^-	H^+	I_2	H_2O
EI	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	Excès	0	Excès
En cours	$C_1 V_1 - x$	$C_2 V_2 - 2x$	Excès	x	Excès
EF	$C_1 V_1 - x_f = 0$	$C_2 V_2 - 2x_f$	Excès	x_f	Excès

Dans cet exemple, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est réactif limitant, mais ce n'est pas une obligation.

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l [I_2]$$

où :

- l'absorbance A est sans unité.
- ϵ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
- l est la longueur de solution traversée exprimée en m.
- $[I_2]$ est la concentration de l'espèce chimique absorbante exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le coefficient d'absorption molaire ϵ dépend de l'espèce chimique absorbante, de la longueur d'onde choisie ainsi que de la température.

L'absorbance est donc proportionnelle à la concentration de l'espèce :

$$A = k[I_2] \quad (4.2)$$

où le coefficient de proportionnalité k s'exprime en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Quel lien existe-t-il entre l'absorbance A et l'avancement x ?

Par définition, la concentration en diiode s'écrit : $[I_2] = \frac{n(I_2)_t}{V_{total}}$

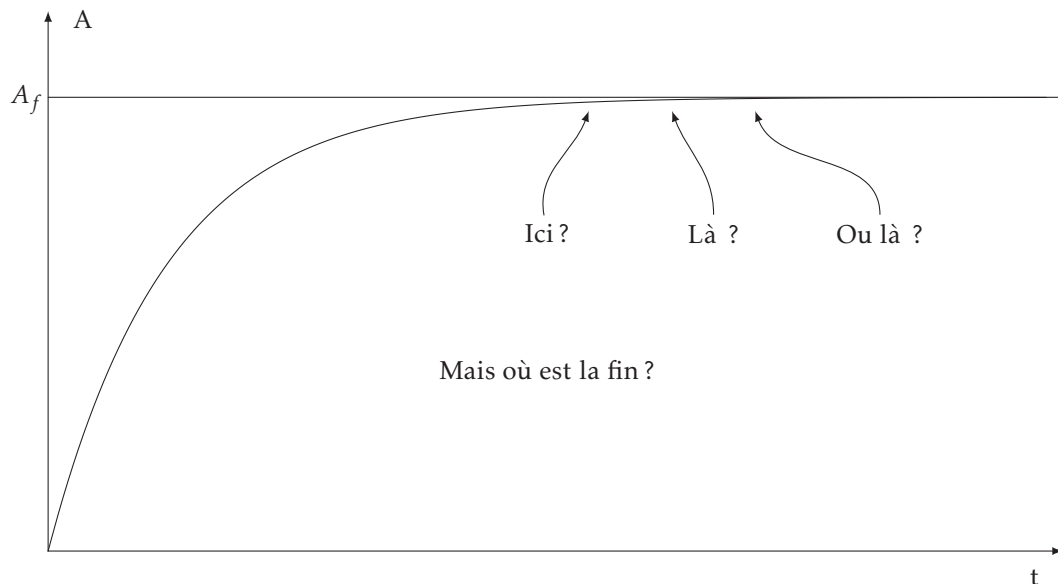
Or, d'après le tableau d'avancement : $n(I_2)_t = x$.

De plus, $[I_2] = \frac{A}{k}$

k est déterminé expérimentalement en mesurant l'absorbance A_0 d'une solution de diiode de concentration C_0

bien connue par : $k = \frac{A_0}{C_0}$.

Comme le diiode est un produit de la transformation, l'absorbance augmente au cours du temps :



En général, il est difficile de repérer la fin d'une transformation chimique.

Mais, la fin de la transformation n'est pas indispensable pour comparer les vitesses de plusieurs réactions entre elles ! Certaines dates sont très faciles à déterminer avec précision.

IV Vitesse volumique d'une espèce chimique

1 Définition

La vitesse volumique de disparition d'un réactif $V_{\text{réactif}}$ se détermine à partir de la dérivée temporelle de la concentration molaire du réactif [R]

$$V_{\text{réactif}} = -\frac{d[R]}{dt}$$

On met un signe moins car la vitesse doit être positive.

La vitesse volumique d'apparition d'un produit V_{produit} se détermine à partir de la dérivée temporelle de la concentration molaire du produit [P]

$$V_{\text{produit}} = \frac{d[P]}{dt}$$

2 Loi de vitesse d'ordre 1

Une réaction suit une loi d'ordre 1 par rapport à un réactif si :

$$V_{\text{réactif}} = k_r [R]$$

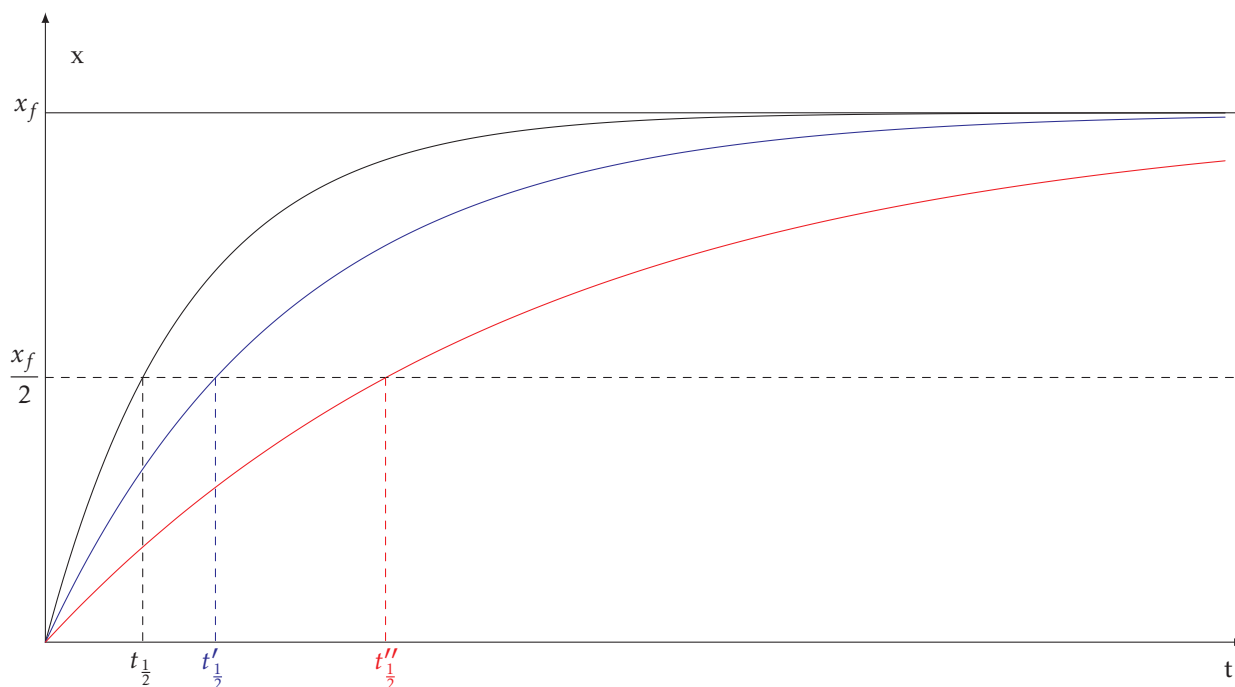
On alors l'équation différentielle d'ordre 1 à coefficients constants pour les réactifs :

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_r [R]$$

qui admet pour solution :

$$[R] = [R_0] e^{-k_r t}$$

V Temps de demi-réaction



Définition

On appelle temps de demi-réaction $t_{1/2}$ la durée au bout de laquelle la moitié de l'avancement final est atteint.

Pour le déterminer :

- repérer $\frac{x_f}{2}$
- tracer la droite $x = \frac{x_f}{2}$
- le point d'intersection de cette droite avec la courbe de l'avancement $x = f(t)$ a pour abscisse $t_{\frac{1}{2}}$

La courbe précédente montre que les trois systèmes chimiques, ayant le même avancement final x_f , ont des durées de demi-réaction différentes...

On peut estimer le temps de demi-réaction à l'aide de la solution de l'équation différentielle précédente. En effet, à $t = t_{\frac{1}{2}}$, on a :

$$\frac{[R]_0}{2} = [R_0] e^{-k_r t_{\frac{1}{2}}}$$

Donc

$$\frac{1}{2} = e^{-k_r t_{\frac{1}{2}}}$$

En prenant le logarithme népérien de chaque côté, on obtient :

$$\ln \frac{1}{2} = -k_r t_{\frac{1}{2}}$$

D'où

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_r}$$

VI La catalyse

1 Définition

Définition

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui **accélère** ou **oriente** une réaction chimique **sans modifier** l'état final du système chimique.

Propriété

Le catalyseur est **consommé** lors d'une étape, mais **régénéré** lors d'une autre étape : il ne figure donc pas dans l'équation de la réaction.

On distingue différents types de catalyse :

- catalyse homogène

Propriété

Une catalyse est dite homogène lorsque les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une phase.

- catalyse hétérogène

Propriété

Une catalyse est dite hétérogène lorsque les réactifs et le catalyseur forment deux phases différentes.

- catalyse enzymatique

Propriété

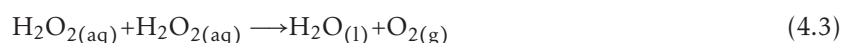
Si le catalyseur est une enzyme (macromolécule d'origine biologique) la catalyse est dite enzymatique.

2 Dismutation de l'eau oxygénée

Définition

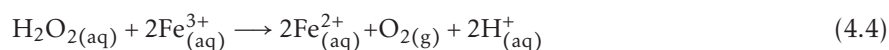
Une réaction dans laquelle la même espèce chimique intervient comme réducteur d'un couple et oxydant d'un autre couple est appelée **dismutation**.

- 1 Équation de la réaction :

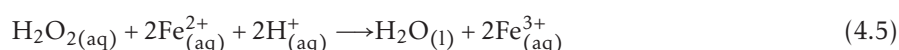


- 2 Étapes catalytiques :

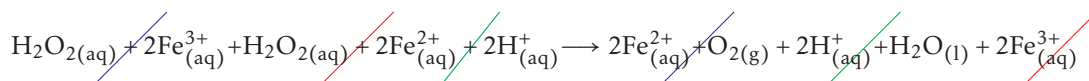
Le catalyseur est consommé :



Le catalyseur est régénéré :



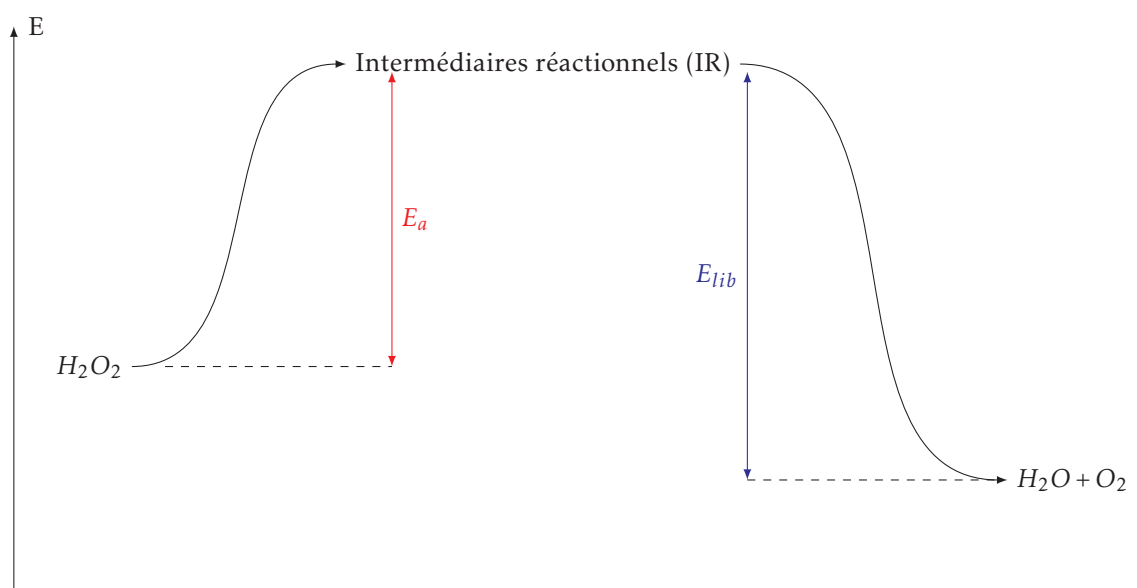
Bilan : on retrouve bien l'équation en ajoutant les deux précédentes.



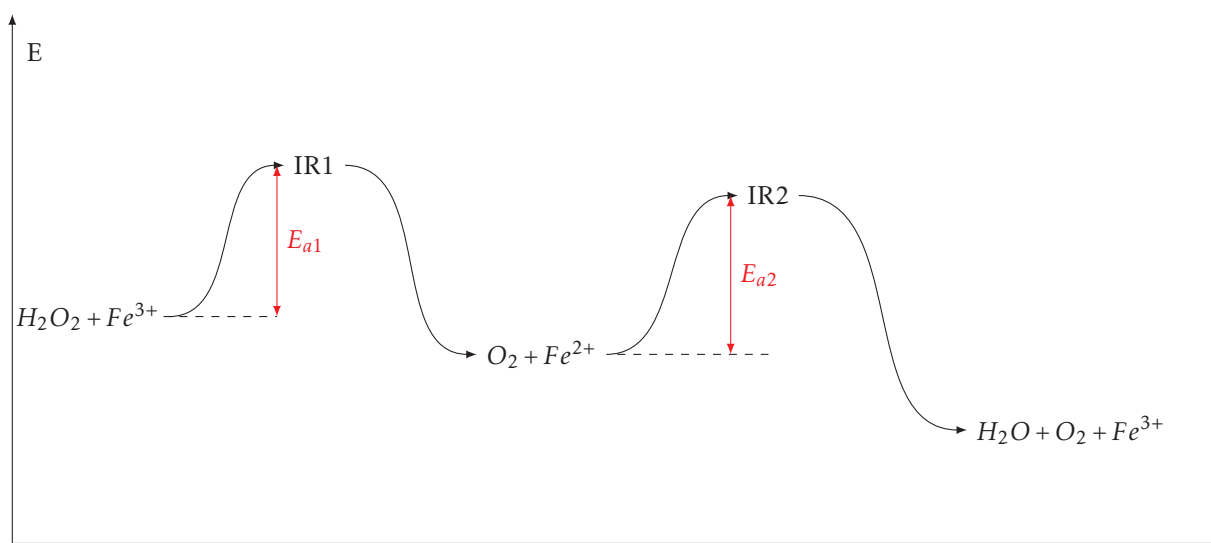
3 Principe de la catalyse

Pourquoi la transformation chimique est-elle plus rapide ?

Le diagramme énergétique de la dismutation montre que l'énergie d'activation (énergie nécessaire à rompre des liaisons) est grande.



Le catalyseur introduit au moins une étape supplémentaire dans le mécanisme réactionnel, mais les énergies d'activations sont nettement plus faibles que lors de la dismutation directe.



On a : $E_{a1} < E_a$ et $E_{a2} < E_a$

Les réactifs, à température ambiante, ont rarement l'énergie cinétique microscopique (énergie d'agitation thermique) suffisante pour passer la barrière de potentiel E_a , la transformation est donc très lente.

Par contre, avec le catalyseur et toujours à la même température, les réactifs ont une énergie d'agitation thermique suffisante pour passer les deux barrières successives E_{a1} et E_{a2} , la transformation chimique est donc beaucoup plus rapide.

A l'image d'une bille sur des montagnes russes, il est plus facile de franchir deux petites "bosses" qu'une grande.

Une certaine énergie cinétique peut être suffisante pour passer les deux "bosses" l'une derrière l'autre et insuffisante pour passer la précédente.

Intérêt économique :

La chimie est omniprésente dans la vie quotidienne (alimentation, peintures, plastiques, habillement, médecine...)

En accélérant une réaction, un catalyseur permet des gains de temps, mais aussi d'énergie (limite le chauffage par exemple).

La catalyse est donc une branche de recherche à part entière.

La radioactivité

Introduction :

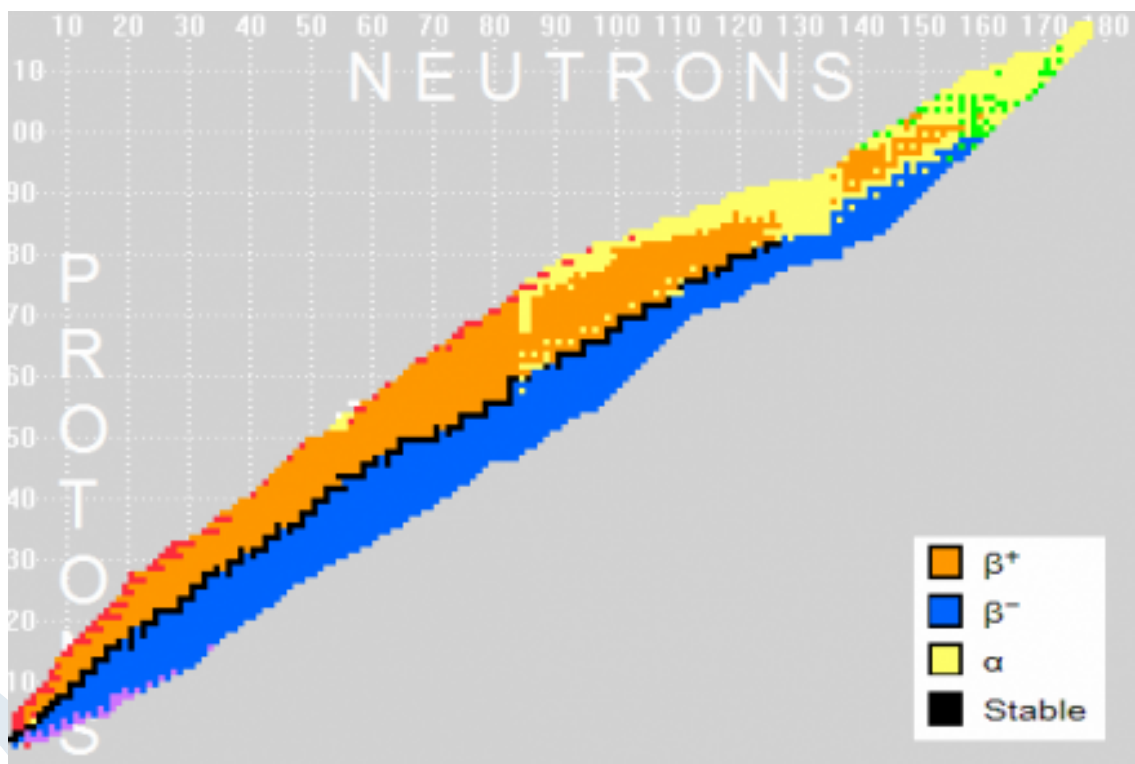
Les électrons (essentiellement ceux de valence) dictent la chimie des atomes : formation des ions, des molécules, isomérisation Z/E, etc. Et on le sait, le nombre d'électrons dans un atome est directement lié au nombre de protons dans son noyau (un atome est électriquement neutre). Mais le noyau n'est-il pas aussi le siège de phénomènes physiques ?

I Qu'est-ce que la radioactivité ?

1 Pourquoi un noyau peut-il être radioactif ?

A l'intérieur du noyau il existe, entre les nucléons, des forces d'interactions répulsives et attractives. Si les forces répulsives sont supérieures aux forces attractives le noyau peut se casser : il est instable. Lorsqu'un noyau est instable il se désintègre en émettant d'autres particules plus petites et un rayon γ (gamma). Un rayon est une onde électromagnétique comme la lumière mais d'énergie beaucoup plus importante. Ce phénomène est appelé la radioactivité. Il s'agit d'une réaction nucléaire (intervenant dans le noyau) spontanée. La radioactivité a été découverte par Pierre et Marie Curie. Ils ont reçu le prix Nobel de physique en 1903.

2 Cohésion du noyau, diagramme (N,Z)



On l'a vu, la cohésion du noyau est assurée par l'interaction forte entre nucléons, laquelle s'oppose à la répulsion électrique entre protons permettant ainsi la stabilité de nombreux nucléides. Quand cette cohésion n'est

plus assurée, les noyaux deviennent instables.

Remarque :

Dans la nature, il y a à peu près 270 nucléides stables et 70 nucléides instables. En outre, plus de 1000 nucléides instables ont été produits artificiellement.

Le diagramme (N, Z) permet de rendre compte de la stabilité des nucléides naturels et artificiels. On y distingue « la vallée de la stabilité » dans laquelle se trouvent les nucléides stables :

Pour $Z < 20$ (élément calcium), les nucléides stables ont pratiquement autant de protons que de neutrons (ils sont sur la droite d'équation $Z = N$).

Pour $20 < Z < 83$ (élément bismuth), les nucléides stables ont davantage de neutrons que de protons (ils sont sous la droite d'équation $Z = N$).

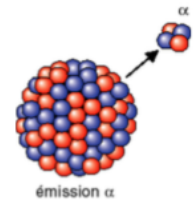
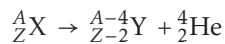
Il n'y a aucun nucléide stable de numéro atomique supérieur ou égal à 83.

II Différents types de radioactivité naturelle

On distingue 3 types de particules pouvant être émises :

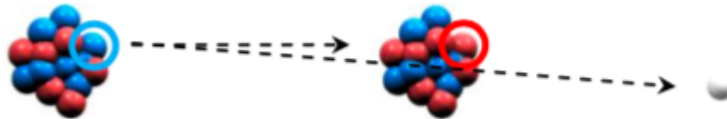
1 La radioactivité α

Un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$, appelé particule α (alpha). Ce type de radioactivité est appelée radioactivité alpha.

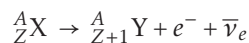


2 La radioactivité β

Un électron, appelé particule (béta moins). L'électron possède un nombre de masse nulle et une charge égale à -1 ($-1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$).

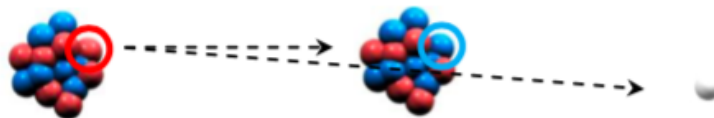


Sa formule est :

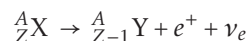


Ce type de radioactivité est appelée radioactivité béta moins β^- .

Un positon ou particule β^+ , qui possède un nombre de masse nul et une charge égale à +1 ($+1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$). Il correspond à un "électron positif". Ce type de radioactivité est appelée radioactivité béta plus β^+ .

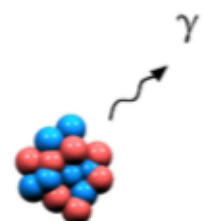


Sa formule est :



a La radioactivité γ

Souvent lors de la désintégration d'un noyau instable, l'atome passe dans un état excité noté Y^* . Il dispose alors d'un trop plein d'énergie. Il libère ce trop-plein d'énergie sous la forme d'une onde électromagnétique (photon) appelée rayon gamma.



Quand un noyau se trouve dans un état excité Y^* d'énergie E_1 , il revient dans son état fondamental Y d'énergie E_0 en émettant un photon γ dont sa fréquence ν est donnée par la relation : $E = h\nu$

III Caractéristiques de la radioactivité

1 Lois de conservation (lois de Soddy)

Propriété

Une réaction nucléaire spontanée ou provoquée est symbolisée par une équation qui obéit à 2 lois :

- La somme des charges électriques des réactifs est égale à la somme des charges électriques des produits : le nombre de charge se conserve.
- La somme des nucléons des réactifs est égale à la somme des nucléons des produits. Le nombre de nucléon se conserve.

2 Activité d'un échantillon

Définition

L'activité A d'un échantillon correspond au nombre de désintégration radioactive par seconde. Son unité est le becquerel (Bq). Un becquerel correspond à une désintégration par seconde.

Exemple d'activité :

- l'eau du robinet : $A = 1$ Bq
- lait : $A = 80$ Bq
- corps humain : $A = 120$ Bq
- poisson $A = 200$ Bq
- granite $A = 400$ Bq

3 Loi de décroissance radioactive

Comme l'activité $A(t)$ à l'instant t est un nombre de noyaux désintégrés en une seconde, on peut établir la relation :

$$A(t) = -\frac{dN(t)}{dt}$$

(le signe moins dénote la décroissance du nombre d'atomes au cours du temps) soit :

$$A(t) = \lambda N(t)$$

On a donc l'équation différentielle du premier ordre à coefficients constants suivante (la même qu'un cinétique chimique) :

$$\frac{dN(t)}{dt} + \lambda N(t) = 0$$

qui admet pour solution :

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$$

alors :

$$A(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t}$$

En outre, on remarque que :

$$A_0 = \lambda N_0$$

on trouve finalement (formule de décroissance) :

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$$

On peut aussi définir l'activité comme cela : c'est l'activité au bout de "n" périodes radioactives, une période étant égale à $T_{1/2}$, le temps au bout duquel l'activité radioactive est divisée par 2 :

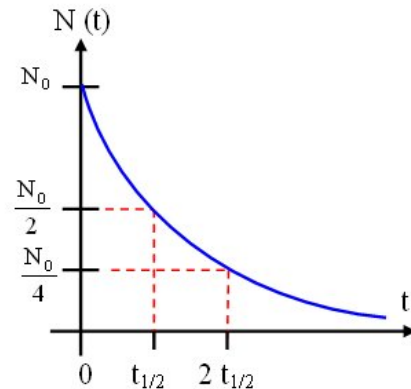
$$A(nT) = \frac{A_0}{2^n}$$

La désintégration d'un noyau instable étant spontanée, on ne peut raisonner qu'en termes de probabilité :

La demi-vie (notée $t_{1/2}$) est la durée au bout de laquelle un noyau instable a une probabilité de 1/2 de se désintégrer. ou statistiquement sur un échantillon :

Définition

La demi-vie est la durée au bout de laquelle la moitié des noyaux instables d'un échantillon radioactif s'est désintégrée.



De même qu'en cinétique chimique, on a un temps de demi-réaction de la forme :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

IV Applications de la radioactivité

1 Application à la datation

Propriété

La loi de décroissance radioactive de certains isotopes radioactifs naturels, est exploitée pour dater différents échantillons de matière.

L'isotope utilisé est notamment choisi en fonction de son temps de demi-vie par rapport à l'âge probable de l'échantillon à analyser.

Le nombre de noyaux radioactifs N_1 restant dans un échantillon à la date t_1 vérifie la loi de décroissance radioactive

$$N(t_1) = N_0 e^{-\lambda t_1}$$

L'âge t_1 estimé de l'échantillon est donc

$$t_1 = -\frac{1}{\lambda} \ln \frac{N_1}{N_0}$$

En pratique, l'estimation repose sur la capacité à évaluer N_0 ou A_0 .

2 Application dans le domaine médical

Propriété

Certaines techniques d'imagerie médicale utilisent des espèces radioactives, appelées traceurs radioactifs, qui permettent de suivre le fonctionnement des cellules et organes étudiés.

Propriété

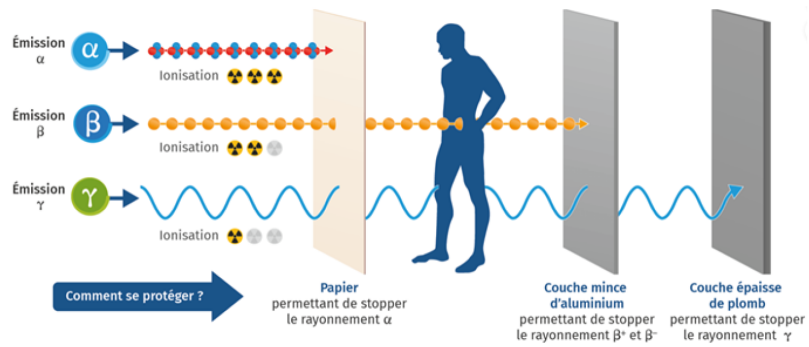
Les différents techniques d'imagerie médicale utilisent des particules ou des rayonnement pour détruire des cellules cancéreuses.

3 Protection contre les rayonnements ionisants

Propriété

Pour se protéger des effets néfastes des rayonnements ionisants :

- augmenter la distance séparant les usagers des sources radioactives (si la distance est doublée, l'énergie reçue par l'utilisateur est divisée par quatre)
- utiliser des écrans, des enceintes confinées ou de vêtements protecteurs (la protection dépend du type de rayonnement, de l'épaisseur de la protection et du matériau du constituant).

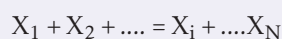


Evolution spontanée d'un système chimique

I Constante d'équilibre

Définition

Soit une réaction chimique très générale telle que



Une fois l'équilibre réactionnel atteint, on appelle constante d'équilibre

$$K(T) = \prod_{i=1}^N [X_i]_f^{v_i}$$

- X_i est une espèce chimique ;
- v_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce X_i (v_i est positif pour les produits de la réaction et négatif pour les réactifs) ;
- N le nombre de constituants.

La constante d'équilibre est une grandeur thermodynamique (elle caractérise l'équilibre du système), et n'a pas d'incidence sur la cinétique (vitesse de réaction) de ce système.

Voici une liste non exhaustive des principaux facteurs d'équilibre :

- température ;
- pressions des espèces gazeuses participant à la réaction ;
- concentrations molaires des solutés (espèces dissoutes) participant à la réaction.

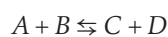
II Quotient réactionnel

Définition

Le quotient de réaction permet de caractériser l'état d'avancement d'une réaction, et ainsi de prévoir son évolution. C'est la valeur prise par l'expression de la constante d'équilibre lorsque le système réactionnel est hors équilibre.

$$Q_R = \prod_{i=1}^N [X_i]^{v_i}$$

Pour une réaction du type :



$$Q_R = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Propriété

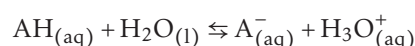
Pour prévoir le sens d'évolution du système, on compare constante d'équilibre et quotient de réaction de la réaction étudiée ; le système devant évoluer vers $Q_R = K(T)$:

- si $Q_R = K(T)$, le système est à l'équilibre ;
- si $Q_R < K(T)$, le système va évoluer dans le sens qui fait augmenter la valeur de la fonction des concentrations (ou encore dans le sens qui fait diminuer les quantités des réactifs et augmenter les quantités des produits) pour atteindre K , c'est-à-dire la réaction spontanée est celle qui évolue dans le sens direct ;
- si $Q_R > K(T)$, le système va évoluer dans le sens qui fait diminuer la valeur de la fonction des concentrations (ou encore dans le sens qui fait augmenter les quantités des réactifs et diminuer les quantités des produits) pour atteindre K , c'est-à-dire la réaction spontanée est celle qui évolue dans le sens inverse.

III Equilibre acido-basique

1 Réaction d'un acide dans l'eau

Lors de la dissolution d'un acide dans l'eau, entre en jeu une réaction acide-base du type : (avec AH un acide et A^- sa base conjuguée)



On définit alors la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{\frac{[A^-]_f}{C^0} \cdot \frac{[H_3O^+]_f}{C^0}}{\frac{[AH]_f}{C^0}}$$

où C^0 vaut 1 mol.L^{-1} . K_a est par conséquent sans unité. L'indice f signifie « final »).

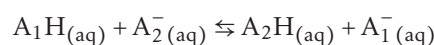
Plus la constante d'acidité est élevée, plus l'acide se dissocie dans l'eau, donc plus l'acide est fort.

Par commodité, on utilise souvent le pK_a au lieu du K_a , défini ainsi : $pK_A = -\log_{10} K_A$; le pK_a est souvent tabulé à 25°C .

Ainsi, plus le pK_a est faible (à ne pas confondre avec la constante d'acidité), plus l'acide est fort, donc plus il se dissout dans l'eau.

2 Réactions entre deux couples acide/base

Lors de la réaction dans l'eau d'un acide (A_1H) et d'une base (A_2^-),



il est possible de déterminer à partir de la constante d'acidité l'état de la réaction : très peu avancée, équilibre, totale.

$$K = \frac{[A_1^-]_f \cdot [A_2H]_f}{[A_1H]_f \cdot [A_2^-]_f}$$

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

$$K = 10^{pK_{a2} - pK_{a1}}$$

Utilisation :

- Si $K < 10^{-4}$, la réaction est très peu avancée.
- Si $10^{-4} < K < 10^4$, il y a un état d'équilibre.
- Si $K > 10^4$, la réaction est totale.

IV La pile électrochimique, siège de transformations spontanées

1 Constitution d'une pile électrochimique

Définition

Une demi-pile est formée de l'oxydant et du réducteur d'un couple oxydant-réducteur et d'une électrode. Si le réducteur est un métal et l'oxydant un ion de ce métal, l'électrode est formée d'un barreau de ce métal plongeant dans une solution contenant l'ion.

Lorsqu'on relie les deux électrodes, le courant ne peut passer que si le circuit est fermé : c'est le rôle du pont salin.

Définition

Un pont salin contient des ions inertes vis-à-vis des espèces chimiques participant à la réaction d'oxydoréduction de la pile. Dans les piles solides, le pont est remplacé par une membrane.

L'ensemble forme une pile électrochimique.

Définition

Une pile est constituée par deux demi-piles reliées par un pont salin. La tension positive mesurée entre les deux électrodes à vie quand la pile ne débite pas de courant est la tension à vide. Elle est exprimée en volts (V).

2 Fonctionnement de la pile

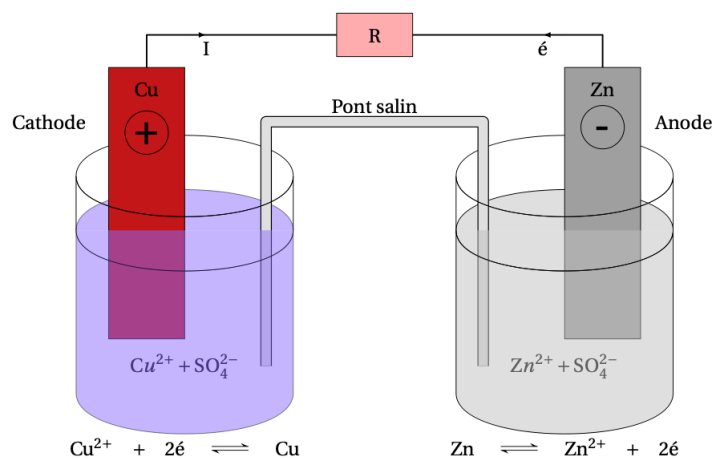
Quand on relie les deux électrodes par un fil conducteur, un courant électrique circule, ce qui prouve que des réactions électrochimiques se produisent dans les demi-piles/

Propriété

Lors du fonctionnement d'une pile électrochimique, des électrons circulent dans le fil conducteur et des ions circulent dans le pont salin pour assurer la neutralité électrique des solutions.

- A la borne positive, il y a réduction : $\text{Ox}_1 + n_1\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}_1$
- A la borne négative, il y a oxydation : $\text{Red}_2 \rightleftharpoons \text{Ox}_2 + n_2\text{e}^-$

Le courant électrique circule de la borne positive vers la borne négative et les électrons dans le sens inverse. Exemple : la pile Daniell



3 Usure d'une pile électrochimique

Propriété

Une pile est un système chimique hors d'équilibre qui va évoluer spontanément vers l'état d'équilibre. Il y a usure de la pile avec diminution des quantités de l'oxydant à la borne positive et du réducteur à la borne négative. Lorsque l'équilibre est atteint, la réaction s'arrête, l'intensité du courant délivré et la tension à vide sont nulles, et la pile est usée.

4 Capacité d'une pile

La capacité d'une pile Q est égale à la charge électrique qui circule pendant la durée complète de son fonctionnement de l'état initial à son usure complète. Si l'intensité de fonctionnement I pendant sa durée de vie Δt est constante, alors :

$$Q = I \times \Delta t$$

où Q est en coulombs (C), I en ampères (A) et Δt en secondes (s).
En fonction de la quantité de matière d'électrons $n(e^-)$, on peut écrire

$$Q = n(e^-) \times F$$

où F est la constante de Faraday $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

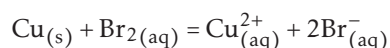
Transformations chimiques forcées

I Transformations spontanée et non spontanée

1 Réaction spontanée entre le cuivre (métal) et le dibrome en solution aqueuse

Dans un tube à essais, on mélange de la poudre de cuivre (Cu) et une solution de dibrome (Br₂) à la concentration de 0,01 mol.L⁻¹ (solution jaune). On observe une coloration bleu (ions Cu²⁺) et la disparition de métal cuivre et de la coloration orange.

Equation :



avec : $K = 1,2 \cdot 10^{25}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot [\text{Br}^-]_i^2}{[\text{Br}_2]_i}$$

donc $Q_{r,i} < K$. D'après le critère d'évolution spontanée, le système va évoluer dans le sens direct de l'équation. $K \gg 10^4$, la réaction est presque totale dans le sens direct de l'équation.

2 Transformation forcée

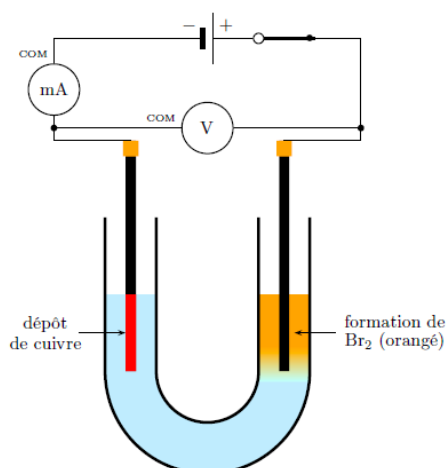
Dans un tube à essais, on mélange une solution de bromure de potassium à 1,0 mol.L⁻¹ et une solution de sulfate de cuivre à la concentration de 1,0 mol.L⁻¹ (solution bleue)

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{Br}_2]_i}{[\text{Cu}^{2+}]_i \cdot [\text{Br}^-]_i^2}$$

$K' = 1/K = 8,3 \cdot 10^{-26} \approx Q_{r,i}$. Le système est presque à l'équilibre, il n'évolue presque pas.

Il est possible de forcer la réaction en lui apportant de l'énergie grâce à un générateur.

On impose une tension à une solution de bromure de cuivre à 0,1 mol.L⁻¹ dans un tube en U :



Le générateur utilisé est à tension variable.

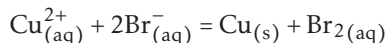
Lorsque la tension appliquée est trop faible ($< 1,2 \text{ V}$) il ne se passe rien. Pour une tension appliquée supérieure à $1,2 \text{ V}$, on observe un dépôt de cuivre sur l'électrode négative (cathode) et l'apparition de dibrome en solution au voisinage de l'électrode positive (anode).

Demi-équations et bilan :

A la cathode : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}_{(\text{s})}$ gain d'électrons, c'est une réduction

A l'anode : $2\text{Br}_{(\text{aq})}^- = \text{Br}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^-$ perte d'électrons c'est une oxydation

Bilan :



Ce bilan est l'inverse de celui correspondant à l'évolution spontanée.

On voit ainsi que, lorsqu'un générateur fournit suffisamment d'énergie électrique à un système, il peut le forcer à évoluer dans le sens contraire du sens d'évolution spontanée.

3 L'électrolyse

L'électrolyse est une transformation forcée, due à la circulation du courant imposé par un générateur, le système évoluant en sens inverse de celui de la transformation spontanée.

L'électrode où se produit l'oxydation est appelée anode (où entre le courant).

L'électrode où se produit la réduction est appelée cathode (le courant en sort).

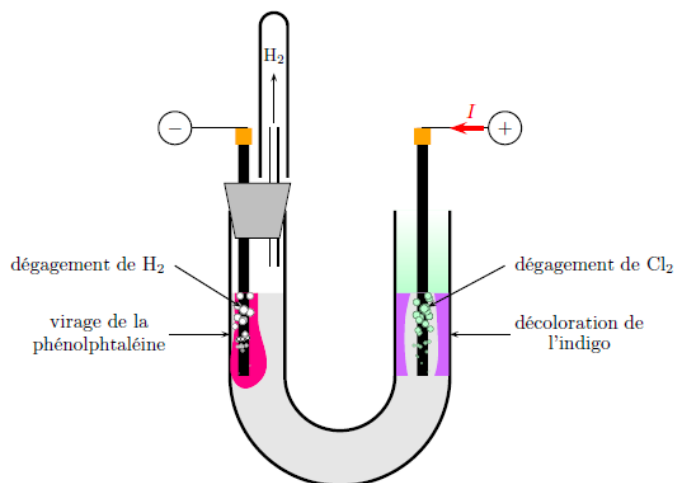
L'oxydation est anodique et la réduction est cathodique. (pour un électrolyseur et une pile)

Les pôles sont déterminés grâce au sens des électrons (du courant).

Attention, ils s'inversent pour un électrolyseur et une pile. (savoir le retrouver)

II Exemples d'électrolyse

1 Electrolyse d'une solution de chlorure de sodium



L'électrode reliée au pôle V fournit des électrons à la solution, elle est chargée négativement et attire les cations chargés positivement, ici les ions Na^+ . Ils se déplacent dans le même sens que le courant. Il s'y produit la réduction, c'est donc la cathode.

L'électrode reliée au pôle capte des électrons de la solution, elle est chargée positivement et attire les anions chargés négativement, ici les ions Cl^- . Ils se déplacent dans le même sens que les électrons. Il s'y produit l'oxydation, c'est l'anode.

Une électrolyse peut concerner beaucoup d'espèces en solution. Ici, les espèces présentes sont le graphite C , l'eau H_2O , les ions chlorure Cl^- , les ions sodium Na^+ .

Le graphite est inerte.

Les couples d'oxydoréduction susceptibles d'être mis en jeu sont : Na^+/Na ; Cl_2/Cl^- ; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

A la cathode, il y a 2 possibilités : $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{e}^- = \text{Na}_{(\text{s})}$ ou $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{HO}_{(\text{aq})}^-$

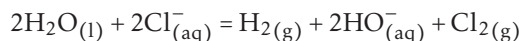
L'expérience montre un dégagement gazeux inflammable, c'est donc la 2ème réduction qui a lieu.

A l'anode, il y a 2 possibilités : $2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = 2\text{e}^- + \text{Cl}_{2(\text{g})}$ ou $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^-$

L'expérience montre un dégagement gazeux piquant, c'est donc la 1ère oxydation qui a lieu.

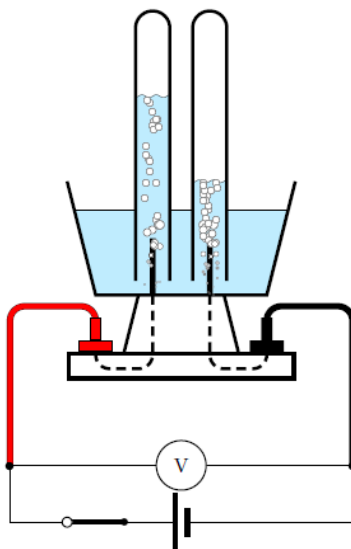
Si on verse de la phénolphtaléine à la cathode, il vire au rose indiquant la présence d'ions hydroxyde. Si on verse de l'indigo à l'anode, il se décolore indiquant la présence de dichlore.

Bilan :



C'est l'observation des produits formés qui permet de déterminer les réactions qui se produisent aux électrodes.

2 Electrolyse d'une solution d'acide sulfurique



Les espèces présentes sont l'eau H_2O , les ions sulfate SO_4^{2-} , les ions H^+ .

Les couples susceptibles d'être mis en jeu sont : H^+/H_2 ; $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$; $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$

A la cathode, une réduction se produit, un oxydant présent peut réagir.

H^+ et H_2O sont les oxydants présents.

A la cathode : $2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^- = \text{H}_{2(\text{g})}$ (réduction)

L'expérience montre un dégagement gazeux inflammable.

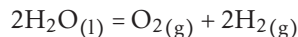
A l'anode, une oxydation se produit, un réducteur présent peut réagir.

SO_4^{2-} et H_2O sont les réducteurs présents.

A l'anode, il y a 2 possibilités : $2\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})} = 2\text{e}^- + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}_{(\text{aq})}$ ou $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^-$

L'expérience montre un dégagement gazeux, c'est donc la 2ème oxydation qui a lieu.

Bilan :



On retrouve les proportions de gaz dans les volumes de gaz recueilli dans les tubes. La quantité de dihydrogène gazeux produite est donc deux fois celle de dioxygène.

III Calcul de quantité de matière

On utilise les mêmes formules que pour les piles : $Q = I \times t$; $n(\text{e}^-) = Q/F$ ($1 F = N_A \cdot e$)

On tient compte des demi-équations aux électrodes pour déterminer les quantités de matière produites et consommées.

Pour l'électrolyse de la solution de chlorure de sodium : A l'anode : $2\text{Cl}^-_{(\text{aq})} = 2\text{e}^- + \text{Cl}_{2(\text{g})}$

$$n(\text{Cl}_2)\text{formé} = n(\text{e}^-)/2 = Q/(2F) = I.t/(2F)$$

Pour l'électrolyse de la solution d'acide sulfurique : A l'anode : $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+_{(\text{aq})} + 4\text{e}^-$

$$n(\text{O}_2)\text{formé} = n(\text{e}^-)/4 = Q/(4F) = I.t/(4F)$$

IV Quelques applications de l'électrolyse

1 Préparation de métaux et des non-métaux

Malgré son coût énergétique, l'électrolyse est utilisée dans l'industrie chimique pour préparer ou purifier des métaux.

Le zinc et l'aluminium sont préparés par électrolyse d'une solution contenant leurs cations ou leurs oxydes. Le cuivre est purifié par électrolyse.

2 Préparation de substances non métalliques

Le dichlore et la soude sont préparés par électrolyse d'une saumure (solution très concentrée de chlorure de sodium).

3 Protection et reproduction d'objet

On peut déposer une couche de métal sur un objet conducteur par électrolyse d'une solution électrolytique contenant les cations du métal, l'objet sert de cathode.

La galvanoplastie permet de reproduire un objet, la galvanostégie permet de le protéger.

V Les accumulateurs

1 Définition

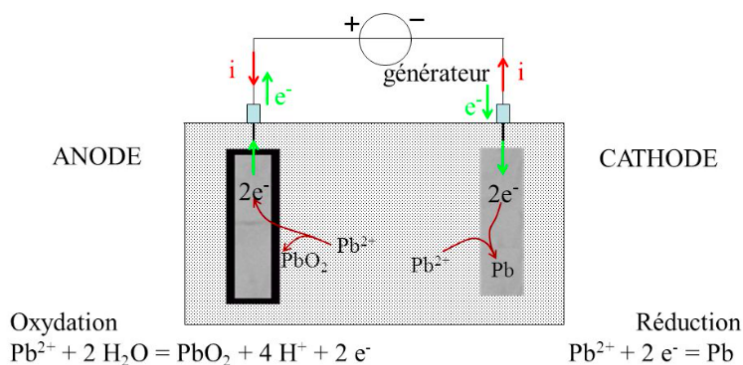
Un accumulateur peut fonctionner spontanément en générateur (pile) et aussi en sens inverse pour se recharger.

Branché à un circuit, il fournit spontanément de l'électricité, il se décharge.

En le branchant aux bornes d'un générateur qui impose un sens de courant inverse du précédent, le système évolue alors dans le sens contraire de son sens d'évolution spontanée, il se charge.

2 L'accumulateur au plomb

Il est constitué de 2 électrodes en plomb dont l'une est recouverte de dioxyde de plomb, plongeant dans une solution d'acide sulfurique et de sulfate de plomb.

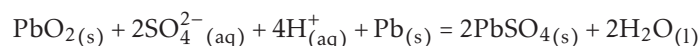


Fonctionnement en générateur : Equations aux électrodes et bilan électrochimique :

A la cathode : $\text{PbO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

A l'anode : $\text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^-$

Bilan :

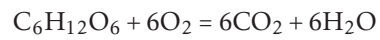


Pendant la charge, la réaction se déroule dans le sens inverse et les réactifs sont régénérés. La f.é.m est de l'ordre de 2 V. Dans une batterie de voiture de 12 V, on en associe 6 en série.

VI Réactions spontanées et réactions forcées dans le monde biologique

1 La respiration

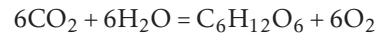
C'est un processus biologique complexe mettant en jeu des réactions spontanées d'oxydoréduction.
Par exemple :



C'est une réaction spontanée dans le sens direct.

2 La synthèse chlorophyllienne

Synthèse de matière organique avec l'aide de la lumière par les végétaux dits "chlorophylliens".



Il s'agit de la réaction inverse de la précédente (respiration). C'est donc une réaction forcée. Ici, l'énergie nécessaire n'est pas électrique mais elle provient de la lumière.

Stratégie de la synthèse organique

Fabriquer une molécule est un peu comme construire un objet en Méccano ou en Lego!
Il ne faut pas assembler les morceaux dans n'importe quel ordre ni au mauvais endroit.

Quelle stratégie le chimiste doit-il élaborer pour synthétiser une nouvelle molécule ?

I Les différentes étapes d'une synthèse

1 Avant l'expérience :

Synthétiser une espèce chimique signifie la produire à partir de réactifs.

Pour cela il faut :

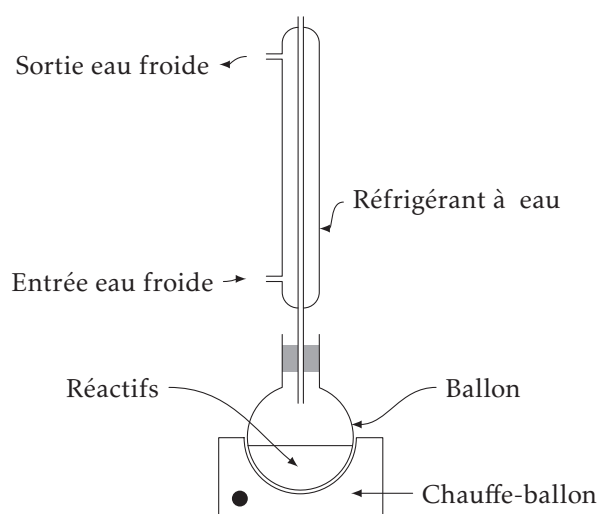
- choisir les **réactifs** ainsi que leur quantité de matière
- choisir un **solvant** dans lequel les réactifs ont une bonne solubilité.
- choisir un **catalyseur** pour accélérer la réaction chimique
- choisir les **bonnes conditions physiques** (température, pression, éclairage... de manière à obtenir un bon rendement au cours de la synthèse.
- **évaluer les risques** humains et environnementaux liés à la production.

Il faut ensuite évaluer le coût de la masse d'espèce produite.

2 Choix du montage :

Certaines réactions se font à froid, à pression atmosphérique, il suffit de mélanger les réactifs et d'utiliser le bon catalyseur.

Lorsque la réaction nécessite un apport de chaleur (l'élévation de température catalyse la réaction) on peut utiliser un montage à reflux.



3 Isoler le produit voulu :

Lors d'une réaction, il peut rester une certaine quantité de réactifs qu'il faut séparer puis éliminer.

2 méthodes :

- la filtration sous vide La filtration d'un mélange liquide-solide s'effectue sous vide partiel.

Une fiole à vide munie d'un entonnoir Buchner permet d'effectuer la filtration.

Le solide (ou le liquide suivant l'espèce chimique produite) est ensuite récupéré.

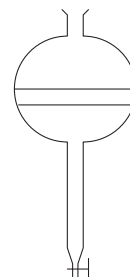
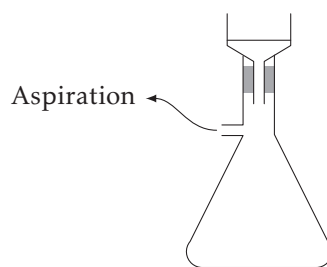
- l'extraction liquide-liquide

Considérons un mélange de 2 liquides A et B dans un solvant C.

On veut récupérer A et éliminer B.

On ajoute au mélange un autre solvant D dans lequel A est plus soluble que B.

A va se solubiliser préférentiellement dans D. Il suffira alors d'éliminer après décantation dans l'ampoule à décanter, le solvant C contenant l'impureté B.



4 Purification :

L'opération de purification consiste à éliminer les impuretés dans un produit. Il existe 2 méthodes :

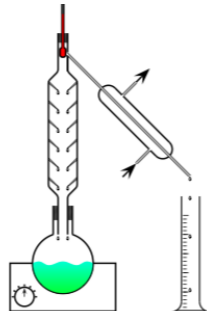
- La recristallisation

La technique de purification par recristallisation est utilisée pour les solides. Si le produit à obtenir A est mélangé avec une impureté B, on dissout l'ensemble dans un solvant à chaud.

Le produit A, moins soluble que les impuretés, se recristallise lorsque le mélange refroidit et les impuretés B restent en solution.

Il suffit d'éliminer le solvant par filtration et ne garder que les cristaux A.

- La distillation



Exemple :

le produit brut est constitué du produit A et d'impuretés B.

La température d'ébullition de A est $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, celle de B est de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le produit A se volatilise en premier lorsque la température d'ébullition est de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les vapeurs de A se liquéfient et sont récupérées dans l'erenmeyer. Les impuretés restent dans le ballon et sont ainsi séparées du produit A.

5 Analyses

Une fois le produit A séparé puis purifié, il faut contrôler sa pureté et l'identifier.

Il existe plusieurs méthodes :

- Chaque espèce chimique pure à une **température de fusion** précise T_f .
Pour les solides, on mesure la température de fusion du produit obtenu sur un **banc Kofler**.
S'il fond à une température égale à T_f , le produit obtenu est pur.
- Pour les liquides, on mesure leur indice de réfraction n avec un **réfractomètre** ou leur température d'ébullition.
Son principe de fonctionnement repose sur la détermination de l'indice du liquide posé sur son prisme.
Cet indice dépend directement de la quantité de soluté présente dans la solution.
- Pour les solides et les liquides on effectue une **spectroscopie IR** ou une **RMN**

6 Rendement :

On appelle rendement r d'une synthèse, le rapport entre la quantité de matière n_{exp} de produit formé expérimentalement sur la quantité de matière n_{th} obtenue si la réaction était totale ou encore la masse

m_{exp} de produit obtenue expérimentalement sur la masse m_{th} de produit obtenue si la réaction était totale :

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{th}} = \frac{m_{exp}}{m_{th}}$$

Si les produits formés sont sous forme gazeuse, le rendement r est égal au rapport du volume obtenu expérimentalement V_{exp} sur le volume V_{th} obtenu si la réaction était totale :

$$r = \frac{V_{exp}}{V_{th}}$$

Bien entendu le rendement doit être le plus grand possible !

II Optimisation d'une étape de synthèse

1 Contrôle de la vitesse

Propriété

Pour augmenter la vitesse de formation d'un produit dans une étape de synthèse, il est possible d'agir sur les facteurs cinétiques comme la concentration et la température ainsi que d'utiliser des catalyseurs.

2 Optimisation du rendement

Propriété

Le rendement d'une synthèse augmente quand on introduit un réactif en excès. C'est un cas de déplacement d'équilibre.

Propriété

L'élimination d'un produit au fur et à mesure de sa formation force l'évolution de la réaction dans le sens direct jusqu'à disparition complète du réactif limitant. La réaction est totale et le rendement tend vers 1. C'est un autre cas de déplacement d'équilibre.

III Stratégie de synthèse

1 Synthèse d'une espèce

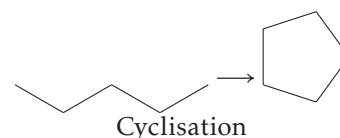
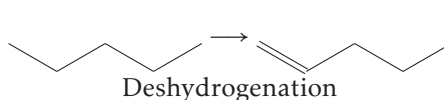
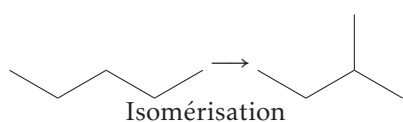
Définition

Une séquence réactionnelle est une suite de réactions chimiques permettant une synthèse d'une molécule cible à partir de réactifs.

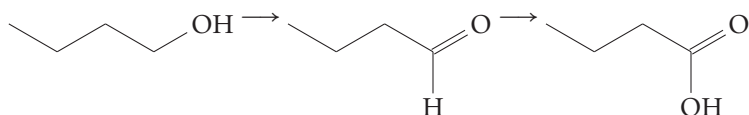
Propriété

Chaque étape de la séquence peut inclure une modification de groupe caractéristique, de chaîne carbonée ou une polymérisation.

Exemples de modification de chaîne :



Exemple de modification de groupe fonctionnel : l'oxydation ménagée d'un alcool primaire par le permanganate de potassium :



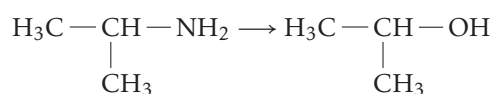
2 Grands types de réaction

1 Substitution :

Définition

Une molécule subit une réaction de **substitution** si l'un de ses groupes d'atomes est **remplacé** par un autre.

Exemple : transformation d'une amine en alcool :

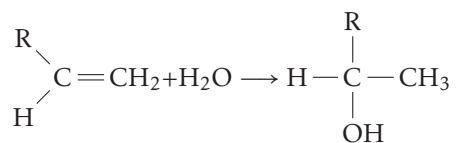


2 Addition :

Définition

Lors d'une réaction **d'addition**, une **double liaison** est transformée en **simple** liaison.

Exemple :

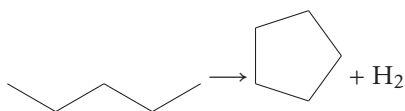


3 Élimination :

Définition

Lors d'une réaction **d'élimination**, une **simple liaison** est transformée en **double** liaison ou un **cycle** avec élimination d'une petite molécule. **C'est le contraire de l'addition.**

Exemple :



3 Protection / déprotection

Définition

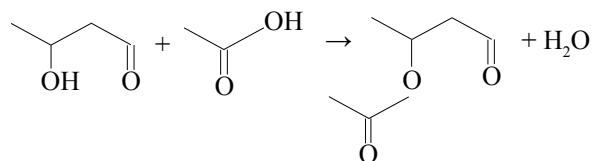
Une étape de protection est la création d'un groupe protecteur d'une des fonctions d'un composé polyfonctionnel afin de bloquer sa réactivité. Après action du réactif sur la fonction non protégée, on réalise l'étape de déprotection de la fonction. La séquence réactionnelle est donc allongée de deux étapes.

Exemple : oxydation d'un groupe carbonyle

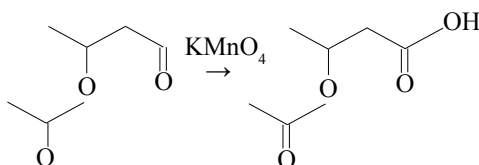
Supposons que l'on veuille oxyder le groupe carbonyle -C(O)- du 3-hydroxybutanal en groupe carboxyle -COOH sans oxyder le groupe hydroxyle -OH, et que l'on ne dispose pas de réactif chimiosélectif comme les ions argent.

La stratégie de protection de fonctions comportera les 3 étapes suivantes :

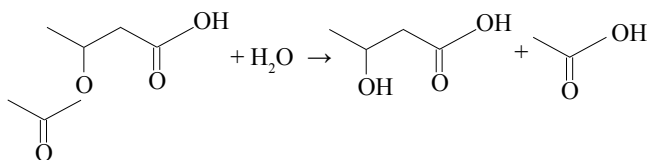
- Protection du groupe hydroxyle -OH par estérification :



- Oxydation du groupe carbonyle -C(O)- en groupe carboxyle COOH :



- Déprotection du groupe hydroxyle par hydrolyse de l'ester :



4 Synthèse écoresponsable

Définition

Une synthèse écoresponsable doit utiliser des procédés permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation de substances dangereuses.

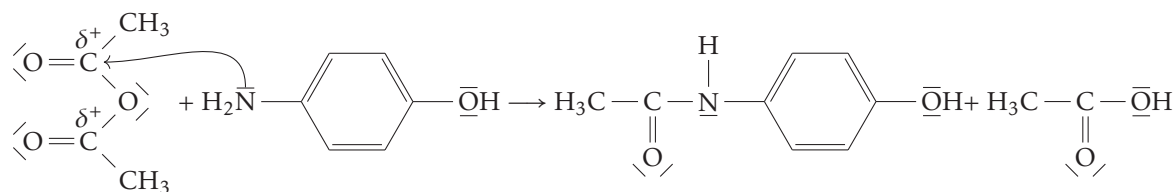
Ce type de synthèse doit respecter les douze principes de la chimie verte énoncés par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner en 1998 dont voici quatre d'entre eux :

- Economiser les atomes c'est-à-dire maximiser le nombre d'atomes de réactifs intégrés dans le produit de synthèse en diminuant la quantité de sous-produits.
- Utiliser des catalyseurs afin de diminuer la consommation d'énergie, d'augmenter la sélectivité des réactions et de diminuer la quantité de réactifs.
- Utiliser des réactifs les moins toxiques possibles
- Utiliser des solvants verts facilement récupérables et recyclables.

IV Sélectivité

1 Réactifs chimiosélectifs

Considérons la synthèse du paracétamol. Les réactifs sont la para-aminophénol et l'anhydride éthanique. La réaction est la suivante :



Un composé **polyfonctionnel** est une espèce chimique possédant **plusieurs groupes caractéristiques**.

Le para-aminophénol est un composé polyfonctionnel. Il contient la fonction amine et la fonction alcool. Sur cette molécule, il existe 2 sites donneurs de doublets, 1 sur l'atome d'azote et un sur l'atome d'oxygène.

L'**anhydride éthanique va se fixer préférentiellement sur l'atome d'azote** (il donne plus facilement son doublet d'électrons car il est moins électronégatif que l'oxygène). La réaction est sélective.

L'anhydride éthanique est un réactif chimiosélectif.

Définition

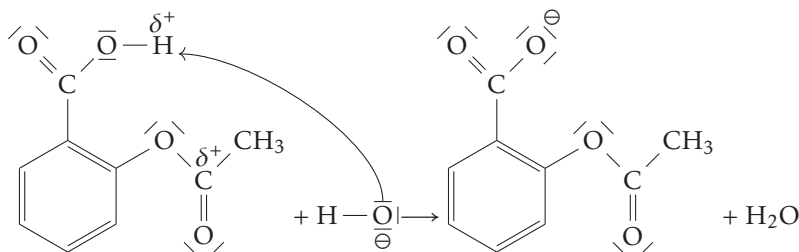
Une réaction est sélective lorsqu'un réactif se fixe préférentiellement sur une fonction d'un composé polyfonctionnel.
Le réactif est qualifié de **chimiosélectif**.

Propriété

La sélectivité d'une réaction dépend des réactifs utilisés ainsi que des conditions expérimentales (**température, pression, catalyseur, concentration**).

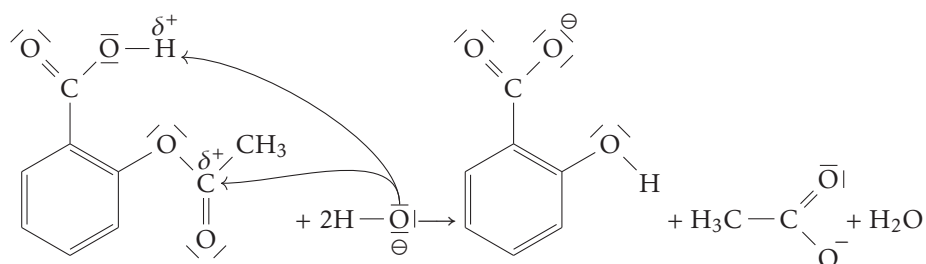
Autre exemple :

L'aspirine est un composé polyfonctionnel qui contient une fonction acide carboxylique et ester. Le réactif HO^- , en faible concentration et à **température ambiante**, réagit **préférentiellement avec l'atome d'hydrogène** du groupement acide carboxylique (réaction acide-base) mais pas avec la fonction ester.



Dans ces conditions expérimentales, HO^- est donc **chimiosélectif** et la réaction est **régiosélective**.

En revanche, à **température élevée** les 2 fonctions agissent : le réactif n'est plus chimiosélectif, la réaction n'est plus régiosélective :



Il y a réaction acide-base **et** hydrolyse de la fonction ester.

2 Protection de fonction

Lorsqu'on veut privilégier la réaction entre un réactif et une fonction d'un composé polyfonctionnel, il faut protéger ses autres fonctions.

La fonction à protéger est alors transformée temporairement en une autre fonction et sera ensuite rétablie.

Cinématique du point

1 Choix d'un référentiel

Assis dans un TGV roulant à 320 km/h, suis-je immobile ou en mouvement ?

Immobile par rapport à mon siège, mais en mouvement par rapport aux rails !

La nécessité d'écrire "par rapport à" montre très bien que le mouvement est relatif.

Définition

La position ou le mouvement d'un objet doivent toujours être décrits par rapport à un autre objet de référence appelé **référentiel**.

Définition

Un référentiel est un repère d'espace associé à un repère de temps.

Il existe une infinité de référentiels différents, mais seulement trois nous seront utiles.

- Référentiel terrestre

Propriété

C'est un repère orthonormé dont l'origine est fixée au sol terrestre auquel est associé un repère de temps

- Référentiel géocentrique

Propriété

C'est un repère orthonormé dont l'origine est fixée au centre de la Terre et les trois axes dirigés vers des étoiles fixes, auquel est associé un repère de temps.

- Référentiel héliocentrique

Propriété

C'est un repère orthonormé dont l'origine est fixée au centre du Soleil et les trois axes dirigés vers des étoiles fixes, auquel est associé un repère de temps

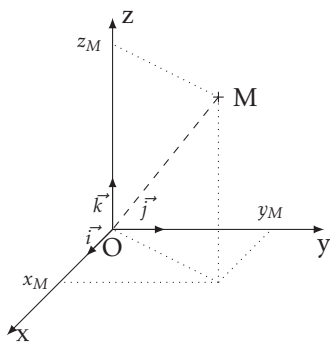
2 Vecteurs position, vitesse et accélération

Définition

Un vecteur possède quatre caractéristiques :

- Une direction : droite sur laquelle repose le vecteur
- Un sens : deux sens possibles par direction
- Une origine : point d'où part le vecteur
- Une valeur : c'est aussi sa norme

a Vecteur position

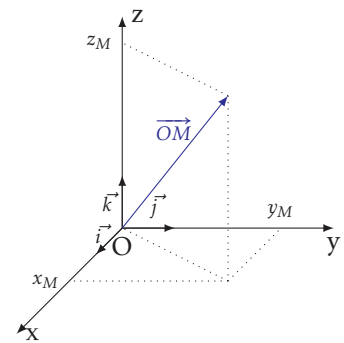


Dans le référentiel et pour une date t , la position d'un point M est repérée par ses coordonnées x_M, y_M, z_M

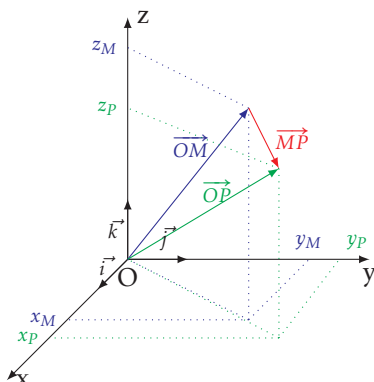
On définit le vecteur position \vec{OM} par :

$$\vec{OM} = x_M \cdot \vec{i} + y_M \cdot \vec{j} + z_M \cdot \vec{k}$$

et $\|\vec{OM}\| = \sqrt{x_M^2 + y_M^2 + z_M^2}$



b Vecteur vitesse



Si le point M se déplace, sa position varie au cours du temps. On peut ainsi repérer le vecteur variation de position du point M entre deux dates (\vec{MP}).

Mais cette position varie-t-elle vite ou pas ?

Définition

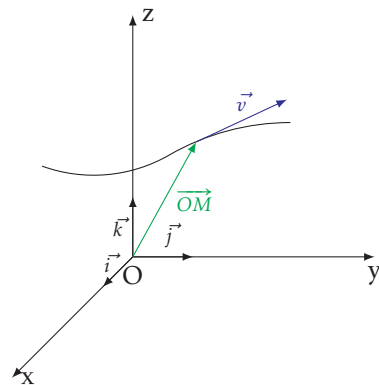
Le vecteur vitesse est défini comme étant le vecteur déplacement \overrightarrow{MP} par unité de temps, soit :

$$\vec{v} = \frac{\overrightarrow{MP}}{\Delta t} = \frac{\Delta \overrightarrow{OM}}{\Delta t}$$

Propriété

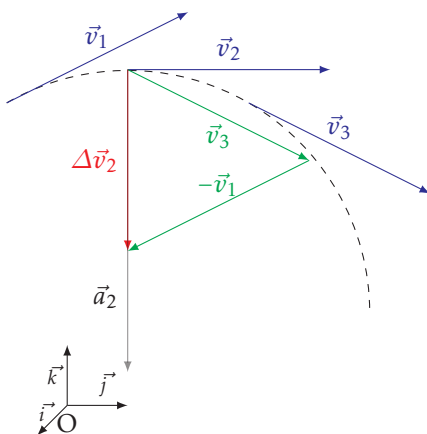
Le vecteur vitesse est caractérisé par :

- Sa direction tangente à la trajectoire.
- Le même sens que le mouvement.
- L'origine au point considéré.
- Une valeur en m.s^{-1}



c Vecteur accélération

Dans la vie courante, accélérer signifie augmenter sa vitesse. Mais pour le physicien :



Définition

Le vecteur accélération correspond à la variation du vecteur vitesse par rapport au temps.

$$\vec{a} = \frac{\Delta \vec{v}}{\Delta t}$$

Propriété

Il est caractérisé par :

- Sa direction parallèle au vecteur $\Delta \vec{v}$
- Le même sens que le vecteur variation de vitesse.
- L'origine au point considéré.
- Une valeur en m.s^{-2}

Pour le physicien, il y a accélération dès que le vecteur vitesse varie :

- soit en valeur.
- soit en direction.

3 Quelques mouvements particuliers

Pour toutes les figures suivantes, la durée entre deux points successifs est constante.

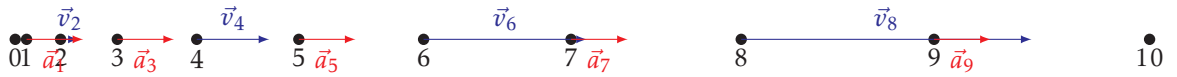
1 Mouvement rectiligne

Comme son nom l'indique plutôt bien, le mouvement a lieu en ligne droite ! Mais il peut être :

- Uniforme : le vecteur vitesse \vec{v} se conserve au cours du temps et la distance entre deux points successifs est identique.



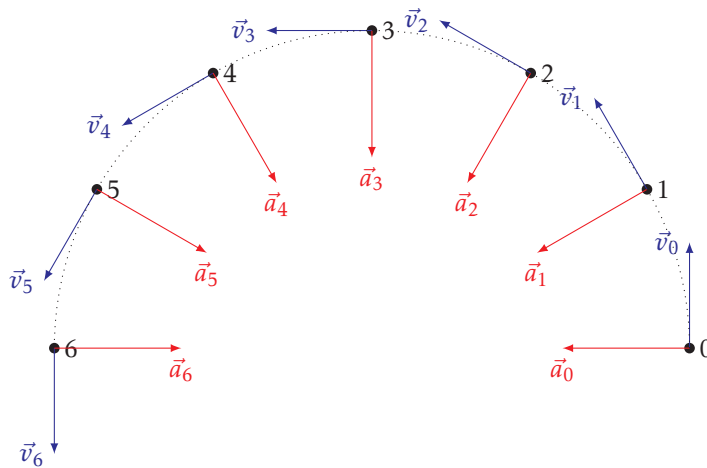
- Accéléré : la valeur du vecteur vitesse \vec{v} augmente au cours du temps, mais sa direction est conservée. L'écart entre deux points successifs augmente.



Ici, le vecteur accélération \vec{a} est invariant : on dit que le mouvement est **uniformément accéléré**.

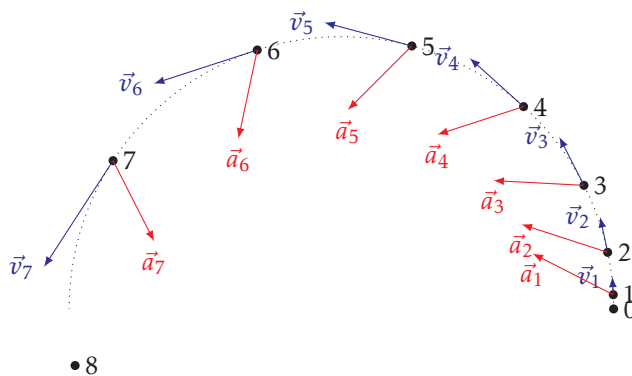
2 Mouvement circulaire

- Uniforme : la valeur (longueur) du vecteur vitesse reste constante ; seule sa direction change.



Le vecteur vitesse varie (sa direction),
il y a donc accélération !

- Accéléré : dans le sens usuel, c'est à dire que la valeur de la vitesse varie (en plus de sa direction).



Le vecteur vitesse varie (direction et valeur),
il y a donc vraiment accélération !

4 Vecteur quantité de mouvement

1 Effets d'une force.

Comment se fait-il que le mouvement d'un objet puisse changer au cours du temps ?

On pourrait aussi se demander :

Qu'est-ce qu'un mouvement qui ne change pas ? Et pourquoi ne change-t-il pas ?

Pour que le mouvement soit modifié, il faut une action extérieure appelée **force**.

Cette force peut avoir deux effets différents :

- Modifier la valeur de la vitesse. (voir le mouvement rectiligne accéléré)

Les vecteurs force et vitesse sont colinéaires.

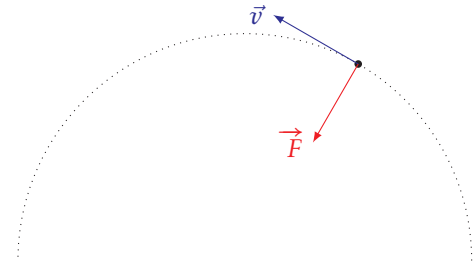
S'ils sont de même sens, le mouvement est accéléré, sinon il est freiné.

- Modifier la direction du vecteur vitesse.

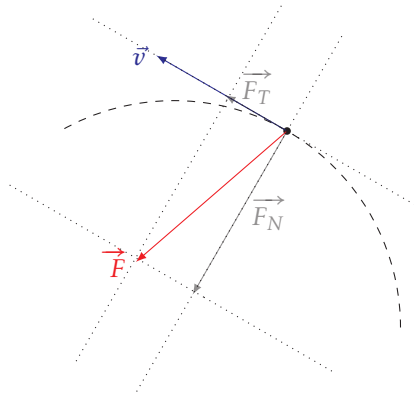
$$\vec{F} = \vec{F}_T + \vec{F}_N$$

Les vecteurs force et vitesse doivent être orthogonaux.

Le vecteur force n'a pas de composante (coordonnée) suivant le vecteur vitesse. Seule la direction est modifiée, pas la valeur de la vitesse.



- Ou les deux.



$$\vec{F} = \vec{F}_T + \vec{F}_N$$

La composante \vec{F}_T fait varier la valeur de la vitesse, alors que la composante \vec{F}_N dévie le solide de sa trajectoire rectiligne.

2 Système isolé.

On appellera **système**, l'objet ou l'ensemble d'objets **choisi** pour l'étude du mouvement.

Un système est isolé, s'il n'est soumis à aucune force.

Inutile de dire qu'il n'en existe aucun à la surface de la Terre ! En existe-t-il d'ailleurs ?

Un système est **pseudo-isolé**, si toutes les forces extérieures agissant sur lui se compensent.

C'est déjà beaucoup plus courant !

3 Quantité de mouvement.

Définition

On appelle vecteur quantité de mouvement \vec{p} d'un système de masse m , le produit de sa masse par le vecteur vitesse \vec{v} de son centre d'inertie.

$$\vec{p} = m \cdot \vec{v}$$

Il s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Ne pas confondre avec le poids noté \vec{P} (avec une majuscule).

4 Principe de l'inertie. (première loi de Newton)

En seconde :

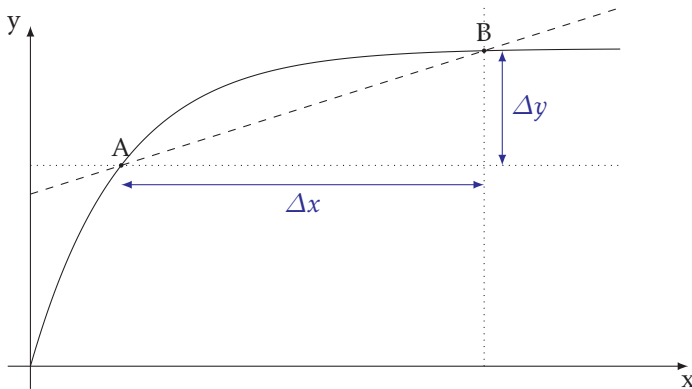
Dans un référentiel galiléen, le centre d'inertie d'un système pseudo-isolé persévère dans un mouvement rectiligne uniforme et réciproquement.

En terminale :

Définition
 Dans un référentiel galiléen, le vecteur quantité de mouvement d'un système pseudo-isolé se conserve et réciproquement.

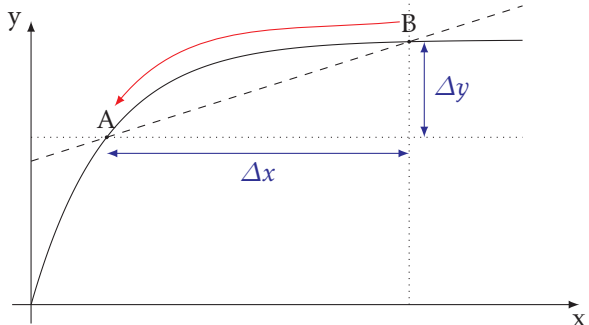
Notion de dérivée.

Soit une grandeur y variant en fonction d'une autre grandeur x et deux points **A** et **B** appartenant à la représentation graphique $y = f(x)$

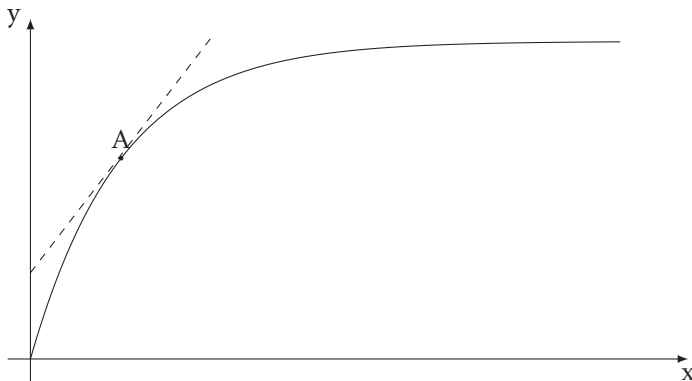


La grandeur y évolue entre les points **A** et **B**.
 En moyenne, elle varie de $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$

Que se passe-t-il quand le point **B** se rapproche de **A**?
 Quand x_B tend vers x_A ?
 Quand Δx tend vers zéro?



La droite (AB) tend vers la tangente à la courbe au point **A**.
 Que devient la pente de cette tangente?
 c'est-à-dire l'évolution de la grandeur y en fonction de x au point **A**?



Que devient la pente $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ quand Δx tend vers zéro?

C'est-à-dire, que devient : $\lim_{x_B \rightarrow x_A} \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$ ou encore $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta y}{\Delta x} \right)_A$?

Tout le monde l'aura reconnu !
Il s'agit de la dérivée de la grandeur y en fonction de la variable x au point A !

- Si la grandeur y est la position d'un point en fonction du temps, alors la variation de la position au cours du temps (appelée vitesse) s'écrit :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta OM}{\Delta t} \right)_A = \left(\frac{dOM}{dt} \right)_A = v_A$$

- Si la grandeur y est la vitesse d'un point en fonction du temps, alors la variation de la vitesse au cours du temps (appelée accélération) s'écrit :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta v}{\Delta t} \right)_A = \left(\frac{dv}{dt} \right)_A = a_A$$

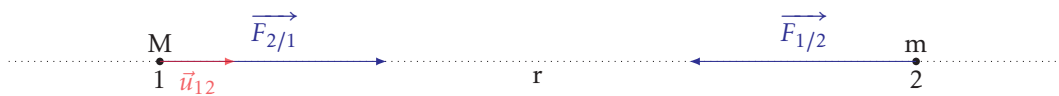
$\left(\frac{dv}{dt} \right)_A$ se lit : dérivée de la vitesse en fonction du temps au point A .

Champ de forces et mouvement

I Notion de champ

1 Champ de gravitation

Un objet de masse M exerce une **force de gravitation** sur un autre objet de masse m situé à une distance r telle que :



$$\vec{F}_{1/2} = -G \times \frac{Mm}{r^2} \vec{u}_{12} = -\vec{F}_{2/1}$$

Où \vec{u}_{12} est un vecteur unitaire.

Que se passe-t-il s'il n'y a plus d'objet massique en 2?
Autrement dit : reste-t-il "quelque chose" de l'objet 1 de masse M , en 2?

La force de gravitation exercée par 1 sur 2, peut aussi être écrit sous la forme :

$$\vec{F}_{1/2} = m \times \left(-G \times \frac{M}{r^2} \vec{u}_{12} \right) \quad \vec{G}(r)$$

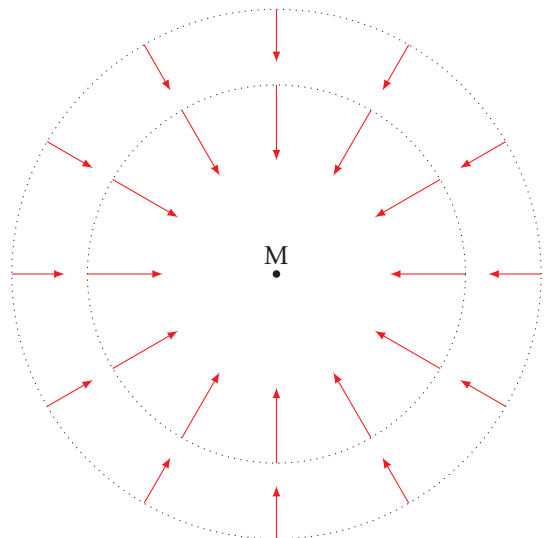
Définition

$\vec{G}(r)$ est appelé vecteur champ de gravitation créé par l'objet massique M et ne dépend que de sa masse M et de la distance r .

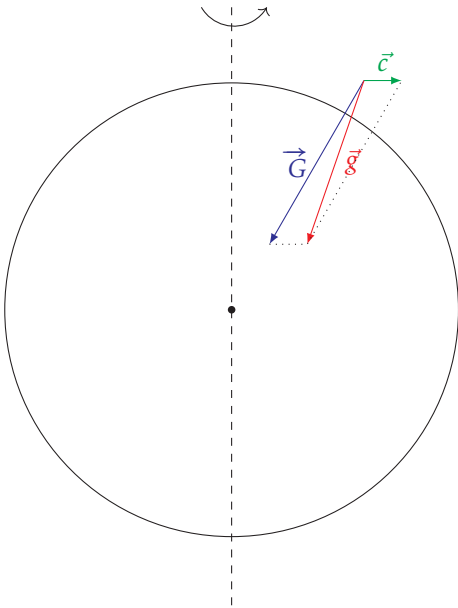
Il existe même si rien n'est en 2!

Il est centripète et à symétrie sphérique.

Sa valeur diminue avec le carré de la distance.



2 Champ de pesanteur



Les pieds posés à la surface de la Terre, le champ ressenti est légèrement différent du champ de gravitation à cause de la rotation de la Terre sur elle-même.

Le vecteur champ de gravitation passe par le centre de la Terre, mais il faut tenir compte de l'effet centrifuge de la rotation de la Terre.

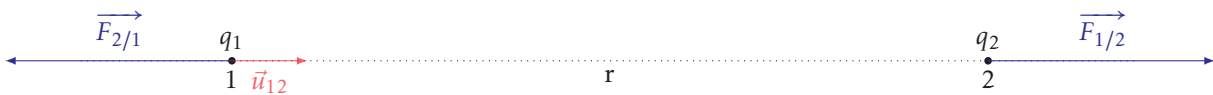
Le vecteur champ de pesanteur est donc différent du vecteur champ de gravitation et ne passe plus par le centre de la Terre.

$$\vec{g} = \vec{G} + \vec{c}$$

Où \vec{c} est dû à "l'effet centrifuge".

3 Champ électrique

Tout comme la force gravitation, deux charges électriques ponctuelles exercent l'une sur l'autre une force électrique telle que :



$$\vec{F}_{1/2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u}_{12} = -\vec{F}_{2/1}$$

Où \vec{u}_{12} est un vecteur unitaire.

Mais, à la différence de la force de gravitation, la force électrostatique peut-être répulsive si les charges électriques sont de même signe.

De la même manière, reste-t-il "quelque chose" de la charge 1 en 2 ?

À partir de l'équation, on peut écrire : $\vec{F}_{1/2} = q_2 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{q_1}{r^2} \vec{u}_{12} = q_2 \times \vec{E}(r)$

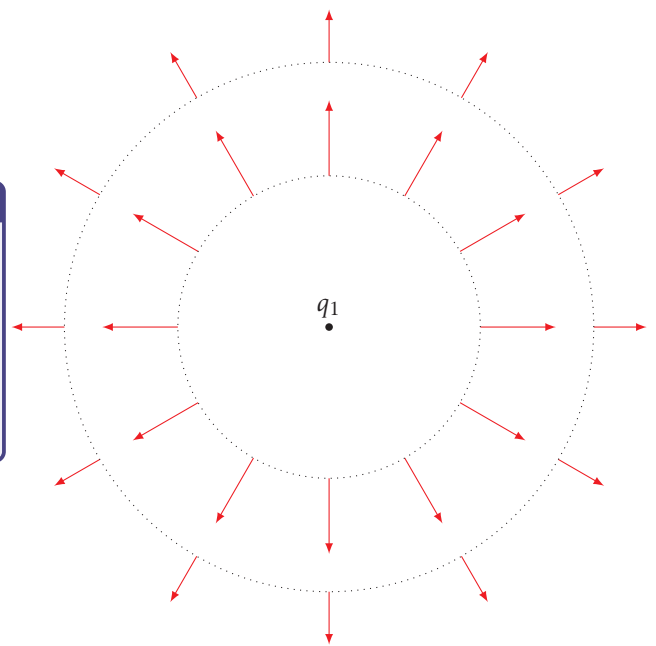
Définition

$\vec{E}(r)$ est appelé vecteur champ électrostatique créé par la charge q_1 et ne dépend que de sa charge q_1 et de la distance r .

Il existe même si rien n'est en 2!

Il est centrifuge et à symétrie sphérique.

Sa valeur diminue avec le carré de la distance.



II Deuxième loi de Newton

On appelle résultante ($\sum \vec{F}_{ext}$) des forces extérieures agissant sur un système, la somme vectorielle de ces dernières.

$$\sum \vec{F}_{ext} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \dots + \vec{F}_n = \sum_{i=1}^n \vec{F}_i$$

Définition

La résultante des forces extérieures agissant sur un système est égale à la dérivée par rapport au temps du vecteur quantité de mouvement de son centre d'inertie.

$$\sum \vec{F}_{ext} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{d(m\vec{v})}{dt}$$

En mécanique classique, la masse d'un corps est invariante au cours du mouvement, donc :

$$\frac{d(m\vec{v})}{dt} = \underbrace{\frac{dm}{dt}}_{=0} \vec{v} + m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{a}$$

La deuxième loi de Newton devient donc :

$$\sum \vec{F}_{ext} = m\vec{a}$$

Dès qu'un objet subit une résultante de force non nulle, le mouvement de son centre d'inertie ne sera plus rectiligne uniforme !

III Mouvements dans un champ de pesanteur uniforme

Définition

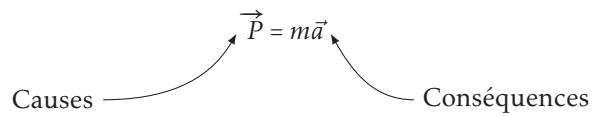
Un champ est uniforme si le vecteur champ se conserve en tout point de l'espace. Nous considérerons que c'est localement le cas pour le champ de pesanteur à la surface de la Terre.

Pour toute étude de mouvement d'un solide dans un champ de pesanteur uniforme, il sera nécessaire de :

- Définir le référentiel d'étude
- Bien définir le système étudié.
- Effectuer un bilan exhaustif des actions extérieures agissant sur le système.
- Utiliser la deuxième loi de Newton.

C'est parti !

- Référentiel : terrestre supposé galiléen le temps du lancer.
- Système : le solide considéré (un javelot par exemple).
- Bilan des actions extérieures : nous considérons la chute libre, c'est-à-dire que seul le poids agit sur le système (la poussée d'Archimède et les frottements dus à l'air sont négligés.)
- Application de la deuxième loi de Newton :

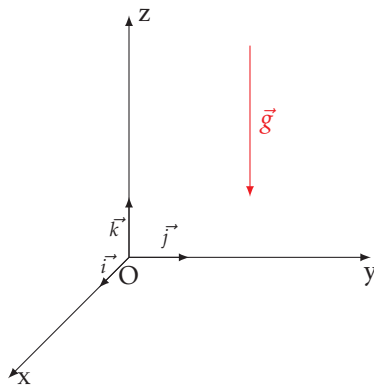


Deux vecteurs sont **égaux** si leurs **coordonnées** sont **égales**.

Dans le référentiel terrestre orthonormé, l'équation précédente s'écrit :

$$\vec{P} \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = m\vec{a} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = m\vec{g} \begin{pmatrix} g_x \\ g_y \\ g_z \end{pmatrix}$$

1 Equations horaires.



La projection du vecteur champ de pesanteur \vec{g} permet d'obtenir ses coordonnées.

$$\begin{cases} a_x = g_x = 0 \\ a_y = g_y = 0 \\ a_z = g_z = -g \end{cases}$$

Pour trouver les coordonnées du vecteur vitesse, il faut intégrer les équations :

$$\begin{cases} v_x(t) = a_x t + v_{0x} = v_{0x} \\ v_y(t) = a_y t + v_{0y} = v_{0y} \\ v_z(t) = a_z t + v_{0z} = -gt + v_{0z} \end{cases}$$

Ces équations sont valables pour toutes les dates et en particulier à la date $t = 0$ s, donc :

$$\begin{cases} v_x(0) = v_{0x} \\ v_y(0) = v_{0y} \\ v_z(0) = v_{0z} \end{cases}$$

qui sont les coordonnées du vecteur vitesse à $t = 0$ s, obtenues par projections du vecteur vitesse \vec{v}_0 sur les trois axes.

Il faut intégrer une nouvelle fois pour trouver les équations horaires des coordonnées du vecteur position :

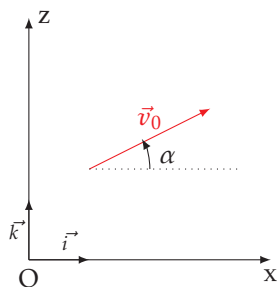
$$\begin{cases} x(t) = v_{0x}t + x_0 \\ y(t) = v_{0y}t + y_0 \\ z(t) = -g\frac{t^2}{2} + v_{0z}t + z_0 \end{cases}$$

où $\begin{cases} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{cases}$ sont les coordonnées de la position à $t = 0$ s.

Comment simplifier un peu ces équations ?

Comme chacun sait, un vecteur porté par une droite, appartient à un plan.

Ainsi, le physicien peut choisir le repère d'étude de manière à ce que le vecteur vitesse \vec{v}_0 soit dans un plan simple, par exemple le plan $y(t) = 0$, c'est-à-dire :



$$\begin{cases} v_{x0} = v_0 \cos \alpha \\ v_{y0} = 0 \\ v_{z0} = v_0 \sin \alpha \end{cases}$$

Ainsi, les équations :

On a :

Cela devient :

$$\begin{cases} v_x(t) = v_0 \cos \alpha \\ v_y(t) = a_y t + v_{0y} = 0 \\ v_z(t) = -gt + v_0 \sin \alpha \end{cases}$$

$$\begin{cases} x(t) = v_0 \cos \alpha t + x_0 \\ y(t) = y_0 \\ z(t) = -g\frac{t^2}{2} + v_0 \sin \alpha t + z_0 \end{cases}$$

Définition

La trajectoire est le chemin suivi par le centre d'inertie du solide indépendamment de la date.

2

Il faut donc éliminer le temps des équations pour obtenir une équation de la forme $z = f(x)$.

D'après (a.), $t = \frac{x - x_0}{v_0 \cos \alpha}$ qu'il suffit de remplacer dans $z(t)$:

$$z(x) = -g \frac{(x - x_0)^2}{2v_0^2 \cos^2 \alpha} + (x - x_0) \tan \alpha + z_0$$

Définition

La portée est distance horizontale parcourue par le solide pour la même altitude que le point de lancement.

3

Le plus simple est de choisir $z_0 = 0$ ce qui implique que pour $z(x) = 0$ on obtient :

$$\text{soit } x = 0, \text{ soit } x_p = p = \frac{2v_0^2 \sin \alpha \cos \alpha}{g} = \frac{v_0^2 \sin(2\alpha)}{g}$$

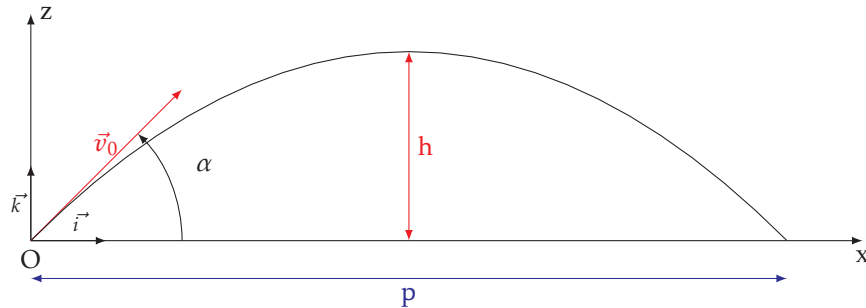
Définition

La flèche est l'altitude la plus élevée par rapport au point de lancement.

4

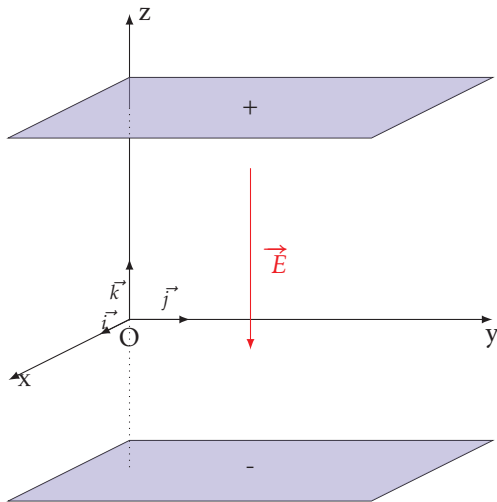
Un extrémum est obtenu lorsque la dérivée de la fonction s'annule, donc, la flèche est atteinte quand

$$\frac{dz}{dx} = 0, \text{ soit } h = z_{max} = \frac{v_0^2 \sin^2 \alpha}{2g}$$



IV Mouvements dans un champ électrique uniforme

Dans toute la suite, nous supposons que le champ électrique \vec{E} est uniforme en tout point de l'espace. (donc entre deux plaques métalliques chargées)



Une particule chargée (q) arrive, avec une vitesse initiale \vec{v}_0 , dans une zone de l'espace où règne un champ électrique uniforme E .

Ecrire les équations horaires du mouvement, puis l'équation de la trajectoire.

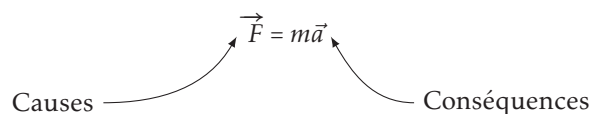
On négligera les forces de frottements et le poids devant la force électrique.

On rappelle : $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$

Et $E = \frac{U}{d}$ si U est la tension électrique appliquée entre les plaques et d la distance qui les séparent.

La procédure à suivre est, ensuite, semblable au cas précédent. On retrouve donc l'équation d'une parabole.

- Référentiel : terrestre supposé galiléen le temps du lancer.
- Système : le solide considéré (un javelot par exemple).
- Bilan des actions extérieures : la force électrostatique (le poids, la poussée d'Archimède et les frottements dus à l'air sont négligés.)
- Application de la deuxième loi de Newton :

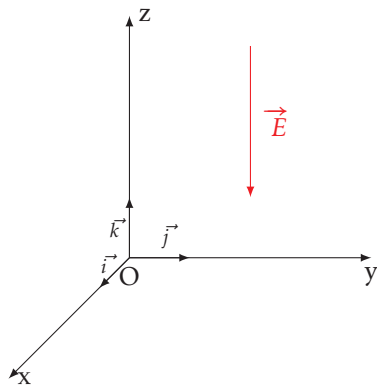


Deux vecteurs sont **égaux** si leurs **coordonnées** sont **égales**.

Dans le référentiel terrestre orthonormé, l'équation précédente s'écrit :

$$\vec{F} \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = m\vec{a} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = m\vec{g} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -qE \end{pmatrix}$$

a. Equations horaires.



Après projection, on obtient :

$$\begin{cases} a_x = 0 \\ a_y = 0 \\ a_z = -\frac{qE}{m} \end{cases}$$

Pour trouver les coordonnées du vecteur vitesse, il faut intégrer les équations :

$$\begin{cases} v_x(t) = a_x t + v_{0x} = v_{0x} \\ v_y(t) = a_y t + v_{0y} = v_{0y} \\ v_z(t) = a_z t + v_{0z} = -\frac{qE}{m} t + v_{0z} \end{cases}$$

Ces équations sont valables pour toutes les dates et en particulier à la date $t = 0$ s, donc :

$$\begin{cases} v_x(0) = v_{0x} \\ v_y(0) = v_{0y} \\ v_z(0) = v_{0z} \end{cases}$$

qui sont les coordonnées du vecteur vitesse à $t = 0$ s, obtenues par projections du vecteur vitesse \vec{v}_0 sur les trois axes.

Il faut intégrer une nouvelle fois pour trouver les équations horaires des coordonnées du vecteur position :

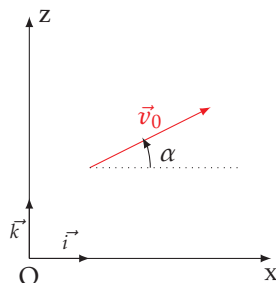
$$\begin{cases} x(t) = v_{0x} t + x_0 \\ y(t) = v_{0y} t + y_0 \\ z(t) = -\frac{1}{2} \frac{qE}{m} t^2 + v_{0z} t + z_0 \end{cases}$$

où $\begin{cases} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{cases}$ sont les coordonnées de la position à $t = 0$ s.

Comment simplifier un peu ces équations ?

Comme chacun sait, un vecteur porté par une droite, appartient à un plan.

Ainsi, le physicien peut choisir le repère d'étude de manière à ce que le vecteur vitesse \vec{v}_0 soit dans un plan simple, par exemple le plan $y(t) = 0$, c'est-à-dire :



$$\begin{cases} v_{x0} = v_0 \cos \alpha \\ v_{y0} = 0 \\ v_{z0} = v_0 \sin \alpha \end{cases}$$

Ainsi, les équations :

On a :

Cela devient :

$$\begin{cases} v_x(t) = v_0 \cos \alpha \\ v_y(t) = a_y t + v_{0y} = 0 \\ v_z(t) = -\frac{qE}{m} t + v_0 \sin \alpha \end{cases}$$

$$\begin{cases} x(t) = v_0 \cos \alpha t + x_0 \\ y(t) = y_0 \\ z(t) = -\frac{1}{2} \frac{qE}{m} t^2 + v_0 \sin \alpha t + z_0 \end{cases}$$

Définition

La trajectoire est le chemin suivi par le centre d'inertie du solide indépendamment de la date.

b.

Il faut donc éliminer le temps des équations pour obtenir une équation de la forme $z = f(x)$.

D'après (a.), $t = \frac{x - x_0}{v_0 \cos \alpha}$ qu'il suffit de remplacer dans $z(t)$:

$$z(x) = -\frac{qE}{m} \frac{(x - x_0)^2}{2v_0^2 \cos^2 \alpha} + (x - x_0) \tan \alpha + z_0$$

En utilisant le fait que $E = \frac{U}{d}$, peut aussi écrire cette équation :

$$z(x) = -\frac{qU}{dm} \frac{(x - x_0)^2}{2v_0^2 \cos^2 \alpha} + (x - x_0) \tan \alpha + z_0$$

Mouvements des planètes et des satellites

I Lois de Kepler

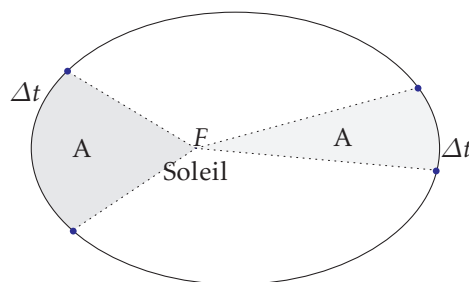
1 Première loi

Les planètes décrivent une ellipse dont le Soleil occupe un des deux foyers.

Le mouvement est donc plan !

2 Deuxième loi (loi des aires)

Le segment Soleil-Planète balaie des aires égales pendant des durées égales.



3 Troisième loi

Le rapport du carré de la période de révolution par le cube du demi-grand axe de l'ellipse est constante.

$$\frac{T^2}{a^3} = \text{cste}$$

II Mouvement des planètes et des satellites

Pour simplifier, le mouvement de la planète ou du satellite sera considéré circulaire.

i. Choix du référentiel.

Pour un satellite autour de la Terre (comme la Lune), l'étude sera menée dans un référentiel géocentrique.

Pour une planète autour du Soleil, on utilisera un référentiel héliocentrique.

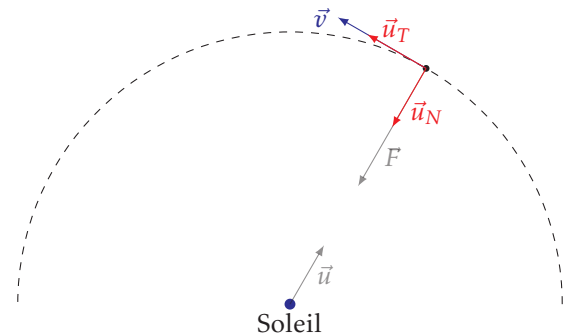
ii. Bilan des actions extérieures.

La planète ou le satellite se déplaçant dans le vide, la seule force agissant est donc la force de gravitation.

iii. Application de la deuxième loi de Newton.

L'application de la deuxième loi de Newton amène à :

$$\vec{F} = -G \frac{mM_S}{r^2} \cdot \vec{u} = m\vec{a}$$



On définit une nouvelle base, dite **base de Frenet**, dont l'origine se trouve au centre de la planète et deux vecteurs unitaires, l'un tangent \vec{u}_T et l'autre normal \vec{u}_N à la trajectoire.

On montre que dans la base de Frenet :

$$\vec{a} = \frac{dv}{dt} \cdot \vec{u}_T + \frac{v^2}{r} \cdot \vec{u}_N$$

Dans la base de Frenet, l'équation (4)(b.)iii) devient :

$$\vec{F} = G \frac{mM_S}{r^2} \cdot \vec{u}_N = m \frac{dv}{dt} \cdot \vec{u}_T + m \frac{v^2}{r} \cdot \vec{u}_N$$

En comparant les termes suivant les deux vecteurs unitaires \vec{u}_T et \vec{u}_N , on trouve :

$$\begin{cases} \frac{dv}{dt} = 0 \\ \frac{GM_S}{r^2} = \frac{v^2}{r} \end{cases}$$

Si $\frac{dv}{dt} = 0$, alors, le mouvement est uniforme !

La force radiale induit une modification de la direction du mouvement, mais n'influe pas la valeur de la vitesse.

La deuxième expression montre un lien entre la vitesse de la planète dans sa rotation autour du Soleil et la distance à laquelle elle se trouve de lui.

À chaque orbite correspond une vitesse déterminée !

$$v = \sqrt{\frac{GM_S}{r}}$$

Sachant que la période de révolution de la planète est le temps mis pour réaliser un tour complet : $T = \frac{2\pi r}{v}$

on en déduit : $\frac{T^2}{r^3} = \frac{4\pi^2}{GM_S}$: la troisième loi de Kepler !

III Applications

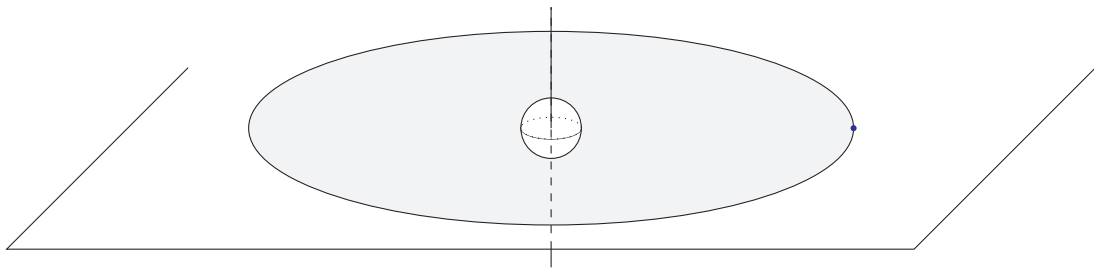
1 Les satellites géostationnaires

Définition

Un satellite est dit géostationnaire lorsqu'il semble immobile vu de la Terre. Pourtant, il tourne autour de la Terre.

Alors, comment lancer un satellite géostationnaire ?

- Le plan de révolution du satellite contient le centre de la Terre.
- Il doit suivre la rotation de la Terre sur elle-même... et donc se trouver dans le plan de l'équateur.
- Se trouver à la bonne altitude :



Calcul de l'altitude :

Sa période de révolution est égale à celle de la Terre sur elle-même : $T_s = T_T = 24$ h

D'après la troisième loi de Kepler : $\frac{T_T^2}{(R_T + h)^3} = \frac{4\pi^2}{GM_T}$

$$\text{d'où : } h = \sqrt[3]{\frac{GM_T T_T^2}{4\pi^2} - R_T} \approx 36000 \text{ km}$$

2 Impesanteur

Définition

On appelle **apesanteur**, l'absence totale de pesanteur (ou gravitation). Cela suppose de se trouver infiniment loin de tout objet massif.

On parle d'**impesanteur** lorsque tout se passe comme si... la pesanteur était inexistante.

Imaginons un astronaute à bord d'une fusée en mouvement circulaire uniforme autour de la Terre. Se trouvant tous les deux à la même altitude, il possède forcément la même vitesse. Ils sont tous deux soumis à la même accélération de la part de la Terre.

L'astronaute semble n'être soumis à aucune force dans le référentiel "fusée".

3 Propulsion par réaction

Comment une fusée se déplace-t-elle dans l'espace ?

- i. Principe des actions réciproques. (troisième loi de Newton)

Définition

Dès qu'un objet A exerce une force sur un objet B, réciproquement, l'objet B exerce une force sur l'objet A telle que : $\vec{F}_{A/B} = -\vec{F}_{B/A}$

ii. Conservation de la quantité de mouvement.

Définition

Le vecteur quantité de mouvement d'un système pseudo-isolé se conserve au cours du temps.

En effet, d'après la deuxième loi de Newton, si la résultante des forces est nulle : $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{0}$

iii. Propulsion.

- Sur le plancher des vaches !

Qu'est ce qui me pousse quand je marche ?

Mes jambes exercent une force sur le sol. En vertu de la troisième loi de Newton, le sol exerce une force réciproque sur moi dans le sens opposé.

Je pousse le sol et en bon camarade, il me le rend.

Comment un bateau à moteur avance-t-il sur l'eau ?

Il pousse l'eau vers l'arrière qui réciproquement le propulse vers l'avant. Il en va de même pour un avion à hélice(s).

- Dans l'espace.

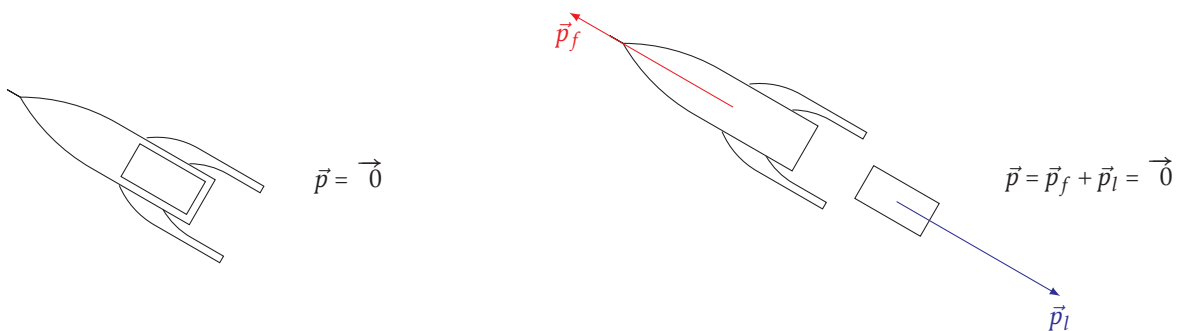
Sur quoi s'appuyer dans l'espace ?

Sur soi-même, à condition d'y laisser quelques plumes !

En effet, une fusée embarque du "lest".

Au départ immobile, le vecteur quantité de mouvement de l'ensemble {fusée + lest} est nul.

Le lest est ensuite lancé vers l'arrière et la fusée est alors propulsée vers l'avant, mais le vecteur quantité de mouvement de l'ensemble reste toujours nul en vertu du principe de conservation de la quantité de mouvement.



Et la fusée accélère !

Mécanique des fluides

I Statique des fluides

1 Loi de la statique des fluides incompressibles

On a vu en Première que, dans le champ de pesanteur uniforme \vec{g} , la pression dans un fluide incompressible de masse volumique ρ au repos varie avec l'altitude.

Théorème

Les pressions $P_1 = P(z_1)$ et $P_2 = P(z_2)$ vérifient la loi :

$$P_1 - P_2 = \rho g(z_2 - z_1)$$

2 La poussée d'Archimède

Définition

La résultante des forces de pression exercées par un fluide sur un corps solide qui y est plongé s'appelle la poussée d'Archimède. Elle est dirigée de bas en haut et égale à l'opposé du poids du volume déplacé.

Propriété

Un corps solide dans un fluide incompressible de masse volumique ρ_{fluide} très supérieure à celle de l'air qui le surmonte, dans un champ de pesanteur uniforme $\vec{g} = -g \vec{k}$ subit une poussée d'Archimède

$$\vec{II} = -\rho_{\text{fluide}} V \vec{g}$$

où V désigne le volume de la partie du corps qui se trouve immergée sous la surface horizontale du liquide.

II Description de l'écoulement d'un fluide

1 Champs de vitesse, de pression et masse volumique

Dans l'étude des fluides, on suit ce que l'on appelle une particule de fluide. En un point M de l'espace et à un instant t , les grandeurs caractéristiques de l'écoulement du fluide sont celles de la particule de fluide qui passe par M à la date t . Ainsi, on définit les champs :

- de vitesse où $\vec{v}(M, t)$ est la vitesse de la particule de fluide
- de pression $P(M, t)$

- de masse volumique $\rho(M, t)$

Définitions

- Un écoulement est permanent si les champs ne dépendent pas du temps.
- Un fluide incompressible possède une masse volumique uniforme et constante.

2 Débit volumique

Propriété

Pendant une durée Δt , le volume de fluide qui traverse la surface S est V_S . Le débit volumique de l'écoulement à travers S vaut :

$$D_V = \frac{V_S}{\Delta t}$$

où

- D_V en mètres cube par seconde ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- V_S en mètres cube (m^3)
- Δt en secondes (s)

III Ecoulement des fluides

1 Théorème de Bernoulli (1738)

Théorème

Pour un écoulement incompressible, permanent d'un fluide parfait, dans un champ de pesanteur uniforme, la quantité

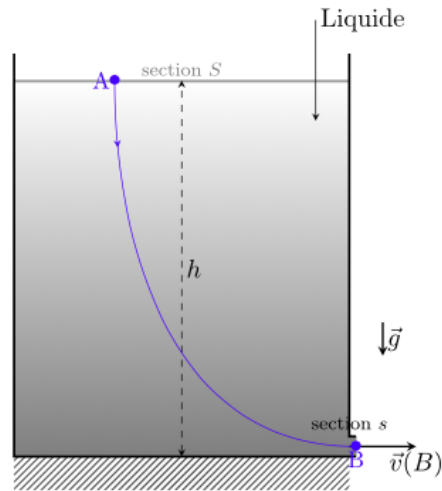
$$p + \rho \frac{v^2}{2} + \rho g z = C^{\text{te}}$$

La conservation de la quantité $p + \rho \frac{v^2}{2} + \rho g z$ exprime la conservation de l'énergie le long d'une ligne de courant

- $\rho \frac{v^2}{2}$ représente l'énergie cinétique volumique.
- $\rho g z$ l'énergie potentielle volumique de pesanteur
- et la pression p représente l'énergie potentielle volumique associée aux forces de pression.

2 Tube de Toricelli

Considérons un réservoir cylindrique rempli d'un liquide dans lequel on perce un orifice. La formule de Torricelli relie le débit d'écoulement avec la hauteur de liquide h . On fera les hypothèses suivantes



La section S du cylindre est très grande devant la section de l'orifice $s \ll S$. Enfin, on considère que l'écoulement est en régime stationnaire.

On cherche à calculer la vitesse d'écoulement v à la sortie du trou. L'application du théorème de Bernoulli sur une ligne de courant donne

$$p_{\text{atm}} + \rho gh + \frac{1}{2} \rho v^2(A) = p_{\text{atm}} + \frac{1}{2} \rho v^2(B)$$

Or, la conservation de la masse donne $v(A)S = v(B)s$ d'où $v(A) \ll v(B)$ car $s \ll S$. Finalement

$$v(B) = \sqrt{2gh} \quad (12.1)$$

On remarquera que la vitesse a la même expression que celle de la chute libre d'un point matériel dans le champ de pesanteur. Le débit volumique d'écoulement vaut donc

$$Q_V = sv = s\sqrt{2gh}$$

Pour connaître l'évolution de la hauteur d'eau, il faut relier v à $h(t)$

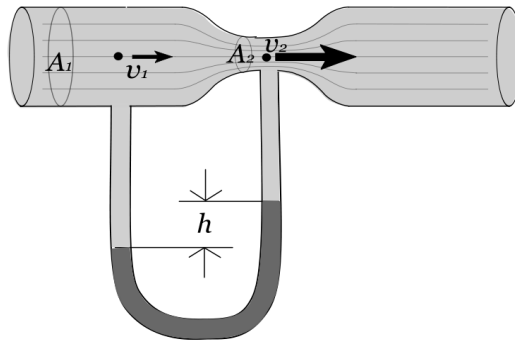
$$v(A) = -\frac{dh}{dt} = \frac{Q_V}{S} = \frac{s}{S}\sqrt{2gh}$$

L'intégration de cette équation donne un temps de vidange

$$\tau = \frac{S}{s} \sqrt{\frac{2h_0}{g}} \quad \text{avec } h_0 = h(t=0)$$

3 L'effet Venturi

Dans un tube horizontal de section S variable, l'écoulement d'un fluide en écoulement incompressible et permanent s'accompagne d'une dépression là où il y a rétrécissement : c'est l'effet Venturi.



Explications

Le long d'un tube horizontal, d'après le théorème de Bernoulli on a

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \rho v^2 + p &= C^{\text{te}} \\ v S &= C^{\text{te}} \end{aligned}$$

Ainsi, la conservation du débit impose une augmentation de vitesse au niveau de l'étranglement et la relation de Bernoulli impose alors une dépression au même niveau. Cet effet peut être mis à profit pour les applications suivantes :

- Mesure de débit ou de vitesse.
- Principe des trompes à eau montées sur les robinet des paillasse de chimie.
- Douchette venturi produisant une économie d'eau.
- Amélioration du tirage d'une cheminée, principe du carburateur, vaporisateur, etc.

4 Le tube de Pitot

Le tube de Pitot permet la mesure de la vitesse d'écoulement d'un gaz subsonique ($v \ll c_{son}$). On peut en effet le considérer incompressible dans ce cas. On pratique dans un tube un orifice de prise de pression en A et en B. Le point A est un point d'arrêt car la vitesse est nulle (il n'y a pas d'écoulement dans l'orifice, c'est juste une prise de pression). Loin du tube de Pitot l'écoulement est supposé uniforme de vitesse v_∞ et de pression p_0 . En B la pression vaut p_0 car les lois de l'hydrostatique s'appliquent dans une direction perpendiculaire à un écoulement parallèle permanent incompressible.



En A (point d'arrêt), en utilisant la relation de Bernoulli, la pression vaut

$$p_A = p_0 + \frac{1}{2} \rho v_\infty^2$$

En B, $p_B = p_0$. d'où

$$v_\infty = \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho}}$$

avec $\Delta p = p_A - p_B$ différence de pression mesurable à l'aide d'un manomètre.

Energie interne

I Définition de l'énergie interne

Si on cherche à décrire un système contenant un grand nombre de particules (de l'ordre de 10^{23}), il est impossible de le faire au niveau microscopique l'évolution du système à l'aide seulement de la mécanique classique. Cela impliquerait d'être capable de calculer à chaque instant les positions, les vitesses et les accélérations de toutes les particules. Il faudrait connaître toutes les forces appliquées et toutes les conditions initiales.

Pour contourner le problème, les physiciens adoptent une description énergétique plus globale en s'appuyant sur la conservation de l'énergie ainsi que sur la nature des transferts énergétiques au cours de la transformation d'un système donné.

Soit un système fermé ne pouvant qu'échanger de l'énergie avec l'extérieur (par exemple un moteur thermique, un réfrigérateur, une pompe à chaleur...) au cours d'une transformation (c'est pourquoi, je mets des Δ). Il y a conservation de l'énergie au cours la transformation. Soit ΔE la variation d'énergie. On peut décomposer cette énergie en différents termes

$$\Delta E = \Delta E_c + \Delta E_p = (\Delta E_{c,mic} + \Delta E_{p,mic}) + (\Delta E_{c,mac} + \Delta E_{p,mac})$$

A ce stade, on a défini une grandeur énergie interne U telle que

$$\Delta U = \Delta E_{c,mic} + \Delta E_{p,mic}$$

Définition

L'énergie interne est égale à la somme de toutes les énergies microscopiques d'une système.

$$\Delta U = \Delta E_{c,mic} + \Delta E_{p,mic}$$

Explicitons chacun de ces termes. On peut distinguer au sein de l'énergie globale : les énergies cinétique et potentielle au niveau microscopique des particules et les énergies cinétique et potentielle macroscopique à notre échelle.

II Premier principe de la thermodynamique

Par ailleurs, en thermodynamique, les physiciens introduisent deux grandeurs énergétiques de nature différentes le travail W et la chaleur Q .

- W représente le travail fourni ou utile (travail mécanique d'un piston par exemple, travail électrique d'un générateur...) du système.
- Q est la chaleur utile ou fournie du système.

Chacune de ces grandeurs est algébrique. Si de l'énergie est perdue par le système alors elle est négative sinon positive.

Exemple :

Pour un radiateur électrique, ce dernier reçoit du travail électrique $W > 0$ et cède la chaleur $Q < 0$ au milieu extérieur.

On a, alors, par conservation de l'énergie:

$$\Delta U + \Delta E_{c,mac} + \Delta E_{p,mac} = W + Q$$

Or, on considère en général des systèmes qui ne bougent pas, donc $\Delta E_{c,mac} = 0$.

En outre, on négligera l'influence des champs gravitationnels et électriques. Donc $\Delta E_{p,mac} = 0$

Par conséquent,

$$\Delta U = W + Q$$

Théorème

Pour un système fermé, au cours d'une transformation quelconque, la variation d'énergie interne entre l'état initial et l'état final est égale à la somme du travail et de la chaleur échangée avec le milieu extérieur.

$$\Delta U = W + Q$$

III Capacité thermique

Par la suite, on étudiera que les variations d'énergie interne d'un corps subissant une variation de température.

Dans ce cas, $W = 0$ car il n'y a pas de variation de volume, de potentiel électrique...

Donc $\Delta U = Q$.

En l'absence de changements d'état physique, de transformations chimique ou nucléaire, un système sujet à un transfert thermique verra son énergie d'agitation thermique varier.

Il subit donc une variation de température.

$$\Delta U = C \cdot \Delta T = m \cdot c \cdot \Delta T$$

où :

ΔU est la variation de l'énergie interne du système en J.

C est la capacité thermique du système en $(J \cdot ^\circ C^{-1})$.

ΔT est la variation du système en $(^\circ C)$.

m est sa masse en (kg) et c sa capacité thermique massique en $(J \cdot ^\circ C^{-1} \cdot kg^{-1})$.

Transferts thermiques entre systèmes macroscopiques

I Définition de la chaleur

Définition

Ce qu'on appelle **chaleur** dans la vie courante est **la somme des énergies d'agitation** des particules qui compose un corps, ce qui correspond à leur **énergie cinétique microscopique**.

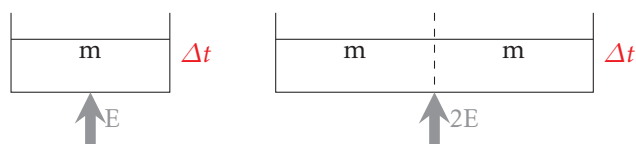
L'agitation thermique des particules a été découverte par Robert Brown en 1827.

C'est en observant des grains de pollen au microscope qu'il a remarqué leur mouvement incessant et aléatoire.

Cette expérience a d'ailleurs permis à Einstein de déduire le nombre d'Avogadro. On rappelle $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

II Ne pas confondre chaleur et température

Pour élever la température de l'eau de Δt , il faut lui fournir de l'énergie. Mais, cette énergie dépend aussi de la masse d'eau à chauffer !



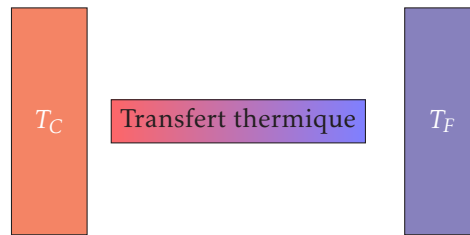
La **température** mesure l'état moyen **d'agitation** des particules.

Pour une même température, l'énergie d'agitation thermique d'un corps est proportionnelle à sa masse.

III Transferts thermiques

1 Les différents types de transferts thermiques

A. Définition.



Définition

On appelle **transfert thermique** le passage d'**énergie d'agitation thermique** d'une source chaude vers une source froide.

Propriété

Un transfert thermique est **irréversible**, c'est-à-dire qu'il n'a lieu que de la source chaude vers la source froide.
L'étude de cette irréversibilité s'appelle l'**entropie**.

B. Convection.

Définition

Par **convection**, l'énergie est transférée par **déplacement d'ensemble de matière**.

C. Conduction.

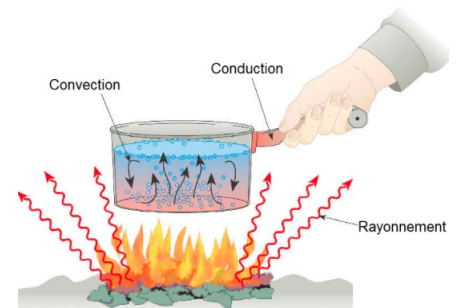
Définition

Par **conduction**, l'énergie se propage de **proche en proche** sans déplacement de matière.

D. Rayonnement.

Définition

Comme toutes les ondes, les ondes **électromagnétiques** transportent de l'**énergie** qui peut donc être perdue sous cette forme par une source chaude.



2 Transfert thermique par conduction thermique

La conduction thermique est un mode de transfert thermique par contact entre deux systèmes thermodynamiques.

La puissance thermique transférée à travers est aussi appelée flux thermique

$$\Phi = \frac{\Delta T}{R_{th}}$$

R_{th} est la résistance thermique de la cloison.

Cette loi est analogue à la loi d'Ohm en électricité.

La résistance thermique d'une cloison parallélépipédique d'épaisseur e et d'aire S vaut :

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda S}$$

où λ est la conductivité thermique du matériau qui la constitue.

3 Transfert thermique par rayonnement

Le transfert thermique par rayonnement est l'échange de photons, par émission et absorption, entre deux corps. C'est le seul mode de transfert thermique possible dans le vide.

Un "corps noir" est un modèle dans lequel le corps absorbe toute l'énergie électromagnétique qu'il reçoit.

La puissance thermique rayonnée (ou flux rayonné) par un corps noir dont la température de surface est T_S .

$$\Phi = \sigma S T^4$$

S est l'aire de la surface du corps et $\sigma 5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ est la constante de Stefan-Boltzmann.

4 Transfert thermique conducto-convectif

Sur l'une de ses faces à la température T , un système solide, en contact avec un fluide dont la température loin de la face est T_{th} , échange l'énergie thermique avec le fluide par conduction (contact fluide-face-) et par convection.

La puissance thermique (ou flux) conducto-convective transférée à travers la surface d'aire S du système vaut

$$\Phi = hS(T_{th} - T)$$

où h est le coefficient de transfert conducto-convectif, exprimé en $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

IV Applications

1 Evolution temporelle de la température d'un système

Soit un système incompressible, de masse m , de capacité thermique massique C , de température initiale T_0 . Ce système est en contact sur une surface d'aire S avec un fluide de température $T_{ext} < T_0$. Un transfert thermique Q s'effectue par conduction/convection du système étudié au fluide.

La loi phénoménologique de Newton modélise le flux thermique $\Phi(t)$ à la date t

$$\Phi(t) = hS(T(t) - T_{ext})$$

D'après le premier principe de la thermodynamique au système pour une transformation élémentaire de la durée dt

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Pour un système incompressible;

$$dU = \delta Q$$

En outre, la variation d'énergie interne du système vérifie

$$dU = mcdT$$

D'après la définition du transfert thermique et la loi de Newton, on a,

$$\delta Q = \Phi dt = hS(T_{ext} - T(t))$$

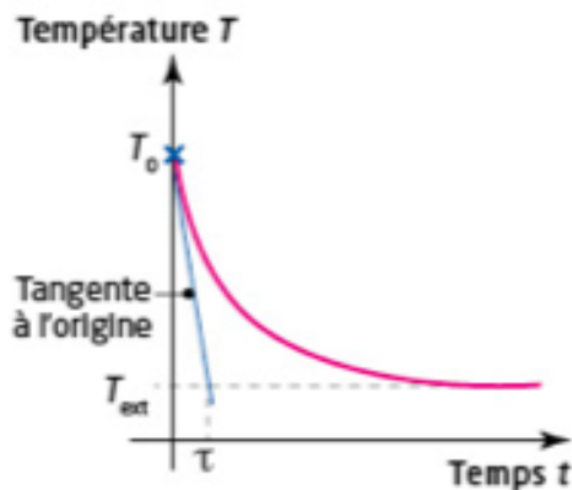
On en déduit l'équation différentielle :

$$\frac{dT}{dt} + \frac{1}{\tau}T = \frac{T_{ext}}{\tau}$$

avec $\tau = \frac{mC}{hS}$

Cette équation est une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficients constants avec un second membre constant, dont la solution est

$$T(t) = (T_0 - T_{ext})e^{-t/\tau} + T_{ext}$$



V Bilan thermique du système Terre-atmosphère

Un bilan simplifié des flux thermiques surfaciques liés au système Terre-atmosphère, à l'équilibre radiatif, permet de déterminer le flux thermique surfacique ϕ_E rayonné par la surface terrestre.

$$\phi_E = \frac{2(1-A)}{(2-\alpha)} \phi_S$$

Où

- ϕ_S en watt par mètre carré
- A albédo du système Terre-atmosphère
- α proportion du flux thermique surfacique rayonné par la Terre et absorbé par l'atmosphère, sans unité
- ϕ_S flux thermique reçu du Soleil par le système Terre-atmosphère en watt par mètre carré

La loi de Stefan-Boltzmann permet de donner une expression de la température moyenne T_T de la surface terrestre

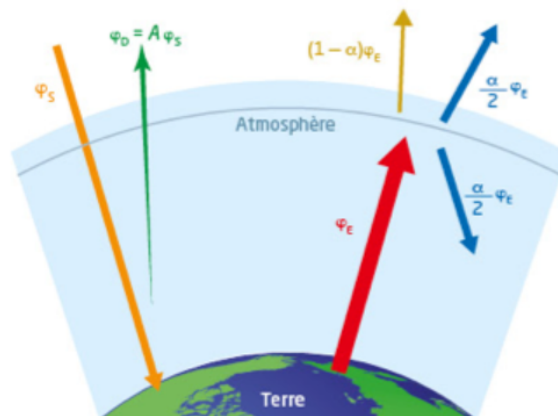
$$T_T = \left(\frac{2(1-A)}{(2-\alpha)k} \right)^{1/4}$$

Influence de l'effet de serre :

si les concentrations dans l'atmosphère des gaz à effet de serre augmentent, la proportion α du flux thermique surfacique rayonné par la surface terrestre et absorbé par l'atmosphère augmente et la température moyenne T_T de la surface terrestre.

Influence de l'albédo :

si l'albédo du système Terre-atmosphère A diminue, c'est-à-dire si le quotient du flux thermique surfacique ϕ_D du rayonnement réfléchi et diffusé par le système Terre-atmosphère par le flux thermique surfacique ϕ_S reçu du Soleil par la Terre diminue, la température moyenne T_T de la surface terrestre augmente.



Les ondes dans la matière

I Qu'est-ce qu'une onde mécanique progressive ?

Définition

Une **onde mécanique progressive** est le phénomène de propagation d'une perturbation, de proche en proche, sans transport de matière, mais avec transport d'énergie à travers un milieu matériel.

Exemples : les vagues à la surface de l'eau : les rafales de vent transmettent de l'énergie à la surface de l'eau (en la soulevant) générant la houle.

L'eau ne se déplace pas : c'est la déformation de la surface (soulèvement) qui se propage transportant ainsi de l'énergie sous forme d'énergie potentielle de pesanteur.

Mais tous les matériaux matériels peuvent être parcourus d'ondes.

Et pour nous petits terriens, la Terre est un magnifique milieu matériel d'étude, traversée qu'elle est, par les ondes sismiques et le son...

II Caractéristiques des ondes progressives périodiques

Espace & temps sont alors liés, puisque l'on retrouve la même forme d'onde plus loin, un peu plus tard, une fois qu'elle a « progressé ».

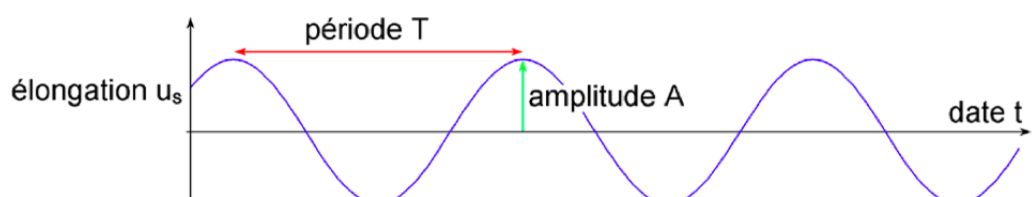
Définition

Une **onde progressive périodique** a toutes les caractéristiques de l'onde progressive, avec en plus un caractère périodique.

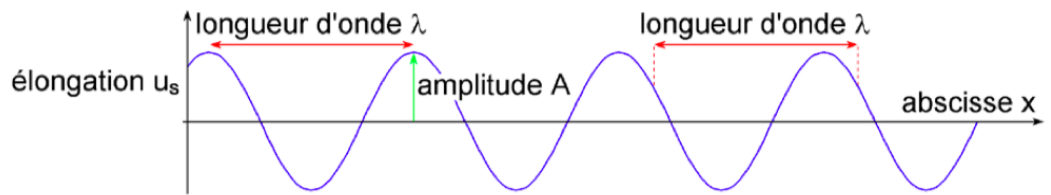
Il faut savoir reconnaître une telle onde (mettre en évidence la répétition d'un motif élémentaire), et savoir mesurer sa période T (qui est la durée d'émission d'un motif élémentaire) le plus précisément possible (typiquement, sur plusieurs périodes).

Considérons un signal u_s correspondant à l'élongation d'une onde progressive se déplaçant au cours du temps. Il apparaît deux types de périodes.

- **Période temporelle :** Chaque point du milieu subit la même perturbation à intervalles de temps égaux à T .

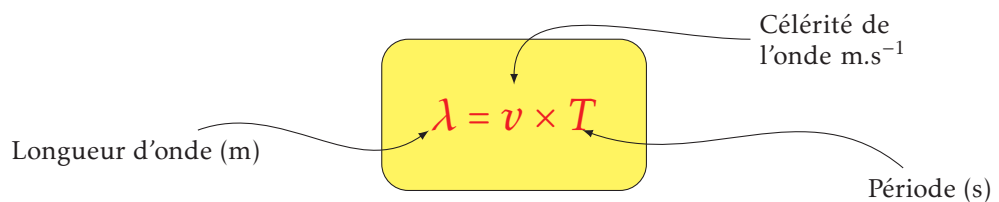


- **Période spatiale** : La même perturbation se reproduit identique à elle-même dans la direction de propagation. La plus petite distance entre motifs identiques consécutifs est la période spatiale. Il est encore plus correct de dire que la longueur d'onde est la plus petite distance entre deux points en phase.

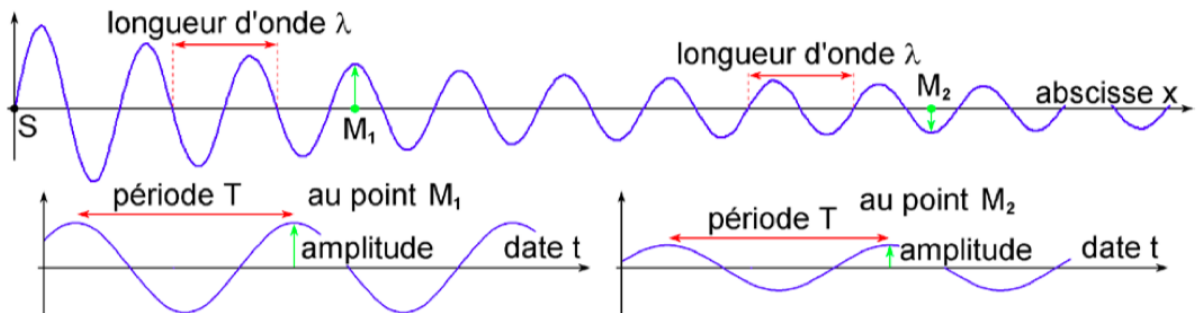


Une **onde progressive périodique** est dite **sinusoïdale** si l'évolution périodique de la source peut être associée à une fonction sinusoïdale.

La période spatiale est appelée longueur d'onde et notée λ , en mètre (m). Le lien entre période spatiale λ et période temporelle T en seconde (s) fait intervenir la célérité v de l'onde:



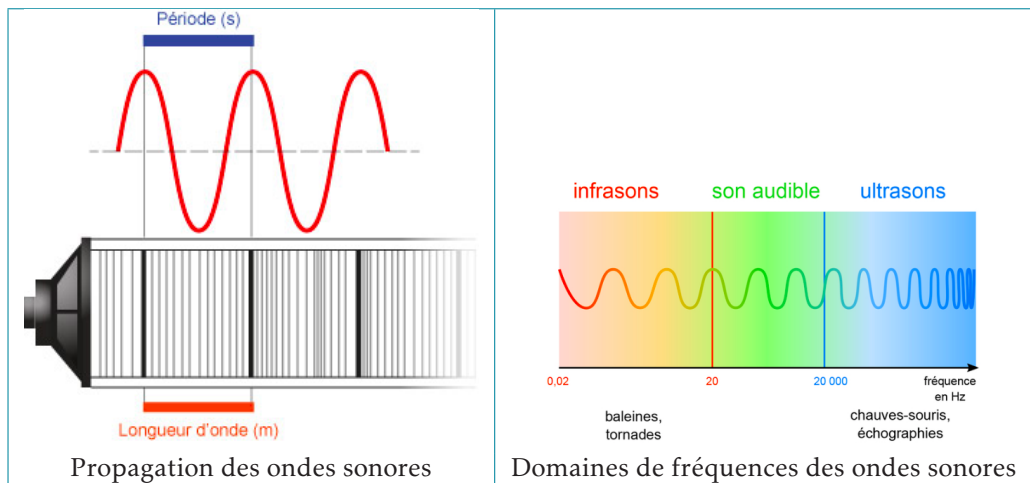
Les sons s'atténuent avec la distance



III Les ondes sonores

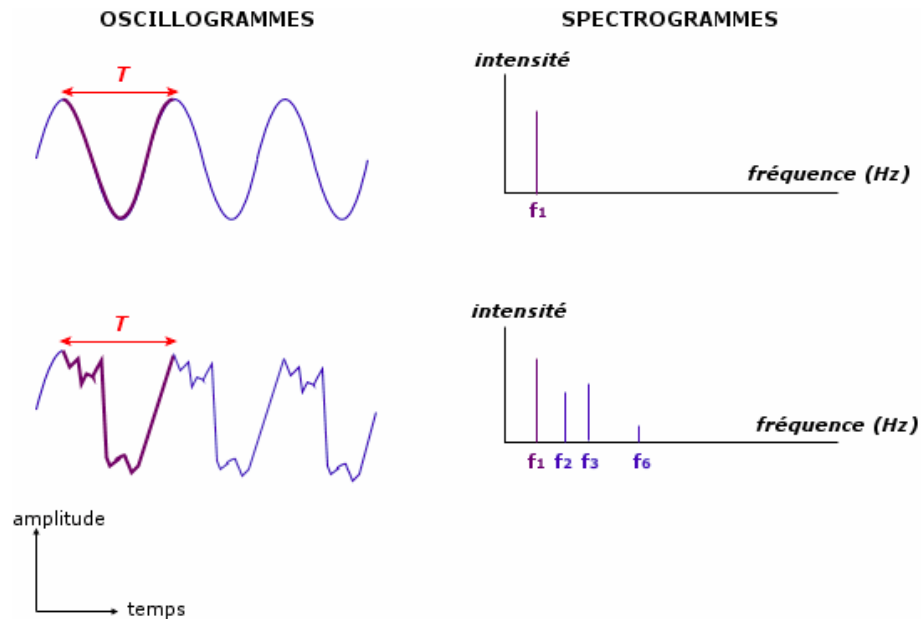
Définition

Une onde sonore est une propagation de proche en proche d'une suite de compression-dilatation du milieu matériel.



Une onde acoustique est une perturbation mécanique (onde de compression-dilatation du milieu) qui se propage dans un milieu matériel. L'être humain peut entendre des sons dont les fréquences s'étalent de 20 Hz à 20 kHz environ.

Il est possible de décomposer un signal sonore $u(t)$ de fréquence f associé à la propagation d'une onde périodique non sinusoïdale, en une somme infinie de signaux sinusoïdaux : c'est la décomposition de Fourier du signal.



- Un signal périodique de fréquence f est donc une superposition de signaux sinusoïdaux :
- un signal sinusoïdal à la fréquence f nommée fondamental ou première harmonique,
 - un signal sinusoïdal à la fréquence $2f$, la «deuxième harmonique»,
 - un signal sinusoïdal à la fréquence $3f$, la «troisième harmonique», etc.

La représentation de l'amplitude des harmoniques en fonction de la fréquence constitue le spectre du signal. Les harmoniques sont des signaux sinusoïdaux de fréquences $f_n = n \times f$. Le nombre n est un entier positif appelé rang de l'harmonique.

Hauteur d'un son:

La hauteur d'un son est la fréquence f de l'onde périodique considérée. C'est la fréquence du fondamental dans la décomposition de Fourier de cette onde. Une onde sonore est d'autant plus aiguë que sa fréquence est grande. Elle est d'autant plus grave que sa fréquence est petite. Remarque : si la fréquence est multipliée par deux, on passe à l'octave supérieure. À l'inverse si la fréquence est divisée par deux, on passe à l'octave inférieure.

Timbre d'un son:

Une note de musique correspond à une fréquence d'un son à toutes les octaves accessibles. La note la correspond à la fréquence $f = 440$ Hz, mais aussi à 880 Hz (octave supérieure), 220 Hz (octave inférieure), etc. Une note de hauteur donnée n'est pas perçue de la même manière selon qu'elle est jouée par un diapason ou par un piano. Le timbre du son est différent. Des sons de même hauteur peuvent donner des sensations différentes en raison de leur timbre. Le timbre d'un son est lié à sa composition spectrale (présence, importance et durée des harmoniques) et à son évolution au cours du temps.

Intensité et niveau sonore:

Pour caractériser une onde sonore, on peut définir deux grandeurs :

- L'intensité sonore (I) : c'est la puissance sonore reçue par unité de surface. Son unité est donc le W.m^{-2} .
- Le niveau d'intensité sonore (L) : l'oreille humaine ne perçoit pas l'intensité sonore de façon linéaire, mais logarithmique. Le niveau sonore est calculé à partir de l'intensité minimale I_0 que l'oreille humaine peut percevoir :

The diagram features a central yellow rounded rectangle containing the formula $L = 10 \cdot \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$ in red. Three arrows point from external text to parts of the formula: one from 'Niveau d'intensité sonore (dB)' to the left side of the equation, one from 'Intensité sonore (W.m^{-2})' to the variable I , and one from ' $I_0 = 10^{-12} (\text{W.m}^{-2})$ ' to the variable I_0 .

Atténuation:

On entend moins bien un son quand on s'éloigne de sa source et quand on place un obstacle entre la source et l'oreille.

L'atténuation d'un son dont le niveau d'intensité sonore passe de L à L' vaut :

The diagram features a central yellow rounded rectangle containing the formula $A = L - L' = 10 \cdot \log\left(\frac{I}{I'}\right)$ in red.

Propriétés des ondes

I Diffraction

1 Description et observation du phénomène

Qu'est-ce qu'un rayon lumineux ?

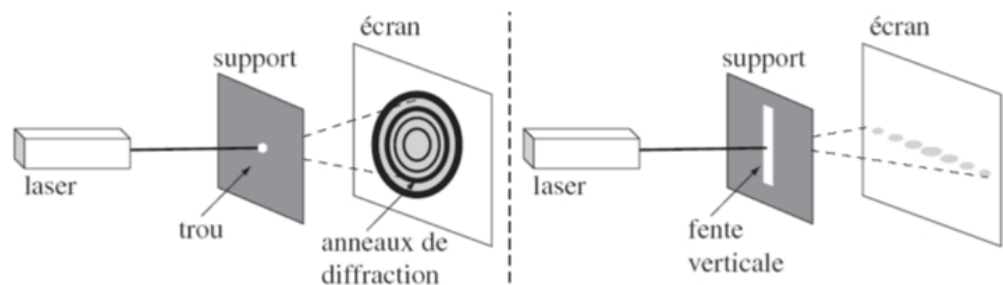
On a vu au collège qu'un rayon lumineux est le chemin suivi par la lumière, c'est à dire une ligne droite. Est-il possible d'isoler un rayon lumineux ?

Il suffit de faire passer un faisceau lumineux (un laser par exemple) à travers un trou de plus en plus petit, jusqu'à obtenir un rayon lumineux : élémentaire mon cher Watson !

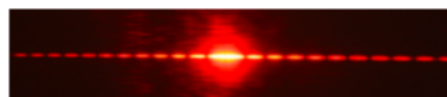
Oui, seulement voilà, quand on passe à l'action...

On peut observer le phénomène lorsque les rayons solaires passent à travers un rideau.

a Phénomène



On obtient les figures suivantes selon que la lumière est monochromatique ou blanche :



lumière rouge



lumière blanche

b Conditions d'observation

Mais que se passe-t-il ?

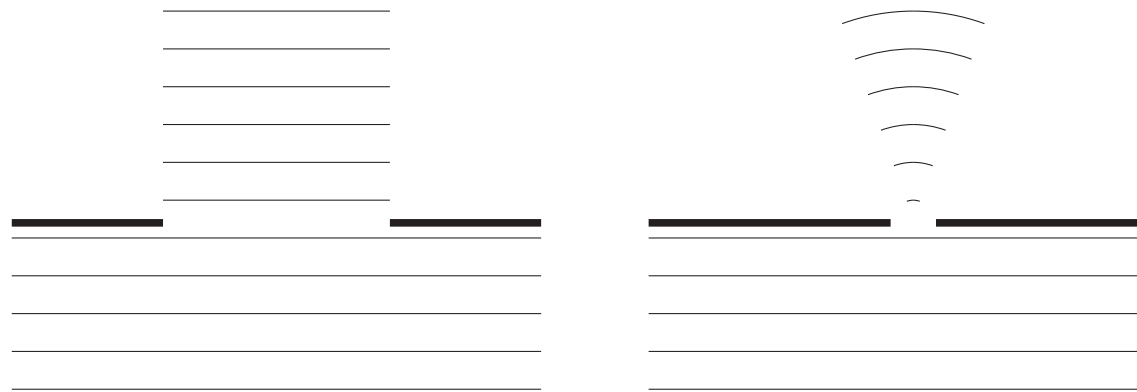
Considérons une onde plane. (sa longueur d'onde est la distance séparant deux fronts d'onde successifs)

Cette onde plane arrive à l'encontre d'un obstacle contenant une ouverture :

→ l'ouverture est grande devant la longueur d'onde λ

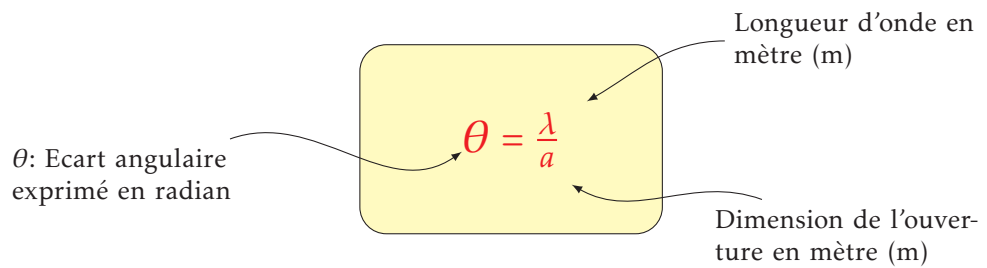
L'onde plane poursuit son chemin comme si de rien n'était... Elle reste une onde plane et la longueur est inchangée.

→ l'ouverture est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde λ
 L'orifice se comporte comme une source ponctuelle... L'onde est devenue sphérique
 et la longueur d'onde reste inchangée.

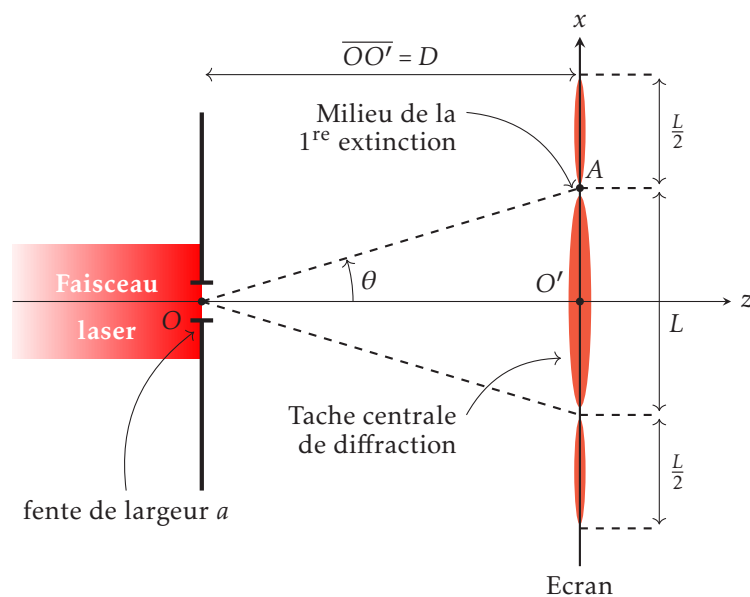


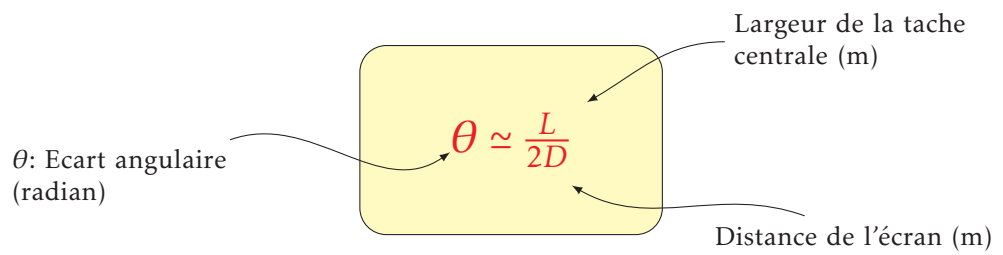
Définition

Le phénomène de diffraction dépend de la longueur d'onde λ de l'onde incidente et de la dimension a de l'obstacle (largeur de la fente ou diamètre du trou). Ce phénomène est d'autant plus marqué que a est voisin ou inférieur à λ (dans le cas des ondes lumineuses, le phénomène est encore apparent avec des obstacles 100 fois plus grands).



2 Diffraction par une fente fine





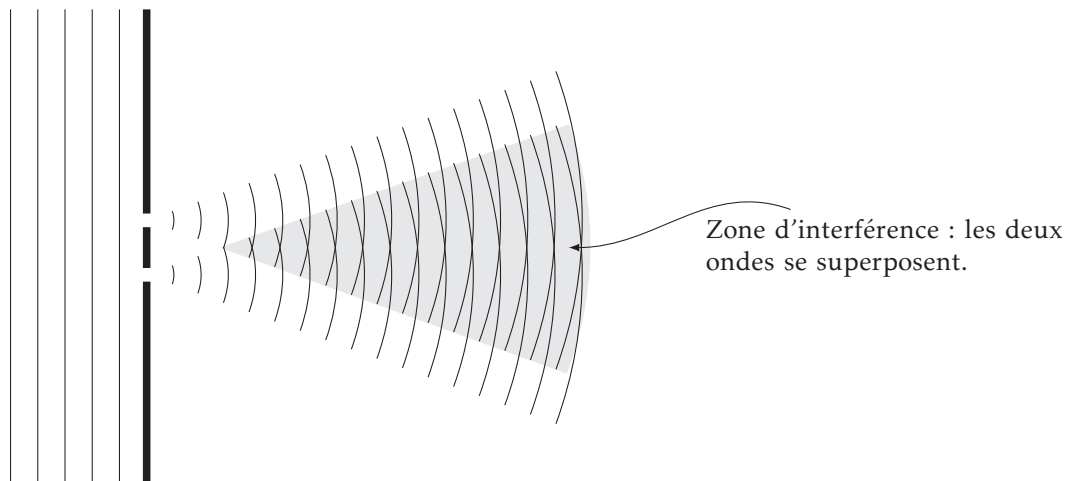
On en déduit la relation :

$\frac{\lambda}{a} \approx \frac{L}{2D}$

II Interférences

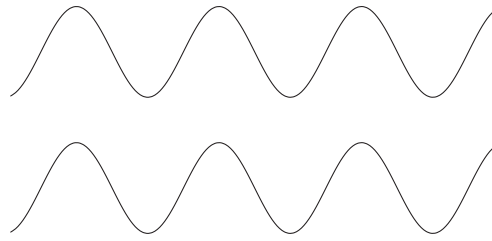
Où comment "lumière + lumière = obscurité" (ou "bruit + bruit = silence")
Rien que ça !!

Imaginons un faisceau laser arrivant sur une fente double de Young : ces deux fentes, par diffraction se comportent comme deux sources ponctuelles de même longueur d'onde et en phase.



Que se passe-t-il quand deux ondes de même fréquence se superposent ?

→ Si les ondes sont en phase :

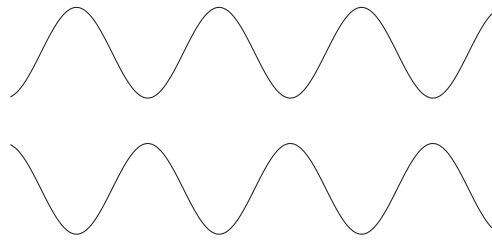


Les sommets "s'ajoutent" aux sommets

⇒

Interférences constructives

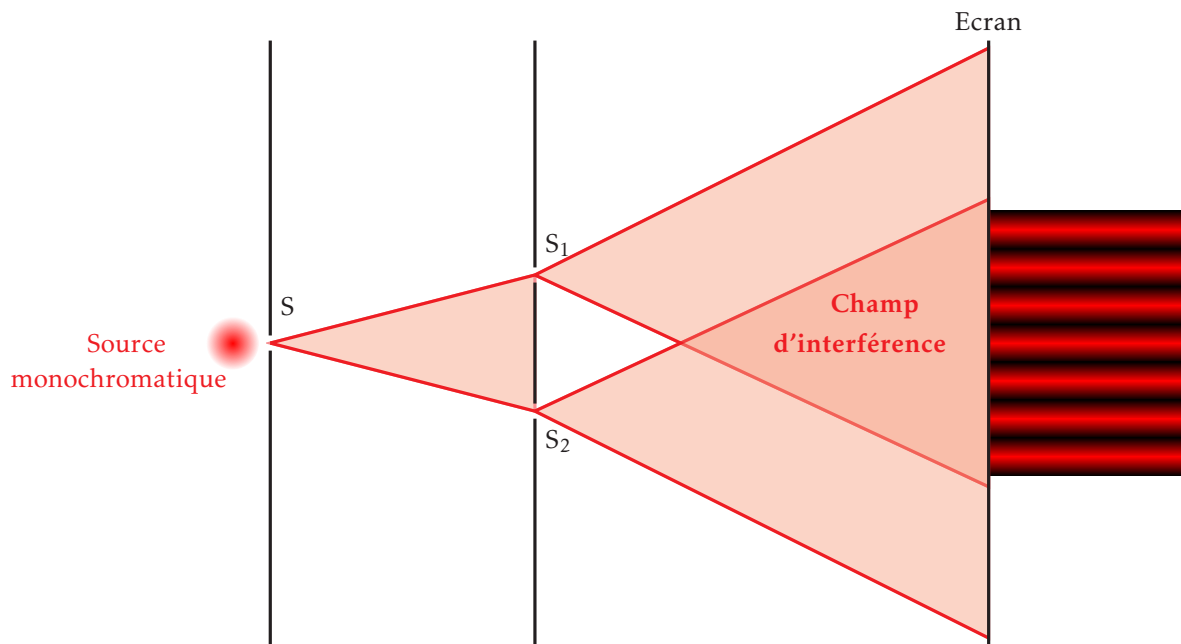
→ Si les ondes sont en opposition de phase :



Les sommets "s'ajoutent" aux creux

⇒

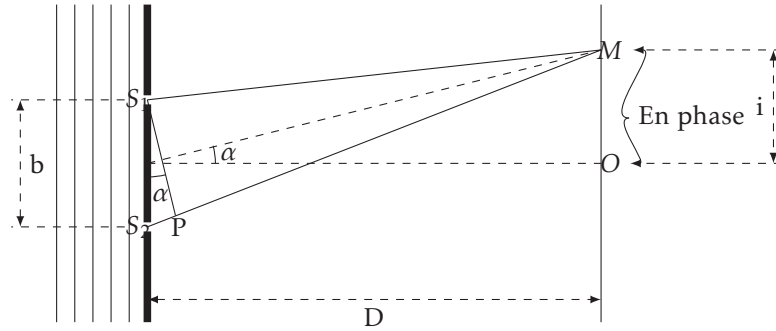
Interférences destructives



Définition

L'interfrange est la distance séparant deux franges sombres (ou brillantes) successives.

Calcul de l'interfrange



Les rayons lumineux S_1M et S_2M arrivent en phase au point M, bien que n'ayant pas parcouru les mêmes distances.

Cela signifie que la différence de distance est égale à une longueur d'onde λ .

Le triangle S_1MP est isocèle.

La distance $S_2P = \delta$ est appelée différence de marche.

Propriété

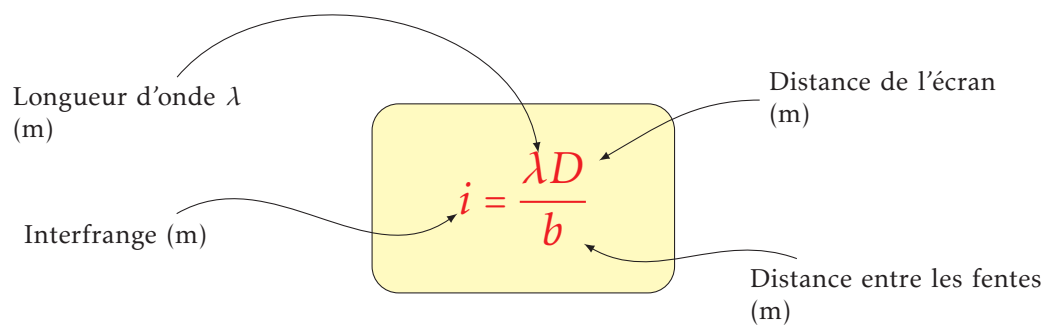
- Il y a interférence constructive si les deux ondes arrivent en phase, c'est-à-dire si la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde : $\delta = k\lambda$
- Quand les deux ondes arrivent en opposition de phase, il y a interférence destructive donc la différence de marche est un multiple impair de la demi-longueur d'onde : $\delta = \frac{2k+1}{2}\lambda$

Calculons la différence de marche δ :

L'angle α , très exagéré sur la figure, est en fait très petit.

Or, pour les angles petits (exprimés en radian), $\alpha = \sin \alpha = \tan \alpha$

On peut donc écrire : $\frac{\delta}{b} = \frac{i}{D}$



III Effet doppler

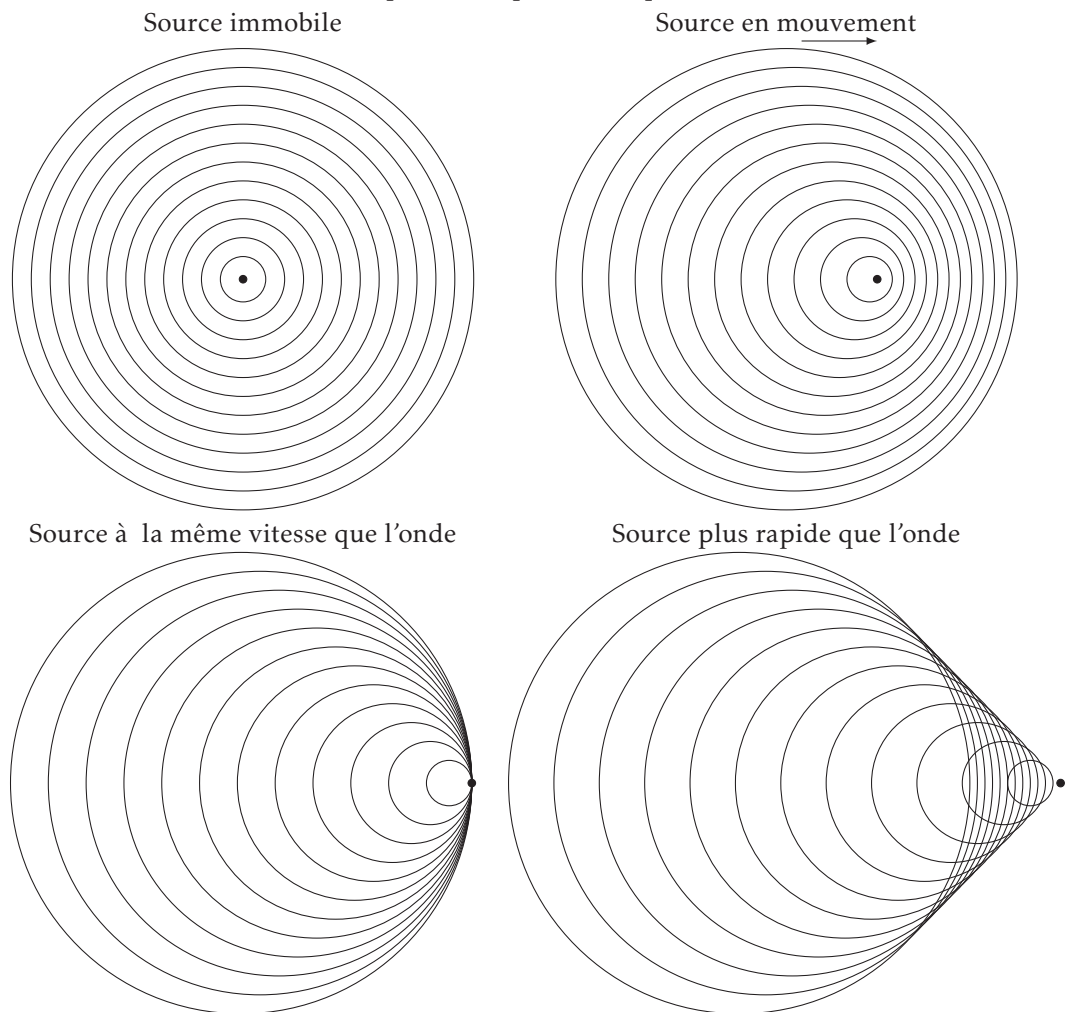
Définition

L'effet Doppler est le changement apparent de la fréquence d'une onde reçue par un observateur mobile par rapport à une source émettrice fixe ou bien par un observateur fixe par rapport à une source émettrice mobile.

Propriété

La célérité d'une onde dans un milieu ne dépend pas de la source, mais que du milieu de propagation.

Ainsi, une source en mouvement peut rattraper l'onde qu'elle émet !



Propriété

Lorsque la source se déplace, les fronts d'onde sont plus rapprochés devant la source : la longueur d'onde étant plus courte, la fréquence de l'onde perçue est donc plus élevée.

Derrière la source, les fronts d'onde sont plus éloignés, la fréquence perçue est donc plus faible.

Si on choisit toujours comme sens positif, le sens de propagation de l'onde et qu'on appelle c la célérité de l'onde, V_e et V_r les vitesses algébriques des émetteur et récepteur de l'onde, alors :

$$f_r = \frac{1 - \frac{V_r}{c}}{1 - \frac{V_e}{c}} \times f_e$$

f_r est la fréquence reçue et f_e la fréquence de l'émetteur

c est toujours positive

le signe des vitesses est toujours relatif au sens de propagation de l'onde

Applications : pour mesurer des vitesses (voiture, globules rouges...) et en astrophysique (expansion de l'univers)

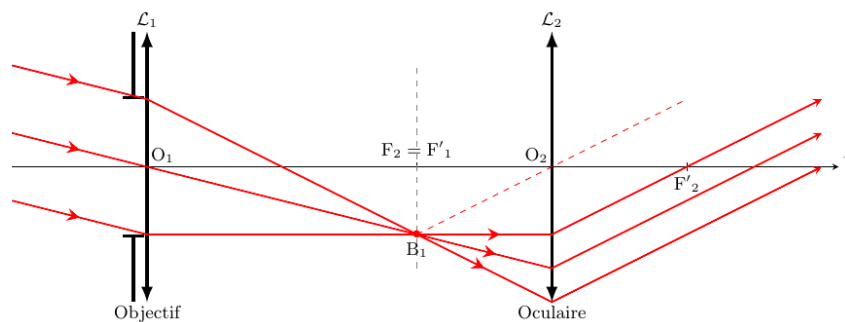
Lunette astronomique

La lunette astronomique permet d'observer les détails d'objets lointains (considérés à l'infini) ; son invention est probablement due à un artisan opticien hollandais, Hans Lippershey (1570-1619) à la fin du XVI siècle.

I Principe de la lunette astronomique

Dans son principe, la lunette est constituée de deux parties :

- Un objectif dont le rôle est de ramener l'image d'un astre sur Terre. L'objectif est une lentille convergente de grande focale qui projette l'astre dans son plan focal.
- Un oculaire qui joue le rôle d'une loupe. L'oculaire permet de grossir l'image que donne l'objectif.



La lunette donne donc d'un objet considéré à l'infini, une image virtuelle à l'infini. Le système ne présente donc pas de foyer (ses foyers sont à l'infini) : on dit que la lunette est afocale. Pour qu'il en soit ainsi, il suffit de placer le foyer image de l'objectif dans le plan focal objet de l'oculaire. L'encombrement d'une lunette vaut donc $\ell = f_1 + f_2$

II Grossissement

Si l'on note θ , le diamètre apparent de l'astre, c'est-à-dire l'angle sous lequel est vu l'astre depuis la Terre, on a

$$\theta \simeq \frac{h}{f_1}$$

avec h la taille de l'image intermédiaire.
L'image est virtuelle vue sous l'angle

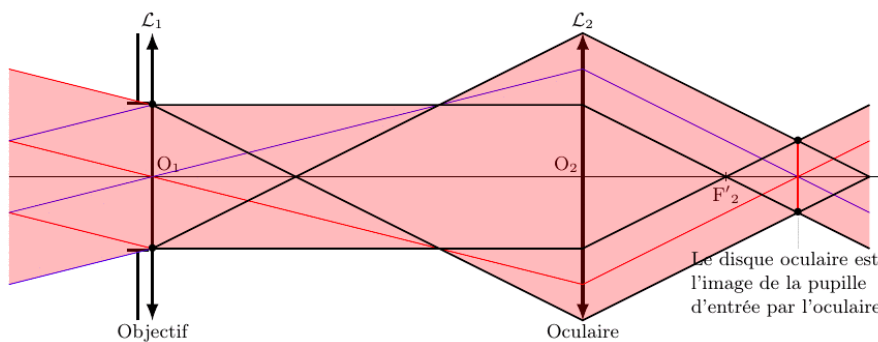
$$\theta' \simeq \frac{h}{f_2}$$

Le grossissement de la lunette vaut alors

$$G = \frac{\theta'}{\theta} \simeq \frac{f_1'}{f_2'}$$

On aura donc un fort grossissement si $f_1 \gg f_2$ ce qui explique qu'une lunette puissante est forcément encombrante. Par exemple, pour la lunette Lunar 70 800, on a $f_1 = 800$ mm et $f_2 = 4$ mm, d'où un grossissement $G = 200$.

III Le disque oculaire



Une construction des rayons entrant dans la lunette montre que le faisceau sortant se présente sous la forme d'un tube dont le diamètre rétrécit puis augmente. La zone où le diamètre est minimum est appelé disque oculaire. L'étude des rayons permet de montrer que le disque oculaire est l'image de la pupille d'entrée (entrée de l'objectif) par l'oculaire. On aura intérêt à placer son œil dans le cercle oculaire pour recevoir le maximum de lumière.

Quelques inconvénients

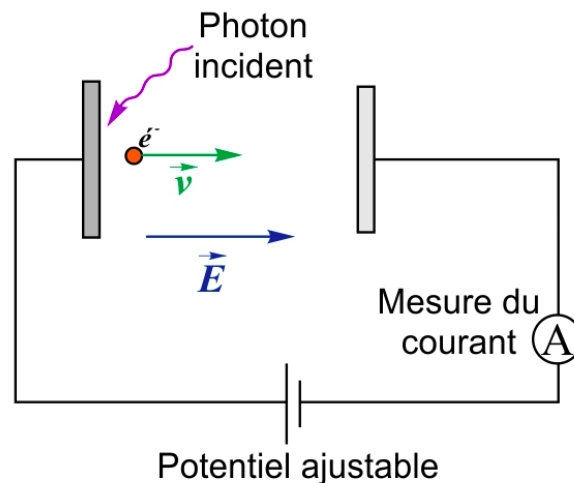
La lunette présente quelques défauts. Pour une observation précise, il faut une optique irréprochable (les aberrations géométriques et chromatiques doivent être corrigées). De plus, pour avoir un fort grossissement il faut un objectif de grande focale, d'où un encombrement important. Le télescope (instrument d'observation des astres construit à partir de miroirs) présente l'avantage de produire des grossissements supérieurs avec moins d'aberrations et moins d'encombrement.

Interaction lumière matière

I Effet photoélectrique

1 Description et interprétation

Albert Einstein interprète l'effet photoélectrique en 1905 grâce à la notion de quantification de l'énergie lumineuse.



Définition

L'effet photoélectrique est l'émission d'électrons par une plaque métallique soumise à un rayonnement électromagnétique.

Deux paramètres importants caractérisent ce rayonnement :

- sa fréquence ν (associée à la couleur pour la lumière visible);
- son éclairement E , exprimé en watts par mètre carré.

Propriété

L'effet photoélectrique ne se produit que si la fréquence ν du rayonnement incident est supérieure à une fréquence caractéristique du métal appelé fréquence seuil ν_0 exprimé en hertz (Hz)

En dessous de cette fréquence ν_0 , l'effet photoélectrique n'est pas observé, quel que soit l'éclairement E . Ce fait expérimental est contradictoire avec le modèle ondulatoire de la lumière.

Propriété

Le modèle particulaire de la lumière explique l'effet photoélectrique : lorsqu'un photon de fréquence supérieure à la fréquence seuil ν_0 frappe un atome du métal, il lui transfère une énergie suffisante pour provoquer l'arrachement d'un électron de cet atome.

2 Travail d'extraction

Lorsque l'on arrache à un électron d'un atome, cet atome devient un ion de charge électrique positive, qui exerce donc une force d'interaction électrostatique attractive sur l'électron. Pour arracher définitivement l'électron, il faut donc exercer une force opposée à cette force attractive, afin de déplacer l'électron loin de l'ion. Cette force et le déplacement de l'ion étant dans le même sens, le travail d'extraction est positif.

Définition

Le travail d'extraction W_S est le travail qu'il faut fournir à un électron pour l'arracher du métal, il est exprimé en joules (J).

L'électron est arraché si et seulement si l'énergie du photon est supérieure ou égale au travail d'extraction, c'est-à-dire

$$h\nu \geq W_{ext}$$

La fréquence seuil vaut donc

$$\nu_0 = \frac{W_{ext}}{h}$$

Propriété

Le travail d'extraction W_0 est lié à la fréquence seuil ν_0 : $W_{ext} = h\nu_0$

3 Energie cinétique de l'électron extrait

Après son extraction, l'énergie du photon $h\nu$ a été diminuée du travail d'extraction. L'électron extrait reçoit donc un travail

$$W_{restant} = h\nu - W_{ext} = h\nu - h\nu_0$$

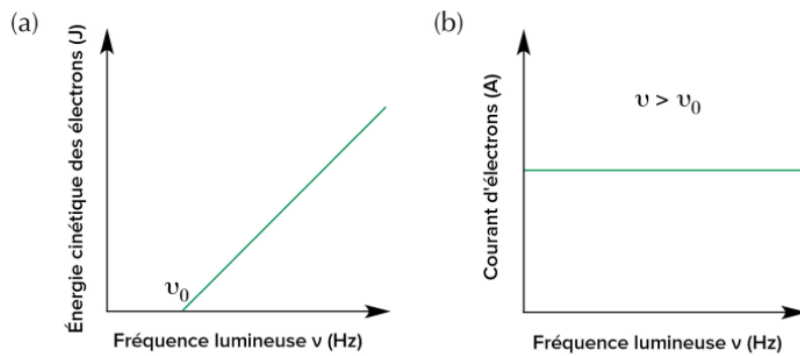
L'électron, de masse m , est initialement au repos, et on note v sa vitesse d'émission. Le théorème de l'énergie cinétique appliquée à l'électron extrait dans le référentiel galiléen du laboratoire s'écrit :

$$\Delta E_c = E_c - 0 = \frac{1}{2}mv^2 = h\nu - h\nu_0$$

L'énergie cinétique E_c d'un électron extrait par effet photoélectrique est liée à la fréquence ν du rayonnement électromagnétique :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = h(\nu - \nu_0)$$

L'énergie cinétique E_c de l'électron est donc une fonction affine de la fréquence ν (figure a.).



Au delà de ν_0 , l'intensité du courant délivrée est constante (figure b.).

4 Cellule photoélectrique

Définition

Une cellule photoélectrique convertit une impulsion lumineuse en impulsion électrique.

II Absorption et émission de photons

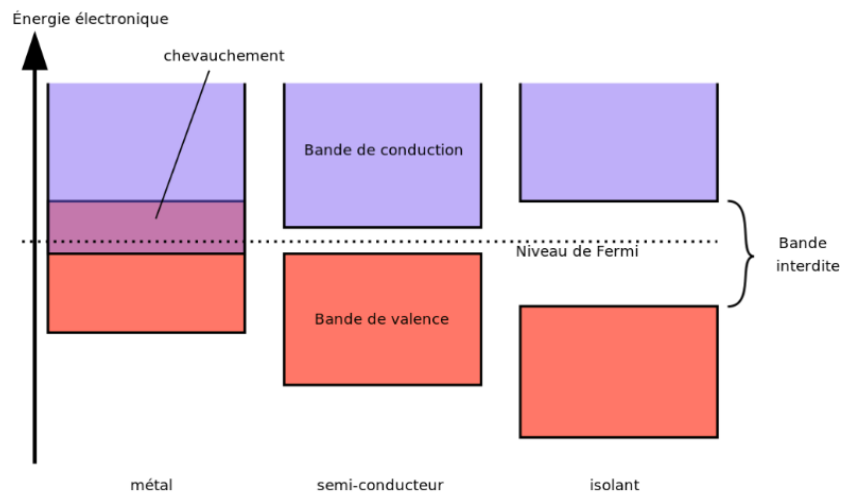
1 Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque, découvert par le physicien français Becquerel, est un effet voisin de l'effet photoélectrique.

Définition

L'effet photovoltaïque est la production d'un courant électrique au sein d'un matériau soumis à un rayonnement électromagnétique.

Dans un solide, l'énergie des électrons est quantifiée, tout comme dans un atome. Les niveaux d'énergie autorisés pour les électrons se regroupent en paquets, appelés "bandes", et sont séparés des "bandes interdites".



- Lorsque le matériau est à son énergie minimale, les électrons sont dans la bande de valence.

- Le courant électrique ne peut circuler dans un matériau que si un ou plusieurs électrons sont mobiles, et peuvent ainsi se déplacer dans le matériau. Pour cela, ils doivent se trouver dans la bande de conduction.

Si les deux bandes se chevauchent, le matériau est conducteur.

Si elles ne se chevauchent pas, l'écart énergétique ΔE entre les deux bandes appelés gap : cela correspond à une bande d'énergies interdites.

Si ΔE est grand, le matériau est isolant. Si ΔE est petit, le matériau est semi-conducteur et l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ au moins égale à ΔE permet à un électron de rejoindre la bande de conduction. Le matériau devient alors conducteur d'électricité. Si $h\nu$ est strictement supérieure à ΔE , l'énergie excédentaire est communiquée aux électrons et un courant électrique s'établit dans le matériau.

2 Rendement d'une cellule photovoltaïque

Le rendement η est le quotient de la puissance électrique P_l délivrée par la cellule photovoltaïque par la puissance lumineuse incidente :

$$\eta = \frac{P_{el}}{I_r \cdot S}$$

où η est le rendement sans dimension, P_l la puissance électrique en watts (W), I_r l'irradiance en watts par mètre carré ($W \cdot m^{-2}$), S la surface éclairée en mètres carrés (m^2).

3 Diode électroluminescente (DEL)

Une diode électroluminescente (DEL) est un dispositif dans lequel l'énergie électrique est convertie en énergie lumineuse : le passage du courant électrique provoque l'émission de lumière par la diode.

On interprète l'émission d'un photon par un processus inverse de celui qui se produit dans la cellule photovoltaïque. Lorsqu'un électron participant au courant électrique passe de la bande de conduction à la bande de valence, sa diminution d'énergie s'accompagne de la libération d'un photon.

4 Spectroscopie UV-visible, spectroscopie IR

Définition

La spectroscopie est l'étude des spectres d'absorption ou d'émission d'un échantillon soumis à un rayonnement électromagnétique. En déterminant les longueurs d'onde des photons absorbés ou émis, on détermine les atomes ou liaisons moléculaires qui figurent dans l'échantillon. C'est donc un procédé précieux d'analyse chimique.

Evolutions temporelles dans un circuit capacitif

I Le condensateur

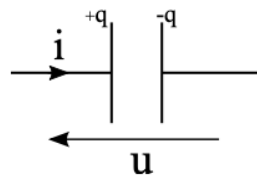
1 Constitution et symbole

Un condensateur est constitué de deux armatures conductrices séparées par un isolant appelé diélectrique. Ils peuvent être plans, cylindriques voir sphériques.

Les condensateurs sont caractérisés par leur capacité C qui s'exprime en Farad. C'est la capacité qu'ils ont à accumuler des charges lorsqu'ils sont soumis à une certaine différence de potentiel.

L'armature qui reçoit le courant porte la charge $+q$, l'autre porte la charge $-q$

On symbolisera ainsi le condensateur de la manière suivante :



2 Relation tension-intensité

On connaît la relation entre la charge portée par l'armature positive et la tension appliquée aux bornes du condensateur :

$$q = Cu$$

On connaît la relation entre l'intensité du courant arrivant sur le condensateur et la variation de charge de l'armature positive :

$$i = \frac{dq}{dt}$$

D'où :

$$i = C \frac{du}{dt}$$

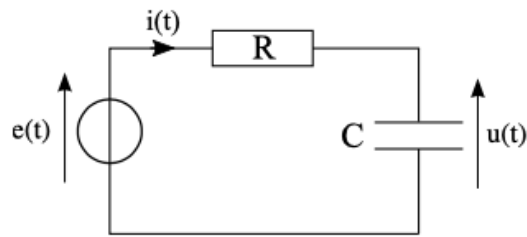
3 Comportement du condensateur sous différents régimes

Le condensateur n'est "intéressant" qu'en régime variable, c'est-à-dire lorsque u varie. En effet, en régime permanent, la tension étant constante, on a :

$$i = C \frac{du}{dt} = 0$$

Le condensateur se comporte donc en régime permanent comme un interrupteur ouvert.

II Circuit RC



1 Équation différentielle

On étudie le circuit RC soumis à une tension $E = \text{cste}$, on s'intéresse à l'allure de la tension aux bornes du condensateur et à l'intensité parcourant le circuit. Initialement, le condensateur est déchargé. On applique la loi des mailles :

$$E = Ri + u$$

Or $i = C \frac{du}{dt}$, d'où

$$E = RC \frac{du}{dt} + u$$

Équation que l'on peut écrire :

$$\frac{du}{dt} + \frac{1}{\tau} u = \frac{E}{\tau}$$

où τ est temps caractéristique du phénomène transitoire.

$$\tau = RC$$

Cette équation différentielle est du premier ordre, le circuit RC est appelé circuit du premier ordre.

a Cas de notre étude

La solution de cette équation différentielle sera différente selon le cas étudié. Pour obtenir la solution la plus générale, on additionne :

- une solution de l'équation homogène associée (sans second membre) qui correspond à la réponse du circuit RC sans excitation : c'est ce que l'on appelle le régime libre ;
- une solution particulière qui correspond au régime permanent.

On s'intéressera ici au circuit soumis à un échelon de tension : le générateur délivre E pour la charge du condensateur, 0 pour sa décharge dans la résistance.

b Charge du condensateur

On doit trouver une solution à l'équation différentielle précédente.

Solution de l'équation homogène :

On cherche une solution à l'équation homogène de la forme $u_1 = Ae^{\alpha t}$ avec A une constante et α un réel. Injectons u_1 dans l'équation homogène :

$$\tau \times \alpha Ae^{\alpha t} + Ae^{\alpha t} = 0$$

Ce qui donne $\alpha = -\frac{1}{\tau}$

Solution particulière :

On cherche une solution particulière u_2 constante. On a $\frac{du_2}{dt} = 0$ donc $u_2 = E$.

Solution globale :

elle s'écrit : $u(t) = Ae^{-\frac{t}{\tau}} + E$.

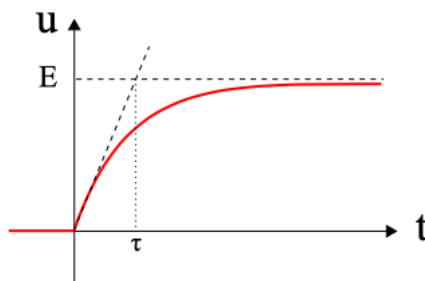
Utilisation de la condition initiale

L'équation différentielle que nous étudions est du premier ordre, une seule condition initiale suffit à trouver la seule constante à déterminer : A $t = 0$, $u(t) = 0$ donc $A + E = 0$ et $A = -E$.

Finalement, la tension aux bornes du condensateur qui se charge s'écrit :

$$u(t) = E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

Et son allure est représentée ci-contre. On peut vérifier que la fonction $u(t)$ est bien continue.

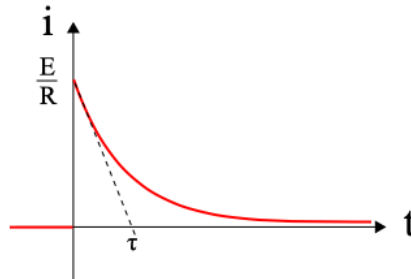


Comme le montre la figure ci-dessus, la constante de temps $\tau = RC$ peut être facilement obtenue graphiquement. Ce temps permet de caractériser la vitesse de charge du condensateur, plus il est faible plus le condensateur se charge vite. On dit aussi souvent qu'au bout d'un temps t égal à 5τ , le condensateur est totalement chargé. On est passé du régime transitoire au régime permanent.

On peut facilement obtenir l'équation de l'intensité du courant et son allure. En effet, $i = C \frac{du}{dt}$ d'où :

$$i(t) = \frac{E}{R} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

La fonction $i(t)$ est discontinue.
Graphiquement, cela donne :



c Décharge du condensateur

On doit trouver une solution à l'équation : $\tau \frac{du}{dt} + u = 0$.

Solution

On cherche une solution de la forme $u = Ae^{\alpha t}$ avec A une constante et α un réel. Injectons u dans l'équation :

$$\tau \times \alpha Ae^{\alpha t} + Ae^{\alpha t} = 0$$

Ce qui donne $\alpha = -\frac{1}{\tau}$. La solution s'écrit donc : $u(t) = Ae^{-\frac{t}{\tau}}$.

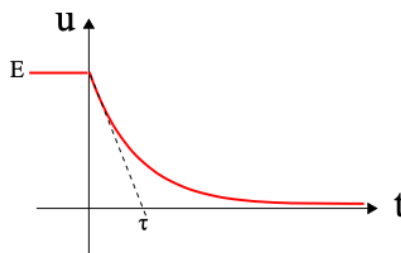
Utilisation de la condition initiale :

A $t = 0$, $u(t) = E$ donc $A = E$.

Finalement, la tension aux bornes du condensateur qui se décharge s'écrit :

$$u(t) = Ee^{-\frac{t}{\tau}}$$

Et son allure est représentée ci-contre. On peut vérifier que la fonction $u(t)$ est bien continue.



On peut facilement obtenir l'équation de l'intensité du courant et son allure. En effet, $i = C \frac{du}{dt}$ d'où :

$$i(t) = -\frac{E}{R} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

La fonction $i(t)$ est discontinue.

